

Harald A. Beck

**Anwendung der Photoakustischen Spektroskopie
in der Prozess- und Umweltanalytik**

Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik der
Technischen Universität München

**Anwendung der Photoakustischen Spektroskopie
in der
Prozess- und Umweltanalytik**

Harald A. Beck

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. M. Schuster
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (RO) A. Kettrup

Die Dissertation wurde am 06.03.2003 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 24.04.2003 angenommen.

Publikationsliste

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit waren Teile des Inhaltes in Fachzeitschriften veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

1. H.A. Beck, Z. Bozoki, R. Niessner, *Screening of Pentachlorophenol-Contaminated Wood by Thermodesorption Sampling and Photoacoustic Detection*, Anal. Chem. **72** (2000) 2171-2176
2. H.A. Beck, Z. Bozoki, R. Niessner, *Surface Screening of Pentachlorophenol by Thermodesorption Sampling and Photoacoustic Detection*, Anal. Sci. **17 SI** (2001) 567-570
3. H.A. Beck, C. Haisch, R. Niessner, *Development and Characterization of a Mobile Photoacoustic Sensor for On-line Soot Emission Monitoring in Diesel Exhaust Gas*, Anal. Bioanal. Chem., **375** (2003) 1136-1143

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1999 bis September 2002 unter der Leitung von Herrn o. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner am Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik (Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie) der Technischen Universität München durchgeführt.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. R. Nießner danke ich für die interessante Aufgabenstellung und für die Freiheiten, mit denen ich meiner Arbeit nachgehen durfte. Für die lehrreiche und fruchtbare Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Dr. Z. Bozoki und Dr. C. Haisch.

Bei Dr. Ulrich Pöschl bedanke ich mich für die kollegiale Zusammenarbeit während verschiedener Messkampagnen und für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Dr. Ulrich Panne danke ich für die zahlreichen Leihgaben aus seinem Arbeitskreis und die unvergesslichen philosophischen Ansätze. Den Gruppenleitern Dr. Thomas Baumann, Dr. Michael Weller und Dr. Dietmar Knopp danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft.

Ein besonderes Dankeschön geht an das Werkstattteam Herr Günther Dollinger und Herr Sebastian Wiesemann. Sie gaben so manchem Gedankenexperiment eine solide Gestalt und ohne die zahlreichen Meisterstücke und kleinen Wunder wäre ein Zustandekommen der vorliegenden Arbeit wohl schwer zu realisieren gewesen.

Für die Unterstützung und die zahlreichen Materialspenden möchte ich mich gleichermaßen bei den chemisch technisch Angestellten des Instituts bedanken. Bei Frau Susanne Mahler bedanke ich mich für die durchgeführte Referenzanalytik. Frau Christine Sternkopf danke ich für die REM-Aufnahmen. Frau Birgit Apel danke ich für die angenehme Zusammenarbeit während diverser Praktika.

Bei den Kollegen am IWC bedanke ich mich für die unvergessliche Zeit. Denen, die waren, wünsche ich alles Gute, denen, die sind, viel Erfolg und denen, die kommen, viel Glück.

I.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
II.	Grundlagen zur Spektroskopie	3
1.	Wechselwirkung von Licht mit Molekülen	3
1.1.	Energiezustände	3
1.2.	Absorption einer Probe	5
1.3.	Lebensdauer und Relaxationsprozesse von angeregten Zuständen	6
1.3.1.	Strahlende Relaxation	6
1.3.2.	Stossrelaxation	8
2.	Wechselwirkung von Licht mit Partikeln	9
2.1.	Streuung von Licht	9
2.1.1.	Rayleigh-Streuung	10
2.1.2.	Mie-Streuung	11
2.1.3.	Geometrische Streuung	11
2.2.	Absorption von Licht durch Partikel und Aerosole	11
3.	Photoakustische Spektroskopie	13
3.1.	Grundprinzip der PAS	14
3.2.	Wärmeerzeugung im Gas	15
3.3.	Erzeugung der Schallwelle	17
3.4.	Resonante Messzellen	20
3.5.	Verlustprozesse in der Resonanzzelle	22
3.6.	Schallnachweis und Signalbearbeitung	23
3.6.1.	Mikrofone	23
3.6.2.	Signalverstärkung	24
3.6.3.	Lock-in-Verstärker	24
3.6.4.	Anregungsquellen	26
3.7.	Vorteile der PAS	28
4.	Charakterisierung einer PA-Messzelle	31
4.1.	Bestimmung der Resonanzfrequenz und des Qualitätsfaktors	31
4.2.	Bestimmung der Zellkonstante	32
III.	Pentachlorphenol (PCP) in Altholz	35
1.	Holzschutzmittel und Altholz	35
1.1.	Aufkommen und Verwertung von Altholz	35
1.2.	Holzschutzmittel	36

1.2.1.	Wasserlösliche Holzschutzmittel	37
1.2.2.	Teerölige Holzschutzmittel	37
1.2.3.	Lösungsmittelhaltige Holzschutzmittel	37
1.3.	Einbringmenge und Eindringtiefe von Holzschutzmitteln	37
2.	Pentachlorphenol (PCP)	38
2.1.	Physikalische und chemische Eigenschaften	38
2.2.	Toxizität	41
2.3.	Rechtliche Grundlagen und Grenzwerte	42
2.4.	Analyseverfahren	42
2.4.1.	Klassische Analysemethoden	42
2.4.2.	Schnellerkennungsmethoden	44
3.	Entwicklung des PCP-Sensors	45
3.1.	Laboraufbau und Messprinzip des PCP-Sensors	45
3.1.1.	Die Probenahmeeinheit	46
3.1.2.	Aufbau und Funktion der PA-Zelle	47
3.1.3.	Die Messelektronik	49
3.1.4.	Die Laserdiode	49
3.2.	Charakterisierung der PA-Zelle	52
3.2.1.	Resonanzfrequenz und Gütefaktor der PCP-Zelle	52
3.2.2.	Einflussfaktoren auf die Resonanzfrequenz	53
3.2.2.1.	Luftfeuchtigkeit	53
3.2.2.2.	Temperatur	54
3.2.2.3.	Flussrate und akustischer Hintergrund	55
3.2.3.	Bestimmung der Zellkonstante	56
3.3.	Vorversuche zur Detektion von PCP	57
3.3.1.	Detektionswellenlänge von PCP	57
3.3.2.	Temperatur des Probenahmekopfes	59
3.3.3.	Linearität der PA-Signale	60
4.	Probenahme von Holzoberflächen	62
4.1.	Probenahmebedingungen	62
4.2.	Desorption von Holzoberflächen	63
5.	Der mobile PCP-Sensor	66
5.1.	Der mobile PCP-Sensor	66

5.2.	Die Steuersoftware	70
5.3.	Messungen mit dem PCP-Sensor	72
5.4.	Weiterentwicklung der PCP-Zelle	72
5.4.1.	Charakterisierung der neuen PCP-Zelle	75
5.4.2.	Kalibrierung der neuen PA-Zelle	75
5.5.	Der tragbare PCP-Sensor	76
6.	Zusammenfassung: PCP-Sensor	79
IV.	Ruß im Abgas von Verbrennungsmotoren	80
1.	Die Entstehung von Rußpartikeln	80
1.1.	Die Acetylenhypothese	81
1.2.	Die Elementarkohlenstoff-Hypothese	82
1.3.	Rußbildung in Verbrennungsmotoren	83
1.3.1.	Funktionsprinzip eines Verbrennungsmotors	83
1.3.2.	Kraftstoff/Luft-Gemisch	85
1.3.3.	Rußverhalten von Otto- und Dieselmotor	86
2.	Physikalische und chemische Eigenschaften	88
2.1.	Partikelzusammensetzung im Abgasaerosol	88
2.2.	Größenverteilung partikulärer Abgasbestandteile	89
2.3.	Agglomeratstruktur	90
2.4.	Partikeloberfläche	91
2.5.	Toxikologische Effekte	91
2.6.	Auswirkungen auf die Umwelt	92
3.	Gesetzliche Abgasgrenzwerte	93
3.1.	European Stationary Cycle (ESC)	94
3.2.	European Transient Cycle (ETC)	95
3.3.	Prüfzyklen für Personenkraftwagen	96
4.	Konventionelle Partikelmesstechniken	96
4.1.	Gravimetrie	96
4.2.	Elementarkohlenstoffanalyse	96
4.3.	Alternative Partikelmesstechniken	97
4.3.1.	Kondensationskernzähler	97
4.3.2.	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	97
4.3.3.	Opacimeter	97

4.3.4.	Aethalometer / Reflektometer	98
4.3.5.	Elektrischer Niederdruckimpaktor	98
4.3.6.	Laserinduzierte Incandescenz	98
5.	Photoakustische Detektion von Rußaerosol	99
5.1.	Die Messzelle	99
5.2.	Der Laboraufbau	102
5.3.	Laserdiode	103
5.4.	Charakterisierung des Messsystems	104
5.4.1.	Resonanzfrequenz und Qualitätsfaktor	104
5.4.2.	Zellkonstante	106
5.5.	Testmessungen mit künstlichem Rußaerosol	106
5.5.1.	Erfassung von künstlichem Rußaerosol	107
5.5.2.	Durchflussrate der PA-Zellen	108
5.5.3.	Ansprechzeit der Messzelle	109
5.6.	Der mobile Rußsensor I	111
5.7.	Einsatz des Rußsensors am Motorenprüfstand	114
5.7.1.	Stationäre Testmessungen und Kalibrierung	114
5.7.2.	Dynamische Testmessungen und Zeitauflösung	117
5.7.3.	Robustheit des Messsystems	121
5.8.	Weiterentwicklung des optischen Aufbaus	123
5.9.	Testversuche mit Modellruß	125
5.9.1.	Kalibrierung des Messsystems	125
5.9.2.	Partikelgröße und PA-Signal	126
6.	Anwendung von Rußsensor I	129
6.1.	EMPA-Messkampagne	129
6.1.1.	Versuchsaufbau	129
6.1.2.	Testzyklen	130
6.1.2.1.	Single-Mode-Test , 5-Step (SM)	131
6.1.2.2.	Step-Change-Test (SCT)	132
6.1.2.3.	ESC-Zyklus	132
6.1.2.4.	ETC-Zyklus	133
6.1.3.	Ergebnisse der Messkampagne	133
6.1.3.1.	ETC-Messungen	133

6.1.3.2.	ESC-Messungen	136
6.1.3.3.	Single-Mode-Messungen	138
6.1.3.4.	Step-Change-Messungen	140
6.1.4.	Diskussion der Messergebnisse	142
6.2.	Messkampagne RW-TÜV	145
6.2.1.	Ergebnisse der Prüfzyklen	146
6.2.1.1.	NEDC-Zyklus	146
6.2.1.2.	FTP-Zyklus	149
6.2.1.3.	Konstantfahrten	150
6.3.	Rußabscheidung in einem Abgasnachbehandlungssystem	152
6.4.	Einfluss von Kraftstoff und Motoröl auf das Rußverhalten	156
7.	Photoakustischer Rußsensor II	160
7.1.	Entwicklung der PA-Zelle	160
7.2.	Resonatorproportionen und Empfindlichkeit	161
7.3.	Optischer Aufbau von Rußsensor II	162
7.4.	Aufbau von Rußsensor II	163
7.5.	Kalibrierung von Rußsensor II	165
7.6.	Zeitliche Auflösung	166
8.	Zusammenfassung: Rußsensor	167
V.	Literatur	168

Abkürzungen:

CVS	:	Constant volume sampling
EC	:	Elementarer Kohlenstoffgehalt
ECD	:	Elektroneneinfangdetektor
EMPA	:	Eidgenössische Material- und Prüfanstalt
ESC	:	European stationary cycle
ETC	:	European transient cycle
FTIR	:	Fourier-Transform Infrarotspektrometrie
FTP	:	Federal test procedure
GC	:	Gaschromatografie
IR	:	Infrarot-Bereich
MIR	:	Mittlerer Infrarot-Bereich
MS	:	Massenspektrometrie
NIR	:	Naher Infrarot-Bereich
NEDC	:	New European driving cycle
OC	:	Organischer Kohlenstoffgehalt
PA	:	Photoakustisch
PAH	:	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PAS	:	Photoakustische Spektroskopie
PCDD	:	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	:	Polychlorierte Dibenzofurane
PCB	:	Polychlorierte Biphenyle
PCP	:	Pentachlorphenol
PM	:	Particulate matter
PSD	:	Phasenselektiver Detektor
REM	:	Rasterelektronenmikroskop
RW-TÜV	:	Technischer Überwachungsverein Nordrhein-Westfalen
SCT	:	Step-Change-Test
SM	:	Single-Mode-Test
SMPS	:	Scanning mobility particle sizer
TC	:	Gesamtkohlenstoffgehalt
UV	:	Ultraviolett-Bereich
VIS	:	Sichtbarer Bereich des Lichts

*Felix qui potuit rerum cognoscere causas,
Quique metus omnes, et inesorabile fatum,
Subjecit pedibus, strepitumque Acherontis avari-*

Virgil

I. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

In der Entwicklung der modernen Industrie- und Dienstleistungsgesellschaft kann das Ziel eines kontinuierlichen Wirtschaftswachstums nur durch ein stetiges Eingreifen des Menschen in die natürlichen Stoffkreisläufe erfolgen. Die damit bewusst und beabsichtigt hervorgerufenen Veränderungen haben das Ziel die Lebensqualität des Menschen zu verbessern. Manche dieser Veränderungen können jedoch Nebenwirkungen auf Mensch und Natur haben, die sich nachteilig auf die Lebensqualität auswirken [1]. In Fällen akuter bzw. periodisch wiederkehrender Phänomene, wie z.B. Smog in Großstädten, können diese Auswirkungen schnell erkannt, korrigiert und künftig vermieden werden. Äußern sich die Nebenwirkungen jedoch in langjährigen Prozessen, wie z.B. in der globalen Klimaerwärmung aufgrund des Treibhauseffekts, ist ein Zusammenhang von Ursache und Wirkung schwer feststellbar.

Das Ausmaß an ökologischen Einflüssen einer chemischen Spezies kann heutzutage durch die Beurteilung von Produktion und Anwendungsmuster einer Chemikalie abgeschätzt werden. Die Persistenz einer Verbindung und ihr Metabolismus zeigt mögliche Abbauege auf, anhand derer ihr ökotoxikologisches Verhalten bestimmt werden kann. Zusammen mit der Immissionsbelastung können mögliche Gesundheitsrisiken für Mensch und Tier abgeschätzt werden. Persistenz und Ökotoxizität sind von den individuellen chemischen und physikalischen Parametern einer Substanz abhängig. Um diese Kriterien experimentell zu bestimmen steht der Ökologischen Chemie heute ein breites analytisches Instrumentarium zur Verfügung, das es ermöglicht umweltrelevante Verbindungen qualitativ und quantitativ zu erfassen [2].

Der ständig steigende Informationsbedarf über neue Verbindungsklassen und deren Einsatz in den verschiedensten Lebensbereichen erfordert die Entwicklung neuartiger Analysemethoden. Die moderne Unternehmensführung fordert dabei nicht nur eine hohe Selektivität und Sensitivität, sondern darüber hinaus eine effiziente und kosteneffektive Anwendung dieser Methoden, um einen größtmöglichen Informationsgehalt zu erzielen. Die Entwicklung innovativer Analysemethoden, die diese Kriterien erfüllen, stellt dabei eine konkrete Aufgabenstellung an die Analytische Chemie dar [3].

In der vorliegenden Arbeit wurde anhand verschiedener Anwendungsbeispiele die Einsatzmöglichkeit der photoakustischen Laserspektroskopie (PAS) zur schnellen Erfassung von chemischen Verbindungen und Partikeln in Prozessanalytik untersucht.

a. Detektion von Holzschutzmitteln in Altholz.

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein Sensorsystem entwickelt, das eine schnelle Detektion von Holzschutzmitteln in Altholz ermöglicht. Die Entwicklung des Messgeräts wurde mit Pentachlorphenol (PCP) als Testverbindung durchgeführt. Die Detektion der Analyten erfolgt ohne Probenvorbehandlung innerhalb weniger Sekunden. Da es sich bei organischen Holzschutzmitteln meist um mittel- bis schwerflüchtige organische Verbindungen handelt, wurde die Thermodesorption zur Probenahme eingesetzt, da diese ein zerstörungsfreies Auslösen des Analyten aus der Holzmatrix ermöglicht. Eine speziell adaptierte photoakustische Messzelle wurde konstruiert, gebaut und mit einem Thermodesorptionskopf gekoppelt. Durch die Erwärmung der Holzoberfläche wird der Analyt in die Gasphase überführt, so dass ein selektiver und sensitiver Nachweis möglich ist. Um einen Einsatz vor Ort durchführen zu können, wurde das Messsystem in einem kompakten, mobilen Aufbau zusammengefasst.

b. Schnellerfassung von Rußpartikeln im motorischen Abgasstrom.

In diesem Projekt wurde ein Messsystem entwickelt und fertiggestellt, das zur zeitaufgelösten Messung von Ruß im Abgas von Dieselmotoren eingesetzt werden kann. Die Anforderungen an ein Messsystem, das für Abgasmessungen im Automobilbereich eingesetzt werden soll, bestehen neben einer hohen Selektivität und hohen Sensitivität in einer hohen Zeitauflösung. Ein geringer Wartungsaufwand, eine einfache Handhabung sowie ein mobiler Einsatz des Geräts bei hoher Kosteneffizienz sind in Hinblick auf den routinemäßigen Einsatz erstrebenswert. Das entwickelte Messsystem wurde in einem Laboraufbau charakterisiert und im Zuge zahlreicher Messkampagnen ausgiebig getestet werden. Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten konnten durch verschiedene Modifikationen die Stabilität und die Zuverlässigkeit des Systems verbessert werden. Die Entwicklung einer photoakustischen Testzelle, mit der eine schnelle Charakterisierung verschiedener Zell- und Resonatorproportionen möglich ist, konnte ein nachweisstarkes Messsystem entwickelt werden, das in Verbindung mit einem überarbeiteten Gesamtaufbau zu einem Messsystem führt, das den genannten Anforderungen entspricht.

II. GRUNDLAGEN ZUR SPEKTROSKOPIE

Das elektromagnetische Spektrum umfasst einen Frequenzbereich von 20 Größenordnungen, angefangen bei 50 Hz im technischen Wechselspannungsbereich bis hin zu 10^{20} Hz der kosmischen Strahlung. Zum Einsatz in der Molekülspektroskopie wird vorwiegend der Wellenlängenbereich von 25 μm (Fernes Infrarot) bis 200 nm (Ultraviolett) verwendet [4]. Die Energie E ist direkt proportional zur Schwingungsfrequenz ν der elektromagnetischen Strahlung:

$$E = h \nu \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor h wird als Planck'sches Wirkungsquantum bezeichnet. Die Wellenlänge λ einer elektromagnetischen Welle ist über die Lichtgeschwindigkeit c_0 umgekehrt proportional ihrer Frequenz. Damit kann die Energie einer elektromagnetischen Strahlung auch über ihre Wellenlänge ausgedrückt werden:

$$E = h \frac{c_0}{\lambda} \quad (2)$$

Die reziproke Wellenlänge λ^{-1} wird als Wellenzahl [cm^{-1}] bezeichnet. Sie wird vorwiegend in der Infrarotspektroskopie bei der Darstellung von Absorptionsspektren verwendet [5].

1. Wechselwirkung von Licht mit Molekülen

1.1. Energiezustände

Die Gesamtenergie von Atomen und Molekülen setzt sich aus kinetischer Energie E_{kin} und innerer Energie zusammen. Während die innere Energie eines Atoms ausschließlich aus dem elektronischen Energieanteil E_{el} besteht, verfügt ein Molekül zusätzlich über die Anteile der Schwingungsenergie E_{vib} und der Rotationsenergie E_{rot} . Für die Anteile der inneren Energie sind im Gegensatz zur kinetischen Energie nur gequantelte, d.h. diskrete Energiezustände möglich. Die Energiebeträge der Anteile nehmen in der Reihenfolge vom elektronischen

Anteil über den Schwingungsanteil zum Rotationsanteil ab [6]. Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich aus der Summe der einzelnen Energieanteile zusammen:

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3)$$

Durch Aufnahme von Licht können innerhalb eines Moleküls Übergänge von diskreten Energiezuständen angeregt werden [7]. Abhängig von der Wellenlänge des Lichts finden die Übergänge innerhalb der unterschiedlichen Energieanteile des Moleküls statt. So können durch Licht im UV/Vis-Bereich elektronische Übergänge, und durch Licht des infraroten Spektralbereichs Schwingungs- und Rotationsübergänge angeregt werden.

Die Atome in einem Molekül führen wie zwei durch eine Feder verbundene Gewichte Schwingungen aus. Die Federstärke in diesem Modell entspricht der Bindungsstärke im Molekül. Diese nimmt für verschiedene funktionelle Gruppen unterschiedliche Werte an. Bei der Absorption eines Photons wird die Lichtenergie in potentielle Energie umgewandelt. Als Folge kann die Auslenkung der Gewichte an der Feder vergrößert werden. Bewegen sich zwei Atomkerne annähernd in Richtung der „Feder“ (des „Valenzstrichs“), so liegen Valenzschwingungen vor. Die Änderung des Bindungswinkels in dreiatomigen Molekülen verursacht sog. Deformationsschwingungen [4]. Bedingung für eine Anregung ist, dass mit der Schwingung eine periodische Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden ist. Daraus folgt, dass bei symmetrischen Molekülen wie H_2 , N_2 , O_2 keine IR-Spektren zu beobachten sind. Sie werden als IR-inaktiv bezeichnet. Das Absorptionsspektrum einer Verbindung gibt die Lage eines Energieübergangs an. Die Stärke der Absorptionsbanden zeigt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Übergang durch ein Photon bewirkt wird. Die Schrödinger-Gleichung für die harmonische Bewegung eines Teilchens ist die Energiegleichung eines Moleküls [8]. Als Lösung dieser Energiegleichung ergeben sich diskrete Energieeigenwerte der Schwingungszustände E_n in einem harmonischen Oszillator:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (4)$$

Die Schwingungsquantenzahl n kann dabei ganzzahlige Werte sowie den Wert 0 annehmen. Während eines Übergangs darf sich n nur um den Betrag 1 ändern. Die Energie des Lichtquants entspricht der Energiedifferenz von Zustand E_1 und angeregtem Zustand E_2 :

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (5)$$

In Molekülen treten im Vergleich zum Modell des idealen harmonischen Oszillators zwei wesentliche Abweichungen in Bezug auf die Energie und der Auswahlregeln auf. Nähern sich die Atome in einem Molekül, steigen die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Atomkerne. Dadurch wird die Kraftkonstante der Bindung größer. Steigt der Bindungsabstand der Atome über einen bestimmten Grenzwert, nimmt die Kraftkonstante ab und die Molekülbindung bricht. Diese Abweichung wird als mechanische Anharmonizität bezeichnet. Die elektronische Anharmonizität führt in Molekülen dazu, dass die Abstände der Energiezustände nicht mehr äquidistant sind, sondern mit steigender Schwingungsquantenzahl abnehmen. Dadurch werden Übergänge möglich, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl um Beträge > 1 verändert und die als sog. Obertöne bezeichnet werden [7].

1.2. Absorption einer Probe

Fällt ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 auf ein homogenes, isotropes Medium mit der Schichtdicke d , dann wird er durch Absorption abgeschwächt. Die Intensität I der abgeschwächten Strahlung ist von der Schichtdicke d der Probe und deren charakteristischen Absorptionskoeffizienten \mathbf{a} abhängig [9]. Der Zusammenhang ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz ausgedrückt:

$$I = I_0 e^{-\mathbf{a}d} \quad (6)$$

Der Absorptionskoeffizient des Übergangs von E_1 nach E_2 ist durch den Absorptionsquerschnitt σ des Übergangs und der Besetzungsdichte der Zustände E_1 und E_2 ($N_1 - N_2$) gegeben:

$$\mathbf{a} = \sigma (N_1 - N_2) \quad (7)$$

Ist der obere Zustand thermisch unbesetzt, nähert sich ($N_1 - N_2$) der Gesamteilchendichte N an, da alle Moleküle ein Photon absorbieren können.

Für Proben in denen ausschließlich ein Stoff mit der Konzentration c absorbiert, kann α durch $2.303 \cdot \epsilon \cdot c$ ersetzt werden. ϵ wird als molarer Absorptionskoeffizient bezeichnet und erhält die Dimension $[\text{cm}^{-1} \text{ mol L}^{-1}]$, die sich zu $[\text{cm}^2 \text{ mmol}^{-1}]$ vereinfacht.

Die Absorbanz A einer Probe gibt das Verhältnis der eingestrahnten Lichtintensität I_0 zu der nach der Probe abgeschwächten Lichtintensität I wieder. Aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Absorbanz definiert als [8]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad (8)$$

1.3. Lebensdauer und Relaxationsprozesse von angeregten Zuständen

Betrachtet man eine größere Anzahl von Molekülen, beispielsweise in einem Gas, so entspricht die Energieverteilung der Moleküle im thermischen Gleichgewicht einer Boltzmann-Verteilung. Für die Besetzungszahl N_i des Energieniveaus E_i gilt:

$$N_i = \left(\frac{g_i N}{Z} \right) e^{-E_i/kT} \quad (9)$$

Dabei ist g_i das statistische Gewicht des Zustands, N die Gesamtzahl der Moleküle, Z die Zustandssumme und k die Boltzmann-Konstante. Die Anregung einiger Moleküle durch Licht verursacht eine Störung dieser Energieverteilung. Die aufgenommene Energie können die angeregten Moleküle durch sog. Relaxationsprozesse abgeben und dadurch wieder in den energetisch niedrigeren Zustand zurückkehren. Bei einem strahlenden Relaxationsprozess wird die Energie durch Aussenden eines Photons abgegeben. Durch einen nicht strahlenden Prozess findet eine Umwandlung der Lichtenergie in Wärme statt. Wird der Lichtstrahl unterbrochen, stellt sich nach einer gewissen Zeit die ursprüngliche Energieverteilung ein. Dieser Zeitraum ist von der sog. Lebensdauer der angeregten Zustände abhängig.

1.3.1. Strahlende Relaxation

Zwei der bekanntesten Phänomene der strahlenden Relaxation sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die beide durch Relaxation des Moleküls von angeregten elektronischen Zuständen hervorgerufen werden. Bei der Fluoreszenz wird ein Teil der aufgenommenen Energie strahlungslos an die Umgebung abgegeben, bis das Molekül über einen sog. vertikalen Energieübergang (Franck-Condon-Übergang) durch Aussenden eines Photons in den niedrigeren Zustand relaxieren kann. Bei der Phosphoreszenz finden vor dem Aussenden des Photons Umkehrprozesse der Elektronenspins (engl. intersystem crossing) statt, die zu Zuständen höherer Multiplizität führen. Die Rückkehr in den Grundzustand aus einem

Zustand höherer Multiplizität ist nach den Auswahlregeln verboten und findet daher nur sehr langsam statt. Dies bedeutet, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands verlängert wird.

Die Emission eines Photons kann spontan erfolgen oder durch ein weiteres Photon induziert werden. Entsprechend werden diese Prozesse als spontane oder induzierte Emission bezeichnet [8]. Bei einer konstanten Lichtstrahlung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Molekülen im angeregten Zustand und Molekülen im Grundzustand ein. Das Gleichgewicht zwischen Absorptionsrate und Emissionsrate wird von der Photonendichte und der Besetzungszahl der Zustände beeinflusst. Für die Emissionsrate der spontanen Emission A_{21} und der induzierten Emission B_{21} gilt der Zusammenhang [8]:

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \quad (10)$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang durch spontane Emission ist proportional zur Energie des Photons in der dritten Potenz. Da Übergänge von Schwingungszuständen im infraroten Bereich des Spektrums liegen, ist eine Relaxation durch spontane Emission vernachlässigbar. Für moderate Strahlungsintensitäten ist der Anteil der induzierten Emission an der strahlenden Relaxation von angeregten Zuständen ebenfalls zu vernachlässigen [10].

Die Lebensdauer τ des Zustands E_2 , der mit der Besetzungsdichte N_2 bevölkert ist, errechnet sich aus der Abnahme dN_2 im Zeitintervall dt :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_2 N_2 \quad (11)$$

Unter der Bedingung, dass zur Zeit $t = 0$ die Besetzungsdichte N_0 war, liefert die Integration der Abnahme nach der Zeit:

$$N_2 = N_0 e^{-t/\tau} \quad (12)$$

Die Zeit, nach der die Besetzungsdichte auf einen 1/e-ten Teil ihres Anfangszustands zurückgegangen ist, wird mit der mittleren spontanen Lebensdauer τ_f des Zustands E_2 bezeichnet. Typische Werte für die Lebensdauer von freien angeregten Atomen und Molekülen liegen für Fluoreszenzerscheinung in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-9} s. Bei Phosphoreszenzerscheinung kann sie bis zu mehreren Sekunden betragen.

1.3.2. Stossrelaxation

In einem Gas kommt es aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung zu Stößen zwischen einzelnen Molekülen. Bei der Kollision zweier Moleküle werden durch Wechselwirkungen der Elektronenhüllen der Stoßpartner Verschiebungen ihrer Energieniveaus verursacht. Elastische Stöße während der Lebensdauer eines angeregten Zustands bewirken eine Änderung der elektrostatischen Bedingungen im Molekül und führen zu einer Verbreiterung und Veränderung der Absorptionslinie. Inelastische Stöße bewirken eine Energieübertragung des angeregten Moleküls auf den Stoßpartner. Dadurch kann die innere Energie des angeregten Moleküls in kinetische Energie und somit in Wärme umgewandelt werden. Durch den inelastischen Stoß wird die Besetzungszahl des angeregten Zustands verändert, wodurch die Lebensdauer des Zustandes verkürzt wird. Eine derartige Energieübertragung erfolgt in der Regel vollständig strahlungsfrei, d.h. eine Lichtemission findet nicht statt, weswegen dieser Vorgang als löschender Stoß (engl. quenching collision) bezeichnet wird [10]. Die mittlere Stoßzeit τ_n eines Moleküls ist umgekehrt proportional zur Teilchendichte N des Gases in der Messzelle, zum Stoßquerschnitt $\sigma_{\text{Stoß}}$ der Teilchen und zur relativen Geschwindigkeit v der Stoßpartner:

$$t_n = \frac{1}{N v \sigma_{\text{Stoß}}} \quad (13)$$

Der Stoßquerschnitt zweier Moleküle mit den Durchmessern d_1 und d_2 ergibt sich näherungsweise zu:

$$\sigma_{\text{Stoß}} = \pi \frac{(d_1 + d_2)^2}{4} \quad (14)$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen stoßinduzierten Übergang ist von der Molekülsorte des Stoßpartners abhängig und steigt, wenn der Stoßpartner über eine hohe Anzahl an Vibrations-Rotations-Niveaus verfügt. Die mittlere relative Geschwindigkeit der Stoßpartner wird im thermischen Gleichgewicht durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung beschrieben. Sie ist von der Boltzmann-Konstante k , der Temperatur T des Gases und der reduzierten Masse der Stoßpartner μ abhängig [11]:

$$v = \sqrt{\frac{8 k T}{p m}} \quad (15)$$

Die mittleren Stoßzeiten liegen unter Atmosphärendruck in Größenordnungen von 10^{-10} bis $5 \cdot 10^{-10}$ s [9]. Damit angeregte Moleküle ihre zusätzliche Energie durch strahlungslose Relaxation abgeben können, muss die Lebensdauer eines angeregten Zustands größer sein als die mittlere Stoßzeit. Die mittleren Stoßzeiten von Molekülen werden mit zunehmendem Druck kürzer. Die angeregten Schwingungs- und Rotationsniveaus sind verhältnismäßig langlebig. Somit findet im infraroten Bereich elektromagnetischer Strahlung eine effektive Umwandlung von Licht in Wärme statt.

2. Wechselwirkung von Licht mit Partikeln

Partikel können auf verschiedene Arten mit Licht in Wechselwirkung treten. Wechselwirkungen, bei denen keine Energieübertragung von Licht auf Partikel stattfindet, werden als elastische Wechselwirkungen bezeichnet. Inelastische Wechselwirkungen führen dahingegen zu einer vollständigen oder einer teilweisen Energieübertragung. In Abbildung 1 sind verschiedene Mechanismen der Wechselwirkungen aufgeführt.

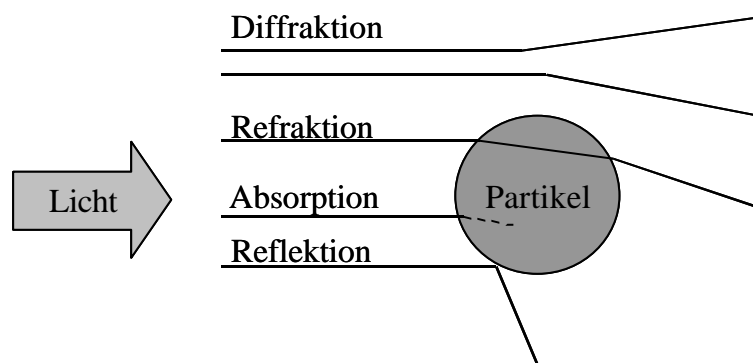


Abbildung 1: Wechselwirkungen von Licht mit Partikeln.

Das Ausmaß der einzelnen Wechselwirkungen ist von der Wellenlänge des Lichts sowie von der chemischen Zusammensetzung und der Partikelgröße abhängig.

2.1. Streuung von Licht

Refraktion, Reflektion und Diffraction sind elastische Wechselwirkungen, wobei die ersten beiden durch Lichtbrechung an der Phasengrenze hervorgerufen werden. Die Diffraction basiert auf der temporären Polarisierung des Partikelmaterials durch das elektromagnetische

Feld des einfallenden Lichts. Die Größenabhängigkeit der Lichtstreuung durch Partikel wird durch die Einführung einer dimensionslosen Größe α charakterisiert. Sie ist durch den Partikeldurchmesser D_p und die Wellenlänge λ definiert:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{p} D_p}{l} \quad (16)$$

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Streueffekte in Abhängigkeit des α -Wertes aufgeführt.

Tabelle 1: Streueffekte für verschiedene Größenbereiche von \mathbf{a} .

α	Streuungsart
$\ll 1$	Rayleigh
1	Mie
$\gg 1$	Geometrisch

Die Intensität des gestreuten Lichts I_{streu} hängt von der eingestrahnten Lichtintensität I_0 und der sog. Streueffektivität q ab:

$$I_{\text{streu}} = q I_0 \quad (17)$$

Die Streueffektivität ist für die verschiedenen Streueffekte auf unterschiedliche Weise von α und damit von der Wellenlänge des Lichts abhängig.

2.1.1. Rayleigh-Streuung

Die Streueffektivität im Fall der Rayleigh-Streuung ist gegeben durch:

$$q_{\text{Rayleigh}} = \frac{8}{3} \mathbf{a}^4 \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right|^2 \quad (18)$$

Die Streueffektivität ist proportional zu λ^{-4} . Das bedeutet, dass Licht mit abnehmender Wellenlänge stärker gestreut wird.

2.1.2. Mie-Streuung

Bei der Mie-Streuung beträgt die Streueffektivität:

$$q_{mie} = \frac{2}{a^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) \left(|a_k|^2 + |b_k|^2 \right) \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right| \quad (19)$$

Dabei sind a_k und b_k durch die Riccati-Bessel-Funktionen ζ_k und ψ_k definiert [12]. Im Bereich der Mie-Streuung nimmt die Streueffektivität der Partikel mit λ^2 zu.

2.1.3. Geometrische Streuung

Für die Streueffektivität im Bereich der geometrischen Streuung gilt:

$$q_{geom} = 2 - \frac{8}{3} a \frac{\Im}{n} \left(n^3 - \sqrt{(n^2 - 1)^3} \right) \quad (20)$$

Der Imaginärteil des Brechungsindex ist durch \Im ausgedrückt. Im Bereich der geometrischen Streuung ist die Streueffektivität lediglich von λ^{-1} und damit im Vergleich zu den o.g. Streueffekten nur in sehr geringem Maß von der Lichtwellenlänge abhängig.

2.2. Absorption von Licht durch Partikel und Aerosole

Eine genaue Beschreibung von Partikeln und Aerosolen erfolgt in Kapitel IV. Um die Absorption von Licht durch Partikel und Aerosole beschreiben zu können, werden folgende Vereinfachungen in Bezug auf Partikelgestalt und Zusammensetzung von Aerosolen eingeführt: Als Partikel werden sphärische Teilchen mit einem Durchmesser D_p bezeichnet. Ein Aerosol besteht aus in einem Gas schwebenden Partikeln, deren Durchmesser unterschiedlich groß sind.

Anhand der Partikeldichte ρ_p , der Größenverteilung der Partikeldurchmesser $n(D_p)$ und der Anzahlkonzentration der Partikel im Aerosol N [m^{-3}] kann die Massenverteilung des Aerosols berechnet werden:

$$m(D_p) = N n(D_p) \left(\frac{4}{3} \rho_p \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 r_p \right) \quad (21)$$

Der Absorptionsquerschnitt eines Aerosols wird vom Absorptionsquerschnitt aller im Aerosol vorhandenen Partikel bestimmt. Der massenbezogene Absorptionsquerschnitt σ_{abs} des Aerosols ist somit durch die Größenverteilung $n(D_p)$ und der Absorptionseffizienz Q_{abs} der Partikel bestimmt:

$$\mathbf{s}_{abs} = \frac{\int_0^{\infty} \mathbf{p} \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 Q_{abs}(D_p) N n(D_p) dD_p}{\int_0^{\infty} m(D_p) dD_p} \quad (22)$$

Für den Absorptionskoeffizienten α eines Aerosols bei einer bestimmten Wellenlänge und einer festen Massenverteilung $m(D_p)$ des Aerosols gilt folgender Zusammenhang:

$$\mathbf{a}_{abs} = \int_0^{\infty} \mathbf{s}_{abs}(D_p) m(D_p) dD_p \quad (23)$$

Die Massenkonzentration c_{Masse} (in g m^{-3}) des Aerosols ergibt sich aus dem Integral der Massenverteilung über die gesamten Partikeldurchmesser:

$$c_{Masse} = \int_0^{\infty} m(D_p) dD_p \quad (24)$$

Unter Verwendung der Massenkonzentration und unter der Annahme, dass die Absorptionseffizienz der Partikel unabhängig von der Partikelgröße ist, bleibt der mittlere Absorptionsquerschnitt im Aerosol konstant und kann folglich bei Gleichung (23) vor das Integral gezogen werden. Somit erhält man die vereinfachte Form für den Absorptionskoeffizienten eines Aerosols:

$$\mathbf{a}_{abs} = \mathbf{s}_{abs} c_{Masse} \quad (25)$$

3. Photoakustische Spektroskopie

Die Grundlage der photoakustischen Spektroskopie (PAS) ist der von Bell im Jahre 1880 entdeckte und von ihm benannte photoakustische Effekt. Bei Experimenten mit seinem Photophon entdeckte er, dass ein rasch unterbrochener Sonnenstrahl, der auf eine feste Substanz fokussiert wird, einen hörbaren Ton produziert [13]. Der historische Aufbau zur Beschreibung des photoakustischen Effekts ist in Abbildung 2 dargestellt [14]. Als Lichtquelle dient Sonnenlicht, das durch mehrere Linsen auf eine Probe fokussiert wurde. Mit Hilfe eines Prismas konnten einzelne Spektralbereiche des Sonnenlichts zur Anregung verwendet werden. Mit einer rotierenden Lochblende (Chopper) wurde der Lichtstrahl mit einer Frequenz von 500 – 600 Hz unterbrochen. Die von der Probe aufgenommene Energie wurde in Schallwellen umgewandelt, die mit einem Hörrohr als Empfänger detektiert wurden.

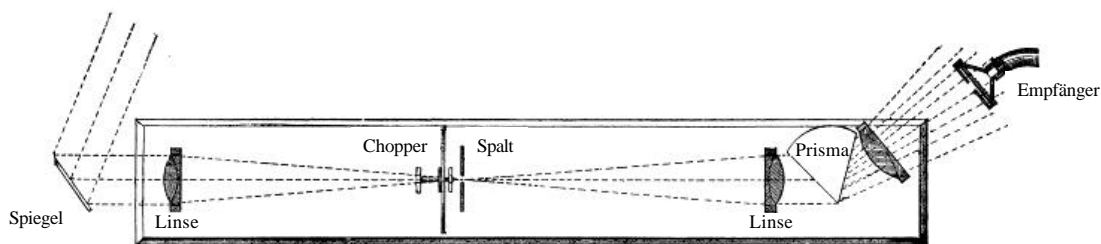


Abbildung 2: Das Photophon von Bell.

Die Anwendung des photoakustischen Effekts auf Gase erfolgte bereits ein Jahr nach Bells Entdeckung durch Tyndall. Gemeinsam mit Röntgen entdeckte Bell, dass der photoakustische Effekt auch in Flüssigkeiten auftrat [15]. Das Prinzip des elektromagnetischen Schallwandlers war zwar bereits seit 1875 bekannt. Der Mangel an Geräten zur Aufzeichnung akustischer Signale [16] verhinderte jedoch eine Anwendung des photoakustischen Effekts in der Analytik. 1938, erst ein halbes Jahrhundert später, erfolgte durch Viengerov die erste systematische Anwendung der Photoakustik in der Analytik. Er konstruierte ein photoakustisches Spektroskop, mit dem es gelang Absorptionsspektren von Molekülen in der Gasphase aufzunehmen. Als Anregungsquelle wurde die Strahlung eines Entladungsbogens einer Kohlenstoffelektrode verwendet, die durch ein Prisma wellenlängenabhängig aufgeteilt wurde. Dadurch konnten die Gasmoleküle selektiv angeregt werden. 1946 verwendete Hershberger Anregungsquellen im Mikrowellenbereich [15]. Damit wurde erstmals PAS als

Analysetechnik in kommerziellen Gassensoren eingesetzt [17]. Mit der Einführung intensiver Lichtquellen und empfindlicher Detektoren, wie z.B. Mikrofone, konnte die PAS zu einer Technik entwickelt werden, die den Anforderungen der modernen Analytik gerecht wird. Ein ebenfalls entscheidender Schritt in dieser Entwicklung wurde 1968 durch Kerr und Atwood, sowie 1971 durch Kreuzer erzielt, die erstmals Laser als Lichtquelle zur Anregung verwendeten [18, 19]. 1973 wurde von Dewey, Kamm und Hackett resonante Messzellen in der photoakustischen Spektroskopie eingesetzt [20].

3.1. Grundprinzip der PAS

Die Erzeugung und Detektion eines photoakustischen Signals lässt sich, wie in Abbildung 3 dargestellt, in mehrere Schritte einteilen:

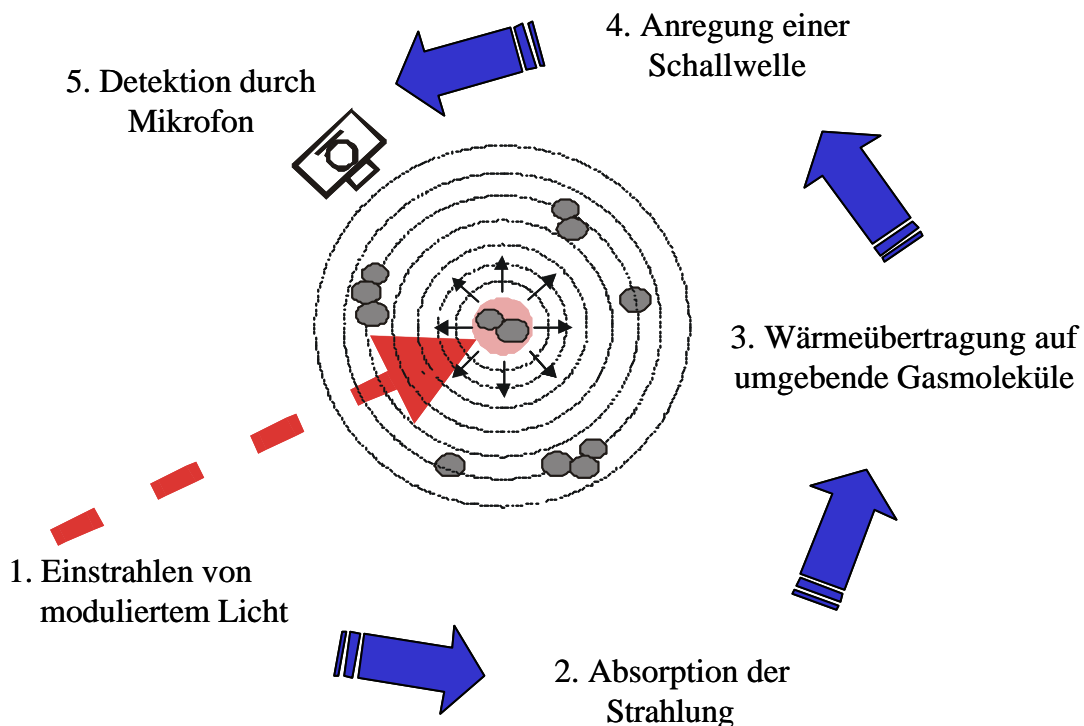


Abbildung 3: Erzeugung und Detektion eines photoakustischen Signals.

Durch Einstrahlen eines periodisch modulierten Lichtstrahls wird die Probe in der Messzelle angeregt. Die angeregten Moleküle geben die aufgenommene Energie über inelastische Stöße an ihre Umgebung ab. Die absorbierte Energie wird dadurch in kinetische Energie umgewandelt, was zu einer Zunahme der Geschwindigkeit der Gasmoleküle und folglich zu einem Anstieg der Gastemperatur führt. Aus der raschen Temperaturänderung des Gases resultiert eine periodische Druckänderung im System. Die erzeugte Druckwelle oder auch Schallwelle kann von einem drucksensiblen Detektor, wie z.B. einem Mikrofon oder einem piezoelektrischen Detektor, erfasst werden [21].

3.2. Wärmeerzeugung im Gas

Die Druckänderung in einer PA-Zelle wird durch eine Temperaturänderung des Gases in der Zelle verursacht. Im folgenden Abschnitt erfolgt eine Betrachtung der Umwandlung von Lichtenergie in Wärme. Die Umsetzung von elektromagnetischer Strahlung in Wärme durch ein Gas findet unter der Annahme statt, dass der Druck in der PA-Zelle hoch genug ist, um strahlende Relaxation und Wandstöße zu vernachlässigen.

Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte dN_2/dt des Zustands E_2 wird durch die Gesamtbilanz der Anregungsrate und der Relaxationsrate beschrieben. Die Anregungsrate umfasst die Moleküle, die von E_1 nach E_2 angeregt werden. Die Relaxationsrate ergibt sich aus der Zahl der angeregten Moleküle, die in den energetisch niedrigeren Zustand zurückkehren. Bei moderaten Strahlungsintensitäten befinden sich nur wenige Moleküle im angeregten Zustand. Für die Besetzungsdichten der Zustände gilt $N_1 \gg N_2$, woraus folgt, dass N_1 näherungsweise gleich der Gesamtteilchendichte N wird [22]. Mit der Anregungsrate R und der Zeitkonstanten τ der Relaxation erhält man die Ratengleichung:

$$\frac{dN_2}{dt} = N R - N_2 \tau^{-1} \quad (26)$$

Die Relaxationsrate τ^{-1} ist die Summe der reziproken Zeitkonstanten für die strahlende τ_r^{-1} und die strahlungslose Relaxation τ_n^{-1} :

$$\tau^{-1} = \tau_n^{-1} + \tau_r^{-1} \quad (27)$$

Für den infraroten Spektralbereich liegt τ_r in der Größenordnung von 10^{-6} s bis 10^{-1} s, während τ_n zwischen 10^{-10} s (10^5 Pa) und 10^{-7} s (10^2 Pa) liegt. Daher kann der Anteil der strahlenden Relaxation vernachlässigt werden. Die Anregungsrate R errechnet sich aus dem Produkt von Absorptionsquerschnitt σ und Photonenfluss Ψ :

$$R = \Psi \sigma \quad (28)$$

Der Photonenfluss für eine einfallende, harmonisch modulierte Lichtquelle ist durch die Modulationsfunktion gegeben:

$$\Psi = \Psi_0 (1 + e^{i\omega t}) \quad (29)$$

Für die Lichtabsorption durch ein Molekül ist nur der zeitabhängige Term mit der Modulationsfrequenz ω von Bedeutung. Demzufolge erhält man nach Einsetzen der Gleichungen (28) und (29) in die Rategleichung (26):

$$N_2(t) = \frac{N \Psi_0 s t}{\sqrt{1 + (\omega t)^2}} e^{i(\omega t - f)} \quad (30)$$

Die zeitliche Verzögerung der Anregung der einzelnen Moleküle führt zu einer Phasenverschiebung ϕ zwischen der Besetzungsdichte N_2 des angeregten Niveaus und dem eingestrahnten Photonenfluss [23]:

$$f = \arctan(\omega t) \quad (31)$$

Die Wärmeproduktion H durch die strahlungslose Relaxation berechnet sich aus der Zahl der Moleküle im angeregten Niveau, der Rate der strahlungslosen Relaxation τ_n^{-1} und der durchschnittlich frei werdenden Energie pro Molekül, die mit der Energie des absorbierten Photons gleichgesetzt wird:

$$H(t) = N_2(t) \frac{h\nu}{\tau_n} \quad (32)$$

Mit der Vereinfachung nach Gleichung (27), $\tau^{-1} \approx \tau_n^{-1}$ erhält man durch Einsetzen der Gleichung (30) in die Gleichung (32) die Wärmeproduktion:

$$H(t) = H_0 e^{i(\omega t - f)} \quad (33)$$

Die Phasenverschiebung ϕ entspricht der aus Gleichung (31) und für die Amplitude H_0 gilt:

$$H_0 = \frac{N s I_0}{\sqrt{1 + (\omega \tau)^2}} \quad (34)$$

Die Amplitude I_0 der Strahlungsintensität wird in Gleichung (34) durch die Amplitude der Modulationsfunktion und der Photonenenergie beschrieben:

$$I_0 = \Psi_0 h \nu \quad (35)$$

Wie aus Gleichung (34) ersichtlich wird, ist die Wärmeproduktion über den Term $\omega \tau$ von der Lebensdauer der angeregten Zustände und der Modulationsfrequenz ω abhängig. Für niedrige Modulationsfrequenzen $\omega \ll 10^6 \text{ s}^{-1}$ nähert sich dieser Term Null, und folglich gilt die Näherung:

$$H_0 = N s I_0 \quad (36)$$

Bei dieser Näherung wird auch die Phasenverschiebung ϕ nach Gleichung (31) praktisch Null. Mit der zeit- und ortsabhängigen Strahlungsintensität $I(r,t)$ sowie Gleichung (7) und der Näherung $N_1 \approx N$ ergibt sich die Wärmeproduktion des Gases zu:

$$H(r,t) = a I(r,t) \quad (37)$$

Diese Gleichung beschreibt die meisten photoakustischen Untersuchungen vollständig, solange die Modulationsfrequenz der Strahlung höchstens im kHz-Bereich liegt und Sättigungseffekte vernachlässigbar bleiben.

3.3. Erzeugung der Schallwelle

Im Folgenden wird die Erzeugung einer akustischen Welle beschrieben, die auf thermischer Ausdehnung durch eine modulierte Wärmeproduktion basiert. Die absorbierte Energie soll dabei vollständig über inelastische Stöße in Wärme umgewandelt werden. Weiterhin gilt die Annahme, dass die Wärme nur durch strahlungslose Relaxation erzeugt wird [21, 24].

Eine Schallwelle in einem Gas kann als zeit- und ortsabhängige Druckänderung $p(r,t)$ beschrieben werden, die sich als Differenz zwischen dem Gesamtdruck $P(r,t)$ und dem mittleren Druck P_0 ergibt:

$$p(r,t) = P(r,t) - P_0 \quad (38)$$

Die aus der Wärmeverteilung $H(r,t)$ resultierende Druckschwankung $p(r,t)$ berechnet sich nach der Lösung der inhomogenen Wellengleichung aus der Schallgeschwindigkeit c_s , dem adiabatischen Volumenausdehnungskoeffizient β und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p :

$$\left(\nabla^2 + \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) p(r,t) = \frac{-\beta}{C_p} \frac{\partial}{\partial t} H(r,t) \quad (39)$$

Diese Gleichung berücksichtigt nicht die akustischen Verluste durch Wärmeleitung und Viskosität. Die Lösung dieser inhomogenen partiellen Differenzgleichung erfolgt durch Fouriertransformation beider Seiten und Darstellung der Lösung als Reihenentwicklung der Eigenmoden der homogenen Wellengleichung. Die allgemeine Lösung von Gleichung (39) ist unter Verwendung des Fourier-Transformations-Operators F durch Gleichung (40) darstellbar:

$$p(r,t) = F^{-1} \left[\int_{r'} \frac{-\beta}{C_p} i \omega \tilde{H}(r', \omega) G_w(r|r') dr' \right] \quad (40)$$

$\tilde{H}(r', \omega)$ ist die Fouriertransformierte von $H(r,t)$ ist und $G_w(r|r')$ die Green'sche Funktion, die durch die Messzelligeometrie und die Randbedingungen bestimmt wird. Nach Gleichung (37) ist die Wärmeproduktion orts- und zeitabhängig. Mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Amplitude der Strahlungsintensität I_0 kann die Wärmeproduktion in einen ortsabhängigen und einen zeitabhängigen Term zerlegt werden:

$$H(r,t) = a I_0 R(r) M(t) \quad (41)$$

Der ortsabhängige Term $R(r)$ bestimmt die räumliche Verteilung der Strahlung. Die Funktion $R(r)$ ist näherungsweise eine Exponentialfunktion mit dem Exponenten $(-\alpha z)$, in dem z die Ausbreitungsrichtung ist. Der zeitliche Verlauf der Intensität des eingestrahnten Lichts wird durch die Modulationsfunktion $M(t)$ ausgedrückt. Der Intensitätsverlauf erfolgt in der Regel sinusförmig, rechteckig oder durch Pulsanregung. Mit Hilfe der Gleichungen (40) und (41) lässt sich das photoakustische Signal berechnen:

$$p(r,t) = \mathbf{a} I_0 \frac{\mathbf{b}}{C_p} F^{-1} \left[i \mathbf{w} \tilde{M}(\mathbf{w}) \int_{r'} R(r) G_w(r|r') dr' \right] \quad (42)$$

Die durch die Randbedingungen des Resonators, der Zellgeometrie, dem Strahlprofil und der Modulationsfunktion bestimmten Faktoren können in einer orts- und zeitabhängigen Funktion $Z(r,t)$ zusammengefasst werden:

$$Z(r,t) = F^{-1} \left[i \mathbf{w} M(\mathbf{w}) \int_{r'} R(r') G_w(r|r') dr' \right] \quad (43)$$

Folglich berechnet sich der Betrag des PA-Signals $|p|$ aus Gleichung (42):

$$|p| = \sqrt{p(r,t) p^*(r,t)} = \mathbf{a} I_0 \frac{\mathbf{b}}{C_p} |Z(r,t)| \quad (44)$$

Bei niedrigen Modulationsfrequenzen und solange man Sättigungseffekte vernachlässigen kann, ist das photoakustische Signal direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten α des molekularen Übergangs und zur Amplitude der eingestrahnten Lichtintensität I_0 . Der Proportionalitätsfaktor $Z(r,t)$ wird als Zellkonstante bezeichnet. Aufgrund seiner Abhängigkeit vom Strahlprofil und von der räumlichen Ausbreitung des Lasers sowie der Modulationsform ist die Zellkonstante jedoch eine Größe, die den kompletten Aufbau des Messsystems beschreibt.

3.4. Resonante Messzellen

Eine spezielle Form der photoakustischen Spektroskopie stellt die Nutzung von akustischen Resonanzfrequenzen der Messzelle dar. Im Resonanzfall wird durch konstruktive Interferenz der Schallwellen in der Messzelle eine stehende Welle ausgebildet. Die akustische Energie aller Schallwellen wird dabei auf die stehende Welle übertragen, wodurch eine starke Signalerhöhung und damit eine Empfindlichkeitssteigerung der Messzelle erzielt wird [25]. Für den häufigsten Fall einer Messzelle mit zylindrischer Geometrie treten drei unterschiedliche Resonanztypen auf. Dabei handelt es sich um den longitudinalen, den radialen und den azimuthalen Typ. In Abbildung 4 ist die Druckverteilung verschiedener Resonanzen erster Ordnung für zylindrische Messzellen dargestellt [21].

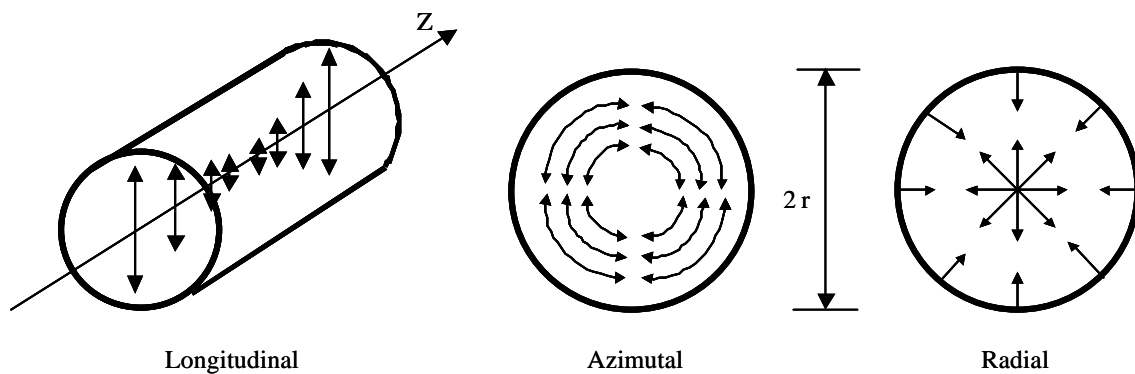


Abbildung 4: Druckverteilung einer longitudinalen, azimuthalen und radialen Resonanz erster Ordnung in einer zylindrischen Messzelle.

Die Berechnung der Normalmoden $p_j(r)$ der akustischen Welle einer zylinderförmigen Zelle mit den Koordinaten (r, ϕ, z) kann unter der Bedingung starrer Messzellsbegrenzungen (Wände und Fenster) mit Hilfe von Besselfunktionen J_m der m -ten Ordnung erfolgen [26]:

$$p_j(r, \mathbf{j}, z) = P_j J_m(k_r r) \cos(m\mathbf{j}) \cos(k_z z) \quad (45)$$

Der Normierungsfaktor P_j ist so definiert, dass gilt:

$$V_c^{-1} \int p_j^* p_k dV = \mathbf{d}_{jk} \quad (46)$$

Dabei ist V_c das Volumen des Resonators und p_j^* das komplex Konjugierte zu p_j . Die Normalmode wird durch den Parametersatz $j = (m, n, l)$ anhand der Ordnungen ihrer azimuthalen (m), radialen (n) und longitudinalen (l) Resonanzkomponente gekennzeichnet. Die Wellenzahlen k_r und k_z sind durch die Randbedingungen der akustischen Wellen im Resonator festgelegt:

$$k_r = \frac{\mathbf{p} \mathbf{a}_{mn}}{R} \quad \text{und} \quad k_z = \frac{\mathbf{p} l}{L}$$

(47) und (48)

Die Resonanzfrequenz $f_{(lmn)}$ ist durch die Resonatorgeometrie festgelegt:

$$f_{lmn} = \frac{c_s}{2} \sqrt{\left(\frac{l}{L}\right)^2 + \left(\frac{\mathbf{a}_{mn}}{R}\right)^2}$$

(49)

Dabei sind f_{lmn} die entsprechenden Resonanzfrequenzen, L die Länge und R der Radius der Zelle, c_s die Schallgeschwindigkeit und α_{mn} die n -te Ableitung der m -ten Besselfunktion, geteilt durch π . In Tabelle 2 sind einige Werte von α_{mn} aufgeführt.

Tabelle 2: α_{mn} für $m, n = 1 - 3$.

	N = 0	N = 1	N = 2	N = 3
M = 0	0.0	1.2197	2.2333	3.2383
M = 1	0.5860	1.6969	2.7171	3.7261
M = 2	0.9721	2.1346	3.1732	4.1923
M = 3	1.3373	2.5531	3.6115	4.6428

Die Schallgeschwindigkeit in einem Gas c_s ist abhängig von der Art und Temperatur des Gases [27]:

$$c_s^2 = \mathbf{g} \cdot R \cdot T$$

(50)

Dabei steht γ für das Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen und R für die allgemeine Gaskonstante. Unter Normalbedingungen beträgt die Schallgeschwindigkeit $c_s = 334 \text{ ms}^{-1}$.

3.5. Verlustprozesse in der Resonanzzelle

Verschiedene Prozesse können zu Verlusten der in einem Resonator gespeicherten akustischen Energie führen. Grundlegend werden hier zwischen Grenzsichtverlusten und Volumenverlusten unterschieden [28]. Die Druckwellen im Resonator verhalten sich nahezu adiabatisch. In der Grenzsicht zur Resonatorwand tritt jedoch ein isothermes Verhalten auf [29]. Dies bedeutet, dass an der Grenzfläche zwischen freiem Gas und Resonatorwand über inelastische Stöße Wärme vom Gas auf die Zellwand abgeführt wird. Konstruktionsbedingte Reflektionsverluste an den Mikrofonöffnungen und an den Resonatorenden, sowie Streuung und Reflektionen der akustischen Welle an Unebenheiten der Resonatoroberfläche zählen ebenfalls zu den Grenzsichtverlusten [30].

Bei Volumenverlusten handelt es sich um Reibungsverluste im freien Gasraum. Diese sind durch die Viskosität und thermische Verluste durch Wärmeleitung (Stokes-Kirchhoff) des Gases bedingt. Während der Ausbreitung der akustischen Welle im Gas ändert sich die Temperatur periodisch. Die inneren Freiheitsgrade der Moleküle benötigen zur Gleichgewichtseinstellung mit ihrer Umgebung einen gewissen Zeitraum. Bei Gasen mit niedrigem Druck führt dies zu einer sogenannten Relaxationsdämpfung. Bei partikelhaltigen Gasen tragen Relaxationsprozesse bei der Wärmeübertragung von absorbierenden Partikeln auf Umgebungsmoleküle zu Verlusten bei, die zu einer Phasenverschiebung zwischen Strahlungsabsorption und angeregter Schallwelle führen. In realen Systemen kommt es aufgrund dieser dissipativer Prozesse zu einer Verbreiterung der Resonanzfunktion, die der Amplitudenfunktion eines Lorentz-Profiles gleicht:

$$A_j = -if \frac{A_j}{f_j^2 - f^2 - if\Delta f_j} \quad (51)$$

Der Qualitätsfaktor Q eines Resonators enthält alle Dämpfungen einer Schallwelle. Er wird durch den Quotienten aus Resonanzfrequenz f_j und der Halbwertsbreite der Resonanz Δf (FWHM: full width half maximum) bestimmt [26]:

$$Q_f = \frac{f_j}{\Delta f_j} \quad (52)$$

Je schmaler das Resonanzprofil eines Resonators ist, desto größer wird der Qualitätsfaktor. Abhängig von der Resonanzart sind Messzellen mit Qualitätsfaktoren von einigen Hundert technisch realisierbar [31, 32], die eine sehr große Empfindlichkeitssteigerung des PA-Detektors ermöglichen. Qualitätsfaktoren von longitudinalen Resonanzzellen liegen typischerweise in Größenordnungen von 10 – 50 [31, 33]. Das Signal/Rausch-Verhältnis einer Zelle im resonanten Betrieb ist proportional zu $Q_f^{0.5}$ [34].

Wie aus Gleichung (49) hervorgeht, ist die Resonanzfrequenz der PA-Zelle von der Schallgeschwindigkeit abhängig. Diese hängt ihrerseits nach Gleichung (50) von der Zusammensetzung und der Temperatur des Gases ab. Verschiebungen der Resonanzfrequenz führen bei Resonatoren mit hohem Qualitätsfaktor zu großen Unterschieden in der Signalintensität. Eine Verschiebung der Resonanzfrequenz in einem breiten Resonanzprofil führt hingegen nur zu einer geringen Änderung des Messsignals. Für Resonanzzellen, die unter variablen äußeren Bedingungen eingesetzt werden, empfiehlt sich daher oftmals der Einsatz von Resonatoren mit moderaten Qualitätsfaktoren. Die reduzierte Empfindlichkeit des Systems kann durch die Verwendung einer höheren Intensität der Anregungsquelle kompensiert werden [35].

3.6. Schallnachweis und Signalbearbeitung

3.6.1. Mikrofone

Die Detektion der photoakustischen Schallwelle erfolgt in der Gasphase üblicherweise mit Mikrofonen [36]. Ein Mikrofon besteht aus einem Kondensator aus zwei Elektroden, wovon eine Elektrode eine bewegliche dünne Membran ist, die in geringem Abstand vor einer starren Elektrode aufgespannt ist. Zwischen den Elektroden des Kondensators liegt ein elektrisches Feld an, das durch die Spannung U und den Abstand d der Kondensatorplatten erzeugt wird. Für die Ladung Q_e eines Kondensators mit der Kapazität C gilt:

$$Q_e = C U \quad (53)$$

Ändert sich der Druck über der beweglichen Membran, führt dies zu einer Änderung des Elektrodenabstands, wodurch die Kapazität des Kondensators verändert wird. Liegt an den

Elektroden eine konstante Spannung an, führt die Änderung der Kapazität zu einer Änderung der Ladung des Kondensators. Die Ladungsänderung bewirkt einen Stromfluss, der mit Hilfe eines Widerstands als Spannung gemessen werden kann. Da nur die Druckänderung die Ladung auf dem Kondensator verändert, sind Mikrofone vom Außendruck unabhängig.

Im wesentlichen unterscheidet man Hochspannungs-Kondensatormikrofone und Elektret-Kondensatormikrofone. Hochspannungsmikrofone benötigen für den Aufbau des elektrischen Feldes eine Betriebsspannung in der Größenordnung von einigen 100 V an den Elektroden [37]. Bei Elektretmikrofonen entfällt diese Betriebsspannung, da als Elektrodenmaterial ein Elektret verwendet wird, das vergleichbar mit einem permanenten Magneten über ein permanentes elektrisches Feld verfügt [16]. Hochspannungs-Kondensatormikrofone sind zwar empfindlicher als Elektretmikrofone, für eine Verwendung in Messaufbauten eignen sich letztere jedoch besser, da sie kleiner sind und keine zusätzliche Spannungsversorgung benötigen [23].

3.6.2. Signalverstärkung

Die vom Mikrofon erzeugten elektrischen Spannungen liegen in der Größenordnung von einigen Mikrovolt. Um Verluste durch den elektrischen Widerstand in Leitungen zu verhindern, wird das Mikrofonsignal mit Hilfe eines Vorverstärkers um 20 bis 40 dB verstärkt. Da Mikrofone Schallwellen in einem breiten akustischen Frequenzbereich aufnehmen, ist die Verwendung eines Bandpass-Filters notwendig. Auf diese Weise werden nur akustische Signale in dem Frequenzbereich des Filters effektiv verstärkt. Akustische Frequenzen, die außerhalb der Bandbreite des Filters liegen, werden abgeschwächt. Dadurch wird das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert.

3.6.3. Lock-in-Verstärker

An die Verstärkung des Mikrofonsignals schließt sich eine phasenempfindliche Detektion an. Dies wird mit Hilfe eines Synchrongleichrichters ermöglicht. Ein solcher phasenempfindlicher Gleichrichter oder Lock-in-Verstärker ermöglicht den frequenzselektiven Nachweis von modulierten Signalen [24]. Dafür wird ein zum Messsignal gleichfrequentes Referenzsignal benötigt. In der Praxis dient das Signal eines Funktionsgenerators zur Modulation der Lichtquelle und gleichzeitig als Referenzsignal. Im Folgenden werden die drei Wellen und die Bildung des Messsignals betrachtet. In Abbildung 5 sind zur Veranschaulichung die einzelnen Signale und ihre Phasenverschiebungen dargestellt [38].

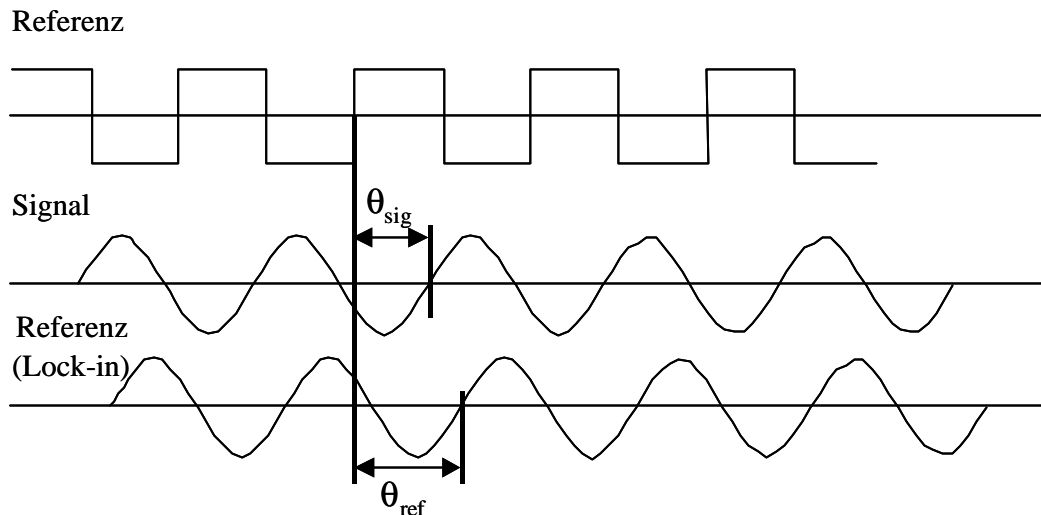


Abbildung 5: Phasenverschiebung von Signal und Lock-in zu einem externen Referenzsignal.

Das Referenzsignal mit der Frequenz ω_{ref} wird vom Lock-in-Verstärker in eine Sinuswelle mit der Amplitude V umgewandelt:

$$V = V_L \sin(\omega_L t + \mathbf{q}_{ref}) \quad (54)$$

Das Messsignal, das vom Lock-in-Verstärker aufgezeichnet wird hat die Wellengleichung:

$$V = V_{sig} \sin(\omega_r t + \mathbf{q}_{sig}) \quad (55)$$

Der Lock-in-Verstärker multipliziert Mess- und Referenzsignal mit Hilfe eines phasenselektiven Detektors (PSD) zu einem Ausgangssignal:

$$\begin{aligned} V_{psd} &= V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \mathbf{q}_{sig}) \sin(\omega_L t + \mathbf{q}_{ref}) = \\ &= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos((\omega_r - \omega_L)t + \mathbf{q}_{sig} - \mathbf{q}_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos((\omega_r + \omega_L)t + \mathbf{q}_{sig} - \mathbf{q}_{ref}) \end{aligned} \quad (56)$$

Das Ausgangssignal beinhaltet zwei Wechselspannungen mit den Frequenzen $[(\omega_r - \omega_L)t]$ und $[(\omega_r + \omega_L)t]$. Alle Messsignale, deren Frequenz nicht mit der Referenzfrequenz des Lock-in-Verstärkers übereinstimmen, führen zu Wechselspannungen, die mit Hilfe eines elektronischen Tiefpassfilters (z.B. RC-Glied) eliminiert werden. Stimmt die Frequenz des Messsignals mit der des Referenzsignals überein, d.h. $\omega_r = \omega_L$, wird der erste Term von

Gleichung (56) zu einer Gleichspannung, die nicht vom Tiefpass eliminiert werden kann. Die Gleichspannung hat die Höhe V_{psd} :

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\mathbf{q}_{sig} - \mathbf{q}_{ref}) \quad (57)$$

Da im ungünstigsten Fall die Phasenverschiebung θ von Signal und Referenz 90° betragen kann, wäre das Ausgangssignal am PSD 0 V. Mit Hilfe einer zweiten PSD-Einheit kann das Messsignal im Vergleich zu dem Referenzsignal um 90° versetzt untersucht werden. Dies führt zu zwei PSD-Signalen X und Y. Der Signal-Vektor X mit $X = V_{sig} \cos\theta$, gibt den Anteil des Messsignals an, der in Phase zum Referenzsignal ist. Der sog. Quadratur-Anteil Y gibt mit $Y = V_{sig} \sin\theta$ den um 90° versetzten Signalanteil an. Aus den beiden Vektoren kann unabhängig von der Phasenverschiebung die Amplitude R des Messsignals ermittelt werden:

$$R = \sqrt{(X^2 + Y^2)} = V_{sig} \quad (58)$$

Analog kann die Phasenverschiebung berechnet werden:

$$\mathbf{q} = \tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) \quad (59)$$

Für den Einsatz eines photoakustischen Sensors unter stark variierenden äußeren Bedingungen ist der Einsatz eines Zweikanal-Lock-in-Verstärkers von Vorteil. Im Bereich der Resonanzfrequenz kommt es aufgrund der Energieverteilung im Resonator zu starken Änderungen der Phasenverschiebung. Die Verwendung nur einer PSD-Einheit erfordert einen ständigen Abgleich der Phasen während der Messung.

3.6.4. Anregungsquellen

Da das photoakustische Messsignal zur eingestrahlten Lichtleistung direkt proportional ist, bieten sich zur Anregung von Analyten starke Lichtquellen an. Leistungsstarke CO- und CO₂-Laser sind in der Umweltanalytik bereits in zahlreichen Arbeiten eingesetzt worden [39 – 71]. Die diskreten Emissionswellenlängen ermöglichen einen sensitiven Nachweis von verschiedenen Spurengasen. Jedoch sind Gaslaser wie CO-, CO₂-, HeNe- oder Argonionenlaser nicht über weite Wellenlängenbereiche durchzustimmen. Eine Anregung von

Analyten kann nur dann erfolgen, wenn die Absorptionsbanden mit den jeweiligen Emissionslinien der Laser übereinstimmen. Farbstofflaser und Optisch-parametrische Oszillator-Laser können über weite Bereiche des optischen Spektrums durchgestimmt werden. Sie ermöglichen daher eine Vielzahl von Anwendungen [69, 72 – 77], sind aber für kompakte Messsysteme ungeeignet, da sie selbst verhältnismäßig groß sind. Zudem erfordert die Kühlung bei manchen dieser Laser einen hohen Aufwand, der einen wirtschaftlichen Betrieb der Messsysteme erschwert. Kontinuierlich emittierende Laser benötigen für eine Anwendung in der PAS einen mechanischen Zerhacker (Chopper). Der Chopper stellt ein zusätzliches Bauteil dar und erschwert dadurch die Realisierung von kompakten Aufbauten.

Wesentlich besser für die Entwicklung kompakter Messgeräte eignen sich Halbleiterlaser. Ihre Vorteile liegen in den kleinen Abmessungen und den niedrigen Anschaffungs- und Betriebskosten. Eine Kühlung der Dioden erfolgt in den meisten Fällen mit Hilfe von piezoelektrischen Kühlelementen. Die Emissionswellenlänge der Laserdioden kann über die Betriebstemperatur oder den Injektionsstrom in einem Intervall von 0.1 – 0.3 nm kontinuierlich durchgestimmt werden. Halbleiterlaser decken einen großen Bereich des Mittleren [78] und Nahen Infrarotbereichs ab und sind daher zum Nachweis für eine Vielzahl von chemischen Verbindungen in prozess- und umweltanalytischen Anwendungen geeignet [79 – 84]. Mit der weiteren Entwicklung der Halbleiterlasertechnik, wie sie am Beispiel der Quanten-Kaskaden Laser zu sehen ist [85, 86], wird auch das Anwendungsspektrum der PAS weiter zunehmen [87 – 89].

Aufbau und Funktion von Halbleiterlasern ist ausführlich in der Literatur beschrieben [10, 90]. Ein Nachteil der meisten Diodenlaser liegt darin, dass ihre Emissionswellenlänge nur über kleine Wellenlängenbereiche durchzustimmen ist. Zum Nachweis von unterschiedlichen chemischen Verbindungen ist daher ein Einsatz von verschiedenen Dioden notwendig. Die Verwendung einer Laserdiode mit externem Resonator kombiniert die Vorteile von Diodenlasern in Bezug auf Betrieb und Größe mit einem weiten durchstimmbaren Wellenlängenbereich. External Cavity Laser wurden in Verbindung mit PAS bereits in verschiedenen Anwendungen eingesetzt [91 – 94].

In Abbildung 6 ist der Aufbau eines externen Resonators in der sog. Littmann-Anordnung dargestellt [95]. Er besteht aus einem Spiegel und einem frequenzselektiven Element, wie z.B. einem holographischen Gitter.

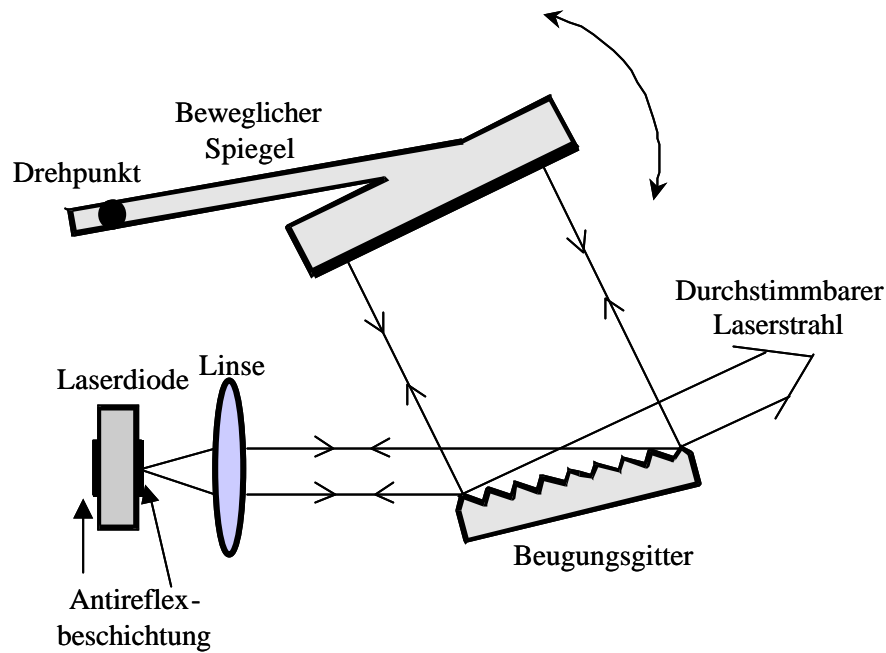


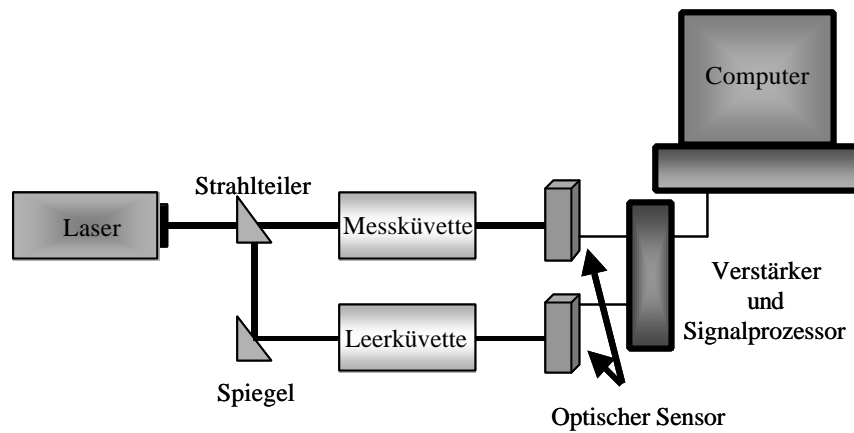
Abbildung 6: Laserdiode mit einem externen Resonator in der Littmann-Anordnung.

Der Laserstrahl aus der Diode trifft im streifenden Einfall auf das Beugungsgitter. Die einzelnen Resonatormoden der Diode werden in Abhängigkeit ihrer Frequenz gebeugt. Die erste Beugungsordnung wird von dem Spiegel zurück in Richtung Laserdiode reflektiert, die durch eine Antireflexbeschichtung nicht mehr als Resonator wirksam ist. Die Wellenlänge des emittierten Laserstrahls kann durch die Änderung der Resonatorlänge eingestellt werden. Für ein kontinuierliches Abstimmen wird der Spiegel entsprechend verkippt und die Verlängerung der Resonatorlänge durch Drehung des Spiegels ausgeglichen. Die Wellenlänge des Lichtstrahls kann innerhalb einer Resonatormode kontinuierlich durchgestimmt werden. Stimmt die zentrale Lasermode nicht mehr mit dem Maximum des Verstärkungsprofils überein, wechselt der Laser in eine benachbarte Resonatormode, was als „mode hopping“ bezeichnet wird.

3.7. Vorteile der PAS

Im Vergleich zu rein optischen Messsystemen hat die PAS eine Reihe von Vorteilen, die ihren Einsatz in prozessanalytischen Anwendungen unterstützt [96]. In Abbildung 7 ist der Aufbau eines Transmissionsspektrometers im Vergleich zu einem photoakustischen Messaufbau skizziert.

Transmissionsspektrometer



Photoakustischer Aufbau

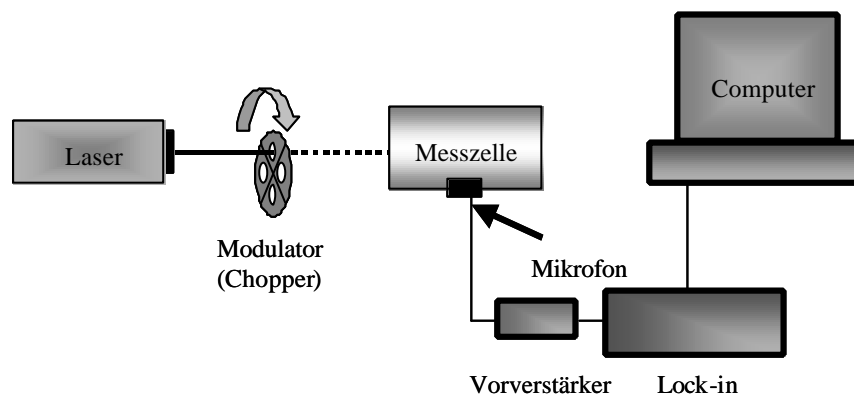


Abbildung 7: Aufbau eines Transmissionsspektrometers und eines photoakustischen Sensors.

In der Transmissionsspektroskopie wird die Absorption einer Probe über das Verhältnis von eingestrahelter zu abgeschwächter Intensität bestimmt (vgl. Gleichung (8)). Hierzu sind zwei Messungen notwendig. Dies erfolgt durch zwei nacheinander ausgeführte Messungen von Leerprobe und Probe oder unter Verwendung eines Zweistrahlphotometers gleichzeitig [97]. Durch die Bestimmung der Absorption über das Verhältnis zweier Messungen ergeben sich gewisse Nachteile. Jede Einzelbestimmung ist mit einem Fehler behaftet, der durch das elektronische Rauschen der Detektoren und durch Streueffekte der Probe verursacht wird. Bei einer Relation zweier Messungen kann dies zu einem Vergrößern des Fehlers führen [46]. In der Transmissionsspektroskopie ist das Messsignal nicht über weite Konzentrationsbereiche linear proportional zur Probenkonzentration. Eine Linearisierung ist durch mathematische

Signalbearbeitung möglich, kann aber konzentrationsabhängig zu Fehlbestimmungen führen. Das Messsignal ist nicht proportional zur eingestrahnten Lichtenergie. Eine Steigerung der eingestrahnten Intensität führt nur indirekt zu einer Empfindlichkeitssteigerung des Systems. Eine Verbesserung der Nachweisgrenze kann nur durch eine Verlängerung der Weglänge des Lichtstrahls in der Probe erreicht werden. Durch die Verwendung von sog. Multipasszellen, ist eine Erweiterung der optischen Weglänge bis zu 100 m möglich. Gängige optische Weglängen in der Spurengasanalytik liegen im Bereich von 1 bis 10 m. Durch aufwendige optische Aufbauten verlieren Messsysteme an Robustheit. Darüber hinaus führt der höhere Wartungsaufwand zu steigenden Kosten für Anschaffung und Betrieb.

Die PAS ist eine Form der Absorptionsspektroskopie. Folglich führen Streueffekte der Probe zu keiner Änderung des Messsignals. Das Messsignal ist direkt proportional zur eingestrahnten Lichtenergie. Somit kann die Empfindlichkeit des Messsystems durch Erhöhen der Lichtleistung direkt gesteigert werden, was den Einsatz von Lasern sinnvoll macht. Der Einsatz eines Modulators (Chopper) mit dem das Anregungslicht moduliert wird, kann abhängig vom eingesetzten Laser durch elektronische Komponenten ersetzt werden, was eine Reduzierung des Messaufbaus bedeutet. In der PAS werden Absorptionswege in der Größenordnung von nur wenigen Zentimetern benötigt. Unter Verwendung der akustischen Resonanz einer Zelle ist so der Bau von kompakten Messzellen möglich. Die Detektion des photoakustischen Signals erfolgt durch ein Mikrofon, dessen Signal mit einem Vorverstärker und einem Lock-in-Verstärker elektronisch aufbereitet wird. Das PA-Signal ist über mehrere Größenordnungen der Probenkonzentration linear. Eine elektronische Linearisierung des Messbereichs ist folglich unnötig. Eine Verringerung der molekularen Absorptionslinienbreiten durch Drucksenkung ist nicht erforderlich, da das PA-Signal linear mit dem Außendruck steigt [98]. Die Verwendung einfacher optischer Aufbauten und kleiner Messzellen mit kostengünstigen und empfindlichen Mikrofonen sowie der Einsatz leistungsstarker und preiswerter Diodenlaser sind die wesentlichen Ursachen, dass die PAS die Grundlage zu kostengünstigen Messverfahren stellt [93].

4. Charakterisierung einer PA-Messzelle

Die charakteristischen Größen einer PA-Zelle sind die Resonanzfrequenz, der Qualitätsfaktor und die Zellkonstante. Da diese Werte von der Messanordnung abhängig sind [99] und von verschiedenen Verlustprozessen beeinflusst werden, ist ihre experimentelle Bestimmung erforderlich. Eine Charakterisierung von PA-Zellen kann mit bekannten Testverbindungen [96] und durch konstruktive Modifikationen am System erfolgen [100].

Im Folgenden sind die entwickelten Methoden zur Bestimmung der Zellcharakteristika erläutert, die zur Charakterisierung sämtlicher Messzellen verwendet wurden.

4.1. Bestimmung der Resonanzfrequenz und des Qualitätsfaktors

In Abbildung 8 ist der Aufbau zur experimentellen Bestimmung der Resonanzfrequenz und des Qualitätsfaktors dargestellt.

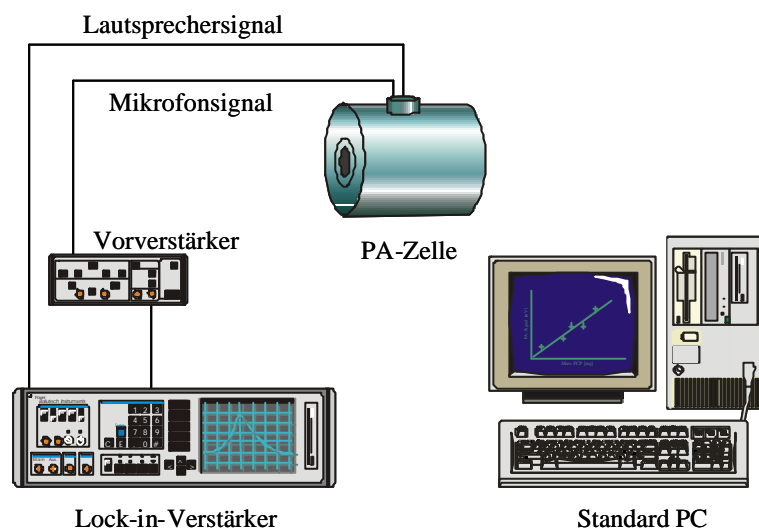


Abbildung 8: Aufbau zur Bestimmung der Resonanzfrequenz und des Q-Faktors.

In alle verwendeten PA-Zellen befindet sich zusätzlich zum Mikrofon ein Lautsprecher. Mit Hilfe dieses Lautsprechers ist es möglich, die Resonanzfrequenz einer Zelle unter verschiedenen Bedingungen (Gasgemisch, Zelltemperatur, etc.) reproduzierbar zu bestimmen [101]. Der Lautsprecher wird durch eine vom Lock-in-Verstärker generierte Wechselspannung mit einer maximalen Amplitude von 1 V moduliert. Die emittierte Schallwelle wird vom Mikrofon detektiert. Während einer Messung wird die Lautsprecherfrequenz über einen bestimmten Bereich variiert. Das vom Mikrofon detektierte

Signal wird aufgezeichnet, wodurch das Resonanzprofil der PA-Zelle bestimmt wird. In Abbildung 9 ist zur Veranschaulichung ein Resonanzprofil dargestellt. Bei der Resonanzfrequenz f der Zelle wird ein Signalmaximum detektiert. Die Halbwertsbreite des Profils entspricht Δf . Sie wird nach Gleichung (51) durch Anpassen eines Lorentzprofils an das Resonanzprofil erhalten [102]. Nach Gleichung (52) kann aus diesen beiden Größen der Qualitätsfaktor Q der Zelle berechnet werden.

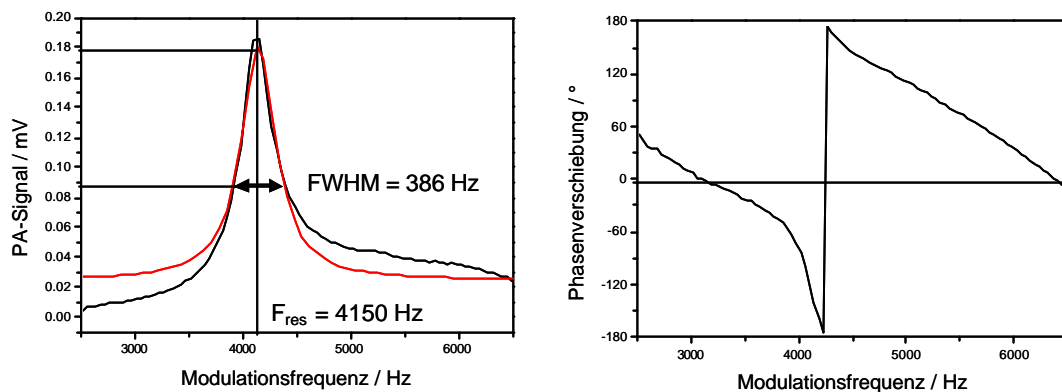


Abbildung 9: Amplitude (links) und Phasenverschiebung (rechts) des PA-Signals in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz.

Die Phasenverschiebung des PA-Signals ist durch die Resonatorgeometrie bestimmt und wird von der Gasviskosität beeinflusst [103]. Die Signalphase ändert sich mit der Konzentration der Analyten aufgrund der zeitlichen Verschiebung von Lichtabsorption und daraus resultierender Wärmeproduktion im Gas [15]. Wie aus dem rechten Teil von Abbildung 9 ersichtlich ist, ändert sich die Phasenverschiebung des Signals mit der Modulationsfrequenz. Im Bereich der Resonanzfrequenz durchläuft die Phasenverschiebung den Wert von -180° .

4.2. Bestimmung der Zellkonstante

Als Testverbindung zur Bestimmung der Zellkonstante wird Wasserdampf verwendet. Wassermoleküle verfügen im gesamten Infraroten Wellenlängenbereich über zahlreiche Schwingungs-Rotationsbanden, die in der Literatur [104] ausführlich dokumentiert sind. Die Konzentration der Wassermoleküle kann einfach und sicher bestimmt werden. Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Zellkonstante ist in Abbildung 10 dargestellt.

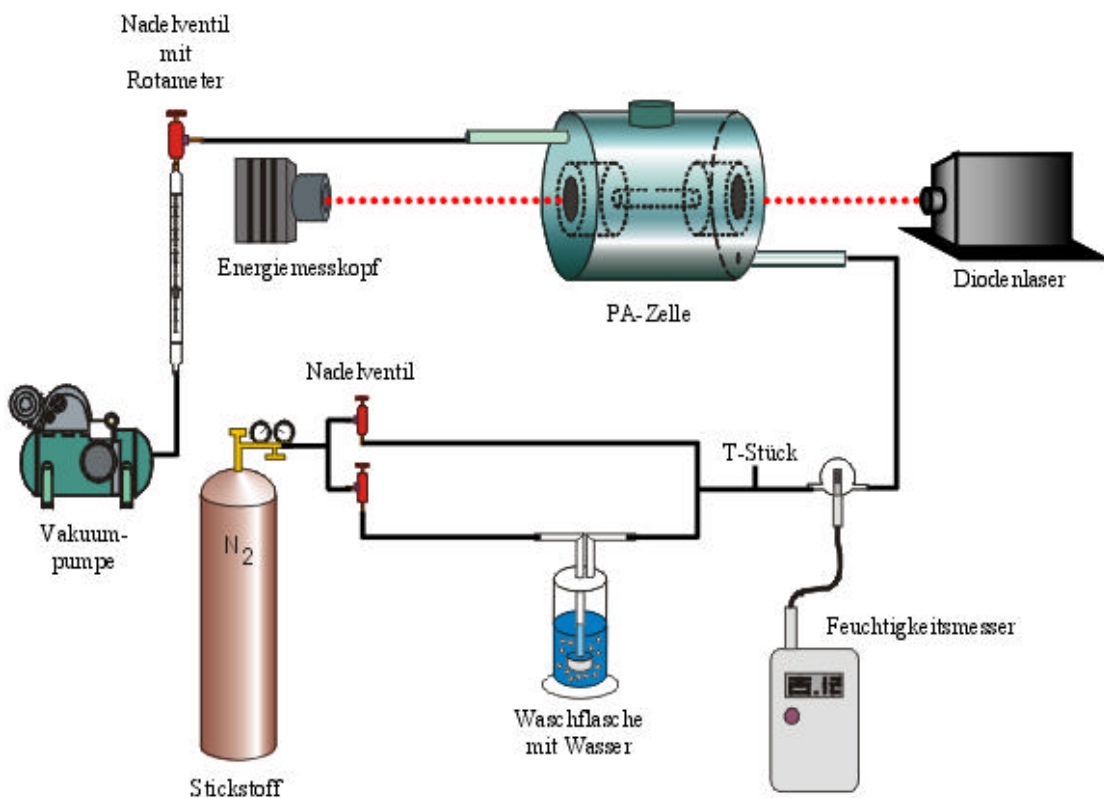


Abbildung 10: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Zellkonstante.

Ein Teil eines Stickstoffstroms wird durch eine Waschflasche geleitet und mit Wasserdampf gesättigt. Durch unterschiedliches Zumischen eines zweiten Stickstoffstroms können verschiedene Wasserdampfkonzentrationen eingestellt werden. Die Flussrate des Teststroms beträgt 1.2 L min^{-1} . Mit Hilfe der Vakuumpumpe wird ein Teil des Testgases (1 L min^{-1}) durch die Messzelle gezogen. Das überschüssige Testgas wird über ein T-Stück abgeblasen. Mit einem Feuchtigkeitsmesser (Typ: FHA 646-1, Fa. Ahlborn, Holzkirchen) werden die relative Feuchtigkeit und die Temperatur des Testgases bestimmt.

Während einer Messung wird der Wellenlängenbereich des Diodenlasers über einen Bereich von 5 cm^{-1} durchgestimmt. Die eingestrahlte Laserleistung wird über einen Energiemesskopf (Typ: Nova, Fa. Ophir Optronics, IL) detektiert und aufgezeichnet. Das PA-Signal wird über die Messdauer von 100 s aufgezeichnet.

Die relative Feuchtigkeit rH drückt das Verhältnis von dem Dampfdruck der Wassermoleküle e zum Sättigungsdampfdruck e_s bei der Temperatur T des Gases aus:

$$rH = 100 \frac{e}{e_s}$$

Der Sättigungsdampfdruck (e_s) von Wasser ist in der Literatur für weite Temperaturbereiche angegeben [105]. Für die Dichte des Wasserdampfs ζ_w gilt:

$$V_w = \frac{M_w \cdot e}{R \cdot T} \quad (61)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (60) in Gleichung (61) kann die Wasserdampfkonzentration c_w mit der Einheit $[\text{mol m}^{-3}]$ berechnet werden:

$$c_w = \frac{\frac{e_s \cdot rH}{100} [\text{mbar}]}{8.314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T [\text{K}]} = \frac{1}{8.314} \cdot \frac{e_s \cdot rH}{T} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad (62)$$

Wie Gleichung (44) zeigt, ist das PA-Signal von den optischen Eigenschaften der Probe, der eingestrahlten Lichtenergie und von den geometrischen Faktoren der Zelle abhängig. Das Messsignal S ist zusätzlich von der Mikrofonempfindlichkeit M abhängig:

$$S = a I_0 Z M \quad (63)$$

Die Mikrofonempfindlichkeit M ist vom Hersteller (Emkay, GB) mit 50 mV Pa^{-1} angegeben. Durch Umformen von Gleichung (63) kann die Zellkonstante anhand der ermittelten Messwerte berechnet werden.

$$Z = \frac{S}{s c I_0 M} \quad (64)$$

III. PENTACHLORPHENOL (PCP) IN ALTHOLZ

Im Rahmen eines Projektes des Bayerischen Staatministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen sollte anhand von PCP als Testverbindung ein Sensor entwickelt werden, der eine schnelle Detektion verschiedener organischer Verbindungen in Altholz ermöglicht.

1. Holzschutzmittel und Altholz

1.1. Aufkommen und Verwertung von Altholz

In Deutschland fallen laut Schätzungen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen von 1997 etwa 10 bis 15 Mio. Tonnen Alt- und Gebrauchtholz zur Entsorgung an. Hiervon kann etwa die Hälfte in Recyclingprozesse einfließen und wiederverwendet werden. Die andere Hälfte wird zu gleichen Teilen deponiert oder thermisch verwertet [106]. Ein Anteil von 33 % des anfallenden Altholzes ist mit Störstoffen belastet, wovon etwa 8 % mit chlorhaltigen Wirkstoffen behandelt ist [107]. Chlorhaltige Holzschutzmittel, wie z.B. PCP und Lindan, führen bei der thermischen Verwertung zur Bildung von Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) [108 – 111]. Der Kontaminationsgrad des Altholzes ist ein Entscheidungskriterium über die thermische oder stoffliche Verwertung von Rest- und Altholz [112, 113].

Transport und Verwendung von Altholz ist im Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) vom 27. Sept. 1994 [114] sowie im Chemikaliengesetz vom 25. Juli 1994 geregelt. Kontaminierte Althölzern gelten als überwachungsbedürftige Abfälle. Eine Verwertung oder Beseitigung ist nur in dafür zugelassenen Anlagen erlaubt. Die entsprechenden Anlagen müssen die Richtlinien der 1., 4. bzw. 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) [115 – 117] und der TA-Abfall [118] erfüllen. Nähere Regelungen bezüglich Betriebsvolumen und zugelassenem Kontaminationsgrad der Hölzer für diese Anlagen werden auf kommunaler Ebene festgelegt [119]. Eine bundeseinheitliche Regelung für die Verwendung bzw. Verwertung von Altholz existiert derzeit nicht. Mit dem vom Bundeskabinett am 6. Feb. 2002 beschlossenen Entwurf einer Verordnung über die Entsorgung von Altholz wurde jedoch der erste Schritt zu einer bundeseinheitlichen Regelung gemacht. Die Verordnung legt die Anforderungen an die Verwertung sowie an die

Beseitigung von Altholz fest und erfasst die heute gängigen Verwertungsverfahren für Altholz. Dabei handelt es sich um die Aufbereitung von Altholz zur Herstellung von Holzwerkstoffen, die Herstellung von Aktivkohle bzw. Industriekohle, die Erzeugung von Synthesegas als Chemierohstoff sowie die energetische Verwendung von Altholz. Da es sich bei Holz um einen nachwachsenden Rohstoff handelt, wird eine thermische Verwertung in der Ökobilanz als neutral eingestuft. Eine Regelung zum Vorrang der stofflichen oder der energetischen Verwertung, wie sie das KrW-/AbfG vorsieht, trifft die neue Verordnung daher nicht. Es wird eine Unterteilung der Altholzchargen abhängig von ihrem Kontaminationsgrad in vier Kategorien (vgl. Tabelle 3) vorgenommen. Eine gesonderte Kategorie ist Altholz, das mit polychlorierten Biphenylen kontaminiert ist.

Tabelle 3: Altholzkategorien nach der Altholzverordnung.

Altholzkategorie	Kontaminationsgrad / Inhaltsstoffe
A I	Naturbelassenes Restholz
A II	Behandeltes Altholz ohne Halogenorganische Verbindungen
A III	Behandeltes Altholz mit Halogenorganischen Verbindungen
A IV	Stark kontaminiertes Altholz
PCB-Altholz	PCB kontaminiertes Altholz

Bei den Kontrollen der Kontaminationsgrade der einzelnen Altholzchargen setzt die Altholzverordnung zunächst auf eine Eigenverantwortung der Betriebe und zusätzliche Fremdkontrollen durch zertifizierte Laboratorien. Das System von Eigen- und Fremdüberwachung wird durch eine Dokumentations- und Nachweispflicht verstärkt.

1.2. Holzschutzmittel

Die Vielzahl der Verbindungen, die in Holzschutzmitteln eingesetzt wurden, stellt neben dem breiten Einsatz in privaten, gewerblichen und öffentlichen Bereichen eine grundlegende Problematik bei der Erfassung der Altholzbelastung dar [120 – 122]. Eine Einteilung der Holzschutzmittel kann anhand des Lösungsverhalten der Wirkstoffverbindungen, z.B. in wasserlösliche, teerölige und lösungsmittelhaltige Holzschutzmittel erfolgen. Auf die Problematik der letztgenannten Substanzklasse wird im Folgenden am Beispiel von PCP genauer eingegangen.

1.2.1. Wasserlösliche Holzschutzmittel

Diese Gruppe der Holzschutzmittel umfasst Wirkstoffe aus Metallsalzen, wie beispielsweise Natriumchromat, Arsenpentoxid, Kupfersulfat und Borsäure. Fluorverbindungen können in Form von Hexafluorosilikaten enthalten sein. Die verschiedenen erhältlichen Holzschutzmittel unterscheiden sich in der Kombination der Salze und ihrer Konzentrationen. Im Allgemeinen sind sie für einen Einsatz mit Erdkontakt geeignet und bieten Schutz vor Insektenbefall und Fäulnispilzen [123 – 125].

1.2.2. Teerölige Holzschutzmittel

Diese Imprägnieröle sind auch unter der Bezeichnung Karbolineum oder Kreosot bekannt. Sie werden bei der Verkokung von Steinkohleteer, Braunkohle oder Holz gewonnen. Sie bestehen hauptsächlich aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Eine genaue Differenzierung zwischen Lösungsmittel und Wirkstoff ist nicht möglich. Je nach gewünschter Viskosität überwiegen niedrig- oder hochsiedende Bestandteile. Ihre Wirksamkeit als Insektizid und Fungizid rührt von der hohen Toxizität einiger Vertreter der Substanzgruppe her. Für Benzo[a]pyren, einem der bekanntesten Vertreter dieser Gruppe, ist eine kanzerogene Wirkung in Tierversuchen nachgewiesen [123, 126].

1.2.3. Lösungsmittelhaltige Holzschutzmittel

Diese Präparate bestehen zu einem großen Anteil aus organischen Lösungsmitteln. Die bioziden Wirkstoffe sind nur in kleinen Anteilen von 2 – 5 % zugesetzt. Die Wirksamkeit der Holzschutzmittel richtet sich je nach Wirkstoff gegen Fäulnis- und Bläuepilze sowie gegen Insekten. Für eine Anwendung mit Erdkontakt sind diese Präparate in der Regel nicht geeignet. Bei den gängigen Wirkstoffen handelt es sich neben Sulfonamiden, Triazolen, Carbamaten und Phosphorsäureestern auch um chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. PCP oder Hexachlorcyclohexan [123, 127, 128].

1.3. Einbringmenge und Eindringtiefe von Holzschutzmitteln

Je nach Anwendungsbereich und Anwender werden Holzschutzmittel auf unterschiedliche Weise auf das Holz aufgebracht. Teerölige Holzschutzmittel werden hauptsächlich zum Schutz von industriellen Produkten, wie Telegraphenmasten oder Eisenbahnschienen verwendet. Ein Imprägnieren dieser Hölzer findet in der Regel durch Druckverfahren statt. Dadurch werden Eindringtiefen von mehreren Zentimetern und Schutzmittelkonzentrationen von 1 – 10 kg m⁻³ erreicht. Die häufig im privaten Bereich eingesetzten wasserlöslichen und lösungsmittelhaltigen Präparate werden hauptsächlich durch drucklose Verfahren wie

Streichen, Spritzen oder Tauchen aufgetragen. Dabei dringen die Wirkstoffe nur wenige Millimeter in das Holz ein. Die Konzentrationen der Wirkstoffe betragen etwa $0.2 - 15 \text{ g m}^{-2}$ bzw. $3 - 150 \text{ g m}^{-3}$ [127, [129 – 133].

2. Pentachlorphenol (PCP)

PCP ist ein Biozid mit Breitbandwirkung, das als Fungizid, Bakterizid und Insektizid in Deutschland bis 1980 eingesetzt wurde. Neben dem Einsatz als Holzschutzmittel wurde die Verbindung auch als Konservierungsmittel in der Leder- und Textilindustrie sowie bei der Papierherstellung verwendet [134]. PCP wurde mit über 40 verschiedenen Handelsnamen auf dem Markt angeboten und vertrieben. Während anhand einiger Namen, wie z.B. Penchlorol oder Chlorophen die chemische Struktur noch abzuleiten war, zielten Namen wie Acutox, Durotox, Fungifen, Fungol oder Thompson's Wood Fix auf die Wirksamkeit und den Anwendungsbereich des Produktes. Eindeutig registriert ist die Verbindung unter folgenden Nummern [135]:

CAS-Nr.: 87-86-5	Chemical Abstracts System Number
EG-Nr.: 604-002-00-8	Rechts- und Verwaltungsvorschriften der EG
UN-Nr.: 2020	Kennzeichnungsnummer der Vereinten Nationen
Ecomed-Nr.: P-008-6400	System-Nummer der Ecomed-Gefahrstoff-Datenbank

2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von PCP sind in Tabelle 4 aufgeführt. In Abbildung 11 ist die Struktur der Verbindung dargestellt.

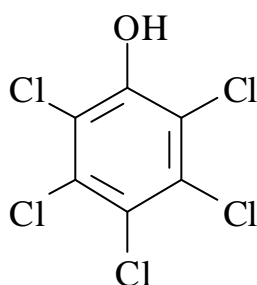


Abbildung 11: Strukturformel PCP.

Das unsubstituierte Phenol ist mit einem pK_s -Wert von 10 nur eine sehr schwache Säure. Die induktiven Effekte der Chlorsubstituenten am Aromaten sorgen für eine Stabilisierung des Phenolations, wodurch die Acidität von PCP gesteigert wird und der von Essigsäure

entspricht [136]. PCP liegt bei einem pH-Wert von 2.7 in wässriger Lösung nur zu 1 % dissoziiert vor. Bei einem pH-Wert natürlicher Gewässer von pH 6.7, erreicht die Dissoziation 99 %. In organischen Lösungsmitteln löst sich PCP gut und unter Zugabe von Basen bilden sich leicht wasserlösliche Salze. Die Hydroxylgruppe von PCP reagiert als starkes Nucleophil. Dadurch können mit Säuren Ester und mit Alkylierungsmitteln, wie Methyljodid oder Diazomethan Ether gebildet werden. Obwohl der hohe Chlorierungsgrad und die damit verbundene Positivierung des aromatischen Ringes die Bildung stabiler Charge-Transfer-Komplexe mit Elektronendonatoren begünstigt, sind die Chlorsubstituenten von PCP unter Normalbedingungen gegenüber nucleophiler Substitution resistent [137].

Tabelle 4: Physikalische und chemische Eigenschaften von PCP.

Eigenschaften	PCP	Quelle
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	266.34	
Schmelzpunkt [°C]	191	[138]
Siedetemperatur (1013 hPa, unter Zers.) [°C]	309 – 310	[134]
Aggregatzustand (25 °C)	fest / monoklin	[134]
Dichte (22 °C) [g cm ⁻³]	1.978	[139]
Dampfdruck [hPa] bei:		
(19 °C)	6.7·10 ⁻⁴	[134]
(20 °C)	5.1·10 ⁻⁵	[134]
(25 °C)	9.3·10 ⁻⁵	[134]
(100 °C)	0.16	[140]
Dissoziationskonstante	4.7	[138]
Dipolmoment [Debye]	2.14	[140]
O/W-Verteilungskoeffizient [log K _{ow}]		
(pH 2)	ca. 5	[134]
(H ₂ O bidest.)	3.69	[134]
(pH 7)	ca. 3	[134]
Wasserdampflichkeit, (100 °C) [mg (100g Wasserdampf) ⁻¹]	167	[134]

Bei der Oxidation von PCP entstehen Pentachlorphenoxyradikale, die dimerisieren können. Die Radikale und ihre Dimere können zu 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (Chloranil) oxidiert werden [137, 141]. Als Festsubstanz ist PCP eine geruchlose und farblose Verbindung. Verunreinigungen in technischem PCP färben die Verbindung häufig grau bis braun [138]. Zu den Verunreinigungen zählen hauptsächlich die Nebenprodukte der Herstellung [134]. Dabei entstehen Tri- und Tetrachlorphenol durch eine unvollständige Chlorierung des Phenols. Oxidationsprozesse führen zu polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (etwa 0.1 Gew.%), wobei die Hepta- und Octachlorisomere bevorzugt gebildet werden. Zu einem Anteil von 3 – 6 Gew.% entstehen polychlorierte Phenoxyphenole, sog. Prädioxine [134]. Bei 310 °C beginnt die Verbindung unter teilweiser Zersetzung zu siedeln. Zersetzungsprodukte sind vorwiegend Hexachlorbenzol, Octachlordibenzodioxin und Tetrachlorkohlenstoff [142]. PCP ist nicht brennbar und in Reinform nicht korrosiv [139]. Aus Verbrennungsuntersuchungen von behandelten Althölzern wurde ermittelt, dass bei Temperaturen um 300 °C als Hauptbestandteil der Pyrolyseprodukte PCP gefunden wird [143, 144]. Die hohe Wasserdampflichkeit der Verbindung ist für eine Zunahme der PCP-Dampfdichte mit steigender Luftfeuchtigkeit verantwortlich [134]. Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Dampfdruckkurve der Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Dampfdruck ist in logarithmischer Form angegeben und bezieht sich auf die Druckeinheit Torr.

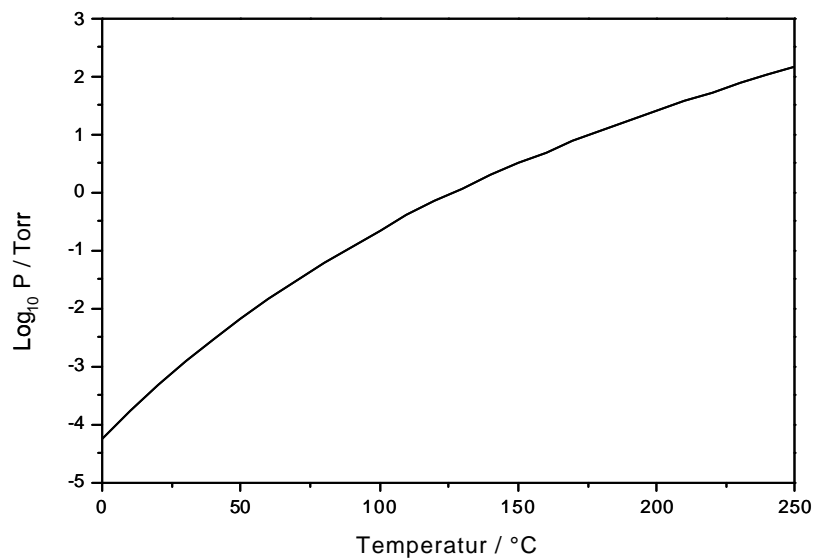


Abbildung 12: Dampfdruckkurve von PCP.

PCP zählt mit einem Dampfdruck von $9.3 \cdot 10^{-5}$ hPa bei Raumtemperatur zu den mittelflüchtigen Verbindungen. Die Dampfdruckgleichung lautet (P in Torr, T in K) [145]:

$$\log_{10} P = -\left(\frac{3321}{T}\right) + 8.3515 \quad (65)$$

2.2. Toxizität

Eine Aufnahme von PCP kann über den Magen-Darm-Trakt, durch Hautkontakt oder inhalativ erfolgen. Eine Aufnahme über die Atemwege ist zehnmal effektiver als eine Zufuhr über den Verdauungstrakt, da die Verbindung direkt ohne Metabolisierung in der Leber in den Organismus eindringen kann [146, 147].

PCP ist ein starkes Zellgift, das als nichtstrukturspezifischer Inhibitor grundlegender metabolischer Prozesse wirkt. Wie alle Chlorphenole fungiert PCP als Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung, da es auf die Mitochondrien und die mikrosomalen Enzymsysteme einwirkt. Es hemmt die Aufnahme von anorganischem Phosphat, die normalerweise mit der Oxidation von Glutamat und Pyruvat verbunden ist. Durch die Unterbrechung der Elektronenübertragung zwischen Flavin und Cytochrom b wird der Elektronenfluss zum Sauerstoff unterbrochen. Somit greift PCP in den Prozess der zellulären Energieversorgung ein und verhindert ein Speichern der auf zellulärer Ebene gebildeten Energie [148].

Beim Menschen wird PCP in der Leber metabolisiert. Der Abbau von PCP erfolgt dabei überwiegend durch Konjugation sowie hydrolytische und reduktive Dechlorierung. Oxidation zu Tetrachlorhydrochinon und Methylierung zu Pentachloranisol sind weitere mögliche Metabolisierungswege. Die Ausscheidung von PCP erfolgt überwiegend als freies PCP und als PCP-Glucuronid [149]. Die ubiquitäre Verteilung von PCP führt zu einer Grundkonzentration von $10 - 80 \mu\text{g L}^{-1}$ im Urin von nicht exponierten Personen [150]. Die Gefahrstoffverordnung gibt für PCP eine tödliche orale Dosis LD_{50} von 27 mg kg^{-1} an. Im Tierversuch mit Ratten wurde eine LD_{50} von $30 - 80 \text{ mg kg}^{-1}$ bei oraler und von 11.7 mg kg^{-1} bei inhalativer Aufnahme festgestellt [151].

In hohen Dosen verursacht PCP beim Menschen allgemeine Vergiftungserscheinungen, wobei auch Tod durch Herzversagen oder Atemlähmung eintreten kann. Chronische Belastungen wirken sich im Allgemeinen auf Leber, Nieren, Blut und vegetatives Nervensystem aus [152]. PCP steht ferner im Verdacht, Anämie, Knochenmarkschwund und Leukämie zu verursachen. Eine mutagene Wirkung wurde bei pflanzlichen Zellen nachgewiesen [153]. Die Teratogenität

und die Embryotoxizität wurden im Tierversuch ebenso eindeutig nachgewiesen [154], wie die Kanzerogenität [155 – 157]. Im menschlichen Organismus kann der entstehende PCP-Metabolit Tetrachlorhydrochinon einen mutagenen Effekt auslösen.

In zahlreichen epidemiologischen Untersuchungen wurde ein erhöhtes Krebsaufkommen bei Menschen durch Exposition mit PCP festgestellt. Jedoch lässt sich nicht abschätzen, ob die kanzerogenen Effekte von PCP selbst oder durch die gleichzeitige Exposition mit Phenoxysäuren und Chlorphenolen verursacht werden [139, 149].

2.3. Rechtliche Grundlagen und Grenzwerte

In den 80er Jahren wurde für PCP eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von 0.5 mg m^{-3} Luft entsprechend 0.05 mL m^{-3} (ppm) festgelegt. Die nach der VDI-Richtlinie 2301 daraus abgeleitete maximale Immissionskonzentration (MIK-Wert) beträgt $25 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (BUA, 1986). In der MAK- und BAT-Liste von 1995 der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird PCP kein MAK-Wert zugeordnet, da die Verwendung der Verbindung verboten wurde und sie in die Kategorie MAK III A2 eingestuft ist [158]. Bereits 1989 wurde in der PCP-Verbotsverordnung (PCPVV) sowohl die Herstellung als auch die Verwendung der Chemikalie verboten. PCP-haltige Produkte durften nur noch mit einem Gehalt von weniger als 0.5 % vertrieben werden. Die PCPVV wurde 1994 von der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) abgelöst, nach welcher die Herstellung von PCP und PCP-Salzen sowie der Vertrieb von Produkten mit einem Gehalt von mehr als 0.01 Gew.% verboten ist [159].

2.4. Analyseverfahren

2.4.1. Klassische Analysenmethoden

Die heute verbreitetste Methode zum Nachweis von PCP ist die Gaschromatographie, mit der eine Trennung des PCPs von strukturverwandten Verbindungen möglich ist. Zur Detektion bieten sich bei PCP halogensensitive Elektroneneinfang-Detektoren (ECD), Flammenionisationsdetektoren (FID) sowie massenselektive Detektoren (MS) [160] oder FTIR [161] an. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Probenvolumina und Probenaufbereitung in der Größenordnung von $0.05 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ in Luft und etwa $0.01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ in Wasser [162]. Die Detektion von PCP aus Innenraumluftproben ist nach der VDI-Richtlinie 4301, Blatt 2, mit Hilfe von GC/MS [163] und nach VDI-Richtlinie 4301, Blatt 3, mittels GC/ECD [164] festgelegt.

Zur Extraktion von PCP aus Umweltproben ist eine Vielzahl von Trennungs- und Analysemethoden entwickelt worden [165 – 171]. Abhängig von der Probenmatrix erfolgt die Extraktion flüssig/flüssig oder flüssig/fest unter Verwendung organischer Lösungsmittel. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingeengt. Vor der quantitativen Bestimmung wird die Hydroxylgruppe des PCP derivatisiert. In manchen Arbeiten werden Umweltproben durch Supercritical-fluid-extraction (SFE) extrahiert. Im Gegensatz zu den konventionellen Extraktionsverfahren mit Soxhlet-Extraktoren o.ä. sind SFE-Verfahren weniger lösungsmittelintensiv und bieten darüber hinaus die Möglichkeit einer automatisierten Derivatisierung des PCPs [172 – 175].

Für die Untersuchung von Einzelhölzern sind verschiedene Probenahme- und Analyseverfahren entwickelt worden [176 – 178]. Die Probenahmeverfahren unterscheiden sich aufgrund ihrer Prüfkriterien, wie z.B. Eindringtiefe oder Kontaminationsgrad. Zur Bestimmung der Eindringtiefe und der Verteilung eines Schutzmittels im Holz werden Einzelproben untersucht, die durch Dünnschnitte, Querschnittproben oder Bohrkerne gewonnen werden. Eine Bestimmung der Art und der Höhe der Schutzmittelbelastung wird durch eine statistische Mehrfachbeobachtung des Prüflings durchgeführt. Die Bestimmung kann anhand von Oberflächenproben, Querschnittproben oder Bohrproben erfolgen. Dabei wird aus dem zu beprobenden Holzstück mit Hilfe eines Messers oder eines Bohrers Material entnommen und nach einem Extraktionsverfahren analysiert.

Trotz zahlreicher Untersuchungen [179 – 182] ist es jedoch bisher nicht gelungen, eine Probenahmestrategie für große Mengen geschredderter Gebrauchthölzer zu entwickeln, die praktikabel, standardisiert und validiert ist [183]. Die derzeit häufigste Methode ist das sog. Aufkegeln einer Gemischholzprobe mit anschließender Extraktion und Analyse. Dabei werden aus einer Altholzcharge an verschiedenen Stellen Probenstücke entnommen und grob zerkleinert. Das so gewonnene Bruchholz wird zu einem Kegel aufgehäuft. Dabei wird das hinzukommende Probenmaterial derart auf die Kegelspitze zugegeben, dass das Material nach allen Seiten des Kegels gleichmäßig abrollt. Mit Hilfe eines Teilungskreuzes wird der Kegel geviertelt, wobei zwei gegenüberliegende Viertel verworfen werden. Die verbleibenden zwei Viertel werden zu einer Probe vereinigt. Das Aufteilen der Probe erfolgt solange, bis eine Probenmenge von ca. 500 g übrig ist. Diese Probe wird auf eine Korngröße von etwa 4mm zerkleinert und halbiert. Das verbleibende Probenmaterial wird auf eine Korngröße von 1 mm zermahlen. Von diesem Material werden 100 g zur chemischen Untersuchung verwendet.

2.4.2. Schnellerkennungsmethoden

Um den Schadstoffgehalt von Altholz möglichst schnell festzustellen und damit eine Einteilung nach dem Schadstoffgehalt ermöglichen zu können, sind geeignete Schnellanalyseverfahren erforderlich. Im Zuge einer Eigenkontrolle der Altholzverwerter soll mit diesen Techniken eine schnelle Bewertung der Art und Höhe der Altholzbelastung vor Ort durchgeführt werden. Dadurch ist eine zuverlässige Sortierung des Altholzes in entsprechende Altholzchargen möglich [184 – 186].

Die verwendeten Schnellanalyseverfahren sollen selektiv und sensitiv sein. Eine Probenvorbereitung soll möglichst nicht erforderlich sein. Die Messgeräte sollten möglichst einfach und kostengünstig zu betreiben sein und über ein ausreichendes Maß an Mobilität verfügen. Der derzeitige Stand der Technik enthält verschiedene Ansätze zur technischen Realisierung von Schnellerkennungsverfahren. Im Rahmen einer Studie über die Praxistauglichkeit von Schnellanalyseverfahren durch das Land Baden Württemberg [187] wurden verschiedene Analyseverfahren getestet. Zu den untersuchten Analysetechniken zählten Farbreaktionen, Röntgenfluoreszenz-Analyse, Pyrolyse-Gaschromatographie, Ionen-Mobilitäts-Spektroskopie [188], Infrarotspektroskopie, Immunoassays, Künstliche Nase, Laserplasmaspektroskopie und Laserfluoreszenz [189]. Obwohl die aufgeführten Techniken als weitgehend einsatztauglich befunden wurden, ist der routinemäßige Einsatz dieser Techniken und Geräte bislang ungenutzt. Mögliche Gründe hierfür liegen in der teilweise erforderlichen Probenaufbereitung oder in den Betriebskosten, die einen Einsatz der Messgeräte in mittelgroßen Betrieben meist unrentabel macht.

Mit dem Ansatz eines Schnellanalysesystems, basierend auf der photoakustischen Spektroskopie, sollte ein Messgerät realisiert werden, das ein kostengünstiges Verfahren darstellt und mit dessen Hilfe die Beprobung von Althölzern ohne Probenvorbereitung möglich ist.

3. Entwicklung des PCP-Sensors

3.1. Laboraufbau und Messprinzip des PCP-Sensors

Abbildung 13 zeigt den Laboraufbau des hier neuentwickelten Messsystems zur Bestimmung von PCP in Altholz. Das Messsystem besteht aus verschiedenen Einzelkomponenten, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden sollen.

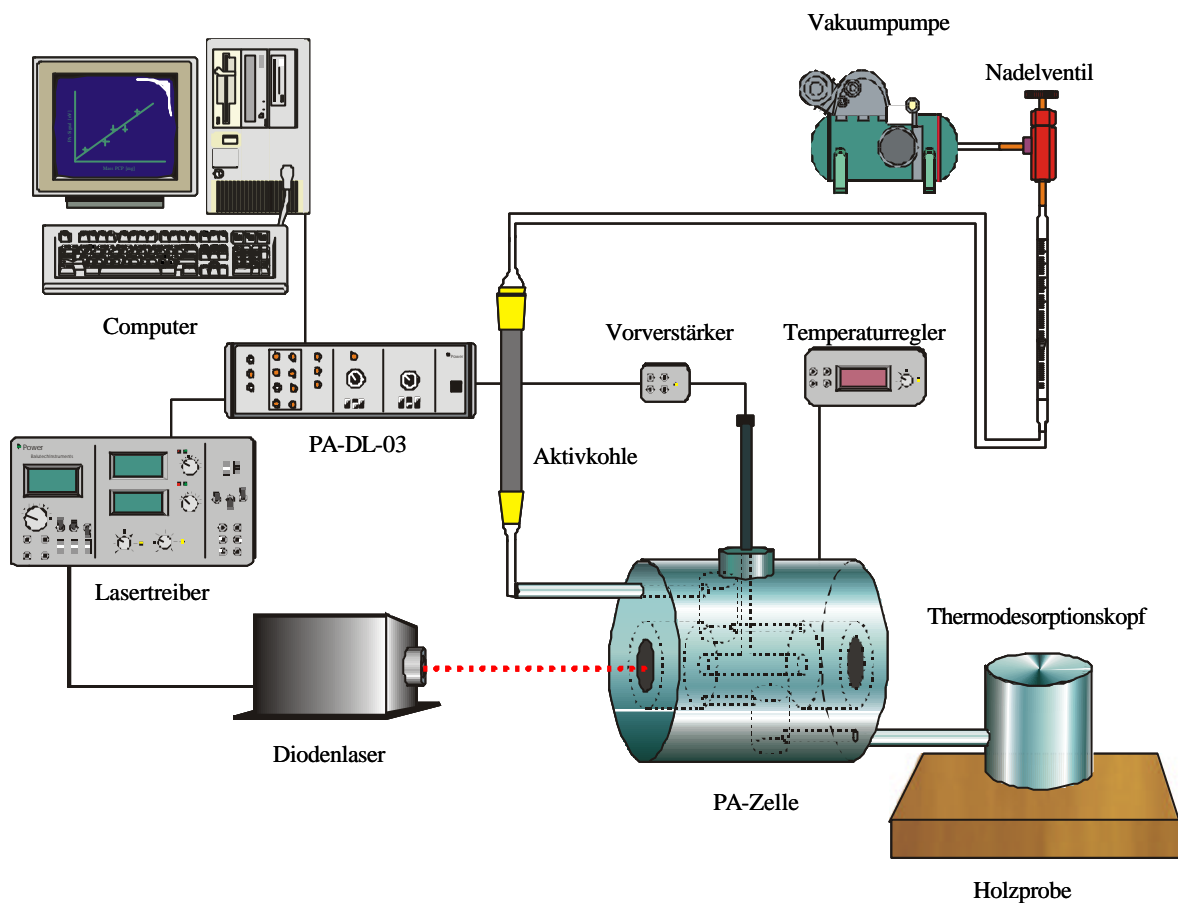


Abbildung 13: Experimenteller Aufbau des Laborprototyps zur Oberflächen-desorption von PCP.

Der Thermodesorptionskopf dient als Probenahmeeinheit, die photoakustische Messzelle als Detektor. Als Anregungsquelle wird ein Diodenlaser mit externem Resonator verwendet. Die Messelektronik besteht aus dem Vorverstärker und dem DSP-Regelungssystem (PA-DL-03). Die Steuerung der Messung läuft über einen Standard-Computer unter Verwendung eines in PASCAL geschriebenen Programms. Der Gasfluss wird mit Hilfe einer Rotationspumpe (Typ: Aero Mat, KNF Neuberger, Freiburg) erzeugt. Er wird über ein Nadelventil und einen Flussmesser (Typ: Rota L 2.5/100, Fa. Yokogawa, Wehr) geregelt.

3.1.1. Die Probenahmeinheit

Die Entwicklung des Probenahmekopfes erfolgte unter folgenden Gesichtspunkten:

1. PCP soll direkt von Holzoberflächen gemessen werden.
2. Der Analyt soll in die Gasphase übergeführt werden.
3. Die Probenahme soll ohne Kontamination der Apparatur möglich sein.

Mit Hilfe eines Thermodesorptionsverfahrens können diese Kriterien erfüllt werden. Durch Bestrahlen mit einer Heizlampe erfolgt eine Oberflächenerwärmung der Probe. Die Erwärmung führt zu einer Erhöhung des Dampfdrucks des Analyten. Um eine möglichst hohe Analytkonzentration in der Gasphase zu erreichen, muss die Erwärmung der Holzoberfläche rasch erfolgen. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde ein Probenahmekopf mit eingebauter Heizlampe entwickelt [190]. Die geometrischen Proportionen des Thermodesorptionskopfes sind in Abbildung 14 dargestellt.

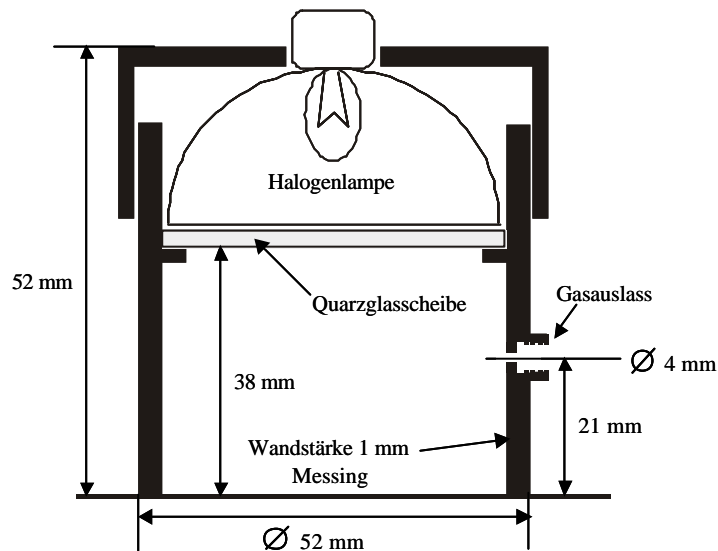


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Thermodesorptionskopfes.

Die Abmessungen des Probenahmekopfes wurden auf die Maße der Halogenlampe abgestimmt. Die Halogenlampe (Typ: HLX 64635, OSRAM, München) hat bei 15 V Betriebsspannung eine maximale Leistung von 150 W. Der Reflektor der Halogenlampe ist goldbeschichtet. Dadurch wird der gesamte IR-Anteil der emittierten Strahlung reflektiert. Der Reflektor hat einen Außendurchmesser von 50 mm und fokussiert die Strahlung auf einen Brennpunkt, der 19 mm vor der Lampe liegt. Durch eine Quarzglasscheibe im Desorptionskopf wird die Halogenlampe von der Desorptionskammer im unteren Teil getrennt. Die Höhe der Desorptionskammer entspricht der doppelten Brennweite der Halogenlampe. Damit wird eine gleichmäßige Beleuchtung der Probenoberfläche erreicht. Die Höhe der Auslassöffnung wurde so gewählt, dass ein gleichmäßiges Absaugen der

desorbierten Bestandteile möglich ist und dabei gleichzeitig Ablagerungen auf der Quarzglasscheibe vermieden werden können. Über eine Swagelok-Verschraubung (1/4-Zoll) kann der Desorptionskopf mit der PA-Zelle verbunden werden. Als Verbindungsstück dient ein Stahlrohr mit 6 mm Außendurchmesser. Ein Kondensieren des Analyten auf der Oberfläche des Probenahmekopfes und innerhalb des Verbindungsrohres wird durch Beheizen beider Bauteile vermieden. Zu diesem Zweck sind beide Bauteile mit einem elektrischen Heizband umschlossen. Die Temperatur beider Bauteile wird mit einem Thermoelement (K-Typ) gemessen und über einen Spannungswandler (Typ: WS 013, Fa. Gerstel, Mülheim a.d. Ruhr) geregelt.

3.1.2. Aufbau und Funktion der PA-Zelle

Ziel war es, eine Resonanzzelle mit möglichst hoher Sensitivität zu konstruieren, die zudem im Durchflussprinzip betrieben werden kann. Resonanzzellen mit einem sog. Orgelpfeifenaufbau zählen derzeit zu den nachweisstärksten Aufbauten und eignen sich darüber hinaus für einen Betrieb mit konstantem Durchfluss [96]. Dieser Zellentyp verfügt über einen minimal messbaren optischen Absorptionskoeffizienten von 10^{-10} cm^{-1} bei 1 W Laserleistung [191].

Um den Dampfdruck der Analyten ausreichend hoch zu halten, war es notwendig eine beheizbare PA-Zelle zu konstruieren. Die Betriebstemperatur der Zelle sollte über 200°C betragen und während der Messung konstant bleiben. Die Fenster der Zelle müssen möglichst effektiv zu erwärmen sein, um ihre Temperatur der Zelltemperatur anzupassen. Andernfalls können die Analyten an den Fenstern auskondensieren und so zu Störungen der Messung führen. Ein Verlust des Analyten in der Gasphase würde einerseits geringere Signalintensitäten bedeuten. Darüber hinaus würden die Fenster der Zelle verunreinigt. Eine Folge wäre eine Verminderung der Laserintensität sowie zusätzliche Interferenzen der Messung durch Erhöhung des Untergrundrauschens. Das Analysegas muss vor Erreichen des Resonators auf die Betriebstemperatur der Zelle aufgeheizt werden. Dies erfordert eine längere Aufheizstrecke für das Gas. Die Zelle muss im Durchflussprinzip betrieben werden können. Ein Ansteigen des akustischen Hintergrundrauschen sollte dabei jedoch vermieden werden. Die maximale Betriebstemperatur der Mikrofone liegt bei 50°C . Bei einem Betrieb der Zelle über 200°C müssen die Mikrofone räumlich getrennt werden, um ihre Funktion zu gewährleisten. In Abbildung 15 ist der Aufbau der PA-Zelle in der Resonatorebene und in der Mikrofonebene dargestellt. Die beiden Ebenen sind Querschnitte entlang der Längsachse der Zelle, die jeweils 90° zueinander stehen.

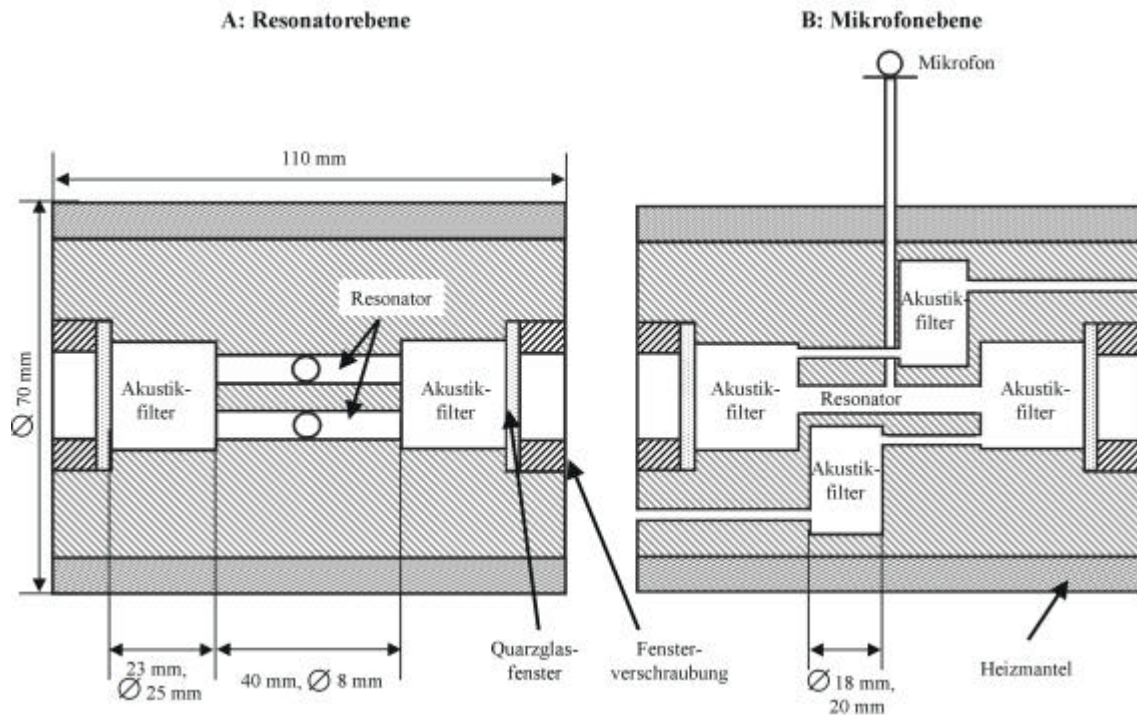


Abbildung 15: Querschnitt durch die PA-Zelle.

Um ein gleichmäßiges Aufheizen der Zelle zu ermöglichen, ist sie mit einem Heizmantel umhüllt. Die Quarzfenster sind in das Innere des Zellkörpers integriert, um sie möglichst effektiv auf Zelltemperatur zu erwärmen. Im Zentrum des Zellkörpers befinden sich zwei parallel angeordnete longitudinale Resonatoren. Ein Resonator wird von dem Laser durchstrahlt, wodurch der Analyt angeregt und das akustische Messsignal erzeugt wird. Im zweiten Resonator wird der akustische Hintergrund gemessen, der durch Fließgeräusche und Außenlärm verursacht wird. Auf diese Weise kann der akustische Hintergrund vom Messsignal abgezogen werden, was einen differentiellen Betrieb der PA-Zelle ermöglicht. Die Differenzbildung beider Signale erfolgt hardwaregesteuert mit einem differentiellen Vorverstärker (Typ: SR 560, Stanford Research, US). Somit wird keine zusätzliche Rechnerkapazität benötigt. An den Enden der Resonatoren und in Richtung Gaseinlass und Gasauslass der Zelle befinden sich akustische Filter, die ein Eindringen von Außenlärm in die Zelle verringern [192]. Die Temperatur der Zelle wird an der Oberfläche über ein Thermoelement (Ni/CrNi) gemessen und mit einem Temperaturregelsystem (Typ: E5CK, Fa. Omron, Hilden) auf ± 1 °C konstant gehalten. Die Mikrofone (Typ: EK 3029, Knowles, GB) sind über 1/8-Zoll-Stahlrohre mit den Resonatoren verbunden. Zur Befestigung wurden die Mikrofone mit einem Epoxidmantel überzogen. Der Epoxidmantel umschließt die Verbindung von Mikrophon und Rohrende vollständig. Dadurch wird die Verbindung gasdicht

verschlossen und ein Eindringen von Außenlärm bzw. ein Druckverlust der erzeugten Schallwellen wird verhindert.

3.1.3. Die Messelektronik

Zur Steuerung der Messungen wurde eine Messelektronik entwickelt, die als „PA-DL-03“ bezeichnet wird. Es enthält u.a. einen 8-Kanal-16-Bit-Analog/Digital-Wandler, dessen maximale Messfrequenz 120 kHz beträgt. Der A/D-Wandler ist mit einem Signal-Verstärker ausgestattet, der eine Verstärkung auf das 1-, 10- und 100-fache des Eingangssignals ermöglicht. Diese Eingänge werden für die Aufnahme der Mikrofonsignale der PA-Zelle verwendet. Das Messsystem enthält ferner einen 4-Kanal-14-Bit-D/A-Wandler. Von diesem D/A-Wandler kann ein Kanal als Funktionsgenerator verwendet werden. Die Ausgangssignale können unabhängig von der Datenaufzeichnung verwendet werden. Die Rauschunterdrückung hängt von der Länge der einzelnen Messintervalle und von der Anzahl der gemittelten Messintervalle ab. Für die Signalaufzeichnung wurden während der photoakustischen Versuche 230 Messintervalle aus jeweils 1024 Einzelmessungen zu einem Datenpunkt vereinigt. Diese Signalbearbeitung entspricht bei einem konventionellen Lock-in-Verstärker einer Zeitkonstante von etwa 4 s. Das PA-DL-03-System ist ein Mess- und Regelsystem, das über einen Computer angesteuert werden kann. Die Messprogramme wurden in der Programmiersprache PASCAL geschrieben.

3.1.4. Die Laserdiode

Um einen sensitiven und selektiven Nachweis von PCP zu ermöglichen, benötigt man eine Lichtquelle mit schmalbandiger Emissionswellenlänge und hoher Energiedichte. Ein kompakter Aufbau und ein temperaturunabhängiger Betrieb sind zudem von Vorteil. Ein Diodenlaser erfüllt diese Voraussetzungen, da seine Emissionswellenlänge über die Temperatur oder den Injektionsstrom in einem kleinen Wellenlängenbereich durchgestimmt werden kann. Für die Auswahl einer geeigneten Laserdiode musste der genaue Absorptionsbereich von PCP ermittelt werden. Abbildung 16 zeigt das Transmissionsspektrum von PCP in der Gasphase in einem Bereich von $3800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ [193]. In drei spektralen Bereichen sind intensive Absorptionsbanden zu erkennen. Die Absorptionsbanden um 800 cm^{-1} werden hauptsächlich von C-Cl-Valenzschwingungen verursacht. Im Bereich von $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ liegen Ringschwingungen des Aromaten und Kombinationen der Ringschwingungen mit Deformationsschwingungen der Hydroxylgruppe vor [97]. Die Valenzschwingung der phenolischen Hydroxylgruppe führt zu einer intensiven Absorptionsbande bei etwa 3600 cm^{-1} [194].

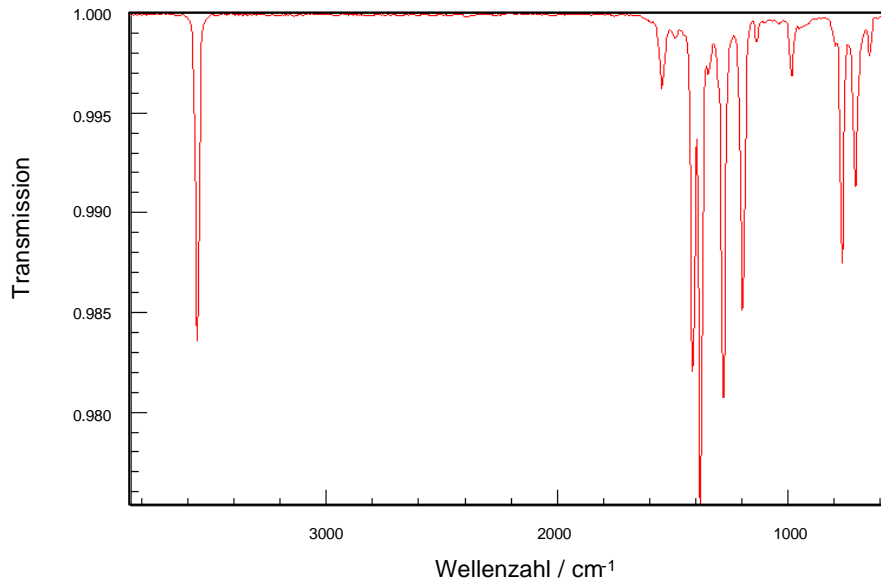


Abbildung 16: Transmissionsspektrum von PCP in der Gasphase im Mittleren IR [193].

Da Laserdioden im Wellenlängenbereich des Fernen und Mittleren Infrarotbereichs nur beschränkt verfügbar sind, ist eine Betrachtung der Molekülschwingungen von PCP im Nahen Infrarot erforderlich. In einigen Veröffentlichungen werden die Obertöne der Molekülschwingungen im Nahen Infrarotbereich beschrieben. Die Oberschwingung der OH-Valenzschwingung bei etwa 6870 cm^{-1} weist einen hohen Extinktionskoeffizienten von $2640\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ auf [195, 196]. Bei den beschriebenen Messungen handelt es sich jedoch ausschließlich um Aufnahmen in fester oder flüssiger Phase. Gasphasenspektren von PCP sind in der Literatur nur im Mittleren Infrarotbereich beschrieben. Da der Aggregatzustand des Analyten zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden um mehrere Wellenzahlen führen kann, war es zweckmäßig ein Gasphasenspektrum von PCP aufzunehmen. Die Bestimmung des Absorptionsspektrums im NIR-Bereich erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer (Typ: Vektor 22, Fa. Bruker). Das Spektrum wurde in einer Gasküvette mit 10 cm optischer Länge aufgenommen. Um eine Erhöhung der Konzentration in der Gasphase zu erzielen, wurde die Küvette gasdicht verschlossen und auf eine Temperatur von 220 °C geheizt. Das aufgezeichnete Absorptionsspektrum ist in Abbildung 17 dargestellt.

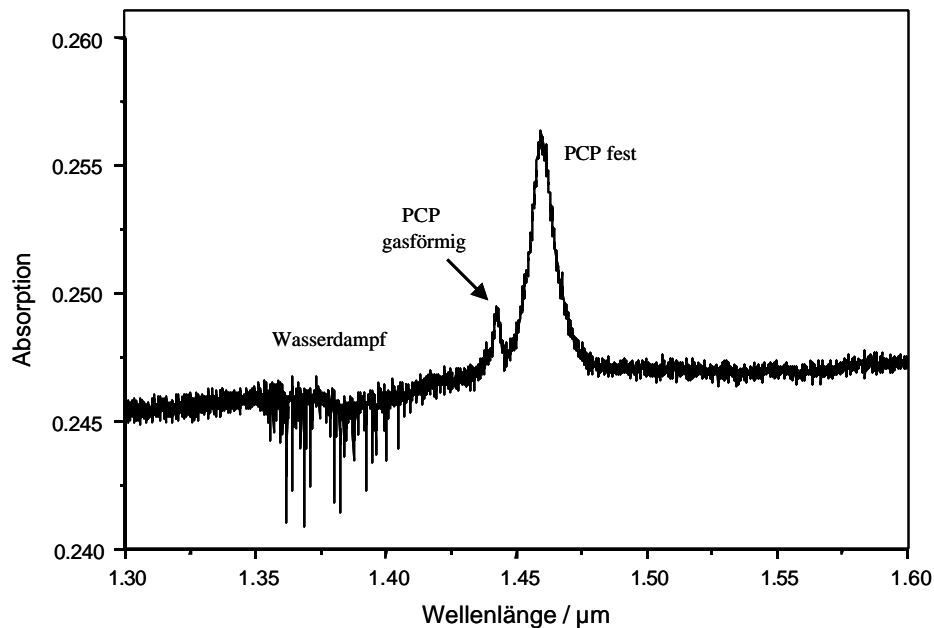


Abbildung 17: NIR-Absorptionsspektrum von PCP in der Gasphase (FTIR).

Man kann eine schwache Absorptionsbande bei etwa $1.43 \mu\text{m}$ ($= 6993.0 \text{ cm}^{-1}$) und eine intensive bei $1.47 \mu\text{m}$ ($= 6802.7 \text{ cm}^{-1}$) erkennen. In beiden Fällen handelt es sich um die erste Oberschwingung der O–H-Valenzschwingung. Im Laufe weiterer Untersuchungen stellte sich heraus, dass die größere Absorptionsbande durch kondensiertes PCP auf den Quarzfenstern der Gasküvette verursacht wird. Die Absorptionsbande bei 6993 cm^{-1} stammt von PCP in der Gasphase. Bei den breiten Signalbanden unterhalb von $1.40 \mu\text{m}$ handelt es sich um Absorptionsbanden von Wasserdampf. Die Absorptionslinien des Analyten sind deutlich von den Absorptionslinien der Wassermoleküle entfernt. Die Verfügbarkeit einer Laserdiode in diesem Wellenlängenbereich sowie der erkennbare Abstand der Wasserdampflinien vom Analytsignal waren die Gründe für eine Verwendung dieser Schwingungsbande.

Für die Anregung von PCP wurde eine Laserdiode (Typ: SAL-1550-5, Fa. Sacher, Marburg) mit einem externen Resonator ausgewählt. Er ermöglicht ein kontinuierliches Durchstimmen der Anregungsfrequenz in einem Bereich von 1.43 bis $1.47 \mu\text{m}$. Die Wellenlänge kann über eine Mikrometerschraube grob eingestellt werden. Eine Feineinstellung der Wellenlänge erfolgt elektronisch über ein Piezoelement. Der Laserstrahl kann bis zu einer Frequenz von 5 kHz amplitudenmoduliert werden. Seine Emissionsleistung beträgt im nicht modulierten Betrieb etwa 5 mW . Die Laserdiode wird über ein Peltier-Element gekühlt. Der Injektionsstrom und die Temperatur der Laserdiode werden über einen Lasertreiber (Typ: LVE 200, Fa. Sacher, Marburg) geregelt.

3.2. Charakterisierung der PA-Zelle

In der Literatur sind einige Anwendungen der photoakustischen Spektroskopie bei sehr unterschiedlichen Temperaturen aufgeführt. So sind Messungen bei Tieftemperatur von 1 – 2 K [197] bis in den Hochtemperaturbereich bis 1050 K beschrieben [47, 198, 199]. Verschiedene akustische Verluste und Änderungen der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur machen eine Untersuchung der Zellkonstanten bei den entsprechenden Betriebstemperaturen einer PA-Zelle notwendig [200].

3.2.1. Resonanzfrequenz und Gütefaktor der PCP-Zelle

Das Resonanzprofil der PA-Zelle wurde bei Raumtemperatur in einem Bereich von 3500 – 4500 Hz aufgezeichnet. Aufgrund der Verbreiterung des Resonanzprofils bei 220 °C wurde die Modulationsfrequenz in einem Bereich von 4500 – 5500 Hz variiert. Abbildung 18 zeigt den Verlauf des PA-Signals in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz bei Raumtemperatur (links) und bei 220 °C (rechts).

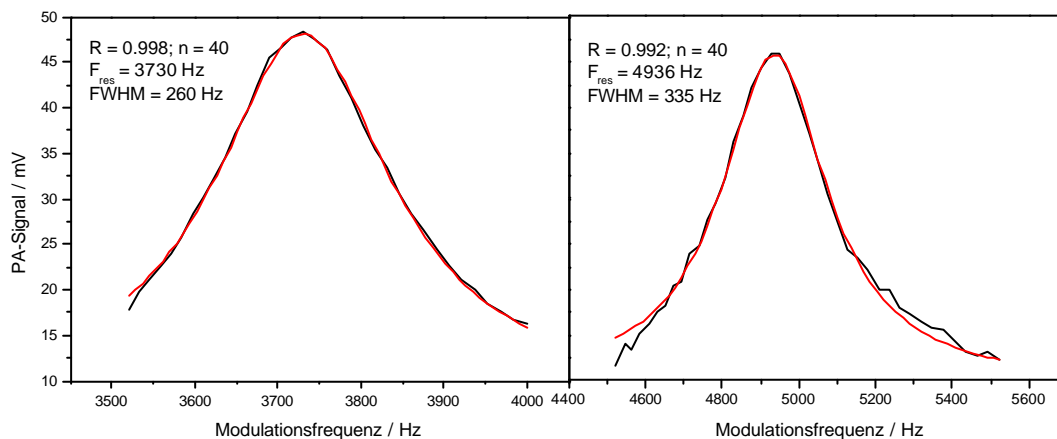


Abbildung 18: Resonanzprofil der PA-Zelle bei Raumtemperatur (links) und 220 °C (rechts).

Bei Raumtemperatur beträgt die Eigenfrequenz des Resonators 3730 Hz. Die Halbwertsbreite des Profils beträgt 260 Hz. Der Qualitätsfaktor der Zelle berechnet sich damit auf einen Wert von $Q = 14$. Das Resonanzprofil bei einer Betriebstemperatur von 220 °C zeigt, dass die Resonanzfrequenz auf 4936 Hz angestiegen ist. Aufgrund der Verbreiterung des Resonanzprofils berechnet sich die Halbwertsbreite auf 346.9 Hz. Somit bleibt der Qualitätsfaktor auf dem Wert von $Q = 14$.

3.2.2. Einflussfaktoren auf die Resonanzfrequenz

3.2.2.1. Luftfeuchtigkeit

Holz ist ein natürlicher Rohstoff, der eine Vielzahl von chemischen Verbindungen beinhaltet. Bei einer Erwärmung der Holzoberfläche während eines Desorptionsvorgangs werden aus der Probe leicht und mittelflüchtige Matrixbestandteile in die Gasphase überführt. Die Änderung der Gaszusammensetzung kann zu einer Änderung der Schallgeschwindigkeit führen, die eine Verschiebung der Resonanzfrequenz bewirkt. Durch den hohen Feuchtigkeitsgehalt von Holz ist mit einem Anstieg der Luftfeuchtigkeit ist Testgas zu rechnen. Um einen Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die Resonanzfrequenz untersuchen zu können, wurde das Resonanzprofil der Zelle bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten bestimmt. In Abbildung 19 ist die Resonanzfrequenz bei unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen dargestellt.

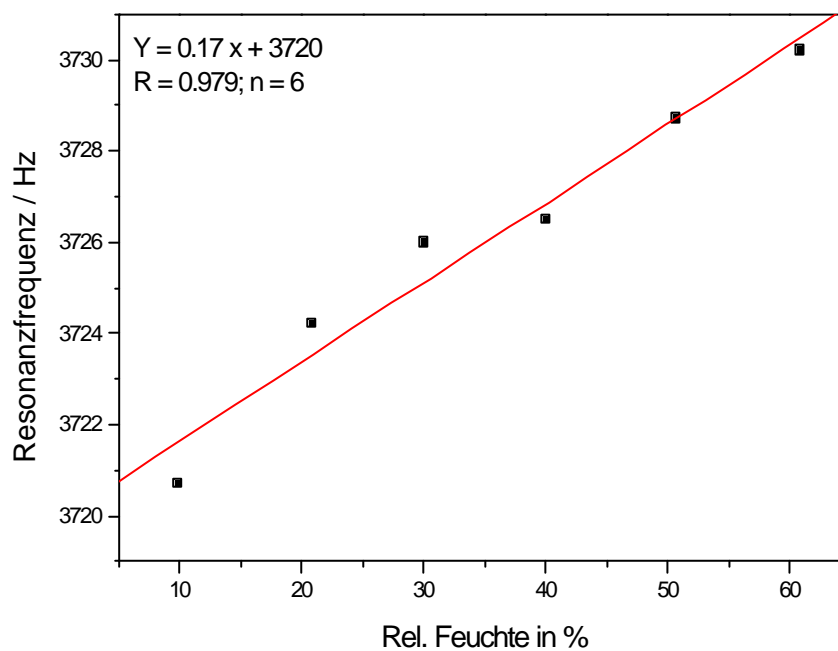


Abbildung 19: Eigenfrequenz des Resonators in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchtigkeit.

Eine Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit von 10 % auf 60 % bei 23 °C führt zu einem Anstieg der Resonanzfrequenz um etwa 10 Hz. Ein Vergleich mit Abbildung 18 zeigt, dass eine Änderung der Resonanzfrequenz um diesen Betrag eine Signaländerung von weniger als 2 % zur Folge hat. Dadurch kann sichergestellt werden, dass eine Verschiebung der Resonanzfrequenz durch einen Anstieg von Wasserdampf keine wesentlichen Auswirkungen auf die Höhe des Messsignals hat.

3.2.2.2. Temperatur

Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Gastemperatur ist durch Gleichung (50) gegeben. Die daraus resultierende Verschiebung der Resonanzfrequenz mit der Temperatur kann durch Einsetzen der Gleichung (50) in Gleichung (49) berechnet werden. Eine Temperaturerhöhung von 23 ° auf 220 ° führt demzufolge zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz um den Faktor 1.29. In Abbildung 20 ist die Resonanzfrequenz der PA-Zelle bei verschiedenen Betriebstemperaturen dargestellt.

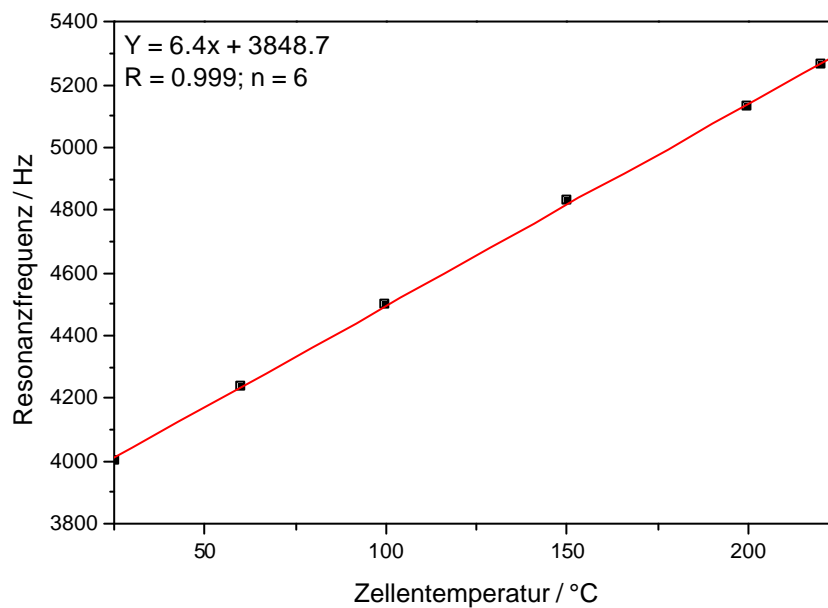


Abbildung 20: Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Zelltemperatur.

Anhand des Regressionskoeffizienten der Geraden wird deutlich, dass die Resonanzfrequenz linear mit der Temperatur ansteigt. Der Steigungsfaktor der Regressionsgeraden von $6.4 \text{ Hz } ^\circ\text{C}^{-1}$ zeigt ferner, dass die Gastemperatur die Resonanzfrequenz deutlicher verändert, als dies durch die veränderte Luftfeuchtigkeit (vgl. Abbildung 19) hervorgerufen wurde. Die genaue Einhaltung der Messzelltemperatur ist daher von entscheidendem Belang für die Durchführung von empfindlichen und reproduzierbaren Messungen.

Das Testgas hat bei allen Messungen vor Eintritt in die Messzelle eine Temperatur von 23 °C. Die Linearität zwischen Zelltemperatur und Resonanzfrequenz verdeutlicht eine effektive Erwärmung des Testgases vom Gaseinlass bis zum Resonator. Würde das Gas bis zum Erreichen des Resonators nicht vollständig auf die Temperatur der Messzelle aufgeheizt werden, wäre es zu erwarten, dass sich der Anstieg der Resonanzfrequenz bei höheren Zelltemperaturen nicht mehr linear verhält. Ein eindeutiger Beweis für das effektive

Aufwärmen des Gases ist die Übereinstimmung der experimentell bestimmten Änderung der Resonanzfrequenz mit dem rechnerischen Erwartungswert von 4000 auf 5200 Hz.

3.2.2.3. Flussrate und akustischer Hintergrund

Die akustische Erfassung der Signale führt zu einem Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf das akustische Hintergrundsignal. Bei hohen Flussraten verursachen Unebenheiten der Zelle Veränderungen des Fließverhaltens des Gasstroms. Anstelle eines laminaren Fließverhaltens kann es zur Bildung turbulenter Verwirbelungen kommen. Diese erzeugen am Mikrofon Druckänderungen, die zu einer Erhöhung des akustischen Rauschens führen. Um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Testgases auf die Messungen untersuchen zu können, wurde das Hintergrundsignal bei Flussraten von 0 bis 1.8 L min^{-1} über jeweils 300 s aufgezeichnet. In Abbildung 21 sind die gemittelten PA-Signale gegen die entsprechenden Flussraten dargestellt.

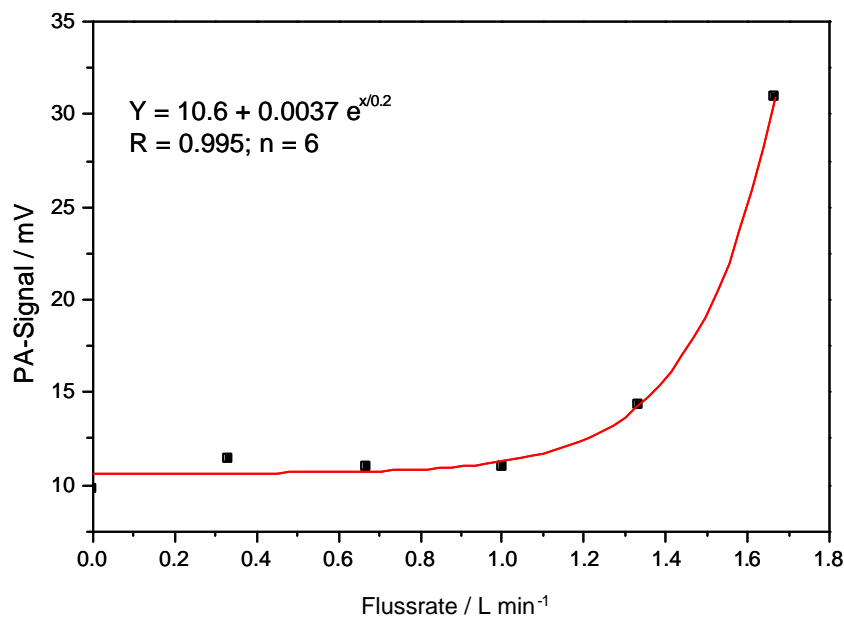


Abbildung 21: Akustisches Hintergrundsignal in Abhängigkeit von der Flussraten.

Bis zu einer Flussrate von etwa 1.1 L min^{-1} bleibt das PA-Signal auf einem konstanten Niveau bei etwa 10 mV. Nach Überschreiten dieser Flussrate steigt das Hintergrundsignal stark an.

Mit zunehmender Fließgeschwindigkeit des Gases nimmt die Aufenthaltsdauer des Analyten im Messgerät ab. Dadurch werden Wechselwirkungen der Analyten mit der Zelloberfläche minimiert. Dies bedeutet, dass eine hohe Flussrate die Verschmutzung der Zelle reduziert. Darüber hinaus wird die Dauer einer Messung verkürzt. Kürzere Probenahmezeiten

ermöglichen einen höheren Probendurchsatz, wodurch wird die Effizienz, d.h. der Kosten/Nutzen-Faktor eines Messgeräts gesteigert. Die PA-Zelle kann im Standardbetrieb mit einem Fluss von 1 L min^{-1} betrieben werden.

3.2.3. Bestimmung der Zellkonstante

Für die Bestimmung der Zellkonstante wurden Absorptionsspektren von Wasserdampf mit unterschiedlichen Konzentrationen in einem Wellenlängenbereich von 6923 cm^{-1} bis 6927 cm^{-1} aufgenommen. Die relative Luftfeuchtigkeit des Testgases wurde bei 23 °C bestimmt. In Abbildung 22 sind die Absorptionsspektren bei 23 °C (links) und 220 °C Zelltemperatur abgebildet.

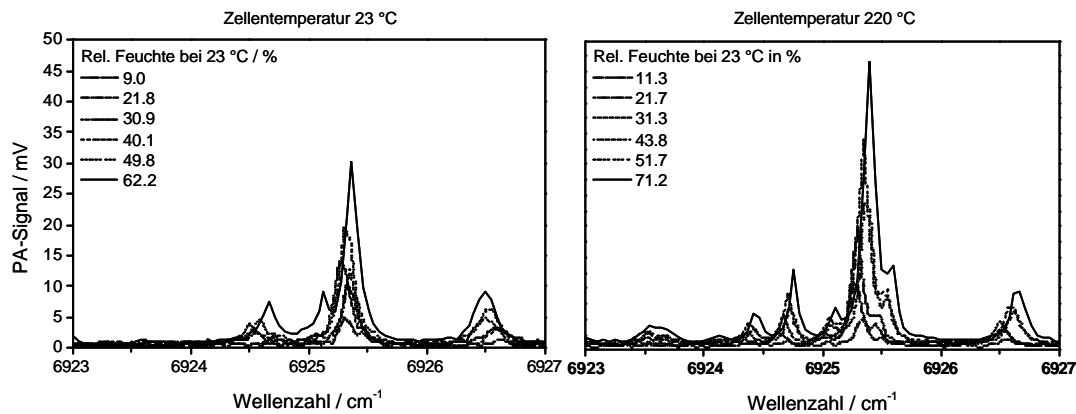


Abbildung 22: Absorptionsspektren von Wasserdampf in Stickstoff bei 23 °C und 220 °C und unterschiedlichen rel. Luftfeuchtigkeiten.

Abhängig von der Temperatur des Gases kann eine Veränderung der Größe und der Anzahl der Absorptionsbanden in dem gemessenen Bereich festgestellt werden. Der Grund für diesen Effekt liegt in der Besetzungszahl der Schwingungszustände der Moleküle. In diesem Wellenlängenbereich erfolgt die Lichtabsorption durch Moleküle in einem thermisch angeregten Zustand. Mit steigender Temperatur nimmt die Besetzungszahl dieses Zustands zu. Mit der zunehmenden Zahl der Moleküle im Gas, die optisch angeregt werden können, werden die Absorptionsbanden intensiver.

In Abbildung 23 sind die auf 1 W Laserleistung normierten PA-Signale in Abhängigkeit von der absoluten Wasserdampfkonzentration aufgetragen. Die Berechnung der Zellkonstante erfolgte anhand der Absorptionsbande bei 6925.3 cm^{-1} .

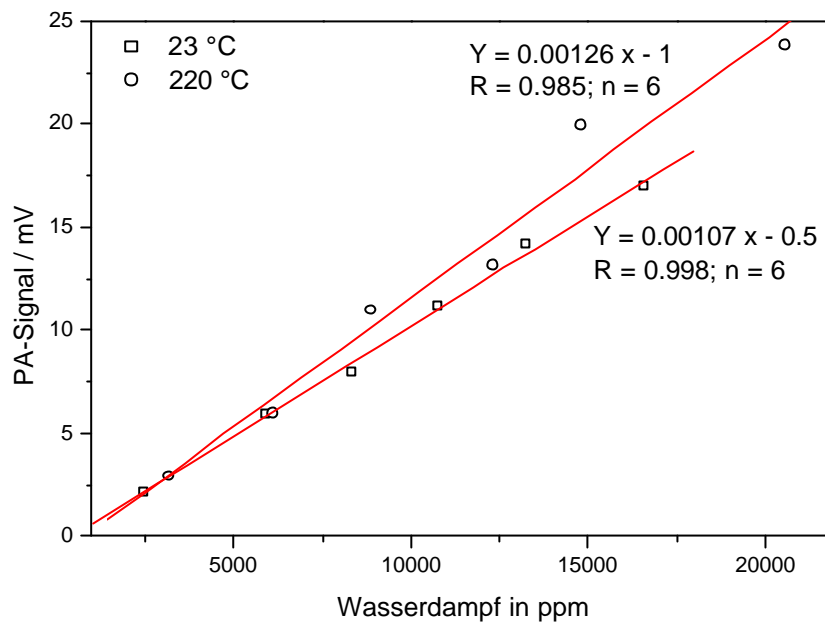


Abbildung 23: PA-Signal in Abhängigkeit von der absoluten Wasserdampfkonzentration bei einer Zelltemperatur von 23 °C und 220°C.

Der Absorptionsquerschnitt pro Molekül für diesen Übergang wird in der Literatur [104] mit $1.94 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ bei 23 °C bzw. $3.79 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ bei 220 °C angegeben. Die lineare Regression der Messpunkte für 23 °C Zelltemperatur ergibt eine Gerade mit einem Steigungsfaktor von $1.07 \cdot 10^{-3} \text{ mV ppm}^{-1}$. Mit Hilfe von Gleichung (63) berechnet sich daraus eine Zellkonstante von 44.1 mPa W^{-1} . Die lineare Regression der Punkte für die Messungen bei 220 °C Zelltemperatur führt zu einer Geraden mit einer Steigung von $1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mV ppm}^{-1}$ und somit zu einer Zellkonstante von 26.6 mPa W^{-1} .

3.3. Vorversuche zur Detektion von PCP

3.3.1. Detektionswellenlänge von PCP

Das mittels FTIR aufgezeichnete Absorptionsspektrum von PCP diente zur Abschätzung des Wellenlängenbereichs des Diodenlasers. Der Diodenlaser verfügt über eine Auflösung der Emissionswellenlänge über 0.1 cm^{-1} . Dadurch ist eine genauere Anregung des Analyten möglich. Um einen sensitiven Nachweis in der Gasphase zu ermöglichen, war eine Überprüfung der Anregungswellenlänge von PCP mit Hilfe des Diodenlasers erforderlich.

In einem stationären Betrieb der PA-Zelle führte der niedrige Dampfdruck der Verbindung zu einem Auskondensieren des Analyten auf den Zellfenstern. Im Durchflussbetrieb waren die Schwankungen der Konzentration in der Gasphase zu hoch, um ein kontinuierliches

Absorptionsspektrum aufzuzeichnen. Die optimale Detektionswellenlänge von PCP wurde daher durch mehrere Desorptionsversuche von PCP ermittelt. Um Querempfindlichkeiten durch andere chemische Verbindungen ausschließen zu können, wurden die Proben auf ein chemisch und physikalisch inertes Probenträgermaterial aufgetragen. Bei dem Material handelt es sich um Glaskohlenstoff. Die Probenträger haben eine mattschwarze Oberfläche und verfügen über gute Absorptionseigenschaften. Das Material ist bis zu einer Temperatur von 1200 °C thermisch stabil.

Die Betriebstemperatur der Messzelle betrug 220 °C, der Gasstrom wurde mit 1 L min^{-1} durch die Apparatur geleitet. Die Heizleistung der Halogenlampe im Desorptionskopf betrug 150 W. Die Probenträger wurden über einen Zeitraum von 200 s bestrahlt. Für jede Messung wurden 500 μg PCP in fester Form auf die Oberfläche des Probenträgers aufgetragen. Die Signalverläufe der Desorptionsversuche wurden bei unterschiedlichen Wellenlängen über die gesamte Bestrahlungsdauer gemessen. Die Aufzeichnung der Signale erfolgte mit Einschalten der Heizlampe. Im Vergleich zur Aufzeichnungsdauer erreicht die Halogenlampe ihre volle Strahlungsleistung sehr schnell. Daher ist eine gesonderte Berücksichtigung der Aufheizzeit der Lampe nicht erforderlich. In Abbildung 24 sind die über den gesamten Zeitraum gemittelten Werte als Punkte dargestellt. Zum Vergleich ist ein photoakustisches Absorptionsspektrum von Wasserdampf in dem gleichen Wellenlängenbereich dargestellt.

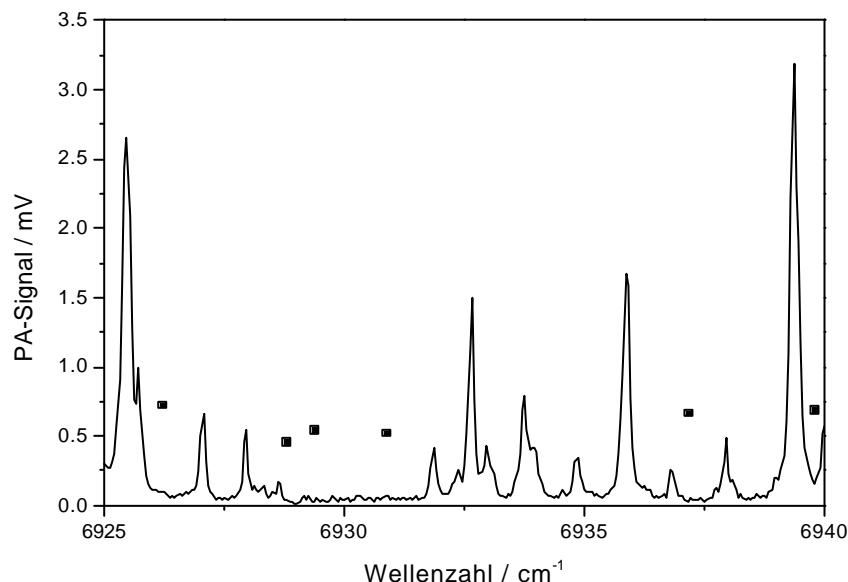


Abbildung 24: Vergleich der detektierten PCP-Signale (Quadrate) mit dem photoakustischen Absorptionsspektrum von Wasserdampf (Linie).

Das vom PCP verursachte PA-Signal bleibt über einen breiten Wellenlängenbereich konstant. Das Hintergrundsignal steigt entsprechend der Wasserdampfabsorptionslinien für die Werte unterhalb von 6928 cm^{-1} bzw. oberhalb von 6932 cm^{-1} deutlich an. Um möglichst geringe Interferenzen mit Wasserdampf zu gewährleisten, bietet sich der Bereich zwischen 6929 cm^{-1} und 6932 cm^{-1} zur Detektion von PCP an. Für die weiteren Experimente erfolgte die Detektion von PCP daher bei einer Wellenzahl von 6930.5 cm^{-1} .

3.3.2. Temperatur des Probenahmekopfes

Durch die Lichtemission der Lampe wird zusätzlich zur Probenoberfläche auch der Gasraum über der Probe sowie die Wand des Desorptionskopfes aufgeheizt. Da letztere nicht direkt von der Halogenlampe bestrahlt wird, erwärmt sie sich im Vergleich zur Probenoberfläche nur langsam. Die Analyten, die aus dem Probenmaterial desorbieren, vermischen sich mit unbeheizter Außenluft und werden in Richtung Messzelle abtransportiert. Wie in Abbildung 20 bereits gezeigt wurde, findet in der PA-Zelle eine effektive Erwärmung des Gases auf die Zelltemperatur statt. Durch Wärmeübertragung vom Testgas auf den Desorptionskopf kann das Gas abgekühlt werden. Dadurch kann PCP innerhalb des Desorptionskopfes und der Verbindungsleitung zur Zelle auskondensieren. Während der ersten Versuche zur Desorption von PCP machten sich deutliche Unterschiede im zeitlichen Signalverlauf bemerkbar. Es war auffällig, dass der Signalverlauf nach mehrmaligen Wiederholungen der Versuche besser wurde, d.h. die Desorption lief schneller ab. Versuchparameter, wie Zelltemperatur, Bestrahlungsleistung und Zellenfluss wurden konstant gehalten. Die Probenträger wiesen keine Unterschiede in Bezug auf Material oder Oberflächeneigenschaften auf. Die unterschiedlichen Signalverläufe konnten daher nur durch die Anfangstemperatur des Desorptionskopfes hervorgerufen werden. Um einen möglichen Einfluss der Temperatur des Desorptionskopfes untersuchen zu können, wurden er und die Verbindungsleitung zur Messzelle mit einer elektrischen Heizung ausgestattet. Anschließend wurden Desorptionsversuche bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen des Desorptionskopfes durchgeführt.

In Abbildung 25 sind die Signalverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen des Desorptionskopfes dargestellt. Der Einfluss von der Temperatur des Desorptionskopfes auf den zeitlichen Signalverlauf ist deutlich zu erkennen. Bei einer Anfangstemperatur des Desorptionskopfes von 23 °C wird das Signalmaximum erst nach etwa 150 s erreicht. Zudem ist der Detektionspeak breit und nur von geringer Intensität. Die Qualität des Signals bei 80 °C ist in Bezug auf die Peakbreite nur geringfügig besser. Das Maximum wird in diesem Fall jedoch bereits nach etwa 50 s erreicht. Ein Betrieb des Desorptionskopfes bei 150 °C

bzw. 200 °C führt zu einem Signalmaximum nach etwa 30 s. Dabei wird zusätzlich die erreichte maximale Amplitude des Signals deutlich gesteigert.

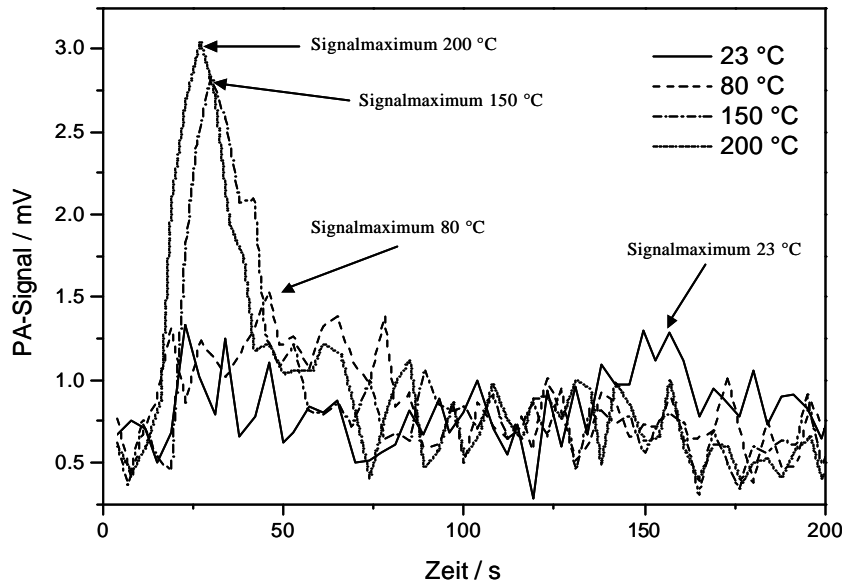


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Desorption von PCP bei unterschiedlichen Temperaturen des Desorptionskopfes.

Die Messungen zeigen, dass die Temperatur des Desorptionskopfes nicht nur die Geschwindigkeit der Desorption beeinflusst, sondern auch einen Einfluss auf die maximale Signalthöhe hat. Ist die Gastemperatur zu Beginn der Desorption niedrig, ist es möglich, dass sich das von der Probenoberfläche desorbierte Material an den Wänden des Thermodesorptionskopfes und der Verbindungsleitung niederschlägt. Die vollständige Desorption dieses PCPs findet erst statt, wenn der Desorptionskopf genügend erwärmt ist. Eine schnelle und vollständige Desorption des PCPs führt zu höheren Konzentrationen des Analyten in der Gasphase. Dadurch sind höhere Messsignale und folglich ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis möglich. Für die weiteren durchgeführten Desorptionsversuche wurde der Desorptionskopf vor Beginn der Messung auf eine Temperatur von 160 °C vorgeheizt.

3.3.3. Linearität der PA-Signale

Um die Linearität der Messsignale unter Ausschluss von Matrixeffekten überprüfen zu können, wurden unterschiedliche Mengen von PCP (0 bis 8 mg) auf Glaskohlenstoffträger aufgetragen und desorbiert. Bei Mengen > 500 µg wurde der Analyt in Pulverform auf die Oberfläche des Probenträgers aufgetragen und gleichmäßig verteilt. Probenmengen < 500 µg

wurden in gelöster Form mit Hilfe einer Pipette auf die Oberfläche aufgetragen. Hierfür wurden jeweils 50 μL Standard-Lösung von PCP in Toluol mit unterschiedlicher Konzentration ($0 - 10 \text{ g L}^{-1}$) gleichmäßig auf dem Probenträger verteilt.

Die Desorption erfolgte nach Verdampfen des Lösemittels mit einer Lampenleistung von 150 Watt für eine Dauer von 200 s. Die quantitative Auswertung der Messung erfolgte durch Mittelwertbildung des PA-Signals über einen Zeitraum von 100 s. Dieser Zeitraum erscheint angemessen, um konzentrationsbedingte und strömungsbedingte Verzögerungen des Desorptionsvorgangs vollständig erfassen zu können. Die Signalmittelwerte sind in Abbildung 26 gegen die Masse an desorbierten PCP aufgetragen.

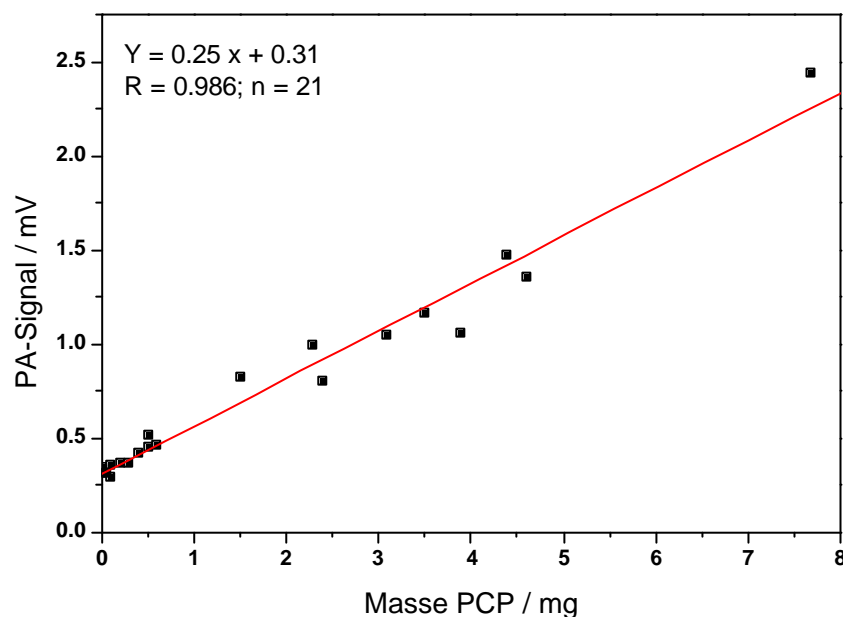


Abbildung 26: PA-Signal in Abhängigkeit von der aufgetragenen Menge an PCP.

Die Regression der Messpunkte zeigt mit einem Regressionskoeffizienten von $R = 0.989$ bei $n = 21$ Messpunkten, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Signalmittelwert und aufgetragener Analytmenge gegeben ist. Die Standardabweichung des Verfahrensleerwerts beträgt 0.016 mV bei einem Hintergrundsignal von 0.33 mV . Nach dem $3s_B$ -Kriterium errechnet sich die Nachweisgrenze auf $203 \mu\text{g}$ pro Desorptionspunkt. Die vom Desorptionskopf abgedeckte Fläche umfasst eine Größe von 20 cm^2 . Oberflächenbezogen errechnet sich eine Nachweisgrenze von 100 mg m^{-2} .

4. Probenahme von Holzoberflächen

4.1. Probenahmebedingungen

Für die PCP-Desorption von Holzoberflächen war die Entwicklung einer Probenahme erforderlich, mit der eine Zerstörung der Holzprobe vermieden werden kann. Ein zu starkes Aufheizen der Holzoberfläche verursacht eine Pyrolyse des Holzes. Durch die Pyrolyse werden Stoffe freigesetzt, die zu unterschiedlichen Störungen der Messung führen. Partikuläre Pyrolyseprodukte absorbieren in der Gasphase Licht jeglicher Wellenlänge. Dies führt zu Interferenzen und erzeugt dadurch falschpositive Messsignale bei der Bestimmung von PCP. Teerartige Pyrolyseprodukte führen zu einer starken Verunreinigung der Messapparatur. Dadurch können Oberflächeneigenschaften der Apparatur verändert werden, die unter Umständen zu einer Verringerung der Empfindlichkeit und Genauigkeit der Messung führen können. Ablagerungen auf der Quarzscheibe im Desorptionskopf führen zu einer Verminderung der Oberflächenheizleistung. Eine Verschmutzung der Zellenfenster kann zu einer Verminderung der Lasertransmission sowie zu Interferenzen der Messung durch Fenstersignale führen. Ferner schränkt eine matrixzerstörende Probenahme das Anwendungsspektrum des Messgeräts auf Alt- und Resthölzern ein. Eine zerstörungsfreie Probenahme hingegen ermöglicht zusätzliche Anwendungen, die eine Beprobung von Gegenständen ermöglicht, die noch verwendet werden sollen.

Die Heizleistung der Halogenlampe musste folglich an die Empfindlichkeit der Holzmatrix angepasst werden. Für die Entwicklung einer geeigneten Probenahme wurde eine Holzoberfläche mit unterschiedlichen Heizleistungen der Halogenlampe über verschieden lange Zeiträume bestrahlt. Die Leistung der Halogenlampe wurde über die Betriebsspannung (5 – 15 V) geregelt. Bei den Holzproben handelte es sich um handelsübliche Leimholzbretter aus Fichtenholz. Nach der Bestrahlung wurde der Schädigungsgrad visuell bewertet und in stark (++), mittel (+), leicht (-) oder nicht beschädigt (0) eingeteilt. Bei zu hoher Schädigung der Holzoberfläche wurde der Zeitraum der Bestrahlung nicht mehr weiter verlängert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Grad der Oberflächenschädigung der Holzprobe in Abhängigkeit von der Lampenspannung und der Bestrahlungsdauer.

Zeit \ Spannung	30 s	60 s	90 s	120 s
15 V	+	++		
10 V	-	+		
9 V	-	+	++	
8 V	0	-	+	
7 V	0	-	+	
6 V	0	0	-	+
5 V	0	0	-	+

Für die Desorptionsversuche wurde aufgrund dieser Beobachtungen eine Betriebsspannung der Halogenlampe von 6 V ausgewählt. Der Stromverbrauch der Lampe entspricht bei dieser Spannung 5 A, woraus sich eine Strahlungsleistung von 30 W ergibt. Die Holzproben wurden über einen Zeitraum von 60 s erwärmt. Holz weist aufgrund der Maserung unterschiedliche Oberflächeneigenschaften auf. Eine Pyrolyse des Holzes sollte unter allen Umständen vermieden werden. Daher erschien eine längere Bestrahlungsdauer bzw. eine höhere Bestrahlungsleistung für die folgenden Versuche nicht praktikabel.

4.2. Desorption von Holzoberflächen

Die entwickelte Probenahmemethode wurde auf frisch zubereitete Holzproben angewendet. Zu diesem Zweck wurden handelsübliche Leimholzbretter aus Fichtenholz mit einer Lösung von PCP in Toluol behandelt. Die Verwendung von einer eigens angesetzten Standardlösung von PCP war notwendig, da PCP-haltige Holzschutzmittel nicht mehr vertrieben werden. Zudem können mögliche Querempfindlichkeiten mit weiteren Inhaltsstoffen durch die Verwendung einer reinen PCP-Lösung ausgeschlossen werden. Die Erstellung frisch imprägnierter Holzproben hat darüber hinaus den Vorteil, dass die genaue Einbringmenge des Analyten bekannt ist. Um zusätzlich einen Alterungsprozess der Hölzer zu bewirken, wurde eine Holzcharge der Leimhölzer in einem Trockenschrank bei 80 °C über mehrere Tage getrocknet. Die Trocknung erfolgte bis zur Gewichtskonstanz der Holzproben, die zu einem Gewichtsverlust von etwa 15 % bezogen auf die Gesamtmasse der Probe führte. Die

Trocknung der Holzproben bewirkte neben der Gewichtsabnahme auch eine Verringerung der Abmessungen um wenige Millimeter sowie eine leichte Verfärbung der Hölzer. Mit der Beprobung der getrockneten Hölzer sollte ein möglicher Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts der Holzproben auf das Desorptionsverhalten von PCP sowie auf das PA-Signal untersucht werden.

Die Behandlung beider Holzchargen wurde auf identische Weise durchgeführt. Die PCP-Standardlösung wurde mit einer 50- μL -Pipette auf die Holzoberfläche aufgetragen. Dabei wurde sie auf den gesamten, vom Desorptionskopf bestrahlten Bereich gleichmäßig verteilt. Durch Auftragen unterschiedlich konzentrierter Lösungen ($2 - 10 \text{ g L}^{-1}$) wurde die Einbringmenge an PCP variiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Holzstück unter dem Thermodesorptionskopf positioniert. Die Holzprobe wurde über einen Zeitraum von 60 s mit der Halogenlampe bestrahlt. Die Messung wurde mit Einschalten der Halogenlampe gestartet. Das PA-Signal wurde über einen Zeitraum von 200 s aufgezeichnet.

Abbildung 27 zeigt den zeitlichen Verlauf des PA-Signals einer ungetrockneten und einer getrockneten Holzprobe. Die Oberflächenbelegung der behandelten Proben entspricht einer PCP-Konzentration von $25 \mu\text{g cm}^{-2}$. Zum Vergleich sind jeweils die Signalverläufe einer entsprechenden unbehandelten Holzprobe abgebildet.

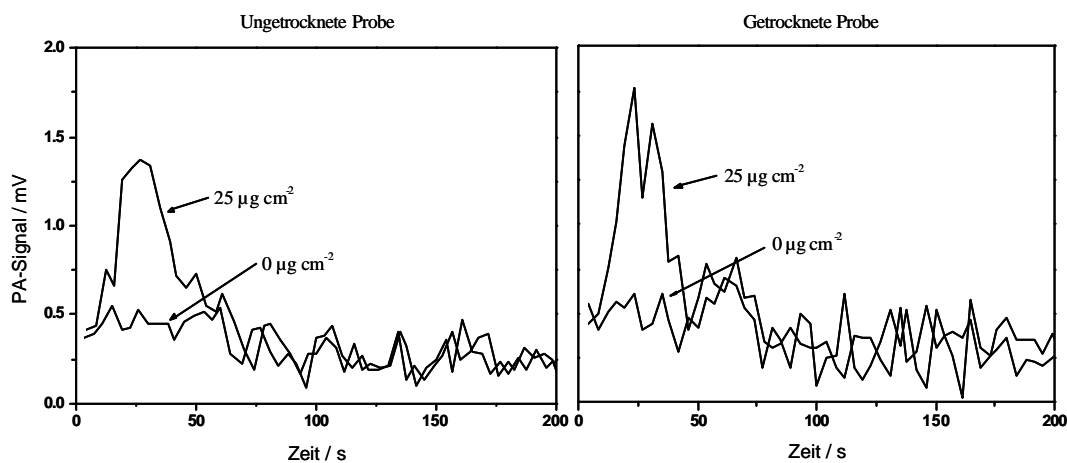


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf des PA-Signals während der Desorption von PCP von einer ungetrockneten und einer getrockneten Holzprobe.

Im Desorptionsverhalten von PCP von getrockneten und ungetrockneten Holzproben sind keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Da Holz kein homogener Werkstoff ist, sind geringfügige Abweichungen im Aufheizverhalten der Probe zu erwarten. Diese verursachen geringe Änderungen der Signalmaxima. Die Desorption von PCP beginnt bei beiden Holzproben wenige Sekunden nach Einschalten der Halogenlampe und findet ihr Maximum

etwa nach 30 s. Innerhalb von 50 s ist die Desorption vollständig abgeschlossen und das PA-Signal sinkt auf das Niveau der Referenzprobe (unbehandeltes Holz) ab.

Die quantitative Auswertung Messwerte erfolgte durch Mittelung der PA-Signale über einen Zeitraum von 50 s nach Beginn der Messung. Während diesem Zeitraum ist die Desorption des PCPs vollständig abgeschlossen. In Abbildung 28 sind die PA-Signale der Holzproben in Abhängigkeit der aufgetragenen PCP-Menge dargestellt.

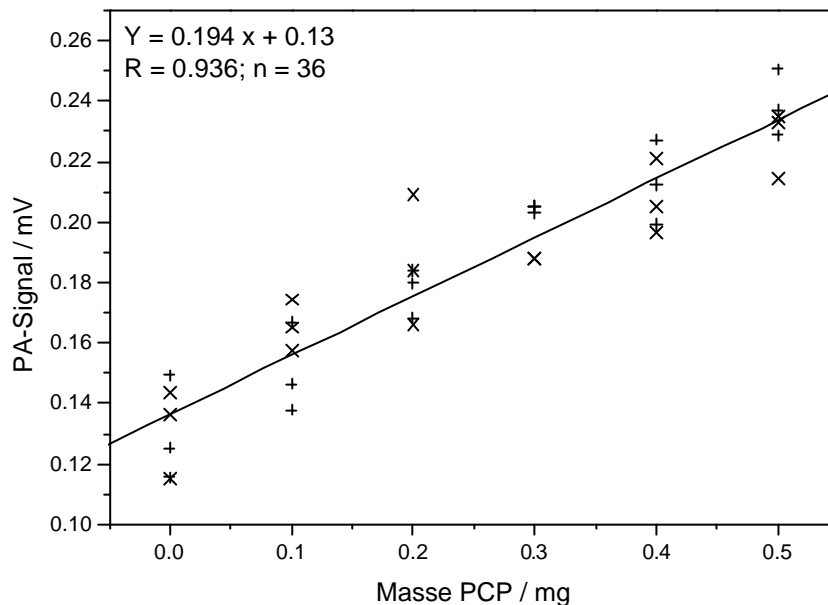


Abbildung 28: PA-Signal in Abhängigkeit von der aufgetragenen Masse an PCP (getrocknete Proben: +, ungetrocknete Proben: x).

Die Messwerte für die getrockneten (+) und die ungetrockneten (x) Holzproben liegen im gleichen Größenbereich. Ein Vergleich der Geradensteigung der Kalibriergerade mit der Steigung aus Abbildung 26 zeigt, dass trotz der unterschiedlichen Probenahmebedingungen die Desorptionsrate von PCP bei etwa 80 % des Werts liegt, der bei der Desorption von Glaskohlenstoffträgern erreicht wird. PCP liegt auf den Glaskohlenstoffträger in rein kristalliner Form vor und wird folglich so desorbiert. Dazu ist es notwendig, dass die Probenträger auf Temperaturen von mehreren hundert Grad aufgeheizt werden. Die Holzproben werden aufgrund der niedrigeren Heizleistung der Lampe nicht so stark erwärmt. Folglich ist es naheliegend, dass bei den Holzversuchen ein anderer Mechanismus für den Transport von PCP in die Gasphase vorliegt. Ein möglicher Mechanismus liegt in der hohen Wasserdampflichkeit von PCP. Erfolgt die Erwärmung der Holzoberfläche, so wird auch Wasser aus der Holzmatrix verdampft. Dabei kann sich ein azeotropes Gemisch von PCP und

Wasser bilden. Dadurch kann bei schonenden Probenahmebedingungen ein Großteil des PCPs in die Gasphase übergeführt werden. Da zwischen getrockneten und ungetrockneten Holzproben kein wesentlicher Unterschied im Desorptionsverhalten feststellbar war, scheint die Restfeuchtigkeit in den getrockneten Holzproben immer noch ausreichend zu sein, um diesen Transport zu bewirken. Anhand des $3s_B$ -Kriteriums ergibt sich bei einer Standardabweichung des Hintergrundsignals von 0.014 mV für $n = 6$ Messungen eine Nachweisgrenze von 221 μg pro Desorptionspunkt. Dies entspricht einer Oberflächenkontamination von 110 mg m^{-2} . Dieser Wert liegt in dem Größenbereich der in Abschnitt 1.3 erwähnten Einbringmengen von lösungsmittelhaltigen Holzschutzmitteln.

5. Der mobile PCP-Sensor

Neben der Entwicklung einer Detektionstechnik und eines geeigneten Verfahrens zur Probenahme von PCP in oberflächenkontaminierten Hölzern war das Ziel des Projekts, ein mobiles Messsystem zu entwickeln, das für Untersuchungen vor Ort eingesetzt werden kann. Zu diesem Zweck musste der Laboraufbau in einen mobilen Aufbau integriert werden. Dazu waren verschiedenen Modifikationen an dem Messsystem erforderlich. Zusätzlich zu den durchgeführten Modifikationen wurde das Messsystem um verschiedene elektronische und mechanische Komponenten erweitert. Im Folgenden sind der Aufbau und die Funktionsweise des integrierten Sensorsystems näher erläutert.

5.1. Der mobile PCP-Sensor

Der PCP-Sensor ist in ein Standardeinschubgehäuse mit den Abmessungen 450 mm \times 450 mm \times 320 mm (L \times B \times H) (Typ: CS 2007, Fa. Knürr AG, München) integriert. Zur Schwingungsentkopplung steht das Messgerät auf vier Sorbotan-Dämpfern (Typ: IsoLoss; Fa. Audioquest, USA). Das weiche Material kann eine Übertragung von niederfrequenten Schwingungen, wie z.B. Trittschwingungen, dämpfen. Abbildung 29 zeigt eine schematische Darstellung des Sensoraufbaus. Der PCP-Sensor ist durch eine Trennwand in einen Messbereich und einen Elektronikbereich unterteilt. Der Messbereich enthält den Laser und die PA-Zelle. Letztere ist in einer speziell angefertigten Halterung montiert, die schwingungsgedämpft gelagert ist. Sie ermöglicht ein Ausrichten der PA-Zelle in alle drei Raumrichtungen. Die Zellhalterung ist thermisch zum Geräteboden isoliert. Dadurch kann eine direkte Wärmeübertragung von der Zelle auf das Gerätegehäuse reduziert werden.

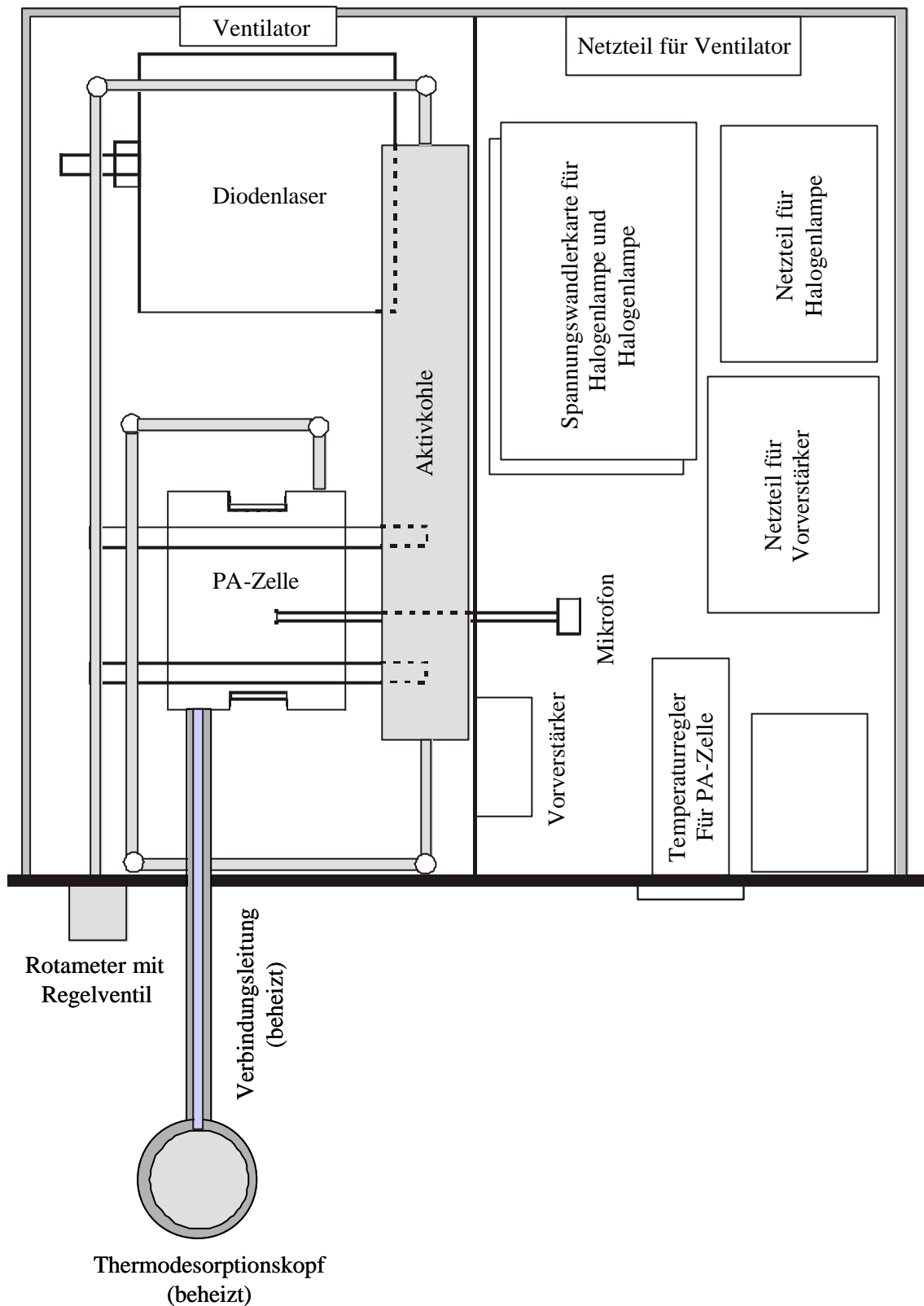


Abbildung 29: Schematischer Aufbau des PCP-Sensors.

Der Diodenlaser ist so angeordnet, dass sein Licht direkt durch den Resonator der PA-Zelle strahlt. Der Thermodesorptionskopf ist außerhalb des Sensors über eine Verbindungsleitung mit der PA-Zelle verbunden. Die Leitung besteht aus einem etwa 30 cm langen

Teflonschlauch mit 6 mm Innendurchmesser. Sie wird über Swage-Lok-Verschraubungen an den Desorptionskopf und die PA-Zelle angeschlossen. Die Verwendung eines flexiblen Materials als Verbindungsleitung ermöglicht ein schnelles und einfaches Ausrichten des Desorptionskopfes auf der Probenoberfläche. Erschütterungen des Desorptionskopfes sowie Außenlärm werden über die bewegliche Kunststoffleitung abgedämpft und daher nicht auf die Messzelle übertragen. Im Elektronikteil des PCP-Sensors befinden sich die Steuerelemente und die Stromversorgung der einzelnen Komponenten. In Abbildung 30 ist der fertiggestellte PCP-Sensor geöffnet von oben abgebildet.

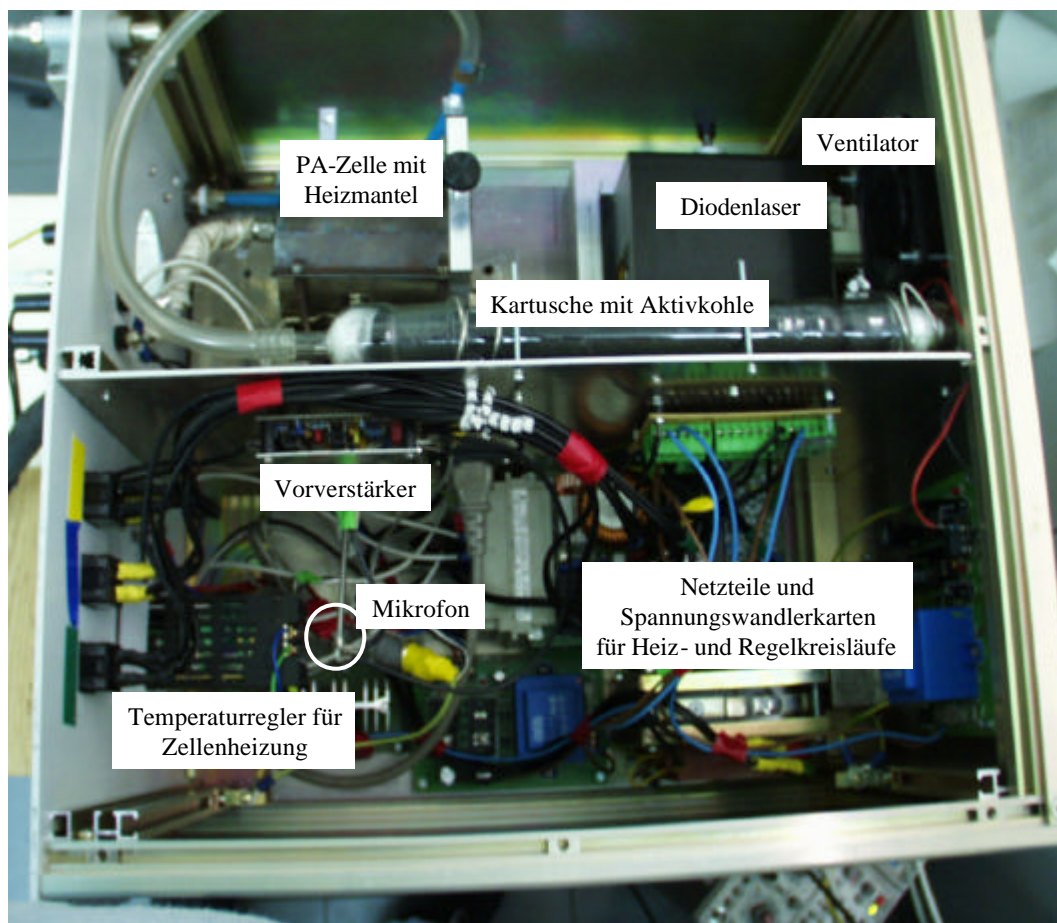


Abbildung 30: Ansicht des geöffneten PCP-Sensors.

Der Thermodesorptionskopf und die Verbindungsleitung sind mit einem elektrischen Heizband umwickelt. Die Heizung wird über eine Spannungswandlerkarte (Typ: NS 68, Fa. FG-Elektronik, Nürnberg) betrieben und über ein Drehpotentiometer reguliert. Die Halogenlampe im Desorptionskopf wird mit einer Spannungswandlerkarte gleichen Typs in Kombination mit einem Ringkerntransformator (Typ: ET 250, 15V, 250 W, Fa. FG-Elektronik, Nürnberg) versorgt. Die Betriebsspannung der Halogenlampe wird über ein

analoges Steuersignal vom Computer gesteuert. Der Vorverstärker für das Mikrofonsignal wird von einer separaten Spannungsquelle (± 15 V, 30 W, Fa. Conrad Elektronik, München) versorgt. Um den Abstand zu den Mikrofonen möglichst kurz zu halten, ist er an der Trennwand oberhalb der Mikrofondurchführung angebracht. Die Mikrofone sind über die 1/8-Zoll-Rohre mit der PA-Zelle verbunden. Ein Ventilator an der Rückseite des Einschubs führt die von der Zellheizung erwärmte Luft aus dem Gerätegehäuse nach außen ab. Der Ventilator wird über ein Standardnetzteil (12 V, 36 W, Fa. Conrad Elektronik, München) versorgt. Über einen Kaltgeräteanschluss in der Rückplatte des Instruments werden alle elektronischen Komponenten mit Netzspannung versorgt. Die Stromkreise für Heizelemente und Messelektronik sind masseentkoppelt und können separat betrieben werden. Eine Vorderansicht des fertiggestellten PCP-Sensors ist in Abbildung 31 abgebildet.

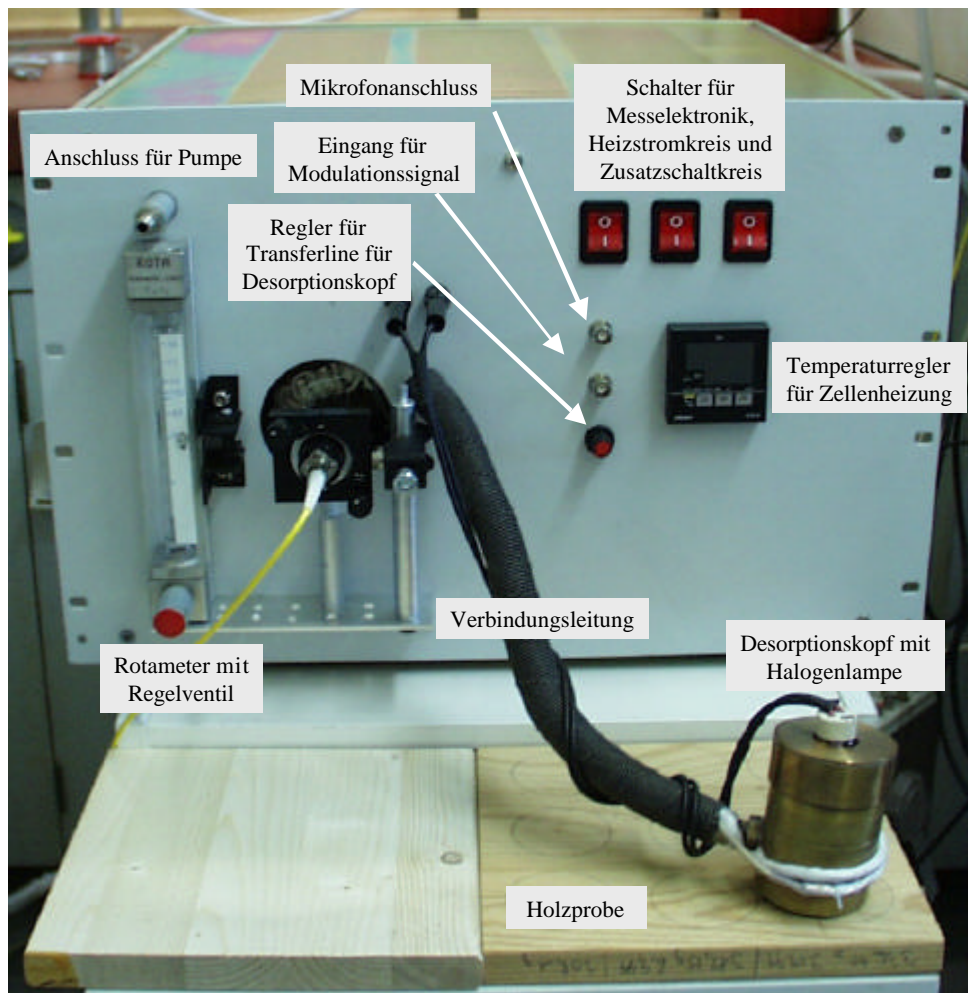


Abbildung 31: Vorderansicht des photoakustischen PCP-Sensors.

Der Temperaturregler der PA-Zelle (Typ: E5CK, Fa. Omron, Hilden) ist in die Frontplatte integriert, wodurch die Temperatur der Zelle direkt steuerbar ist und leicht überwacht werden kann. Der Desorptionskopf wird auf die Oberfläche der Holzprobe gelegt. Das eingesaugte Gas gelangt über die Verbindungsleitung zur PA-Zelle, in der die Bestimmung der Analyten stattfindet. Nach Verlassen der PA-Zelle wird das Gas zur Reinigung durch eine Kartusche mit Aktivkohle geleitet. In der Kartusche findet ein rasches Abkühlen des Analysegas statt. Dadurch kondensiert PCP an der Oberfläche der Aktivkohle aus. Darüber hinaus werden auch Wasserdampf und organische Verbindungen aus dem Analysengas abgeschieden. Somit wird eine Kontamination der Umgebungsluft mit dem Analyten und möglichen weiteren gesundheitsgefährdenden Komponenten verhindert. Der Anschluss für den Gasauslass befindet sich in der Frontplatte und wird über einen 10-mm-Schlauch mit der Vakuumpumpe verbunden. Der Gasfluss wird über einen Strömungsmesser (Typ: RAGL41, Fa. Yokogawa, Wehr) kontrolliert und kann mit Hilfe eines Nadelventils geregelt werden. Die Anschlüsse für die Steuersignale und die Signalabnahme befinden sich ebenfalls in der Frontplatte des Geräts. Der PCP-Sensor wird über einen Lock-in-Verstärker (Typ: SR 830, Stanford Research, USA) angesteuert.

5.2. Die Steuersoftware

Für die Steuerung der Messungen und die Datenaufzeichnung wurden bei den Messungen mit dem Laboraufbau mehrere Anwendungsprogramme verwendet, die in der Programmiersprache PASCAL verfasst wurden. Im Zuge der Neuerungen des transportablen Messaufbaus wurde zusätzlich ein Messprogramm entwickelt, das neben einer höheren Bedienerfreundlichkeit den automatischen Ablauf von Messroutinen ermöglichen kann. Das Programm ist in „G“ (LabView 5.1, National Instruments) geschrieben und beinhaltet wesentliche Initialisierungsschritte. Dadurch wird die Bedienung des Systems einfacher und ein Messablauf kann schneller durchgeführt werden. Zusätzlich zu der höheren Bedienerfreundlichkeit bietet es dem Anwender die Möglichkeit den Signalverlauf während einer Messung graphisch dargestellt zu verfolgen. Der Ablauf des Messprogramms ist in Abbildung 32 skizziert dargestellt. Nach dem Programmstart wird als erster Initialisierungsschritt die Resonanzfrequenz der Zelle festgestellt. Dies erfolgt, indem mittels Lautsprecher Schallwellen über einen bestimmten Bereich generiert und vom Mikrofon aufgezeichnet werden. Am Ende dieses Schritts werden das Signalmaximum und die entsprechende Modulationsfrequenz vom Rechner ermittelt und für den weiteren Messablauf festgehalten. In dem darauf folgenden Initialisierungsschritt wird die Wellenlänge des Lasers

eingestellt. Dies ist erforderlich, da es temperaturbedingt zu Verschiebungen der Emissionswellenlänge des Diodenlasers kommen kann. Diese Verschiebungen liegen in der Größenordnung von $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$. Um diese Abweichungen zu korrigieren, muss die Wellenlänge des Diodenlasers vor der PCP-Messung bestimmt und auf die Detektionswellenlänge abgeglichen werden. In dem automatisierten Programmablauf erfolgt dies durch die Aufzeichnung eines Absorptionsspektrums von Wasserdampf. Der Feuchtigkeitsgehalt der Umgebungsluft hat sich dabei als ausreichend hoch erwiesen. Das Spektrum wird aufgezeichnet, indem die Emissionswellenlänge des Lasers mit Hilfe des piezoelektrischen Elements in einem Wellenlängenbereich von 5 cm^{-1} durchgestimmt wird. Nach der Aufzeichnung des Spektrums wird anhand der Signalbanden der Abgleich auf die Detektionswellenlänge durchgeführt. Mit dieser Methode ist die Bestimmung der exakten Wellenlänge des Lasers ohne die Verwendung eines Wellenlängenmeters möglich. Die Daten beider Initialisierungsschritte werden jeweils separat in einem Datenfile archiviert.

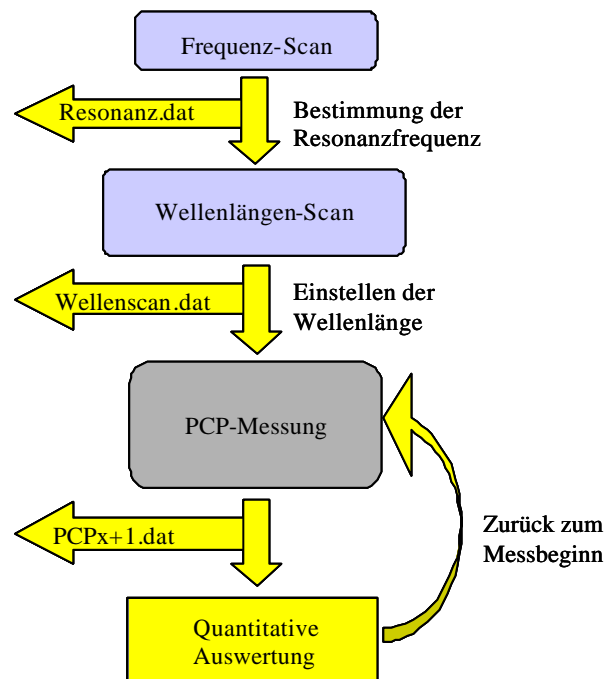


Abbildung 32: Struktur des Messprogramms zur schnellen Erfassung von PCP.

Nach Beenden dieser beiden Programmabschnitte kann die Bestimmung von PCP durchgeführt werden. Messvariablen, wie z.B. Bestrahlungsdauer und Leistung der Heizlampe, sind als Voreinstellungen gespeichert. Sie können aber im Bedarfsfall über die Benutzeroberfläche manuell geändert werden. Start und Ende der Messung können ebenfalls manuell gesteuert werden. Dies ermöglicht in Verbindung mit dem graphisch aufgeführten

Signalverlauf eine individuelle Anpassung der Messzeit an die Beschaffenheit der Probe. Nach Beenden einer Messung werden die aufgezeichneten Daten in einer Datei gespeichert und eine erneute Messung ist sofort möglich.

5.3. Messungen mit dem PCP-Sensor

Die durchgeführten Modifikationen des Geräteaufbaus machten eine erneute Kalibrierung des Messgeräts erforderlich. Die Kalibrierung des PCP-Sensors wurde durch Desorption unterschiedlicher Mengen PCP (0 – 12 mg) von Glaskohlenstoffträgern durchgeführt. Die Probenahmebedingung war mit der aus früheren Messungen identisch. Zur Auswertung wurden die akustischen Signale über einen Zeitraum von 100 s nach Beginn der Oberflächenerwärmung gemittelt. Abbildung 33 zeigt die PA-Signale in Abhängigkeit von der aufgetragenen Masse an PCP.

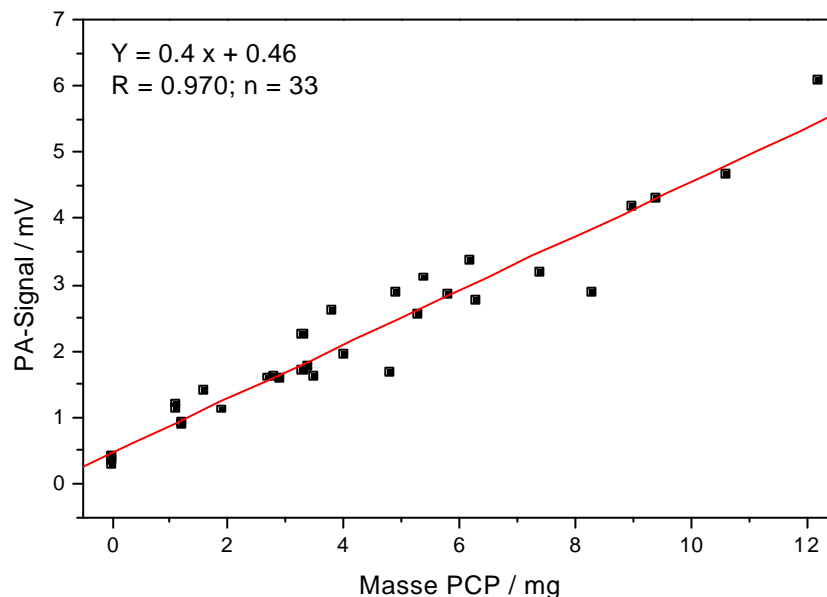


Abbildung 33: PA-Signal in Abhängigkeit von der aufgetragenen PCP-Menge.

Aus der Standardabweichung der Verfahrenleerwerte von $12.8 \mu\text{V}$ ($n = 3$) berechnet sich die Nachweisgrenze des Sensors anhand des $3s_B$ -Kriteriums auf $96 \mu\text{g}$ pro Desorptionspunkt. Dies entspricht einer minimal detektierbaren Oberflächenkontamination von 48 mg m^{-2} .

5.4. Weiterentwicklung der PCP-Zelle

Eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze ist nur durch eine Steigerung der optischen Laserleistung oder einer Modifikation der Messzelle zu erreichen. Ein Austausch des Lasersystems ist aufgrund mangelnd geeigneter Laserdioden nicht realisierbar. Bei dem

Versuch die PA-Zelle differentiell zu betreiben, wurden verschiedene Effekte festgestellt. Die Verwendung von zwei parallel angeordneten Resonatoren in einer Messzelle führt zu einem akustischen Koppeln der Schallwellen in den Resonatoren. Dies bedeutet, dass die durch die Anregung der Analyten in dem Messresonator entstehende Schallwelle auch im Referenzresonator zu einem akustischen Signal führte. Ein Ausbreiten der akustischen Welle vom Messresonator in den Referenzresonator führt zu einem Verlust der akustischen Energie und folglich zu einem Signalverlust. Verschiedene Ansätze, die Geometrie der akustischen Filter mit Hilfe von Einsätzen zu verändern, konnten diesen Effekt nicht wesentlich unterdrücken. Erst das Verschließen des Referenzresonators führte zu einer deutlichen Verbesserung der Signalintensität im Messresonator. Dies weist darauf hin, dass sich die Schallwelle nur über die Gasphase und nicht durch den Zellkörper selbst ausbreitet. Darüber hinaus führt die Verwendung der parallelen Resonatoranordnung zu einem Aufteilen des Gasstroms in der PA-Zelle. Dadurch strömt die Hälfte des Analyten durch die Apparatur ohne angeregt werden zu können.

Diese Gründe machten die Konstruktion einer neuen PA-Zelle erforderlich. In Abbildung 34 ist der Aufbau der neuen PA-Zelle als Querschnitt entlang der Strömungsführung des Gases und entlang der Mikrofonebene gezeigt. Die beiden Schnittebenen stehen entlang der Längsachse der Messzelle senkrecht zueinander.

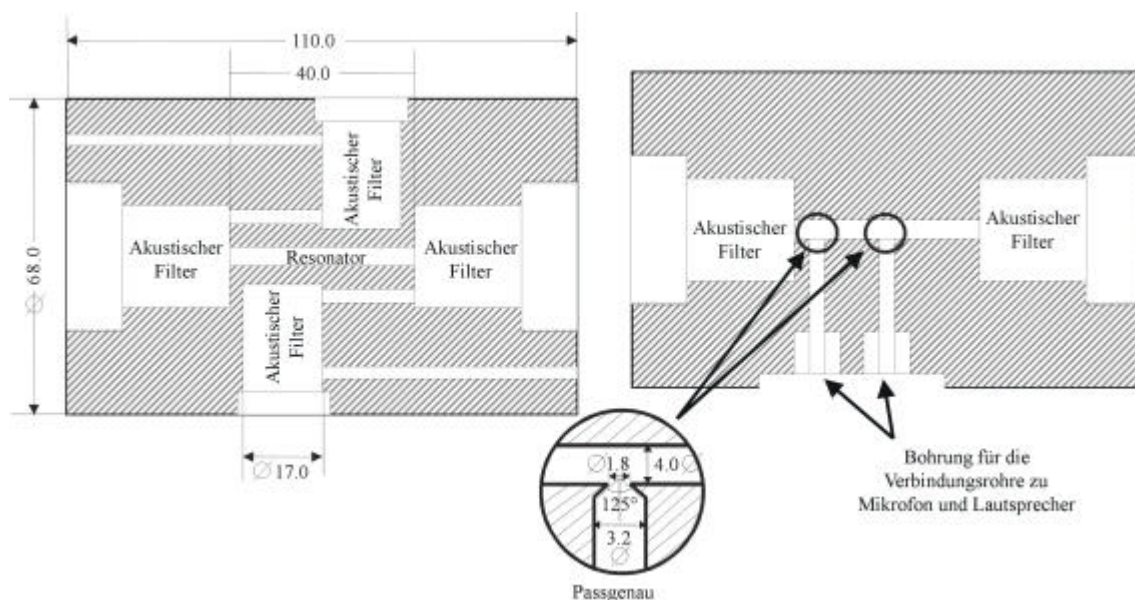


Abbildung 34: Querschnitt durch die PA-Zelle entlang der Strömungsebene (links) und der Mikrofonebene (rechts).

Um einen schnelleren Austausch der PA-Zelle zu ermöglichen, wurden die Außenabmessungen der bislang verwendeten Zelle beibehalten. Die Zelle verfügt über einen

Resonator mit einer Länge von 40 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm. An den Enden des Resonators befinden sich akustische Filter. Ein zweiter akustischer Filter befindet sich innerhalb der Gasführung in Richtung Gaseinlass und Gasauslass der Zelle. Das Auskoppeln des Schalldrucks aus dem Resonator stellt eine kritische Stelle des Systems dar. Undichte Stellen und Kanten können zu Reflektionen der Druckwelle führen und so Verluste des Messsignals hervorrufen. Wie die Vergrößerung in Abbildung 34 zeigt, wurde bei dieser Zelle der Resonator nur mit dem Innendurchmesser der Mikrofonröhren durchbrochen. Ein Anspitzen der Mikrofonröhren mit dem entsprechenden Winkel von 135° ermöglicht einen stufenlosen Kontakt zum Resonator. Im Resonanzfall hat die stehende Schallwelle an den Resonatorenden Knoten, d.h. Druckminima. Um den Einfluss der Lautsprecherbohrung auf die Druckverteilung im Resonator möglichst gering zu halten, ist diese am Ende des Resonators angebracht. Die fertiggestellte PA-Zelle ist in Abbildung 35 dargestellt.

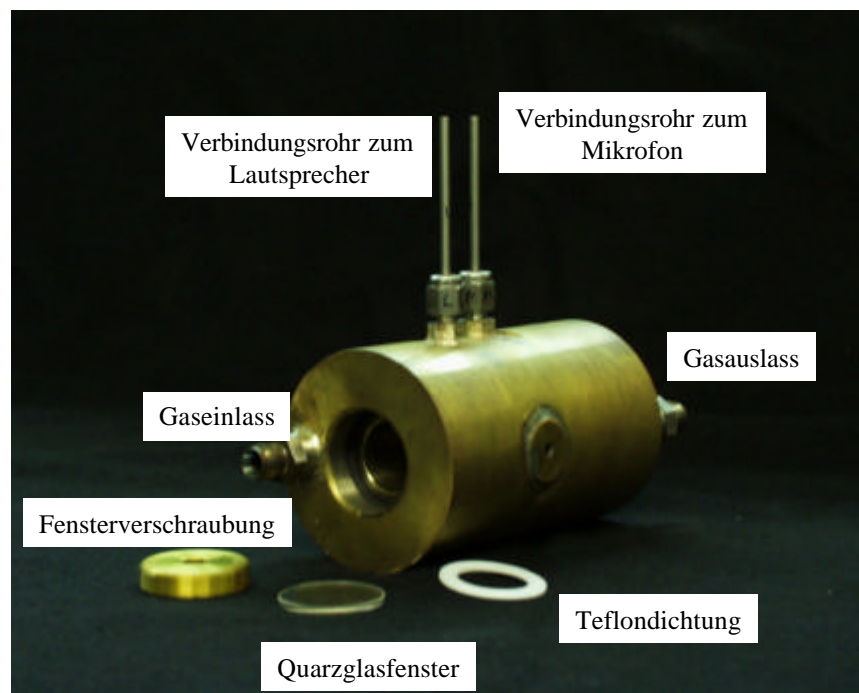


Abbildung 35: Die neu konstruierte PA-Zelle zur PCP-Detektion.

Als Gaseinlass und Gasauslass wurden $\frac{1}{4}$ -Zoll-Swagelok-Kupplungen in die Zelle eingelötet. Die Fenster werden mit einer Verschraubung in der Zelle befestigt und mit einer Teflondichtung abgedichtet. Um einen optimalen Wärmeaustausch zu ermöglichen, liegt die Verschraubung großflächig auf der Fensterscheibe auf. Mikrofon und Lautsprecher werden an den Enden der jeweiligen Verbindungsrohre befestigt.

5.4.1. Charakterisierung der neuen PCP-Zelle

Nach der Fertigstellung der neu konstruierten Messzelle erfolgte die Charakterisierung der Zellparameter auf die in Abschnitt II.4. beschriebene Weise. Die Resonanzfrequenz der Zelle beträgt bei 23 °C 4000 Hz. Der Qualitätsfaktor hat einen Wert von $Q=20$. In Abbildung 36 sind die auf 1 W Laserleistung normierten PA-Signale gegen die Wasserdampfkonzentration aufgetragen.

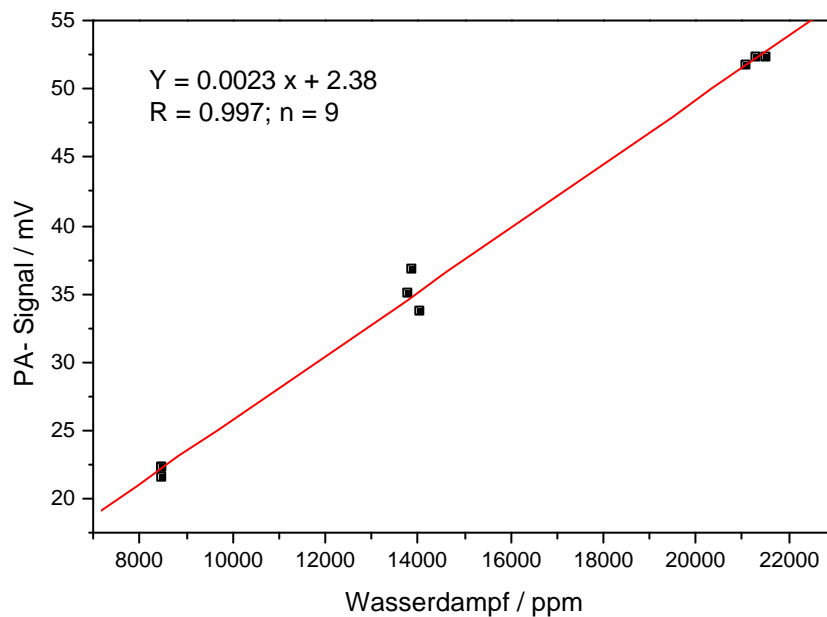


Abbildung 36: PA-Signal bei unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen.

Die lineare Regression der Messwerte liefert einen Steigungsfaktor der Kalibriergeraden von $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ mV ppm}^{-1}$. Mit dem Absorptionsquerschnitt von $1.94 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ und der Mikrofonempfindlichkeit von 50 mV Pa^{-1} errechnet sich die Zellkonstante auf $Z = 94.5 \text{ Pa m W}^{-1}$. Im Vergleich zur vorhergehenden Zelle, deren Zellkonstante bei 23 °C einen Wert von 44.1 Pa m W^{-1} hatte, konnte durch die konstruktionsbedingten Veränderungen die Empfindlichkeit der Messzelle auf mehr als das Doppelte verbessert werden.

5.4.2. Kalibrierung der neuen PA-Zelle

Um die Empfindlichkeit der neuen PA-Zelle untersuchen zu können, wurde das Messsystem durch Desorptionsversuche unterschiedlicher Mengen PCP (0 – 1 mg) von Holzoberflächen kalibriert. Die Vorbehandlung der Proben und die Probenahme erfolgte analog zu den früheren Versuchen. Zur Quantifizierung wurden die aufgezeichneten Messwerte über einen

Zeitraum von 60 s nach Beginn der Messung gemittelt. In Abbildung 37 sind die Mittelwerte der PA-Signale in Abhängigkeit von der aufgetragenen Masse an PCP abgebildet.

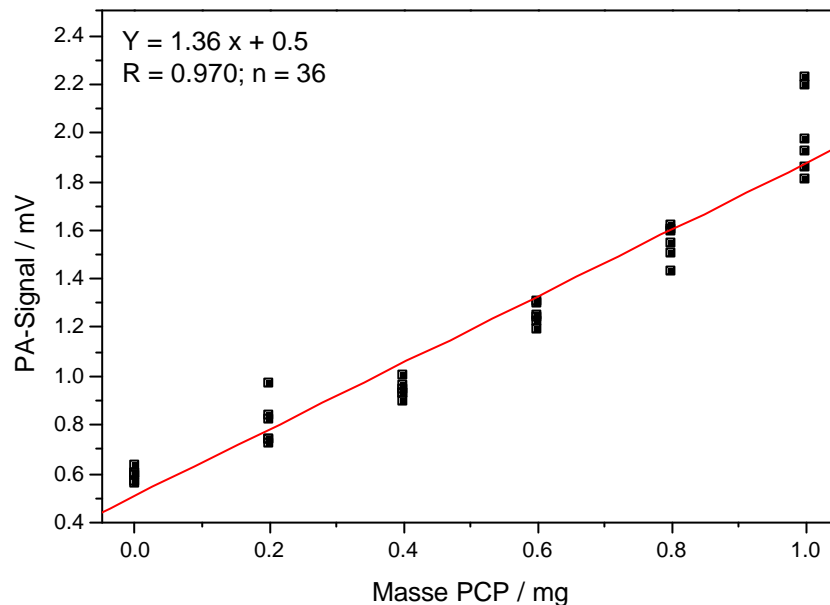


Abbildung 37: PA-Signal in Abhängigkeit von der aufgetragenen Masse an PCP.

Die Nachweisgrenze des Messsystems berechnet sich anhand des $3s_B$ -Kriteriums über die Standardabweichung des Verfahrenleerwerts von 0.027 mV bei $n = 6$ Messungen auf $60 \mu\text{g}$ PCP pro Desorptionspunkt. Dies entspricht einer Oberflächenkontamination von 30 mg m^{-2} . Die Nachweisgrenze liegt damit etwa um den Faktor 10 unterhalb der durchschnittlichen Einbringungsmenge lösungsmittelhaltiger Holzschutzmittel (vgl. Abschnitt 1.3). Im Vergleich zu den früheren Messungen von Holzoberflächen (vgl. Abbildung 28) konnte die Nachweisgrenze des Sensors auf knapp ein Viertel der ursprünglichen Nachweisgrenze reduziert werden. Die Standardabweichung von $n = 6$ Einzelmessungen liegen außer für den $200\text{-}\mu\text{g}$ -Wert unterhalb von 5 %. Dies zeigt trotz maserungsbedingter Unregelmäßigkeiten der Holzproben ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit der Messungen.

5.5. Der tragbare PCP-Sensor

Der Einbau der Messapparatur in ein festes 19-Zoll-Gehäuse eignet sich hauptsächlich für die Verwendung des Geräts an Orten, mit hohem Materialaufkommen, wie z.B. Sammelstellen und Verwertungsanlagen. Die Thermodesorption ist als Probenahmeverfahren in der Lage, PCP von Oberflächen zu desorbieren, ohne dabei Schäden am Probenmaterial zu verursachen.

Dies ist bei vielen konventionellen Probenahmemethoden nicht der Fall, da hier mit Hilfe von Bohrern oder Rasierklingen Materialstücke aus der Probe entfernt werden. Zusätzlich zur Eingangskontrolle von Altholz in Sammel- und Verwertungsanlagen wäre eine Anwendung der photoakustischen Analysetechnik zur Belastungsmessung von Einzelgegenständen in Innenräumen, wie z.B. Holzmöbel und Vertäfelungen, möglich. Ein derartiger Einsatz wäre gerade in Bezug auf eine frühzeitige Erkennung von Schadstoffen wünschenswert. Mit Hilfe eines weiteren Geräteaufbaus sollte der Anwendungsbereich des PCP-Sensors entsprechend erweitert werden. Der Aufbau sieht ein Trennen von Messteil und Elektronikteil in zwei separate Gehäuse vor. Der Messteil enthält nur noch die beheizbare PA-Zelle und den Desorptionskopf. Das entwickelte und fertiggestellte Gehäuse ist in Abbildung 38 abgebildet.

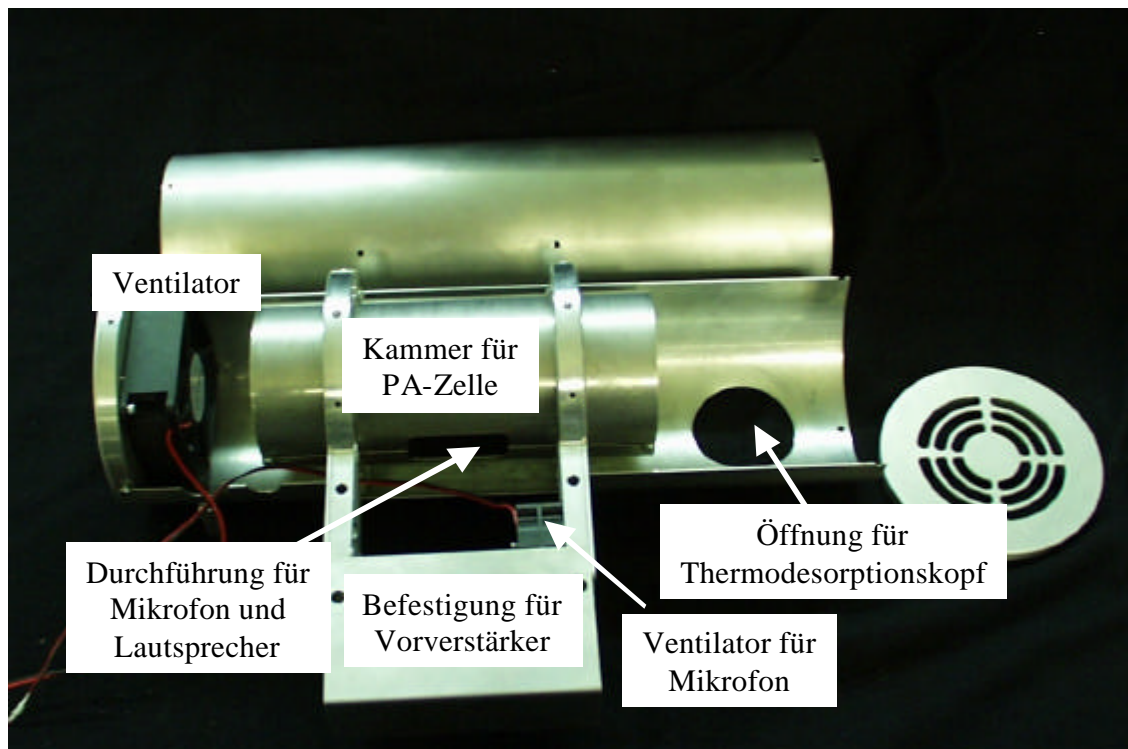


Abbildung 38: Das Gehäuse für den transportablen PCP-Sensor.

Das Licht des Diodenlasers wird über eine optische Faser zur Messeinheit geleitet. Die PA-Zelle wird in einer Kammer im Mittelteil des Gehäuses untergebracht. Die Kammer besteht aus einer Hülle, die als Wärmeschild dient. Trennwände an den Enden der Kammer verhindern ein Abstrahlen der Wärme nach vorne und hinten. Das Anregungslicht wird über eine optische Faser durch eine seitlich angebrachte Gehäuseöffnungen zugeführt. Mit Hilfe eines Kollimators wird der Strahl durch die Zelle fokussiert. Eine entsprechende

Befestigungsmöglichkeit des Kollimators ist an der hinteren Trennwand der Zellenkammer vorgesehen. Ein Ventilator an der Gehäuserückseite sorgt für einen konstanten Luftstrom durch das gesamte Gehäuse in Richtung Vorderseite. Die abgestrahlte Wärme der Zelle wird somit in Richtung Desorptionskopf abgeführt. Der Desorptionskopf wird durch eine Öffnung in der Bodenplatte geführt. Mit der Integration des Desorptionskopfes in das Geräteinnere wird ein möglicher direkter Kontakt zu den aufgeheizten Oberflächen während des Betriebs des Messgeräts vermindert, wodurch der Betrieb des Geräts erleichtert wird. Die Mikrofone werden seitlich durch das Wärmeschild geführt. Der Vorverstärker befindet sich hinter der seitlichen Durchführung, wodurch der Weg zwischen Mikrofon und Vorverstärker sehr kurz gehalten ist. Ein weiterer Ventilator verhindert ein mögliches Überhitzen der Mikrofone. Die Versorgungsleitungen für die Zellenheizung, die Halogenlampe sowie das verstärkte Mikrofonsignal wird zusammen mit dem Gasschlauch für die Zelle über einen gemeinsamen Strang zum Elektronikteil geführt. Der Anschluss befindet sich an der Rückseite des Messteils.

Der Elektronikteil kann in ein Standard-19-Zoll-Gehäuse integriert werden. Er enthält alle elektronischen Komponenten, wie die verschiedenen Spannungsversorgungen und die Regeleinheiten für Heizung von PA-Zelle und Desorptionskopf. Eine Integration von Diodenlaser und Lasertreiber in den Elektronikteil hätte den Vorteil, dass der Gesamtaufbau des Messteils leichter und kompakter wird. Zudem wäre die mechanische Beanspruchung des Lasers geringer, was einen stabileren Betrieb des Lasers gewährleistet.

6. Zusammenfassung: PCP-Sensor

Im Rahmen des Forschungsprojekts E 37 „Photoakustische Detektion von Holzschutzmitteln in Holzabfall“ wurde ein Sensorsystem entwickelt, mit dessen Hilfe eine schnelle Detektion von Pentachlorphenol von Holzoberflächen erfolgen kann. Für die Probenahme wurde ein Desorptionskopf konstruiert und gebaut, der eine berührungslose und zerstörungsfreie Extraktion des Analyten aus der Probenmatrix ermöglicht. Für die Detektion wurde eine beheizbare photoakustische Zelle konstruiert und gebaut, die eine Erfassung des Analyten bei hohen Temperaturen gestattet. Zur Entwicklung einer Probenahmemethode und eines geeigneten Detektionsverfahrens wurden beide Systeme in einem Laboraufbau getestet. Nachdem die vollständige Charakterisierung der PA-Zelle und des Desorptionskopfes durchgeführt waren, wurde der Laboraufbau so modifiziert, dass er in einem kompakten mobilen Aufbau integriert werden konnte. Die Einsatzmöglichkeit des Sensors wurde durch verschiedene Modifikationen des Systems verbessert. Der Einbau einer flexiblen Verbindungsleitung zwischen Desorptionskopf und Zelle erleichtert die Probenahme, da Proben nicht mehr an den Desorptionskopf angepasst werden müssen. Die Entwicklung eines Messprogramms ermöglicht einen automatischen Ablauf der Messungen und bietet zudem eine höhere Benutzerfreundlichkeit. Um einen größeren Anwendungsbereich des Systems zu erreichen, wurde ein weiterer Sensoraufbau entwickelt, der den PCP-Sensor als transportables Messsystem ermöglicht. Auf diese Weise kann der PCP-Sensor nicht nur zu Prozesskontrollen eingesetzt werden, sondern auch zu Belastungskontrollen in Innenräumen genutzt werden.

Die Empfindlichkeit des Messsystems wurde durch die Neuentwicklung der PA-Zelle gesteigert. Ein Vergleich lieferte eine Verbesserung der Zellkonstante von 44.1 Pa m W^{-1} auf 94.5 Pa m W^{-1} mit der neuen PA-Zelle. Querempfindlichkeiten auf Wasserdampf sowie ein Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts der Holzproben auf die Nachweisgrenze oder auf das Desorptionsverhalten von PCP konnten experimentell ausgeschlossen werden. Die Nachweisgrenze für PCP auf Holzoberflächen konnte von $11 \mu\text{g cm}^{-2}$ im Laboraufbau auf $3 \mu\text{g cm}^{-2}$ im fertiggestellten Messgerät reduziert werden. Damit liegt die Nachweisgrenze deutlich unter der durchschnittlichen Einbringmenge von Holzschutzmittel.

IV. RUß IM ABGAS VON VERBRENNUNGSMOTOREN

Bezogen auf die global emittierte Gesamtpartikelmasse stellen die Rußpartikel mit 0,5 % nur einen relativ kleinen Anteil dar. In Ballungszentren kann der Rußanteil jedoch auf 20 – 40 % ansteigen und so zu einem deutlich erhöhten Gesundheitsrisiko und zu sozioökonomischen Belastungen führen [201]. Dabei sind die primären anthropogenen Quellen von Ruß im Straßen-, Schiff- und Luftverkehr sowie in Emissionen aus Industrie- und Hausbrand zu finden. Im Straßenverkehr resultiert die Rußemission neben Reifenabrieb vorwiegend aus den Abgasemissionen von Dieselfahrzeugen [202]. Im Rahmen eines Aktionsprogramms der Europäischen Gemeinschaft für den Umweltschutz wurde zur Bekämpfung der Luftverschmutzung durch Kraftfahrzeugabgase eine Reihe von Richtlinien erlassen, die eine Reduktion der Emission von Fahrzeugen in mehreren Stufen vorsieht. In den vergangenen Jahren konnte durch die Neukonzeption von Motoren und der Einführung von Abgasnachbehandlungssystemen der Ausstoß von Rußpartikeln im Automobilbereich deutlich reduziert werden. Mit der Reduktion des Partikelaustrittes wurden die Grenzen gängiger Partikelmessverfahren, die in der Automobilindustrie zu prozessanalytischen Zwecken eingesetzt werden, erreicht. Dadurch besteht die Notwendigkeit neue Partikelmessverfahren zu entwickeln, die eine Charakterisierung des Partikelaustrittes u.a. von niedrig emittierenden Dieselmotoren ermöglicht. Im Rahmen eines Forschungsprojektes der Automobilindustrie wurde ein Sensor zur zeitaufgelösten Erfassung von Rußpartikeln in Dieselaabgas entwickelt, der auf der photoakustischen Spektroskopie basiert.

1. Die Entstehung von Rußpartikeln

Ruß entsteht durch unvollständige Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien. Verschiedene Bedingungen, wie Druck, Temperatur und Brennstoff/Luft-Verhältnis nehmen Einfluss auf die Rußbildungsmechanismen. Im Wesentlichen werden zwei Hypothesen der Rußbildung unterschieden [203].

Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Ethin (Acetylen) C_2H_2 , gebildet. Über Radikalreaktionen erfolgt eine Addition an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zur Bildung hochmolekularer zyklischer Verbindungen führt. Über weitere Reaktionsstufen werden ein- und mehrringige aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet, die durch fortgesetzte Acetylenanlagerung unter weiterer Abspaltung von Wasserstoff graphitähnliche Rußteilchen bilden. Die Keime erreichen Partikeldurchmesser von 2 – 10 nm und haben meist sphärische Gestalt [205].

1.2. Die Elementarkohlenstoff-Hypothese

Der Mechanismus der Elementarkohlenstoff-Hypothese ist in Abbildung 40 dargestellt [204].

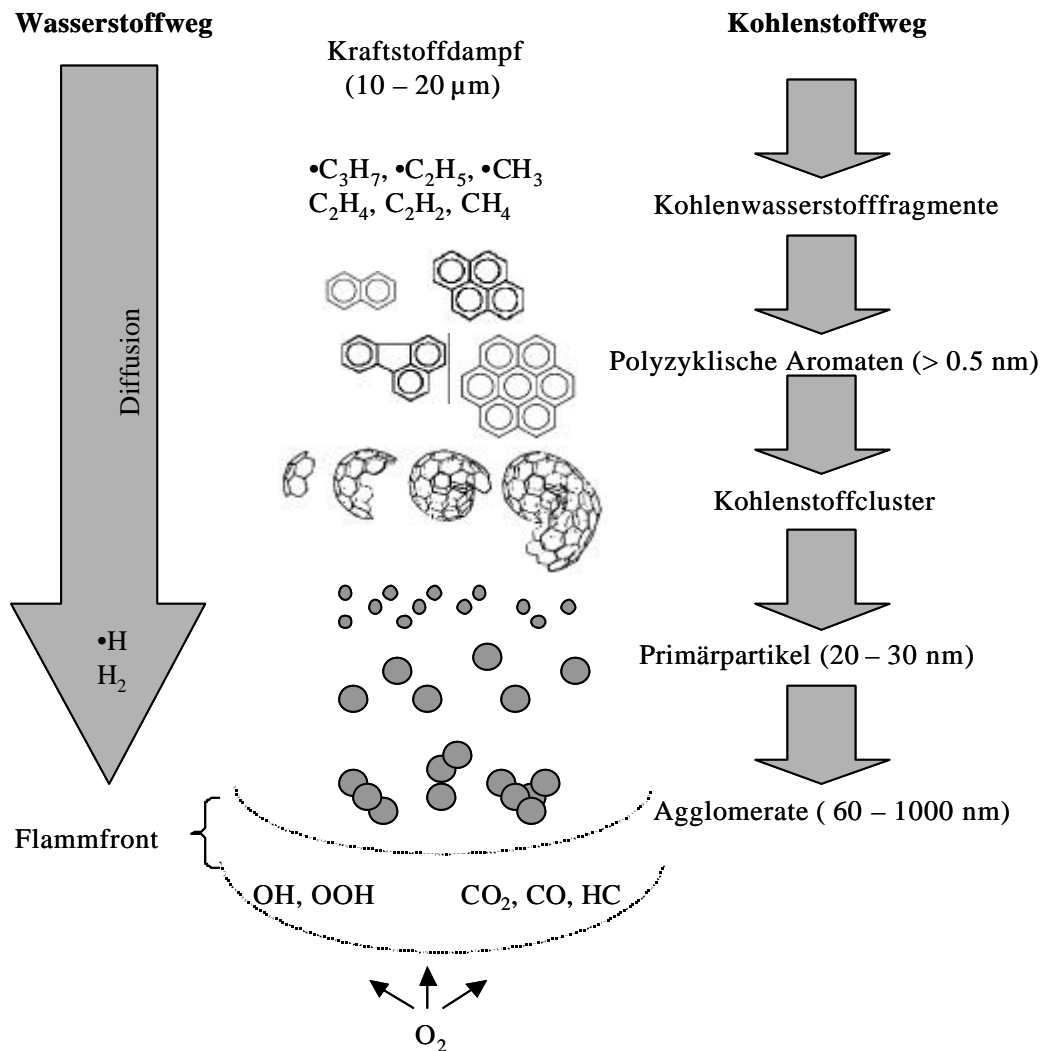


Abbildung 40: Rußbildung nach der Elementarkohlenstoff-Hypothese.

Diese Hypothese beruht auf der Betrachtung der Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff- und Wasserstoffmolekülen während des Verbrennungsprozesses. Sie besagt, dass aus einer Kohlenwasserstoffwolke, bei den herrschenden Verbrennungstemperaturen Wasserstoff etwa 4 – 10-fach rascher zur sauerstoffhaltigen Umgebung diffundiert als Kohlenstoff. Durch die Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff dehydrieren die Kohlenwasserstoffe und die verbleibenden Kohlenstoffatome schließen sich über σ - und π -Bindungen zu Kohlenstoffclustern zusammen. Auf diese Weise bilden sich Kohlenstoffgerüste aus, in denen pentagonale und hexagonale Strukturen abwechseln. Die Bildung fullerenartiger sphärischer Schalen führt zur Entstehung von Primärpartikeln, die innerhalb von wenigen Millisekunden auf Partikelgrößen von etwa 10 nm anwachsen können [205].

Diese Rußbildungshypothese wurde anhand von Verbrennungsversuchen mit Methanflammen entwickelt. Sie zeigt auf, dass parallel zur Bildung hochkohlenstoffhaltiger Rußprimärpartikel polyzyklische Kohlenwasserstoffe entstehen, die sich adsorptiv an die Rußpartikel anlagern. Daher sind Partikel, die durch Verbrennungsprozesse entstehen, immer durch eine PAH-Beschichtung des festen, aus elementarem Kohlenstoff bestehenden Kerns gekennzeichnet [206].

1.3. Rußbildung in Verbrennungsmotoren

1.3.1. Funktionsprinzip eines Verbrennungsmotors

In den meisten motorisierten Fahrzeugen werden heutzutage Kolbenhubmotoren verwendet, die nach dem Viertaktprinzip funktionieren. Je nach verwendetem Kraftstoff unterscheidet man zwischen Otto- und Dieselmotoren.

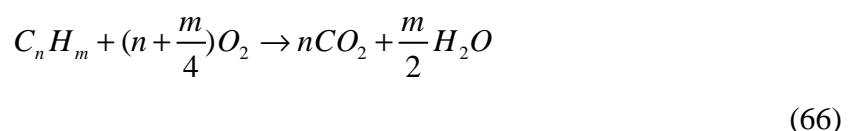
In Abbildung 41 ist der Querschnitt durch einen Motorenzylinder dargestellt. Ein Gemisch aus Kraftstoff und Luft gelangt über das Einlassventil in den Zylinder. Nach der Verbrennung wird das Abgas über das Auslassventil aus dem Zylinder gedrückt. Die Kolbenposition wird durch den Winkel φ der rotierenden Kurbelwelle charakterisiert. Anhand der Motordrehzahl wird dieser Winkel für die Darstellung der Einspritzzeitpunkte oder Einspritzlängen verwendet.

Der vollständige Arbeitszyklus besteht aus folgenden vier Takten:

1. Ansaugtakt ($0^\circ - 180^\circ$): Der Kolben bewegt sich nach unten und saugt dabei mit geöffnetem Einlassventil Luft ein.
2. Kompressionstakt ($180^\circ - 360^\circ$): Durch das Aufwärtssteigen des Kolbens wird das Zylindervolumen kleiner und die Luft wird verdichtet.
3. Arbeitstakt ($360^\circ - 540^\circ$): Der Kraftstoff wird in den Brennraum eingebracht und gezündet. Die Reaktion hat eine starke Druckerhöhung zur Folge, die den Kolben nach unten drückt.
4. Auslasstakt ($540^\circ - 720^\circ$): Das Auslassventil wird geöffnet und das Abgas wird aus dem Kolben geschoben.

1.3.2. Kraftstoff/Luft-Gemisch

Das Kraftstoff-Luft-Gemisch muss für alle Drehzahlen und Belastungen des Motors in einem engen Regelbereich erfolgen, da sonst die Entzündung sowie die vollständige Verbrennung des Gemisches in Frage gestellt ist. Da Motoren nur selten mit einem optimalen Mischungsverhältnis betrieben werden, ist zur Charakterisierung des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Verbrennungsraum die Größe λ eingeführt worden. Diese Größe gibt das Verhältnis von zugeführter Luftmenge zum theoretisch benötigten Luftbedarf an. Im Motor erfolgt die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Luftsauerstoff unter der Bildung von Kohlendioxid und Wasser:



Aus dieser Reaktionsgleichung folgt, dass für die vollständige Umsetzung von 1 kg Kraftstoff (C: 86.4 Gew.%, H: 13.1 Gew.%) 14,6 kg Luft (O: 23.0 Gew.%) notwendig sind. In einem sog. fetten Kraftstoff/Luft-Gemisch liegt mehr Kraftstoff vor, als von der vorhandenen Luft vollständig umgesetzt werden kann. Der gegenteilige Fall wird als Magermischung bezeichnet. In Tabelle 6 sind die Betriebseigenschaften von Motoren für verschiedene Bereiche des Lambda-Werts aufgeführt. Außerhalb dieser Bandbreite ist ein Zünden des Kraftstoffs nicht mehr möglich.

Tabelle 6: Lambda-Wert und Motorverhalten.

Lambda-Wert	Motorverhalten
$0.7 < \lambda < 1$	Anfetten sorgt für Leistungssteigerung
1	Optimales Verbrennungsverhältnis
$1 > \lambda > 1.3$	Magergemisch sorgt für höhere Wirtschaftlichkeit

1.3.3. Rußverhalten von Otto- und Dieselmotor

Die wesentlichen Ursachen für das unterschiedliche Rußverhalten von Otto- und Dieselmotoren liegen in der Bildung des Kraftstoff/Luft-Gemisches, in der Art der Gemischzündung und in der Abgasnachverbrennung.

Beim sog. Saugdieselmotor wird im Ansaugtakt nur Luft angesaugt, die im Verdichtungstakt hoch komprimiert und stark erwärmt wird. Bei einem Turbodiesel wird der Brennraum des Kolbens mit Luft im Überdruck gefüllt. Dadurch kann im Arbeitstakt mehr Kraftstoff umgesetzt werden. Kurz vor dem oberen Totpunkt des Kolbens wird der Kraftstoff eingespritzt. Anschließend findet in der Brennkammer eine innere Gemischaufbereitung statt. Die Gemischbildung führt zu einem Zündverzug, da sich der Kraftstoff nicht unmittelbar entflammt. Der entstehende Verbrennungsdruck kann durch ein weiteres Einspritzen des Kraftstoffs in den Brennraum nach Ende des Zündverzugs über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden. Daher wird das Verbrennungsverfahren des Dieselmotors als Gleichdruckverbrennung bezeichnet.

Herkömmliche Dieselmotoren verwenden Verteilereinspritzpumpen, um den Kraftstoff mit Drücken bis zu 1200 bar in die Brennkammer einzuspritzen. Bei Dieselmotoren älterer Bauart, die mit niedrigen Einspritzdrücken arbeiten, werden große Gemischtröpfchen gebildet. In Kombination mit Wandanlagerung können dabei Bereiche entstehen, in denen nur ein geringer Luftüberschuss herrscht. Dies führt zu Verkokungsprozessen des Kraftstoffs und dadurch zur Bildung von großen Rußflocken, die als dichte Rauchwolken mit dem bloßen Auge sichtbar sind. In modernen Dieselmotoren werden sog. Pumpe-Düse-Elemente verwendet, bei denen die Hochdruckpumpe in die Einspritzdüse integriert ist. Mit ihnen können Einspritzdrücke bis zu 1600 bar erreicht werden. In sog. Common-Rail-Systemen wird der Kraftstoff ständig unter Hochdruck gehalten und über Magnetventile in

die Brennkammer abgegeben. Hier werden Einspritzdrücke bis zu 1400 bar erzielt. Die modernen Einspritzanlagen erzeugen sehr feine, gut verteilte Tröpfchen und bieten reichlich Luftüberschuss. Dadurch und unter Vermeidung von Wandanlagerung wird der Kraftstoff nahezu vollständig umgesetzt. Die dennoch entstehenden Rußpartikel sind sehr kleine Agglomerate in der Größenordnung um 100 nm, die mit bloßen Auge kaum sichtbar sind. Bei diesen Rußpartikeln handelt es sich nicht um Verkokungsrückstände von Tröpfchen, sondern um Partikel, die auf molekularer Basis neu entstehen.

Im Ottomotor wird das Kraftstoff/Luft-Gemisch überwiegend außerhalb des Motors aufbereitet und angesaugt. Es wird im Verdichtungsstakt des Motors komprimiert und kurz vor dem oberen Kolbentotpunkt vom elektrischen Lichtbogen der Zündkerze gezündet. Durch die Sofortzündung findet eine schnelle Verbrennung des Kraftstoffs statt, die einen Druckanstieg im Brennraum zur Folge hat. Da die Verbrennungsgeschwindigkeit des Treibstoffs deutlich über der Kolbengeschwindigkeit liegt, bleibt das Zylindervolumen während der Verbrennung konstant. Daher wird dieser Vorgang als Gleichraumverbrennung bezeichnet.

Direkteinspritzende Ottomotoren unterscheiden sich durch ihre Kraftstoff/Luft-Gemischbildung. Der Kraftstoff wird nach dem Common-Rail-Prinzip mit Hochdruck in den Brennraum eingespritzt. Vor dem Einlassventil wird mit Hilfe der „Tumbleklappe“ die Luftzufuhr geregelt. Dadurch ändert sich das gebildete Gemisch in der Brennkammer. Im Teillastbetrieb wird der Motor im „Schichtladebetrieb“ betrieben. Hier ist das Gemisch nur in der Nähe der Zündkerze zündfähig. Im restlichen Brennraum herrscht ein hoher Luftüberschuss. Dadurch kann im Teillastbereich der Motor mit wenig Kraftstoffverbrauch betrieben werden. Im Vollastbetrieb wechselt die Betriebsart in den „Homogenbetrieb“. Die Brennkammer wird nun mit einem homogenen Kraftstoff/Luft-Gemisch gefüllt. Dadurch ist eine Steigerung der Motorleistung möglich.

Große Unterschiede von Otto- und Dieselmotor bestehen auch in der Nachverbrennung der Partikel. Diese findet in der Expansionsphase im Zylinder und nach Austritt aus dem Motor im Auspuffstrang statt. Im Dieselmotor sinkt die Abgastemperatur rasch auf etwa 400 – 600 °C ab. In diesem Temperaturbereich können Kohlenstoffpartikel nicht mehr mit Sauerstoff reagieren. In konventionellen Lambda-1-Ottomotoren bleibt das Abgas auch im Teillastbereich bis zum Ausschleusen des Gases und in einem Teil des Abgasstrangs auf Temperaturen von 800 – 1000 °C. Dadurch können die Partikel nahezu vollständig verbrennen [207].

2. Physikalische und chemische Eigenschaften

2.1. Partikelzusammensetzung im Abgas aerosol

In Abbildung 43 sind die prozentualen Anteile der partikulären Abgasbestandteile eines Dieselmotors abgebildet. Die einzelnen Anteile beziehen sich auf nicht nachbehandelte Abgasemission. Sie können aufgrund unterschiedlicher Betriebsparameter dennoch stark variieren [208 – 213].

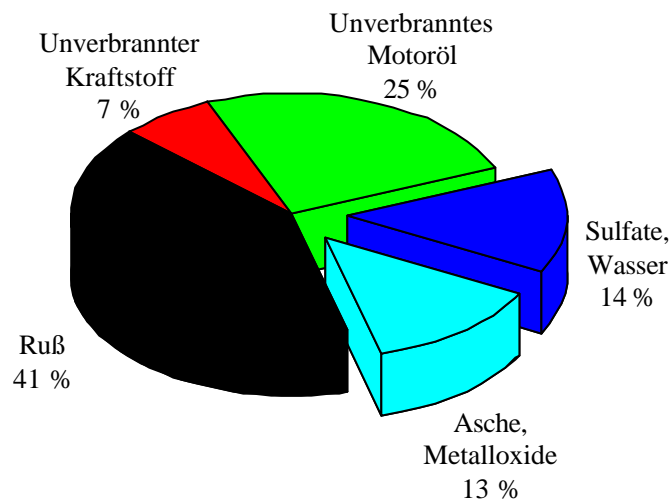


Abbildung 43: Zusammensetzung der partikulären Bestandteile im Dieselaabgas.

Der Hauptbestandteil des partikulären Abgasausstoßes ist mit etwa 74 % kohlenstoffhaltig. Der Gesamtanteil der kohlenstoffhaltigen Verbindungen (TC: total carbon) teilt sich dabei in elementaren Kohlenstoff (EC: elemental carbon) und organische Verbindungen (OC: organic carbon) auf. Die restlichen partikulären Bestandteile sind überwiegend Sulfate, die durch die Oxidation von Schwefelverbindungen entstehen und Metallverbindungen sowie Asche (13 %).

Ruß ist geruchlos, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Er ist chemisch weitgehend inert, dient jedoch als hoch aktives Adsorbens für Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, sauerstoffhaltige Geruchsbildner und SO_2 -Moleküle. Mit reaktiven Gasen wie NO und NO_2 können Oberflächenreaktionen ablaufen, die zur Bildung von heterozyklischen bzw. nitrosubstituierten Aromaten führen.

2.2. Größenverteilung partikulärer Abgasbestandteile

In Abbildung 44 ist die Größenverteilung der partikulären Bestandteile von motorischem Abgas massengewichtet und anzahlgewichtet dargestellt. Anhand der Massenverteilung können drei bevorzugte Größenbereiche unterschieden werden [214]. Der kleinste Größenbereich wird als Nukleationsmode bezeichnet. Sie enthält Partikelkeime in einem Größenbereich von wenigen Nanometern, die durch Kondensationsprozesse aus der Gasphase neu gebildet werden. Neben Primärpartikeln finden sich in dieser Mode auch Aschepartikel und Schwefelsäuretröpfchen [215]. Durch Kollision der Primärpartikel findet ein Anwachsen der Rußpartikel statt, die zur Bildung der Akkumulationsmode führt. Diese umfasst einen Größenbereich 100 nm – 1 µm und beinhaltet die typischen Rußpartikel [216 – 218]. Die dritte Mode besteht aus Grobpartikeln, die Größen über 2 µm aufweisen. Die Partikel dieser Mode entstehen nicht in der Gasphase, sondern durch mechanische Zerkleinerung und Abrieb Partikeln, die sich an Oberflächen z.B. im Auspuffrohr, im Schalldämpfer oder in Partikelfiltern abgelagert haben [219]. Trotz der geringen Partikelkonzentration ist der massenbezogene Anteil dieser Grobpartikel hoch.

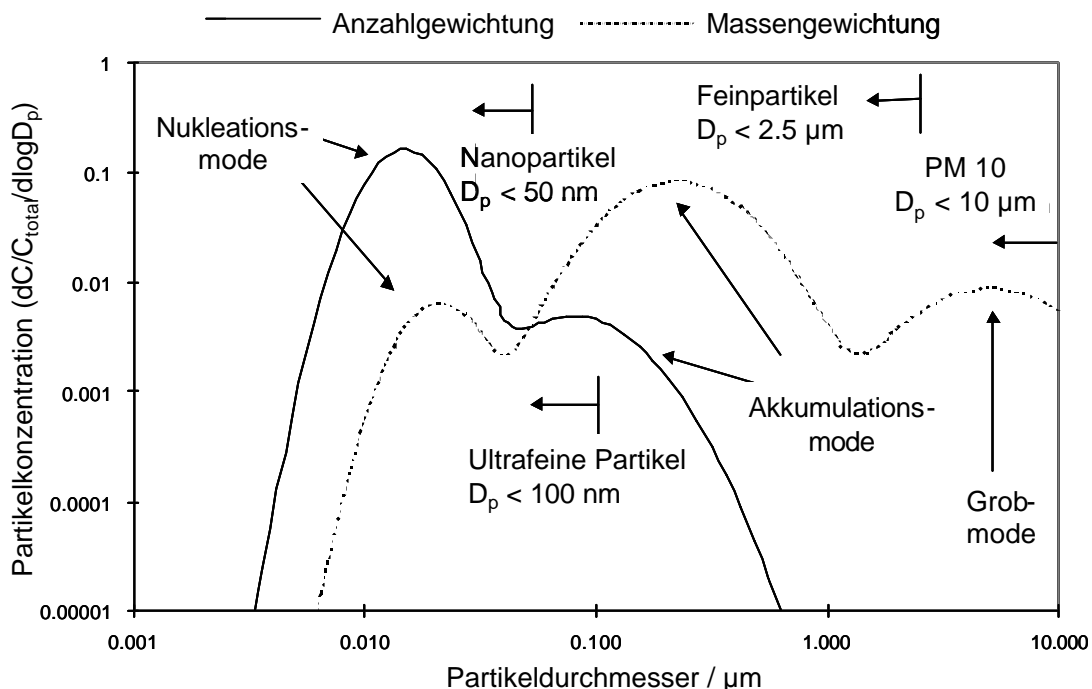


Abbildung 44: Größenverteilung der Partikel im motorischen Abgas.

Eine weitere Klassifizierung der Partikelgröße ist die Einteilung in sog. PM-Klassen (PM: particulate matter). PM 10 beinhaltet alle Partikel, die durch einen Filter abgeschieden werden, dessen Abscheide-Charakteristik ihren 50 %-Durchgang bei 10 μm hat (nach der Masse bewertet). In dieser Fraktion ist dann auch etwa 1% Partikelmasse mit Durchmessern von 30 nm enthalten. Analog definieren sich die Partikelklassen PM 2.5, PM 1 und PM 0.1.

2.3. Agglomeratstruktur

Die wesentlichen Eigenschaften von Dieselabgas werden von Rußpartikeln aus der Akkumulationsmode verursacht. Diese werden im Weiteren näher betrachtet. In Abbildung 45 ist ein Ausschnitt eines Rußagglomerats mit Hilfe eines Transmissions-Elektronenmikroskops dargestellt. Die Abbildung wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin aufgenommen.

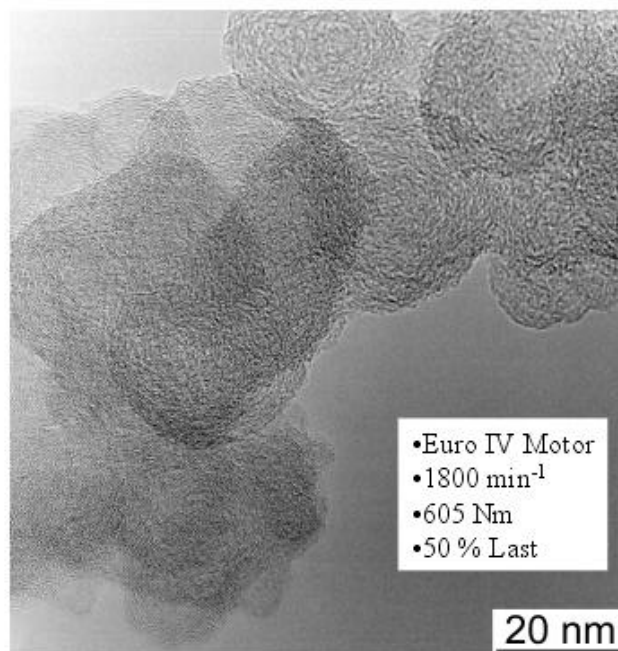


Abbildung 45: Aufnahme eines Rußpartikels mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop.

Primärpartikel, die im Brennraum gebildet werden, haben meist sphärische Gestalt mit typischen Durchmessern von 20–30 nm. Sie bestehen aus radialsymmetrisch geschichteten Kohlenstoffebenen deren Gitterschichtabstand etwa 0.35 nm beträgt. Die Oberflächen der einzelnen Kristallite erreichen Kantenlängen von etwa 2 nm und

Schichtdicken bis etwa 1.5 nm. Die Kristallstruktur in diesen Bereichen ist der des Graphits sehr ähnlich. Koagulationsprozesse führen zu Rußagglomeraten [220], die ketten- oder traubenförmige Strukturen aufweisen. Sie haben eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 50 – 200 nm. Die Agglomerate weisen Eigenschaften von Fraktalen auf. Das sind Objekte, deren Dimension D nicht ganzzahlig ist. Die Dimension eines Körpers kann berechnet werden, indem er in N identische Kopien unterteilt wird, die jeweils mit einem Faktor $z = N^{-1/D}$ skaliert sind. Bei der motorischen Verbrennung entstehen Rußpartikel mit einer Dimension von 1.8 bis 2.2 [221, 222]. Durch technische Prozesse können Rußpartikel hergestellt werden, deren Dimension 2.9 bis 3 beträgt. Die fraktale Dimension eines Körpers beeinflusst physikalische Eigenschaften, die mit Oberfläche und Volumen zusammenhängen, wie z.B. der Massenzuwachs und Strömungseigenschaften.

2.4. Partikeloberfläche

Nach Brunauer, Emmett und Teller (BET; DIN 66 131) wird die Oberfläche mit Hilfe von Gas-Adsorption über das Volumen einer monomolekularen Benetzungsschicht durch ein Gas bestimmt. Als Gas wird meist Stickstoff verwendet. Für Rußpartikel wurden spezifische Oberflächen von $100 - 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ festgestellt. Die Dichte der festen Materie des Primärpartikels liegt bei etwa 1.8 g cm^{-3} . Die lockere Verknüpfung der Primärpartikel in den Agglomeraten führt zu einer starken Abnahme der Dichte der Agglomerate auf $0.02 - 0.06 \text{ g cm}^{-3}$. Im abgelagerten Rußkuchen erhöht sich die Dichte auf etwa 0.4 g cm^{-3} . Dies deutet auf eine starke Deformierbarkeit der Agglomerate durch mechanische Einwirkung hin.

Die „aktive Oberfläche“ eines Partikels ist für physiologische Effekte eine wichtige Kenngröße. Für Partikeldurchmesser $< 100 \text{ nm}$, also im typischen Diesel-Partikelbereich, ist die aktive Oberfläche proportional zur Diffusionskonstante der Partikel und kann unmittelbar aus der Beweglichkeit der Partikel abgeleitet werden. Der Durchmesser und die aktive Oberfläche sind somit charakteristische Größen für das Verhalten der Partikel im lungengängigen Bereich.

2.5. Toxikologische Effekte

Als luftgetragene Schadstoffe gelangen Partikel hauptsächlich über die Atemwege in den Körper. Die Atemwege verästeln sich in mehreren Stufen über Bronchen und Bronchiolen und enden in den Alveolen, in denen der Gasaustausch mit dem Blut stattfindet. Die oberen

Atemwege verfügen über verschiedene Abwehrmechanismen, wie Schleimhäute und Flimmerepithel, die für Abscheidung und Abtransport von partikulären Schadstoffen sorgen. Technische Stäube, z.B. aus der motorischen Verbrennung, weisen Partikelgrößen auf, die diese Abwehrmechanismen überwinden und bis in die Alveolen vordringen können. Dort können sie über längere Zeit im Lungengewebe verweilen, bevor sie von Makrophagen verdaut und abtransportiert werden. Ultrafeine Partikel können über das Lymphsystem oder die Blutbahn in den Organismus eindringen [223]. Der ständige Kontakt eines Partikels mit dem Lungengewebe kann zu Reizungen und in der Folge zu Entzündungserscheinungen führen. Dadurch kann das Lungengewebe dauerhaft geschädigt werden. Durch die Beeinflussung der Blutviskosität kann ein Eindringen von Partikeln in das Gefäßsystem zu kardiopulmonären oder kardiovaskulären Schäden führen. Auf der Oberfläche von Rußpartikeln sind organische Verbindungen, wie PAHs, adsorbiert [224]. Diese können ebenfalls in den Organismus eintreten und ihrerseits Schädigungen bewirken. In zahlreichen epidemiologischen Studien konnte ein Zusammenhang zwischen partikulären Belastungen und erhöhtem Krankheitsaufkommen bestätigt werden. [225 – 230]. Eine tumorinduzierende Wirkung von Dieselußpartikeln wurde durch zahlreiche Tierversuche und Experimenten mit Zellkulturen nachgewiesen [231 – 233]. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat Dieseluß als „wahrscheinlich kanzerogen“ eingestuft. In Deutschland sind Dieselußpartikel in die MAK-Klasse III A2 (krebserregend im Tierversuch) eingestuft. Der Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) hat nach einer Risiko-Studie für Krebserkrankungen Dieseluß zu 26.3 % am Gesamtrisiko durch Luftverunreinigungen beteiligt eingestuft [234]. Nach arbeitsmedizinischen Kriterien werden Partikel als besonders gesundheitsgefährdend angesehen, wenn sie lungengängig und im Organismus schwer löslich sind. Beides trifft auf Rußpartikel aus der motorischen Verbrennung zu.

2.6. Auswirkungen auf die Umwelt

Rußpartikel führen aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu einer Vielzahl von Einflüssen auf atmosphärische Prozesse [235 – 238]. Alterungsprozesse und Wechselwirkungen mit Wasserdampf können diese Einflüsse verstärken [239]. Optische Eigenschaften, wie Streuung und Absorption, beeinflussen die Strahlungsbilanz der Erde [224]. Die von der Sonne emittierte UV-Strahlung trifft auf den Erdboden und wird teilweise absorbiert. Die aufgenommene Energie wird vom Boden in Form von

Wärmestrahlung wieder teilweise ins All zurückgestrahlt. Erdnahe Rußpartikel nehmen als schwarze Absorber die Wärmestrahlung auf und geben diese kugelsymmetrisch wieder ab. Dies führt zu einer Erwärmung der Erdatmosphäre, dem sog. Treibhauseffekt. In der Stratosphäre tritt ein ähnliches Phänomen auf. Hier streuen Partikel jedoch die von der Sonne emittierte UV-Strahlung und verhindern so ein Durchdringen der Sonnenstrahlen auf die Erde. Dies führt zu einer Abkühlung des Klimas. Diese gegenläufigen Klimaeffekte sind abhängig vom Wirkungsort der Rußpartikel [236]. Aufgrund von Alterungsprozessen werden atmosphärische Rußpartikel zunehmend hygroskopisch. Dadurch können sie als Keime zur Wolkenbildung und zur Bildung von Eiskristallen dienen und so regionale Klimaveränderungen bewirken [240, 241]. Weitere Umwelteffekte werden durch photochemische Prozesse hervorgerufen, die an der Oberfläche von Partikeln ablaufen können [242]. Bei der Verbrennungsprozessen fossiler Brennstoffe können eine Vielzahl chemischer Verbindungen, wie NO_x und SO_x , sowie verschiedene organische Verbindungen, wie PAHs [201, 209, 243] und VOCs [244 – 247], gebildet werden. Einige dieser Verbindungen sind unter Lichteinfluss instabil und bilden die Grundlage zu einer Vielzahl von Reaktionen [248, 249]. Die Bildung von Peroxyacetylnitrat durch NO_x mit Kohlenwasserstoffen (Los-Angeles-Smog) oder die Bildung von bodennahem Ozon zählen in diesem Zusammenhang zu den bekanntesten Reaktionen. Dies führt hauptsächlich in städtischen Gebieten zu einer Erhöhung der Konzentration von Luftschadstoffen, da hier eine flächige Verteilung aufgrund der Verkehrsführung nicht stattfinden kann [250, 251].

3. Gesetzliche Abgasgrenzwerte

Die aktuell gültigen Grenzwerte sind in der Richtlinie 1999/96/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 13. Dez. 1999 niedergelegt [252]. Seit 1999 ist die dritte Stufe (Euro 3) dieses Reduktionsprogramms erreicht. Weitere Reduktionsstufen treten 2005 (Euro 4) und 2008 (Euro 5) in Kraft. Die Grenzwerte der einzelnen Schadstoffkomponenten sind in Tabelle 7 neben weiteren internationalen Grenzwerten aufgeführt.

Tabelle 7: Partikelemissionsgrenzwerte für Nutzfahrzeuge in [g kWh⁻¹].

Land	Jahr	Grenzwert
Euro 3	1999	0.1
Euro 4	2005	0.02
USA	1997	0.13
USA	2007	0.013
Japan	1999/2000	0.25
Japan	2003	0.18

Die Grenzwerte sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da bei ihrer Bestimmung unterschiedliche Prüfverfahren zugrunde liegen. Die Richtlinie 1999/96/EG enthält eine genaue Regelung der Prüfverfahren sowie verschiedene Prüfzyklen, die zur Charakterisierung von Verbrennungsmotoren verwendet werden. Die Probenahme erfolgt aus einem verdünnten Abgasstrom bei 51.7 °C auf einem teflonbeschichteten Glasfaserfilter oder Teflonmembranfilter. Die quantitative Auswertung der partikulären Filterbelegung erfolgt mit Hilfe gravimetrischer Bestimmungsmethoden.

3.1. European Stationary Cycle (ESC)

Der ESC-Zyklus ist ein gesetzlich vorgeschriebener Prüfzyklus für Lkw-Dieselmotoren, der an einem stationären Motorenprüfstand durchgeführt wird. Wie in Abbildung 46 dargestellt ist, setzt er sich aus insgesamt 13 Betriebspunkten zusammen, die das gesamte Betriebsfeld des Motors repräsentieren. Der Test hat eine Gesamtdauer von 1600 s. In dieser Zeit werden die Betriebspunkte nacheinander angefahren.

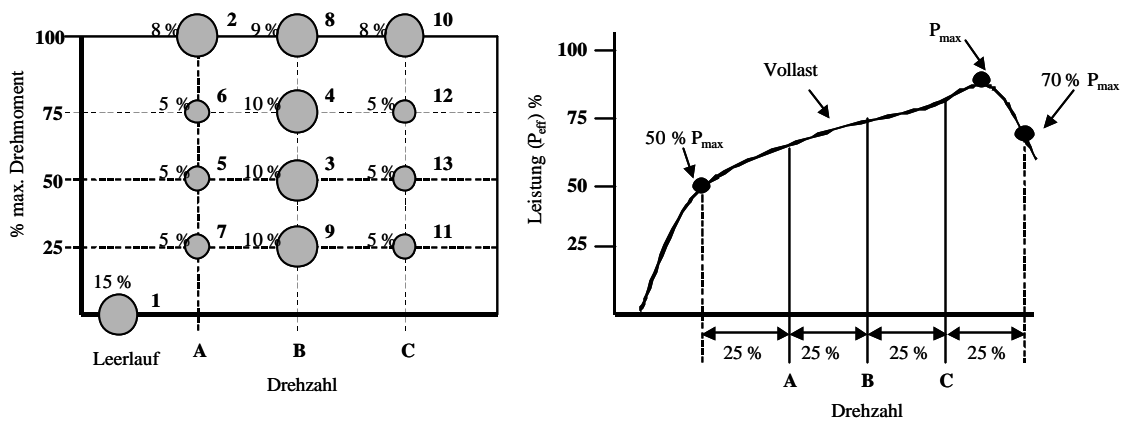


Abbildung 46: Definition der Betriebspunkte nach EURO-III-Richtlinie.

3.2. European Transient Cycle (ETC)

Der ETC-Zyklus ist ein dynamischer Testzyklus. Dabei werden die Fahrbedingungen eines Motors während einer Stadtfahrt, einer Fahrt über Landstrassen und einer Autobahnfahrt simuliert. Das Geschwindigkeitsprofil ist in Abbildung 47 dargestellt. Jede Testphase hat eine Länge von 600 s, was zu einer Gesamtlänge des Messzyklus von 1800 s führt. Der Partikelaustritt wird über die gesamte Dauer des Zyklus bestimmt.

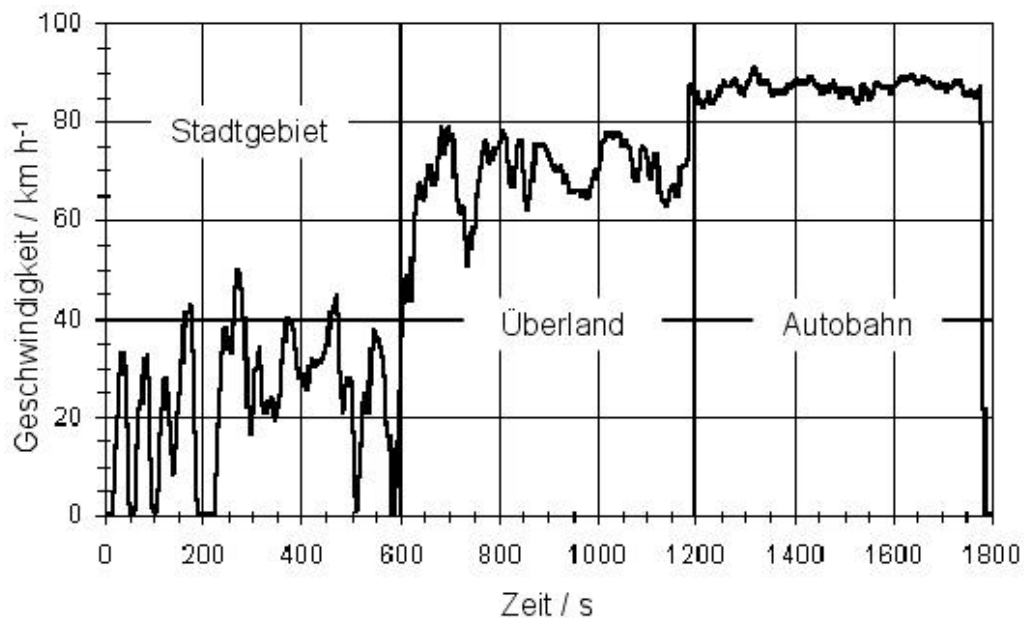


Abbildung 47: Geschwindigkeitsverlauf eines ETC-Zyklus.

3.3. Prüfzyklen für Personenkraftwagen

Im Gegensatz zu den Prüfzyklen der Nutzfahrzeugmotoren werden die Prüfzyklen für Pkws auf Rollenprüfständen durchgeführt. Das Fahrzeug folgt dabei einem festgelegten Geschwindigkeitsprofil. Der New European Driving Cycle (NEDC) gehört zu diesen dynamischen Fahrzyklen. Das Federal Test Procedure (FTP) ist das amerikanische Pendant zum NEDC. Um Fahrzeuge auf dem amerikanischen Markt vertreiben zu können, müssen auch europäische Fahrzeughersteller die US-Richtlinien einhalten.

4. Konventionelle Partikelmesstechniken

Zur Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte gibt es zertifizierte Analyseverfahren. Bei diesen Verfahren handelt es sich um Filtermesstechniken, die keine zeitliche Auflösung der Partikelemission zulassen.

4.1. Gravimetrie

Ein Teilstrom des Abgasstroms wird über einen Partikelfilter geleitet. Die Filterbelegung wird durch Wägung bestimmt. Dadurch werden sowohl kohlenstoffhaltige Partikel als auch anorganische partikuläre Bestandteile des Abgasstroms erfasst. Eine spezielle Form der Gravimetrie ist die Thermogravimetrie. Durch Ausheizen der Filter wird eine Erfassung der flüchtigen Bestandteile des Filterbelags ermöglicht.

4.2. Elementarkohlenstoffanalyse

Bei der Elementarkohlenstoffanalyse handelt es sich ebenfalls um eine Filtermesstechnik. Nach der Probenahme wird der Filter zuerst unter Stickstoffatmosphäre auf 450 °C und anschließend unter Sauerstoff auf 650 °C erhitzt. Mit Hilfe eines Katalysators werden kohlenstoffhaltige Verbindungen zu CO₂ oxidiert. Das Verbrennungsgas wird durch eine bariumhaltige Lösung geleitet, in der CO₂ als BaCO₃ ausgefällt wird. Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe einer coulometrischen Bestimmung der Bariumlösung. Die Technik ermöglicht eine Quantifizierung der flüchtigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen (VOC) und des elementaren Kohlenstoffgehalts (EC) der Filterprobe. Probenaufarbeitung und Messverfahren sind in der VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1 festgelegt. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 9 µg EC [253 – 255].

4.3. Alternative Partikelmesstechniken

Für die Motorenentwicklung sind prozesstechnische Informationen erforderlich. Daher werden die klassischen Verfahren durch On-line-Verfahren ergänzt. Um einen Einsatz dieser Verfahren für Routinemessungen zur Abgascharakterisierung zu ermöglichen, müssen die Geräte grundlegende Kriterien erfüllen. Die Mindestanforderungen an derartige Systeme bestehen in einer Mindestnachweisgrenze für Ruß von $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Querempfindlichkeiten zu gasförmigen Abgasbestandteilen sollen möglichst nicht gegeben sein. Die Ansprechzeit der Geräte soll in einem Bereich von etwa 1 s liegen, um Messungen von transienten Messzyklen durchführen zu können. Weiterhin sollen die Messgeräte durch gängige Verfahren kalibrierbar sein und reproduzierbare Daten liefern. Anschaffungs- und Betriebskosten sind neben einer einfachen Bedienbarkeit und einem robusten Geräteaufbau weitere wünschenswerte Aspekte. Die derzeit gebräuchlichsten Techniken sind nachfolgend erläutert [256].

4.3.1. Kondensationskernzähler

Im Kondensationskernzähler (CNC: condensation nucleus counter) wird das Aerosol in eine mit n-Butanoldampf gesättigte Kammer geleitet. Durch anschließende Abkühlung im Kondensator wird der Dampf übersättigt, was zu einer Kondensation von n-Butanol auf der Partikeloberfläche führt. Dadurch wachsen die Partikel auf Durchmesser von etwa $10 \mu\text{m}$ an. Die Partikel werden bei niedrigen Konzentrationen einzeln optisch erfasst. Höhere Partikelkonzentrationen werden durch Streulichtmessungen detektiert [257].

4.3.2. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Das SMPS besteht aus einem elektrostatischen Klassifizierer und einem CNC. In dem EC werden Partikel durch eine ^{85}Kr -Quelle elektrisch aufgeladen und aufgrund ihrer Beweglichkeit in einem elektrostatischen Feld größenabhängig abgelenkt. Durch Anlegen unterschiedlicher Feldstärken kann der Durchmesser des erhaltenen Aerosols verändert werden. Die Anzahlkonzentration des Aerosols wird mit dem CNC bestimmt.

4.3.3. Opacimeter

Das Opacimeter basiert auf der Grundlage der Transmissionsmessung. Die kommerziell erhältlichen Geräte verfügen über eine zeitliche Auflösung in der Größenordnung von 0.1 s und einer Nachweisgrenze für Ruß von etwa $300 \mu\text{g m}^{-3}$. Lichtabsorption durch gasförmige

Abgaskomponenten und Streueffekte an nicht kohlenstoffhaltigen Partikel führen bei niedrigen Rußkonzentrationen jedoch zu Interferenzen der Messung.

4.3.4. Aethalometer / Reflektometer

Das Aethalometer misst die Abschwächung von weißem Licht durch einen transparenten Filter. Über die Lichtabschwächung ist eine Quantifizierung des Rußanteils möglich. Beim Reflektometer wird der am Filter gestreute Anteil einer monochromatischen Lichtquelle gemessen [258, 259]. Mit einer Nachweisgrenze für Ruß von etwa 5 ng m^{-3} verhindert eine Probenahmedauer im Minutenbereich die Möglichkeit Ruß zeitaufgelöst messen zu können.

4.3.5. Elektrischer Niederdruckimpaktor

Im elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI: electric low pressure impactor) erfolgt eine größenabhängige Trennung der Partikel aufgrund unterschiedlichen aerodynamischen Verhaltens. Das Aerosol wird vor Eintritt in die Impaktorstufen durch eine Koronaentladung elektrisch aufgeladen. Beim Auftreffen auf die Impaktorplatten generieren die Partikel elektrische Zählimpulse und können so detektiert werden. Die Größenklassifizierung liegt zwischen 30 nm und 10 μm . Für eine Charakterisierung der partikulären Bestandteile müssen jedoch Informationen über ihr aerodynamisches Verhalten vorliegen.

4.3.6. Laserinduzierte Incandescenz

Bei diesem Verfahren werden Partikel in einem Aerosol von einem Laserstrahl stark aufgeheizt und zum Glühen gebracht. Die emittierte Glühstrahlung wird optisch detektiert. Anhand der gemessenen Intensität der Glühstrahlung kann die Massenkonzentration bestimmt werden. Die zeitliche Abnahme der Intensität ermöglicht eine Bestimmung des mittleren Durchmessers der Primärpartikel im Aerosol [260].

5. Photoakustische Detektion von Rußaerosol

Erste photoakustische Partikelmessungen wurden 1977 von Bruce und Pinnick [261] an Quarzaerosolen und von Terhune und Anderson an NaCl-Aerosolen [262] durchgeführt. Die Anwendung der PAS zur Erfassung von Rußpartikel erfolgte erstmals von Japar und Killinger im Jahr 1979. Mit einem durchstimmbaren Farbstofflaser gelang die Aufnahme eines Absorptionsspektrums von Ruß in einem Wellenlängenbereich von 590 – 625 nm [263]. Osada et al. verwendeten 1982 einen CO₂-Laser zur Anregung der Rußpartikel in einer longitudinale PA-Zelle bei 10.59 µm [264]. Zur Erfassung von motorischem Dieselruß wurde 1984 von Roessler eine PA-Zelle im nicht resonanten Betrieb eingesetzt. Zur Anregung der Partikel fand ein CO₂-Laser mit einer optischen Leistung von 8 W bei einer Wellenlänge von 570 nm Einsatz [265]. 1988 wurden von Adams PA-Zellen mit azimuthalen und radialen Zellgeometrien zur Messung atmosphärischer Rußpartikel eingesetzt. Die Anregung erfolgte mit einem Argonionen-Laser bei 514.5 nm [266 – 268]. Arnott et al. entwickelten 1999 einen photoakustischen Aufbau, mit dessen Hilfe atmosphärische und zeitaufgelöste Messungen von Rußpartikeln in Dieselabgas möglich sind. Als Anregungsquelle diente in diesem Aufbau ein Feststofflaser mit einer Wellenlänge von 532 nm, bzw. ein Diodenlaser mit 685 nm [269 – 272]. Zur Messung von Rußpartikeln mit einem photoakustischen Aufbau wurden Laserdioden bereits 1992 von Petzold und Nießner verwendet [273], der für Immissionsmessungen von Ruß eingesetzt wurde [274]. Der Sensor verfügte über eine azimuthale Resonanzzelle [275]. Der von Krämer et al. modifizierte Sensoraufbau enthält eine longitudinale PA-Zelle [276].

Die zahlreichen Ansätze PAS zur Erfassung von Ruß einzusetzen, verdeutlichen die grundlegende Eignung dieser Messtechnik als Detektionsverfahren. Die Entwicklung eines weiteren photoakustischen Sensors erfolgte unter dem Gesichtspunkt die Vorteile der PAS in einem robusten, kompakten und kostengünstigen Messgerät zu vereinigen. In Bezug auf Nachweisgrenze, Zeitauflösung und Selektivität sollten die grundlegenden Anforderungen der Automobilindustrie für alternative Messverfahren erfüllt werden.

5.1. Die Messzelle

Um On-line-Messungen durchzuführen, ist es notwendig, die Messzelle mit hohen Durchflussraten betreiben zu können. Der longitudinale Resonatortyp ist für schnelle

Messungen geeignet. Sein Aufbau und seine Funktionsweise wurden bereits im Kapitel des PCP-Sensors eingehend beschrieben. Die Ansprechzeit der Messzelle sollte durch die Verwendung von nur zwei akustischen Filtern an den Resonatorenenden kurz gehalten werden. Gaseinlass und Gasauslass wurden in Höhe der Knotenebene der akustischen Welle angebracht. Dadurch werden Störungen der stehenden akustischen Schallwelle durch den Gasfluss gering gehalten. Eine Kontamination der Zellenfenster durch Ablagerungen von Ruß konnte nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Daher wurden die Zellfenster auf einschraubbaren Fensterhaltern montiert. Eine Reinigung der Fenster zwischen den Messungen ist somit ohne großen Aufwand möglich. Der Querschnitt der konstruierten PA-Zelle ist in Abbildung 48 dargestellt.

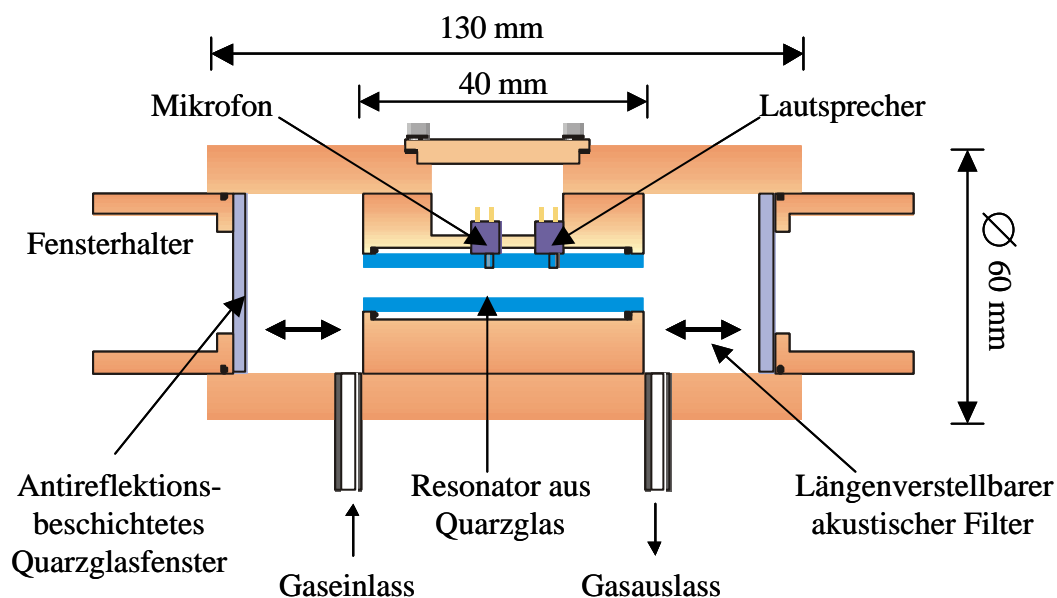


Abbildung 48: Schematischer Querschnitt der PA-Zelle.

Der Resonator im Zentrum der Zelle besteht aus Quarzglas. Er hat eine Länge von 40 mm, einen Außendurchmesser von 10 mm und einen Innendurchmesser von 8 mm. In der Mitte des Resonators befindet sich eine Bohrung mit 1.5 mm Durchmesser. In dieser Bohrung ist ein Mikrofon (Typ: EK 3029, Fa. Emkay, GB) befestigt. Daneben ist in einer zweiten Bohrung ein Mikrofon montiert, das als Lautsprecher geschaltet ist. Es wird zur Bestimmung der Resonanzfrequenz verwendet. Zum Ausrichten und Fixieren des Resonators im Zellmittelpunkt ist dieser in einem speziellen Resonatorhalter integriert. Die Verbindungsstelle zwischen Resonator und Halter wird durch O-Ringe abgedichtet. In Abbildung 49 ist eine der fertiggestellten Messzellen abgebildet.

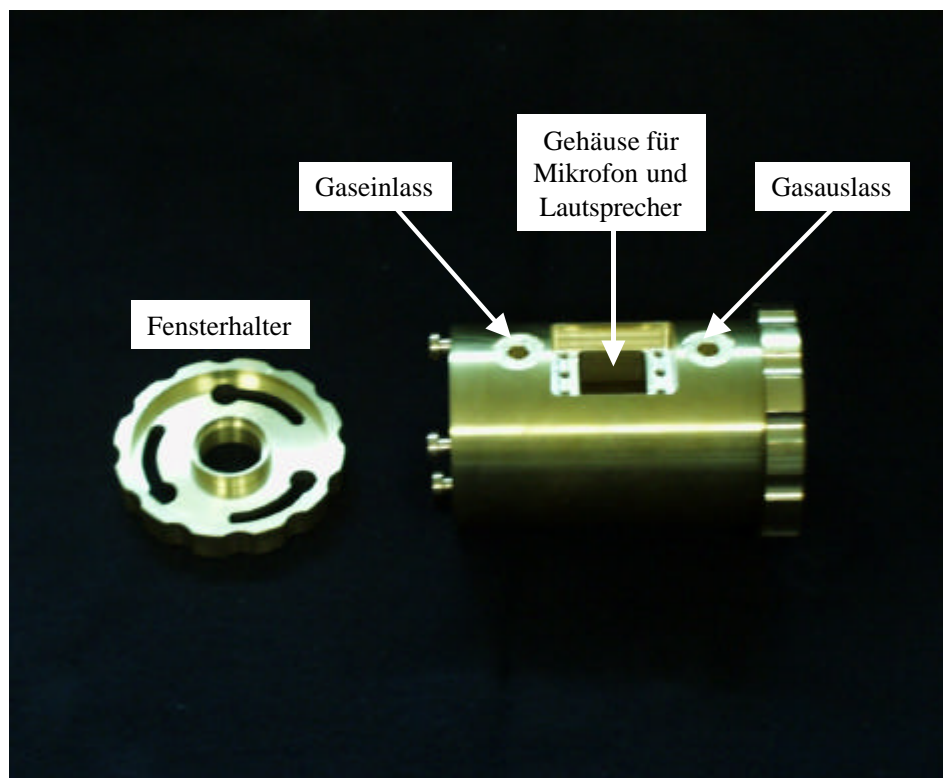


Abbildung 49: Die PA-Zelle zur Messung von Ruß.

Die Anschlusskabel für Mikrofon und Lautsprecher werden durch eine Führung im Gehäusedeckel der Zelle nach außen geführt. Der Deckel selbst ist durch eine Gummidichtung schalldicht verschlossen. Die angefertigte Zelle hat eine Gesamtlänge von 130 mm und einen Durchmesser von 60 mm. Gasein- und Gasauslass bestehen jeweils aus 6-mm-Stahlrohren mit 50 mm Länge. Sie befinden sich seitlich der Resonatorenden in den akustischen Filtern und wurden in den Zellkörper eingepresst. Die akustischen Filter werden durch die Fensterträger begrenzt. Feingewinde an der Innenseite der Zelle sowie an der Außenseite der Fensterträger ermöglichen ein stufenloses Einstellen der Filterlänge. Die Verbindung wird durch O-Ringe schall- und gasdicht verschlossen. Die Quarzglasfenster der PA-Zelle sind auf die Fensterträger aufgeklebt. Die Oberflächen der Zellfenster sind antireflexbeschichtet.

5.2. Der Laboraufbau

Die wesentlichen Bestandteile des Laboraufbaus sind in Abbildung 50 abgebildet.

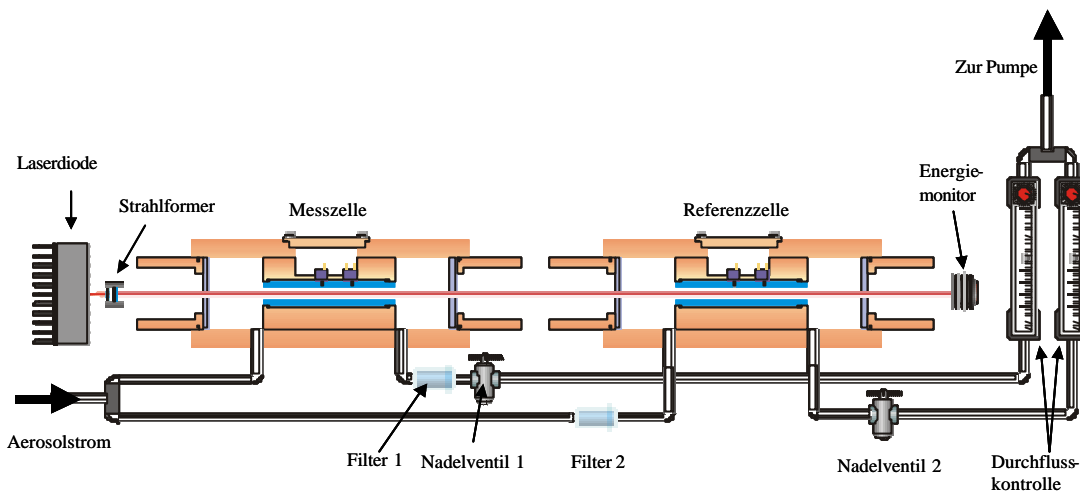


Abbildung 50: Optischer Aufbau und Aerosolführung im Labormesssystem

Das Labormesssystem besteht aus zwei hintereinander geschalteten identischen Messzellen. Der Laserstrahl ist durch beide PA-Zellen gerichtet. Der Gasfluss wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe erzeugt und kann durch jede Zelle über ein Nadelventil und ein Rotameter separat eingestellt werden. Die Erfassung der Rußkonzentration erfolgt in der Messzelle. Ein Partikelfilter vor der Referenzzelle ermöglicht die Abscheidung partikulärer Abgaskomponenten. Auf diese Weise können durch Molekülabsorption und Außenlärm verursachte Signale erfasst werden. Die Verwendung zweier PA-Zellen in dieser Anordnung ermöglicht eine differentielle Messung. Das akustische Signal der Referenzzelle wird als Hintergrundsignal zugrunde gelegt und vom Signal der Messzelle abgezogen. Filter 1 ist der Messzelle nachgeschaltet und verhindert ein Verschmutzen des Regelventils und des Rotameters. Die von den Mikrofonen detektierten Signale werden über einen Vorverstärker (Typ: SR 560; Fa. Stanford Research, US) um 20 dB verstärkt. Eine frequenz- und phasenselektive Erfassung der Messsignale erfolgt in einem Lock-in-Verstärker (Typ: SR 830; Fa. Stanford Research, US). Die Verwendung eines 2-Kanal-Lock-in-Verstärkers ist aufgrund der stark variierenden Testgaszusammensetzung erforderlich. Eine Änderung der Signalphase während der Messung führt andernfalls zu Fehlern in der Signalerfassung. Während der Messung wird die Laserenergie nach der Referenzzelle mit einem Energiemesskopf (Typ: Power Max 5200, Fa. Molelectron, US) gemessen. Zur Steuerung und Aufzeichnung der Messung wird ein Standardcomputer

verwendet. Die verwendeten Messprogramme wurden in der graphischen Programmiersprache „G“ (LabView, Fa. National Instruments, US) geschrieben.

5.3. Laserdiode

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurden unterschiedliche Laserdioden zur Anregung der Rußpartikel eingesetzt. Die Laserdioden und ihre Parameter sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Parameter der verwendeten Laserdioden.

Hersteller	Typ	Gehäuse	Wellenlänge	Leistung	Strombedarf
SDL	HPD 1110	TO 3	780 nm	500 mW	800 mA
Sony	SLD 232 V	TO 18	811 nm	800 mW	1.2 A
Siemens		Butterfly	808 nm	1000 mW	1.5 A

Hochleistungslaserdioden werden mit Stromstärken im Ampere-Bereich betrieben. Aufgrund der kompakten Bauweise und der zusätzlichen Integration von Regel- und Messschaltkreisen liegen in den Laserdioden einzelne elektrische Leiter dicht zusammen. Ladungsbewegungen in einem elektrischen Leiter erzeugen ein Magnetfeld. Da sich das induzierte Magnetfeld bei konstantem Stromfluss nicht ändert ist der problemlose Betrieb einer Laserdiode im kontinuierlichen (cw) Betrieb möglich. Die Amplitudenmodulation des Diodenlasers erfolgt jedoch durch ein regelmäßiges Unterbrechen des Stromflusses. So werden durch das induzierte Magnetfeld mechanische Kräfte auf die Stromleiter in der Diode ausgeübt, die zu Vibrationen des Diodengehäuses führen können. Die Induktivität der im Laboraufbau verwendeten SDL-Diode führte zu mechanischen Schwingungen mit der akustischen Modulationsfrequenz. Diese konnten im Laboraufbau durch entsprechende Schalldämmung weitgehend abgeschirmt werden. Um mögliche Interferenzen im mobilen Rußsensor ausschließen zu können, wurde die Diode jedoch gegen die Sony-Laserdiode ausgetauscht. Im Zuge der Weiterentwicklung des Rußsensors fand der Austausch dieser Diode aufgrund ihres Strahlprofils statt. Die Details sind in Kapitel 5.8 näher ausgeführt.

5.4. Charakterisierung des Messsystems

Die Charakterisierung der PA-Zellen wurde analog zu Kapitel 4 durchgeführt. Durch Verwendung eines künstlichen Rußaerosols wurden die Eigenschaften des Messsystems bestimmt.

5.4.1. Resonanzfrequenz und Qualitätsfaktor

Mit Hilfe des eingebauten Lautsprechers wurden in der PA-Zelle Schallwellen mit einer Frequenz von 3000 bis 5000 Hz generiert, die wiederum mit dem Mikrofon detektiert wurden. Anhand der aufgezeichneten Resonanzprofile konnten die Zellparameter ermittelt werden. Die Parameter wurden für unterschiedliche Längen der akustischen Filter (15 – 25 mm) gemessen, um die optimale Länge der akustischen Filter zu ermitteln. In Abbildung 51 sind einige Resonanzprofile der Messzellen für verschiedene Filterlängen dargestellt.

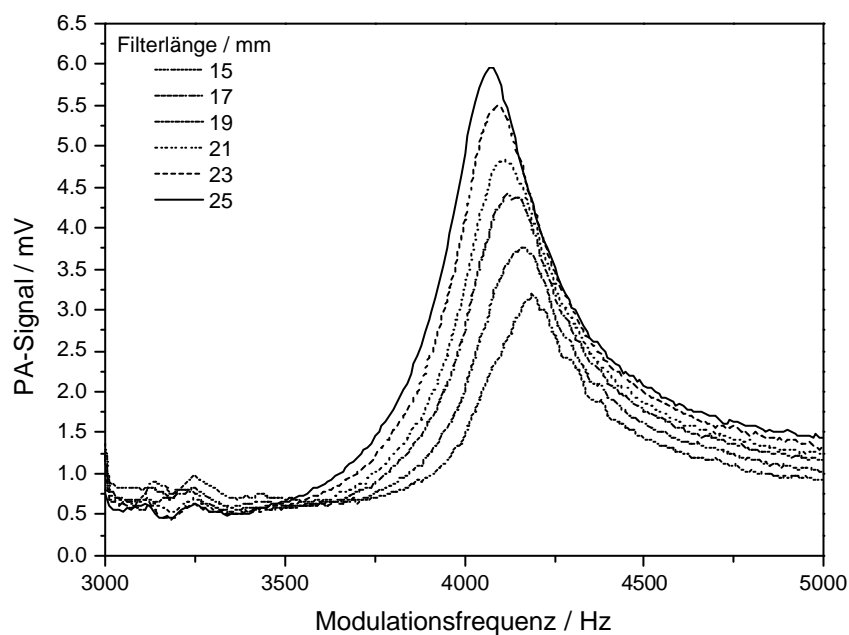


Abbildung 51: Resonanzprofil der PA-Zellen in Abhängigkeit von der akustischen Filterlänge.

Von den Resonanzprofilen wurde das Signalmaximum und durch Anfitzen eines Lorentzprofils die Halbwertsbreite (FWHM) ermittelt. Die Modulationsfrequenz am Signalmaximum entspricht der Resonanzfrequenz der Messzelle. Mit Hilfe der

Halbwertsbreite wurde der Qualitätsfaktor der Zelle berechnet. In Abbildung 52 sind die beiden ermittelten Werte und die daraus resultierenden Qualitätsfaktoren in Abhängigkeit der akustischen Filterlängen aufgetragen.

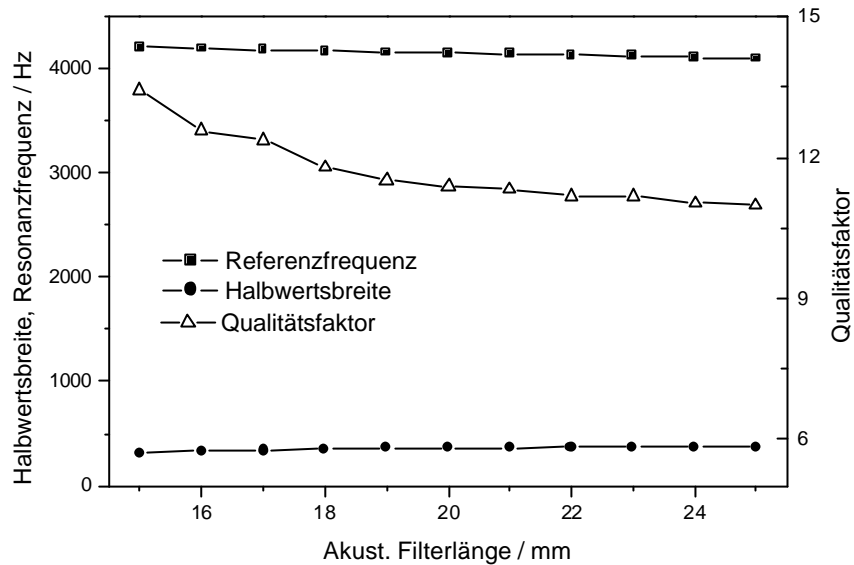


Abbildung 52: Resonanzfrequenz, Halbwertsbreite (FWHM) und Qualitätsfaktor in Abhängigkeit von der Filterlänge.

In einer ersten Näherung entspricht die Resonanzwellenlänge der doppelten Resonatorlänge. Die optimale Länge des akustischen Filters entspricht somit einem Viertel dieser Wellenlänge. Bei offenen Resonatoren liegen die Knotenpunkte der stehenden Resonanzwelle jedoch etwas außerhalb des Resonators. Folglich muss die Länge des akustischen Filters etwas mehr als die Hälfte der Resonatorlänge betragen [15, 191]. Wie anhand der Grafik zu erkennen ist, nimmt das Signalmaximum mit zunehmender Filterlänge zu. Dies weist auf eine höhere Verstärkung des akustischen Signals hin. Die Zunahme der Halbwertsbreite mit zunehmenden Filterlängen führt zu einer leichten Abnahme des Qualitätsfaktors. Für den Betrieb der PA-Zellen wurde eine akustische Filterlänge von 23,5 mm gewählt. Die Resonanzfrequenz beider Zellen liegt bei Raumtemperatur bei 4050 Hz. Der Qualitätsfaktor beträgt in beiden Zellen 10,5.

5.4.2. Zellkonstante

Die Zellkonstante der PA-Zellen wurde mit den in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. In Abbildung 53 sind die auf 1 W Laserleistung normierten PA-Signale gegen die Wasserdampfkonzentrationen aufgezeichnet.

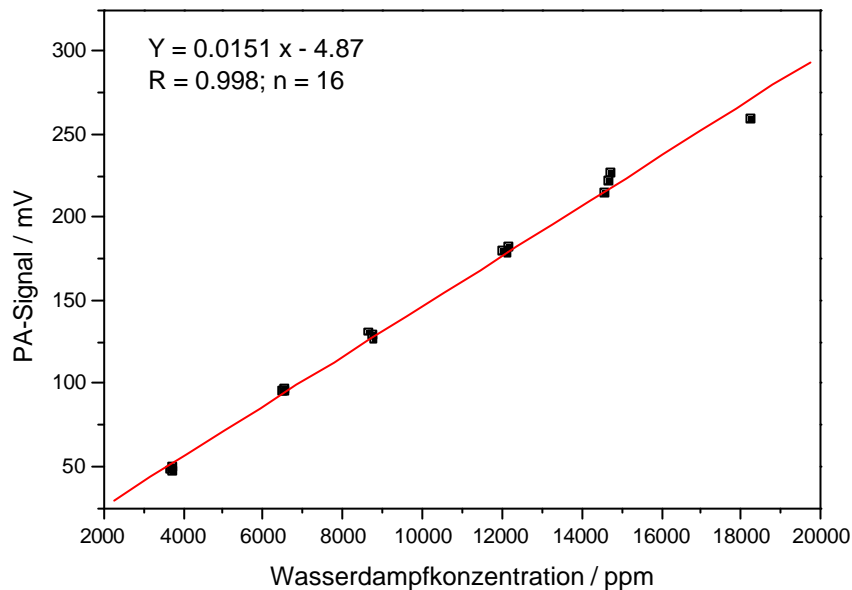


Abbildung 53: PA-Signal in Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration.

Die lineare Regression der aufgezeichneten Messwerte liefert eine Gerade mit einem Steigungsfaktor von $0.0151 \text{ mV ppm}^{-1}$. Der Absorptionskoeffizient des angeregten Übergangs beträgt $1.75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Mit einer Mikrofonempfindlichkeit von 50 mV Pa^{-1} berechnet sich die Zellkonstante auf $172.6 \text{ Pa m W}^{-1}$.

5.5. Testmessungen mit künstlichem Rußaerosol

Zur weiteren Charakterisierung des Laboraufbaus wurden Messungen mit einem Testaerosol durchgeführt. Um eine Charakterisierung des PA-Systems zu ermöglichen, muss die Aerosolerzeugung im Labor wesentliche Kriterien erfüllen. Hierzu gehört hauptsächlich die Reproduzierbarkeit der Aerosolerzeugung, d.h. ein zeitlich konstanter Aerosolausstoß mit konstanter Zusammensetzung, sowie konstanter Massen- und Größenverteilung. Eine Möglichkeit der Erzeugung eines Rußaerosols bietet ein kommerziell erhältlicher Funkengenerator (Typ: GFG 1000, Fa. PALAS).

Durch Anlegen einer Hochspannung an zwei hochreinen Graphitelektroden und der Verwendung eines RC-Glieds werden Spannungsspitzen erzeugt, die zu einer Funkenentladung führen. Auf diese Weise wird Elektrodenmaterial ablatiert, das gasförmig von einem Argonstrom abtransportiert wird und durch Kondensation und Koagulation ein feines Aerosol bildet. Über einen Regelkreis kann die Funkenfrequenz variiert werden. Der Elektrodenabstand wird über eine Mechanik automatisch nachgeregelt. Dadurch bleibt der Partikelaustritt über einen Zeitraum von mehreren Betriebsstunden konstant. Die chemische Zusammensetzung des Modellaerosols unterscheidet sich zwar wesentlich von der Zusammensetzung realer Dieselrußaerosole, dennoch eignet sich der Rußgenerator aufgrund der konstanten Rußemission für eine Charakterisierung von Messinstrumenten und Modelreaktionen in Laborversuchen [277, 278].

5.5.1. Erfassung von künstlichem Rußaerosol

Das Messsystem wurde mit Hilfe des künstlich erzeugten Rußaerosols kalibriert. Der erzeugte Aerosolstrom wurde über eine dynamische Verdünnungsstufe (Typ: DDS 560, Fa. Topas, Dresden) mit synthetischer Luft variabel verdünnt. Dadurch wurden unterschiedliche Aerosolkonzentrationen erhalten. Als Referenzmesssystem diente ein SMPS. Es bestand aus einem Partikelklassifizierer (Typ: EC 3071, Fa. TSI, US) in Kombination mit einem Kondensationskernzähler (CPC 3025A). Das SMPS wurde bereits in früheren Versuchen mit Hilfe der Elementarkohlenstoffanalyse (Coulometrie) kalibriert. Der verdünnte Aerosolstrom wurde aufgeteilt. Ein Teilstrom mit einer Flussrate von 1 L min^{-1} wurde durch die Messzelle geleitet. Die Flussrate des SMPS betrug 0.3 L min^{-1} . Während einer Messung wurde das Messsignal vom PA-Sensor über einen Zeitraum von 200 s aufgezeichnet. Parallel wurde mit dem SMPS die Größenverteilung des Aerosols in einem Bereich von 20 nm – 1000 nm gemessen. Anhand der Größenverteilung und der früheren Kalibrierung des SMPS wurde die Massenkonzentration des Aerosols ermittelt.

In Abbildung 54 sind die über den aufgezeichneten Zeitraum gemittelten PA-Signale gegen die mit dem SMPS ermittelten Rußkonzentrationen aufgetragen. Der Verlauf des PA-Signals ist in dem gesamten gemessenen Bereich von 0.1 bis 40 mg m^{-3} linear. Das entspricht einem dynamischen Bereich von drei Größenordnungen. Die lineare Regression der Messpunkte ergibt eine Gerade mit einem Steigungsfaktor von $2.26 \text{ mV (mg m}^{-3}\text{)}^{-1}$. Ausgehend von der Standardabweichung des Nullpunktsignals berechnet sich die Nachweisgrenze anhand des $3\text{-}\sigma_{\text{B}}$ -Kriteriums auf $12 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$.

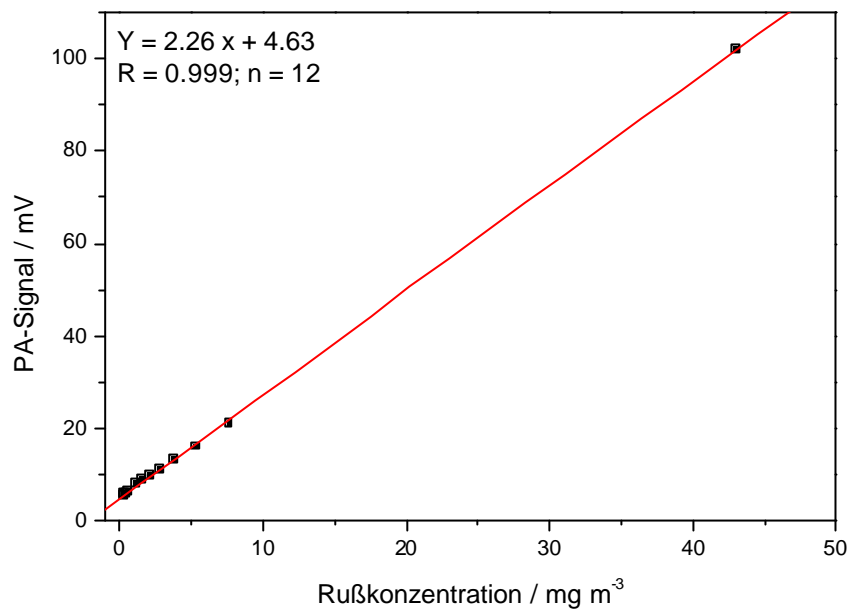


Abbildung 54: PA-Signal in Abhängigkeit von der Rußkonzentration.

5.5.2. Durchflussrate der PA-Zellen

Die Ansprechzeit der Messzelle wird maßgeblich von der Aufenthaltsdauer des Analyten in der Zelle bestimmt. Der Zu- und Abtransport des Analyten hängt von der Höhe der Flussrate des Aerosolstroms durch die Zelle ab. Aufgrund von Fliessgeräuschen, die das Gas beim Durchströmen der Zelle verursacht, kann die Flussrate nicht beliebig hoch gewählt werden. Um die maximale Strömungsgeschwindigkeit ermitteln zu können, wurden die Hintergrundsignale bei unterschiedlichen Flussraten bestimmt. Die Messungen wurden ohne Verwendung der Laserdiode aufgezeichnet, um Interferenzen durch Absorption zu vermeiden. In Abbildung 55 sind die akustischen Hintergrundsignale und die entsprechenden Schwankungen in Abhängigkeit der Durchflussrate dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, bleibt das akustische Hintergrundsignal bis zu einer Flussrate von etwa 1.6 L min^{-1} auf einem konstanten Niveau in Höhe von etwa $40 \mu\text{V}$. Bei höheren Flussraten nimmt sowohl der Hintergrund als auch die Hintergrundschwankungen stark zu. Um einen stabilen Betrieb der PA-Zellen gewährleisten zu können, sollte daher die Flussrate 1.5 L min^{-1} nicht übersteigen.

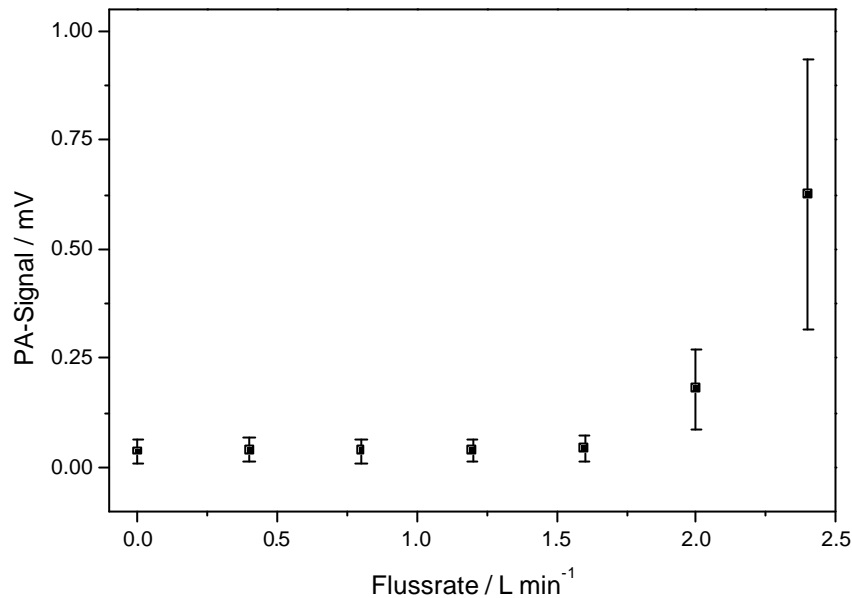


Abbildung 55: Akustischer Hintergrund in Abhängigkeit von der Flussrate.

5.5.3. Ansprechzeit der Messzelle

Die Ansprechzeit der Messzelle wurde experimentell ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die PA-Zelle abwechselnd mit einem Rußaerosol (ca. 5 mg m^{-3}) und partikelfreier Luft gespült. Zum Umschalten der Testgasflüsse wurde ein Dreiwegeventil verwendet. Für die Bestimmung der Zeitauflösung wurde ein 80 %-Kriterium zugrundegelegt. Ausgehend von dem konstanten Signalniveau, das das Aerosol in der PA-Zelle verursacht, wird ein 10 %- und ein 90 %-Niveau berechnet. Als Ansprechzeit des Systems wird die Zeit bezeichnet, die das PA-Signal zum Anstieg vom 10 %- zum 90 %-Niveau benötigt. Das gleiche Kriterium gilt auch für das Absinken des PA-Signals vom Aerosolniveau auf das Niveau der partikelfreien Luft. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Durchflussraten der Messzelle durchgeführt. Parallel zur Zelle wurde über einen Bypass ein zusätzlicher Gasfluss angelegt. Dadurch kann das Aerosol schneller vom Rußgenerator zur Messzelle transportiert werden.

In Abbildung 56 ist der Verlauf der PA-Signale für verschiedene Durchflussraten dargestellt. Die horizontalen Linien entsprechen dem 10 %- bzw. dem 90 %-Niveau. Die vertikalen Linien zeigen den Durchgang des Signals durch die jeweiligen Niveaus.

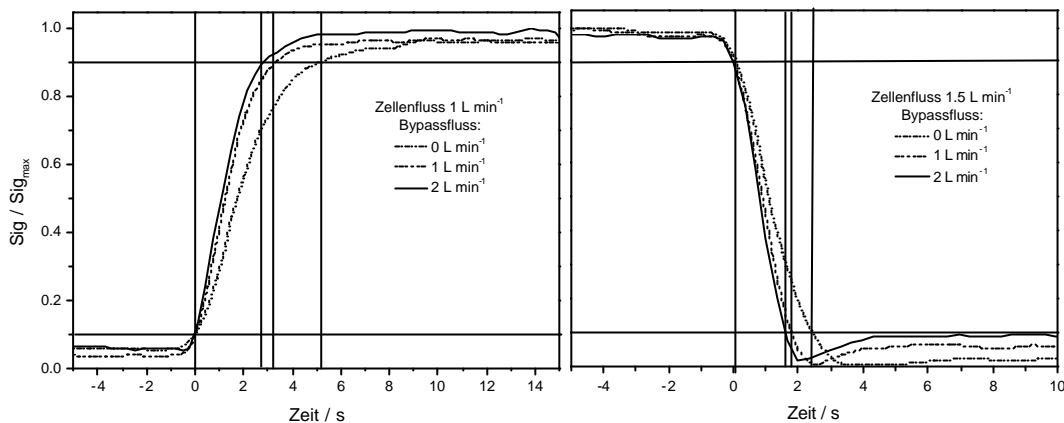


Abbildung 56: Ansprechzeit des Messsystems in Abhängigkeit von der Flussrate der PA-Zelle und der Bypassflussrate.

Die Ansprechzeit des Messsystems liegt bei einem Zellenfluss von 1 L min^{-1} in einem Bereich bei 5.1 s. Durch den Betrieb der Zelle mit dem Bypassfluss konnte die Ansprechzeit bei gleichbleibenden Zellenfluss auf etwa 2.7 s reduziert werden. Bei einer Durchflussrate der Messzelle von 1.5 L min^{-1} kann die Ansprechzeit auf etwa 1.5 s verkürzt werden.

Im Aufbau des Rußsensors ist der Betrieb von zwei PA-Zellen vorgesehen. Da beide parallel mit Testgas durchspült werden, ist im Sensoraufbau die Verwendung eines zusätzlichen Bypass nicht erforderlich. Die Durchflussrate von 1.5 L min^{-1} durch jede der PA-Zellen führt zu einem Gesamtfluss von 3 L min^{-1} .

5.6. Der mobile Rußsensor I

Ein wesentliches Ziel des Projekts war die Entwicklung eines kompakten Messgeräts, das für Messungen an Motorenprüfständen eingesetzt werden kann. Um den Laboraufbau in einen solchen mobilen Aufbau integrieren zu können, waren konstruktionsbedingte Maßnahmen erforderlich. Abbildung 57 zeigt den Aufbau, wie er im Rußsensor eingesetzt wird.

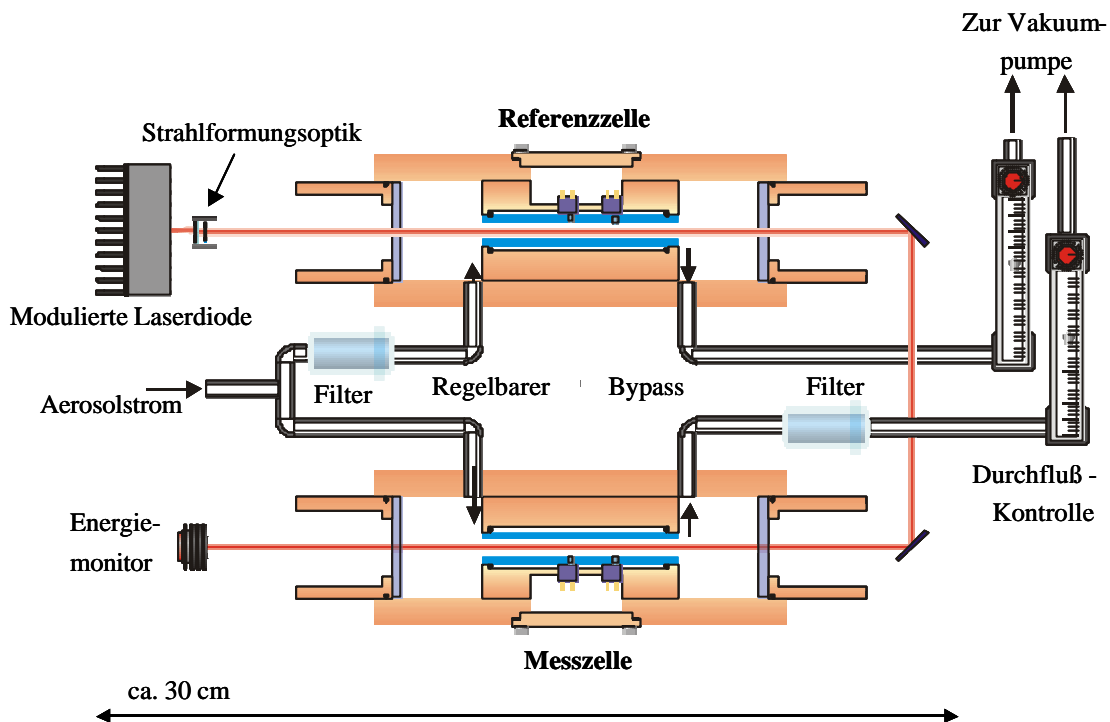


Abbildung 57: Schematischer Aufbau der Rußsensors.

Ein grundlegender Unterschied zum Laboraufbau besteht in der parallelen Anordnung der PA-Zellen. Dies war erforderlich, um ein kompaktes Messgerät zu realisieren. Der Laserstrahl wird mit Hilfe zweier Spiegel umgelenkt. Die Realisierung des optischen Aufbaus ist in Abbildung 58 gezeigt. Der Aufbau ist auf einer massiven Grundplatte montiert. Der Laser ist auf einer Justageplattform befestigt, die ein Ausrichten des Laserstrahls in alle Raumrichtungen zulässt. Die Umlenkung des Laserstrahls erfolgt durch zwei elliptische 90°-Spiegel, die jeweils mit einer beweglichen Halterung justiert werden können. Die PA-Zellen sind in Halterungen befestigt, die ebenfalls ein Ausrichten der Zellen entlang des Laserstrahls ermöglichen. Mit diesem Aufbau ist eine optimale Führung des Laserstrahls durch die PA-Zellen mit wenigen Handgriffen zu realisieren.

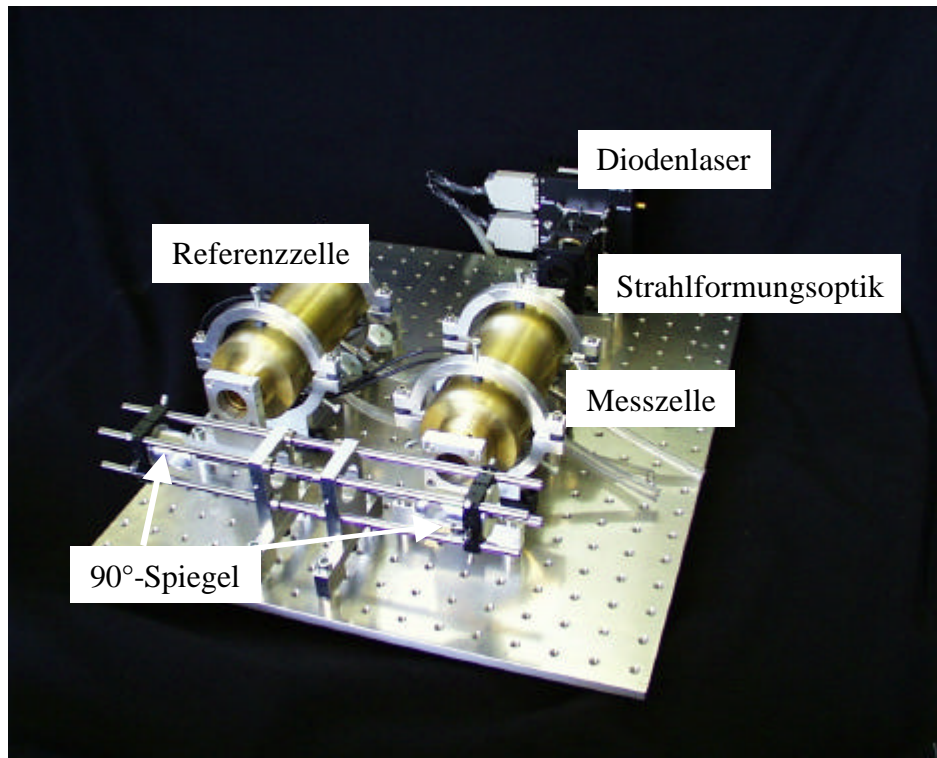


Abbildung 58: Optischer Aufbau des Rußsensors.

Die gesamte Grundplatte wurde im Messgerät auf Dämpfungselementen gelagert, um äußere Einwirkungen durch Erschütterungen zu reduzieren. Für die Messung von Motorenabgas war eine zusätzliche Erweiterung des Systems notwendig. Motorenabgas enthält einen hohen Feuchtigkeitsanteil. Die starke Abkühlung des Abgases kann zu einer Kondensation der Feuchtigkeit führen. Diese Kondensation wird in gängigen Analyseverfahren vermieden, indem die Gastemperatur oberhalb des Taupunkts von Wasser auf 51.7 °C gehalten wird. Die PA-Zellen mussten folglich beheizt werden. Um die Zellen bei einer Temperatur von maximal 52 °C zu halten, wurden sie daher mit einem selbstbegrenzenden Heizsystem ausgestattet. Die Zelltemperatur wird ständig über ein Pt-100 Thermoelement gemessen und mit Hilfe eines Reglers auf $\pm 1\text{ °C}$ stabil gehalten.

In Abbildung 59 ist das fertiggestellte Messgerät in einer offenen Ansicht abgebildet. Es enthält die zum Betrieb wesentlichen elektronischen Komponenten und Bedienelemente.

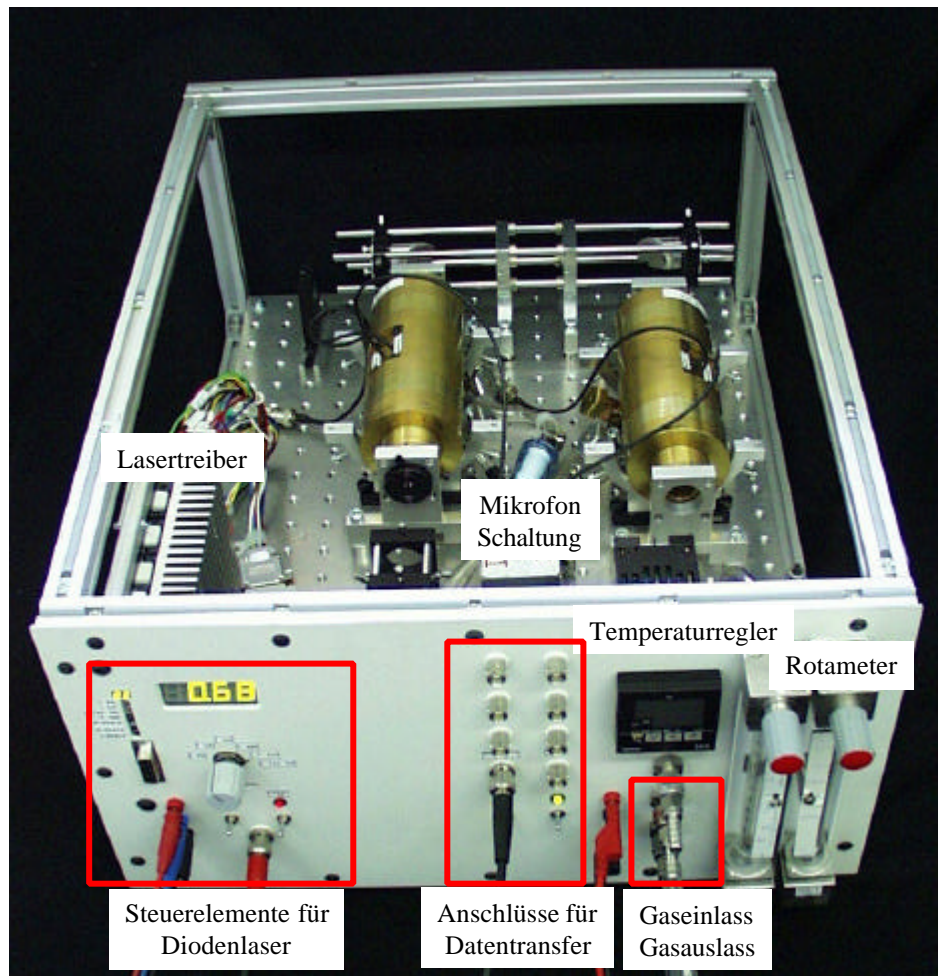


Abbildung 59: Frontplatte und Gehäusekasten des Rußsensors. Die Bedienelemente sind gruppiert angeordnet

Neben den optischen Komponenten sind im Rußsensor die wichtigsten elektronischen Komponenten, wie Lasertreiber, Temperaturregler der PA-Zellen und Verstärkerschaltungen der Mikrofone enthalten. In Deckel und Seitenplatte des Sensors sind Ventilatoren integriert. Mit ihrer Hilfe kann die Wärme, die von den elektronischen Komponenten abgestrahlt wird, nach außen abgeführt werden. Zur Wärme- und Schallisolation wurde der Bereich um die PA-Zellen durch Trennwände von der Elektronik abgetrennt. Die Abgrenzung des optischen Aufbaus vom Elektronikteil hat darüber hinaus den Vorteil, dass Staubablagerungen des durch die Ventilatoren erzeugten Luftstroms nicht zu einer Verschmutzung der optischen Bauteile führen können. Zum Schallschutz wurden alle Gehäuseplatten sowie die Trennwände mit schalldämpfenden Matten ausgekleidet. Der

so erhaltene mobile Sensor stellt ein kompaktes Messgerät dar, dessen Aufbau ausreichenden Platz für Wartungsarbeiten bietet.

In der Frontplatte sind alle Bedienelemente integriert, die für den Betrieb des Messsystems erforderlich sind. Die Bedien- und Steuerelemente der verschiedenen Komponenten sind gruppiert angeordnet. Flussrate und Zelltemperatur können direkt geregelt und kontrolliert werden. Zum Datentransfer sind BNC-Stecker im mittleren Bereich der Frontplatte angebracht. Durch die übersichtliche Gestaltung der einzelnen Bedienelemente sind eine schnelle Inbetriebnahme und eine einfache Bedienung des Geräts gewährleistet.

5.7. Einsatz des Rußsensors am Motorenprüfstand

Die ersten Versuche, den Rußsensor unter Realbedingungen zu testen, wurden in mehreren Messkampagnen an einem Motorenprüfstand der Firma MAN in Nürnberg durchgeführt.

Bei dem Motorenprüfstand handelt es sich um einen stationären Prüfstand zur Entwicklung von Dieselmotoren für Nutzfahrzeuge. Als Rußquelle diente ein Common-Rail-Dieselmotor (6.6 L; 6228 kW), dessen Emissionswerte den Anforderungen der EU-III-Richtlinie entspricht. Das komplette Messsystem bestehend aus Rußsensor, Vorverstärker, Lock-in-Verstärker und Energiemessgerät, wurde in einem fahrbaren 19“-Rack untergebracht und im Motorenprüfstand aufgebaut. Die Probenahme erfolgte über eine Messsonde an einem Verdünnungstunnel (Typ: Mikrotrol, Fa. Nova). Der Aufbau des Messsystems ist in Abbildung 60 dargestellt.

5.7.1. Stationäre Testmessungen und Kalibrierung

Zur Charakterisierung des Messsystems wurden verschiedene stationäre Lastpunkte des Motors gemessen. Die Parameter der Lastpunkte entsprachen einzelnen Betriebspunkten im ESC-Zyklus. Die Betriebsparameter des Motors wurden so gewählt, dass der Rußausstoß variiert wurde, ohne dabei den Ausstoß an NO_x zu ändern. Die Lastpunkte wurden jeweils über einen Zeitraum von 600 s konstant gehalten. Zur Kalibrierung des Messsystems wurde der Rußausstoß während dieser Zeitspanne vom Rußsensor erfasst und aufgezeichnet. Parallel zu den PA-Messungen wurden über Filterhalter am Verdünnungstunnel Filterproben gesammelt. Die Belegung der Filter wurde durch coulometrische Elementarkohlenstoffanalyse gemäß DIN 2465, Blatt 1 bestimmt.

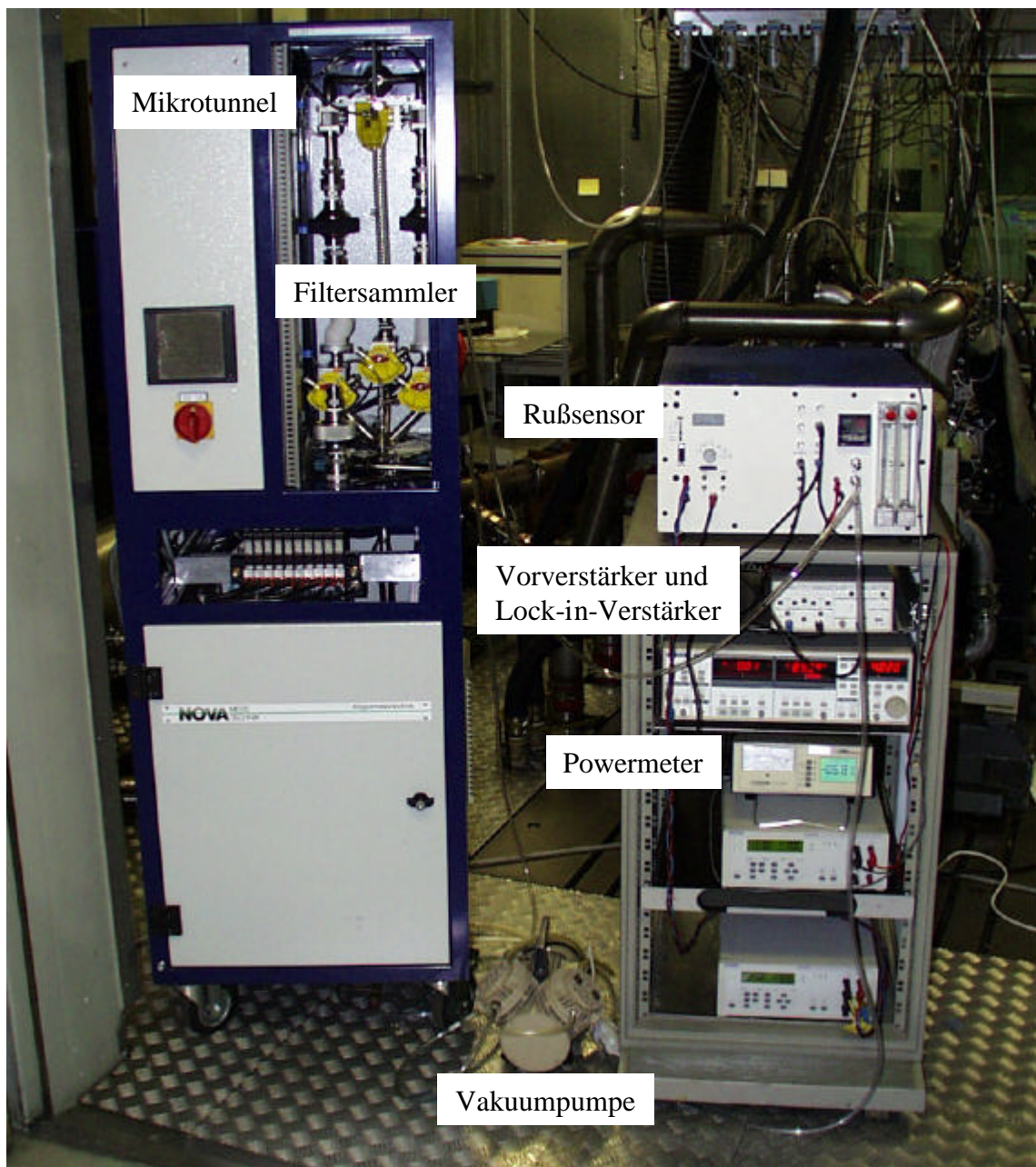


Abbildung 60: Versuchsaufbau am Motorenprüfstand bei MAN.

Das Abgasvolumen wurde über den Verdünnungstunnel aufgezeichnet und über die Dauer des Messzyklus gemittelt. Der Massendurchsatz des feuchten Abgases betrug 690.2 kg h^{-1} . Dies entspricht einem Gesamtabgasvolumen von 88.5 m^3 . Der Abgasstrom wurde mit einem Massendurchsatz von 5.6 kg h^{-1} Luft verdünnt. Von dem verdünnten Abgasstrom wurde ein Teilstrom mit 6.5 kg h^{-1} über den Partikelfilter geleitet. Das über den Filter geleitete Abgas hatte eine Masse von 1.083 kg bzw. ein Volumen von 0.833 m^3 . Das

Verhältnis von Probenvolumen zu Verdünnungsvolumen ergibt einen Verdünnungsfaktor des Abgasstroms von 7.22. Von dem verdünnten Abgasstrom wurde ein Volumenstrom von jeweils 1.5 L min^{-1} durch die Mess- und Referenzzelle des Rußsensors geleitet. Somit entsprechen die ermittelten Kohlenstoffmassen der Filterproben bei einem Gesamtvolumen von 0.833 m^3 der im Rußsensor gemessenen Rußkonzentration.

In Abbildung 61 sind die vom Rußsensor über den Zeitraum von 600 s aufgezeichneten gemittelten Messwerte gegen die coulometrisch ermittelten Rußkonzentrationen aufgetragen.

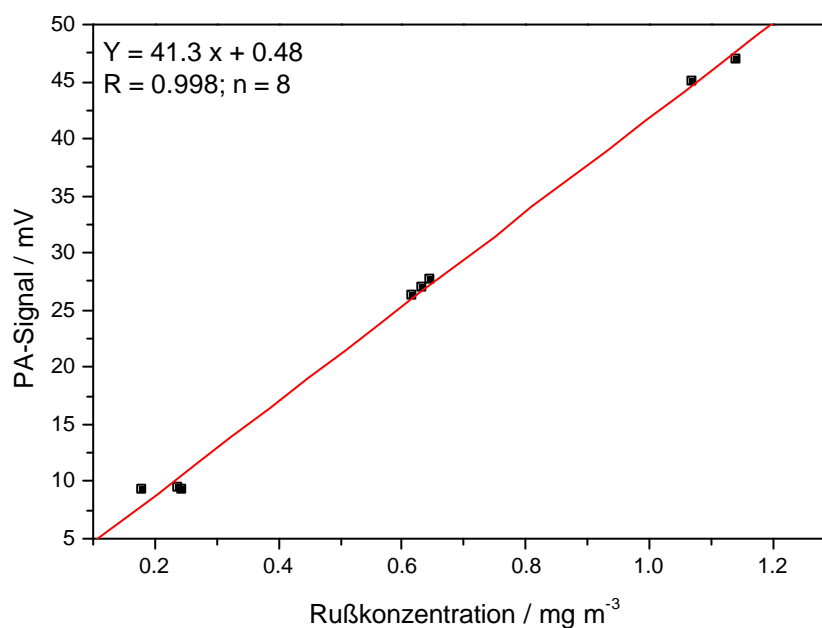


Abbildung 61: PA-Signal in Abhängigkeit von der Rußkonzentration (Coulometrie).

Wie anhand der Steigung der Regressionsgerade zu sehen ist, beträgt die Empfindlichkeit des Messsystems auf Ruß $41.3 \text{ mV (mg m}^{-3}\text{)}$. Der Regressionskoeffizient von $R = 0.998$ bei $n = 8$ Messungen zeigt im gemessenen Bereich von $0.1 - 1.2 \text{ mg m}^{-3}$ eine deutliche Linearität des Messsignals zur Analytkonzentration. Das Hintergrundsignal wurde bei abgeschaltetem Motor und eingeschaltetem Verdünnungstunnel gemessen. Die Nachweisgrenze errechnet sich aus der Standardabweichung des Hintergrundsignals von 0.47 mV anhand des $3s_B$ -Kriteriums auf $34 \mu\text{g m}^{-3}$. Die hohe Hintergrundschwankung des Verfahrensleerwerts ist auf Fließgeräusche des Mikrotunnels zurückzuführen.

5.7.2. Dynamische Testmessungen und Zeitauflösung

Das zeitliche Auflösungsvermögen und damit die Ansprechzeit des Rußsensors wurde durch Messen mehrerer dynamischer Fahrzyklen (ETC) untersucht. Im Verlauf eines ETC-Zyklus schwanken die Rußkonzentrationen um mehrere Größenordnungen. Der Versuchsaufbau für die dynamischen Messzyklen wurde im Vergleich zu den stationären Messungen nicht verändert. In den Abbildungen 62 – 64 sind die Emissionsprofile, d.h. der zeitliche Verlauf der detektierten PA-Signale bzw. der gemessenen Rußkonzentration nach den einzelnen Phasen des Zyklus aufgeteilt, dargestellt.

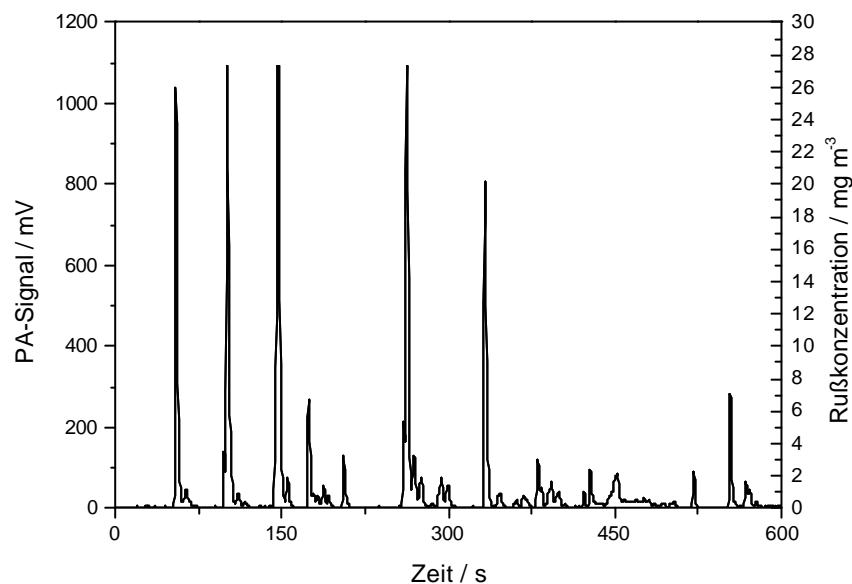


Abbildung 62: PA-Signal und Rußkonzentration in der Stadtphase eines ETC-Zyklus.

Wie in Abbildung 62 zu erkennen ist, variiert die Signalstärke während der Stadtphase um 3 Größenordnungen. Ein Vergleich mit dem Geschwindigkeitsprofil in Abbildung 47 zeigt, dass diese Rußkonzentrationen durch die hohen Lastwechsel verursacht werden, die der Motor in Folge der Fahrzeugbeschleunigung ausgesetzt ist. Abbildung 63 zeigt das Emissionsprofil der Überlandphase des ETC-Zyklus während des Zeitbereichs von 600 – 1200 s. Durch die Beschleunigung von 0 auf 60 km h^{-1} entsteht zu Beginn der Phase ein hoher Rußpeak. Nach 700 s Gesamtzyklusdauer nimmt die Rußemission deutlich ab, da die Lastwechsel bei Fahrten mit konstanter Geschwindigkeit geringer werden. Dies zeigt auch der Verlauf des Emissionsprofils der Autobahnphase (1200 s – 1800 s). Hier treten kaum Geschwindigkeitsänderungen bzw. Lastwechsel auf.

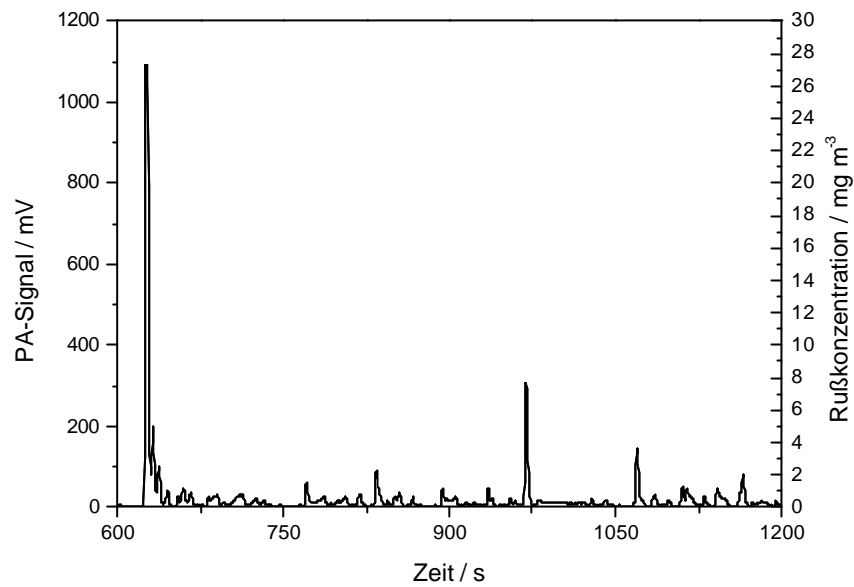


Abbildung 63: PA-Signal und Rußkonzentration in der Überlandphase eines ETC-Zyklus.

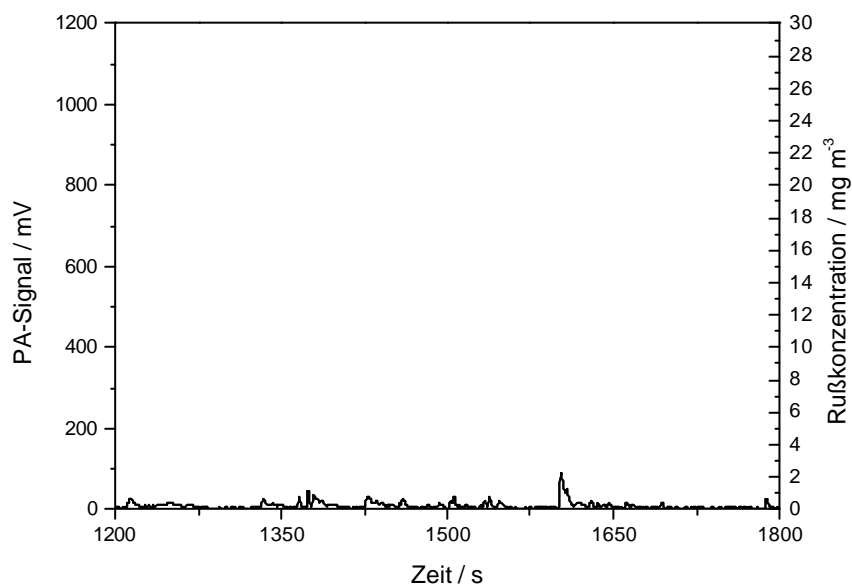


Abbildung 64: PA-Signal und Rußkonzentration in der Autobahnphase eines ETC-Zyklus.

Die Zeitauflösung des Sensors wurde mit Hilfe eines Opacimeters (Typ: AVL 415, Fa. AVL, A) überprüft. Das Opacimeter ist über einen Bypass direkt mit dem Rohabgasstrom des Motors verbunden. Da keine Verdünnung des Abgases stattfindet, ist die Ansprechzeit dieses Sensors sehr kurz. Ein Vergleich des PA-Signals mit dem Opacimetersignal liefert

daher eine optimale Möglichkeit um festzustellen, ob im Rußsensor eine Verzögerung oder ein Vermischen des Abgasstroms verursacht wird. Die Rohsignale des Opacimeters und des Rußsensor sind in Abbildung 65 aufgetragen. Um die Zeitauflösung der beiden Signalverläufe besser hervorheben zu können, ist der Zeitbereich von 300 – 400 s aus der ersten Phase (0 – 600 s) des ETC-Zyklus dargestellt.

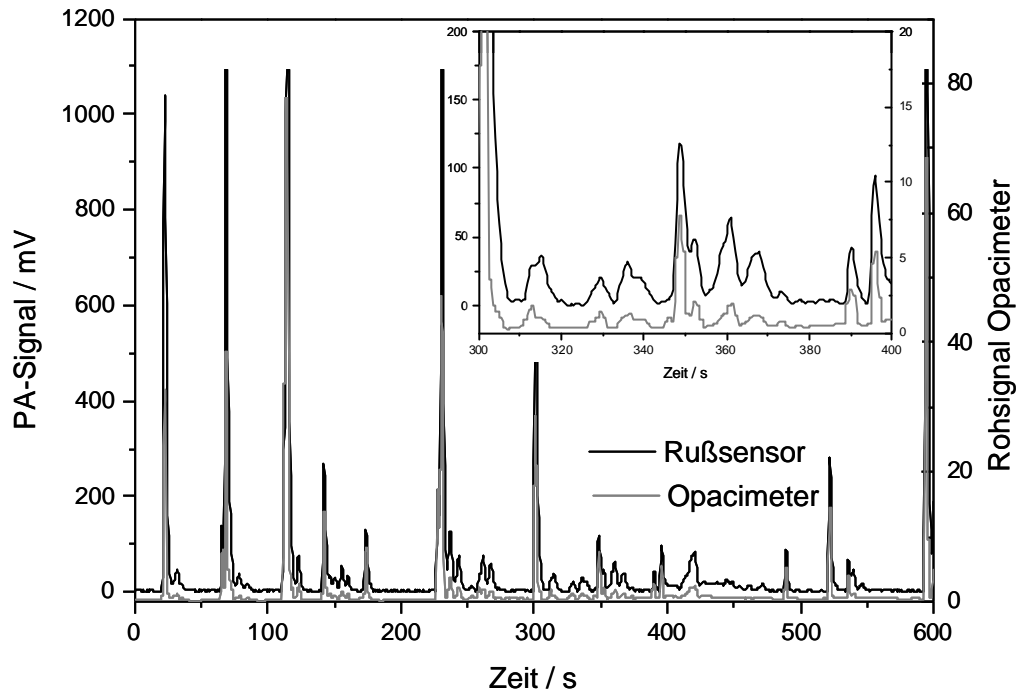


Abbildung 65: Vergleich des Signalverlaufs von Opacimeter und Rußsensor während der ersten 600 s eines ETC-Zyklus.

Wie anhand des Verlaufs beider Signale deutlich wird, ist die zeitliche Auflösung der Messsignale von beiden Geräten nahezu identisch. Ein Zugang zu prozesstechnischen Informationen wird folglich ermöglicht. Die Unterschiede der relativen Signalamplituden beider Messgeräte sind auf die Verdünnungsverhältnisse des Mikrotunnels zurückzuführen. Der Mikrotunnel verdünnt das Rohabgas während der Messungen mit einem variablen Verdünnungsverhältnis. Dies führt dazu, dass bei hohem Rohabgasvolumen des Motors die Verdünnung im Mikrotunnel sinkt, während sie bei niedrigem Abgasvolumen steigt. Das Opacimeter misst direkt aus im Rohabgas. Folglich ist es keinen Konzentrationsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Abgasverdünnung unterworfen. Dies macht sich in der Korrelation der Rohsignale von Rußsensor und

Opacimeter in Abbildung 66 bemerkbar. Die Signalmittelwerte über jeweils 100 s beider Messgeräte wurden für die Phasen 2 und 3 des Zyklus der gegeneinander aufgetragen.

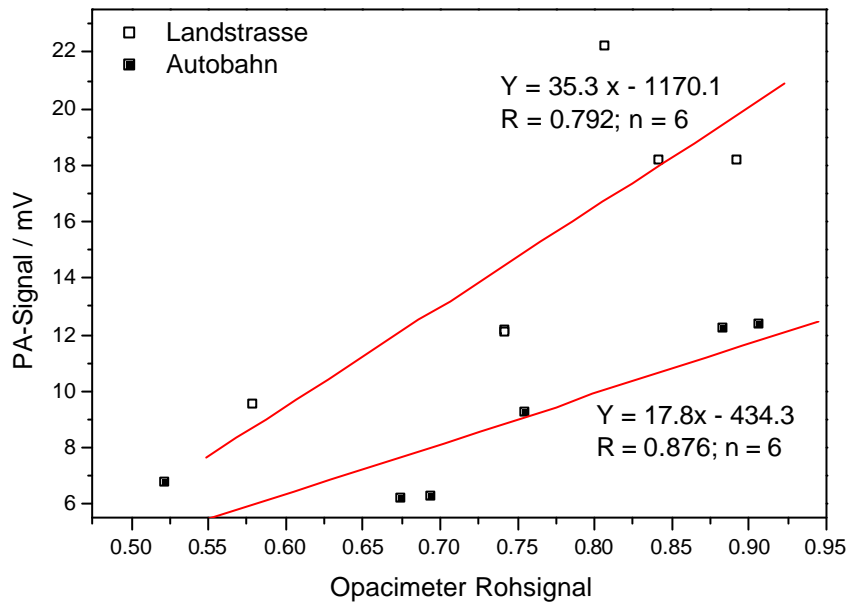


Abbildung 66: Korrelation von Opacimeter und Rußsensor für Phasen 2 und 3 des ETC.

Die direkte Korrelation der Rohsignale für Phase 2 ist aufgrund stark schwankender Abgasvolumen nur wenig linear. In Phase 3 führt die homogene Motorleistung und dem damit verbundenen konstanteren Verdünnungsverhältnis des Mikrotunnels zu einer besseren Korrelation der Signale. Der niedrigere Steigungsfaktor der Korrelationsgerade der Autobahnphase ergibt sich aufgrund der höheren Verdünnung in Folge der niedrigeren Abgasmenge.

Die Reproduzierbarkeit der PA-Messungen wurde durch mehrmalige Wiederholungen der ETC-Zyklen überprüft. In Abbildung 67 sind die Messwerte aus drei ETC-Zyklen in einem Bereich von 1580 – 1650 s mit ihrem Mittelwert abgebildet.

Der Signalverlauf ist bei niedrigen Partikelkonzentrationen nahezu deckungsgleich. Eine Mittelwertbildung der Messwerte im Autobahnabschnitt des ETCs liefert einen Durchschnittswert von $S = 10.5 \text{ mV}$ mit einer Standardabweichung von 0.16 mV . Dies entspricht einer Abweichung von 1.5% . Diese Abweichung enthält nicht nur mögliche Abweichungen des Messsystems, sondern darüber hinaus Abweichungen, die durch den Motor und Toleranzen des Verdünnungstunnels verursacht werden.

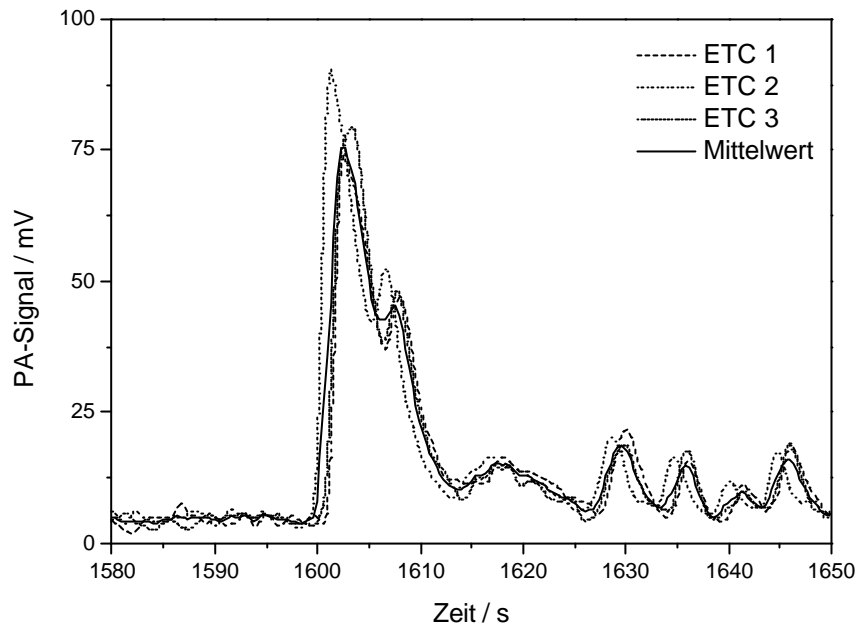


Abbildung 67: Verlauf des PA-Signals in drei verschiedenen Messungen eines ETC-Zyklus.

5.7.3. Robustheit des Messsystems

Die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen zeigt sich in der Übereinstimmung mehrerer Einzelmessungen unter gleichen Versuchsbedingungen. Ist diese Reproduzierbarkeit eines Messsystems in Verbindung mit einer hohen Mobilität zu erhalten, handelt es sich um ein robustes Messgerät. Im Rahmen einer weiteren Messkampagne wurden die bereits aufgeführten Messungen wiederholt. Um die Ergebnisse der zweiten Messkampagne mit den aus der früheren vergleichen zu können, wurden alle Messungen am gleichen Motorenprüfstand durchgeführt. Zu Referenzzwecken wurden auch wieder Filterproben gesammelt, deren Belegung coulometrisch bestimmt wurde.

Um eine Evaluierung der früheren Kalibrierkurve Abbildung 61 zu ermöglichen, wurden ähnliche Lastpunkte des Motors gefahren. Die Probenahmedauer belief sich für Rußkonzentrationen unter 1 mg m^{-3} auf 600 s. Bei den stationären Lastpunkten mit einer Rußkonzentration über 1 mg m^{-3} wurde die Probenahmedauer auf 300 s herabgesetzt, um den Strömungswiderstand der Partikelfilter auf einem ausreichenden niedrigen Niveau zu halten. Die quantitative Auswertung der Messsignale erfolgte analog zu den früheren Messungen. In Abbildung 68 sind die gemittelten PA-Signale gegen die entsprechenden Partikelkonzentrationen aufgetragen. Um einen möglichen Einfluss der NO_x -Konzentration auf das Messsignal abschätzen zu können, wurden zusätzliche Lastpunkte mit

unterschiedlichen NO_x -Konzentrationen gemessen. Diese Messpunkte sind in Abbildung 68 als \times gekennzeichnet.

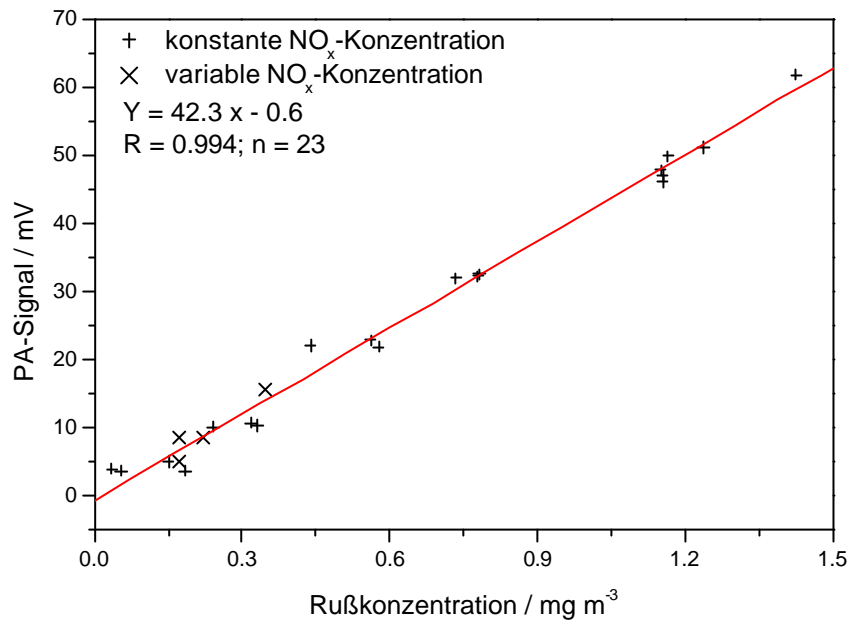


Abbildung 68: PA-Signal in Abhängigkeit von der Rußkonzentration (Coulometrie).

Die Regression der Messpunkte bei konstantem NO_x -Ausstoß ($n = 19$) sowie die Regression aller gemessenen Datenpunkte ($n = 23$) ergibt eine Kalibriergerade mit der Steigung $42.3 \text{ mV (mg m}^{-3}\text{)}$ und einem Regressionskoeffizienten von $R = 0.994$. Ein Einfluss des NO_x -Ausstoßes auf das Messsignal kann somit nicht festgestellt werden. Die Neujustage des Lasersystems vor Beginn der Messungen führte zu einem geringeren Rauschen des Hintergrundsignals von 0.14 mV . Dadurch konnte die Nachweisgrenze auf $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ reduziert werden.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde neben den stationären Messungen auch für die dynamischen Messzyklen untersucht. In Abbildung 69 sind die Mittelwerte der PA-Signale sowie die coulometrisch ermittelten Filterbelegungen von vier ETC-Zyklen abgebildet, die im Lauf der beiden Messkampagnen aufgezeichnet wurden.

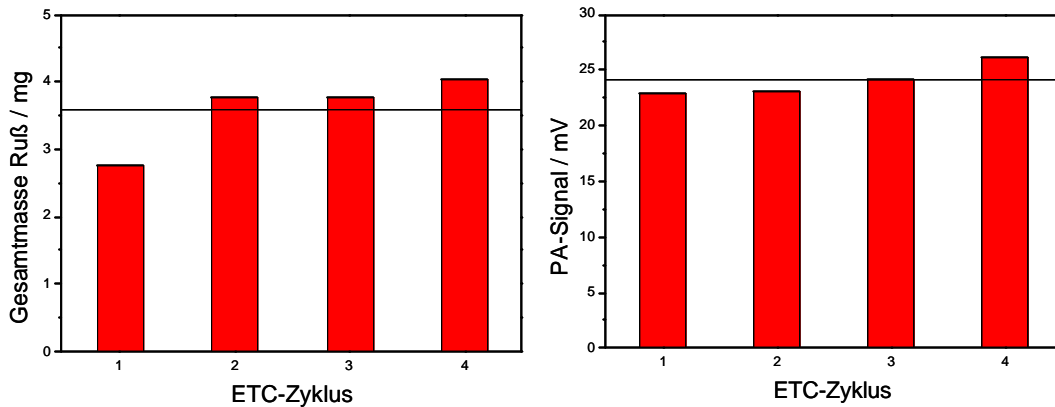


Abbildung 69: Filterbelegung (Coulometrie) und Mittelwerte des PA-Signals von 4 ETC-Zyklen (Säulen) im Vergleich zum Mittelwert (Linie).

Bei einem Mittelwert von 24.1 mV aus $n = 4$ Messungen beträgt die Standardabweichung der PA-Signale 1.5 mV. Dies entspricht einer prozentualen Abweichung von 6.2 %. Die coulometrische Auswertung der Filterproben ergibt eine mittlere Filterbelegung von 3.58 mg für $n = 4$ Messungen. Die Standardabweichung liegt bei 0.57 mg und entspricht einer Abweichung von 15.9 %. Der Vergleich der Steigungsfaktoren der Regressionsgeraden in Abbildung 61 und Abbildung 68 zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen stationären Messungen. Zusammen mit der Reproduzierbarkeit der dynamischen Zyklen sowie der direkte Vergleich mit einem On-line-Verfahren zeigen, dass der Rußsensor die Kriterien für einen Einsatz als Routinemessgerät bereits weitgehend erfüllt.

5.8. Weiterentwicklung des optischen Aufbaus

Eine Problemstelle des Systems, die sich im Lauf der Messkampagnen herausstellte, war das Strahlprofil der Diode und die Strahlformungsoptik. Das Strahlprofil der Laserdiode ist linienförmig. Um den Laserstrahl durch den Resonator führen zu können, muss er mit Hilfe zweier zylinderförmiger Linsen zu einem Strahl mit rechtwinkligem Profil gebündelt werden. Die Apertur der Linsen in Verbindung mit dem linienförmigen Strahlprofil der Diode führt zu einer Streuung des Laserlichts. Diese kann auch durch Blenden nicht vollständig abgeschirmt werden. Die Streustrahlung streift in der Folge den Resonator und erzeugt ein akustisch detektierbares Hintergrundsignal. Um das Hintergrundsignal reduzieren zu können, war eine Änderung des Strahlprofils der Laserdiode notwendig.

Innerhalb einer optischen Faser wird der Lichtstrahl eines Lasers vielfach reflektiert und am Ende kreisförmig emittiert. Mit Hilfe eines Kollimators kann dieser Laserstrahl zu einem parallelen Lichtstrahl gebündelt werden. Laserdioden mit integriertem Faserstecker sowie Faserkollimatoren sind kommerziell erhältlich. Aus diesem Grund wurde die verwendete Laserdiode ausgetauscht.

Die Umstellung auf den faseroptischen Aufbau führte zu einer weiteren Optimierung des Messsystems. Mit Ausbleiben der Streustrahlung konnte die Lichtleistung der Laserdiode erhöht werden, ohne gleichzeitig das Hintergrundsignal zu steigern. Da die eingestrahlte Lichtenergie direkt proportional zu Signalstärke ist, konnte mit der Erhöhung der Laserleistung die Empfindlichkeit des Messsystems verbessert werden.

Eine weitere Änderung des Systems bestand in der Messung der Laserenergie. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleisten zu können, ist eine Überprüfung der Laserleistung erforderlich. Bislang wurde dies mit Hilfe eines externen Energiemesskopfes durchgeführt. Im Zuge der Entwicklungsarbeiten wurden an mehreren Stellen Photodioden (Typ: BMP 65, Fa. Siemens) in das Messsystem integriert, mit deren Hilfe die Energiemessung erfolgen kann. Photodioden erzeugen bei Lichteinfall einen elektrischen Strom. Mit Hilfe einer Schaltung zur Strom/Spannungswandlung kann die erzeugte Stromstärke als Spannung detektiert werden. Da während der PA-Messung die Lichtquelle mit etwa 4000 Hz moduliert wird, wird eine Wechselspannung mit dieser Frequenz erzeugt. Durch die Verwendung einer Integratorschaltung kann diese Wechselspannung in eine Gleichspannung umgewandelt werden. Wie Abbildung 70 zeigt, wurden an drei Stellen optische Sensoren installiert. Ein Einbau von optischen Sensoren an drei Stellen im Messsystem bietet eine separate Überwachung der Lichtenergie für beide PA-Zellen. Abweichungen der Messwerte an den Photodioden 2 und 3 können darüber hinaus auf mechanisch verursachte Veränderungen des optischen Aufbaus, wie z.B. Dejustierung der PA-Zellen oder der Spiegel hinweisen.

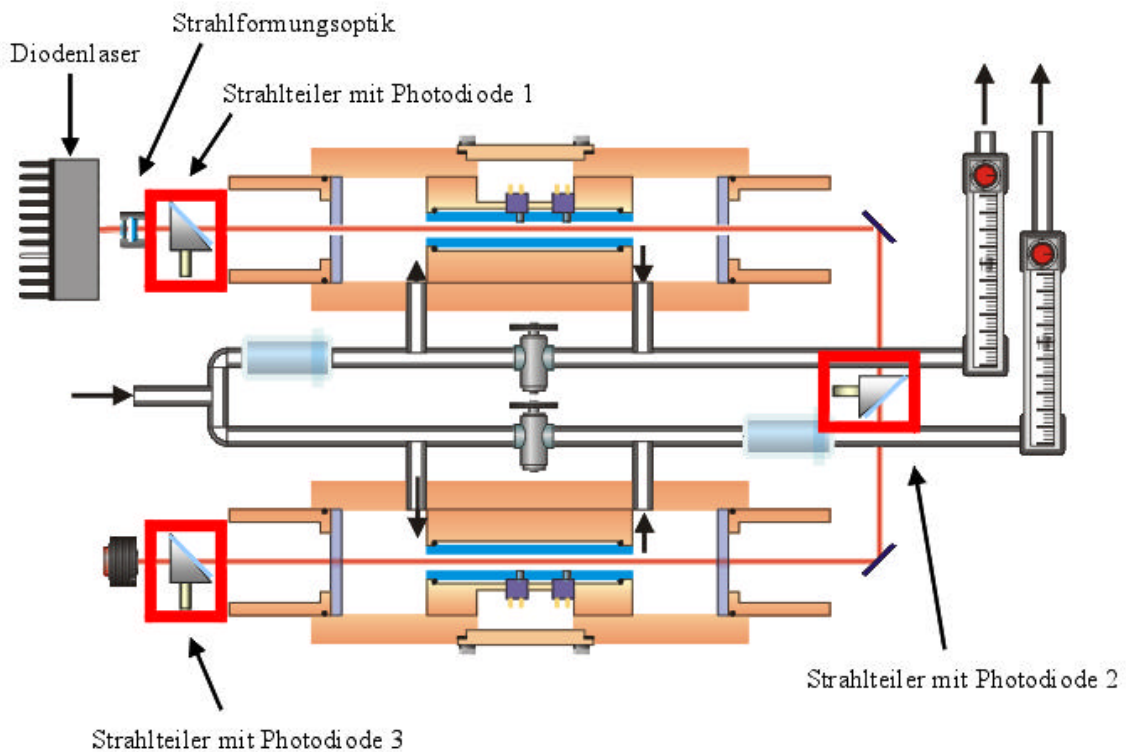


Abbildung 70: Modifizierter optischer Aufbau.

5.9. Testversuche mit Modellruß

5.9.1. Kalibrierung des Messsystems

Der modifizierte Rußsensor wurde unter Verwendung eines Aerosolgenerators für Modellruß (CAST: combustion aerosol standard, Fa. Matter Engineering AG, CH) kalibriert. Der CAST-Rußgenerator produziert Ruß durch Verbrennung von Acetylen. In Bezug auf EC/OC-Gehalt, Größenverteilung und Mobilität sowie fraktalen Eigenschaften der generierten Partikel ist das Aerosol mit einem Aerosol aus der motorischen Verbrennung vergleichbar [279 – 281].

Für die Kalibrierung des Systems wurde der vom CAST produzierte Rußausstoß konstant gehalten. Durch Zumischen synthetischer Luft zu dem konstanten Aerosolstrom wurden unterschiedliche Rußkonzentrationen ($50 - 650 \mu\text{g m}^{-3}$) eingestellt. Für die Referenzanalytik wurde parallel zu den PA-Messungen ein Teilstrom über einen Partikelfilter geleitet. Die Rußbelegung der Filter wurde coulometrisch bestimmt. In Abbildung 71 sind die über den Messzeitraum von 900 s gemittelten Signale gegen die coulometrisch ermittelten Rußkonzentrationen aufgetragen.

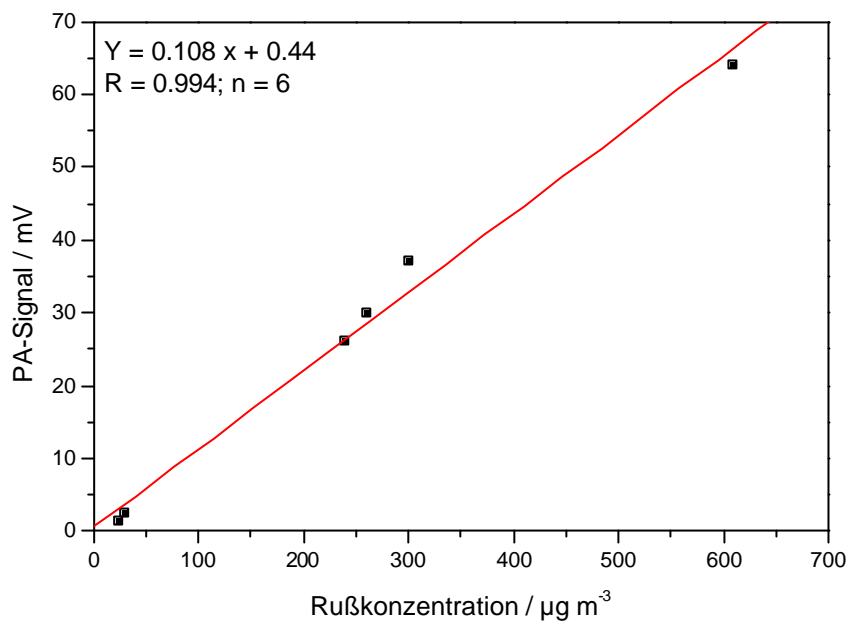


Abbildung 71: PA-Signal in Abhängigkeit von der Rußkonzentration (Coulometrie).

Anhand des Regressionskoeffizienten von $R = 0.994$ ($n = 6$) lässt sich eine gute Linearität des Rußsensor zur Konzentration des Analyten feststellen. Mit einer Standardabweichung des Verfahrensleerwerts von 0.2 mV und der Geradensteigung von $108 \text{ mV (mg m}^{-3}\text{)}$ berechnet sich die Nachweisgrenze anhand des $3s_B$ -Kriteriums auf 5.5 µg m^{-3} . Ein Vergleich dieser Kalibriergeraden mit der aus dem ursprünglichen Aufbau (Abbildung 68) zeigt, dass durch den Austausch der Laserdiode die Empfindlichkeit des Sensors um das Dreifache gesteigert wurde. Die Nachweisgrenze wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Werts gesenkt.

5.9.2. Partikelgröße und PA-Signal

Um mögliche Auswirkung der Partikelgröße auf das PA-Signal untersuchen zu können, wurden mit dem CAST-Generator unterschiedliche monodisperse Rußaerosole erzeugt. Die mittleren Partikeldurchmesser wurden mit Hilfe eines SMPS bestimmt. Sie betragen 55 nm und 150 nm . Der Aerosolausstoß des CAST-Generators ist für verschiedene Partikelgrößen unterschiedlich. Für eine bestimmte Größenverteilung kann der Partikelausstoß jedoch über längere Zeit konstant gehalten werden. Die Rußkonzentration im Aerosol wurde durch Zumischen synthetischer Luft zwischen 10% und 90% der vom CAST emittierten Rußkonzentration variiert. Die Probenahme des Rußsensors erfolgte aus

dem verdünnten Aerosolstrom und wurde über einen Zeitraum von 600 s gemessen. In Abbildung 72 sind die über die Messdauer gemittelten PA-Signale des Rußsensors in Abhängigkeit von der prozentualen Aerosolemission des CAST-Generators dargestellt.

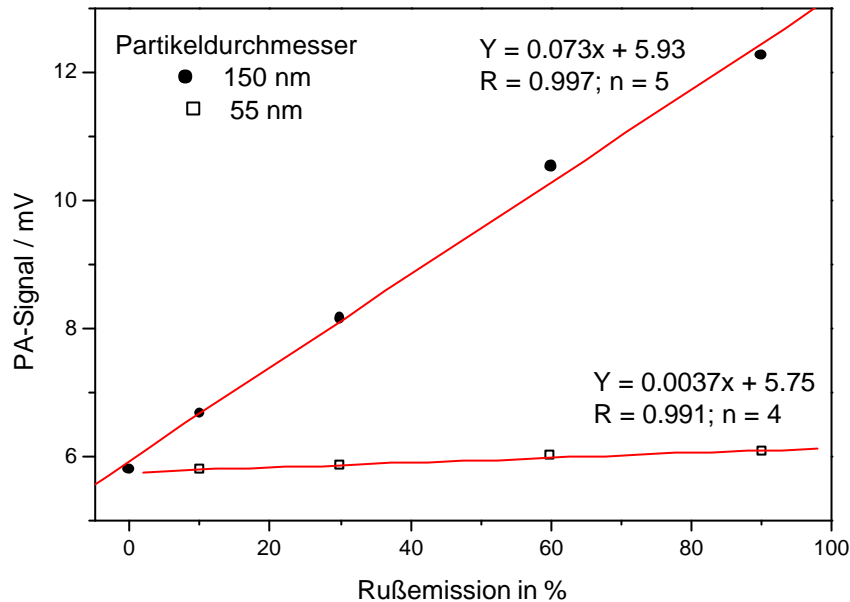


Abbildung 72: PA-Signal in Abhängigkeit von der Rußemission des CAST-Generators. Die Rußemission gibt das Verhältnis der Rußkonzentration im gemessenen Aerosol zur Rußkonzentration des CAST-Generators wieder.

Wie anhand der Abbildung zu erkennen ist, besteht für beide Partikelgrößen ein linearer Zusammenhang zwischen Rußkonzentration und Signalmittelwert. Die absolute Konzentration von Ruß in den Aerosolen war nicht bekannt. Der vom SMPS gemessene Durchmesser der Partikel entspricht dem Mobilitätsdurchmesser. Dieser gibt die Größe des Partikels äquivalent zu einem sphärischen Partikel an. Bleibt die Dichte der Partikel konstant, kann folglich ihre Masse proportional zu ihrem Volumen angenommen werden. Anhand des Partikeldurchmessers kann somit der Unterschied des Massenflusses beider Aerosole bestimmt werden. Das Verhältnis der Geradensteigungen aus Abbildung 72 müsste daher reziprok zum Verhältnis der Partikelradien in der dritten Potenz sein. Die rechnerische Überprüfung bestätigte die gleiche Empfindlichkeit des Rußsensors in Bezug auf den Massenfluss beider Rußaerosole.

In einem weiteren Versuch wurden mit dem CAST-Generator mehrere monodisperse Aerosole mit mittleren Durchmessern von 55 bis 220 nm hergestellt. Die Flussrate des vom

CAST produzierten Aerosols betrug 30 L min^{-1} . Über einen Verdünnungstunnel (CVS: constant volume sampling) wurde der Aerosolstrom mit $1.264 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ Luft verdünnt. Zur Probenahme wurde der Rußsensor über eine Messsonde am CVS-Tunnel angeschlossen. Das Probenahmenvolumen betrug 3 L min^{-1} . Die Rußkonzentration wurde über einen Zeitraum von 900 s aufgezeichnet. Parallel zu den Messungen wurde ein Teilstrom des verdünnten Aerosols über Partikelfilter geleitet. Die EC-Belegung der Filter wurde coulometrisch bestimmt. In Abbildung 73 sind die über die Probenahmedauer gemittelten PA-Signale gegen die Filterbelegung aufgetragen.

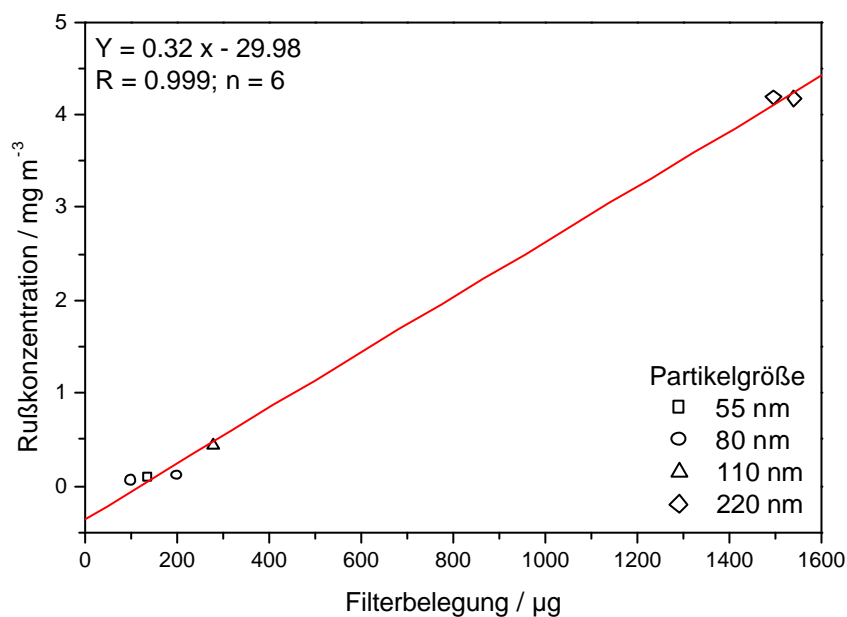


Abbildung 73: Rußkonzentration (Rußsensor) und Filterbelegung (Coulometrie) für unterschiedliche Aerosolgrößen.

Die Messwerte liegen auf einer Geraden mit einem Regressionskoeffizienten von $R = 0.999$ für $n = 6$ Messungen. Die mit dem Rußsensor festgestellte Rußkonzentration ist somit unabhängig von der Partikelgröße der Aerosole linear zur coulometrisch bestimmten Filterbelegung. Durch diese beiden Versuche wird deutlich, dass die Partikelgröße keinen feststellbaren Einfluss auf die Bildung des PA-Signals hat.

6. Anwendung von Rußsensor I

6.1. EMPA-Messkampagne

Im Juni 2002 wurde eine Vergleichsstudie neuer Partikelmessverfahren an der Eidgenössischen Material- und Prüfanstalt (EMPA) in Zürich durchgeführt. Im Rahmen dieser Studie wurden verschiedene Analysengeräte zur Partikelmessung von zwölf internationalen Herstellern getestet. Zweck der Studie war der Vergleich der Messgeräte in Bezug auf Stabilität, Reproduzierbarkeit und Linearität der Messwerte. Weiterhin fand ein Vergleich der Ansprechzeiten und der Nachweisgrenzen statt, sowie eine Bewertung der Empfindlichkeit der Systeme auf die Größenabhängigkeit der Partikel. Im folgenden Kapitel werden ausschließlich die Versuchsanordnung und die Messergebnisse des photoakustischen Rußsensors erläutert. Das Ergebnis der Vergleichsstudie wird von der EMPA im Rahmen eines Projektberichts 2003 veröffentlicht.

6.1.1. Versuchsaufbau

Abbildung 74 gibt einen Überblick über den Versuchsaufbau der Messungen. Als Emissionsquelle diente ein Nutzfahrzeug-Dieselmotor der Firma Volvo. Es handelte sich dabei um einen Sechszylinder-Motor mit 7 L Hubraum, dessen Emissionswerte der EURO-III-Richtlinie entsprechen. Zur Abgasmachbehandlung war dem Motor ein Partikelfiltersystem nachgeschaltet, das den Partikelaustritt des Motors auf die künftig in Kraft tretenden EURO-IV-Werte senkt. Über ein Überbrückungsrohr (Bypass) wurde ein Teilstrom des Rohabgases an dem Partikelfilter vorbeigeleitet. Durch die Überbrückung des Partikelfilters wurde ein höheres Emissionsniveau (etwa 30 % über EURO 4) erreicht. Auf diese Weise konnten für Vergleichsmessungen zwei unterschiedliche Konzentrationsniveaus erhalten werden, ohne dabei die restlichen Versuchsbedingungen ändern zu müssen.

Der vom Motor emittierte Rohabgasstrom wurde mit Hilfe eines Vollstrom-Verdünnungstunnels verdünnt. Dieser Verdünnungstunnel nimmt den vollständigen Abgasstrom des Motors auf und führt jeweils soviel Verdünnungsluft zu, dass der Gesamtvolumenstrom des verdünnten Abgases konstant bleibt. Ähnlich wie im Mikrotunnel variieren dadurch die Verdünnungsfaktoren im Verlauf von transienten Testzyklen.

Zur Probenahme wurde der Rußsensor über eine Messsonde an den Verdünnungstunnel angeschlossen. Das Probenahmenvolumen betrug 3 L min^{-1} , wobei durch Messzelle und Referenzzelle jeweils ein Gasstrom von 1.5 L min^{-1} geleitet wurde.

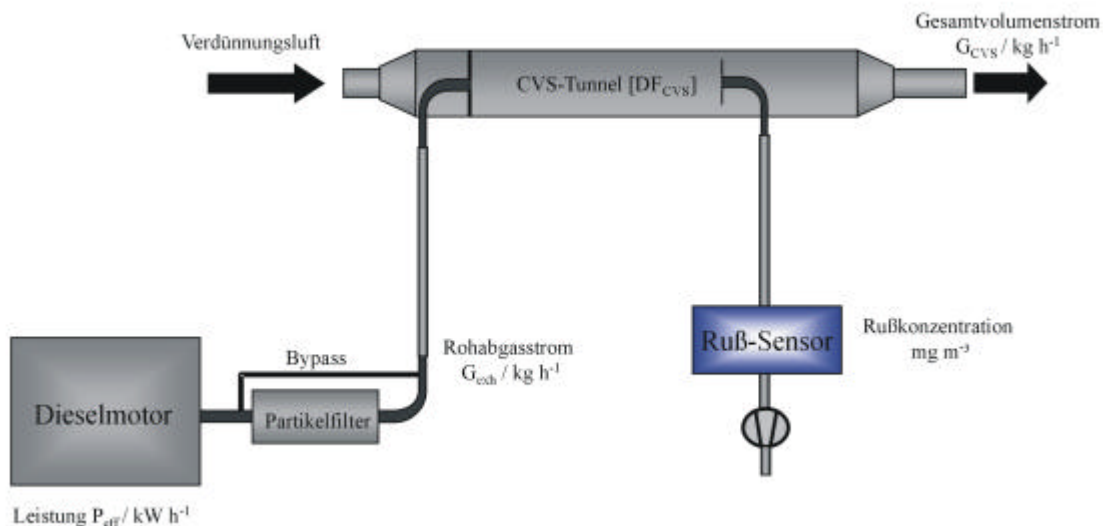


Abbildung 74: Versuchsaufbau während der EMPA-Kampagne.

Der Motor wurde bei allen Messungen mit einem nach CEC-RF-06-99 zertifizierten Dieselmotorkraftstoff betrieben. Der Gesamtschwefelanteil des Kraftstoffs liegt unter 5 ppm. Bei dem verwendeten Motorenöl handelte es sich um ein Hochqualitätsöl (Typ: Myrina; Fa. Shell) mit einer Viskosität 10 W 40. Der Schwefelanteil des Motoröls liegt bei etwa 3900 ppm. Vor dem Start eines Messzyklus wurde der Motor konditioniert. Die einzelnen Volumenströme sowie die effektive Leistung des Motors wurde während der Messungen über das Prüfstandsystem aufgezeichnet.

6.1.2. Testzyklen

Zu den bereits aufgeführten gesetzlich relevanten Testzyklen ESC und ETC wurden für die Vergleichstests zwei weitere Testzyklen eingeführt. Alle vier Testzyklen wurden im Lauf der Messkampagne an mehreren Tagen wiederholt. Die Auswertung der Rußkonzentration erfolgte anhand der zeitaufgelösten PA-Signale und wurde durch Verwendung der Daten des Verdünnungstunnels auf das emittierte Abgasvolumen und daraus folgend bezogen auf die Zeit angegeben. Nach Umrechnung der aufgezeichneten Emissionsprofile mit den Motordaten wurde die Rußkonzentration zusätzlich bezogen auf die Motorleistung ausgewertet. Die Angabe der leistungsbezogenen emittierten Konzentration ist für die

Einhaltung gesetzlicher Grenzwerte erforderlich und sollte daher in der Auswertung berücksichtigt werden. Ausnahmen sind die Betriebspunkte im Leerlauf des Motors und die Auswertung der SCT-Zyklen.

6.1.2.1. Single-Mode-Test , 5-Step (SM)

Der Single-Mode-Test ist ein stationärer Messzyklus, dessen zeitlicher Verlauf in Abbildung 75 dargestellt ist. Nach der Konditionierung des Motors werden nacheinander fünf verschiedene Betriebspunkte des Motors angefahren. Während der Lastwechsel treten im Abgas höhere Partikelemissionen auf, die nach dem Erreichen des Betriebspunkts auf ein konstantes Niveau abfallen. Jeder einzelne Schritt setzt sich daher aus einer dreiminütigen Stabilisierungsphase und einer anschließenden Messphase von 12 min zusammen. Die Gesamtdauer des Zyklus beträgt 75 min.

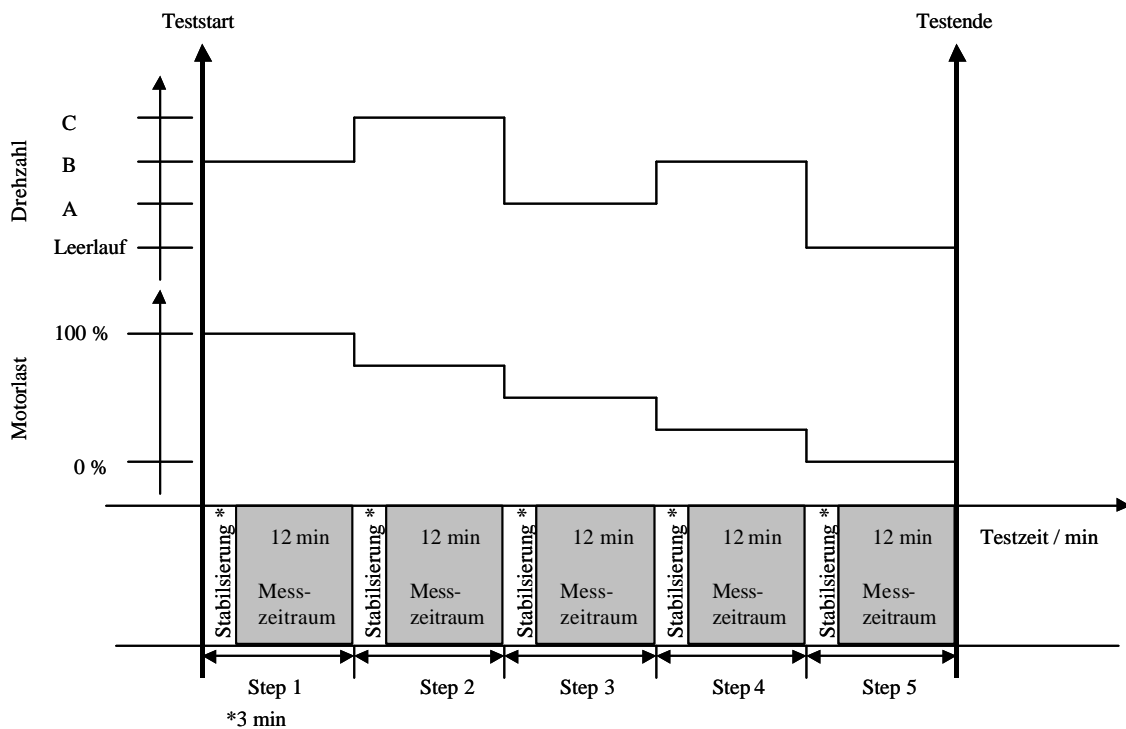


Abbildung 75: Zeitlicher Verlauf des Single-Mode-Test-Zyklus.

Mit dem Rußsensor wurde das Messsignal über die gesamte Dauer des Tests aufgezeichnet. Die quantitative Bestimmung der emittierten Rußkonzentration erfolgte durch Mittelwertbildung der PA-Signale aus den letzten 12 min der einzelnen Testschritte.

6.1.2.2. Step-Change-Test (SCT)

Der SCT-Zyklus wurde als transienter Messzyklus eingeführt, der aus jeweils zwölf Einzelschritten besteht. Bei einer konstanten Drehzahl von 1630 Umdrehungen pro Minute wird der Motor abwechselnd auf Betriebspunkten mit 90 % und 10 % Last betrieben. Der erste Schritt wird über eine Dauer von 1 min betrieben, alle folgenden Schritte dauern 3 min an. Zur Veranschaulichung ist der zeitliche Verlauf des Tests in Abbildung 76 dargestellt. Die Gesamtlänge des Messzyklus beträgt 34 min.

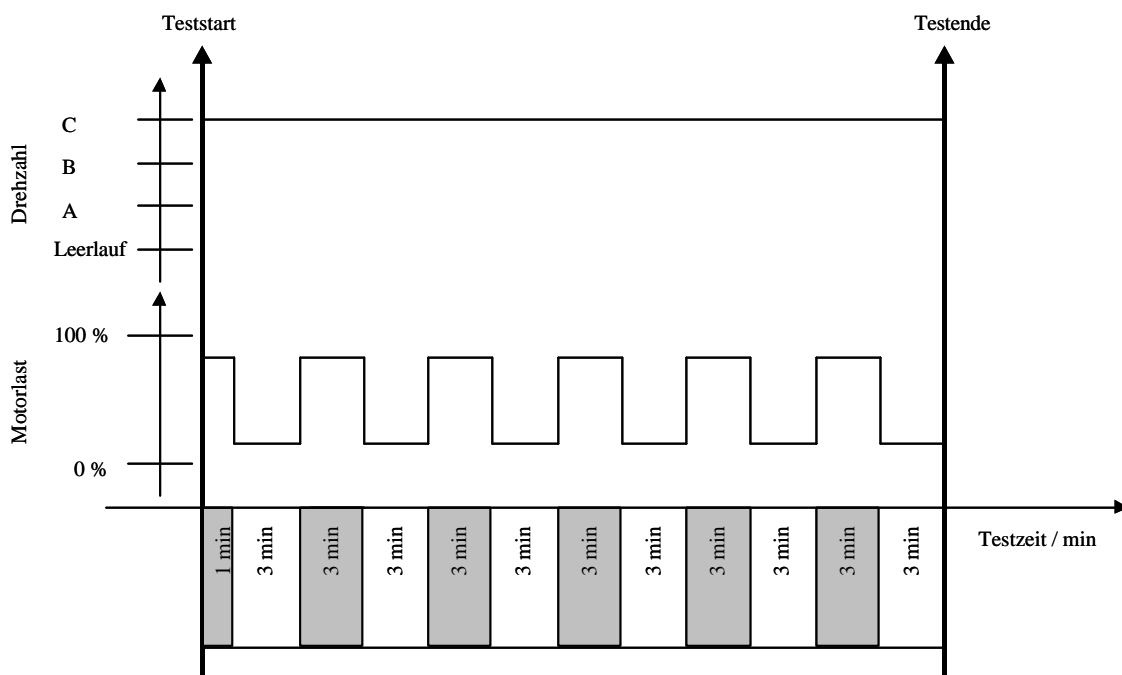


Abbildung 76: Zeitlicher Verlauf des Step-Change-Tests.

Die Messsignale wurden mit dem Rußsensor über die gesamte Dauer des Tests kontinuierlich aufgezeichnet. Für die quantitative Auswertung wurde die emittierte Rußkonzentration durch die Mittelwerte der PA-Signale über zwei Einzelschritten ermittelt.

6.1.2.3. ESC-Zyklus

Der Verlauf des ESC-Zyklus wurde bereits in Abbildung 46 beschrieben. Das PA-Signal wurde über die Gesamtdauer des Zyklus aufgezeichnet. Für die quantitative Bestimmung der Rußkonzentration wurden jeweils die Mittelwerte der PA-Signale über die Dauer der entsprechenden Einzelphasen gebildet.

6.1.2.4. ETC-Zyklus

Der Verlauf des ETC-Zyklus wurde bereits in Abbildung 47 dargestellt. Mit dem Rußsensor wurden die PA-Signale über den gesamten Zyklus aufgezeichnet. Die emittierte Rußkonzentration wurde über die Gesamtdauer des Tests und darüber hinaus separat für die einzelnen Testphasen bestimmt.

6.1.3. Ergebnisse der Messkampagne

Als LE-Tests (LE: low emission) sind die Messungen gekennzeichnet, bei denen der Abgasstrom vollständig über den Partikelfilter geleitet wurde. Die Testzyklen, die unter Verwendung des Überbrückungsrohrs am Partikelfilter aufgezeichnet wurden, sind als HE-Tests (HE: high emission) bezeichnet. Das Emissionsprofil eines Tests zeigt die zeitlich aufgelösten PA-Signale des Rußsensors, bzw. die daraus berechneten Rußkonzentrationen.

6.1.3.1. ETC-Messungen

In Abbildung 77 sind die Signalverläufe eines LE-Tests und eines HE-Tests im Vergleich zum Hintergrundsignal des Rußsensor dargestellt.

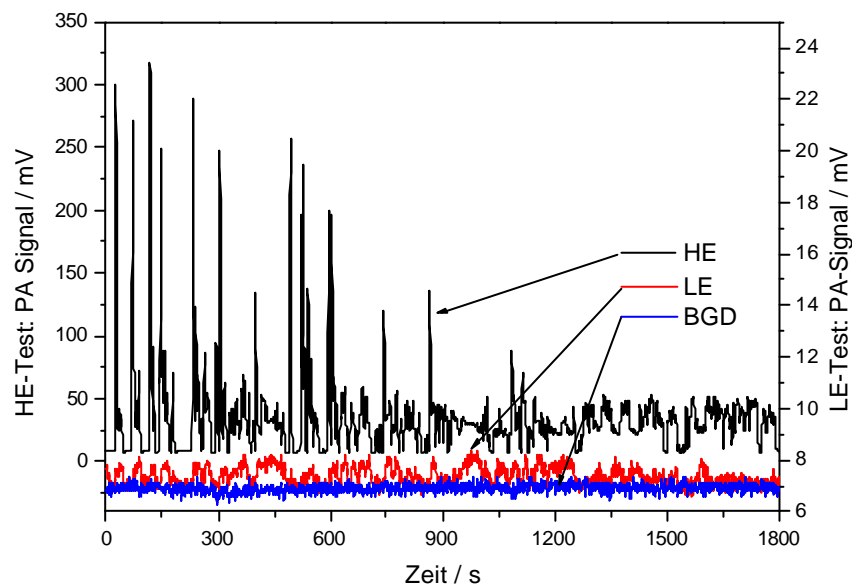


Abbildung 77: Signalverlauf eines ETC-Zyklus für eine HE- und eine LE-Messung im Vergleich zum Hintergrundsignal (BGD).

Um einen Vergleich der Emissionsprofile beider Messungen besser hervorheben zu können, sind die Y-Achsen unterschiedlich skaliert. Das niedrigere Signalniveau des LE-

Tests deutet auf einen effizienten Abbau von Ruß im Partikelfilter hin. Bei hohen und bei länger anhaltenden mittleren Partikelemissionen kann auch im LE-Test ein geringer Anstieg der Rußkonzentration beobachtet werden.

In Abbildung 78 sind die Rußkonzentrationen über die einzelnen Phasen und über die Gesamtdauer des ETC-Zyklus gemittelt aufgetragen. Die Mittelwerte der HE-Tests sind links, die der LE-Testzyklen sind rechts abgebildet. Die Mittelwerte aus den jeweils $n = 7$ Tests sind durch horizontale Linien dargestellt. Wie anhand der abgebildeten Mittelwerte deutlich wird, entspricht die mittlere Rußkonzentration im Motorabgas während der LE-Tests etwa 3.5 % der Rußkonzentration der HE-Tests.

Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert der sieben Tests sind in Tabelle 9 aufgeführt. Grundlage dieser Berechnung waren die Rußkonzentrationen bezogen auf Abgasvolumen, Zeit und Motorleistung.

Tabelle 9: Standardabweichung der PA-Ergebnisse aus HE-Test (links) und LE-Tests (rechts) in %.

	Volumen	Zeit	Leistung	Volumen	Zeit	Leistung
Gesamt	1.96	1.61	1.64	12.52	11.45	11.47
Phase 1	3.38	2.72	2.72	13.01	11.64	11.64
Phase 2	1.65	1.52	1.54	10.46	10.04	10.05
Phase 3	1.39	1.24	1.23	15.10	14.24	14.30

Im Fall der HE-Tests liegt die Standardabweichung der Rußkonzentration über den Gesamtzyklus unter 2 % für $n = 7$ Messungen. Für Phase 1 der Tests beträgt die Standardabweichung etwa 3.4 %.

Die Standardabweichungen in den Phasen 2 und 3 liegen bei 1.65 % bzw. 1.4 %. In den LE-Tests liegt die Standardabweichung der Einzelmessung bezogen auf die Gesamtdauer des Tests bei etwa 12 % für $n = 7$ Messungen. Die Abweichungen innerhalb der einzelnen Phasen variieren zwischen 10 – 15 %.

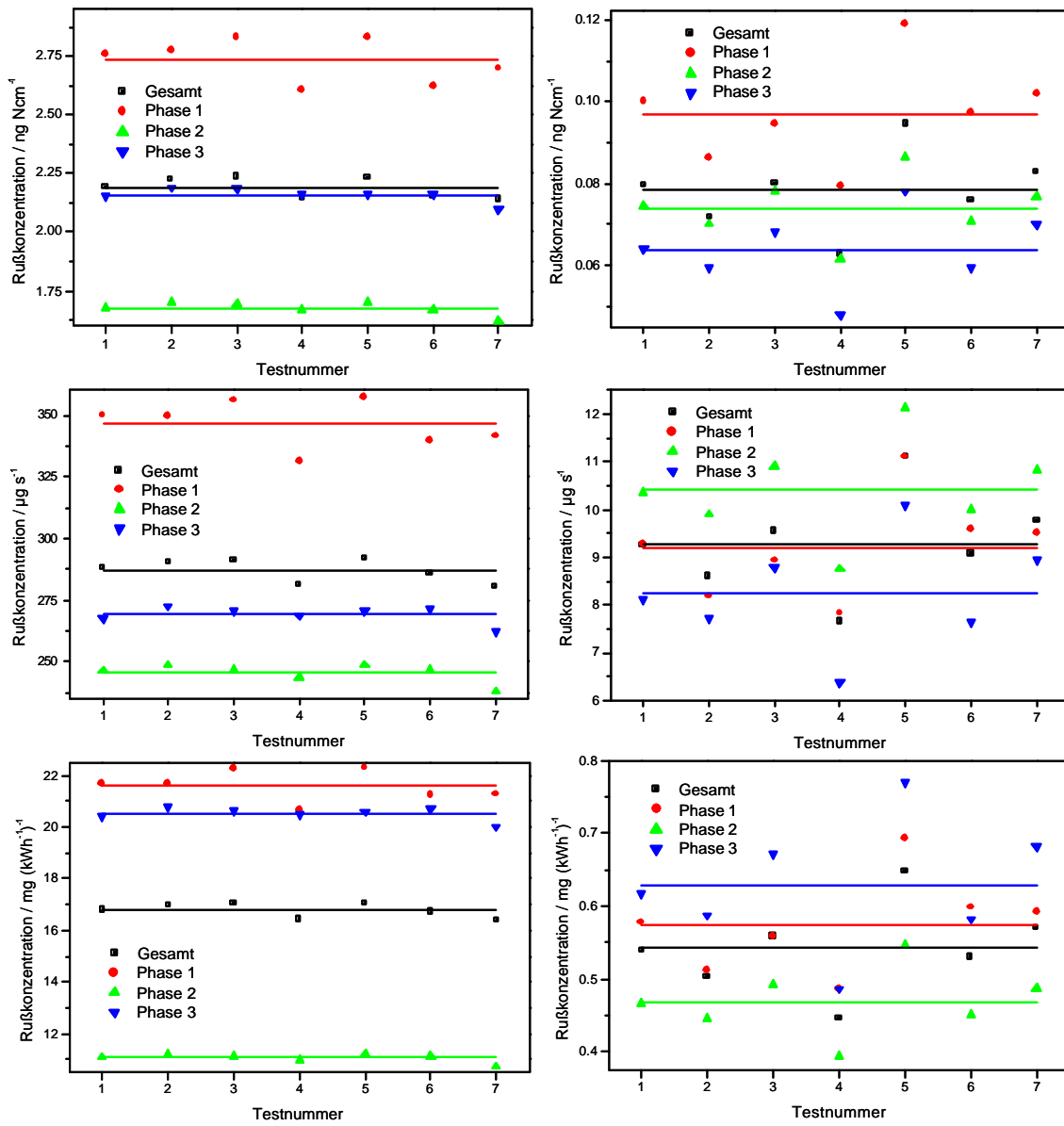


Abbildung 78: Rußkonzentrationen der ETC-Einzelmessungen für HE- (links) und LE-Messungen (rechts). Die Linien geben den Mittelwert der Einzelmessungen an.

6.1.3.2. ESC-Messungen

Der Verlauf der PA-Signale während eines ESC-Zyklus ist in Abbildung 79 für einen HE- und einen LE-Test gezeigt.

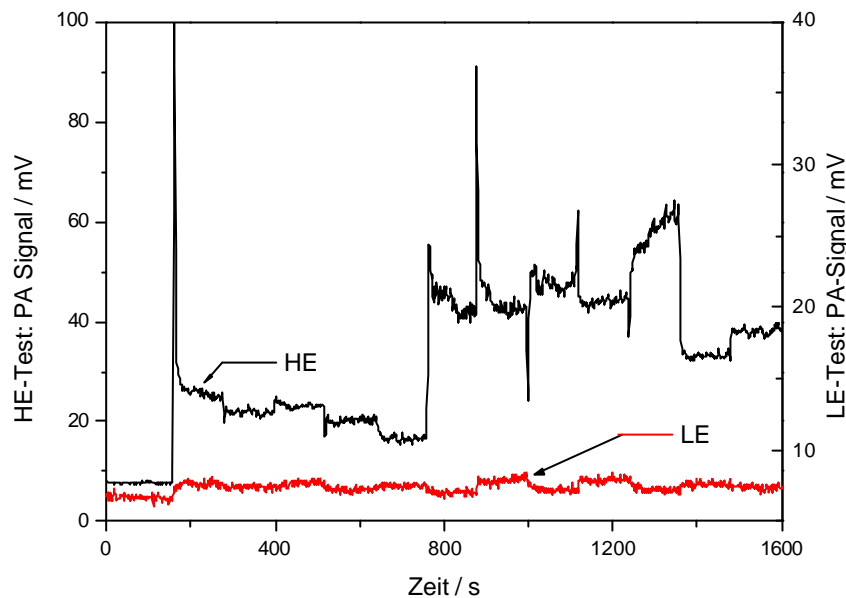


Abbildung 79: Emissionsprofil eines ESC-Zyklus für HE- und LE-Test.

Im Signalverlauf des HE-Tests können zu Beginn der Betriebspunkte vereinzelt kurzzeitig hohe Rußkonzentrationen festgestellt werden. Diese werden durch die Lastwechsel verursacht. Die Stabilisierung der emittierten Rußmenge auf einen konstanten Wert erfolgt für die einzelnen Betriebspunkte unterschiedlich schnell. Bei Betriebspunkt 11 ($t = 1240 - 1360$ s) wird während der gesamten Dauer keine konstante Emission erreicht.

Das Emissionsprofil des LE-Tests unterscheidet sich deutlich vom HE-Test. Hier sind keine Rußpeaks vorhanden. Während einzelner Betriebspunkte steigt das PA-Signal jedoch langsam an, bzw. fällt langsam ab. Dies sind erste Hinweise auf Oberflächenreaktionen am PM-Katalysator.

In Abbildung 80 sind die Mittelwerte der Rußkonzentration für die einzelnen Betriebspunkte aufgetragen. Die Fehlerbalken geben die Schwankung der Messwerte innerhalb einer Messung an.

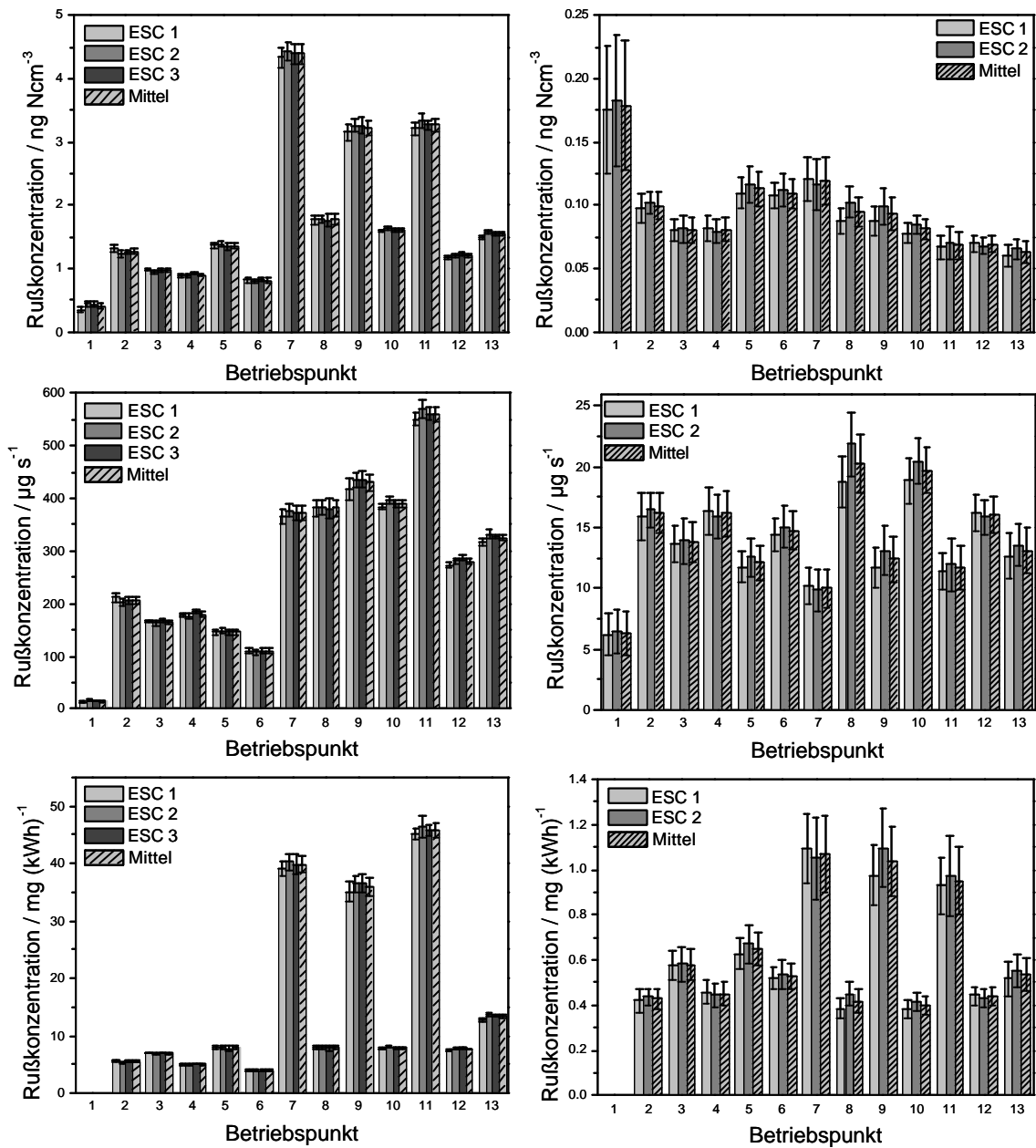


Abbildung 80: Rußkonzentration eines ESC-Zyklus für HE-Tests (links) und LE-Tests (rechts). Die Fehlerbalken zeigen die Abweichungen innerhalb der Betriebspunkte.

Abhängig vom Betriebspunkt werden bei den HE-Tests Abweichungen zwischen 1.7 % (Betriebspunkt 12) und 10 % für Betriebspunkt 1 erreicht. Während den LE-Tests treten innerhalb der Betriebspunkte Schwankungen in der Größenordnung von 9.3 % (Betriebspunkt 12) bis 28 % (Betriebspunkt 1) auf.

Die Standardabweichungen für die einzelnen Betriebspunkte bezogen auf den Mittelwert aus $n=3$ HE-Messungen liegen bei den Betriebspunkten 2 bis 13 zwischen 0.5 und 3.0 %. Die Abweichung für Betriebspunkt 1 liegt bei etwa 14 %. Die Messwerte der beiden LE-Messungen variieren für die Betriebspunkte 1 bis 7 sowie für 10 bis 13 in einem Bereich von 1 % bis 5 %. Bei den Betriebspunkten 8 und 9 liegen die Messwerte um 11.2 % und 8.5 % auseinander. Die angegebenen Schwankungen der Rußkonzentrationen innerhalb der Betriebspunkte enthalten neben den gerätespezifischen Schwankungen des Rußsensors auch alle weiteren Einflussfaktoren des Messaufbaus. So können hohe Schwankungen der Ergebnisse auch von Instabilitäten des Motors innerhalb der Betriebspunkte hervorgerufen werden. Für Betriebspunkte mit niedrigem Abgasvolumen, wie z.B. im Leerlauf, ist die Verdünnungsrate durch das CVS-Prinzip höher, was in der Folge zu niedrigeren Abgaskonzentrationen führt.

6.1.3.3. Single-Mode-Messungen

In Abbildung 81 ist das Emissionsprofil eines SM-Zyklus für HE- und LE-Test dargestellt. Auffällig im Emissionsprofil des LE-Tests ist der starke Abfall des PA-Signals in den ersten 1000 s. In allen folgenden Betriebsmoden des LE-Tests sowie in allen Betriebspunkten des HE-Tests ist das Messsignal über die gesamte Betriebsdauer konstant.

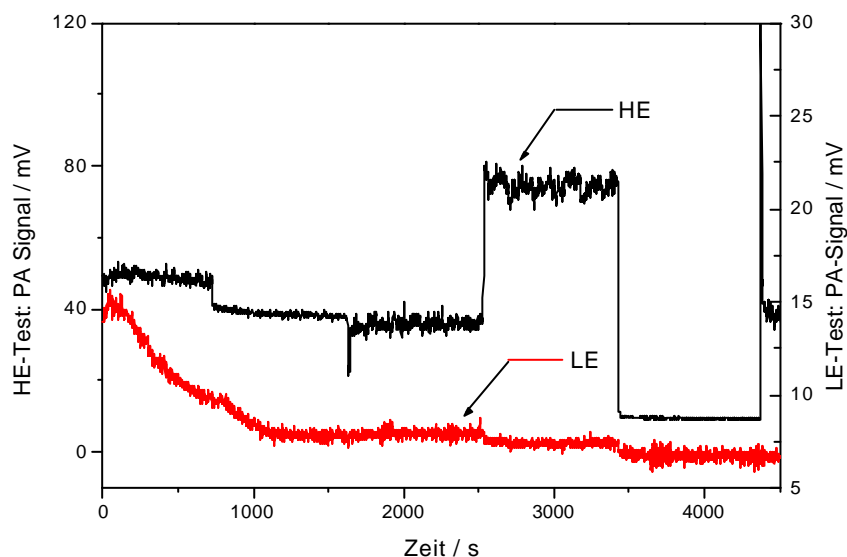


Abbildung 81: Signalverlauf im SM- Zyklus für HE- und LE-Test.

In Abbildung 82 sind die Rußkonzentrationen der einzelnen Betriebspunkte dargestellt. Die Fehlerbalken der Messpunkte geben die Signalschwankung innerhalb der einzelnen Betriebspunkte an.

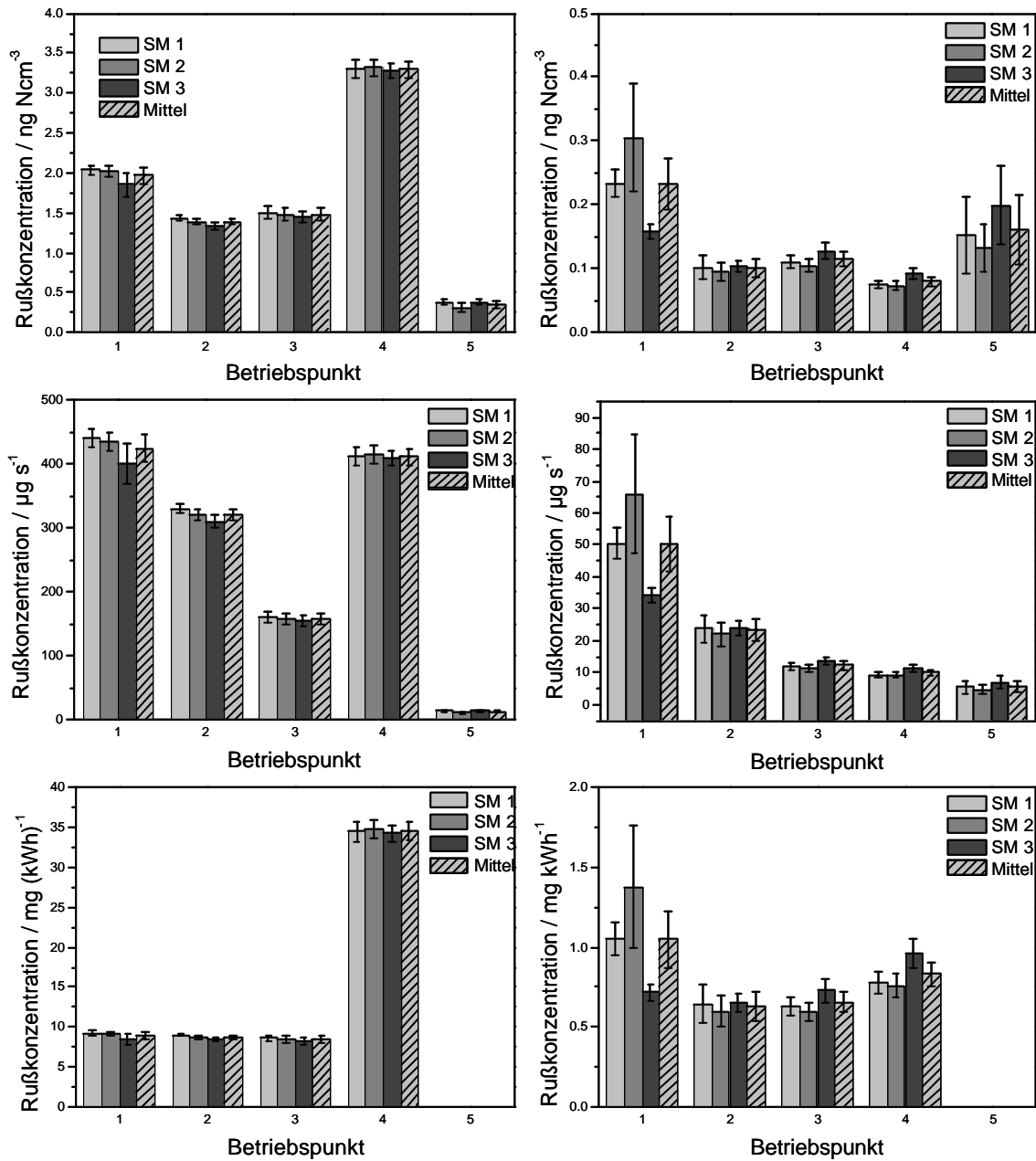


Abbildung 82: Rußkonzentration im SM-Zyklus für HE-Tests (links) und LE-Tests (rechts). Die Fehlerbalken zeigen die Abweichungen innerhalb der Betriebspunkte.

Die Standardabweichung der Rußkonzentration eines Betriebspunktes vom Mittelwert aus $n = 3$ HE-Messungen liegen für die Betriebspunkte 1–4 in einem Bereich von 0.6 bis 5%

und für Betriebspunkt 5 (Leerlauf) bei 11,8 %. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert aus $n=3$ LE-Messungen betragen zwischen 4,6 und 21,3 % für die Betriebspunkte 2 bis 5. Die Abweichung für den Betriebspunkt 1 liegt bei 31,6 %. Dies ist auf den in Abbildung 81 dargestellten starken Signalabfall zurückzuführen.

6.1.3.4. Step-Change-Messungen

In Abbildung 83 ist das gemessene Emissionsprofil eines SCT-Zyklus während eines HE- und eines LE-Tests dargestellt.

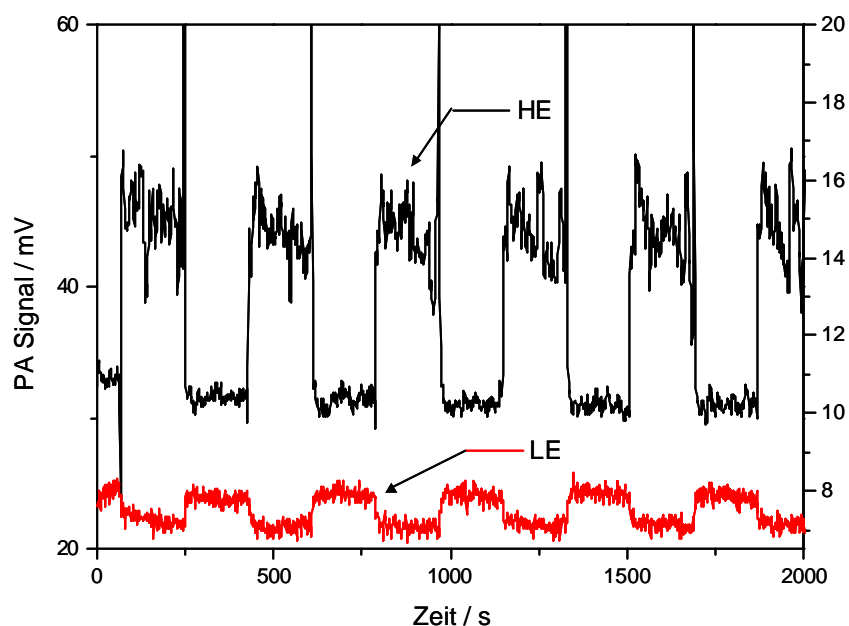


Abbildung 83: Signalverlauf eines Step-Change-Test für HE- und LE-Messung.

Im Signalverlauf der HE-Tests sind scharfe Signalübergänge zwischen den einzelnen Betriebspunkten erkennen. Das Messsignal für das 90 %-Lastniveau ist niedriger als das Signal des 10 %-Niveaus. Die Peakspitzen am Ende eines 10 %-Niveaus werden durch den Lastwechsel verursacht. Im Verlauf der LE-Tests ist eine Invertierung des Messsignals festzustellen. Das Messsignal des 90 %-Lastniveaus liegt über dem des 10 %-Lastniveaus. Wie im ESC ist auch bei diesem Test zu Beginn der 10 %-Lastniveaus ein langsames Ansteigen des Messsignals festzustellen.

In Abbildung 84 sind die gemessenen Rußkonzentrationen jeweils über zwei Einzelschritte (Phasen 1 bis 5) sowie über die Gesamtdauer des Tests gemittelt dargestellt. Die

Standardabweichung der abgasbezogenen Einzelmessungen vom jeweiligen Mittelwert aus $n=3$ Messungen liegt bei der Gesamtdauer des SCT-Zyklus für die HE-Messungen bei 1.8 %. In den fünf Einzelphasen treten Schwankungen in der Höhe von 1.4 % bis 3.1 % auf. In Bezug auf die Emissionswerte pro Zeit liegen die Standardabweichungen für Gesamtdauer und Einzelphasen zwischen 2.0 % und 3.4 %. Im Vergleich dazu liegen die Rußkonzentrationen der LE-Messungen zwei Größenordnungen niedriger. Über die Gesamtdauer des Tests liegen die Abweichungen der Messwerte zum Mittelwert aus $n=3$ Messungen bezogen auf den Abgasstrom bei 6.4 %, und bei 6.7 % bezogen auf die Emission pro Zeit. Die Abweichungen innerhalb der Einzelphasen liegen pro Abgasvolumen in einem Bereich von 3.8 – 8.3 % und zwischen 4.0 – 8.9 % bezogen auf die Zeit.

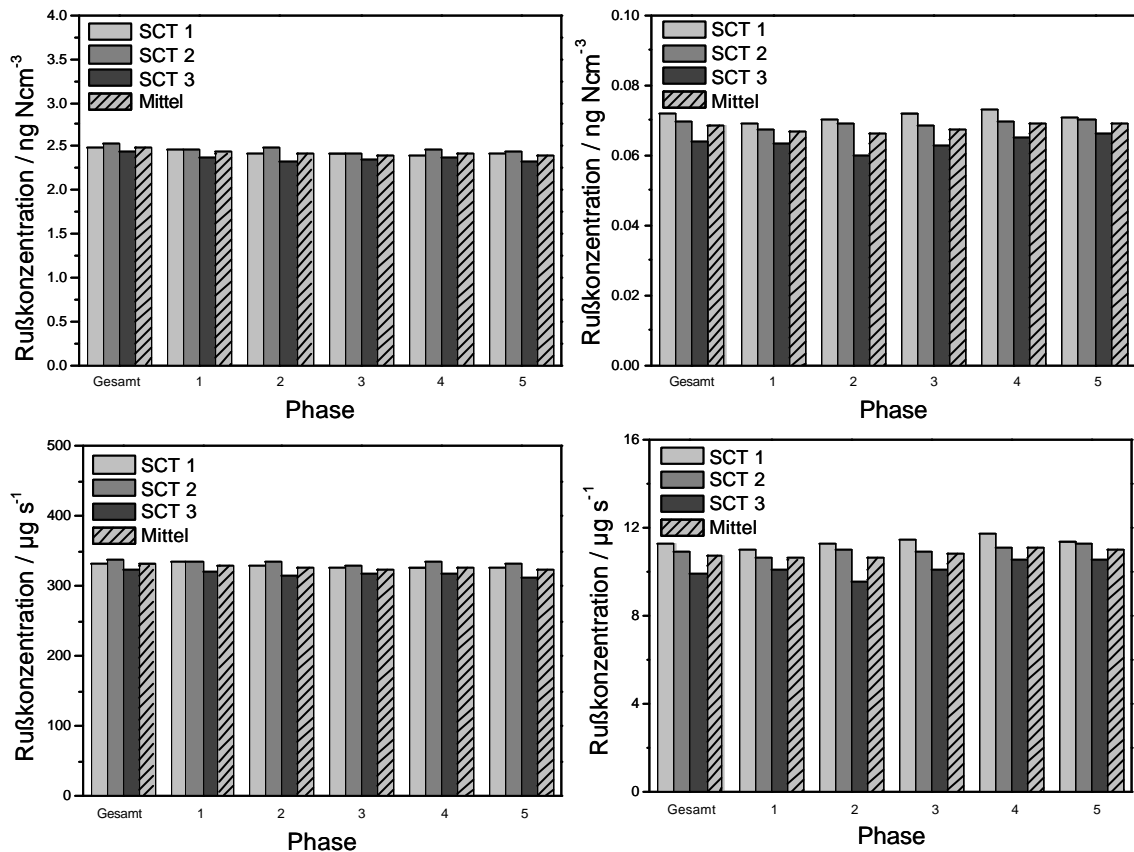


Abbildung 84: Rußkonzentration bezogen auf das Abgasvolumen (oben) und die Zeit (unten). HE-Messungen sind links, LE-Messungen rechts dargestellt.

6.1.4. Diskussion der Messergebnisse

Haupt Gesichtspunkt dieser Messkampagne war es, die Zuverlässigkeit von Ruß- und Partikelmesstechniken in der Anwendung von hoch- und niederemittierenden Dieselmotoren zu überprüfen. Die Rußkonzentrationen lagen deutlich unter dem derzeit gesetzlich vorgeschriebenen EURO-III-Niveau. In den Messungen erwies sich der photoakustische Rußsensor als sehr zuverlässige Messtechnik mit einem sehr hohen Grad an Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen. Im Bereich der Niederemission wurden Rußkonzentrationen gemessen, die den Werten der EURO-IV-Richtlinie entsprechen. Die Rußkonzentrationen der LE-Tests lagen etwa bei 4 % des Emissionswertes der HE-Tests. Trotz des großen Konzentrationsunterschieds lagen alle Messungen über der Nachweisgrenze des Rußsensors. Die Abweichung der Einzelmessungen gegenüber dem Mittelwert aus Mehrfachmessungen liegen je nach Testzyklus bei wenigen $\mu\text{g m}^{-3}$. Diese Abweichungen enthalten neben dem geräteabhängigen Rauschen zusätzlich sämtliche Unsicherheitsfaktoren des Messaufbaus. Abweichungen der gemessenen Rußkonzentrationen können vereinzelt durch motorspezifische Schwankungen verursacht sein. Wie in den Abschnitten 1 und 1.3 ausführlich dargelegt ist, wird die Entstehung der Rußpartikel im Motor von verschiedenen Betriebsparametern beeinflusst. Die Größe der Kraftstofftröpfchen und die Verteilung des Kraftstoffs im Zylinder können zu lokalen Druck- und Temperaturschwankungen führen, die wiederum entscheidend auf die Rußbildung einwirken [203].

Im Hinblick auf die LE-Messungen ist der Einfluss des Filtersystems auf die Morphologie der Rußpartikel zu betrachten. Der verwendete Partikelfilter besteht aus einem Keramikkörper, durch den einzelne parallel angeordnete Röhren führen, die an den Enden verschlossen sind [282]. Das Abgas gelangt durch den Filter, indem es durch die Röhrenwand zwischen einer Einlassröhre in die nach der anderen Seite geöffneten Auslassröhre strömt. Bei diesem Vorgang werden Partikel aufgrund von Impaktion und Diffusion auf der Oberfläche des Keramikkörpers abgeschieden [283]. Dabei bildet sich eine Rußschicht auf der Oberfläche des Filters auf, die eine Steigerung der Abscheideeffizienz des Filters bewirkt [284]. Die PA-Messungen wiesen eine Filtereffizienz von 96 % nach. Dieser Wert wurde bereits in früheren Versuchen gemessen [285]. Der Einsatz des Partikelfilters führt zu einem unterschiedlichen Emissionsprofil in den Messzyklen für HE- und LE-Tests. Die Änderung ist am deutlichsten beim SCT-Zyklus zu erkennen, indem sich das Niveau der gemessenen Signale von 10 %- und 90 %-

Lastniveau umkehren. Eine Ursache für diesen Effekt kann darin liegen, dass sich durch die niedrigere Rußemission des Motors im 10 %-Lastniveau die Belegung der Filteroberfläche abbaut, wodurch die Filtereffizienz reduziert wird. Das langsame Absinken des Messsignals am Ende eines 90 %-Lastniveaus bzw. der langsame Anstieg zu Beginn des 10 %-Lastniveaus sind weitere Anhaltspunkte dafür, dass sich auf dem Filter ein neues Belegungsgleichgewicht einstellt. Es wäre somit denkbar, dass geringe Rußkonzentrationen durch den Filter gelangen ohne abgeschieden zu werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Partikel direkt von der Filteroberfläche stammen und durch äußere Einflüsse, wie z.B. Erschütterungen oder durch die Gasströmung abgerissen werden. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, verfügen derartige Partikel über eine veränderte Partikelmorphologie und einen größeren Partikeldurchmesser. Um die Struktur der Partikel aus HE- und LE-Tests untersuchen zu können, wurden Filterproben unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Filterproben wurden während eines ETC-Zyklus gesammelt. In Abbildung 85 sind zwei REM-Aufnahmen eines Partikelfilters dargestellt, der während eines HE-Tests belegt wurde.

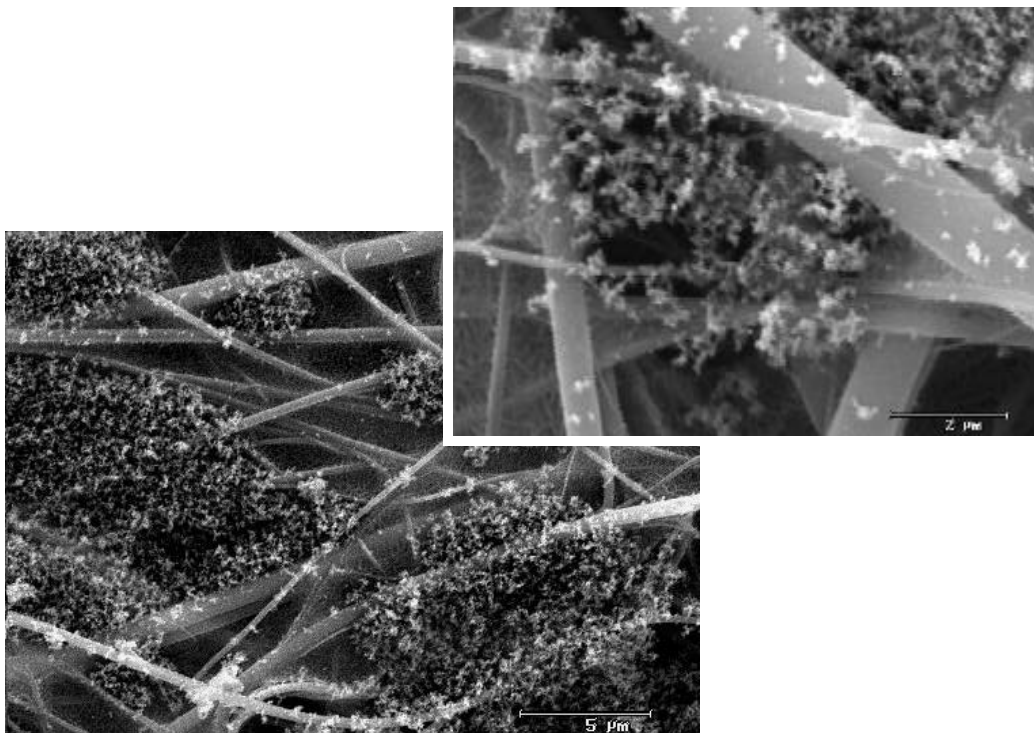


Abbildung 85: REM-Aufnahme eines Partikelfilters vor PM-Kat.

Auf den Aufnahme ist das Netz einzelner Filterfasern zu sehen, zwischen denen sich großflächige Flocken aus Rußpartikeln angesammelt haben. Zusätzlich zu lockeren

Anhäufungen aus Rußagglomeraten kann man Rußagglomerate erkennen, die vereinzelt auf den Faseroberflächen liegen. Eine genaue Bestimmung der Agglomeratgröße ist bei dieser Größenskalerung nicht möglich, jedoch liegt sie deutlich unter 1 μm .

Abbildung 86 zeigt zwei Aufnahmen eines Partikelfilters, der während eines LE-Tests belegt wurde.

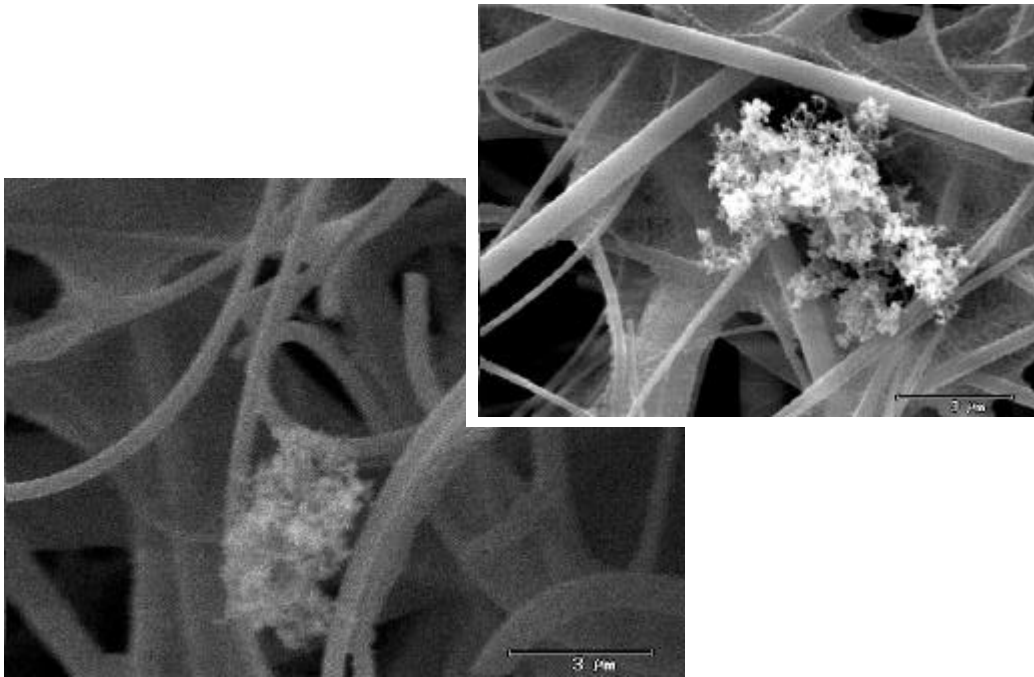


Abbildung 86: REM-Aufnahme eines Partikelfilters nach PM-Kat.

Die Belegung des Filters ist wie erwartet sehr gering. Auf jeder Aufnahme ist nur ein Partikelagglomerat zwischen den Filterfasern zu erkennen. Einzelne kleine Rußagglomerate, die isoliert auf den Filterfasern liegen sind jedoch nicht zu sehen. Eine Anlagerung von mehreren kleinen Partikeln zu einem großen Agglomerat während der Probenahme ist nicht unwahrscheinlich. Aufgrund der Diffusion kleiner Partikel wäre jedoch zu erwarten, dass sich um das Agglomerat weitere kleine Partikel vereinzelt auf den Fasern sammeln. Zudem erscheinen die Partikel auf diesen Aufnahmen kompakter aufgebaut, was auf eine höhere Dichte hindeutet. Der Durchmesser der Partikel liegt im Größenbereich mehrerer Mikrometer.

Die unterschiedliche Morphologie der Partikel erhärtet die Annahme, dass die Partikel nach PM-Kat über einen anderen Entstehungsweg in den Abgasstrom gelangen. Der Massenstrom eines Aerosols wird stark von großen Partikeln beeinflusst. Messtechniken, deren Detektion auf aerodynamischen oder diffusionsabhängigen Parametern basieren sind

daher von einer Veränderung der Partikelgröße beeinflusst. Wie bereits in den Versuchen mit Modellruß in Kapitel 5.9.2 gezeigt wurde ist das PA-Signal von der Partikelgröße weitgehend unabhängig.

6.2. Messkampagne RW-TÜV

Im Rahmen einer Messkampagne des Technischen Überwachungsvereins Nordrhein-Westfalen (RW-TÜV), wurde die Anwendbarkeit von verschiedenen Partikelmess-techniken bei Minimalemissionen im Pkw-Bereich untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen sowie der minimal detektierbaren Rußkonzentration bewertet. Dafür wurden auf einem Rollenprüfstand an verschiedenen Personenkraftwagen Abgasmessungen durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 87 dargestellt.

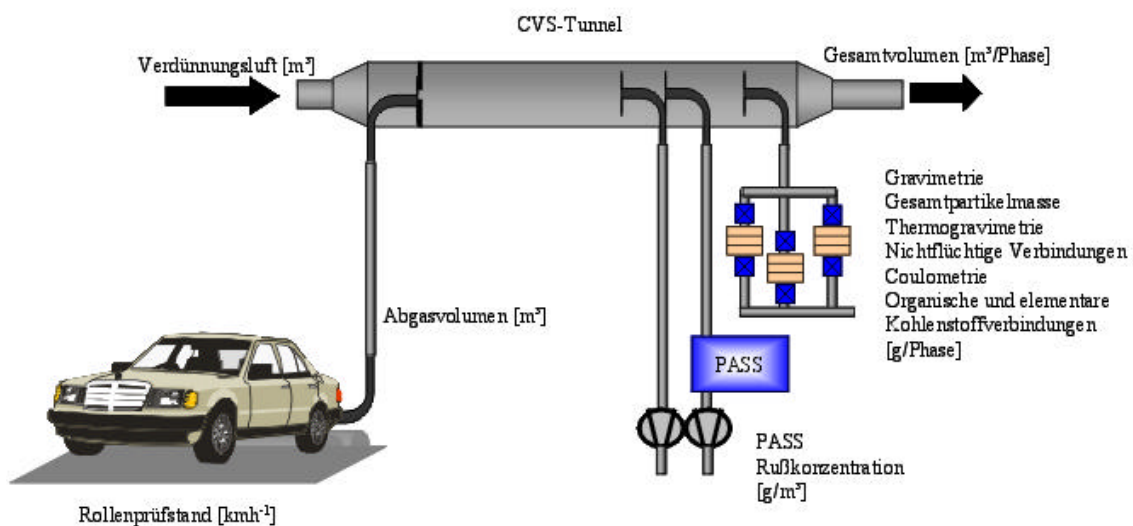


Abbildung 87: Versuchsaufbau der Messkampagne RW-TÜV.

Testfahrzeug 1 war ein Dieselmotorwagen mit Partikelfilter. Als Testfahrzeug 2 wurde ein Fahrzeug mit Ottomotor und Direkteinspritzung eingesetzt. Die Fahrzeuge wurden vor Beginn eines Testzyklus konditioniert.

Der Abgasstrom des jeweiligen Fahrzeugs wurde über ein CVS-Tunnel-System variabel verdünnt. Der photoakustische Rußsensor wurde über einen Probenahmestutzen an den Verdünnungstunnel angeschlossen. Das Probenahmenvolumen betrug 3 L min^{-1} , wovon jeweils 1.5 L min^{-1} durch die Messzelle und 1.5 L min^{-1} durch die Referenzzelle geleitet wurden.

Während der Messungen wurde ein Teilstrom des verdünnten Abgases über Partikelfilter geleitet, deren Belegung nach den Tests gravimetrisch bestimmt wurde. Gravimetriewerte sowie die zur vollständigen Auswertung der Messungen notwendigen Daten des Verdünnungstunnels wurden in dieser Messkampagne nicht an die einzelnen Teilnehmer ausgehändigt. Eine Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen erfolgt daher anhand der gemessenen Rußkonzentrationen im Verdünnungstunnel.

6.2.1. Ergebnisse der Prüfzyklen

Bei den gefahrenen Prüfzyklen handelte es sich um die dynamischen Fahrzyklen NEDC und FTP. Zusätzlich wurden Konstantfahrten bei Geschwindigkeiten von 50, 80 und 140 km h⁻¹ durchgeführt.

6.2.1.1. NEDC-Zyklus

In Abbildung 88 ist das Signalprofil von Testfahrzeug 1 mit dem Geschwindigkeitsprofil des NEDC-Zyklus dargestellt.

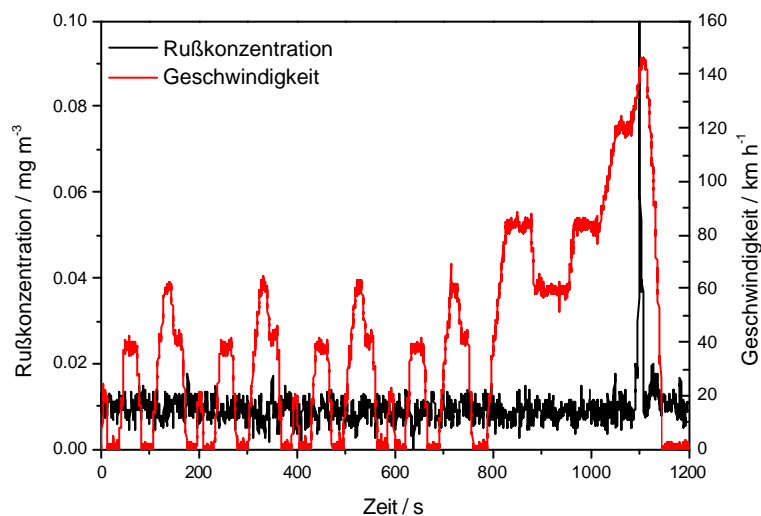


Abbildung 88: Signalverlauf eines NEDC-Zyklus von Testfahrzeug 1.

Wie anhand des Emissionsprofils zu erkennen ist, arbeitet der Partikelfilter des Testfahrzeugs sehr effektiv. Die katalytische Oxidation von Ruß wird in diesem Filtersystem durch Zugabe eines Cer-haltigen Additivs zum Kraftstoff/Luft-Gemisch erreicht [286 – 288]. Das Additiv wird dem Kraftstoff entsprechend dem Leistungsbedarf des Motors zugeführt, was die gleichmäßige Emission über weite Bereiche der

Geschwindigkeit bewirkt. Bei der Beschleunigung des Fahrzeugs von 120 auf 140 km h^{-1} wurde bei allen Messungen ein Rußpeak gemessen, dessen Höhe jedoch in den einzelnen Messungen unterschiedlich war. In Abbildung 89 sind die über den Gesamtzeitraum der Messung gemittelten Rußkonzentrationen aus $n=9$ Einzelmessungen aufgetragen. Der Mittelwert aller Messungen ist durch eine horizontale Linie dargestellt.

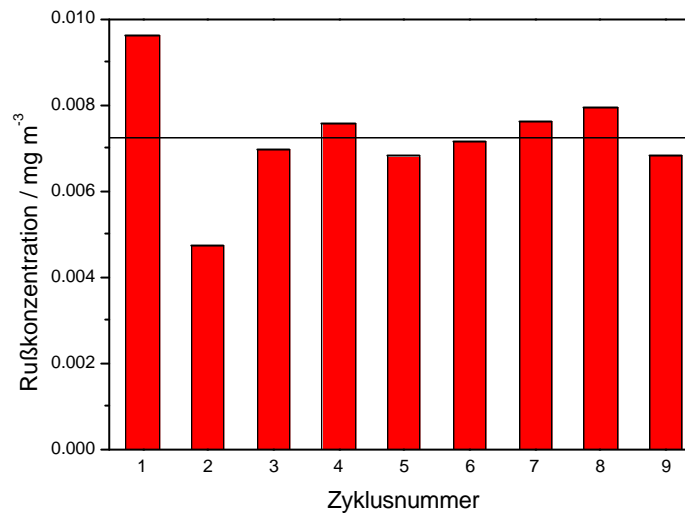


Abbildung 89: Mittlere Rußkonzentration der NEDC-Einzelmessungen für Fahrzeug 1.

Die Abweichung der Einzelmessungen vom Gesamtmittelwert aller aufgezeichneten Testzyklen liegt bei 14.3% .

In Abbildung 90 ist die Rußemission von Fahrzeug 2 mit dem Geschwindigkeitsprofil des NEDC-Zyklus dargestellt. Die Rußemission variiert im Gegensatz zu Fahrzeug 1 um etwa drei Größenordnungen. Die Zyklen wurden mit vorkonditioniertem (Warmstart) und mit nicht konditioniertem Motor (Kaltstart) gemessen. Wie anhand der Emissionsprofile zu erkennen ist, liegt die Rußemission des Fahrzeugs nach Kaltstart in den ersten 300 s deutlich höher.

Wie in Abbildung 91 zu sehen ist, sind die Abweichungen der über den Messzyklus gemittelten Rußkonzentrationen aufgrund der unkonditionierten Versuchsbedingungen (Zyklus 5 und 6) im Vergleich zu den Zyklen unter konditionierten Bedingungen (Zyklus 1 – 4) deutlich höher. Die Abweichungen der Einzelmessungen bei Warmstart betragen 6.6% vom Gesamtmittelwert aus $n=4$ Messungen. Die beiden bei Kaltstart durchgeführten Messungen variieren um 22.5% vom Mittelwert ($n=2$).

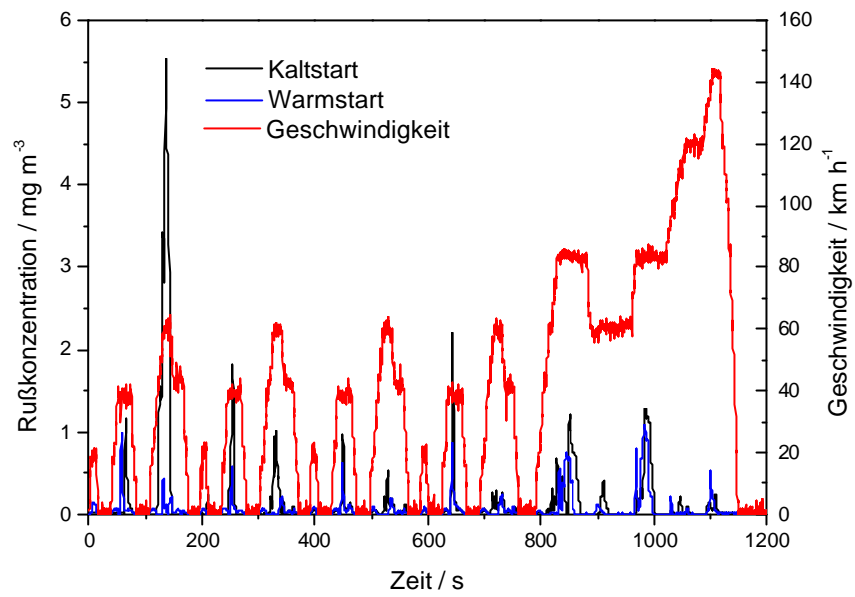


Abbildung 90: Signalverlauf mehrerer NEDC-Zyklen für Testfahrzeug 2.

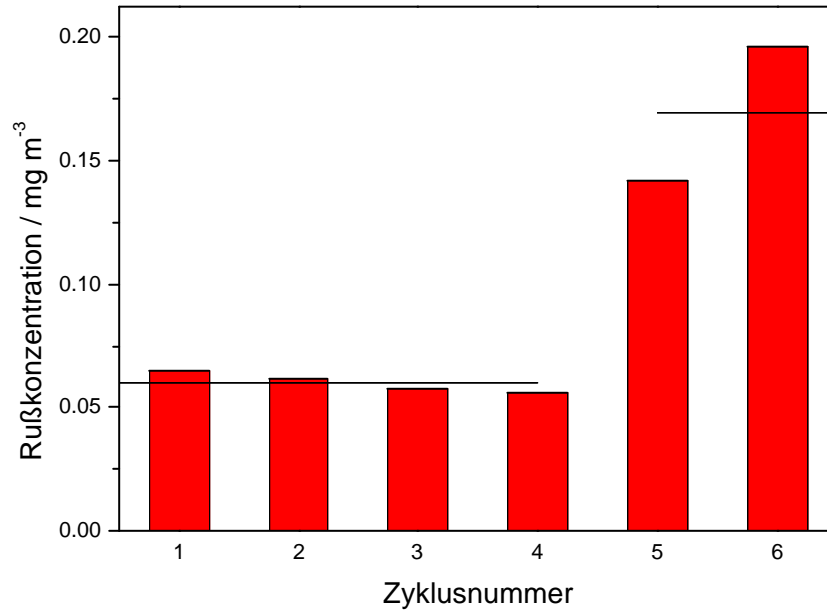


Abbildung 91: Mittlere Rußkonzentration der NEDC-Zyklen für Fahrzeug 2.

6.2.1.2. FTP-Zyklus

Abbildung 92 zeigt den Geschwindigkeitsverlauf und das Emissionsprofil von Fahrzeug 1 während eines FTP-Zyklus nach Warmstart und nach Kaltstart.

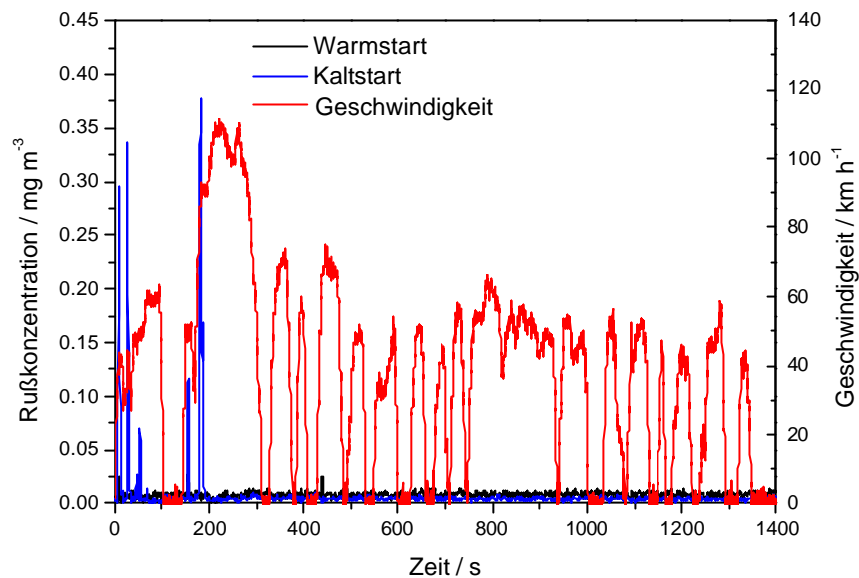


Abbildung 92: Signalverlauf eines FTP-Zyklus von Fahrzeug 1.

Wie bei Fahrzeug 2 ist auch bei Testfahrzeug 1 zu Beginn des Testzyklus nach Kaltstart eine erhöhte Rußemission festzustellen. Nach Erwärmen des Motors auf Betriebstemperatur gleicht sich das Emissionsniveau dem Warmstartniveau an. Abbildung 93 zeigt die mittleren Rußemissionen des Fahrzeugs während der Einzelmessung nach Warmstart (1 – 5) und nach Kaltstart (6 – 8). Der Mittelwert aus mehreren Zyklen ist durch eine Linie dargestellt. Bei Kaltstart berechnet sich die Abweichung der durchgeführten Einzelmessungen von Mittelwert aus $n=3$ Messungen auf 2,3 %. Für die bei Warmstart durchgeführten Tests errechnet sich die Abweichung der Einzeltests vom Mittelwert aus $n=5$ Messungen auf 7,5 %.

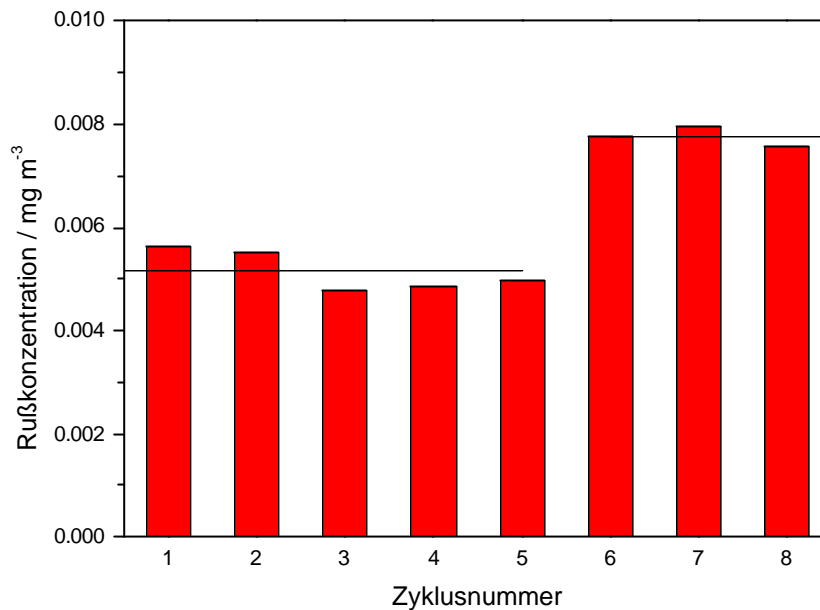


Abbildung 93: Mittlere Rußkonzentration der FTP-Zyklen bei konditioniertem (1 – 5) und unkonditioniertem (6 – 8) Fahrzeug 1.

6.2.1.3. Konstantfahrten

In Abbildung 94 sind die über 900 s gemittelten Rußkonzentrationen der Konstantfahrten von Fahrzeug 1 und 2 gegen die entsprechende Fahrzeuggeschwindigkeit aufgetragen. Anhand des Regressionskoeffizienten von $R = 0.938$ ($n = 6$) ergibt sich für Fahrzeug 1 ein linearer Anstieg der Rußkonzentration mit der Geschwindigkeit des Fahrzeugs. Bei Fahrzeug 2 ist kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Rußemission und Fahrzeuggeschwindigkeit zu erkennen. Das Emissionsprofil von Fahrzeug 2 in Abbildung 95 gibt jedoch Aufschluss über das Rußverhalten des Motors. Bei 50 km h^{-1} sind während der ersten 200 s deutliche Sprünge der Rußkonzentrationen zu erkennen. Wie in Kapitel 1.3.3 beschrieben, findet bei direkteinspritzenden Ottomotoren im Teillastbereich die Aufbereitung von Kraftstoff und Luft im sog. Schichtladebetrieb statt. Indem nur im Bereich der Zündkerze ein zündfähiges Gemisch platziert wird, sinkt der Kraftstoffverbrauch des Motors. Mögliche Ursachen für eine höhere Rußbildung im Motor, können Inhomogenitäten des Gemisches oder niedrigere Verbrennungstemperaturen im Zylinder sein. Bei höheren Lasten ist das Gemisch ähnlich wie im Dieselmotor homogen. Durch die Leistungssteigerung werden höhere Verbrennungstemperaturen erzielt, wodurch eine Nachverbrennung der Partikel begünstigt wird [289].

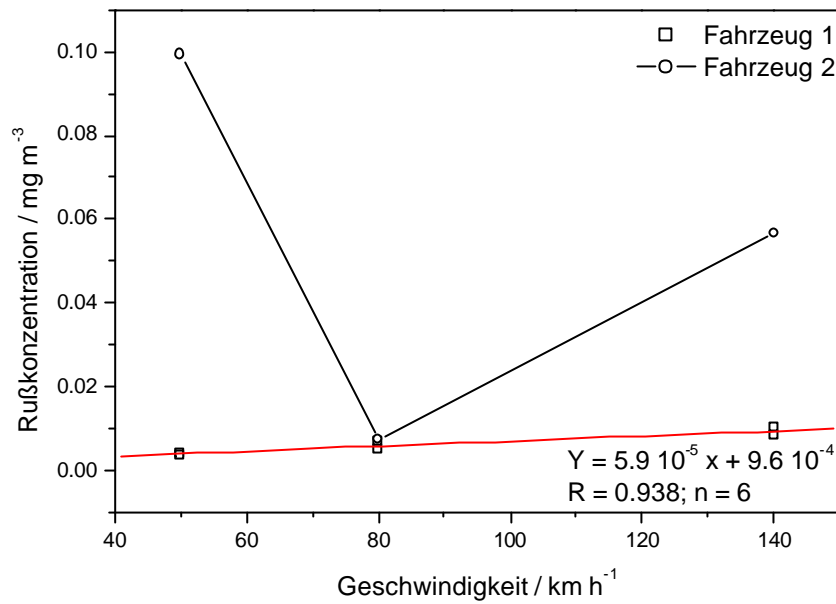


Abbildung 94: Rußkonzentration der Testfahrzeuge bei unterschiedlichen Konstantfahrten.

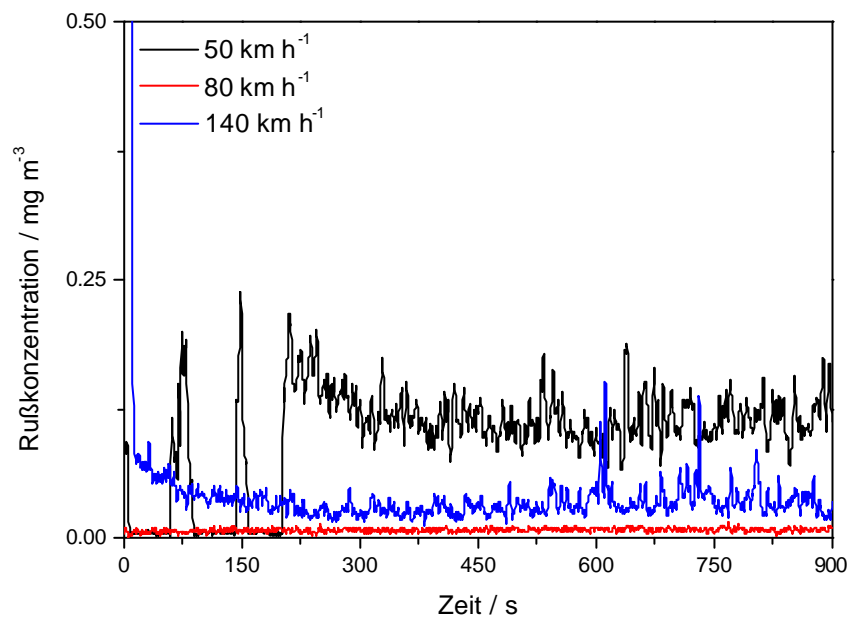


Abbildung 95: Signalverlauf während Konstantfahrten bei 50, 80 und 140 km h⁻¹ von Fahrzeug 2.

6.3. Rußabscheidung in einem Abgasnachbehandlungssystem

Die Automobilindustrie setzt zur Reduktion der Abgasemission von Dieselmotoren unterschiedliche Abgasnachbehandlungssysteme ein. Einen detaillierten Überblick der derzeit gebräuchlichsten Techniken gibt die Arbeit von van Setten [290]. In Zusammenarbeit mit der Firma MAN, Nürnberg, wurde die Abscheideeffizienz von Rußpartikeln eines neu entwickelten Systems zur Abgasnachbehandlung (AGN) mit Hilfe des photoakustischen Rußsensors untersucht. Der Partikelfilter ist aus einer glatten und einer gewellten Metallschicht aufgebaut. In der gewellten Metallschicht befinden sich schaufelförmige Einkerbungen, die einen turbulenten Gasstrom erzeugen, mit dessen Hilfe die Abscheidung der Partikel auf der Oberfläche bewirkt wird [291].

Zur Bewertung der Abscheideeffizienz wurden transiente und stationäre Messzyklen mit und ohne Abgasnachbehandlung gemessen. Die Rußemission wurde mit Hilfe des Rußsensors bestimmt. Anhand der Änderung des PA-Signals wurde die Abscheideeffizienz bestimmt. Abbildung 96 zeigt den Verlauf eines ETC-Zyklus mit und ohne Abgasnachbehandlungssystem.

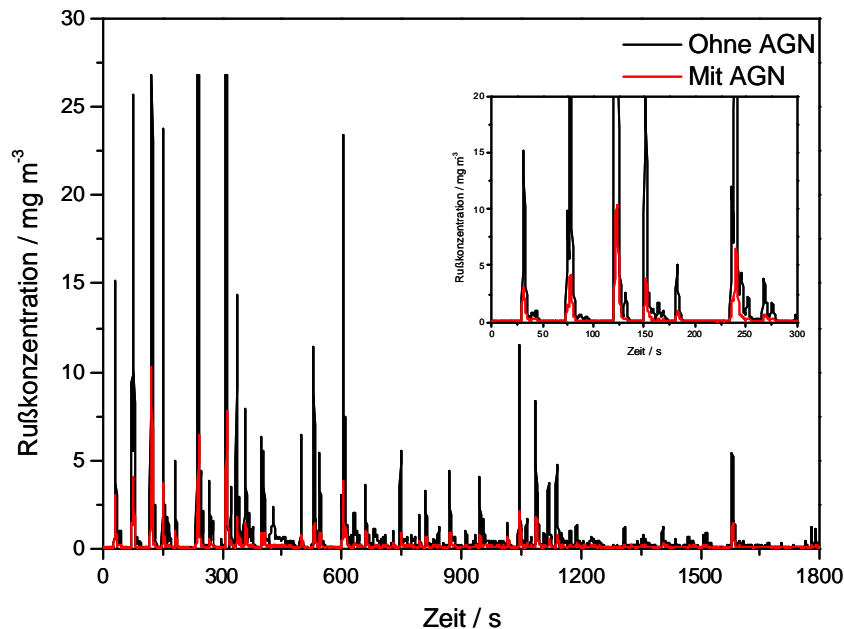


Abbildung 96: Rußkonzentration während eines ETC-Zyklus mit und ohne AGN-System.

Die Rußemission nimmt unter Verwendung des AGN-Systems deutlich ab. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, dass das Emissionsprofil nach AGN in Anzahl und Form der

Rußpeaks mit dem Emissionsprofil ohne AGN vergleichbar ist. In Abbildung 97 sind die durchschnittlich Rußkonzentrationen der einzelnen Zyklusphasen sowie der Gesamtdauer des ETC mit und ohne AGN-System dargestellt.

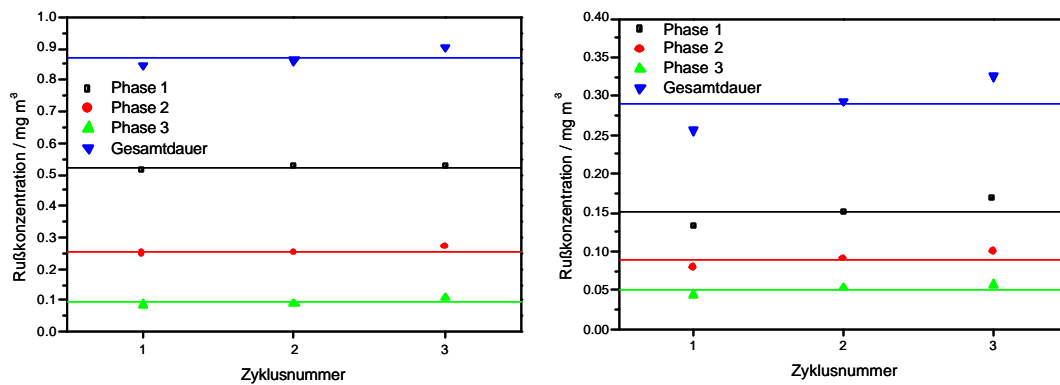


Abbildung 97: Durchschnittliche Rußkonzentration vor (links) und nach (rechts) AGN.

Die Filtereffizienz ergibt sich aus dem Signlrückgang, der anhand der einzelnen Mittelwerte aus der Grafik berechnet werden kann. In Tabelle 10 sind die entsprechenden Mittelwerte der emittierten Rußkonzentration und die daraus resultierende Filtereffizienz für die einzelnen Phasen des ETC sowie für den gesamten Prüfzyklus aufgeführt.

Tabelle 10: Rußemission und Filtereffizienz der Zyklusphasen und des gesamten ETC.

Messdauer	Rußkonzentration ohne AGN / mg m ⁻³	Rußkonzentration mit AGN / mg m ⁻³	Filtereffizienz %
Phase 1	0.52	0.15	71
Phase 2	0.26	0.09	65
Phase 3	0.09	0.05	44
Gesamtdauer	0.87	0.29	67

Die Filtereffizienz ändert sich während der einzelnen Messphasen. Dies ist auf das unterschiedliche Abgasvolumen des Motors und der damit zusammenhängenden Verweilzeit des Abgases im AGN-System zurückzuführen. Bei hohen Geschwindigkeiten, wie in Phase 3, ist das Abgasvolumen des Motors sehr hoch. Dadurch strömt das Abgas mit einer höheren Geschwindigkeit durch den Filter, was folglich zu einem verminderten

Abbau führt. Abbildung 98 zeigt den Verlauf eines ESC-Zyklus mit und ohne Verwendung des AGN-Systems. Die durchschnittlichen Rußkonzentrationen für die einzelnen Betriebspunkte sind in Abbildung 99 aufgezeichnet.

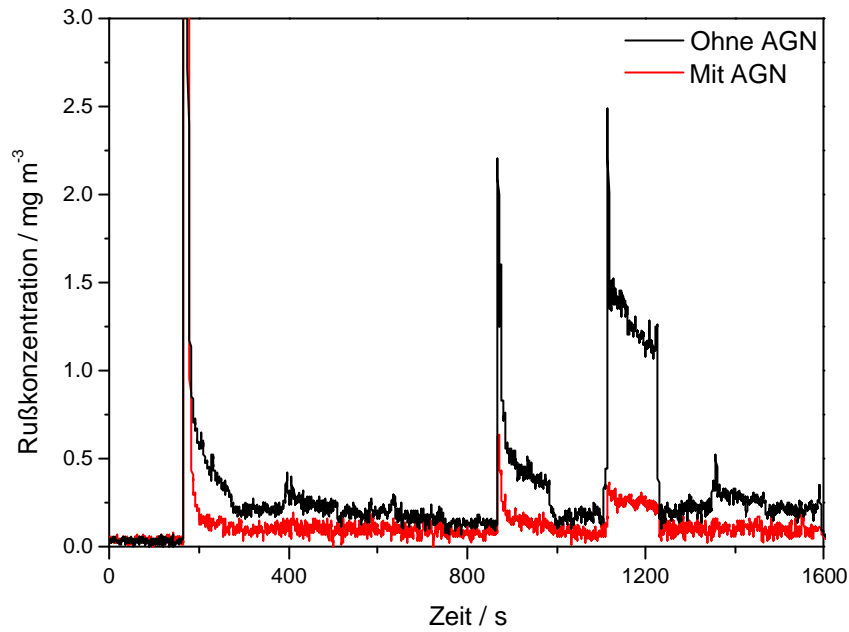


Abbildung 98: Rußkonzentration während eines ESC-Zyklus mit und ohne AGN-System.

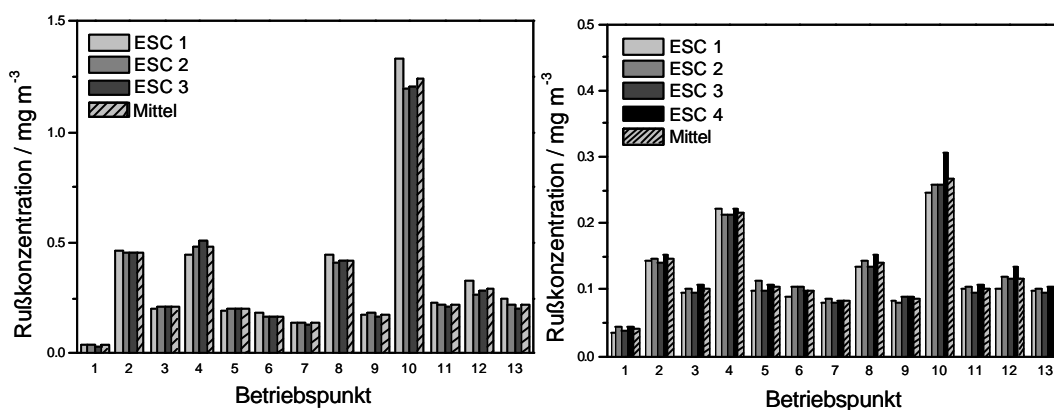


Abbildung 99: Durchschnittliche Rußkonzentration der Betriebspunkte im ESC-Zyklus ohne (links) und mit AGN (rechts).

Wie im ETC-Zyklus kann auch im ESC ein ähnliches Emissionsverhalten des Motors mit und ohne AGN festgestellt werden. Dies äußert sich in der relativen Lage der

Rußkonzentrationen von den einzelnen Betriebspunkten zueinander. Die Abscheideeffizienz im ESC-Zyklus ist in Tabelle 11 für die einzelnen Betriebspunkte und für den Gesamtzyklus aufgeführt.

Tabelle 11: Durchschnittliche Rußkonzentration und Filtereffizienz der Betriebspunkte im ESC-Zyklus.

Betriebspunkt	Rußkonzentration ohne AGN mg m^{-3}	Rußkonzentration mit AGN mg m^{-3}	Filtereffizienz %
1	0.04	0.04	0
2	0.46	0.15	68
3	0.21	0.10	53
4	0.48	0.22	55
5	0.20	0.10	48
6	0.17	0.10	42
7	0.14	0.08	41
8	0.42	0.14	67
9	0.17	0.09	51
10	1.25	0.27	79
11	0.22	0.10	54
12	0.29	0.12	60
13	0.22	0.10	55

Die Filtereffizienz während des gesamten Verlaufs des ESC-Zyklus beträgt 62 %.

Das eingesetzte AGN-System hat sowohl im transienten wie auch im stationären Prüfzyklus eine Filtereffizienz von über 60 %. Ein vollständiger Abbau der Rußpeaks, wie er mit dem bei der EMPA verwendeten Partikelfilter erfolgte, findet aufgrund der offenen Röhrenstruktur dieses Filters nicht statt. Diese Röhrenstruktur hat jedoch gegenüber geschlossenen Filtersystemen den Vorteil eines geringeren Filterrückdrucks, der eine leichte Integration in den Abgasstrom ermöglicht. Eine längere Lebenszeit und eine

einfachere Handhabung des Systems sind ebenso wirtschaftliche Vorteile wie die niedrigeren Herstellungskosten im Vergleich zu den geschlossenen Filtersystemen [292].

6.4. Einfluss von Kraftstoff und Motoröl auf das Rußverhalten

Die Kraftstoffzusammensetzung kann auf die Rußbildung in Dieselmotoren Einfluss nehmen [211, 293, 294]. In einem weiteren Gemeinschaftsprojekt mit der Firma MAN sollte der mögliche Einfluss von Kraftstoff und Motoröl auf das Rußverhalten eines Dieselmotors untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein EURO-IV-Testmotor (6.6 L; 228 kW) mit unterschiedlichem Kraftstoff und Motoröl (Fa. Shell) betrieben. Die Zusammensetzung der eingesetzten Betriebsstoffe sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 aufgeführt. Die Abgasnachbehandlung erfolgte mit einem Oxidationskatalysator (Fa. Oberland Mangold), der gasförmige Abgaskomponenten, wie z.B. NO, SO₂ sowie Kohlenwasserstoffe (PAHs) oxidiert.

Tabelle 12: Kraftstoffzusammensetzung.

Betriebsstoff	Bezeichnung	Schwefelgehalt [ppm]	Aromatengehalt [%]
Kraftstoff 1	Schwefelfrei	< 4	17
Kraftstoff 2	Schwefelarm	50	1

Tabelle 13: Motorölzusammensetzung.

Motoröl	Bezeichnung	Schwefel [%]	Phosphor [%]	Sulfatasche [%]
Öl 1	Gasmotorenöl	0.12	0.2	0.45
Öl 2	Rimula Ultra	0.32	0.1	1.9

Zur Bestimmung der Rußkonzentration wurden die Betriebspunkte eines ESC-Zyklus über eine Dauer von jeweils 500 s vermessen. Vor jeder Messung wurde eines der Betriebsmittel gewechselt. Darüber hinaus wurden die Messungen mit und ohne Verwendung des AGN-Systems durchgeführt. Die Probenahme mit dem Rußsensor erfolgte über einen Mikrotunnel aus dem verdünnten Abgasstrom. Das PA-Signal wurde

für die Gesamtdauer einer Messung von 6500 s aufgezeichnet. Die Bestimmung der emittierten Rußkonzentration pro Betriebspunkt erfolgte durch Mittelwertbildung über die Messdauer eines Betriebspunktes.

In Abbildung 100 sind die Rußkonzentrationen der einzelnen Betriebspunkte des ESC ohne Verwendung des Oxidationskatalysators mit unterschiedlichen Betriebsmitteln dargestellt.

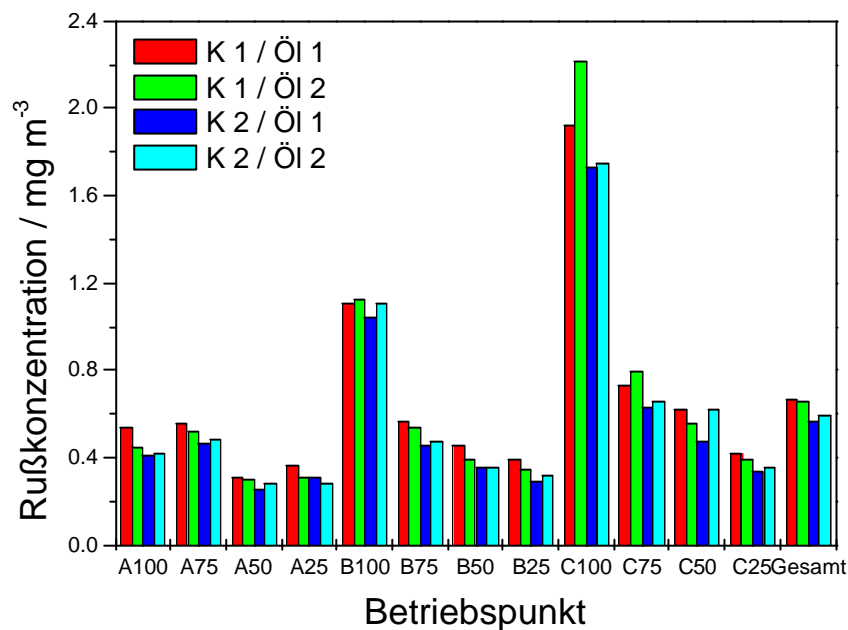


Abbildung 100: Rußkonzentration im ESC unter Verwendung unterschiedlicher Betriebsmittel ohne Oxikat.

Wie anhand der Grafik deutlich wird, führt die Verwendung von Kraftstoff 1 in Kombination mit Motoröl 1 zu den höchsten Rußemissionen. Mit der Ausnahme von Betriebspunkt C 50 ist die emittierte Rußkonzentration in allen Betriebspunkten mit Kraftstoff 1 höher als bei der Verwendung von Kraftstoff 2. Eine eindeutige Änderung der emittierten Rußmenge aufgrund verschiedener Motorenöle ist unter diesen Messbedingungen nicht feststellbar.

In Abbildung 101 sind die Rußkonzentrationen der einzelnen Betriebspunkte des ESC unter Verwendung des Oxidationskatalysators bei unterschiedlichen Betriebsmitteln dargestellt.

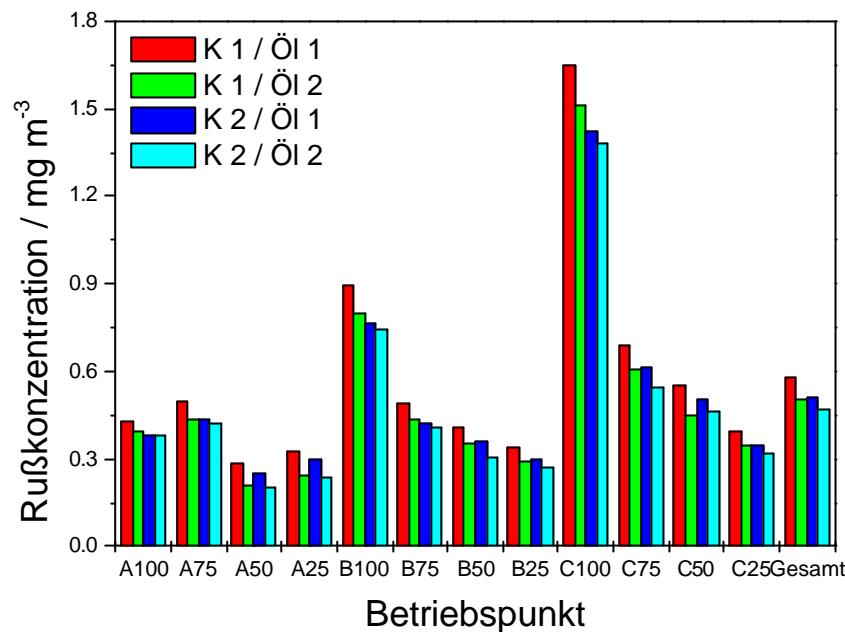


Abbildung 101: Rußkonzentration im ESC unter Verwendung unterschiedlichen Betriebsmittel mit Oxikat.

Je nach verwendeten Betriebsmitteln führt die Verwendung des Oxikats im Vergleich zu den vorhergehenden Messungen zu einem etwa 10 bis 23 % niedrigeren Rußausstoß im gesamten Zyklus. Die höchste Rußkonzentration wird auch hier in der Kombination von Kraftstoff 1 mit Motoröl 1 erreicht. Bei Verwendung des Oxikats und gleichen Kraftstoffs führt Motoröl 2 in allen Betriebspunkten zu einer reduzierten Rußemission. Außer Betriebspunkt C 50 liegt die Rußemission bei allen Betriebspunkten mit Kraftstoff 1 und gleichem Motoröl über denen von Kraftstoff 2.

Wie in Abschnitt IV.1 beschrieben ist, sind aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen in Zwischenstufen bei der Bildung von Rußpartikeln im Verbrennungsprozess. Eine mögliche Ursache der erhöhten Rußbildung unter Verwendung von Kraftstoff 1 könnte daher der hohe Aromatengehalt des Kraftstoffs von 17 % sein. Bei einer diffusionskontrollierten Rußbildung spaltet sich Wasserstoff von den Aromaten ab und diffundiert zur Flammenfront. Die zurück bleibenden Kohlenstofffragmente diffundieren weniger schnell und können daher nicht vollständig oxidiert werden. Es wäre denkbar, dass sich Aromaten bereits beim Verdampfen des Kraftstofftröpfchens vor der Endzündung über Charge-Transfer-Wechselwirkungen zusammenlagern. Auf diese Weise würden

Ansammlungen mit einem relativen hohen Anteil von Kohlenstoff entstehen. Nach der Abspaltung von Wasserstoffradikalen ist die Bildung von Kohlenstoffclustern aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils erleichtert. In der Folge bilden sich die Rußprimärpartikel sehr schnell aus. Auch nach der Acetylentheorie hätte ein hoher Aromatengehalt des Kraftstoffs eine rußfördernde Wirkung. Die durch Oxidation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen gebildeten Radikale und Acetylenmoleküle können sich an bereits vorhandene Aromaten anlagern. Dadurch wird ein Ausbilden graphitähnlicher Strukturen beschleunigt.

Durch Verwendung des Oxidationskatalysators wird ein Anwachsen der Rußpartikel im Abgasstrom reduziert, da nicht oder nur zum Teil oxidierte Kohlenwasserstoffe zu CO_2 aufoxidiert werden. Zusätzlich werden bereits gebildete Rußpartikel teilweise nachoxidiert.

Fraglich ist der Einfluss des Schwefelgehalts von Kraftstoff und Motorenöl auf die Bildung von Rußpartikeln. Durch die Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen wird SO_2 produziert. Durch die Verwendung des Katalysators wird das entstehende SO_2 zu SO_3 aufoxidiert. Mit Wassermolekülen können sich in der Folge Schwefelsäuretröpfchen bilden. Wie anhand von Abbildung 101 zu erkennen ist, führt die Verwendung von Motorenöl 2 bei beiden Kraftstoffen zu einer verminderten Rußbildung. Dabei werden mit Kraftstoff 2 niedrigere Rußemissionen erzielt als mit Kraftstoff 1. Die teilweise Oxidation aliphatischer Kohlenwasserstoffe führt zur Bildung von polaren Molekülen, wie Carbonsäuren, Aldehyden und Ketonen. Diese Moleküle sind in wässrigen Schwefelsäuretröpfchen gut löslich. Bei einer hohen Anzahl schwefelsäurehaltiger Tröpfchen werden diese Moleküle aus der Gasphase abgefangen und stehen folglich nicht mehr für ein Anwachsen der Rußpartikel zur Verfügung. Da in Kraftstoff 1 der Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen niedriger ist als in Kraftstoff 2, ist die Rußminderung folglich niedriger. Ein weiterer Einfluss der Schwefelsäuretröpfchen ist die Benetzung der Rußpartikel. Eine Kollision von Schwefelsäuretröpfchen mit Rußpartikel führt zur Ausbildung einer Hydratschicht auf der Partikeloberfläche. Diese Schicht könnte ein Anlagern von Kohlenstoffradikalen und Acetylenmolekülen verhindern und dadurch zu einem verminderten Wachstum der Rußpartikel führen.

7. Photoakustischer Rußsensor II

7.1. Entwicklung der PA-Zelle

Zur weiteren Verbesserung der Nachweisgrenze des Rußsensors wurde eine weitere Messzelle entwickelt. Die Empfindlichkeit der Zelle sollte so verbessert werden, wobei die bereits erreichten Eigenschaften der bisher verwendeten PA-Zelle beibehalten werden sollten. Da die Empfindlichkeit einer PA-Zelle durch die Geometrie des Resonators und der akustischen Filter, aber auch durch die Empfindlichkeit der Mikrofone bestimmt wird, wurde zur Untersuchung geeigneter Resonatorproportionen eine PA-Zelle konstruiert und gebaut, die einen Einsatz von verschiedenen Resonatoren mit unterschiedlichen Abmessungen ermöglicht. In Abbildung 102 ist die fertiggestellte Testzelle abgebildet.

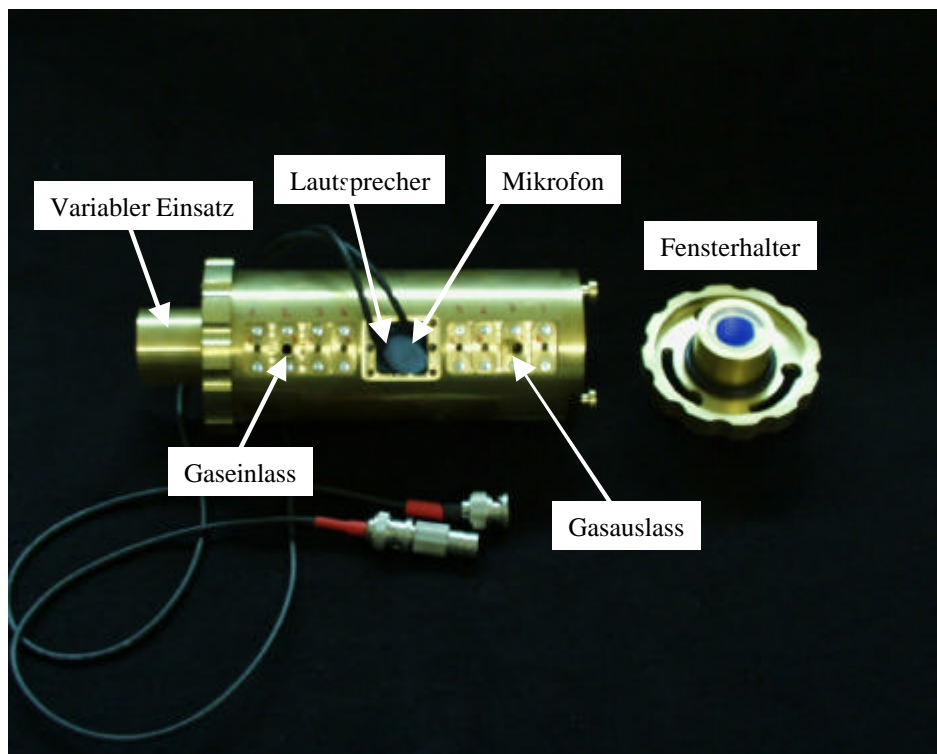


Abbildung 102: Die fertiggestellte Testzelle.

Die PA-Testzelle ermöglicht den Einbau von Resonatoren mit Längen von 40 bis 60 mm und Durchmessern von 4 bis 8 mm. Sie verfügt über mehrere Gasanschlüsse, die auf die entsprechende Länge des Resonators abgestimmt werden können. Die unterschiedlichen

Resonatoren werden in der Zellenmitte in entsprechenden Haltern befestigt, die auf die Resonatorgeometrie angepasst sind. Die Längen der akustischen Filter an den Enden des Resonators können über einen verstellbaren Einsatz im Fensterhalter variiert werden. In entsprechenden Bohrungen werden Mikrofon und Lautsprecher am Resonator befestigt. Beide sind reversibel mit den Resonatoren verbunden. Dadurch ist es möglich, alle Resonatoren mit dem gleichen Lautsprecher und Mikrofon zu betreiben. Auf diese Weise sind mögliche Einflüsse fertigungsbedingter Unterschiede der Mikrofone auf die Messungen auszuschließen.

7.2. Resonatorproportionen und Empfindlichkeit

Um eine Steigerung der Empfindlichkeit erreichen zu können, sollte die weiterentwickelte PA-Zelle zur Anregung der Moleküle über eine längere optische Weglänge verfügen. Im Folgenden wurden Resonatoren mit einer Länge von 50 und 60 mm und mit Innendurchmessern von 4 bis 8 mm vermessen. Anhand der aufgezeichneten Resonanzprofile wurden die Resonanzfrequenz und der Qualitätsfaktor der Resonatoren bestimmt. In Abbildung 103 sind die Resonanzfrequenzen der Resonatoren für verschiedene Längen der akustischen Filter aufgetragen.

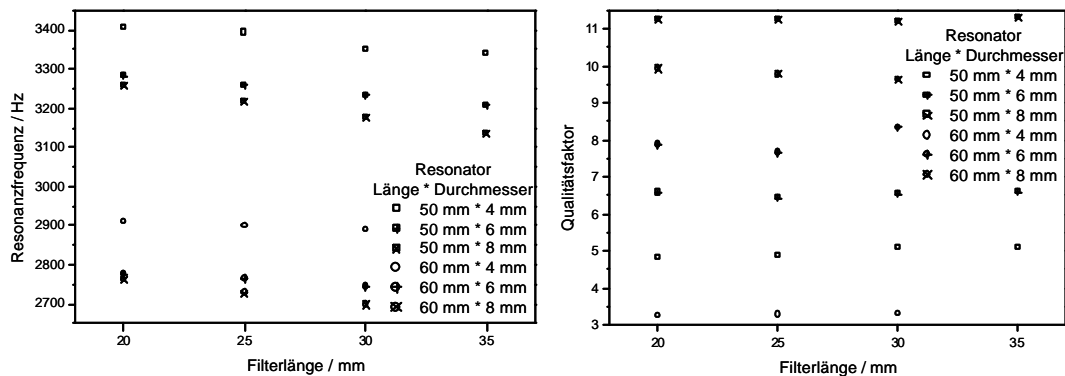


Abbildung 103: Resonanzfrequenz und Qualitätsfaktoren für verschiedene Resonatorproportionen und unterschiedliche akustische Filterlängen.

Die Qualitätsfaktoren, die sich aus den Resonanzprofilen berechnen, sind rechts in der Abbildung dargestellt. Die Resonanzfrequenzen nehmen aufgrund der Resonatorlänge von 50 mm auf 60 mm um etwa 500 Hz ab. Für gleiche Resonatorlängen nimmt die Resonanzfrequenz mit dem Innendurchmesser sowie mit zunehmender Länge der

akustischen Filter ab. Die Qualitätsfaktoren der Resonatoren mit kleinen Innendurchmessern sind deutlich niedriger. Der Einfluss der akustischen Filterlängen auf die Qualitätsfaktoren ist nicht stark ausgeprägt. Wie man jedoch anhand der Abbildung erkennen kann, sind die Qualitätsfaktoren bei einer Filterlänge von 30 mm höher.

Im Rußsensor ist ein Einsatz der Resonatoren mit 4 mm Innendurchmesser nur durchführbar, wenn der Strahl des Diodenlasers weiter fokussiert würde. Dieser Aufwand ist nur sinnvoll, wenn die Q-Faktoren entsprechend hoch sind. Die niedrigen Qualitätsfaktoren machen eine weitere Untersuchung dieser Resonatoren jedoch überflüssig. Die Zellkonstanten der restlichen Resonatoren wurden analog zu den früheren Experimenten durch Vermessen von Wasserdampf bestimmt. In Tabelle 14 sind die Zellkonstanten für die einzelnen Resonatoren aufgeführt.

Tabelle 14: Zellkonstanten der einzelnen Resonatoren.

Resonator (Länge × Durchmesser / mm × mm)	Zellkonstante Pa m W ⁻¹
50 × 6	110
50 × 8	88.2
60 × 6	121
60 × 8	114

Die höchste ermittelte Zellkonstante ergibt sich für den Resonator mit 60 mm Länge und einem Innendurchmesser von 6 mm. Die neu konstruierte PA-Zelle wurde folglich auf diese Resonatorgeometrie abgestimmt.

7.3. Optischer Aufbau von Rußsensor II

In Abbildung 104 ist die fertiggestellte PA-Zelle im optischen Aufbau des neuen Rußsensors dargestellt. Die äußeren Abmessungen der Zelle wurde so abgestimmt, dass eine Verwendung der früheren Bauteile wie Zellhalter etc. weiterhin möglich war. Der gesamte optische Aufbau wurde auf einer optischen Grundplatte befestigt. Der Laser befindet sich neben der PA-Zelle. Der Laserstrahl wird über eine optische Faser zur PA-Zelle geführt und von einem Kollimator zu einem parallel ausgerichteten Strahl gebündelt.

Der kreisförmige Laserstrahl hat einen Durchmesser von 5 mm und kann somit ohne weitere Verwendung von optischen Bauteilen durch den Resonator in der PA-Zelle geführt werden. Nach der PA-Zelle wird der Laserstrahl durch einen Spiegel um 90° umgelenkt. Seine Energie wird abschließend mit Hilfe eines optischen Sensors nach der PA-Zelle gemessen.

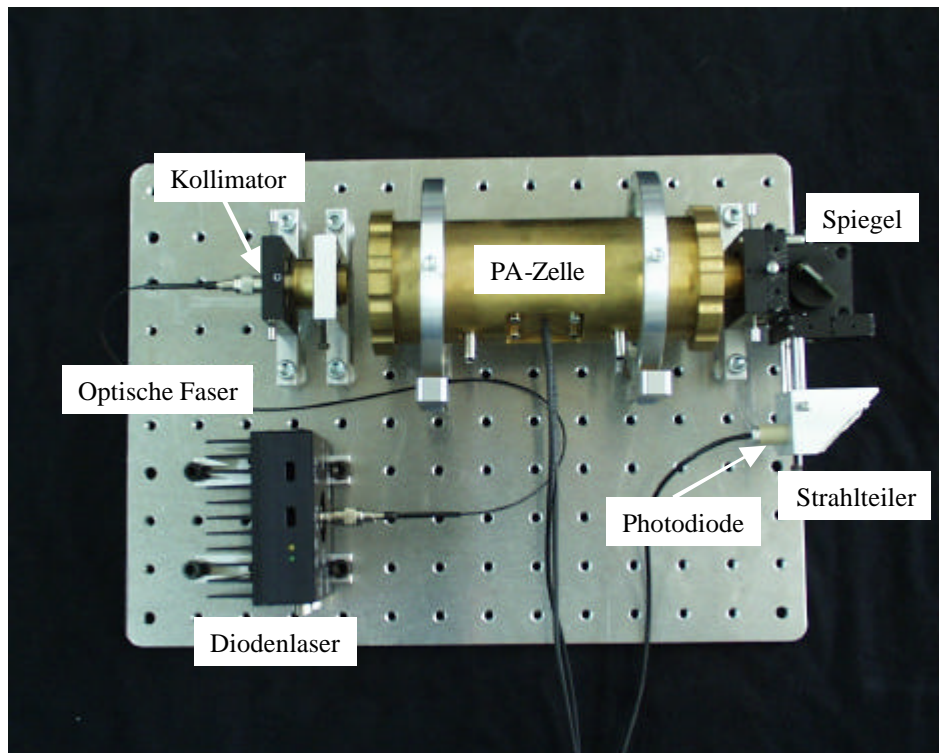


Abbildung 104: Optischer Aufbau von Rußsensor II.

7.4. Aufbau von Rußsensor II

Zusätzlich zur Neuentwicklung der PA-Zelle wurde der Gesamtaufbau des Rußsensors weiterentwickelt. Der neue Sensoraufbau sollte kompakter sein und zudem Wartungsarbeiten an der Zelle bzw. am optischen System erleichtern. Im Gegensatz zum vorhergehenden Modell war in diesem Aufbau nur die Verwendung einer PA-Zelle vorgesehen. Um das Hintergrundsignal bestimmen zu können, ist es erforderlich die PA-Zelle mit partikelfreiem Gas zu spülen. Zu diesem Zweck wurde ein Zweiwegeventil in den Gasstrom integriert, mit dessen Hilfe das Testaerosol durch einen Partikelfilter geleitet werden kann. Nach der Bestimmung des Hintergrundsignals wird das Ventil umgeschaltet,

so dass das partikelhaltige Aerosol in die PA-Zelle gelangt und bestimmt werden kann. Der fertiggestellte Rußsensor ist in Abbildung 105 abgebildet.

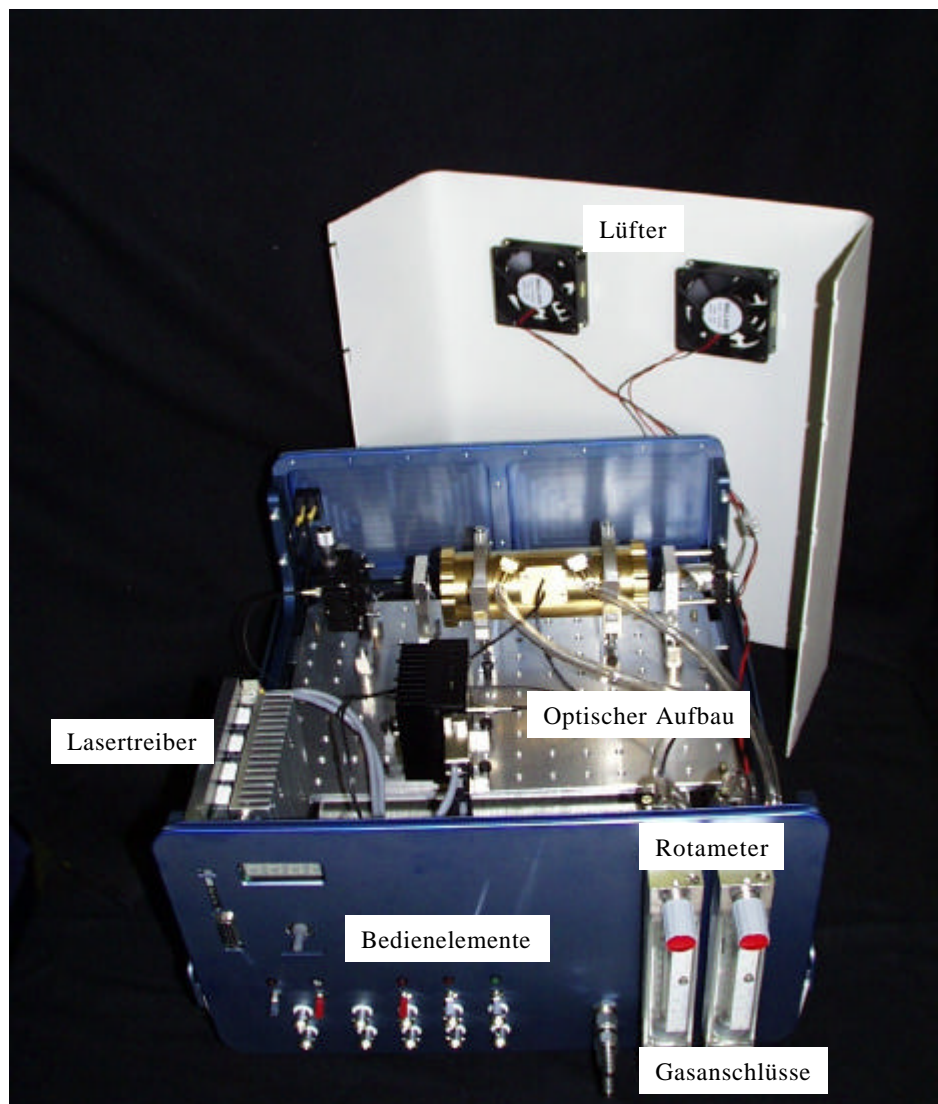


Abbildung 105: Der photoakustische Rußsensor II.

Alle Bedienelemente für den Gasfluss und die Laserdiode sowie alle Anschlüsse für Gas und Steuersignale sind in die Frontplatte integriert. Alle elektronischen Komponenten für die Stromversorgung sind unter dem optischen Aufbau im Gehäuse untergebracht. Der optische Aufbau ist auf schwingungsgedämpften Elementen montiert. Er kann für Wartungsarbeiten oder Modifikationen an der Elektronik sowie an der Gasführung leicht und schnell aus dem Gehäuse entfernt werden. Der optische Aufbau ist so im Gerät untergebracht, dass er von allen Seiten leicht zugänglich ist und Justierarbeiten mit wenigen Handgriffen zu erledigen sind.

Die Ansteuerung des Immissionssensors erfolgt über die Analogausgänge des Lock-in-Verstärkers. Die Laserdiode wird über ein TTL-Signal vom Lock-in-Verstärker moduliert. Das Mikrofonsignal der PA-Zelle wird um Faktor 100 vorverstärkt, bevor es frequenz- und phasenselektiv ausgewertet wird. Ein vollständiger Messzyklus des Sensors besteht aus der Bestimmung des Hintergrundsignals und der anschließenden Erfassung des Messsignals. Die Signale werden jeweils über ein Intervall von 100 s gemittelt und gespeichert.

7.5. Kalibrierung von Rußsensor II

Um die Empfindlichkeit des weiterentwickelten Rußsensors untersuchen zu können, wurde er mit einem Rußaerosol kalibriert. Das Rußaerosol wurde mit einem CAST-Rußgenerator erzeugt. Unterschiedliche Rußkonzentrationen wurden durch Zumischen von synthetischer Luft zum Aerosolstrom erhalten. Die Messsignale wurden mit dem Rußsensor über einen Zeitraum von 900 s aufgezeichnet. Als Referenz wurde die Rußkonzentration mit Hilfe von Filterproben ermittelt. Zu diesem Zweck wurde ein Teilstrom des Aerosols über Glasfaserfilter geleitet. Der Gehalt an elementarem Kohlenstoff in der Belegung der Filter wurde coulometrisch ermittelt. In Abbildung 106 sind die über die gesamte Messdauer gemittelten PA-Signale gegen die coulometrisch bestimmte Rußkonzentration aufgetragen.

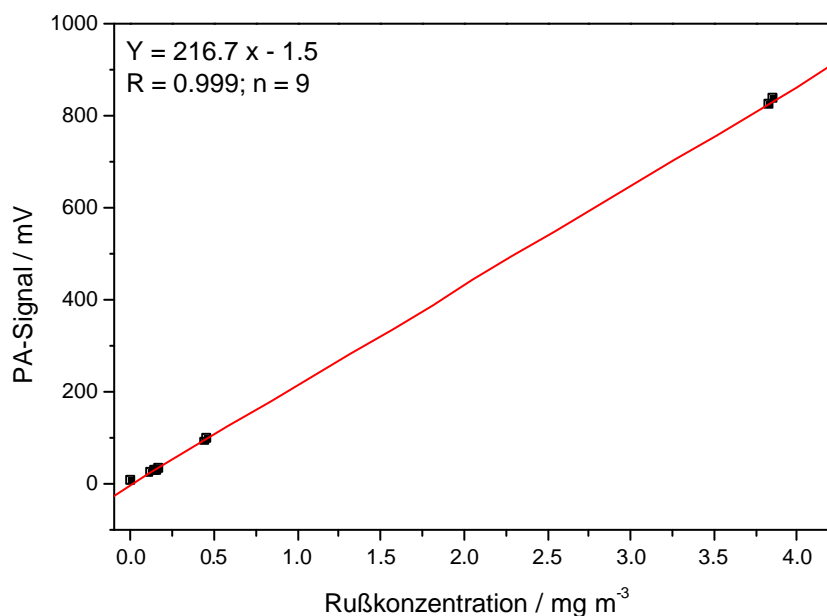


Abbildung 106: PA-Signal in Abhängigkeit der Rußkonzentration.

Anhand des Steigungsfaktors der Kalibriergerade kann im Vergleich zu dem vorhergehenden Rußsensor ein Anstieg der Empfindlichkeit um Faktor 2 festgestellt werden. Die Nachweisgrenze des Rußsensors errechnet sich anhand des $3\sigma_B$ -Kriteriums aus der Standardabweichung des Hintergrundsignals von 0.11 mV zu $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$.

7.6. Zeitliche Auflösung

Um einen Vergleich in Bezug auf die Ansprechzeit zum vorhergehenden Rußsensor zu ermöglichen, wurden an einem Rollenprüfstand transiente Messzyklen parallel mit beiden photoakustischen Rußsensoren aufgezeichnet. Die Probenahme erfolgte über eine Messsonde am Verdünnungstunnel. In Abbildung 107 sind die Signalverläufe beider Rußsensoren während eines NEDC-Zyklus abgebildet.

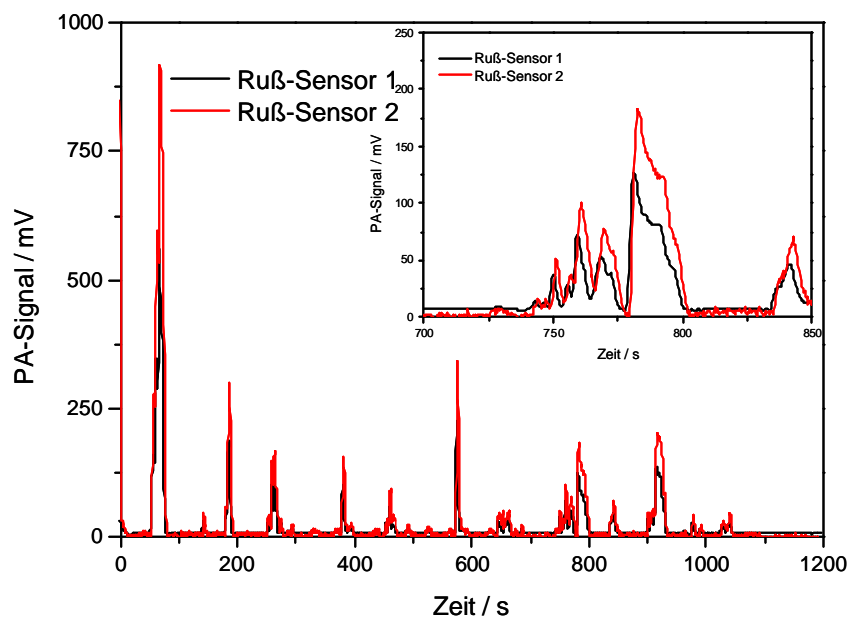


Abbildung 107: Zeitlicher Verlauf des PA-Signals beider Rußsensoren.

Wie anhand der Grafik zu sehen ist, ist die Ansprechzeit des modifizierten Rußsensors mit der des vorhergehenden Modells gleichwertig. Die höhere Empfindlichkeit von Rußsensor II führt zu höheren Signalmaxima. Die Signalbreite einzelner Rußpeaks ist bei beiden Sensoren gleich. Wie anhand der Vergrößerung deutlich wird, ist das akustische Hintergrundsignal von Sensor 2 niedriger.

8. Zusammenfassung: Rußsensor

Im Rahmen dieses Projekts konnte die Einsatzfähigkeit der photoakustischen Spektroskopie zur schnellen Detektion von Ruß im Abgas von Verbrennungsmotoren demonstriert werden. Hierzu wurden verschiedene photoakustische Messzellen konstruiert und gebaut. Die PA-Zellen wurden in einem Laboraufbau charakterisiert und mit künstlich erzeugtem Rußaerosol getestet. Um Messungen unter realen Bedingungen durchführen zu können, wurde der Laboraufbau modifiziert und in einen transportablen Aufbau integriert, mit dem erste Messungen an einem Motorenprüfstand durchgeführt wurden. Bereits in den ersten Messkampagnen konnte gezeigt werden, dass die Nachweisgrenze und die Ansprechzeit des entwickelten Rußsensors den grundlegenden Anforderungen eines Messgeräts zur Abgasmessung entsprach. Im Zuge der Weiterentwicklung des Rußsensors konnten durch den Austausch von optischen Komponenten und der Integration verschiedener elektronischer Komponenten die Robustheit des Messsystems gesteigert werden. Zudem wurde der Gesamtaufbau des Systems verkleinert. Zusätzlich zu der verbesserten Bedienungsfreundlichkeit führten die Modifikationen zu einer gesteigerten Empfindlichkeit, wodurch die Nachweisgrenze von Rußsensor I auf $5.5 \mu\text{g m}^{-3}$ gesenkt werden konnte. Die Zuverlässigkeit und die Leistungsfähigkeit des entwickelten Messgeräts wurde in zahlreichen Messkampagnen demonstriert. Dabei erwies sich der Rußsensor I auch zur Erfassung kleiner Rußkonzentrationen, wie sie bei der Verwendung von Partikelfiltern auftreten, als geeignet. Im Rahmen einer Industriekooperation wurde Rußsensor I zur Bewertung von Abgasnachbehandlungssystemen und zur Bewertung möglicher Betriebsmitteleinflüsse eingesetzt. Durch die Neukonstruktion einer PA-Zelle und die Neukonzeption des Messaufbaus konnte ein weiterer photoakustischer Rußsensor (Rußsensor II) gebaut werden. Seine Nachweisgrenze für Ruß liegt bei $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$. Durch Vergleichsmessungen der beiden Sensoren wurde gezeigt, dass die höhere Empfindlichkeit ohne Beeinflussung der zeitlichen Auflösung erreicht wurde. Der Aufbau von Rußsensor II ist kompakter und bietet zudem bessere Bedien- und Wartungsmöglichkeiten. Beide Messgeräte sind in der Lage, bei einer Samplingrate von 3 Hz zeitaufgelöste Daten aufzuzeichnen und so den Zugang zu detaillierten Prozessinformationen zu ermöglichen.

V. LITERATUR

1. Korte, F., *Lehrbuch der Ökologischen Chemie*. 1992, New York: Georg Thieme Verlag.
2. Skoog, D.A. and J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
3. Spichiger-Keller, U.E., *What Is It That Analytical Chemists Do?* *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001. **371**: p. 283-284.
4. Hesse, M., H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*. 5 ed. 1995, New York: Georg Thieme Verlag.
5. Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*. 1994, Weinheim: VCH.
6. Hellwege, W., *Einführung in die Physik der Moleküle*. 1974, Berlin: Springer-Verlag.
7. Hollas, M., *Modern Spectroscopy*. 1987, New York: John Wiley & Sons.
8. Atkins, P., *Physikalische Chemie*. 1990, Weinheim: VCH.
9. Haken, H. and H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*. 1993, Berlin: Springer-Verlag.
10. Demtröder, W., *Laserspektroskopie*. 1991, Berlin: Springer-Verlag.
11. Atkins, P.W., *Einführung in die Physikalische Chemie*. 1993, Weinheim: VCH.
12. Bender, C.M. and S.A. Orszag, *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. 1978, New York: McGraw-Hill.
13. Bell, A.G., *On the Production and Reproduction of Sound by Light*. *Am. Ass. Advan. Sci.*, 1880. **29**: p. 115.
14. Bell, A.G., *Production of Sound by Radiant Energy*. *Manu. Builder*, 1881: p. 156-158.
15. Rosengren, L.-G., *Optimal Optoacoustic Detector Design*. *Appl. Optics*, 1975. **14**: p. 1960-1976.
16. Veit, I., *Technische Akustik: Grundlagen der Physikalischen, Physiologischen und Elektro-Akustik*. 1978, Würzburg: Vogel-Verlag.
17. Hill, D.W. and T. Powell, *Non-Dispersive Infra-Red Gas Analysis in Science, Medicine and Industry*. 1968, New York: Plenum.

18. Kerr, E.L. and J.G. Atwood, *The Laser Illuminated Absorptivity Spectrophone: A Method for Measurement of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths*. Appl. Opt., 1968. **7**: p. 915.
19. Kreuzer, L.B., *Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy*. J. Appl. Phys., 1971. **42**: p. 2934-2942.
20. Dewey, C.F., R.D. Kamm, and C.E. Hackett, *Acoustic Amplifier for Detection of Atmospheric Pollutants*. Appl. Phys. Lett., 1973. **23**: p. 633-635.
21. Rosencwaig, A., *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. 1980, New York: Wiley.
22. Zharov, V.P. and V.S. Letokhov, *Laser Optoacoustic Spectroscopy*. Springer Ser. Opt. Sci. **37**. 1986, Berlin: Springer-Verlag.
23. Hess, P., *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. Topics Curr. Phys. **46**. 1989, Berlin: Springer-Verlag.
24. Hess, P. and J. Pelzl, *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. Springer Ser. Opt. Sci. **58**. 1989, Berlin: Springer-Verlag.
25. Kamm, R.D., *Detection of Weakly Absorbing Gases Using a Resonant Optoacoustic Method*. J. Appl. Phys., 1976. **47**: p. 3550-3558.
26. Temkin, S., *Elements of Acoustics*. 1981, New York: John Wiley & Sons.
27. Alonso, M. and E.J. Finn, *Physics*. 1990, New York: Addison-Wesley Publishing Company.
28. Karbach, A., J. Römper, and P. Hess, *Study of Relaxation and Dissipation Processes by Photoacoustic Detection of Laser-Excited Acoustic Modes*. Chemical Physics, 1983. **82**: p. 427-434.
29. DaSilva, M.R., *Theoretical Study of the Photoacoustic Signal Produced in a Relaxing Gas*. Can. J. Phys., 1985. **64**: p. 1098-1106.
30. Johnson, R.H., et al., *Loss Mechanisms in Resonant Spectrophones*. Appl. Opt., 1982. **21**: p. 81-89.
31. Henningsen, J. and N. Melander, *Sensitive Measurement of Adsorption Dynamics with Nonresonant Gas Phase Photoacoustics*. Appl. Opt., 1997. **36**: p. 7037-7045.
32. Brand, C., et al., *Pulsed-Laser Excitation of Acoustic Modes in Open High-Q Photoacoustic Resonators for Trace Gas Monitoring: Results for C₂H₄*. Appl. Opt., 1995. **34**: p. 3257-3266.

33. Bernegger, S. and M.W. Sigrist, *Longitudinal Resonant Spectrophone for CO-Laser Photoacoustic Spectroscopy*. Appl. Phys. B, 1987. **44**: p. 125-132.
34. Arnott, P.W., et al., *Thermoacoustic Enhancement of Photoacoustic Spectroscopy: Theory and Measurements of the Signal to Noise Ratio*. Rev. Sci. Instrum., 1995. **66**: p. 4827-4833.
35. Röper, J. and P. Hess, *Detection of Gas Mixing Processes by Resonant Photoacoustic Spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 1981. **39**: p. 946-948.
36. Nymand, M., *How to Read Microphone Specifications*. 2000, Microphone University: Allerød. p. 4.
37. Mandelis, A., *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena*. 1992, New York: Elsevier.
38. SRS Inc., *Manual SR 830*. 1999, Stanford Research Systems: Sunnyvale. p. 174.
39. Kritchman, E., S. Shtrikman, and M. Slatkin, *Resonant Optoacoustic Cells for Trace Gas Analysis*. J. Opt. Soc. Am., 1977. **68**: p. 1257-1271.
40. Lai, E.P.C. and B.L. Chan, *Use and Applications of Photoacoustic Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 1985. **21**: p. 211-257.
41. Sigrist, M.W., S. Bernegger, and P.L. Meyer, *Infrared-Laser Photoacoustic Spectroscopy*. Infrared Phys., 1988. **29**: p. 805-814.
42. Bernegger, S. and M.W. Sigrist, *CO-Laser Photoacoustic Spectroscopy of Gases and Vapours for Trace Gas Analysis*. Infrared Phys., 1990. **30**: p. 375-429.
43. Meyer, P.L. and M.W. Sigrist, *Air Pollution Monitoring Using CO₂-Laser Photoacoustic Spectroscopy and Other Techniques*. Rev. Sci. Instrum., 1990. **61**: p. 1779-1807.
44. Gondal, M.A., *Laser Photoacoustic Spectrometer for Remote Monitoring of Atmospheric Pollutants*. Appl. Opt., 1997. **36**: p. 3195-3201.
45. Feher, M., et al., *Optoacoustic Trace-Gas Monitoring with Near-Infrared Diode Lasers*. Appl. Opt., 1994. **33**: p. 1655-1658.
46. Bicanic, D., A. Miklos, and H. Sauren, *Laser Photoacoustic and Thermo-optical Sensing of the Atmosphere: From the Laboratory Tool towards a Field Instrument*. Eurotrac Newsletter, 1992. **9**: p. 8-12.
47. Bicanic, D., H. Jalink, and B. Veldhuizen, *The Compact, Resonant Heat-Pipe Photoacoustic Cell Used for High Temperature Studies and as a Gas Chromatographic Detector*. Meas. Sci. Technol., 1990. **1**: p. 247-249.

48. Bijnen, F.G.C., J. Reuss, and F.J.M. Harren, *Geometrical Optimization of a Longitudinal Resonant Photoacoustic Cell for Sensitive and Fast Trace Gas Detection*. Rev. Sci. Instrum., 1996. **67**: p. 2914-2923.
49. Moeckli, M. and M.W. Sigrist, *Field Monitoring of Traffic-Released Pollutants with Mobile Photoacoustic System*. Prog. Nat. Sci., 1996. **6**: p. 622-625.
50. Moeckli, M.A., M. Fierz, and M.W. Sigrist, *Emission Factors for Ethene and Ammonia from a Tunnel Study with a Photoacoustic Trace Gas Detection System*. Environ. Sci. Technol., 1996. **30**: p. 2864-2867.
51. Zuckermann, H., et al., *Dynamics of Acetaldehyde Production During Anoxia and Post-Anoxia in Red Bell Pepper Studied by Photoacoustic Techniques*. Plant Physiology, 1997. **113**: p. 925-932.
52. Repond, P. and M.W. Sigrist, *Photoacoustic Spectroscopy on Trace Gases with Continuously Tunable CO₂ Laser*. Appl. Opt., 1996. **35**: p. 4065-4085.
53. Repond, P. and M.W. Sigrist, *Continuously Tunable High-Pressure CO₂ Laser for Spectroscopic Studies on Trace Gases*. J. Quant. Elec., 1996. **32**: p. 1549-1559.
54. Radak, B.B., et al., *Pressure Effects on CO₂-Laser Coincidences with Ethene and Ammonia Investigated by Photoacoustic Detection*. Infrared Phys. Technol., 1998. **39**: p. 7-13.
55. Fink, T., et al., *An Improved CO₂ Laser Intracavity Photoacoustic Spectrometer for Trace Gas Analysis*. Rev. Sci. Instrum., 1996. **67**: p. 4000-4004.
56. Astafurova, T.P., et al., *Dynamics of CO₂ Evolution by Plants at Low Pressure*. Biologia Plantarum, 1996. **38**: p. 215-221.
57. Harren, F.J.M., et al., *Sensitive Intracavity Photoacoustic Measurements with a CO₂ Waveguide Laser*. Appl. Phys. B, 1990. **50**: p. 137-144.
58. Loper, G.P., J.A. Gelbwachs, and S.M. Beck, *CO₂-Laser Photoacoustic Spectroscopy Applied to Low-Level Toxic-Vapour Monitoring*. Can. J. Phys., 1985. **64**: p. 1124-1131.
59. Olafson, A., et al., *Photoacoustic Detection of NH₃ in Power Plant Emission with CO₂ Laser*. Appl. Phys. B, 1989. **49**: p. 91-97.
60. Trushin, S.A., *Photoacoustic Air Pollution Monitoring with an Isotopic CO₂ Laser*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1992. **96**: p. 319-322.
61. Jiang, M., et al., *Continuous Determination of Ethylene from Roots via Laser Photoacoustic Spectroscopy*. Gartenbauwissenschaft, 1998. **63**: p. 49-54.

62. Calasso, I.G., V. Funtov, and M.W. Sigrist, *Analysis of Isotopic CO₂ Mixtures by Laser Photoacoustic Spectroscopy*. Appl. Opt., 1997. **36**: p. 3212-3216.
63. Schiff, H., *Ground Based Measurements of Atmospheric Gases by Spectroscopic Methods*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1992. **96**: p. 296-319.
64. Kästle, R. and M.W. Sigrist, *CO Laser Photoacoustic Spectroscopy of Acetic, Deuterated Acetic and Propionic Acid Molecules*. Spectrochim. Acta A, 1996. **52**: p. 1221-1228.
65. Rooth, R.A., A.J.L. Verhage, and L.W. Wouters, *Photoacoustic Measurement of Ammonia in the Atmosphere: Influence of Water Vapour and Carbon Dioxide*. Appl. Opt., 1990. **29**: p. 3643-3653.
66. Röper, J., A. Neubrand, and P. Hess, *Study of Intracavity Absorption and Laser Behavior for C₂H₂, C₂H₆, CH₃F, CH₄/N₂ by Photoacoustic Resonance Spectroscopy*. J. Appl. Phys., 1988. **64**: p. 2838-2846.
67. Schäfer, S., et al., *Absolute Measurement of Gas Concentrations and Saturation Behavior in Pulsed Photoacoustics*. Chem. Phys. Lett., 1998. **285**: p. 235-239.
68. Zuckermann, H., et al., *On-Line Monitoring of Nitrogenase Activity in Cyanobacteria by Sensitive Laser Photoacoustic Detection of Ethylene*. Appl. Environ. Microbiology, 1997. **63**: p. 4243-4251.
69. Altuzar, V., et al., *Analysis of Ethylene Concentration in the Mexico City Atmosphere by Photoacoustic Spectroscopy*. Anal. Sci., 2001. **17(SI)**: p. 541-543.
70. Dahnke, H., et al., *On-line Monitoring of Biogenic Isoprene Emissions Using Photoacoustic Spectroscopy*. Appl. Phys. B, 2000. **70**: p. 275-280.
71. Oomens, J., et al., *CO-Laser-Based Photoacoustic Trace-gas Detection: Applications in Postharvest Physiology*. Appl. Phys. B, 1998. **67**: p. 459-466.
72. Bohren, A. and M.W. Sigrist, *Optical Parametric Oscillator Based Difference Frequency Laser Source for Photoacoustic Trace Gas Spectroscopy in the 3 μm Mid-IR Range*. Infrared Phys. Technol., 1997. **38**: p. 423-435.
73. Baxter, G.W., H.D. Barth, and B.J. Orr, *Laser Spectroscopy with a Pulsed, Narrowband Infrared Optical Parametric Oscillator System: a Practical, Modular Approach*. Appl. Phys. B, 1998. **66(5)**: p. 653-657.
74. Kuhnemann, F., et al., *Photoacoustic Trace-Gas Detection Using a CW Single-Frequency Parametric Oscillator*. Appl. Phys. B, 1998. **66**: p. 741-745.

75. Debuisschert, T. and Z. Bozoki, *High Sensitive Detection of Methane- Combining Photoacoustic Spectroscopy and Optical Parametric Oscillator*. Proc. SPIE Air Pollution and Visibility Measurements, 1995. **2506**: p. 720-726.
76. Schneider, K., et al., *Toward an Optical Synthesizer: a Single-Frequency Parametric Oscillator Using Periodically Poled LiNbO₃*. Opt. Lett., 1997. **22**: p. 1293-1295.
77. Song, K., et al., *Application of Optical Parametric Oscillators to Photoacoustic Studies in Semiconductors*. Appl. Phys. B, 1995. **61**: p. 547-552.
78. Mantz, A.W., *A Review of Spectroscopic Applications of Tunable Semiconductor Laser*. Spectrochimica Acta A, 1995. **51**: p. 2211-2236.
79. Schäfer, S., et al., *Sensitive Detection of Methane with a 1.65 μm Diode Laser by Photoacoustic and Absorption Spectroscopy*. Appl. Phys. B, 1998. **66**: p. 511-516.
80. Miklos, A. and P. Hess, *Application of Acoustic Resonators in Photoacoustic Trace Gas Analysis and Meteorology*. Rev. Sci. Instrum., 2001. **72**: p. 1937-1955.
81. Tam, A.C., *Applications of Photoacoustic Sensing Techniques*. Rev. Mod. Phys., 1986. **58**: p. 381-431.
82. Sneider, J., et al., *On the Possibility of Combining External Cavity Diode Laser with Photoacoustic Detector for High Sensitive Gas Monitoring*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1996. **67**: p. 253-260.
83. Beenen, A. and R. Niessner, *Trace Gas Analysis by Photoacoustic Spectroscopy with NIR Laser Diodes*. VDI Berichte 1366, 1998: p. 69-72.
84. Spanner, G. and R. Niessner, *Noninvasive Determination of Blood Constituents Using an Array of Modulated Laser Diodes and a Photoacoustic Sensor Head*. Fresenius J. Anal. Chem., 1996. **335**: p. 327-328.
85. Capasso, F., et al., *New Frontiers in Quantum Cascade Lasers and Applications*. IEEE J. Selec. Top. Quant. Elec., 2000. **6**.
86. Namjou, K., et al., *Sensitive Absorption Spectroscopy with a Room-Temperature Distributed-Feedback Quantum-Cascade Laser*. Opt. Lett., 1998. **23**: p. 219-221.
87. Paldus, B.A., T.G. Spence, and R.N. Zare, *Photoacoustic Spectroscopy Using Quantum-Cascade Lasers*. Opt. Lett., 1999. **24**: p. 178-180.
88. Becker, C., et al., *InAs/AlSb Quantum-Cascade Light-Emitting Devices in the 3 - 5 μm Wavelength Region*. Appl. Phys. Lett., 2001. **78**: p. 1029-1031.

89. Popov, A., et al., *Investigation of the Mode Structure of InAsSb/InAsSbP Lasers with Respect to Spectroscopic Applications*. Infrared Phys. Technol., 1996. **37**: p. 1-5.
90. Kneubühl, F.K. and M.W. Sigrist, *Laser*. 1988, Stuttgart: Teuber-Verlag.
91. Bozoki, Z., et al., *Intracavity Photoacoustic Gas Detection with an External Cavity Diode Laser*. Appl. Phys. B, 1996. **63**: p. 399-401.
92. Szakall, M., et al., *Evaluation of a Photoacoustic Detector for Water Vapor Measurements under Simulated Tropospheric/Lower Stratospheric Conditions*. Environ. Sci. Technol., 2001. p. 321-326.
93. Miklos, A., et al., *Experimental and Theoretical Investigation of Photoacoustic-Signal Generation by Wavelength-Modulated Diode Lasers*. Appl. Phys. B, 1994. **58**: p. 483-492.
94. Bozoki, Z., et al., *A High-Sensitivity, Near-Infrared Tunable-Diode-Laser-Based Photoacoustic Water-Vapour-Detection System for Automated Operation*. Meas. Sci. Technol., 1999. **10**: p. 999-1003.
95. Harvey, K.C. and C.J. Myatt, *External Cavity Diode Laser Using a Grazing Incidence Diffraction Grating*. Opt. Lett., 1991. **16**: p. 910-912.
96. Solyom, A.M., et al., *Photoacoustic Spectroscopy, I*. Acta Chimica Hungaria, 1991. **128**: p. 877-889.
97. Siesler, H.W., et al., *Near-Infrared Spectroscopy*. 2002, Weinheim: Wiley-VCH.
98. Schattka, B.J. and K.M. Gough, *Resonance Cell Design for Gas Phase Photoacoustic Spectroscopy*. Can. J. Anal. Sci. Spectros., 1997. **42**: p. 35-40.
99. Schurig, D.A., et al., *Signal Analysis of Transients in Pulsed Photoacoustic Spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum., 1993. **64**: p. 363-373.
100. Barnes, J.A., et al., *Absolute Intensities in Photoacoustic Spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum., 1996. **67**: p. 371-374.
101. Benedetto, G., M. Maringelli, and R. Spagnolo, *Method for the Absolute Calibration of Photoacoustic Cells*. Rev. Sci. Instrum., 1987. **58**: p. 975-978.
102. Karbach, A., J. Römper, and P. Hess, *Computer-controlled Performance of Photoacoustic Resonance Experiments*. Rev. Sci. Instrum., 1984. **55**: p. 892-895.
103. Korpiun, P., et al., *Influence of Gas Viscosity on the Photoacoustic Signal in Gas-Microphone Cells*. J. Appl. Phys., 1986. **59**: p. 2944-2949.

104. Rothman, L.S., et al., *The Hitran Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1998. **60**: p. 655-710.
105. Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*. 1999, New York: CRC Press.
106. Winkler, H.-D., *Umweltübergreifendes Gesamtkonzept zur Entsorgung von Gebrauchtholz*. LUA NRW Jahresbericht 1997, 1997.
107. Marutzky, R. and W. Schmidt, *Alt- und Restholz*. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
108. Claussen, K., M. Herrmann, and E.D. Pick, *Labor-Verbrennungsversuche zur thermischen Behandlung von Pflanzenschutzmittel-Resten*. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox., 1992. **4**: p. 139-145.
109. Rippen, G., et al., *Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)*. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox., 1992. **4**: p. 30-35.
110. Lenoir, D. and H. Fiedler, *Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei der Müllverbrennung*. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 1992. **4**: p. 157-163.
111. Lenoir, D. and H. Sandermann, *Entstehung und Wirkung von Dioxinen*. Biologie in unserer Zeit, 1993. **23**: p. 363 - 369.
112. Eberl, J., Diplomarbeit: *Thermische und stoffliche Verwertung von Rest- und Gebrauchtholz*. 1998, Forstwissenschaftliche Fakultät der Ludwig-Maximilian-Universität: München.
113. Hüttl, K., et al., *Leitfaden der Gebrauchtholzverwertung*. 1997, Borken: BAV Bundesverband der Altholzaufarbeiter und -verwerter e.V.
114. KrW-AbfG., *Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz: Ausgabe vom 27. September 1994*, in *Umweltrecht*. 1998, Beck-Texte im dtv: München. p. 247-281.
115. 4. BImSchV. 1997, *Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen)*, in *Umweltrecht*. 1998, Beck-Texte im dtv: München. p. 416-439.
116. 17. BImSchV. 1990, *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe)*, in *Umweltrecht*. 1998, Beck-Texte im dtv: München. p. 494-506.

117. 1. BImSchV. 1997, *Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Kleinf Feueranlagen)*, in *Umweltrecht*. 1998, Bech-Texte im dtv: München. p. 392-404.
118. TA-Abfall 1991, *Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA-Abfall). Teil 1: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen, biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen.*, in *Abfallrecht*. 1998, Beck-Texte im dtv: München. p. 121-234.
119. Sundermann, B., F. Spoden, and R. Dohr, *Aufkommen und Verwertungswege für Altholz in Deutschland*. Müll und Abfall, 1999. **5**: p. 269-274.
120. Wegner, R., E. Dürrwald, and E. Melcher, *Anwendung und Vorkommen von Holzschutzmitteln in gedeckten Räumen in der ehemaligen DDR - Theorie und Praxis*. Holz als Roh- und Werkstoff, 2001. **59**: p. 431-435.
121. DGfH, *Entsorgung von schutzmittelhaltigen Hölzern und Rohstoffen*. Informationsdienst Holz, 1989.
122. Bockelmann, C., Dissertation: *Zusammensetzung, Sortierung und Verwertung von Altholz in der Bundesrepublik Deutschland*, 1995, Technische Universität Carolo-Wilhelmina: Braunschweig.
123. Leiß, B., *Holzschutzmittel im Einsatz: Bestandteile, Anwendungen, Umweltbelastungen*. 1992, Wiesbaden, Berlin: Bauverlag GmbH. 224.
124. Bringezu, S. and A. Voß, *Hinweise zur Entsorgung von holzschutzbehandeltem Altholz*. Müll und Abfall, 1993. **10**: p. 727-738.
125. Willeitner, H. and H. Schwab, *Holz-Außenanwendungen im Hochbau*. 1981, Stuttgart: Verlagsanstalt Alexander Koch GmbH.
126. Willeitner, H. and H.O. Dieter, *Steinkohlenteeröl*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1984. **42**: p. 223-232.
127. Willeitner, H., *Lösemittelhaltige Präparate*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1975. **33**: p. 473-477.
128. Zwiener, G., *Handbuch Gebäude-Schadstoffe für Architekten, Sachverständige und Behörden*. 1997, Köln: Müller Verlag.
129. Willeitner, H. and H.M. Illner, *Auswaschung von Holzschutzmitteln im praktischen Betrieb*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1986. **44**: p. 347-350.

130. Becker, G., *Abhängigkeit der Eindringtiefe öliger Holzschutzmittel in Kiefernspiltholz von der aufgetragenen Flüssigkeitsmenge*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1961. **19**: p. 202-207.
131. Willeitner, H. and E. Wollenberg, *Bohr- Hobelversuch zur Bestimmung des Einflusses von Bindemittelzusätzen auf die Wirkungstiefe von lösemittelhaltigen Präparaten*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1977. **35**: p. 227-232.
132. Kottlors, C. and H.-J. Petrowitz, *Probenahme aus Holz und Holzwerkstoffen zur Klärung von Fragen des Holzschutzes durch chemische Untersuchungen*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1993. **51** p. 126-134.
133. Petrowitz, H.-J. and G. Becker, *Aufnahme, quantitative Verteilung und Verbleib eines Kontaktinsektizides in verschiedenen getrocknetem Holz*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1974. **32**: p. 329-334.
134. BUA, *Pentachlorphenol, BUA-Stoffbericht 3*. 1986, Weinheim: VCH.
135. Fiedler, H., et al., *Verhalten von Pentachlorphenol (PCP) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik*. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. 1996. **25/96**, Karlsruhe: Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
136. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 1986, Weinheim: VCH.
137. Crosby, D.G., *IUPAC Reports on Pesticides (14): Environmental Chemistry of Pentachlorophenol*. Pure Appl. Chem., 1981. **53**: p. 1051-1080.
138. Kidd, H. and D.R. James, *The Agrochemical Handbook*. 1991, Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Service .
139. WHO, *Pentachlorophenol*. Environmental Health Criteria, 1987. **71**.
140. Khan, S.U., *Pesticides in the Soil Environment*. 1980, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers. 1-25.
141. Fränze, O., *Die Bestimmung von Bodenparametern zur Vorhersage der potentiellen Schadwirkungen von Umweltchemikalien*. Angew. Botanik, 1984. **58**: p. 207-216.
142. Sandermann, W., H. Stockmann, and R. Casten, *Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols*. Chem. Ber., 1957. **90**: p. 690-692.

143. Horn, W., Dissertation: *Untersuchung organischer Holzschutzmittelwirkstoffe: Pyrolyseprodukte, pyrolytischer Nachweis aus Holz und Verbrennung von behandeltem Holz*. 1993, Technische Universität Braunschweig: Braunschweig.
144. Wienecke, J., H. Kruse, and O. Wassermann, *Organic Compounds in the Waste Gasification and Combustion Process*. Chemosphere, 1995. **25**: p.437-447.
145. Verschueren, K., *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. 1983, New York: Van Nostrand Reinhold Company.
146. Daunderer, M., *Holzgifte*. 1995, München - Landsberg: Ecomed-Verlagsgesellschaft.
147. Wagner, S.L., *Clinical Toxicology of Agricultural Chemicals*, in *Environmental Health Sciences Center*. 1981, Oregon State University: Corvallis, OR.
148. Draper, W.M., et al., *Assessing Environmental Contamination from a Pentachlorophenol Fire - Screening Soils for Octachlorodibenzodioxin*. Chemosphere, 1986. **17**: p. 1831-1850.
149. Rosner, G., *Gesundheitsgefährdung durch PCP und PCP-spezifische Dioxine*. Staub - Reinhalt. Luft, 1987. **47**: p. 198-203.
150. Roth, L., *Chlorierte Kohlenwasserstoffe*. Giftmonographien. 1996, München - Landsberg: Ecomed-Verlagsgesellschaft.
151. Köhler, M., et al., *Gift im Holz*. 7. ed. 1995, Bremen: Bremer Umweltinstitut e.V. 120.
152. Liebl, B., et al., *Beurteilung von Holzschutzmittelbelastungen in Innenräumen*. Gesundh.-Wes., 1995. **57**: p. 476-488.
153. UBA, *Gefährliche Stoffe in Sonderabfällen*. 1976.
154. Gasiewicz, T.A., *Nitro Compounds and Related Phenolic Pesticides*. 1991, New York: Academic Press.
155. Agency, U., *Toxicological Profile for Pentachlorophenol. Draft Report*. 1992, U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Atlanta, GA.
156. Randerath, E., et al., *DNA Damage Induced in Mouse Tissues by Organic Wood Preserving Waste Extracts as Assayed by ³²P-Postlabeling*. Arch. Toxol., 1996. **70**: p. 683-695.
157. Klein, R.G., et al., *Carcinogenicity Assays of Wood Dust and Wood Additives in Rats Exposed by Long-Term Inhalation*. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 2001. **74**: p. 109-118.

158. MAK- und BAT-Werte-Liste 1998. *Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte.*, in *DFG-Mitteilung 34*. 1998, VCH-Verlag: Weinheim.
159. ChemVerbotsV. 1994, *Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalienverbotsverordnung)*, in *Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Teil 1*. 1996, Carl Heymanns Verlag: Köln, Berlin, Bonn, München.
160. Rippen, G., *Handbuch der Umweltchemikalien*. Physikalisch-chemische und ökotoxikologische Daten ausgewählter chemischer Stoffe. 1995, Landsberg - München: Ecomed-Verlagsgesellschaft.
161. Rodriguez, I., et al., *Analysis of Structural Isomers of Polychlorinated Phenols in Water by Liquid-Nitrogen-Trapping Gas Chromatography-Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. *J. Chromatogr. A*, 1996. **733**: p. 405-416.
162. Leonard, J.M. and J.D. Bultman, *A Convenient Method of Determining Vapour Pressures*. *J. Chem. Edu.*, 1956. **33**: p. 624-625.
163. VDI, *Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) GC/MS-Verfahren*, in *VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5*. 1998.
164. VDI, *Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) GC/ECD-Verfahren*, in *VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5*. 2000.
165. Granier, L., M. Chevreuil, and R. Letolle, *Urban Runoff Pollution by Organochlorines (Polychlorinated Biphenyls and Lindane) and Heavy Metals*. *Chemosphere*, 1990. **21**: p. 1101-1107.
166. Mössner, S. and K.-H. Ballschmiter, *Separations of Hexachlorocyclohexene and Pentachlorocyclohexene Enantiomers on a Cyclodextrin-Phase by HRGC/ECD*. *Fres. J. Anal. Chem.*, 1994. **348**: p. 583-589.
167. Rappe, C., *Dioxin, Patterns and Source Identification*. *Fres. J. Anal. Chem.*, 1994. **348**: p. 63-75.
168. Otero, R. and M. Santiago-Silva, *Hexachlorocyclohexanes in Human Blood Serum*. *J. Chromatogr.*, 1997. **778**: p. 87-94.
169. Breitung, V., *Dissertation: Untersuchungen zur Mobilität ausgewählter Umweltchemikalien in Wasser-Sediment-Systemen*. 1988, Universität Bayreuth: Bayreuth.

170. Cherif, S. and H. Wortham, *A New Laboratory Protocol to Monitor the Volatilization of Pesticides from Soils*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1997. **68**: p. 199-212.
171. Martens, D., et al., *Comparison of Different Extraction Techniques for the Determination of Polychlorinated Organic Compounds in Sediment*. Anal Bioanal Chem, 2002. **372**: p. 562 - 568.
172. Meyer, A. and W. Kleiböhmer, *Determination of Pentachlorophenol in Leather Using Supercritical Fluid Extraction with In Situ Derivatisation*. J. Chromatogr., 1995. **A 718**: p. 131-139.
173. Leblanc, Y.G., R. Gilbert, and H. J., *Determination of Pentachlorophenol and Its Oil Solvent in Wood Pole Samples by SFE and GC with Postcolumn Flow Splitting for Simultaneous Detection of the Species*. Anal. Chem., 1999. **71**: p. 78-85.
174. Amalric, L. and C. Mouvet, *Comparison of SFE, Soxhlet and Sonication for the Extraction of Organic Contaminants from Sandstone*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1997. **68**: p. 177-186.
175. Aranda, R. and P. Kruus, *Assessment of Supercritical Fluid Extraction of Pentachlorophenol from Aqueous Samples*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1997. **68**: p. 59-67.
176. Stolz, P., et al., *Verfahren zur Holzschutzmittelbestimmung. Statistik der Probenahme und Analytik der Holzschutzmittel in Altholz*. UBA-Texte. Vol. 50/99. 2001, Berlin: Umweltbundesamt.
177. Buhr, A., C. Genning, and T. Salthammer, *Trace Analysis of Pentachlorophenol (PCP) in Wood and Wood-based Products - Comparison of Sample Preparation Procedures*. Fresenius J. Anal. Chem., 2000. **367**: p. 73-78.
178. Bartelt, G., et al., *Determination of Chlorine and Pentachlorophenol in Wood*. Fres. J. Anal. Chem., 1998. **360**: p. 433-434.
179. Gallenkemper, B., et al., *Schadstoffströme bei der Gebrauchtholzverwertung für ausgewählte Abfallarten.*, in *Materialien Nr. 37*. 1996, Landesumweltamt NRW: Essen.
180. Aehlig, K. and D. Kolawitz, *Möglichkeiten und Grenzen einer Probenahme zur Bestimmung und Bewertung der Holzschutzmittelbelastung von Recyclingprodukten aus unsortierten Gebrauchtholz*. 1998: Freiberg, Sachsen.

181. Bayern, L., *Probenahme, Probenvorbereitung und Analytik von Rest- und Gebrauchtholz*, <http://www.bayern.de/lfu/analytik/holzanalyse/index.html>. 2000.
182. Willeitner, H., K. Brandt, and H.M. Illner, *Nachweis von Pentachlorphenol in Holz. Hinweise für die Praxis*. Holzzentralblatt, 1988. **19**: p. 265-266.
183. Weis, N., U. Thurmann, and W. Wosniok, *Probenahmeverfahren für geschredderte Gebrauchtholzsortimente*. Holz als Roh- und Werkstoff, 2001. **59**: p. 1-8.
184. Winkler, H.-D., *Entsorgung von Gebrauchtholz*. Wasser und Abfall, 1999. **1 - 2**: p. 62-69.
185. Weis, N., U. Thurmann, and W. Wosniok, *Praktikable Altholz-Analyse im Versuch*. Holzzentralblatt, 1999. **145**: p. 1964.
186. Thurmann, U., Dissertation: *Erfassung und umwelttoxikologische Bewertung von ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffen in Althölzern*. 1999, Universität Kiel: Kiel.
187. Kern, F., *Anwendungsmöglichkeit der Vor-Ort-Analytik*. 1996, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Karlsruhe.
188. Schroeder, W., G. Matz, and J. Kuebler, *Fast Detection of Preservatives on Waste Wood with GC/MS, GC/ECD and Ion Mobility Spectrometry*. Field Anal. Chem. Technol., 1998. **5**: p. 287-297.
189. Lay, P., *Altholzverwertung - Probleme und Lösungen*. Initiativen zum Umweltschutz. 1998, Osnabrück: Zeller Verlag.
190. Beck, H.A., Diplomarbeit: *Thermodesorption zur schnellen Probenahme von Pentachlorphenol und Lindan*. 1999, Ludwigs-Maximilians-Universität: München.
191. Miklos, A. and P. Hess, *Modulated and Pulsed Photoacoustics in Trace Gas Analysis*. Anal. Chem., 2000. **1**: p. 30A-37A.
192. Morse, P.M. and K.U. Ingard, *Theoretical Acoustics*. 1968, New York: McGraw-Hill.
193. NIST Webbook, *Infrared Spectrum PCP*. <http://www.webbook.nist.gov/chemistry>, 1998.
194. Lutz, B.T.G., M.H. Langoor, and J.H. van der Maas, *The Sensorial Potential of the OH-Stretching Mode: Phenols*. Vib. Spec., 1998. **18**: p. 111-121.
195. Rospenk, M., N. Leroux, and T. Zeegers-Huyskens, *Assignment of the Vibration in the Near-Infrared Spectra of Phenol-OH (OD) Derivatives and Application to the Phenol-Pyrazine Complex*. J. Mol. Spec., 1997. **183**: p. 245-249.

196. Czarnik-Matuszewicz, B., et al., *Theoretical and Experimental (400 - 10 000 cm⁻¹) Study of the Vibrational Spectrum of Pentachlorophenol*. J. Mol. Spect., 1999. **195**: p. 308-316.
197. Störkel, U. and W. Grill, *Photoacoustic Cell for Spectroscopy at Low Temperatures*. Rev. Sci. Instrum., 2000. **71**: p. 4474-4478.
198. Jalink, H., et al., *Vapor-Phase Spectra and the Pressure-Temperature Dependence of Long-Chain Carboxylic Acids Studied by a CO Laser and the Photoacoustic Heat-Pipe Detector*. Appl. Spectrosc., 1995. **49**: p. 994-999.
199. Hammerich, M., et al., *Photoacoustic Measurements of Lorentz Broadening in CO₂ Between 25 °C and 450 °C*. Appl. Phys. B, 1991. **53**: p. 170-179.
200. Kästle, R. and M.W. Sigrist, *Temperature-Dependent Photoacoustic Spectroscopy with a Helmholtz Resonator*. Appl. Phys. B, 1996. **63**: p. 389-397.
201. Nunes, T.V. and C.A. Pio, *Carbonaceous Aerosols in Industrial and Coastal Atmospheres*. Atmos. Environ., 1993. **27A**: p. 1339-1346.
202. Bechmann, O., Dissertation: *Untersuchung zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren*, 2000, Universität Hannover: Hannover.
203. Warnatz, J., U. Maas, and R.W. Dibble, *Combustion*. 1999, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
204. Bockhorn, H., *Soot Formation During Combustion*. 1994, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
205. Frenklach, M. and D.W. Clary, *Mechanisms of Soot Formation in Acetylene-Oxygen Mixtures*. Combust. Sci. Tech., 1986. **50**: p. 79-86.
206. D'Álessio, A., et al., *The Spectroscopic Characterisation of UV Absorbing Nanoparticles in Fuel Rich Soot Forming Flames*. J. Aerosol Sci., 1998. **29**: p. 397-409.
207. Kasedorf, J. and E. Woisetschläger, *Dieseinspritztechnik*. 1997, Würzburg: Vogel-Verlag.
208. Kittelson, D.B., W.F. Watts, and M. Arnold, *Review of Diesel Particulate Matter: Sampling Methods Aerosol Dynamics, Laboratory and On-Road Studies*. 1998, University of Minnesota: Minneapolis, MN. p. 60.
209. Schramm, J., et al., *Emissions from a Diesel Vehicle Operated on Alternative Fuels in Copenhagen*. SAE, 1999. **1**: p. 1 - 8.

210. Bach, C., *Analyse der Zusammensetzung von Partikeln im Abgas von Dieselmotoren*. 1993, EMPA Dübendorf, Abt. Verbrennungsmotoren/ Feuerungen: Dübendorf. p. 1-19.
211. Karonis, D., et al., *Correlations of Exhaust Emissions from a Diesel Engine with Diesel Fuel Properties*. Energy & Fuels, 1998. **12**: p. 230 - 238.
212. Jing, L., et al., *Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselaabgasen*. Reinhaltung der Luft, 1996. **56**: p. 139-145.
213. Wang, W.G., et al., *Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 933-939.
214. Harris, S.J. and M.M. Maricq, *Signature Size Distributions for Diesel and Gasoline Engine Exhaust Particulate Matter*. Aerosol Sci., 2001. **32**: p. 749 - 764.
215. Shi, J.P. and R.M. Harrison, *Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution*. Environ. Sci. Technol., 1999. **33**: p. 3730-3736.
216. Kim, W.-S., et al., *Size Determination of Diesel Soot Particles Using Flow and Sedimentation Field-Flow Fractionation*. Anal. Chem., 1999. **71**: p. 3265-3272.
217. Morawska, L., et al., *Submicrometer and Supermicrometer Particles from Diesel Vehicle Emissions*. Environ. Sci. Technol., 1998. **14**: p. 2033-2042.
218. Matter, U., H.C. Siegmann, and H. Burtscher, *Dynamic Field Measurements of Submicron Particles from Diesel Engines*. Environ. Sci. Technol., 1999. **33**: p. 1946-1952.
219. Kittelson, D.B., *Engines and Nanoparticles: A Review*. J. Aerosol Sci., 1998. **29**: p. 575-588.
220. Köylü, Ü.Ö. and G.M. Faeth, *Structure of Overfire Soot in Buoyant Turbulent Diffusion Flames at Long Residence Times*. Comb. Flame, 1992. **89**: p. 140-148.
221. Köylü, Ü.Ö., et al., *Fractal and Projected Structure Properties of Soot Aggregates*. Comb. Flame, 1995. **100**: p. 261-269.
222. Skillas, G., et al., *High Fractal-like Dimensions of Diesel Soot Agglomerates*. J. Aerosol Sci., 1998. **29**: p. 411 - 419.
223. Donaldson, K., X.Y. Li, and W. MacNee, *Ultrafine (Nanometer) Particle Mediated Lung Injury*. J. Aerosol Sci., 1998. **29**: p. 553-560.
224. Molnar, A., et al., *The Importance of Organic and Elemental Carbon in the Fine Atmospheric Aerosol Particles*. Atmos. Environ., 1999. **33**: p. 2745-2750.

225. Pope, A.C., *Respiratory Disease Associated with Community Air Pollution and a Steel Mill*. Am. J. Pub. Health, 1989. **89**: p. 623-635.
226. Dockery, D.W., et al., *An Association Between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities*. New England J. Med., 1993. **329**: p. 1753-1759.
227. Pope, A.C., *Epidemiology Investigations of the Health Effects of Particulate Air Pollution: Strengths and Limitations*. Appl. Occup. Environ. Hyg., 1998. **13**: p. 356-367.
228. Wichmann, H.E., et al., *Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany*, in *HEI Research Report*. 2000, Health Effects Institute: Boston.
229. Tolbert, P.E., et al., *Interim Results of the Study of Particulates and Health in Atlanta (SOPHIA)*. J. Exposure Analysis Environm. Epidemiology, 2000. **10**: p. 446-462.
230. Bünger, J., et al., *Cytotoxic and Mutagenic Effects, Particle Size and Concentration Analysis of Diesel Engine Emissions using Biodiesel and Petrol Diesel as Fuel*. Arch. Toxicol., 2000. **74**: p. 490 - 498.
231. Heinrich, U., et al., *Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide*. Inhal. Toxicol., 1995. **7**: p. 533-546.
232. Nikula, K.J., et al., *Comparative Pulmonary Toxities and Carcinogenicities of Chronically Inhaled Diesel Exhaust and Carbon Black in F344 Rats*. Fund. Appl. Toxicol., 1995. **25**: p. 80-92.
233. Miller, F., *Dimetry of Particles in Laboratory Animals and Humans in Relation to Issues Surrounding Lung Overload and Human Risk Assesment: A Critical Review*. Inhal. Toxicol., 2000. **12**: p. 19-23.
234. Hanß, A., S. Herzig, and C. Lutz-Holzauer, *Abschätzung des Krebsrisikos durch Luftverunreinigungen nach der LIA-Studie auf der Basis von flächendeckenden Messungen*. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 1997. **57**: p. 71-74.
235. Cariñanos, P., et al., *Meteorological Phenomena Affecting the Presence of Solid Particles Suspended in the Air During Winter*. Int. J. Biometeorl., 2000. **44**: p. 6-10.
236. Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts Jr., *Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particles*. Science, 1997. **276**: p. 1045-1051.

237. Andreae, M.O. and P.J. Crutzen, *Atmospheric Aerosols: Biochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry*. Science, 1997. **276**: p. 1052-1057.
238. Heintzenberg, J. and P. Winkler, *Elemental Carbon in the Atmosphere: Challenges for the Analyst*. Fresenius J. Anal. Chem., 1991. **340**: p. 540-543.
239. Malm, W.C. and D.E. Day, *Estimates of Aerosol Species Scattering Characteristics as a Function of Relative Humidity*. Atmos. Environ., 2000. **35**: p. 2845-2860.
240. Hitzenberger, R., et al., *Contribution of Carbonaceous Material to Cloud Condensation Nuclei Concentrations in European Background (Mt. Sonnblick) and Urban (Vienna) Aerosols*. Atmos. Environ., 1999. **33**: p. 2647-2659.
241. Aloyan, A.E., et al., *Transport of Coagulating Aerosol in the Atmosphere*. J. Aerosol Sci., 1997. **28**: p. 67-85.
242. Raes, F., et al., *Formation and Cycling of Aerosols in the Global Troposphere*. Atmos. Environ., 2000. **34**: p. 4215-4240.
243. Flicker, T.M. and S.A. Green, *Detection and Separation of Gas-Phase Carbon-Centered Radicals from Cigarette Smoke and Diesel Exhaust*. Anal. Chem., 1998. **70**: p. 2008 - 2012.
244. Schauer, J.J., et al., *Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C₁ through C₃₀ Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks*. Environ. Sci. Technol., 1999. **33**: p. 1578-1587.
245. Wornat, M.J., et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Identified in Soot Extracts from Domestic Coal-Burning Stoves*. Environ. Sci. Technol., 2001. **35**: p. 1943-1952.
246. Abdul-Razzaq, W. and M. Gautam, *Discovery of Magnetite in the Exhausted Material From a Diesel Engine*. Appl. Phys. Letters, 2001. **78**: p. 2018-2019.
247. Offenberg, J.H. and J.E. Baker, *The Influence of Aerosol Size and Organic Carbon Content on Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Atmos. Environ., 2002. **36**: p. 1205-1220.
248. Arens, F., et al., *Heterogeneous Reaction of NO₂ on Diesel Soot Particles*. Environ. Sci. Technol., 2001. **35**: p. 2191-2199.
249. Gutzwiller, L., et al., *Significance of Semivolatile Diesel Exhaust Organics for Secondary HONO Formation*. Environ. Sci. Technol., 2002. **36**: p. 677-682.

250. Trozzi, C., S. Vaccaro, and S. Crocetti, *Speed Frequency Distribution in Air Pollutants' Emissions Estimate from Road Traffic*. Sci. Total Environ., 1996. **189/190**: p. 181-185.
251. Cogliani, E., *Air Pollution Forecast in Cities by an Air Pollution Index Highly Correlated with Meteorological Variables*. Atmos. Environ., 2001. **35**: p. 2871-2877.
252. Richtlinie_1999/96/EG, *Richtlinie zur Angleichung der Rechtsvorschriften über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger und luftverunreinigender Partikel aus Verbrennungsmotoren*. 1999, Europäisches Parlament. p. 155.
253. Guillemin, M., et al., *International Round Robin Tests on the Measurement of Carbon in Diesel Exhaust Particulates*. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1997. **70**: p. 161-172.
254. Guillemin, M., et al., *Further Round-Robin Tests to Improve the Comparability Between Laboratories of the Measurement of Carbon in Diesel Soot and in Environmental Samples*. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 2001. **74**: p. 139 - 147.
255. Neuroth, R., L. Laskus, and D. Dahmann, *Interner VDI/DIN-Ringversuch zur Bestimmung von elementarem Kohlenstoff*. Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft, 1999. **59**: p. 91-102.
256. Kittelson, D.B., W.F. Watts, and M. Arnold, *Review of Diesel Particulate Matter: Sampling Methods Diesel Exhaust, Particle Measurement Instruments*. 1998, University of Minnesota: Minneapolis, MN. p. 31.
257. Hinds, W.C., *Aerosol Technology*. 1989, New York: John Wiley.
258. Hitzenberger, R., et al., *Intercomparison of Measurement Methods for Black Carbon Aerosols*. Atmos. Environ., 1999. **33**: p. 2823-2833.
259. Petzold, A. and R. Niessner, *Method Comparison Study on Soot-Selective Techniques*. Mikrochim. Acta, 1995. **117**: p. 215-237.
260. Axelsson, B., R. Collin, and P.E. Bengtsson, *Laser-induced Incandescence for Soot Particle Size and Volume Fraction Measurements Using On-line Extinction Calibration*. Appl. Phys. B, 2001. **72**: p. 367-372.
261. Bruce, C.W. and R.G. Pinnick, *In Situ Measurements of Aerosol Absorption with a Resonant CW Laser Spectrophone*. Appl. Opt., 1977. **16**: p. 1762-1766.
262. Terhune, R.W. and J.E. Anderson, *Spectrophone Measurements of the Absorption of Visible Light by Aerosols in the Atmosphere*. Opt. Lett., 1977. **1**: p. 70-75.

263. Japar, S.M. and D.K. Killinger, *Photoacoustic and Absorption Spectrum of Airborn Carbon Particulate Using a Tunable Dye Laser*. Chem. Phys. Let., 1979. **66**: p. 207-209.
264. Osada, H., et al., *Real-Time Measurement of Diesel Particulate Emissions by the PAS Method Using a CO₂ Laser*. SAE paper 820461, 1982.
265. Roessler, D.M., *Photoacoustic Insights on Diesel Exhaust Particles*. Appl. Opt., 1984. **23**: p. 1148-1155.
266. Adams, K.M., *Real-Time in Situ Measurements of Atmospheric Optical Absorption in the Visible Via Photoacoustic Spectroscopy. 1: Evaluation of Photoacoustic Cells*. Appl. Opt., 1988. **27**: p. 4052-4056.
267. Adams, K.M., et al., *Real-Time, In Situ Measurements of Atmospheric Optical Absorption in the Visible via Photoacoustic Spectroscopy II. Validation for Atmospheric Elemental Carbon Aerosol*. Atmos. Environ., 1988. **23**: p. 693-700.
268. Adams, K.M., L.I. Davis, and S.M. Japar, *Measurement of Atmospheric Elemental Carbon: Real-Time Data for Los Angeles During Summer 1987*. Atmos. Environ., 1990. **24A**: p. 597-604.
269. Arnott, W.P., et al., *Photoacoustic Spectrometer for Measuring Light Absorption by Aerosol: Instrument Description*. Atmos. Environ., 1999. **33**: p. 2845-2852.
270. Moosmüller, H., et al., *Time-resolved Characterization of Diesel Particulate Emissions. 1. Instruments for Particle Mass Measurements*. Environ. Sci. Technol., 2001. **35**: p. 781-787.
271. Moosmüller, H., et al., *Time-resolved Characterization of Diesel Particulate Emissions. 2. Instruments for Elemental and Organic Carbon Measurements*. Environ. Sci. Technol., 2001. **35**: p. 1935-1942.
272. Arnott, W.P., H. Moosmüller, and J.W. Walker, *Nitrogen Dioxide and Kerosene-Flame Soot Calibration of Photoacoustic Instruments for Measurement of Light Absorption by Aerosols*. Rev. Sci. Instr., 2000. **71**: p. 4545 - 4552.
273. Petzold, A. and R. Niessner, *In Situ Measurements on Carbon Aerosols with Photoacoustic Spectroscopy*. SPIE, 1992. **1716**: p. 510-516.
274. Petzold, A. and R. Niessner, *Photoacoustic Sensor for Carbon Aerosols*. Sensors and Actuators B, 1993. **13/14**: p. 640-641.

275. Petzold, A. and R. Niessner, *Novel Design of a Resonant Photoacoustic Spectrophone for Elemental Carbon Mass Monitoring*. Appl. Phys. Letters, 1995. **66**: p. 1285-1287.
276. Krämer, L., Z. Bozoki, and R. Niessner, *Characterization of a Mobile Photoacoustic Sensor for Atmospheric Black Carbon Monitoring*. Anal. Sci., 2001. **17 S**: p. 563-566.
277. Schwyn, S., E. Garwin, and A. Schmitt-Ott, *Aerosol Generation by Spark Discharge*. J. Aerosol Sci., 1988. **19**: p. 639-642.
278. Helsper, C., et al., *Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles*. Atmos. Environ., 1993. **27A**: p. 1271-1275.
279. Martter_Engineering_AG, *CAST Combustion Aerosol Standard*. Data Sheet CAST Generator, 2000.
280. Dahmann, D., et al., *Intercomparison of Mobility Particle Sizer (MPS)*. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 2001. **61**: p. 423-428.
281. Jing, L., *Neuer Russgenerator für Verbrennungsteilchen zur Kalibrierung von Partikelmessgeräten*. Ofmet, 2000. **7**: p. 1-5.
282. Howitt, J.S. and M.R. Montierth, *Cellular Ceramic Diesel Particulate Filter*. SAE paper 810114, 1981.
283. Perry, R.H., D.W. Green, and J.O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 1984, New York: Mc Graw Hill.
284. Opris, C.N. and J.H. Johnson, *A 2-D Computational Model Describing the Flow and Filtration Characteristics of a Ceramical Filtration Trap*. SAE paper 980545, 1998.
285. Meyer, A., et al., *Particulate Traps for Retro-Fitting Construction Site Engines: VERT: Final Measurements and Implementation*. SAE paper 1999-01-0116, 1999.
286. Lepperhoff, G., et al., *Quasi-Continuous Particle Trap Regeneration by Cerium-Additives*. SAE paper 950369, 1995.
287. Jelles, S.J., et al., *Diesel Particulate Control. Application of an Activated Particulate Trap in Combination with Fuel Additives at an Ultra Low Dose Rate*. SAE paper 1999-01-0113, 1999.
288. Zelenka, P., et al., *Towards Securing the Particulate Trap Regeneration: A System Combining a Sintered Metal Filter and Cerium Fuel Additive*. SAE paper 982598, 1999.

289. Durbin, T.D., et al., *Effect of Payload on Exhaust Emissions from Light Heavy-Duty Diesel and Gasoline Trucks*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 4708-4713.
290. Van Setten, B.A.A.L., Dissertation: *Development of a Liquid Crystal Catalyst for Diesel Soot Oxidation*. 2001, Technische Universität Delft: Delft.
291. Jacob, E., et al. *PM-KAT: A Non-Blocking Solution to Reduce Carbon Particle Emissions of Euro IV Engines*. in *23. Internationales Wiener Motorensymposium*. 2002. Wien: VD Verlag.
292. Döring, A. and E. Jacob, *Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Feinstpartikel aus dem Abgas von Brennkraftmaschinen*. 1999: Deutsche Patentschrift DE 199 34 932.
293. Kirchstetter, T.W., B.C. Singer, and R.A. Harley, *Impact of Oxygenated Gasoline Use on California Light-Duty Vehicle Emissions*. Environ. Sci. Technol., 1996. **30**: p. 661-670.
294. Maricq, M.M., et al., *The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Light Duty Diesel Vehicles*. Environ. Sci. Technol., 2002. **36**: p. 283-289.