

# Chemische Charakterisierung von Aerosolen: „on line“ und „in situ“

Von Reinhard Nießner \*

Früher hielt man Aerosole nur bei meteorologischen Prozessen für wichtig, heute spielen sie im Umweltschutz und in den neuen Technologien, z. B. zur Erzeugung von Hochleistungskeramiken, Sintermetallen, Lichtwellenleitern und Supraleitern, eine immer bedeutsamere Rolle. Jedoch fehlen noch weitgehend analytische Bestimmungsverfahren, die aerosolbildende Prozesse kontinuierlich in qualitativer und quantitativer Hinsicht beschreiben können. In dieser Übersicht werden erste, zum Teil auch exotisch anmutende Verfahrensentwicklungen wie etwa die Nutzung von Kondensationseigenschaften ultrafeiner Partikel oder zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie vorgestellt. Die Erfahrung der letzten Jahre in der Analytischen Chemie zeigt, daß die fortschreitende Miniaturisierung, die Datenverarbeitung und die Optoelektronik nahezu alles möglich erscheinen lassen.

## 1. Einleitung

### 1.1. Aerosole

Aerosole sind kolloid-disperse Systeme, die aus ultrafein- oder feinverteilter (Größenbereich etwa 3 nm bis mehrere  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) Materie in einem Trägergas bestehen. Dabei wird nicht nach flüssigen oder festen Stoffen in der Suspension unterschieden. In der Atmosphäre spielen Aerosole eine bedeutende Rolle: Sie sind u. a. für die Trübung der Atmosphäre und damit für die Sichtweite verantwortlich, dienen in vielfältigen Reaktionen als Quelle oder Senke (z. B. durch Adsorption) für gasförmige Emissionen ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{R}_2\text{S}$  etc.) und sind auch als Kondensationskeime von elementarer Bedeutung im lebenswichtigen Wasserkreislauf.

Aber auch in technologischer Hinsicht sind Aerosole zunehmend von Interesse. Neue Technologien haben inzwischen eine Vielzahl von Verfahrensschritten, bei denen Stoffe gezielt in feindisperser Form als Aerosol umgesetzt bzw. produziert werden. Dazu zählt die Herstellung hochreiner, monodisperser, chemisch homogener Stäube als Vorläufer für Hochleistungskeramiken oder keramische oder metallische Beschichtungen<sup>[1-7]</sup>, die lösemittelfreien Lackiertechnologien (elektrostatische Beschichtung<sup>[8]</sup>), die Produktion von Lichtwellenleitern<sup>[9]</sup>, die Mikroverkapselungen reaktiver Substanzen<sup>[10, 11]</sup>, die Herstellung von Katalysatoren<sup>[12, 13]</sup> und Einkristallen<sup>[14, 15]</sup>, die Herstellung von Supraleitern<sup>[16, 17]</sup>, die Erzeugung magnetisch anisometrischer Pigmente<sup>[18]</sup> und die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in trügen Reaktionen (z. B. Aerosolfluorierung von Kohlenwasserstoffen<sup>[19, 20]</sup>).

Zu den etwas exotischeren Anwendungen, die jedoch die Einsatzmöglichkeiten von Aerosolen in der Technik dokumentieren, zählen die Nutzung von Aerosolen in Fusionsexperimenten (Neutronenproduktion bei der Entstehung deuterierter Polyethen-Aerosole aus einer explodierenden Polyethenfaser<sup>[21]</sup>), die Entwicklung „chemischer Laser“ (Erzeugung hoher Dichten von Singulett-Sauerstoff zur Speicherung von Energie<sup>[22]</sup>) oder die schnelle und gezielte Ausbringung düngender und neutralisierender Mineralstoff-Aerosole zur Sanierung „säure“-geschädigter Waldflächen<sup>[23]</sup>.

Der Einsatz von Aerosolen birgt jedoch auch Gefahren. So werden sie, je nach Emissionsart, als toxikologisches Risiko für den Menschen diskutiert. Hauptgegenstand der Diskussionen sind hier Aerosole am Arbeitsplatz aus Verbrennungsvorgängen oder aus Fertigungsprozessen. Aerosolemissionen aus unvollständigen Verbrennungsvorgängen können Gifte wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), polychlorierte Biphenyle (PCBs), Dioxine und Dibenzofurane freisetzen. Quellen dafür sind Kraftfahrzeuge, Hausbrand, Müllverbrennung, Zigarettenrauch und konventionelle Kraftwerke. Aber auch am Arbeitsplatz kann man mit diesen Stoffgruppen in Berührung kommen durch Pyrolysevorgänge oder den direkten Umgang mit toxisch relevanten Aerosolen in Arbeitsprozessen. Eine Gesundheitsschädigung kann darüber hinaus durch die Schwermetall-Aerosolbelastung aus Schleif-, Schweiß- und Giessprozessen erfolgen.

Die Partikelgröße ist für die Gefährlichkeit ein wichtiger Faktor. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand sind Aerosole mit aerodynamischen Teilchengrößen von kleiner 3  $\mu\text{m}$  besonders gefährlich, da sie bis in die Lunge gelangen können. Bislang ist jedoch über die Metabolisierung festgesetzter Teilchen in der Lunge sowie über synergistische Effekte (wie etwa Reizgase und feste Aerosolteilchen das Gefährdungspotential gemeinsam bestimmen) nur Divergierendes bekannt. Ein Beispiel dafür ist die anhaltende Diskussion über das Gefährdungspotential von Dieselmotorabgasen oder Tabakrauch-Aerosol.

### 1.2. Meßtechnische Problemstellungen bei der Aerosolcharakterisierung

Die im vorigen Abschnitt angesprochenen Themen verdeutlichen das Interesse an einer möglichst leistungsfähigen Meßtechnik. Das Meßverfahren sollte die folgenden Eigenschaften haben:

- **Nachweisstärke:** Die Messung muß bei sehr geringen Konzentrationen möglich sein, da viele Stoffe wie PAHs oder Dioxine im Sub-ppb-Bereich emittiert werden.
- **Selektivität:** Beim „Screening“ als erster und schneller Maßnahme oder zu Steuer- und Regelzwecken ist nicht unbedingt eine hohe Selektivität erforderlich. Besonders bei Prozeßtechnologien oder für Warnmonitoren am Arbeitsplatz ist die Matrixzusammensetzung der Umgebung

[\*] Prof. Dr. R. Nießner  
Institut für Wasserchemie der Technischen Universität  
Marchioninistraße 17, W-8000 München 70

im voraus gut definiert. Für eine endgültige Analyse ist dagegen höchste Selektivität notwendig.

**on-line-Signalabgabe:** Gerade beim Einsatz als Warngeräte bei toxischen Emissionen oder Immissionen ist eine kontinuierliche Bestimmung der Aerosolzusammensetzung notwendig. Aerosolmeßverfahren, die als chemisch sensitive Elemente in einer Meß- und Regelkette fungieren, bestimmen auch die kleinstmögliche Zeitkonstante. Die Ansprechzeit soll dabei natürlich möglichst kurz und die Signalabgabe möglichst kontinuierlich sein.

- **in-situ-Stoffbestimmung:** Viele Substanzen sind gerade in Aerosolform nur sehr mäßig thermodynamisch und kinetisch stabil. Wohldokumentierte Beispiele dafür sind Ammoniumsalz-Aerosole sowie drei- und vierkernige PAHs aus Verbrennungsprozessen. Ist man nun gezwungen, vor der eigentlichen Analyse einen Anreicherungsschritt (etwa die Filtration mit Membranfiltern) durchzuführen, so wird dadurch ein wesentlicher Mengenanteil von der festen in die gasförmige Phase überführt. Dies bedeutet, daß ohne eine entsprechende Probennahme, die sowohl die zurückbleibenden, festen Aerosolteilchen auf dem Filter als auch die gasförmigen Komponenten nach dem Membranfiltern berücksichtigt, schwere Artefakte in Form von Minderbefunden die Folge sind. Weitere Artefakte können durch Wechselwirkungen der Teilchen auf der Oberfläche eines Sammelmediums (Filter, Impaktor) oder eine irreversible Reaktion des Aerosols mit dem Sammelmedium selbst zustande kommen. Weiterhin muß mit Umsetzungen des deponierten Materials mit nachfolgenden reaktiven Spurengasen (z. B.  $\text{HNO}_3/\text{NO}_2 + \text{Pyren} \rightarrow 1\text{-Nitropyren}$ ) gerechnet werden. Angestrebten sollte deshalb die Erfassung des interessierenden Inhaltsstoffes mit einer Technik, die eine direkte Bestimmung im Schwebezustand (*in situ*) und möglichst ohne Beeinflussung des Aerosols erlaubt.

Eine vollständige Aerosolcharakterisierung (Abb. 1) kann in einen chemischen und einen physikalischen Bereich unterteilt werden. Der physikalische Teil beinhaltet die Bestimmung von Teilchenkonzentrationen, Partikelgrößenverteilungen, Gestalt und Struktur von Einzelteilchen, elektrischen Eigenschaften der suspendierten Teilchen sowie die Bestimmung von Druck, Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Im allgemeinen ist dieser Teil der Charakterisierung von Aerosolen zum gegenwärtigen Zeitpunkt ausgereift<sup>[24–26]</sup>. Eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Geräte dokumentiert dies.

Der chemische Teil einer möglichst umfassenden Aerosolcharakterisierung sollte sowohl die Zusammensetzung der

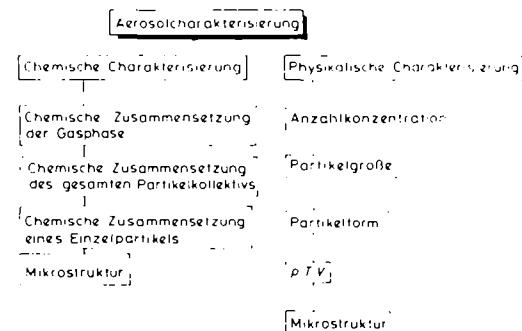
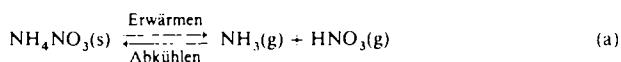


Abb. 1. Parameter einer vollständigen Aerosolcharakterisierung.

Gashase als auch der dispergierten Materie berücksichtigen, da diese nicht unabhängig voneinander sind. Ein einfaches Beispiel ist das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosol [Gl. (a)]. Geringe



Temperaturschwankungen verschieben bereits erheblich das Gleichgewicht zwischen festem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in der Aerosolphase und den gasförmigen Stoffen  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{HNO}_3$ . Ähnliche Zusammenhänge werden bei organischen Aerosolsystemen (z. B. Fluoranthen) beobachtet.

Die Mikrostruktur von Aerosolteilchen, d. h. die in der Realität zu beobachtende, nichthomogene Stoffverteilung über den gesamten Teilchenquerschnitt, ist eine wichtige Besonderheit von Aerosolsystemen und erschwert ihre Charakterisierung (Abb. 2). Ein typisches Beispiel ist hier die Struk-

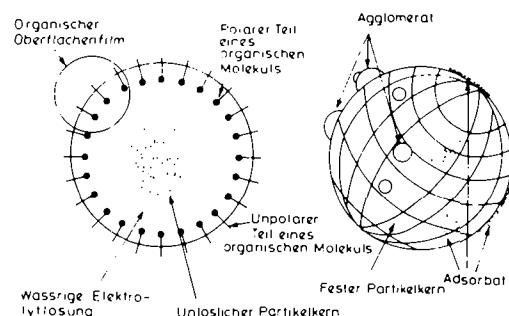


Abb. 2. Mikrostruktur von Aerosolteilchen.

tur von Flugasche-Partikeln. Als Folge der stufenweisen Abkühlung eines Verbrennungsabgases haben sich sukzessive, durch Adsorption oder Kondensation, toxikologisch relevante Stoffe auf der Partikeloberfläche angelagert (Abb. 3).



**Reinhard Nießner** wurde 1951 in Tuttlingen geboren. 1972 begann er sein Chemiestudium in Freiburg und schloß es 1976 mit einer Diplomarbeit in Analytischer Chemie ab. Anschließender Wechsel mit Prof. D. Klockow an die Universität Dortmund, wo er 1981 promovierte und bis 1986 dort an seiner Habilitationsschrift arbeitete. 1989 wurde er zum Ordinarius für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik sowie zum Leiter des Institutes für Wasserchemie und Chemische Balneologie an der Technischen Universität München ernannt. 1988 erhielt Prof. Nießner den Preis der Fachgruppe „Analytische Chemie“ und 1990 den Heinrich-Emanuel-Merck-Preis. Schwerpunkte seiner Forschung sind: klassische Wasseranalytik, Deponieüberwachung, chemische Wechselwirkungen von Xenobiotika mit dem Boden, Entwicklung hochsensitiver und -selektiver Immunoassays zur Erfassung von Umweltschadstoffen, Aerosolanalytik und besonders der Einsatz laserspektroskopischer Verfahren.

Zusätzlich befinden sich aufgrund der hohen Teilchendichten nahe dem Verbrennungszentrum ( $N > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) agglomerierte Submikronpartikel auf der Flugasche-Oberfläche, die ebenfalls mikrostrukturiert sein können. Ein anderes Modell für ein mikrostrukturiertes Teilchen, z. B. ein Nebel- oder Wolkentröpfchen, besteht aus einem unlöslichen Partikelkern,

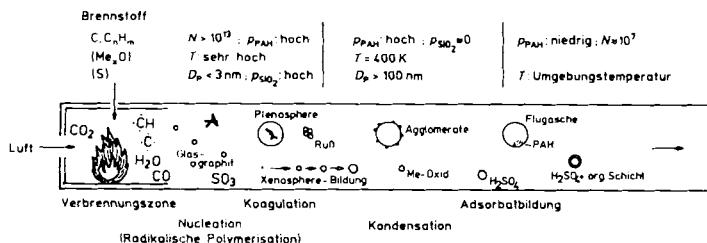


Abb. 3. Modell für die Entstehung mikrostrukturierter Teilchen als Folge der Abkühlung eines Verbrennungsabgases.

kelkern, der nach einem Kondensationsvorgang mit einer flüssigen Elektrolytschicht bedeckt ist. Als Folge vieler Verdampfungs- und Kondensationsschritte während der „Lebenszeit“ dieser Teilchen werden jedoch auch flüchtige, organische Stoffe wie Terpene, Alkane, Alkohole und Carbonsäuren als Film auf der Oberfläche abgelagert. Dies führt zur Mikrostruktur einer inversen Micelle (siehe Abb. 2). Aus Laboruntersuchungen mit künstlich mikrostrukturierten Aerosolen dieser Art ist bekannt, daß solche Filme einen sehr großen Einfluß auf den Phasenübergang von gasförmigen Stoffen (z. B.  $\text{NH}_3$ ) in die Flüssigphase (z. B.  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ ) ausüben können<sup>[27, 28]</sup>.

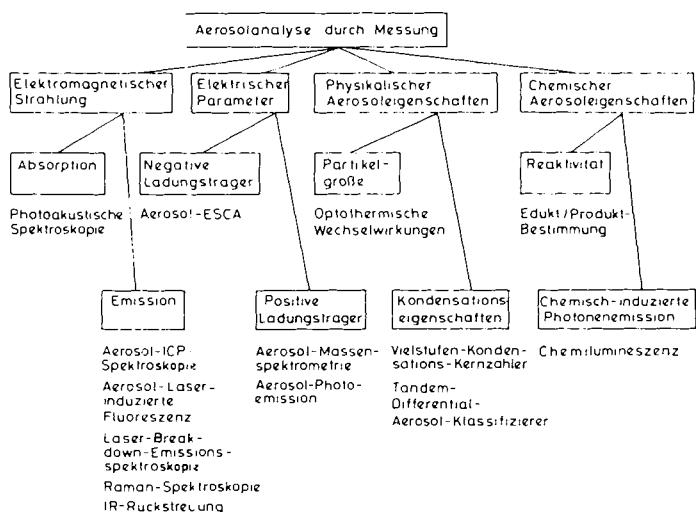


Abb. 4. Übersicht über bereits genutzte oder potentielle Aerosolbestimmungsverfahren.

Im folgenden wird versucht, einen systematischen Überblick über bereits realisierte oder mögliche in-situ- und on-line-Aerosolcharakterisierungsverfahren zu geben sowie deren Besonderheiten und Charakteristika zu diskutieren. Eine schematische Übersicht über diese Verfahren zeigt Abbildung 4.

## 2. Aerosolcharakterisierung aufgrund der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung

Inzwischen sind eine Vielzahl an alten und neuen Techniken zur on-line-Messung bekannt, die auf der Wechselwirkung der Aerosole mit elektromagnetischer Strahlung beruhen. Dazu kann natürlich der gesamte elektromagnetische Wellenbereich unter Verwendung der bekannten Prinzipien wie Emission, Absorption und Streuung verwendet werden. Häufig treten jedoch Schwierigkeiten wegen zu geringer Konzentration des zu untersuchenden Aerosols oder eines Einflusses des Trägergases (z. B. Photolyseprozesse mit radikal-chemischen Umsetzungen) auf. Andererseits ist natürlich die Beobachtung optischer Eigenschaften der direkte Weg zu einer in-situ- und on-line-Analytik.

### 2.1. Charakterisierung aufgrund der Lichtextinktion der Teilchen

Im allgemeinen beruhen die meisten Verfahren der Analytischen Chemie auf Extinktionsmessungen. Bei Aerosolen ist diese Messung nicht trivial. Licht, das auf ein Teilchen trifft, kann entweder absorbiert oder gestreut werden. Da natürliche Aerosole nur in einem Größenbereich zwischen ca. 2 nm und 20  $\mu\text{m}$  stabil sind und dies bei weniger als einem Partikel pro  $\text{cm}^3$  in reinen Räumen bzw. bis  $> 10^9$  Partikel pro  $\text{cm}^3$  bei Verbrennungssituationen, läßt sich leicht ein effektiver Wechselwirkungsquerschnitt für die Extinktionsmessung errechnen. Gegenwärtig ist kein einfaches Bestimmungsverfahren bekannt, das auf einer Extinktionsmessung beruht und eine nachweisstarke Analyse für einen solchen geringen Wechselwirkungsquerschnitt erlaubt. Verbesserungen könnten höchstens durch Anwendung von Synchrotronstrahlung und Laserstrahlung (bei einem Laserresonator) erwartet werden.

Glücklicherweise kann man auf indirektem Weg den Absorptionskoeffizienten eines Aerosols mit photoakustischer Spektroskopie<sup>[29, 30]</sup> bestimmen. Die photoakustische Wechselwirkung basiert auf der Umwandlung von Schwingungsenergie angeregter Schwingungsmoden einer molekularen Spezies in Wärme. Dabei bildet sich im umgebenden Gas eine Druckwelle. Ist nun die anregende Energiequelle (typischerweise ein CW-IR-Laser) moduliert, so entsteht das akustische Signal in ähnlich modulierter Weise und kann mit einem empfindlichen Mikrofon als Drucksensor detektiert werden. Die absorbierten Photonen verursachen also einen Druckanstieg als Folge der absorbierenden Aerosolteilchen. Wird nun noch eine rezonante Zelle zur Bildung von stehenden Wellen und somit zur Verstärkung des akustischen Signals verwendet, so läßt sich der induzierte Druck  $p$  innerhalb der Zelle bei Beleuchtung mit einem sinusförmig modulierten Laserstrahl bei der Frequenz  $\omega$  mit den Gleichenungen (b) und (c) beschreiben<sup>[32]</sup>, wobei  $\omega$  die Frequenz

$$p(\omega) = \sum A_j p_j \quad (b)$$

$$A_j = \frac{-i\omega(\gamma - 1)\beta(V_e)^{-1} \int p_j I dV}{\omega^2[1 - (\omega/\omega_j)^2 - i(\omega/\omega_j Q_j)]} \quad (c)$$

des gechoppten Laserlichtes,  $\omega_j$  die Frequenz der j-ten Mode,  $\gamma$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen  $c_p/c_v$  bei

konstantem Druck und Volumen,  $\beta$  der Absorptionskoeffizient,  $I$  die räumliche Variation der Lichtintensität,  $Q_j$  der Verstärkungsfaktor einer Mode  $j$  in Resonanz und  $p_j$  die Vibrationsmoden sind. Die Gleichungen (b) und (c) stellen den Zusammenhang zwischen dem beobachteten Druck in der resonanten Zelle und dem Absorptionskoeffizienten  $\beta$  der beleuchteten Aerosolteilchen her. Das Integral  $(V_c)^{-1} \int p_j \, dV$  koppelt das räumliche Profil der Strahlintensität mit den Druckschwingungen  $p_j$ . Letzten Endes bedeutet dies innerhalb gewisser Grenzen, daß der induzierte Druck  $p$  (das Meßsignal!) auch eine Funktion der eingeschalteten Lichtintensität  $I$  ist.

Gegenwärtig arbeiten mehrere Gruppen an der Entwicklung von photoakustischen Aerosolsensoren, speziell zur Überwachung von Diesel-Aerosolen. Besondere Probleme bereitet dabei das Herausfiltern von Hintergrundsignalen durch Absorption des Anregungslichtes an Zellwänden oder Fenstern, vorteilhaft dagegen ist der große lineare Meßbereich. Vielversprechend ist die Anwendung der photoakustischen Spektroskopie auf Sulfate, erstmals an Aerosolfilterproben von Röhl et al.<sup>[31]</sup> demonstriert. Kürzlich publizierten Adams et al.<sup>[32, 33]</sup> das in Abbildung 5 näher skizzierte photoakustische Aerosol-Spektrometer. Die photoakusti-

Teilchen zum qualitativen und quantitativen Nachweis. Gegenwärtig existieren relativ preiswerte Techniken zur Registrierung einzelner Photonen im sichtbaren Bereich. Damit ergeben sich viele Möglichkeiten für die on-line- und in-situ-Detektion von Aerosolen. Dazu zählen die laserinduzierte Aerosol-Fluoreszenz (LIF), die laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS), die laserinduzierte Raman-Spektroskopie, die IR-Rückstreuung sowie die induktiv-gekoppelte Atomemissions(Inductively Coupled Plasma, ICP)-Spektroskopie.

### 2.2.1. Charakterisierung durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Die laserinduzierte Fluoreszenz ist schon seit Jahren bei Flammenexperimenten als lästige Begleiterscheinung bei der Raman-Spektroskopie bekannt<sup>[35, 36]</sup>. Erste gezielte Experimente zur Nutzung dieser Effekte für die Aerosolcharakterisierung stammen von Omenetto und Allegri<sup>[37, 38]</sup>, die sie mit reinen, polydispersen Anthracen- und Fluoranthen-Aerosolen durchführten.

Fluoreszenz entsteht nach Anregung von molekularen oder atomaren Systemen nach Absorption eines oder mehrerer Photonen. In Abhängigkeit von den strukturellen Gegebenheiten und der Umgebung im angeregten Zustand gibt es neben der Fluoreszenz mehrere Möglichkeiten für das System, die Energie wieder abzugeben, um den Grundzustand zu erreichen. Diese konkurrierenden Prozesse sind das Quenching, die innere Relaxation mit resultierender Erwärmung und das Intersystem Crossing, das zur Phosphoreszenz führt.

Vergleicht man die Fluoreszenz als Detektionsprinzip mit anderen optischen Prinzipien, so bietet sie eine hohe Nachweisstärke und eine hohe Selektivität. Im Gegensatz zur Photometrie, bei der nur die Absorptionswellenlänge als Selektivitätsparameter zur Verfügung steht, können bei der Fluorimetrie zwei zusätzliche Meßgrößen genutzt werden: die Fluoreszenzemissionswellenlänge und die charakteristische Abklingzeit für den Fluoreszenzprozeß. Mit diesen drei Parametern können im Idealfall entweder einzelne Komponenten in einem Gemisch oder zumindest eine Gruppe ähnlicher Stoffe identifiziert und quantifiziert werden.

Ein typischer Aufbau für eine in-situ- und on-line-Analyse von Aerosolen durch zeitaufgelöste Fluorimetrie ist in Abbildung 6 dargestellt<sup>[39]</sup>. Das System besteht aus drei wesentlichen Bauteilen: dem durchstimmbaren Lasersystem (207 nm–860 nm), dem Sensorkopf, der mit dem Lasersystem über eine faseroptische Leitung verbunden ist, und der Datenaufnahme und -verarbeitung. Das Laserlicht (Pulslänge ca. 20 ns, Repetitionsrate bis 100 Hz) wird über einen Faserkoppler in die Lichtleitfaser und von dort in den Sensorkopf transmittiert. Das Laserlicht wird dort parallelisiert und kreuzt danach den Aerosolstrom. Dieser wird im Bereich des Lichtwechselwirkungsvolumens als frei fließender Strom in einer Schleierluftanordnung geführt. Senkrecht zu den beiden Achsen wird nun das Fluoreszenzlicht aus dem Interaktionsvolumen über eine Blende, eine Parallelisierungsoptik und ein Interferenzfilter als Wellenlängenselektor und Parallelisierungsoptik auf das Fenster eines schnell ansprechenden Photomultipliers abgebildet. Die Datenerfassung wird mit einem 400 MHz-Speicheroszilloskop vorge-

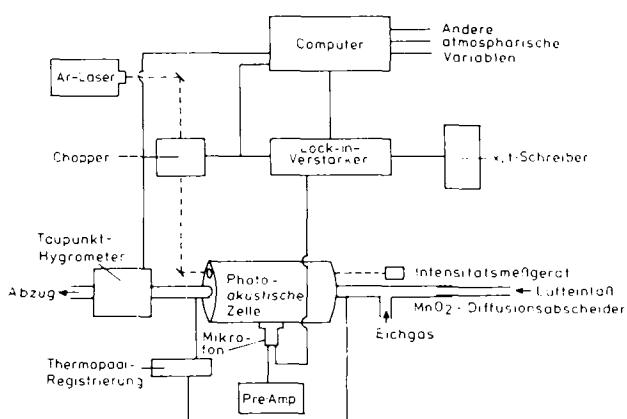


Abb. 5. Prinzipieller Aufbau eines photoakustisch arbeitenden Aerosol-Spektrometers. Pre-Amp = Vorverstärker, Ar = Argon.

sche Zelle besteht aus einem Messingzyylinder, ausgeführt als resonante Zelle. Als Lichtquelle wird ein Argon-Ionen-Laser verwendet. Mit einer Pumpe wird das Aerosol durch die Zelle bei einem Durchfluß von  $0.45 \text{ L min}^{-1}$  gezogen. Durch einen vorgeschalteten  $\text{MnO}_2$ -Diffusionsabscheider werden störende Komponenten kontinuierlich aus dem Aerosol entfernt, ohne den Aerosolanteil zu verringern. Adams et al. berichten über eine Nachweisgrenze von  $300 \text{ ng Kohlenstoff pro m}^3$ . Eine weitere Verbesserung dürfte durch Zellkonstruktionen innerhalb eines Laserresonators zu erwarten sein, analog zu einer Anwendung als photoakustischer Gas-chromatographie-Detektor von Fung und Gaffney<sup>[34]</sup>.

## 2.2. Charakterisierung aufgrund der Lichtemission der Teilchen

Ebenfalls nutzbar für die Aerosolcharakterisierung ist die Photonemission von selektiv stimulierten Molekülen oder

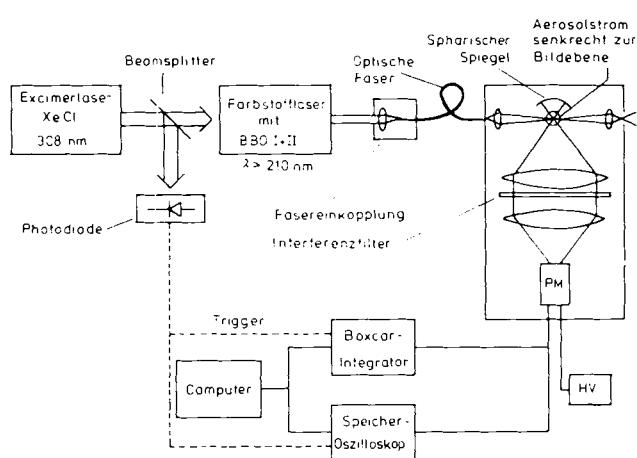


Abb. 6. Aufbau zur Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Submikron-Aerosolen durch laserinduzierte, zeitaufgelöste Fluoreszenz. PM = Photomultiplier, HV = Hochspannung. BBO = Barium- $\beta$ -borat-Kristall.

nommen. Zur Triggerung wird ein Teil des eingestrahlten Laserlichts auf eine schnell ansprechende Photodiode gegeben. Mit dem Oszilloskop kann nun der vollständige zeitliche Verlauf des Fluoreszenzvorganges nach einem Laserschuß auf dem Bildschirm sichtbar gemacht werden. Über eine CCD-Kamera wird das Bild vom Schirm aufgenommen und in den Rechner zur weiteren Verarbeitung transferiert.

Gegenwärtig werden die analytischen Möglichkeiten an Prüfaerosolen untersucht. Erste Resultate mit monodispersen NaCl-Trägeraerosolen mit adsorbierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) ergaben Abklingzeiten zwischen 18 ns und 114 ns. Die absolute Nachweisgrenze liegt im Femtogramm-Bereich und ist proportional zur adsorbierten PAH-Menge (Abb. 7). Fluoreszenz-

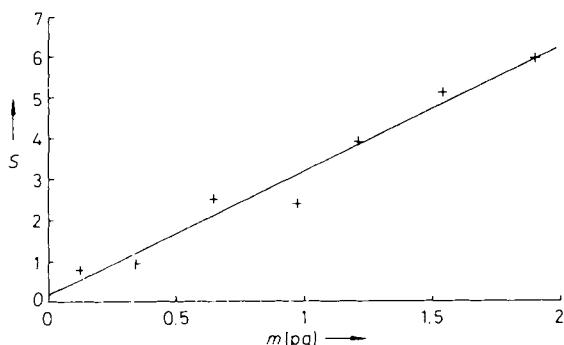


Abb. 7. Laserinduzierte Fluoreszenz eines Benzo[a]pyren-beschichteten Aerosols. Das bezüglich der Laserpulsenergie normierte Fluoreszenzsignal  $S$  [relative Einheiten] ist gegen die BaP-Menge  $m$  [pg] aufgetragen.  $d_p = 80 \text{ nm}$  (konstant).  $T = 90 - 120^\circ\text{C}$ .

spektren von Benzo[a]pyren(BaP)-beschichteten NaCl-Aerosolen oder aus reinem BaP bestehenden Partikeln sind von Spektren gelöster PAHs deutlich unterschieden. So ist je nach Bedeckungsgrad der Teilchen ein Teil der beobachteten Fluoreszenz rotverschoben (Abb. 8), was auf die mit höherem Dampfdruckangebot (bei höherer PAH-Quellentemperatur) erfolgende Bildung von PAH-Dimeren auf der Teilchenoberfläche zurückzuführen ist.

Da das Gesamtsystem (Laser/Photomultiplier/Interferenzfilter) über faseroptische Verbindungen verknüpft wer-

den kann, ist die Emissionsüberwachung toxischer Aerosole in sicherer Entfernung prinzipiell möglich („remote sensing by fiber optics“).

Zur Zeit wird an Entfaltungsalgorithmen für die Dateninterpretation überlagerter Fluoreszenzabklingvorgänge gearbeitet. Ein ernsthaftes Problem solcher Messungen dürften

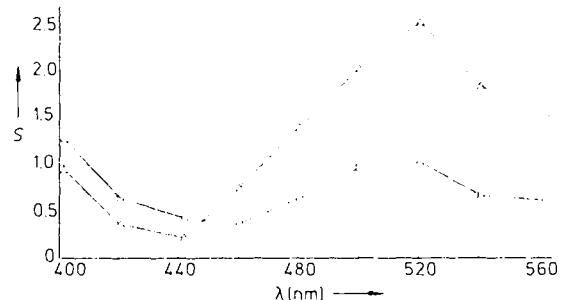


Abb. 8. Laserinduzierte Aerosolfluoreszenz als Funktion der beobachteten Fluoreszenzemission und dem Bedeckungsgrad (BaP auf NaCl-Aerosol). Fluoreszenzintensität  $S$  [relative Einheiten], Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda$  [nm]. ■ bei 95 C, □ bei 110 C, △ bei 110 C  $\Delta$ .

auch Beiträge selbst fluoreszierender Luftinhaltsstoffe und Quenchprozesse sein. Andererseits ist mit dem Aufkommen weiterer kleiner UV-Laser (z. B. N<sub>2</sub>-Laser (337 nm) oder frequenzverdoppelte Halbleiterlaser) ein mobiles Meßsystem möglich.

### 2.2.2. Charakterisierung durch laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS)

Zur LIBS-Technik und ihrer Anwendung an Aerosolen wurden in den letzten Jahren einige Berichte veröffentlicht<sup>[40-42]</sup>. Das Verfahren beruht auf mehreren Einzelprozessen. Wird ein Laserstrahl auf feste oder partikel förmige Materie fokussiert, so entsteht eine Aerosolwolke aus verdampftem Material. Wird ein hinsichtlich der Pulsennergie hochenergetischer Laserpuls ( $E > 100 \text{ mJ}$  pro Puls; Pulsdauer etwa 10 ns) verwendet, bildet diese Aerosolwolke ein Mikroplasma, das aus verdampften Atomen, Ionen, Elektronen und molekularen Fragmenten besteht. Alle Moleküle und Partikel innerhalb des Plasmas tragen zur Lichtemission bei und können daher qualitativ und quantitativ bestimmt werden. So wurden an Aerosolen, die Cadmium, Blei und Zink enthielten, Nachweisgrenzen von etwa 200  $\mu\text{g}$  Metall pro  $\text{m}^3$  erhalten.

### 2.2.3. Charakterisierung durch ICP-Atomemissions-Spektroskopie

Das Verfahren der induktiv-gekoppelten Atomemission wurde im Zusammenhang werkstoffwissenschaftlicher Probleme auf Aerosole aus Keramikpulver übertragen<sup>[43]</sup>. Generell scheint es im Keramikbereich, in dem es auf höchste Reinheit der Spurenelemente ankommt, noch größere Entwicklungsmöglichkeiten zu geben. Gerade die Erzeugung trockener Keramikpulver-Aerosole bietet Vorteile gegenüber den bisher benutzten nassen Aerosolen aus Aufschlämmungen<sup>[44]</sup>. Der Quencheffekt, der durch hohe Wasseranteil-

le im Plasma resultiert, entfällt bei trockenen Aerosolen. Broekart et al.<sup>[45]</sup> stellten eine gründliche Studie zu dieser Technik für die direkte Spurenelementanalyse in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikpulver-Aerosolen vor. Probleme sind im Bereich großer Teilchen ( $> 5 \mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) vorhanden, da dann nicht das gesamte Material verdampft werden kann.

#### 2.2.4. Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Ein äußerst interessantes Verfahren zur Charakterisierung suspendierter Materie ist die Raman-Spektroskopie. Das Phänomen der Raman-Streuung beruht auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen oder Atomen in allen Aggregatzuständen. Bei der Raman-Spektroskopie erfolgt keine Absorption oder Emission von Photonen, sondern eine Lichtstreuung wird innerhalb sehr kurzer Zeit (Größenordnung  $10^{-14} \text{ s}$ ) beobachtet. Dabei besteht einmal die Möglichkeit, daß die Energie des eingeschossenen Photons unverändert erhalten bleibt (Rayleigh-Streuung) oder aber eine Energieänderung (Raman-Streuung) erfolgt. Das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle induziert ein Dipolmoment proportional zur elektrischen Feldstärke. Falls Schwingungen angeregt werden, kommt es zu Änderungen der Molekülpolarisierbarkeit, eine Voraussetzung für die Aufnahme eines Raman-Spektrums. Ähnlich wie bei der Infrarot-Spektroskopie ist eine Identifizierung funktioneller Gruppen möglich.

Erste Raman-Spektren von Aerosolteilchen in einer elektrostatischen Schwebekammer stammen von Fung und Tang<sup>[46, 47]</sup>. Sie benutzen einen Argon-Ionen-Laser (488 nm) als Anregungslichtquelle und bilden das Streulicht mit einer Sammellinse auf den Eingangsschlitz eines Doppelmonochromators ab. Die Photonenzählung wird mit einem gekühlten Photomultiplier und entsprechender Zählelektronik vorgenommen. Angewandt wurde diese Technik auf Ammoniumsulfat-Teilchen im Mikrometer-Bereich, wobei eine exzellente Auflösung erzielt wurde. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist jedoch noch keine Applikation am frei fließenden Aerosol bekannt.

Bei Verwendung der resonanten Raman-Spektroskopie im UV-Bereich kann eine wesentliche Verstärkung der Intensität im Raman-Spektrum erwartet werden. Asher<sup>[48]</sup> wandte diese Technik auf deponierte PAHs an und erzielte eine beachtliche Selektivität und Sensitivität.

#### 2.2.5. Charakterisierung durch IR-Laser-Rückstreuung

Ein Laserstrahl, der durch eine Aerosolwolke geschickt wird, produziert sowohl Absorptions- als auch Streulichteffekte. Damit läßt sich ein Fernerkundungsverfahren zur chemischen und physikalischen Beschreibung eines Aerosols aufbauen, das DISC(differential scatter lidar system)-Verfahren. Wright et al.<sup>[49]</sup> und Mudd et al.<sup>[50]</sup> waren die ersten, die Schwefelsäure- bzw. Ammoniumsulfat-Aerosole damit bestimmten. In DISC werden charakteristische Unterschiede im rückgestreuten IR-Licht zur Quantifizierung und Identifizierung verwendet. Das Lidar-Antwortsignal für einen „Laserschuß“ läßt sich mit Gleichung (d) beschreiben<sup>[50]</sup>.

$$V(r) = \frac{KE_0\beta(r)T^2(r)}{r^2} \quad (d)$$

Dabei ist  $V(r)$  das unmittelbare Rückstreuesignal in der Entfernung  $r$ ,  $E_0$  ist die transmittierte Laserpulsenergie,  $\beta(r)$  ist der Rückstreuoeffizient in der Entfernung  $r$ ,  $T(r)$  ist die einfache Transmission der Luftmasse von  $r$  bis zum Empfänger und  $K$  eine Kalibrierkonstante. Die qualitative Information wird aus  $\beta$  erhalten.

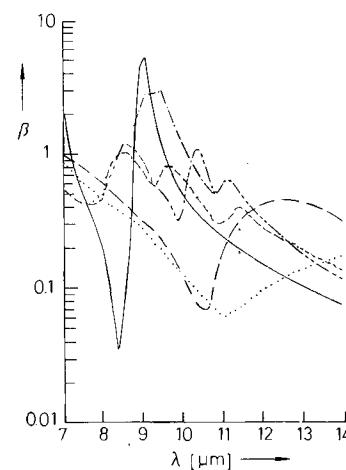


Abb. 9. Relative Rückstreuung einiger Umweltaerosole [50]: — Basalt, -·-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%), ---  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50%), —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ···  $\text{H}_2\text{O}$  und — Eis.  $\beta$  = Relativer Volumen-Rückstreuoeffizient,  $\lambda$  = Wellenlänge.

In Abbildung 9 ist die relative Rückstreuung von verschiedenen atmosphärischen Aerosolen als eine Funktion der eingestrahlten Wellenlänge dargestellt. Die erzielbare Nachweisgrenze liegt bestenfalls im unteren  $\text{mg m}^{-3}$ -Bereich.

### 3. Aerosolcharakterisierung durch Messung von Elektronen, Ionen oder ionisierten Partikeln

In der Analytischen Chemie gibt es mehrere Techniken, die Elektronen oder Ionen als Maß für die Menge an vorhandenem Analyt verwenden. Zu diesen Techniken zählen Röntgen-Photoelektronenspektristik (ESCA, UPS, XPS), Photoemissions-Spektristik und Massenspektrometrie.

#### 3.1. Charakterisierung aufgrund der kinetischen Energie der freigesetzten Elektronen

Das klassische Verfahren zur Bestimmung der kinetischen Energie freigesetzter Elektronen ist die Photoelektronenspektristik oder ESCA. Mit dieser Technik kann prinzipiell das gesamte Elementspektrum des Periodensystems mit Ausnahme von Wasserstoff identifiziert und quantitativ bestimmt werden. Durch die bestimmbare kinetische Energie der emittierten Photoelektronen und die Kenntnis der Energie der anregenden Strahlung läßt sich die Bindungsenergie  $E_b$  berechnen. Die detaillierte Messung der Bindungsenergie (chemical shift) führt zu Informationen über den Bindungszustand der verschiedenen Elemente.

Die Photoelektronen stammen bei der ESCA-Spektristik hauptsächlich aus den obersten Atom- oder Moleküllagen, etwa im Bereich von 5 nm (abhängig von  $E_b$ , Material und anregender Wellenlänge). Daher ist ESCA auch im Be-

reich der Aerosolanalytik ein sehr vielversprechendes Meßverfahren.

Eine wesentliche Schwierigkeit liegt darin, daß ESCA-Messungen an Aerosolproben üblicherweise off line durchgeführt werden<sup>[51–53]</sup>. Die Proben (z. B. eines aerosolerzeugenden Systems) müssen vom Umgebungsdruck möglichst rasch auf die Hochvakuumbedingungen (bis  $10^{-10}$  Torr) des Spektrometers gebracht werden, um so Kontaminationen, etwa durch das Pumpenöl, zu vermeiden. Andererseits ist auch aus vielen Untersuchungen bekannt, daß labile Substanzen wie organische Stoffe und flüchtige anorganische Materialien (z. B. Ammoniumsalze) nur Sekunden oder Minuten bei diesen Bedingungen „überleben“<sup>[54, 55]</sup>. Daher wäre eine on-line-Version eines ESCA-Spektrometers besonders wünschenswert, mit einer direkten Kopplung zwischen Aerosol und Hochvakuum.

**Goldmann**<sup>[56]</sup> war der erste, der ein derartiges Instrument baute. Wie aus der Schemazeichnung (Abb. 10) hervorgeht, bildet das Aerosol bei der Expansion im Vakuum einen Aerosolstrahl, ähnlich einem Molekularstrahl. Dieser Aero-

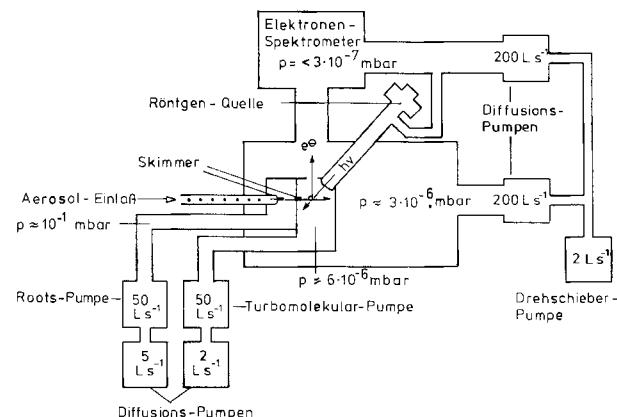


Abb. 10. Schematischer Aufbau eines on-line-Aerosol-ESCA-Geräts nach **Goldmann** [56].

solstrahl wird nun mit Röntgenlicht ( $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$  oder  $\text{Mg}_{\text{K}\alpha}$ ) bestrahlt. Dabei ist besonders der Partikeltransfer durch zwei Lochblenden kritisch. Transfereffizienzen sind bislang noch nicht bekannt. Das relativ aufwendige Pumpsystem besteht aus Roots- und Turbomolekular-Pumpen, die den Lufteinbruch kontinuierlich abpumpen.

Die Anwendung der Photoelektronen-Spektroskopie als quantitative Analysentechnik ist bei Aerosolen durch eine ausgesprochene Teilchengrößenabhängigkeit eingeschränkt<sup>[57]</sup>, in Abbildung 11 deutlich an einem deponierten Sulfat-Aerosol erkennbar. Nehmen wir die Gestalt der Teilchen als perfekt sphärisch an, so ist eine Abhängigkeit des ESCA-Signals proportional zum Quadrat des Partikelradius zu erwarten. Da wir jedoch im allgemeinen an einer Aussage bezüglich der Masse interessiert sind, ist die erwartete Relation proportional zu  $1/r$ . In Abbildung 11 ist die Fläche des S-2p-Orbital-Signals, normiert bezüglich Kohlenstoff (der Filtermatrix) und der Sulfatmasse, gegen die Partikelgröße aufgetragen und gibt die vorausgesagte  $1/r$ -Abhängigkeit sehr gut wieder. Deshalb ist mit Photoelektronen-Spektroskopie nur dann eine Massenbestimmung an Aerosolen möglich, wenn zusätzlich eine Partikelgrößenbestimmung der Teilchen vorgenommen wird, und unter der Annahme einer homogenen

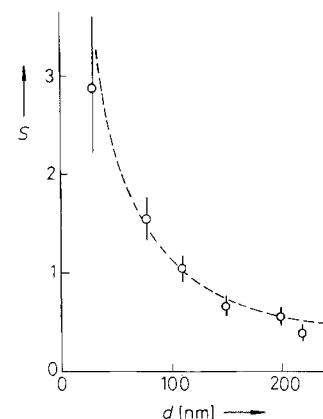


Abb. 11. ESCA-Signal  $S$  des S-2p-Orbitals (normiert bezüglich eines C-1s-Signals der Filtermatrix und bezüglich der deponierten Sulfatmasse) von monodispersem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Aerosol als Funktion des Partikeldurchmessers  $d$ . Gestrichelte Linie zeigt erwartete  $1/r$ -Abhängigkeit.

Partikelzusammensetzung eine Oberflächen-zu-Masse-Konversion erfolgt.

### 3.2. Charakterisierung durch Massenspektrometrie

**Davis**<sup>[58]</sup> berichtete erstmals von der Analyse luftgetragener Teilchen. Dabei wurde aus der Umgebungsluft ein Partikelstrahl auf die Ionenquelle fokussiert. Ähnlich wie bei der in Abschnitt 3.1 geschilderten Technik ist jedoch die Schaffung einer Aerosol-Vakuum-Grenzfläche mit erheblichen Übertragungsverlusten behaftet. **Stoffels**<sup>[59]</sup> konnte eine Lösung in einer detaillierten Studie präsentieren, bei der der Teilchenstrom über Kapillare, Skimmer und Kollimator direkt auf einem beheizten Rheniumband ionisiert wurde. Die Teilchen werden dabei durch Oberflächenionisation in geladene Bruchstücke fragmentiert, wobei der Transferprozeß natürlich stark partikelgrößenabhängig ist. Ein Problem ist auch bei dieser Technik die Notwendigkeit des ständigen Abpumpens, da rückdiffundierende Pumpenöle die Probe kontaminieren können.

Die zur Zeit beste Lösung ist eine Version nach **Sinha**<sup>[60]</sup>. Einzelteilchen gelangen dabei sequentiell in die Ionenquelle eines Mattauch-Herzog-Massenspektrometers, in dem sie vollständig verdampft und ionisiert werden. Die Massenfragmente werden räumlich entlang einer Fokusebene des Magnetsektors getrennt. Die Einzigartigkeit dieses Gerätes liegt am elektrooptischen Ionendetektor, der die simultane Detektion aller Ionen entlang der Fokusebene ermöglicht. Die Ionen treffen dabei auf die aktiven Flächen einer zweidimensional ausgerichteten Elektronen-Multiplier-Vorrichtung (Array) auf. Die Elektronen aus dem Array werden wiederum beschleunigt und treffen auf einem mit Leuchtmaterial beschichteten Ende einer Faseroptik auf, wodurch Lichtpulsstrukturen für die entsprechenden Ionenmassen erzeugt werden. Die Intensität der einzelnen Lichtpunkte ist proportional zur Gesamtzahl der Ionen einer bestimmten Masse. Die Position und Intensität der „Ionenabbildungen“ werden mit einem CCD-Array registriert. Das Nachweisvermögen dieses Massenspektrometers, geprüft an einem Aerosol aus Dibrombiphenyl (Teilchengrößen:  $1.8 \mu\text{m}$ ), liegt bei etwa  $10^{-13} \text{ g}$  mit einer einfachen relativen Standardabweichung von 10 bis 19%. Diese Resultate geben einen Hinweis

auf zukünftige, noch zu erwartende Entwicklungen im Bereich der Massenspektrometrie.

### 3.3. Charakterisierung aufgrund der Photoemission der Teilchen

Das Prinzip der Aerosol-Photoemission (APE) ist die Detektion positiv geladener Aerosolpartikel<sup>[61–63]</sup>. Im Gegensatz zur Photoelektronen-Spektroskopie, bei der ja die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen das eigentliche Meßsignal ist, werden bei der APE die bei Umgebungsdruck noch relativ leicht (mittels eines Aerosolelektrometers) zu messenden positiven Teilchen als Maß für das an den Teilchenoberflächen angelagerte photoemittierende Material benutzt [Gl. (e)]. Dabei ist  $N^{\oplus}$  die Anzahl positiv gelade-

$$dN^{\oplus}/dt = f \left\{ \frac{\pi}{2} d^2 F, Y(hv), \varphi_{UV}, N \right\} \quad (e)$$

ner Teilchen,  $N$  die Gesamtanzahl aller photoemittierender Teilchen,  $F$  der Bedeckungsgrad mit photoemittierendem Material,  $t$  die Zeit,  $d^2$  der beleuchtete Partikelquerschnitt,  $Y(hv)$  die photoelektrische Quantenausbeute bei der Photonenenergie  $hv$  (abhängig von Material und angewandter Lichtwellenlänge) und  $\varphi_{UV}$  der Photonenfluß.

*Nießner et al.*<sup>[64]</sup> zeigten, daß  $N^{\oplus}$  direkt proportional zur gesamten photoelektrisch aktiven Oberfläche ist, die sich aus den einzelnen Partikeloberflächen und deren Häufigkeit in einem polydispersen Aerosol zusammensetzt [Gl. (f)].

$$N^{\oplus} \sim S_{\text{Total}} \left\{ \frac{\pi}{2} d_i^2, N_i \right\} \quad (f)$$

$S_{\text{Total}}$  ist dabei die gesamte photoelektrisch aktive Oberfläche aller Teilchen,  $d_i$  der Partikeldurchmesser der Komponente  $i$  und  $N_i$  die Anzahl der Teilchen mit dem Durchmesser  $d_i$ .

In einer Mischung unterschiedlich photoelektrisch aktiver Stoffe können einzelne Komponenten bestimmt werden, wenn die für einzelne Stoffe charakteristische Quantenausbeute durch Eichversuche bekannt ist<sup>[64]</sup>. Analog zur Photoelektronen-Spektroskopie ist die Höhe des Signal proportional zur Teilchenoberfläche, so daß bei einer Massenbestimmung ebenfalls eine  $1/r$ -Abhängigkeit der Signalhöhe zur Aerosolmasse besteht.

Photoemittierende Materialien sind neben Metallstäben einige Schwermetalloxid-Aerosole sowie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Anwendungsbereiche sind gegenwärtig die Dieselabgaskontrolle<sup>[65]</sup>, die Sondermüllverbrennungskontrolle<sup>[66]</sup>, die Zigarettenrauch-Analyse<sup>[67, 68]</sup> und die Arbeitsplatzüberwachung<sup>[64]</sup>.

Exemplarisch sind die Signale der Aerosol-Photoemission bei einer Beleuchtungswellenlänge von 185 nm als Funktion des PAH-Gehaltes im Rauch sechs verschiedener Zigarettenarten in Abbildung 12 dargestellt. Ein guter linearer Zusammenhang besteht zwischen dem Photoemissionssignal und den mittels HPLC-Analyse ermittelten PAH-Mengen im Aerosol. Daraus kann geschlossen werden, daß das PAH-Profil im Zigarettenrauch lediglich in der Konzentration variiert, aber nicht in den Verhältnissen der PAHs zueinander. Die Nachweisgrenze der Photoemissionstechnik ist generell im unteren Nanogramm-pro-m<sup>3</sup>-Bereich<sup>[69, 70]</sup>. Die Reproduzierbarkeit einer solchen Bestimmungsmethode wird aus-

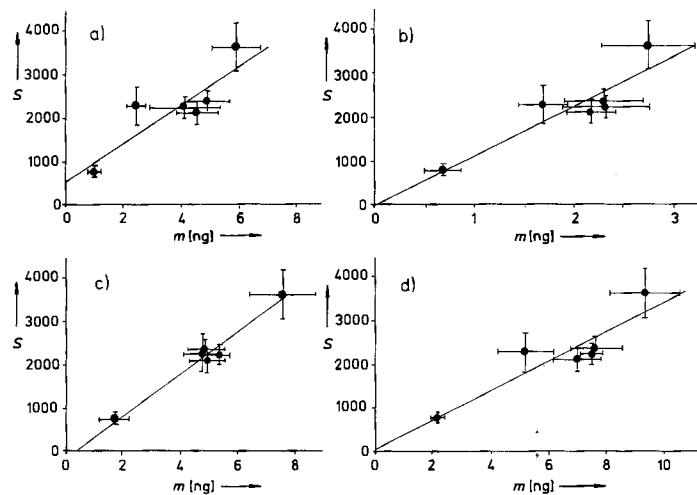


Abb. 12. Korrelation des photoelektrischen Signals  $S$  gegen den naßchemisch ermittelten Gehalt  $m$  pro Zigarette an a) Benzo[a]pyren, b) Dibenz[a,h]anthracen, c) Benzo[b]fluoren und d) Benzo[b]fluoranthren. Eingezeichnet sind die Mittelwerte mit einfacher Standardabweichung von sechs verschiedenen Zigarettentypen (jeweils  $n = 5$ ).

schließlich von den Elektronikkomponenten und der Stabilität der UV-Lampe bestimmt.

### 4. Aerosolcharakterisierung durch Messung physikalischer Aerosoleigenschaften

#### 4.1. Charakterisierung aufgrund hygrokopischer Eigenschaften

Mehrere Techniken zur Aerosolcharakterisierung beruhen auf der Beobachtung der Partikelgröße nach Einwirkung von Feuchtigkeit oder Wärme. Ein gutes Beispiel dafür ist ein Schwefelsäure-Aerosoldetektor nach *Liu et al.*<sup>[71]</sup>. Dieses Verfahren wird auch als Aerosolmobilitäts-Chromatograph bezeichnet, da es auf einer kontinuierlichen Selektion elektrisch unterschiedlich mobiler Teilchen beruht. Dabei läßt man  $H_2SO_4$ -Tröpfchen nach Mischen mit definiert befeuchteter Luft quellen. In Verbindung mit einem differentiell arbeitenden elektrostatischen Klassifizierer (DMA) sind äußerst präzise Messungen der Teilchendurchmesser möglich.

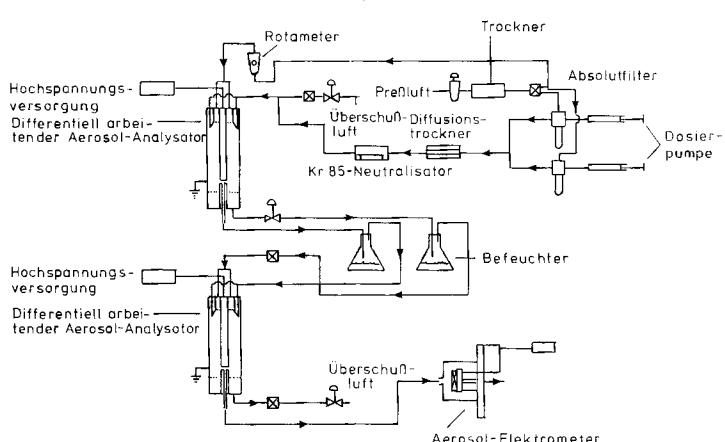


Abb. 13. Aufbau des kontinuierlich arbeitenden Aerosol-Mobilitäts-Chromatographen [71].

Den instrumentellen Aufbau einer derartigen Meßeinrichtung zeigt schematisch Abbildung 13. Zunächst wird das zu analysierende Aerosol durch einen Krypton-85-Neutralisator geleitet, in dem die Teilchen gemäß einer Boltzmann-Verteilung elektrisch aufgeladen werden. Die geladenen Teilchen werden nun in den ersten DMA geleitet. Dort werden Partikel bestimmter Polarität und elektrischer Mobilität kontinuierlich entnommen, definiert befeuchtet und in einen zweiten, identisch gebauten und betriebenen DMA eingespeist. Hat sich durch die Wasseraufnahme und Quellung der Partikeldurchmesser und somit auch die elektrische Mobilität verändert, wird die gequollene Aerosolfraktion bei einer anderen Kollektorspannung das Gerät (als Bandpaß) passieren. Aus der Spannungsdifferenz lässt sich exakt der neue Teilchendurchmesser bestimmen (Abb. 14). Bei 53 % relativ-

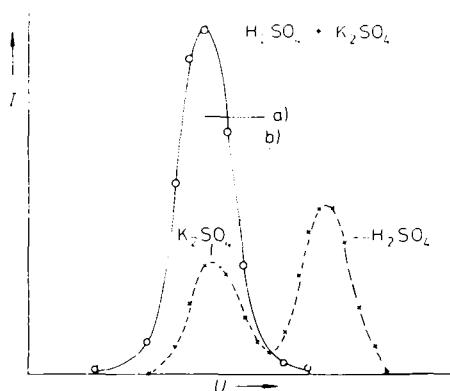


Abb. 14. Strom-Spannungsverlauf bei einer Aerosol-Mobilitäts-Chromatographie am Beispiel befeuchteter und trockener  $H_2SO_4/K_2SO_4$ -Aerosolmischungen [71].  $I$  = Elektrometerstrom,  $U$  = Spannung an der Zentralelektrode [relative Einheiten]. a) ohne Befeuchtung: relative Feuchtigkeit 8.4%, b) mit Befeuchtung: relative Feuchtigkeit 53%.

ver Feuchtigkeit werden nur Schwefelsäuretröpfchen, nicht aber Chloride, Sulfate etc. zur Quellung gebracht. Als online-Teilchendetektor nach den Klassifiziereinrichtungen werden Aerosolelektrometer oder Kondensationskernzählern verwendet. Die Nachweisgrenze dieser Technik liegt bei etwa 10 ng  $H_2SO_4$  pro  $m^3$  mit dem Aerosolelektrometer bzw. bei 1 ng  $H_2SO_4$  pro  $m^3$  bei Verwendung eines Kondensationskernzählers als Detektor.

Dasselbe Arbeitsprinzip, aber mit einem Nephelometer als Detektor für Teilchengrößenänderungen, wurde von *Charlson et al.*<sup>[72]</sup> publiziert, wobei die Auflösung aber wesentlich geringer im Vergleich zum DMA ist und somit die Nachweisgrenze nur im  $\mu\text{g}$ -Bereich liegt.

#### 4.2. Charakterisierung durch Beobachtung der Teilchengröße nach IR-Absorption

Ein optothermisches Verfahren, bei dem Submikrometer-Teilchen mit moduliertem  $\text{CO}_2$ -Laserlicht bestrahlt werden, wird mit der Beobachtung der teilchengrößeabhängigen Mie-Streuung verknüpft<sup>[73-78]</sup>. Unter gewissen Voraussetzungen ist die beobachtete Lichtstreuamplitude (bei Verwendung modulierten IR-Lichtes) proportional zur IR-Photonenabsorption. So ist mit einem durchstimmbaren IR-Laser die Aufnahme optothermisch erzeugter Absorptionsspektren möglich.

Dieses Prinzip ist in Abbildung 15 verdeutlicht. Eine gechoppte IR-Quelle beleuchtet die Aerosolteilchen. Bei Lichtabsorption ändert sich bei flüssigen Aerosolen der Teilchenradius im Modulationsrhythmus. Photonen eines zweiten Lasers (im sichtbaren Bereich) werden kontinuierlich an den Aerosolteilchen elastisch gestreut. Die resultierende Mie-

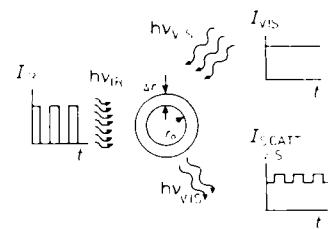


Abb. 15. Prinzip der optothermischen Absorptions-Spektroskopie nach *Campllo et al.* [73].

Streuung enthält somit eine von der Modulationsfrequenz und auch eine vom Absorptionsquerschnitt der Teilchen abhängige Komponente. Erste Anwendungen wurden an fliegenden Ammoniumsulfat-Aerosolen durchgeführt (IR-Absorptionsbande bei  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.3. Charakterisierung aufgrund der Kondensationseigenschaften monodisperser Teilchen

Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften ultrafeiner Teilchen kann deren Fähigkeit als Kondensationskeimbildner herangezogen werden<sup>[28, 79]</sup>. Monodisperse Teilchen mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung können durch die Beobachtung des Startpunktes für die Kondensation von Wasser charakterisiert werden. Die dazu benötigten, monodispersen Teilchen werden mit einem elektrostatischen Klassifizierer selektiert. Das Tröpfchenwachstum wird dann mit einem Vielstufen-Kondensationskernzähler registriert (Abb. 16). Besonders gut können hydrophobe organische Deckschichten auf hygrokopischen Kernen mit dieser Methode untersucht werden.

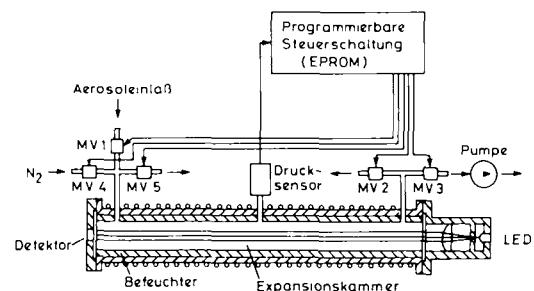


Abb. 16. Aufbau eines Vielstufen-Kondensationskernzählers zur Erkennung der Kondensationseigenschaften eines monodispersen Aerosols [79]. MV = Magnetventil, LED = punktförmige Lichtquelle.

Beispielhafte Resultate, die durch Anwendung verschiedenster Wasserdampfsättigungen auf monodisperse Aerosole erhalten wurden (Abb. 17), zeigen deutlich die Auswirkungen weniger Monolagen hydrophoben Materials auf Schwefelsäuretröpfchen in einem Kondensationsprozess. Die molekulare Zusammensetzung des Deckschichtmate-

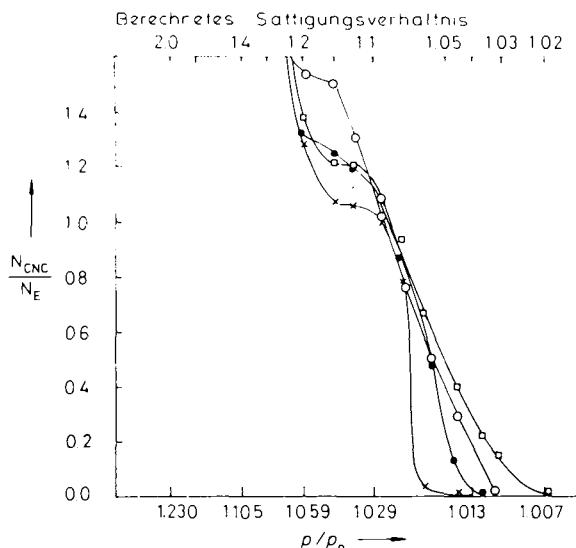


Abb. 17. Kondensationsspektren unterschiedlich beschichteter, monodisperser  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole gleichen Gesamtdurchmessers.  $d_p = 20 \text{ nm}$ ,  $p_0 = 760 \text{ Torr}$ ,  $\square \text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $r = 10 \text{ nm}$ ,  $\circ 1\text{-}(\text{Hydroxymethyl})\text{adamantan}$ ,  $\bullet n\text{-Hexadecan}$ ,  $\times 1\text{-Hexadecanol}$  ( $r_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta r = 5 \text{ nm}$ ).  $N_{\text{CNC}}/N_E$  = Relativer Tröpfchenbildungsparameter.

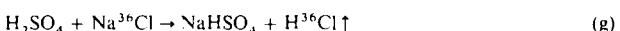
rials bewirkt offenbar in einigen Fällen eine noch unvollständige Abschirmung des Kondensationskernes. So ist ein mit 1-Hexadecanol beschichtetes Teilchen offenbar nur schwer benetzbar, dagegen ein mit 1-(Hydroxymethyl)adamantan beschichtetes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen bereits bei geringen Übersättigungen aktivierbar.

## 5. Aerosolcharakterisierung aufgrund chemischer Eigenschaften

Mittlerweile stehen viele Nachweisreaktionen zur Verfügung, die Aerosole auf chemischem Weg charakterisieren. Generelle Voraussetzung für eine geeignete Identifizierungsreaktion ist eine gut definierte, reproduzierbar ablaufende Reaktion, die zu einem leicht beobachtbaren und quantifizierbaren „Signal“ führt.

### 5.1. Charakterisierung mit einer selektiven, stöchiometrisch ablaufenden Reaktion und Analyse der Produkte

Ein gutes Beispiel für eine in-situ- und on-line-Technik ist die Bestimmung von Aerosolschwefelsäure durch eine Diffusionsabscheider-Technik unter Verwendung von radioaktiv markiertem  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ <sup>[80]</sup>. Ein mit  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  beschichtetes, auf  $140^\circ\text{C}$  geheiztes Glasrohr wird sowohl zur Probenahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als auch als Analysensystem verwendet [Gl. (g)].



Das stöchiometrisch gebildete  $\text{H}^{36}\text{Cl}$  kann leicht auf einem alkalisch imprägnierten Filter oder in einer Absorberlösung gebunden werden und mit radiometrischen Techniken quantifiziert werden.

Ein automatisiert arbeitendes System für eine quasikontinuierliche Bestimmung von Schwefelsäure und Ammonium-

sulfat im atmosphärischen Aerosol ist in Abbildung 18 dargestellt<sup>[81]</sup>. Umgebungsluft wird dabei ohne Teilchenverlust mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - und Aktivkohle-Diffusionstrennrohren von anorganischen und organischen gasförmigen Schwefelverbindungen befreit. Anschließend gelangt das zu analysierende Aerosol in ein auf  $120^\circ\text{C}$  bzw.  $220^\circ\text{C}$  beheiztes Cu/CuO-Trennrohrsystem. Bei  $120^\circ\text{C}$  verdampft ausschließlich Schwefelsäure, erst bei  $220^\circ\text{C}$  werden die Ammoniumsulfate fragmentiert. Die Fragmente (molekulare  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) diffundieren zur Senke an der Rohrwand und werden irreversibel gebunden. Thermostabile Aerosole passieren die gesamte Diffusionsrohr-Strecke ohne Verluste. Nach einer Sammelzeit wird das System über rechnergesteuerte Magnetventile mit Reinstgas durchströmt. Nach einem kurzen Heizimpuls, der die Desorption und Konversion der sorbierten Säure auf Cu/CuO zu  $\text{SO}_2$  bewirkt, wird dieser definierte und reproduzierbare  $\text{SO}_2$ -Stoß in einem flammenphotometrischen Detektor on line registriert. Auf diese Weise wird jedes Sammelfluss einzeln analysiert. Während der Untersuchung wird mit einem parallel betriebenen Sammelsystem erneut eine Probe genommen. Die Erfassungsgrenze liegt bei  $0.1 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4$  pro  $\text{m}^3$  und einer Sammelzeit von 5 Minuten.

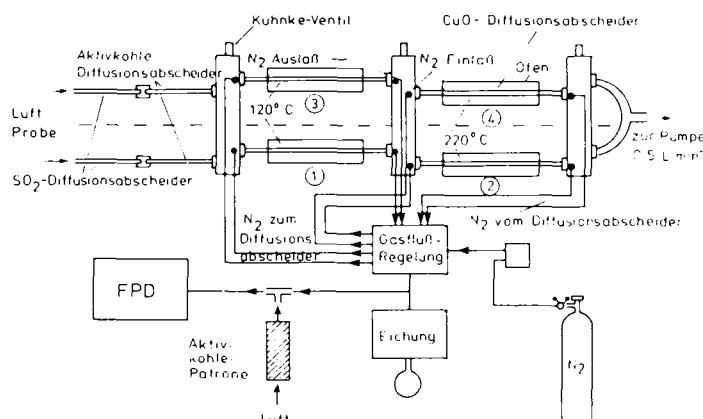


Abb. 18. Aufbau eines Mikroprozessor-kontrollierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ammoniumsulfat-Aerosolanalysators. FPD = Flammenphotometrischer Detektor.

Eine ähnliche Meßeinrichtung wurde für die Bestimmung von Salpetersäure- und Ammoniumnitrat-Aerosol entwickelt<sup>[82]</sup>. Hierbei führt die Thermolyse zu NO, das nachweisstark über eine Chemilumineszenzreaktion mit Ozon bestimmt wird.

## 5.2. Charakterisierung aufgrund der Chemilumineszenz

Stauff et al. und Stärk et al.<sup>[83–86]</sup> waren die ersten, die die Beobachtung der Chemilumineszenz von Aerosolemissionen bei Verbrennungsvorgängen zur Aerosolcharakterisierung nutzten. Diese vielversprechende Charakterisierungsmethode kann durch die Nutzung von CCD-Arrays zur gleichzeitigen Beobachtung mehrerer Lumineszenzvorgänge in einem größeren Wellenbereich weiteren Auftrieb bekommen.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Überblick zeigt, daß viele klassische optische Techniken auch für Aerosolsysteme verwendet werden können.

Die vorgestellten Verfahren sind entweder typische oberflächensensitive Techniken wie ESCA oder Photoemission oder massenproportionale Verfahren wie LIF, LIBS und Aerosol-Massenspektrometrie.

In den nächsten Jahren wird die Entwicklung chemometrischer Verfahren mit breitbandig anzeigenenden Meßtechniken dringend notwendig sein. Ebenso notwendig ist auch die Miniaturisierung bestehender Meßaufbauten. Hier dürften integrierte optische Schaltungen, kombiniert mit frequenzverdoppelten Laserdioden als UV-Lichtquellen und CCD-Arrays als Empfangsoptik, eine große Zukunft haben.

Aerosole als gezielt aufbereitete Stoffe mit hoher spezifischer Oberfläche, möglichst enger Teilchengrößeverteilung und kontinuierlicher Kontrolle in ihrem Entstehungsprozeß dürften sich in Zukunft in weiteren Technologien ihren festen Platz erobern.

*Ich möchte ausdrücklich all denjenigen danken, die in mir die Freude an Analytischer Chemie feindisperser Systeme geweckt, gefördert und erhalten haben.*

Eingegangen am 28. Februar 1990 [A 814]

- [1] S. Prochazka, C. Greskovich, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57 (1978) 579 - 586.
- [2] W. Cannon, S. Danforth, J. Flint, J. Haggerty, R. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 324 - 330.
- [3] W. Cannon, S. Danforth, J. Haggerty, R. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 330 - 335.
- [4] M. Khvorov, Y. Khimchenko, A. Chirkov, A. Dudchenko, *Kolloidn. Z.* 48 (1986) 597 - 600.
- [5] F. Mayville, R. Partch, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 120 (1987) 135 - 139.
- [6] J. Wu, H. Nguyen, R. Flagan, *Langmuir* 3 (1987) 266 - 271.
- [7] A. Garg, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 126 (1988) 243 - 250.
- [8] S. Harris (Hrsg.): *The Technology of Powder Coatings*, Portcullis Press, London 1976.
- [9] S. Pratsinis, P. Biswas in *Aerosols: Formation and Reactivity* (2nd Int. Aerosol Conf., Berlin 1986), Pergamon, Oxford 1986, S. 931 - 934.
- [10] P. Guiot, P. Couvreur (Hrsg.): *Polymeric Nanoparticles and Microspheres*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1986.
- [11] M. Gutcho (Hrsg.): *Capsule Technology and Microencapsulation*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, USA 1972.
- [12] H. Krauss, H. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1970) 258 - 270.
- [13] J. Otterstedt, H. Carlö, A. Askengren, P. Ahlquist, PCT-Anmeldung WO 85/03239 Klasse B 01 J 35.00, 1985.
- [14] W. Seifert, DE-A 27 42182, Klasse B 01 J 17.24, 1977.
- [15] T. Kodas, A. Datye, V. Lee, E. Engler, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 2149 - 2151.
- [16] T. Kodas, E. Engler, V. Lee, R. Jacowitz, T. Baum, K. Roche, S. Parkin, W. Young, S. Hughe, J. Kleder, W. Auser, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1622 - 1624.
- [17] T. Kodas, E. Engler, V. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 1923 - 1925.
- [18] P. Ravindranathan, G. Mahesh, K. Patil, *J. Solid State Chem.* 66 (1987) 20 - 25.
- [19] J. Adcock, K. Horita, E. Renk, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6937 - 6947.
- [20] J. Adcock, W. Evans, L. Heller-Großman, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4053 - 4957.
- [21] F. Young, S. Stephanakis, D. Mosher, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3642 - 3650.
- [22] J. Blauer, S. Munjee, K. Truesdell, E. Curtis, J. Sullivan, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 2508 - 2517.
- [23] U. Krone, W. Kühn, B. Georgi, A. Hütermann, *Proc. Int. Pyrotech. Seminar*, 9th 1984.
- [24] W. Holländer, *VDI-Ber.* 429 (1982) 35 - 57.
- [25] K. Leschonski, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 88 (1984) 1112-1123.
- [26] D. Pui, B. Liu, *Phys. Scr.* 37 (1988) 252 - 269.
- [27] B. Däumer, R. Nießner, D. Klockow in W. Asman, H. Diederich (Hrsg.): *Ammonia and Acidification*, EURASAP, Bilthoven, Niederlande 1987, S. 86 - 96.
- [28] R. Nießner, B. Däumer, D. Klockow in P. Wagner, G. Vali (Hrsg.): *Atmospheric Aerosols and Nucleation*, Springer, Berlin 1988, S. 538 - 541.
- [29] P. Hess, *Top. Curr. Chem.* 111 (1983) 1 - 32.
- [30] C. Patel, A. Tam, *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 517 - 550.
- [31] R. Röhl, Z. Childen, M. Palmer, *Appl. Spectrosc.* 39 (1985) 668 - 672.
- [32] K. Adams, *Appl. Opt.* 27 (1988) 4052 - 4056.
- [33] K. Adams, C. Davis, S. Japar, W. Pierson, *Atmos. Environ.* 23 (1989) 693 - 700.
- [34] K. Fung, J. Gaffney, *J. Chromatogr.* 363 (1986) 207 - 215.
- [35] A. Eckbreth, P. Bonczyk, J. Verdieck, *Prog. Energy Combust. Sci.* 5 (1979) 253 - 322.
- [36] D. Aeschliman, R. Setchell, *Appl. Spectrosc.* 29 (1975) 426-429.
- [37] N. Omenetto in P. Camagni, S. Sandroni (Hrsg.): *Optical Remote Sensing of Air Pollution*, Elsevier, Amsterdam 1983, S. 329 - 350.
- [38] I. Allegrini, N. Omenetto, *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 349 - 350.
- [39] R. Nießner, W. Robers, A. Krupp, *Proc. SPIE 1989 Boston Symp. OE'Fibers 1989*, 1172 (1990) 145 - 156.
- [40] A. Biswas, H. Latifi, P. Shah, L. Radziemski, R. Armstrong, *Opt. Lett.* 12 (1987) 313-315.
- [41] M. Essien, L. Radziemski, J. Sneddon, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 985-988.
- [42] M. Pötschke, H.-P. Sattler, K. Hohla, T. Loree, DE-A 371 8672 A1 (1988).
- [43] B. Raeymakers, T. Graule, J. Broekart, F. Adams, P. Tschoepel, *Spectrochim. Acta Part B* 43 (1988) 923 - 940.
- [44] L. Ebdon, J. Wilkinson, *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 39 - 44.
- [45] J. Broekart, F. Leis, B. Raeymakers, G. Zaray, *Spectrochim. Acta Part B* 43 (1988) 339 - 353.
- [46] K. Fung, I. Tang, *Chem. Phys. Lett.* 147 (1988) 509 - 513.
- [47] K. Fung, I. Tang, *Appl. Opt.* 27 (1988) 206 - 208.
- [48] S. Asher, *Anal. Chem.* 56 (1984) 720 - 724.
- [49] M. Wright, J. Pollack, D. Colburn, *NBS Spec. Publ. (US)* 464 (1977) 301 - 303.
- [50] H. Mudd, C. Kruger, E. Murray, *Appl. Opt.* 21 (1982) 1146 - 1154.
- [51] R. Schiögl, G. Indlekofer, P. Oelhafen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 312 - 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 309 - 319.
- [52] R. Tandon, R. Payling, B. Chenhall, P. Crisp, J. Ellis, R. Baker, *Appl. Surf. Sci.* 20 (1985) 527 - 537.
- [53] J. Campbell, R. Smith, L. Davis, K. Smith, *Sci. Total Environ.* 12 (1979) 75 - 85.
- [54] D. Natusch, E. Denoyer, T. Keyser, S. Kirton, D. Taylor, M. Zeller, *AIChE Symp. Ser.* 201 (1980) 127 - 133.
- [55] B. Barbaray, J.-P. Contour, G. Mouvier, *Environ. Sci. Technol.* 12 (1978) 1294 - 1296.
- [56] A. Goldmann in *Stoff- und Energietransport in Aerosolen. Arbeits- und Ergebnisberichte des SFB 209, 1986 - 1988*, Universität Duisburg 1988, S. 197 - 207.
- [57] F. Müller, K. Kleinherbers, A. Goldmann, R. Nießner, *Aerosol Sci. Technol.* 7 (1987) 109 - 111.
- [58] W. Davis, *Environ. Sci. Technol.* 10 (1973) 278.
- [59] J. Stoffels, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 40 (1981) 217 - 222, 223 - 234.
- [60] M. Sinha in *Aerosols: Formation and Reactivity* (2nd Int. Aerosol Conf., Berlin 1986) Pergamon, Oxford 1986, S. 875 - 878.
- [61] H. Burtscher, L. Scherrer, H. Siegmann, A. Schmidt-Ott, B. Federer, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 3787 - 3791.
- [62] R. Nießner, *J. Aerosol Sci.* 17 (1986) 705 - 714.
- [63] R. Nießner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 329 (1987) 406 - 409.
- [64] R. Nießner, B. Hemmerich, U. Panne, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 35 (1989) 728 - 737.
- [65] N. Pelz, M. Bäcker, Daimler-Benz AG (1990) persönliche Mitteilung.
- [66] A. Zajc, E. Uhlig, H. Hackfort, R. Nießner, *J. Aerosol Sci.* 20 (1989) 1465 - 1468.
- [67] R. Nießner, G. Walendzik, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 333 (1989) 129 - 133.
- [68] R. Nießner, F. Lutz, *Polycyclic Aromatic Compounds*, im Druck.
- [69] R. Nießner, W. Robers, P. Wilbring, *Anal. Chem.* 61 (1989) 320 - 325.
- [70] R. Nießner, P. Wilbring, *Anal. Chem.* 61 (1989) 708 - 714.
- [71] B. Liu, D. Pui, K. Whithy, D. Kittelson, Y. Kousaka, R. McKenzie, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 99 - 104.
- [72] R. Charlson, A. Vanderpol, D. Covert, A. Waggoner, N. Ahlquist, *Atmos. Environ.* 8 (1974) 1257 - 1267.
- [73] A. Campillo, C. Dodge, H.-B. Lin, *Appl. Opt.* 20 (1981) 3100 - 3103.
- [74] A. Campillo, S. Petuchowski, S. Davis, H.-B. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 327 - 329.
- [75] S. Arnold, *Aerosol Sci. Technol.* 2 (1983) 194.
- [76] H.-B. Lin, A. Campillo, *Appl. Opt.* 24 (1985) 422 - 433.
- [77] D. Fluckiger, H.-B. Lin, W. Marlow, *Appl. Opt.* 24 (1985) 1668 - 1681.
- [78] S. Arnold, E. Murphy, G. Sageev, *Appl. Opt.* 24 (1985) 1048 - 1053.
- [79] R. Nießner, B. Däumer, D. Klockow, *Aerosol Sci. Technol.* 12 (1990) 953 - 963.
- [80] R. Nießner, D. Klockow, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 8 (1980) 163 - 175.
- [81] J. Slanina, C. Schoonebeek, D. Klockow, R. Nießner, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1955 - 1960.
- [82] D. Klockow, R. Nießner, M. Malejczyk, H. Kiendl, B. vom Berg, M. Keulen, A. Wayers-Ypelaan, J. Slanina, *Atmos. Environ.* 23 (1989) 1131 - 1138.
- [83] J. Stauff, H. Fuhr, *Angew. Chem.* 87 (1975) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 105.
- [84] J. Stauff, H. Fuhr, *Staub Reinhalt. Luft* 35 (1975) 372 - 373.
- [85] G. Stärk, D. Überschär, J. Stauff, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 39 (1986) 78 - 81.
- [86] J. Stauff, G. Stärk, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 113 - 121.