

Charakterisierung von Nanopartikeln aus Verbrennungsprozessen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik
und Geodäsie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Marcus Thierley

aus Salzburg / Österreich

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Jochen Fricke

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 2007

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis	4
1.1. Abkürzungen	4
1.2. Variablen und Konstanten	5
2. Zusammenfassung	7
2.1. Deutsch	7
2.2. Englisch	8
3. Einführung	10
4. Experimenteller Aufbau	15
4.1. Unterdruckbrenner mit Strömungsreaktor und Massenspektrometer . . .	15
4.1.1. Übersicht	15
4.1.2. Eichung der Gasflußmeßregler	21
4.1.3. Herstellung flüssiger Proben	23
4.2. Infrarotspektroskopie	24
4.3. Kohlenstoffanalyse	28
4.4. Größenausschlußchromatographie	29
4.5. Toxizitätsanalyse	33
5. Ergebnisse	36
5.1. Modellierung der Unterdruckflamme	36
5.2. Flüssige Proben	38
5.2.1. TOC und Partikelkonzentration	38
5.2.2. Gelöstes Gas in flüssigen Proben	40
5.2.3. Größenausschlußchromatographie	42
5.2.4. Toxizität	43
5.3. Massenspektrometrische Fragmentation	49
5.4. Partikelverteilung und ihre Einflußgrößen	53
5.4.1. C/O-Verhältnis und Brennerhöhe	53
5.4.2. Brennergröße	55

5.5. Experimente im Strömungsreaktor	57
5.5.1. Einfluß der Anfangsverteilung	58
5.5.2. Einfluß der Temperatur	60
5.6. Koagulation von Nanopartikeln	63
5.7. Fehlerbetrachtung	69
6. Diskussion der Ergebnisse	72
6.1. Toxizität	72
6.2. Koagulation von Nanopartikeln	75
6.3. Potentielle Komponenten der Nanopartikelbildung	77
6.4. Ruß aus Nanopartikeln?	83
A. Ionenextraktion	88
B. Literaturverzeichnis	92
C. Danksagung	97

1. Abkürzungsverzeichnis

1.1. Abkürzungen

A ^T O ^F -M ^S	<u>A</u> erosol <u>t</u> ime <u>o</u> f <u>f</u> light <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometer
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	Ethylen
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
DCM	Dichlormethan
DNA	Desoxyribonucleinsäure (<u>d</u> eoxyribo <u>n</u> ucleic <u>a</u> cid)
DTGS	Thermischer Detektortyp aus <u>d</u> euteriertem <u>T</u> riglycin <u>s</u> ulfat, welches mit Alanin (<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₇ <i>N</i> <i>O</i> ₂) dotiert ist
FTIR	<u>F</u> ourier <u>t</u> ransformations <u>I</u> nfrar <u>o</u> tspektrometer
GC	<u>G</u> as <u>C</u> hromatographie
GFP	<u>G</u> rün <u>F</u> luoreszenz <u>P</u> rotein
HAB	Abstand zwischen Brenneroberfläche und Düse (<u>H</u> eigh <u>A</u> bove <u>B</u> urner)
HPLC	<u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography
IC	Inorganische Kohlenstoffkonzentration (<u>I</u> norganic <u>C</u> arbon)
LD ₅₀	<u>L</u> etale <u>D</u> osis, bei der 50 % der Versuchstiere bei einmaliger Gabe der Substanz sterben
MCP	Vielkanalplatte (<u>M</u> icro <u>C</u> hannel <u>P</u> late)
<i>N</i> ₂	Stickstoff
NMP	N-methyl-2-pyrrolidinone
<i>NO</i> _{<i>x</i>}	Stickoxide
NP	<u>N</u> anopartikel
<i>O</i> ₂	Sauerstoff
<i>O</i> ₃	Ozon
Oxo-PAK	Ein PAK, der ein oder mehrere Sauerstoffatome beinhaltet
PAK	<u>P</u> olyzyklischer <u>a</u> romatischer <u>K</u> ohlenwasserstoff
PM ₁₀	Feinstaub mit einer Größe kleiner 10 μm (<u>p</u> articulate <u>m</u> atter)
PM _{0,1}	Feinstaub mit einer Größe kleiner 0,1 μm

SEC	Größenausschlußchromatographie (<u>S</u> ize <u>E</u> xclusion <u>C</u> hromatography)
SMPS	<u>S</u> canning <u>M</u> obility <u>P</u> article <u>S</u> izer
SO ₂	Schwefeldioxid
TC	Totale Kohlenstoffkonzentration (<u>T</u> otal <u>C</u> arbon)
TOC	Totale organische Kohlenstoffkonzentration (<u>T</u> otal <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon)
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer (<u>T</u> ime <u>o</u> f <u>f</u> light <u>m</u> assspectrometer)
u	Atomare Masseneinheit (<u>u</u> nified atomic mass unit)

1.2. Variablen und Konstanten

A_i	Variable Übertragungsfunktion
Abs	Absorption
c_D	Korrekturterm für die Diffusion
c_P	Korrekturterm für den Druck
c_p	Wärmekapazität bei const. Druck
c_V	Wärmekapazität bei const. Volumen
D	Diffusionskoeffizient
d	Düsendurchmesser
d_1	Abstand Ablenk- zur Extraktionsplatte
d_2	Abstand Extraktions- zur Beschleunigungsplatte
E	Energie
F	Integralfläche
Flu	Fluoreszenz
f_i	Verdünnungsfaktor
λ	Mittlere freie Weglänge
H	Enthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
i	Schwingungsquantenzahl
I	Trägheitsmoment
J	Rotationsquantenzahl
K	Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung
k	Kraftkonstante
k_c	Koagulationskoeffizient
k_B	Bolzmannkonstante
l	Reaktorlänge
l_d	Driftstrecke (Wiley-McLaren-Kriterium)
Lux	Lumineszenz

M	Stoffmasse
m	Masse
μ	Reduzierte Masse
N	Partikelzahl
N_A	Avogadrokonstante
n	Molenbruch
ν	Frequenz
p	Druck
q	Elementarladung
R	Auflösung des Massenspektrometers
r	Radius
T	Temperatur
t	Zeit
t_R	Residenzzeit im Reaktor
U	Innere Energie
U_1	Spannung zwischen Ablenk- und Extraktionsplatte
U_2	Spannung zwischen Extraktions- und Beschleunigungsplatte
V	Volumen
\dot{V}	Volumendurchsatz
v	Geschwindigkeit
v_s	Lokale Schallgeschwindigkeit
\bar{v}	Mittlere Translationsgeschwindigkeit

2. Zusammenfassung

2.1. Deutsch

Nanopartikel sind eine bisher zu wenig untersuchte Stoffgruppe bei Verbrennungsprozessen. Die Existenz der Nanopartikel ist seit vielen Jahren bekannt. Ihre Relevanz wird allerdings seit ein paar Jahren von politischen Gruppierungen hochgespielt, aber auch von unterschiedlichen Forschungsgruppen untersucht. Die Charakterisierung der stofflichen Eigenschaften der Nanopartikel gestaltet sich schwierig. Dies liegt zum einen Teil an ihrer geringen Größe und andererseits am Mangel an Referenzsubstanzen. Auf Grund der Vielzahl von unterschiedlichen Stoffen, die bei der unvollständigen Verbrennung entstehen, wird in dieser Arbeit nicht der Versuch unternommen, die exakte chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Substanzen, die der Klasse „Nanopartikel“ angehören, zu analysieren. Es werden vielmehr die Eigenschaften des Ensembles „Nanopartikel“ mit unterschiedlichen Methoden betrachtet.

Die zu untersuchenden Nanopartikelverteilungen werden mit einem Unterdruckbrenner erzeugt. Erstmals wird zur Bestimmung des Koagulationskoeffizienten ein Strömungsreaktor eingesetzt. Hier wird die chemische Kinetik der Nanopartikel in der Gasphase (Aerosol) beobachtet. Die Detektion erfolgt am Ende des Strömungsreaktors durch ein für hohe Massen ($> 1.000.000 u$) modifiziertes Flugzeitmassenspektrometer mit Photoionisation. Die so ermittelte Koagulationsrate der primären Nanopartikel ist erheblich geringer, als dies die klassische Aerosolkinetik für Teilchen dieser Größe voraussagt. Somit können Nanopartikel in großer Zahl in die Umwelt emittiert werden, wie dies bereits bei Sgro et al. [36] experimentell nachgewiesen wurde.

Für andere Meßmethoden werden am Unterdruckbrenner Kondensatproben gezogen. Hierbei wird die Wasserlöslichkeit der Nanopartikel ausgenutzt. Die wässrigen Proben werden mittels der Größenausschlußchromatographie untersucht, um festzustellen, welche Größe und damit welches Molekulargewicht die gelösten Stoffe haben. Hierbei stellt sich heraus, daß die Größe der gelösten Nanopartikel mit zunehmendem Brennstoffüberschuß abnimmt, die Konzentration leichter Kohlenwasserstoffe erwartungsgemäß zunimmt. Gelöste Substanzen mit hohem Dampfdruck werden separat in einem Fouriertransformationsinfrarotspektrometer auf die darin vorhandenen Bindungstypen unter-

sucht. Der Kohlenstoffgehalt der flüssigen Proben wird bestimmt, wobei zwischen organischen und inorganischem Kohlenstoff unterschieden wird. Je fetter die Verbrennung im Unterdruckbrenner ist, desto mehr Gesamtkohlenstoff ist in den flüssigen Proben enthalten. Der Anteil des organischen Kohlenstoffanteils nimmt somit kontinuierlich zu, der Anteil des inorganischen Kohlenstoffs nimmt mit Überschreiten der Rußgrenze ab. Die gemessene Kohlenstoffkonzentration wird auch zur Kalibration des Massenspektrometers eingesetzt.

Biologische Untersuchungen der Kondensatproben auf ihre geno- und zytotoxischen¹ Eigenschaften werden dargestellt. Es stellt sich heraus, daß die flüssigen Proben sowohl geno- als auch zytotoxisch sind. Die Toxizität tritt aber nur auf, wenn eine gewisse Kohlenstoffkonzentration in den gelösten Proben überschritten wird. Die gewählten Flammenbedingungen bestimmen somit nur das Maß der Verdünnung, das nötig ist, diese Kohlenstoffkonzentration in den flüssigen Proben zu erreichen. Auswirkungen auf den Menschen sind zu erwarten, sind aber in ihrem Ausmaß bis jetzt unbekannt.

Der Vergleich der verschiedenen Meßmethoden führt zur Hypothese, daß es sich um zwei Sorten von Nanopartikeln handelt. Erstere nimmt, unabhängig von der Rußgrenze, mit zunehmenden Luftmangel bei der Verbrennung zu. Diese Partikel weisen in wässriger Lösung eine Geno- und Zytotoxizität gegenüber den verwendeten Bakterienkulturen auf. Die zweite Nanopartikelgruppe wird erst nachweisbar, wenn im Verbrennungsgemisch die Rußgrenze überschritten wird. Diese Nanopartikel bilden wahrscheinlich die Grundlage für die Entstehung von Ruß. Mit dieser neuen Erkenntnis entsteht ein tieferes Verständnis für den Prozeß der Rußentstehung.

2.2. Englisch

Nanoparticles are a substance class in combustion processes on which too little research has been done until now. The existence of nanoparticles has been known for many years. The relevance of nanoparticles has been exaggerated by political groups, but they were also researched by different research groups. However, it is highly difficult to characterise the physical properties of nanoparticles. This is on the one hand due to their smallness and on the other hand due to the lack of reference substances. Because of the multitude of different substances created by incomplete combustion it shall not be attempted in this thesis to analyse the exact chemical composition of all the different substances belonging to the class of the "nanoparticles". In fact the characteristics of the ensemble "nanoparticles" will be examined with different methods.

¹Unter Zytotoxizität versteht man die schädigende Beeinflussung des Zellstoffwechsels, die Genotoxizität ist eine Schädigung des Erbguts durch DNA-Strangbruch.

Nanoparticle distributions to be researched are created in a low pressure burner. For the first time a flow reactor is used to determine the coagulation coefficient of nanoparticles. In the flow reactor the chemical kinetics in the gas phase (aerosol) is studied. At the end of the flow reactor the particles are detected by a mass spectrometer with photoionisation which is able to detect high masses ($> 1.000.000 u$). The deduced coagulation rate of primary nanoparticles is considerably lower than predicted by classical aerosol kinetics for particles in this range. Therefore they can be emitted to the environment as it was experimentally proved by Sgro et al. [36].

For other measurement methods liquid samples are drawn from the low pressure burner. Here, the solubility of the nanoparticles in water is exploited. The liquid samples are analysed with size exclusion chromatography in order to get the dimension and with this the molecular mass of the dissolved substances. Doing this, we discovered that the dimension of the dissolved nanoparticles is decreasing with growing deficient air of the combustion. But light hydrocarbons are increasing as expected. The bond types of dissolved substances with high vapour pressure are analysed with a Fourier transformation infrared spectrometer. Also the carbon concentration of the solution is measured. Here it is distinguished between organic and inorganic carbon. The richer the combustion, the larger is the carbon concentration of the liquid samples, so the amount of organic carbon is increasing continuously. The amount of inorganic carbon decreases when the soot threshold is crossed. The measured carbon concentration is also used for the calibration of the mass spectrometer.

Additional biological research on the geno- and cytotoxic² properties of the condensate samples are described. It is shown that the liquid samples are geno- and cytotoxic. However, they are only toxic when a certain amount of carbon concentration is exceeded in the liquid samples. The flame conditions only determine the magnitude of dilution to reach this concentration in the liquid samples. An effect on humans can be expected, yet the dimension is unknown until now.

By comparison of these quite different measurement methods it is hypothesized that there are two sorts of nanoparticles. The first ones are independent from the soot threshold. They increase with growing deficient air of the combustion. These particles solved in water are also geno- and cytotoxic against the used bacterial cultures. The development of the second nanoparticle cannot be detected before exceeding the soot threshold. These nanoparticles maybe the basis for the development of soot. With this new discovery a deeper understanding of the development of soot is formed.

²cytotoxicity is the damaging influence on the metabolism, genotoxicity is a damage of the genotype by breaking the strand of the DNA.

3. Einführung

Luftschadstoffe sind seit geraumer Zeit in den Fokus des öffentlichen Interesses gerückt. In den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts waren der Rauch aus Schornsteinen und der Smog das zentrale Thema, die durch die ungefilterte Verbrennung von Kohle entstanden. Wie schlecht es zum Teil um die Luftqualität stand, ist z. B. gut am Londoner Smog vom Dezember 1952 zu sehen: Er forderte mehrere tausend Tote. Die Aufmerksamkeit wandte sich dann in den 70er Jahren von der Staubbelastung dem sauren Regen zu, der die Waldbestände bis heute nachhaltig schädigt. In den 80er Jahren kam dann das Phänomen des Sommersmogs (Ozon O_3) hinzu. Die Ursache der emittierten Luftschadstoffe lag entweder in der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffes (Ruß, Kohlenmonoxid CO) oder in Substanzen, welche mitverbrannt wurden (Schwefeldioxid SO_2 , Stickstoffoxide NO_x). Die Emission der Luftschadstoffe konnte mit Hilfe von Filtern, Waschprozessen und Katalysatoren im Abgasstrang drastisch reduziert werden. Bei Kraftfahrzeugen z. B. brachte der Dreiwegekatalysator eine starke Reduzierung der NO_x -Emission. Abgasentschwefelungs- und DeNO_x-Anlagen bei Großkraftwerken minimierten in Kombination mit Partikelfiltern die Emission schädlicher Stoffe. Die Luftqualität in Deutschland ist heute so gut wie schon lange nicht mehr. Smog- und Sommersmogalarm werden nicht mehr ausgelöst und auch die Aggressivität des sauren Regens hat nachgelassen.

Dennoch werden nach wie vor Schadstoffe freigesetzt und zwar gerade auch bei Verbrennungsprozessen. Seit dem 01.01.2005 gilt eine neue EU-Verordnung zur Reinhaltung der Luft in Städten. Diese wurde 1999 als Richtlinie 99/30/EG beschlossen. Die Konzentration von Feinstaub in der Luft darf den Grenzwert - dieser liegt bei $50 \mu g/m^3$ für den 24-Stunden-Mittelwert - an maximal 35 Tagen im Jahr überschreiten, als Jahresmittelwert gelten $40 \mu g/m^3$. Bei der gesetzlichen Festlegung von Feinstaub werden Partikel mit einer Größe kleiner als $10 \mu m$ als Feinstaub gezählt, diese werden oft als PM_{10} (Particulate Matter) bezeichnet. Bereits im Frühjahr des Jahres 2005 wurde in vielen deutschen Großstädten die zulässige Überschreitung von 35 Tagen im Jahr erreicht. Dies führte zu einer breiten Diskussion über die Ursachen der Feinstaubbelastung. In dieser, durch die Medien und Interessenverbände selten wissenschaftlich fundierten Diskussion wurden letztendlich die Abgase aus ungefilterten Dieselmotoren als Hauptver-

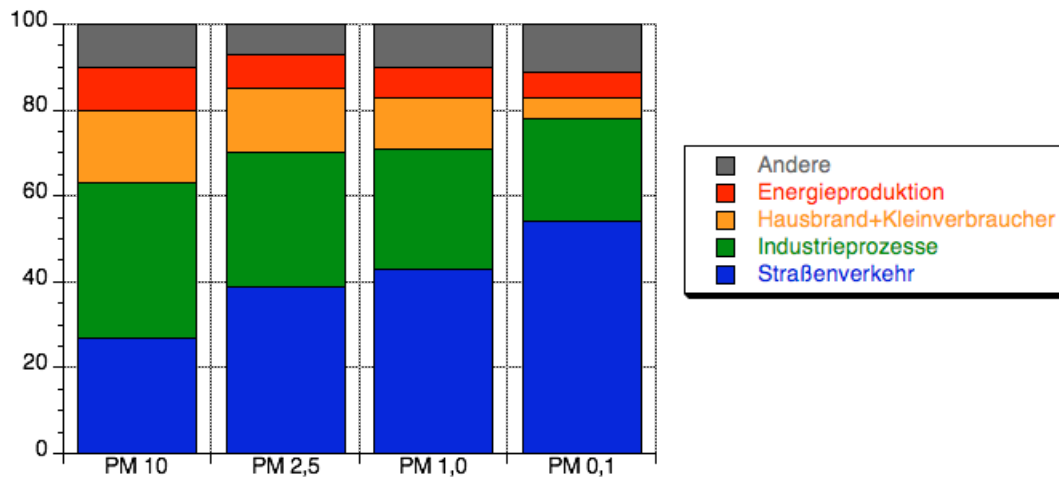


Abbildung 3.1.: Quellen der partikulären Emissionen in Großbritannien 2001 (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit).

ursacher ausgemacht. Die Politik reagierte mit einem Durchfahrverbot für LKWs durch Großstädte.

Der von der EU vorgeschriebene Grenzwert bezieht sich ausschließlich auf die Gesamtmasse des emittierten Feinstaubes pro Raumvolumen. Die Partikelanzahl wird hingegen nicht berücksichtigt. Wie unvollständig die Charakterisierung von Feinstäuben über ihr Gesamtgewicht ist, ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Anteile der Herkunft des Feinstaubes ändern sich mit dem Partikelgrößenbereich. Betrachtet man nur PM_{10} , so liegt der Anteil des Straßenverkehrs bei nicht ganz 30 %. Dieser Anteil nimmt kontinuierlich zu, je tiefer der Partikelgrößenbereich liegt und beträgt für $PM_{0,1}$ rund 55 %. Dies liegt daran, daß der Straßenverkehr neben Staubaufwirbelung und Reifenabrieb hauptsächlich mit Dieselruß am Feinstaub beteiligt ist. Dieselruß aus motorischer Verbrennung hat einen typischen Durchmesser von maximal 100 nm ($0,1 \mu m$). Daraus ergibt sich auch, daß eine Million Rußpartikel nötig sind, um die gleiche Masse wie ein $10 \mu m$ Partikel aufzubringen.

Neben den Verursachern ist auch die Zusammensetzung des Feinstaubes von Interesse; sie wurde in einer Veröffentlichung des Österreichischen Umweltamtes [34] genauer untersucht. Abbildung 3.2 zeigt, daß rund 40 % der Emissionen aus kohlenstoffhaltigen Partikeln besteht, wobei je die Hälfte auf organischen bzw. anorganischen Kohlenstoff entfällt. Die vorhandenen Metalle sind auf die Abnutzung von technischen Geräten zurückzuführen.

Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf einer Partikelklasse, welche auf Grund ihrer geringen Größe bei den meisten bisherigen Untersuchungen zum Thema Feinstaub im wahrsten Sinne des Wortes übersehen wurden. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung

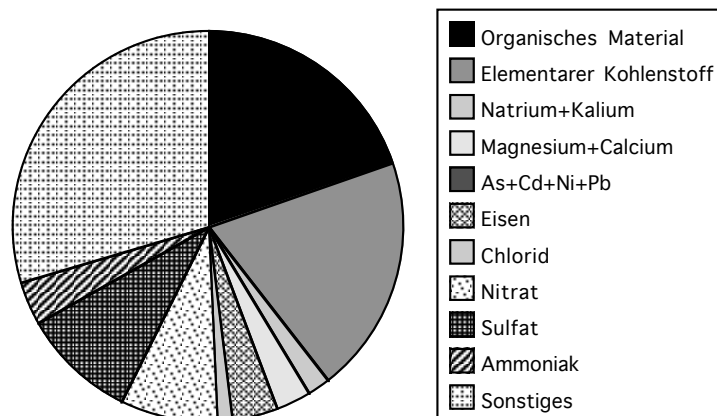


Abbildung 3.2.: Zusammensetzung der PM_{10} -Fraktion in Wien, Spittelauer Lände 2002.

Nanopartikel für diese Partikelklasse verwendet. Der Begriff *Nanopartikel* bezeichnet in der Literatur, je nach Autor, unterschiedliche Partikelklassen. Hier wird der Begriff ausschließlich für Partikel mit einer Größe von rund 1 bis 10 nm verwendet, allerdings werden die hier vorgestellten Teilchen selten größer als 7 nm . Abbildung 3.3 zeigt, in welchem Größenbereich die Nanopartikel auftreten. Die obere Skala gibt den mittleren Durchmesser in μm , die untere in nm an. Der Bereich, in dem die Nanopartikel vorkommen, ist ein naturwissenschaftlich hochinteressantes Gebiet, da hier auch der Übergang vom Molekül zum Festkörper stattfindet. Kleiner und damit links von den in dieser Arbeit behandelten Nanopartikeln sind Moleküle, rechts davon sind die ersten Festkörper zu finden, z. B. Ruß. Aber auch das Leben beginnt in diesem Bereich Fuß zu fassen, da kleine Viren ebenfalls in diesem Größenbereich vorkommen. Mit mittleren Durchmessern von größer als 1 μm treten z. B. Flugaschen und Stäube auf.

Die hier untersuchten Nanopartikel unterscheiden sich in vielen Punkten stark von Ruß. Das Vorhandensein von Partikeln mit einer Größe kleiner als 10 nm ist seit geraumer Zeit bekannt. So berichtete bereits 1973 Wersborg [45] über den experimentellen Nachweis kleiner Partikel (1,5 nm) in C_2H_2/O_2 -Unterdruckflammen. Ihr Aufbau ähnelt laut Dobbins [15] eher polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als den graphitartigen Strukturen des Rußes. Der unterschiedliche strukturelle Aufbau äußert sich auch in einem höheren Wasserstoffanteil der Partikel, so ist das H/C -Verhältnis bei Ruß kleiner als 0,1, bei Nanopartikeln wird von Anteilen größer als 0,3 berichtet [35, 15]. Nanopartikel werden in der Literatur auch häufig als „junger Ruß“ oder „Rußvorläufer“ bezeichnet. Darüber hinaus weisen sie noch weitere zum Teil faszinierende Eigenschaften auf; so beschreiben Vander Wal und Dobbins [39, 16] ein flüssigkeitsähnliches Verhalten der Nanopartikel, ähnlich dem von Molekülkristallen. Das äußert sich beispielsweise dar-

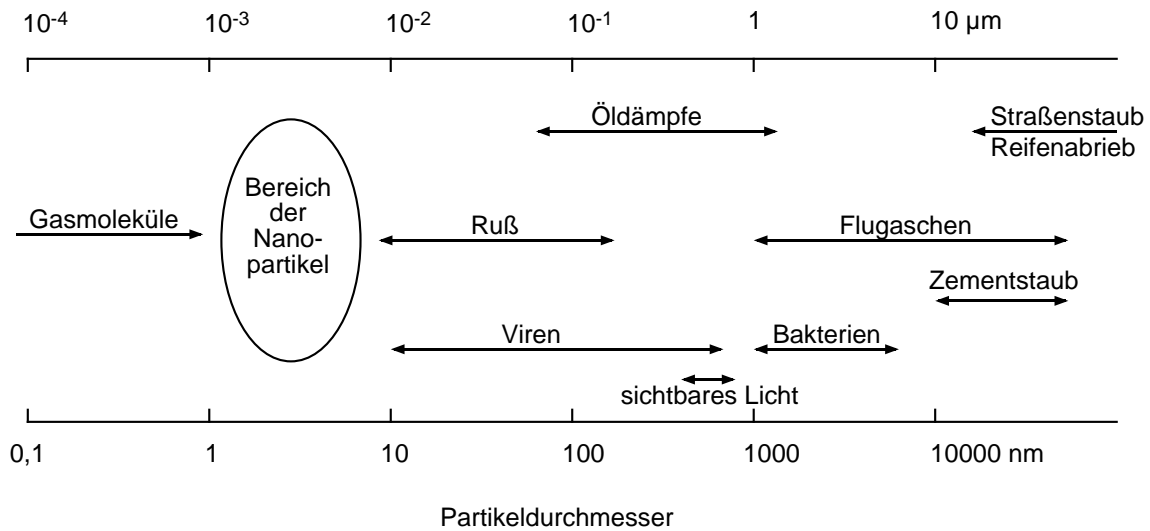


Abbildung 3.3.: Größenübersicht über verschiedene Feinstaubkomponenten [10].

in, daß zwei kleine, zumeist runde Partikel zu einem größeren, ebenfalls runden Partikel koagulieren. Eine unerwartete Eigenschaft ist eine zum Teil große Löslichkeit in Wasser [36]. Dies ist umso überraschender, da die Wasserlöslichkeit von PAKs mit zunehmender Größe abnimmt und die Nanopartikel eine ähnliche Struktur aufweisen sollen. Verschiedene Strukturen werden für den Aufbau der Nanopartikel vorgeschlagen, um all diese Eigenschaften zu erklären. Auf Grund optischer Experimente an den im sichtbaren Spektrum transparenten, im UV-Spektrum jedoch absorbierenden Teilchen vertritt z. B. die Gruppe um D'Alessio [11] die These, daß Nanopartikel aus vielen Strukturelementen aufgebaut sind, die untereinander über $C-C$ -Bindungen verknüpft sind. Die Strukturelemente bestehen bei dieser These aus Aromaten mit 2, maximal 3, Ringen. Andere Gruppen, wie Vorpágel [42] oder Hurt [25], vertreten einen schichtartigen Aufbau, ähnlich Graphit, aus planaren PAKs. Die PAKs werden somit zur kleinsten Subeinheit bei der Bildung von Nanopartikeln.

Da es sich bei Nanopartikeln wohl um eine Rußvorstufe handelt, stellt sich die Frage, ob alle Nanopartikel beim Verbrennungsvorgang in Ruß umgewandelt werden oder ob ein Teil unverändert in die Umwelt emittiert wird. Sgro et al. [36] zeigen, daß Nanopartikel in sehr hohen Partikelkonzentrationen, 10^{12} cm^{-3} hinter Benzinmotoren bzw. $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ hinter Dieselmotoren, nachgewiesen werden können. Das sind rund zwei Größenordnungen mehr an Partikelanzahl pro Volumen als Rußpartikel von demselben Dieselmotor im Experiment (ohne Partikelfilter) emittiert worden sind. Nanopartikel sind im sichtbaren Spektrum transparent, weisen jedoch eine Absorption im UV-Spektrum auf. Mehreren Gruppen [40, 38] ist durch Streuversuche und Absorptionsmessungen der Nachweis der Nanopartikel im Brennraum von Motoren gelungen. Auch der Nachweis im Abgas [7, 30]

war erfolgreich. Merola [30] gelang es, eine entsprechende UV-Absorption ebenfalls in Regenwasser nachzuweisen. Die Absorption nimmt mit der Regendauer ab. Falls es sich bei diesem Experiment um den Nachweis von Nanopartikeln handelt, bedeutet dies, daß Nanopartikel, die in die Atmosphäre emittiert wurden, dort zunächst verbleiben und dann durch den Regen ausgewaschen werden.

Der Nachweis von Nanopartikeln im Motorenabgas und in der Atmosphäre wirft somit die Frage nach der gesundheitlichen Relevanz der Nanopartikel auf. Die chemische Zusammensetzung der Nanopartikel ist unbekannt, auch wenn sie sicherlich fast ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Schon aus der Kombination dieser beiden Elemente lassen sich eine Vielzahl chemischer Verbindungen darstellen, die vom gesundheitlichen Standpunkt aus von völlig unbedenklich bis stark schädigend reichen. Darüber hinaus wird berichtet, z. B. bei Lighty [28], daß Substanzen, welche unter normalen Bedingungen unschädlich für den menschlichen Körper sind, eine schädigende Wirkung aufweisen, wenn ihre dargereichte Partikelgröße ein gewisses Maß unterschreitet. Viele Aromaten stehen unter dem Verdacht, krebserregend zu sein; verschiedene polyzyklische Aromaten, bestehend aus zwei bis vier aromatischen Ringen, wurden von Sasaki [33] auf ihre genschädigende Wirkung untersucht.

Wie die Schädigungen im Körper verursacht werden, ist bis heute nicht im Detail geklärt. Auch hier gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Fest steht nur: je kleiner die Partikel sind, desto größer ist deren Effekt auf die Gesundheit. Dies gilt sowohl für den Menschen [46] als auch für Tiere [31, 29]. Die meisten Arbeiten zur Beeinträchtigung der Gesundheit weisen den Mangel auf, daß mit kommerziellen und auch verbreiteten Meßgeräten kleinste Partikel (kleiner 10 *nm*) nur schwer oder gar nicht detektierbar sind. Dennoch zeigen die Veröffentlichungen, daß die Partikelgröße einen großen Einfluß auf die Toxizität hat. Bei gleicher Gesamtmasse weisen kleine Partikel, auf Grund ihrer größeren Anzahl, eine viel größere Oberfläche auf als große Partikel. Eine größere Oberfläche bietet aber eine viel größere Möglichkeit der Wechselwirkung mit dem Zellgewebe und begünstigt somit negative Auswirkungen auf die Gesundheit. Nanopartikel sind daher wegen ihrer extrem geringen Größe aus gesundheitlicher Sicht Neuland.

Ziel dieser Arbeit ist es, mehr über die Eigenschaften der Nanopartikel zu erfahren, um so einerseits ein tieferes Verständnis für die Bildungsmechanismen von Ruß in der Verbrennung zu entwickeln, andererseits die Gefährdung, die von den Nanopartikeln für die menschliche Gesundheit ausgeht, besser abschätzen zu können.

4. Experimenteller Aufbau

4.1. Unterdruckbrenner mit Strömungsreaktor und Massenspektrometer

4.1.1. Übersicht

In Abbildung 4.1 ist der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt. Der Aufbau orientiert sich an Experimenten von Homann [24] in Darmstadt und ist auch bei Grotheer [20] beschrieben. Er besteht aus dem Brennraum, in dem ein rotationssymmetrischer Unterdruckbrenner (siehe Abbildung 4.2) installiert ist. Der Unterdruckbrenner wird mit Drücken zwischen 100 und 200 *mbar* mit vorgemischten Gasen betrieben. Es können verschiedene brennbare Gasgemische verwendet werden, in dieser Arbeit wird ausschließlich Ethylen (C_2H_4 , Reinheit 3,0) und Sauerstoff (O_2 , Reinheit 4,5) verwendet. Die Gaszusammensetzung kann mittels Gasflußmeßreglern über einen weiten Bereich variiert werden. Die Flamme wird von einem ringförmigen Stickstoffschild (N_2 , Reinheit 4,6) eingehüllt, dieser tritt aus einem Ringspalt, der um den Brenner verläuft, aus. Dies dient der Stabilisierung der Flamme. Eine Wasserkühlung ist oberhalb der Sinterplatte in den Brenner integriert. Es kommen zwei unterschiedliche Brenner zum Einsatz, sie unterscheiden sich lediglich im Durchmesser der Sinterplatte. Die kleinere Sinterplatte hat einen Durchmesser von 28 *mm*, die größere von 43 *mm*. Am Brennraumboden ist eine Keramikdüse angebracht, sie hat an der Spitze einen Öffnungsdurchmesser von 1,5 *mm* und trennt den Brennraum vom angeschlossenen Strömungsreaktor. Es können, indem der Brenner aus dem Brennraumgehäuse auf- oder abwärts bewegt wird, verschiedene Abstände des Brenners zur Keramikdüse eingestellt werden. Dieser Abstand zwischen Brenner und Düse wird häufig in der Literatur und daher auch in dieser Arbeit mit HAB (Height Above Burner) abgekürzt. Unterhalb der Keramikdüse schließt der Strömungsreaktor an. Hier liegen die Drücke zwischen 0,5 und 4 *mbar*. Der Drucksprung zwischen Brennraum und Strömungsreaktor erfolgt an der Keramikdüse. Hierbei handelt es sich um einen Effusionsprozeß, bei dem sich die Temperatur und die Geschwindigkeitsverteilung im Gegensatz zur später beschriebenen Düsenexpansion nicht entscheidend ändert. Die rasche Reduzierung des Druckes kommt einer instantanen Verdünnung gleich, hier-

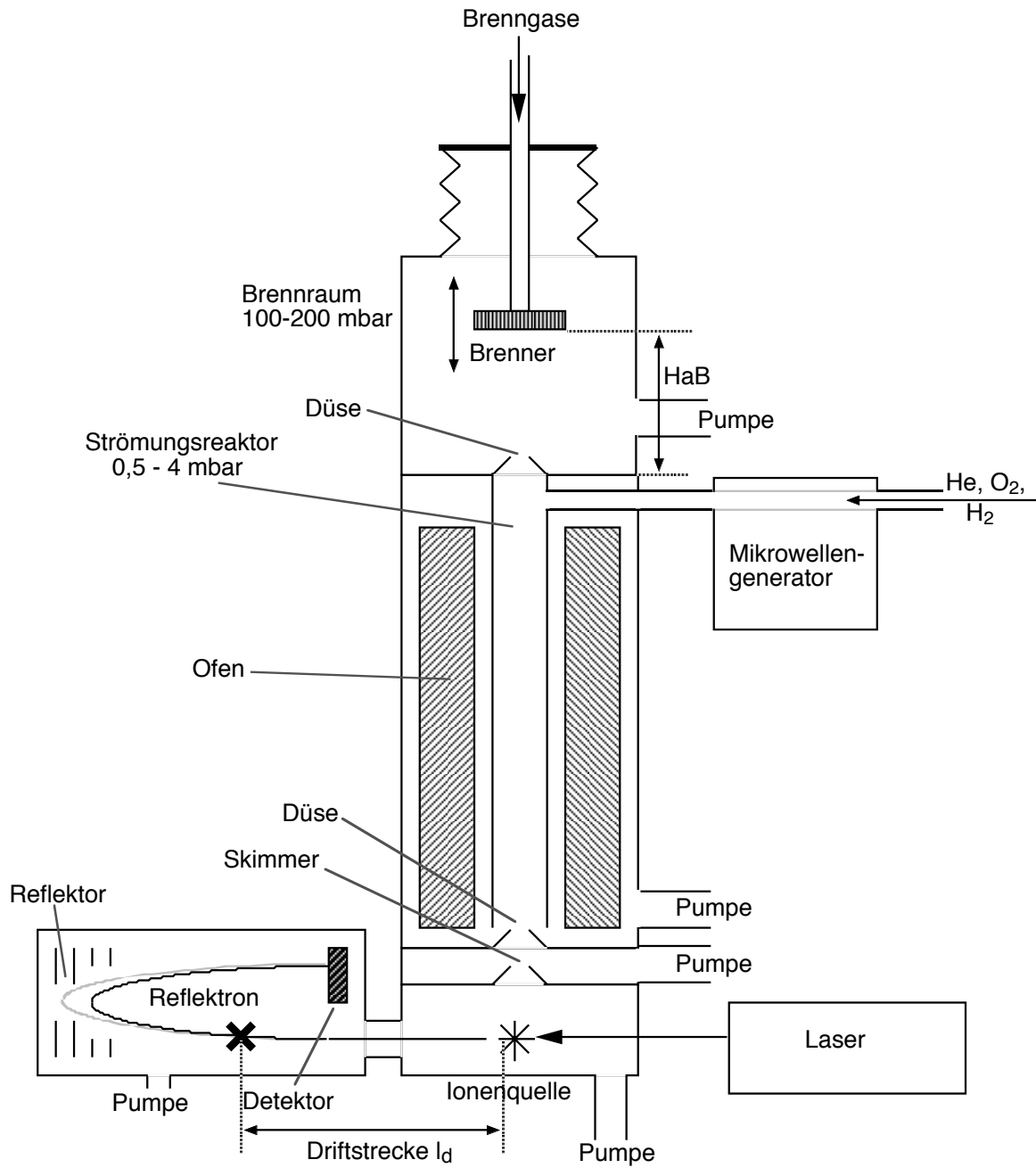


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der Hauptversuchsanlage.

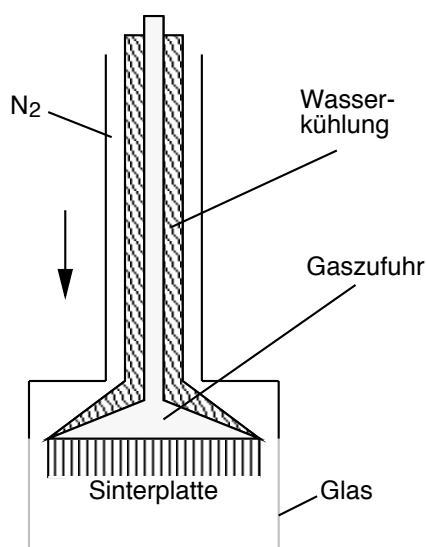


Abbildung 4.2.: Querschnitt durch den rotationssymmetrischen Unterdruckvormischbrenner.

durch werden chemische Reaktionen stark verlangsamt. Die resultierende Zusammensetzung kann dann im Strömungsreaktor gemessen werden. Kurz unterhalb der Düse besteht die Möglichkeit, durch einen Seitenarm dem aus dem Brennraum gesaugten Gas zusätzlich weitere Gase zuzugeben. Dies ist in den meisten Fällen Helium. Wird Wasserstoff oder Sauerstoff zugesetzt, so kann über eine extern angebrachte Mikrowelle ein Teil der Moleküle dissoziiert werden. Dadurch werden Experimente zur Reaktion mit *H*- bzw. *O*-Atomen möglich. Diese Experimente wurden durchgeführt, lieferten jedoch keine reproduzierbaren Daten, so daß sie in dieser Arbeit nicht näher erörtert werden. Dieser Seitenarm kann auch zum Ziehen von flüssigen Proben genutzt werden, genaueres hierzu steht in Abschnitt 4.1.3. Der Strömungsreaktor besteht aus Quarzglas und ist von einem Ofen umgeben; so ist es möglich, den Strömungsreaktor auf bis zu 1000 K zu heizen.

Am Ende des Strömungsreaktors schließt sich ein Düse-Skimmersystem an. Ziel ist es, einen Molekularstrahl zu erzeugen. Der Druck von rund einem *mbar* im Strömungsreaktor wird durch eine Düse auf 10^{-5} *mbar* reduziert. Die Bedingung für einen Molekularstrahl ist nun, daß der Durchmesser der Düse *d* viel größer als die mittlere freie Weglänge λ des zu expandierenden Gases oberhalb der Düse ist. So ist es den Molekülen möglich, viele Stöße untereinander auszutauschen, während sie die Düse passieren. Durch die Stöße wird die ungerichtete Translations-, Rotations- und Vibrationsenergie in Translationsenergie mit einer Vorzugsrichtung und einer engen Geschwindigkeitsverteilung umgewandelt [14]. Es handelt sich um eine adiabatische Abkühlung. Sie hat zur Folge, daß die lokale Schallgeschwindigkeit v_s unter die durchschnittliche Translationsgeschwindigkeit \bar{v} der Moleküle absinkt. Obwohl die Translationsgeschwindigkeit nicht stark zugenommen

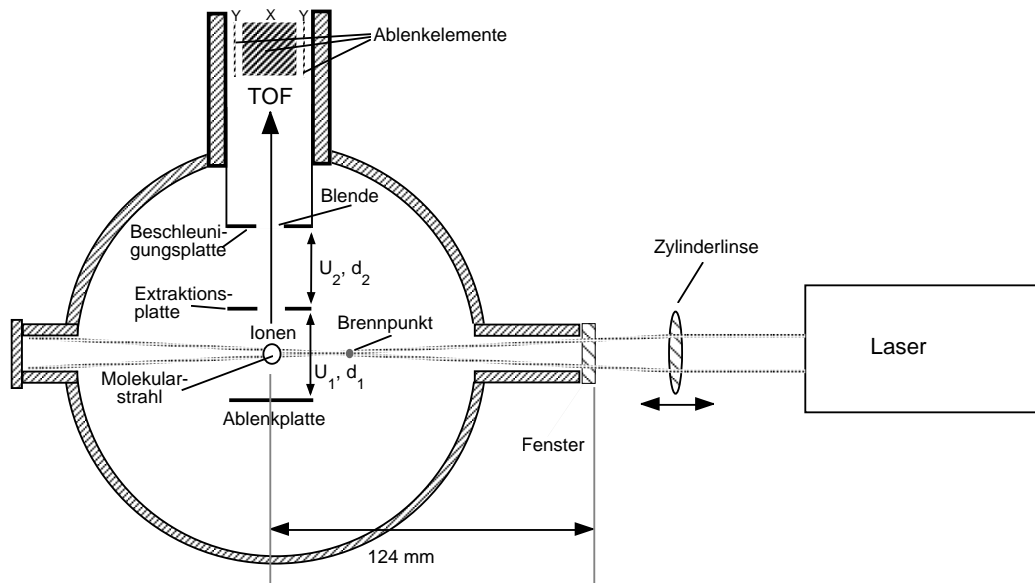


Abbildung 4.3.: Verlauf des Laserstrahls in der Ionenquelle und Extraktionseinheit.

hat, ist nun die Machzahl viel größer als 1, und es liegt ein Überschallstrahl vor. Nach wenigen Düsendurchmessern wird aus dem Überschallstrahl ein freier Molekularstrahl. Der vorhandene Skimmer bewirkt, daß nur der mittlere Teil des Molekularstrahls in die Ionisationskammer gelangt, hier herrscht ein Druck von bis 10^{-7} mbar .

Moleküle und Teilchen im Molekularstrahl können nun, wie in Abbildung 4.3 skizziert, durch den Beschuß von Elektronen aus einer Elektronenkanone oder durch Photonen aus einem Laser ionisiert werden. Hier wird ein Excimerlaser (OpTex, Lambda Physik) mit einer Wellenlänge von 193 nm und einer Repetitionsfrequenz von 200 Hz verwendet, da sich große Moleküle durch Elektronenstoß nicht oder nur schwer ionisieren lassen. Der Laserstrahl wird mit einer verschiebbaren Zylinderlinse fokussiert. Hierbei wird der Brennpunkt der Linse meist nicht ins Zentrum des Molekularstrahls gelegt, da allenfalls eine moderate Erhöhung der Photonenflußdichte benötigt wird. Das Fokussieren auf den Molekularstrahl würde eine zu große lokale Photonenflußdichte erzeugen und somit zu massiver Fragmentation führen (siehe Abschnitt 5.3).

Nachdem ein Teil der Moleküle und Partikel ionisiert wurde, werden deren Ionen zum eigentlichen Massenspektrometer abgelenkt. Es kommt ein Flugzeitmassenspektrometer zum Einsatz. Dieses besteht in seiner Grundform durch den sehr einfachen Aufbau im Vergleich zu anderen Massenspektrometern. Ein prinzipieller Nachteil ist, daß das Flugzeitmassenspektrometer nicht kontinuierlich, sondern gepulst intermittierend betrieben werden muß. Dies liegt daran, daß die zu untersuchenden Ionen das Flugrohr passiert haben müssen, bevor das Massenspektrometer für die nächsten Ionen aufnahmebereit ist. Dies ist in diesem Experiment kein Nachteil, da der eingesetzte Photoionisationslaser

ebenfalls gepulst betrieben werden muß.

In der Ionenextraktion werden die ionisierten Partikel und Moleküle in Richtung des Massenspektrometers beschleunigt. Um eine möglichst große kinetische Energie im Verhältnis zur thermischen Energie der Ionen zu erhalten und um Ionen wirkungsvoll aus ihrer ursprünglichen Richtung zu beschleunigen, ist eine hohe Spannung nötig. Damit handelt man sich einen anderen Nachteil ein: Die Ionen weisen nämlich auf Grund der räumlichen Ausdehnung des Molekularstrahles unterschiedliche Startpositionen auf. Von dort werden sie durch die hohe Spannung beschleunigt. Dies führt, wegen des hohen Potentialgradienten in der Ionenextraktion, zu unterschiedlichen kinetischen Energien bei gleicher Masse. Dies wiederum führt zu einer Verbreiterung der detektierten Signale und beschränkt somit die Auflösung des Massenspektrometers. Diese Auflösungsbeschränkung kann mit einer Kombination aus einer zweistufigen Ionenextraktion und einem zweistufigen Ionenreflektor, auch Reflektron genannt, im Flugrohr des Massenspektrometers (Firma Käsdorf München) stark verringert werden.

Mit der zweistufigen Ionenextraktion werden Flugzeitunterschiede, die auf Grund unterschiedlicher Startpositionen innerhalb des Ionisationsvolumens auftreten, kompensiert. Die Idee hierbei ist, den Potentialgradienten so zu wählen, daß Ionen mit längerer Flugstrecke durch ihr höheres Startpotential zum gleichen Zeitpunkt an einem bestimmten Punkt im Flugrohr eintreffen, wie Ionen mit niedrigerem Startpotential und somit geringerer Flugstrecke. Dieser Punkt liegt zwischen dem Eintritt in das Flugrohr und dem Reflektron, er ist in Abbildung 4.1 schematisch mit einem X dargestellt. Für diese räumliche Fokussierung muß das Wiley-McLaren-Kriterium [47] erfüllt sein, hierbei müssen die Spannungen U_1 und U_2 in einer bestimmten Relation zur Driftstrecke l_d stehen:

$$l_d = 2 \cdot d_1 \frac{U_2}{U_1} \cdot \frac{1 - d_2}{\frac{U_2}{U_1} + \sqrt{\frac{U_2}{U_1}} \cdot d_1} \quad (4.1)$$

d_1 ist der Abstand zwischen Ablenk- und Extraktionsplatte, d_2 der Abstand zwischen Extraktions- und Beschleunigungsplatte. Jedes Ion mit der Ladung q (= Elementarladung) hat nach der Ionenextraktion eine bestimmte Geschwindigkeit, welche von seiner Masse m abhängt. Schwere Ionen sind langsamer, leichte Ionen schneller.

$$v = \sqrt{\frac{qU_1}{m}} + \sqrt{\frac{2qU_2}{m}} \quad (4.2)$$

Nach dem Passieren dieses Punktes beginnen die Ionen auf Grund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energien wieder auseinanderzulaufen. Es ist nun Aufgabe des Reflektrons, diese Dispersion zu kompensieren. Das Reflektron verhält sich wie ein „weicher Spiegel“, schnellere, damit energiereichere, Ionen dringen weiter in das Reflektron ein und legen

somit eine längere Strecke zurück als langsamere Ionen. Diese negative Dispersion kann die Energiedispersion innerhalb gewisser Grenzen (8 - 10 % der mittleren Startenergieverteilung) kompensieren. Die Kombination der zweistufigen Ionenextraktion mit dem Reflektron ermöglicht Massenspektrometer mit einer sehr hohen Auflösung, diese wären nur mit einer der beiden Techniken nicht realisierbar.

In dem für diese Arbeit gewählten Aufbau werden die Ionen in der Ionenextraktion nicht nur beschleunigt, sondern auch um 90° von ihrer vorherigen Flugrichtung durch das elektrische Feld abgelenkt und weisen somit eine parabelförmige Flugbahn auf. Die beschriebene Parabel ist um so ausgeprägter, je schwerer die Ionen sind. Ab einer gewissen Masse können die Ionen nicht mehr die Extraktionsplatte passieren und kollidieren mit dieser. Sie erreichen somit nicht das Flugrohr. Dieser Effekt wird bei Zimmermann [48] als *corner-turning cutoff* bezeichnet und ist im Anhang auf Seite 88 genauer beschrieben.

Die Blende, wie auch das Flugrohr sind auf demselben Potential, in diesem Fall auf -3 kV . Die Ionen werden somit innerhalb des Flugrohres nicht mehr beschleunigt, und es findet eine gleichförmige Bewegung statt. Dies führt zu einer Auftrennung verschieden schwerer Ionen nach der Zeit. In diesem Teil des Massenspektrometers, dem sog. *Analysator*, wird ein sehr geringer Druck von rund $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ angestrebt, um Wechselwirkungen der Ionen durch Zusammenstöße mit Restgasmolekülen zu vermeiden. Am Anfang des Flugrohres besteht die Möglichkeit die Geschwindigkeitskomponenten der Ionen in X- bzw. Y-Richtung (siehe Abbildung 4.3) durch Ablenkelemente so zu beeinflussen, daß die Flugtrajektorien der Ionen im Detektor enden.

Die Detektion der Ionen erfolgt am Ende der Flugstrecke durch eine dreifache Vielkanalplatte (MCP) der Firma *Burle* mit einem Durchmesser von 40 mm in *z-stack* Konfiguration. Die Empfindlichkeit von Vielkanalplatten ist über den messbaren Massenbereich nicht konstant, insbesondere ist die Detektionsempfindlichkeit großer Massen geringer als die niedriger Massen und zum Teil auch stark von der Spannung am MCP abhängig. Diese Thematik ist ausführlich bei Zimmermann [48] beschrieben. Das elektrische Signal der Vielkanalplatten wird durch einen angeschlossenen Diskriminator auf eine einheitliche Signalthöhe gebracht. Bei dieser Vorgehensweise werden also nur einzelne Ionen gezählt und nicht die Stärke ihrer Wechselwirkung mit den Vielkanalplatten. Ein Massenspektrum besteht aus vielen Einzelmessungen (typischerweise 20.000). Diese wiederum bestehen aus Meßfenstern, mit einer gewissen Breite. Die Breite kann vor der Gesamtmessung festgelegt werden und hat damit unmittelbar Einfluß auf die Auflösung, die Nachweisempfindlichkeit und die Dateigröße. Bei jedem Meßdurchlauf wird nun lediglich festgestellt, ob ein oder kein Ion im Meßfenster vorhanden ist. Erst die Summe gibt somit an, wie häufig ein Ion vorhanden ist. Das Festlegen der Meßparameter erfordert viel Erfahrung, da immer ein Kompromiß zwischen Auflösung, Empfindlichkeit und

der erzeugten Dateigröße getroffen werden muß.

Die Masse der Ionen läßt sich aus der benötigten Zeit zur Bewältigung der Driftstrecke zwischen Blende und Detektor errechnen. Die Umrechnung der Flugzeit t in Massen m erfolgt mit Hilfe folgender Massenformel:

$$m = \frac{\sqrt{4at + b^2} - b}{2 \cdot a} \quad (4.3)$$

Die Parameter a, b, c werden durch eine Kalibrierung festgelegt. Hierfür benötigt man drei unterschiedliche Massen, deren Flugzeit bekannt ist. Dies können bekannte Substanzen im vorhandenen Massenspektrum sein, was bei leichten Massen ($< 50 u$) gut funktioniert. Alternativ bringt man eine Referenzsubstanz mit bekannter Masse in das Ionisationsvolumen ein.

Bei Flugzeitmassenspektrometern verwendet man entweder die 10 % oder die 50 % Tal-Auflösung. Gleich große Signale gelten als aufgelöst, wenn das Tal zwischen den Signalen eine Höhe von 10 bzw. 50 % der benachbarten Signale hat. Die Auflösung R ist nun definiert durch:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (4.4)$$

Hierbei ist m die Masse, die gemessen wird und Δm der Massenunterschied zwischen den überlappenden Signalen. Der eingesetzte Massenspektrometer erreicht problemlos eine Auflösung von 2000, d. h. es können Massen mit 2000 u und 2001 u oder Massen mit 200,0 u und 200,1 u unterschieden werden.

4.1.2. Eichung der Gasflußmeßregler

Zur Regelung der benötigten Gasflüsse finden Gasflußmeßregler der Firma *Tylan* Verwendung. Für die Eichung kommt eine Glaskugel mit einem definierten Volumen von 4 Litern zum Einsatz. Diese Kugel wird evakuiert und anschließend mit verschiedenen Gasflüssen eine genau gemessene Zeit befüllt. Der Gasdruck in der Kugel wird vor und nach der Gasbefüllung gemessen. Aus der Druckdifferenz kann dann auf das zugeführte Gasvolumen V_0 rückgeschlossen werden und mit dem am Gasflußmeßregler eingestellten Wert verglichen werden.

$$V_0 = \frac{\delta p \cdot V_K \cdot T_0 \cdot 60s}{p_0 \cdot T \cdot \delta t} \quad (4.5)$$

Hierbei ist V_K das Volumen der Glaskugel, p_0 und T_0 Standarddruck und Standardtemperatur und T die aktuelle Gastemperatur. Diese Eichung wurde für alle eingesetzten Gasflußmeßregler durchgeführt. Hierbei ist anzumerken, daß die Glaskugel so in das vorhandene Gasmischsystem integriert ist, daß diese Messungen ohne den Ausbau der Regler vorgenommen werden können.

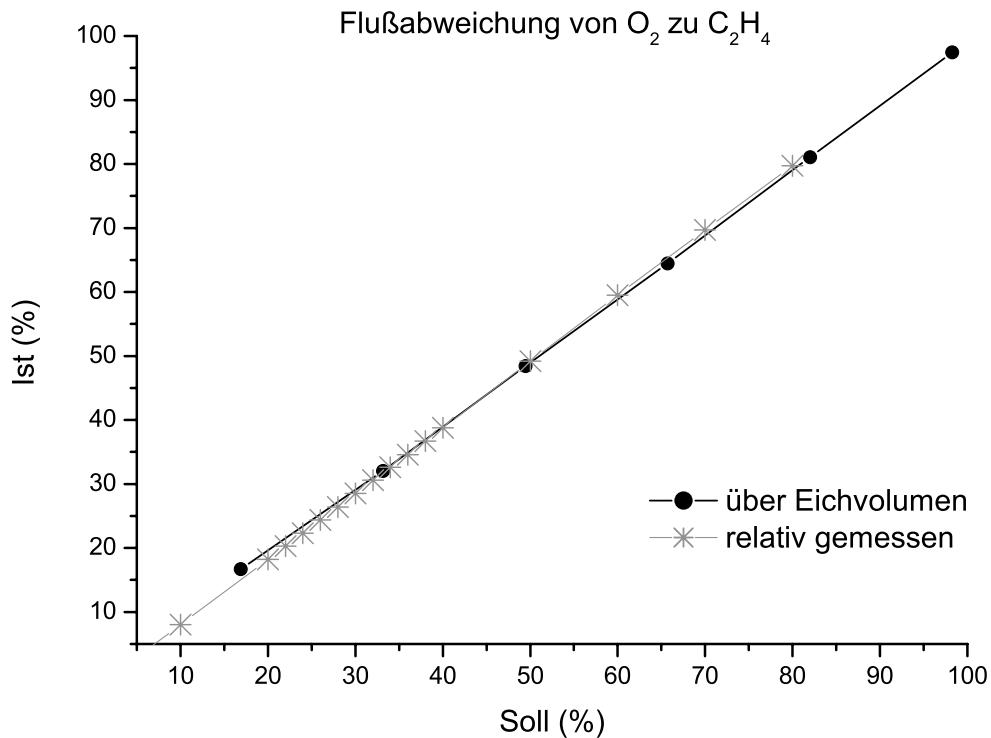


Abbildung 4.4.: Flußabweichung der Gasflußmeßregler für O_2 und C_2H_4 zueinander.

Für diese Arbeit ist vor allem das bereits oben angesprochene Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff von Bedeutung. Über dieses Verhältnis wird ja die Partikelerzeugung des Brenners maßgeblich beeinflusst. Beim Variieren des C/O-Verhältnisses müssen somit beide einzustellenden Gasflußwerte mit den aus der Eichung ermittelten Faktoren „korrigiert“ werden. Um das Vorgehen im Laborbetrieb etwas zu vereinfachen, ist es praktikabler, einen der beiden Gasflußmeßregler als „fehlerfrei“ anzusehen und nur dem anderen Gasflußmeßregler einen Korrekturfaktor zuzuschreiben.

Hierfür wurden die Gasflußmeßregler für C_2H_4 und O_2 in Serie geschaltet. Diese Schaltung ist ebenfalls ohne Umbau des Gasmischsystems möglich und daher mit wenig Zeitaufwand durchzuführen. Der Gasflußmeßregler für C_2H_4 wurde auf maximalen Gasfluß eingestellt (100 %) und fungierte somit als Gasflußmesser. Mit dem Gasflußmessregler für O_2 wurde der Gasfluß eingestellt. Aus der Abweichung der beiden Anzeigen ergibt sich ein Korrekturfaktor für den einzustellenden O_2 -Fluß. In der Praxis ist somit nur die Korrektur des O_2 -Flusses bei gegebenen C_2H_4 -Fluß nötig.

In Abbildung 4.4 ist die eben beschriebene relative Messung (Kreuz) des Gasflusses zu sehen. Mit Kreisen sind die Daten der O_2 -Eichung über der C_2H_4 -Eichung aufgetragen zu sehen.

4.1.3. Herstellung flüssiger Proben

Mit geringen Modifikationen am Aufbau des Experiments ist es auch möglich, flüssige Proben herzustellen. In Abbildung 4.5 sind zwei Möglichkeiten skizziert.

Es kann eine Sonde durch das Brennergehäuse direkt an die Flamme herangeführt werden. Die Sonde ist schwenkbar am Brennergehäuse befestigt, um so Proben aus verschiedenen Flammenregionen erhalten zu können. Die Sonde wird optional von Helium gespült, so daß die Probengase direkt nach Eintritt in die Sonde verdünnt werden. Diese Verdünnung soll weitere Reaktionen zwischen den Probenbestandteilen in der Probenahmeleitung unterdrücken.

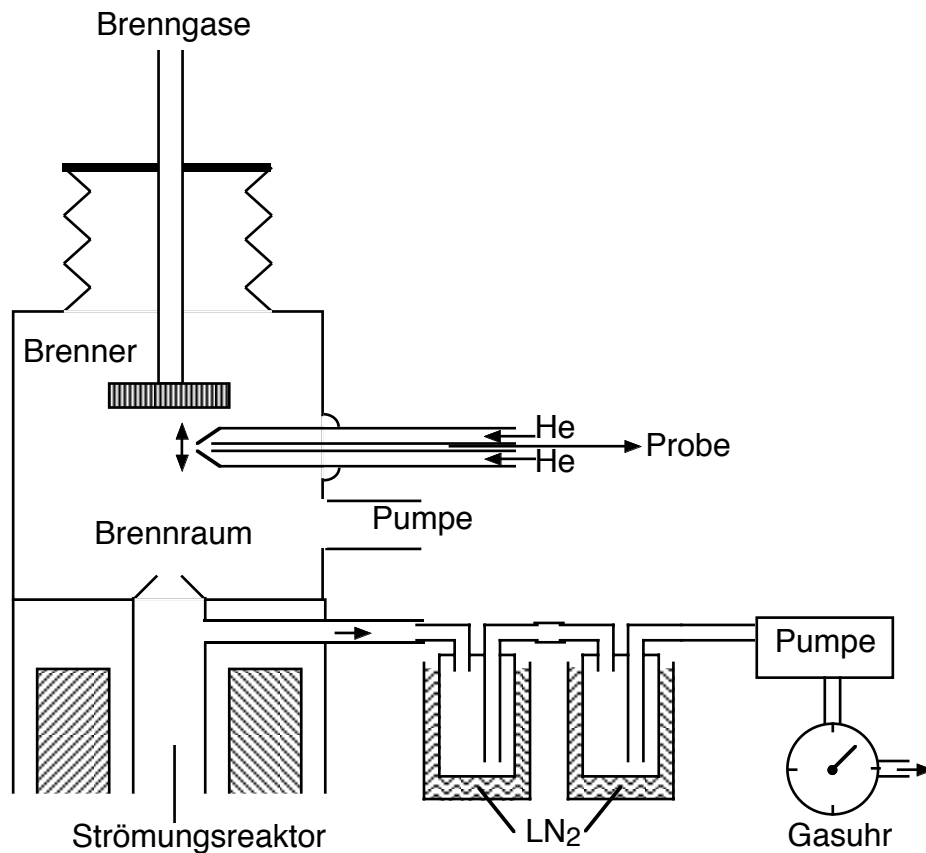


Abbildung 4.5.: Zwei Möglichkeiten mit dem Hauptexperiment flüssige Proben herzustellen.

Eine zweite Möglichkeit ist, den Seiteneingang des Strömungsreaktors zum Absaugen von Probengasen zu nutzen. Dazu wird alles Reaktorgas über den Seitenarm unterhalb der Düse abgepumpt, alle anderen Pumpen unterhalb des Strömungsreaktors sind außer Betrieb. Eine parallele Messung mit dem Massenspektrometer ist in diesem Fall wegen des zu hohen Druckes nicht möglich.

Die Probengase werden in beiden Fällen durch eine mit flüssigen Stickstoff gekühlte

Waschflasche geleitet. Es werden zwei Waschflaschen in Serie betrieben und Kondensat sammelt sich sowohl in der ersten als auch in der zweiten Waschflasche. Versuche mit einer dritten Waschflasche zeigten, daß sich dort kein Kondensat mehr niederschlägt. Es ist von Vorteil, die Waschflaschen „verkehrtherum“ zu benutzen, so daß die Gase durch die kurze Leitung in die Flasche gelangen und durch das lange Stück wieder aus der Flasche herausgeleitet werden, so wird Eisbildung in der langen Leitung in der Waschflasche vermieden. Das abgepumpte Gasvolumen wird über eine Gasuhr am Ausgang der Pumpe gemessen.

Nach dem Auftauen des Kondensates in den Waschflaschen wird der Inhalt über einen Papierfilter (Rotilabo 70mm) der Firma *Roth* in Probenfläschchen mit 5 ml Inhalt umgefüllt. Der Papierfilter weist je nach Typ eine Porengröße von 2,5 bis 8 μm auf, beim Umfüllen und Filtern gehen rund 0,5 ml an Probe verloren.

4.2. Infrarotspektroskopie

Moleküle können auf Grund ihres Aufbaus aus verschiedenen Elementen mit unterschiedlichen Bindungsarten eine Vielzahl von diskreten Energiezuständen annehmen. Hierbei ist für die Infrarotspektroskopie die Molekülschwingung und die Molekülrotation von Interesse. Die Molekülschwingung entspricht der eines *harmonischen Oszillators* und hat, quantenmechanisch betrachtet, folgende Energien:

$$E_i = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } i = 0, 1, 2, \dots \quad (4.6)$$

Hier ist h das Plancksche Wirkungsquantum, k die Kraftkonstante der Bindung zwischen den betrachteten Atomen, μ ist die reduzierte Masse und i ist die Schwingungsquantenzahl. Ist $i = 0$, so befindet sich das Molekül im Grundzustand, und die Energie ist ungleich Null! Durch die Schwingungsquantenzahl i sind nur bestimmte Energieniveaus für das Molekül möglich.

Die Rotation des Moleküls hat folgende Charakteristika:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J + 1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.7)$$

$I = \mu r^2$ ist das Trägheitsmoment des Moleküls und J die Rotationsquantenzahl. Im Grundzustand $J = 0$ ist keine Molekülrotation vorhanden.

Werden IR-aktive Moleküle einer elektromagnetischen Strahlung mit der Energie $E = h \cdot \nu$ ausgesetzt, so können sie mit dem Teil der Strahlung wechselwirken, welcher einem

diskreten Energieniveau des Moleküls entspricht.

$$E_1 - E_2 = h \cdot \nu. \quad (4.8)$$

Der Teil der Strahlung, der die Bedingung von Gleichung 4.8 erfüllt, wird vom Molekül absorbiert und somit in Schwingungs- oder Rotationsenergie überführt. Die restliche Strahlung passiert das Molekül, wird also transmittiert. Es lassen sich so nur solche Schwingungs- und Rotationsänderungen anregen, welche eine Änderung des Dipolmoments bei dem entsprechenden Molekül zur Folge haben. Schwingungszustände, die keine Dipoländerung aufweisen, werden als *IR-inaktiv* bezeichnet. Atommoleküle, wie z.B. O_2 , N_2 , H_2 und Edelgase, sind aus diesem Grund nicht im Infrarotspektrum sichtbar.

Das Infrarotspektrum wird in drei Teilbereiche eingeteilt, als Einheit wird meist die Wellenzahl mit der Einheit cm^{-1} verwendet:

- fernes IR (FIR): 400 - 0 cm^{-1}
- mittleres IR (MIR): 4000 - 400 cm^{-1}
- nahes IR (NIR): 14285 - 4000 cm^{-1}

In der vorliegenden Arbeit wird das mittlere Infrarotspektrum verwendet. Das Spektrum kann in vier Bereiche aufgeteilt werden, in denen typische Bindungstypen absorbieren. Hier nur eine kurze repräsentative Übersicht:

- 4000 - 2500 cm^{-1}

In diesem Bereich sind $X-H$ Streckschwingungen sichtbar. So liegen hier z.B. $O-H$ mit einer breiten Bande von 3700 - 3600 cm^{-1} und die $N-H$ Streckschwingung im Bereich zwischen 3400 - 3300 cm^{-1} . $C-H$ Streckschwingungen liegen für aliphatische Kohlenwasserstoffe (KW) bei 3000 - 2850 cm^{-1} ; ist die $C-H$ Gruppe an einer Doppelbindung oder an einem Aromaten, so liegt die Streckfrequenz etwas höher bei 3100 - 3000 cm^{-1} .

- 2500 - 2000 cm^{-1}

Hier liegt auf Grund der größeren Bindungsstärke die Absorption von Dreifachbindungen. Bei 2300 - 2050 cm^{-1} liegen die $C \equiv C$ Bindungen, bei 2300 - 2200 cm^{-1} die $C \equiv N$ Bindungen.

- 2000 - 1500 cm^{-1}

Die Carbonylbande ($C=O$) und die Kohlenstoffdoppelbande ($C=C$) sind hier sichtbar, erstere liegt bei 1830 - 1650 cm^{-1} , zweitere um die 1650 cm^{-1} .

- 1500 - 400 cm^{-1}

Dieser Bereich wird häufig als *Fingerprintbereich* bezeichnet. Er ist sehr komplex, da hier auch Beuge- und Gerüstschwingungen zum Tragen kommen. Nur hiermit ist es zum Teil möglich, auch sehr ähnliche Moleküle zu unterscheiden, da in diesem Bereich auch verschiedene Schwingungen miteinander koppeln können. Bei 1400 - 1000 cm^{-1} ist die *C–O* Bindung zu finden und für gewöhnlich auch eindeutig als solche zu erkennen.

Wie in Abbildung 4.6 dargestellt, besteht ein Infrarotspektrometer immer aus den selben Hauptkomponenten: der Strahlungsquelle, dem Spektralapparat, dem Probenraum, dem Detektor und der Auswerteeinheit.

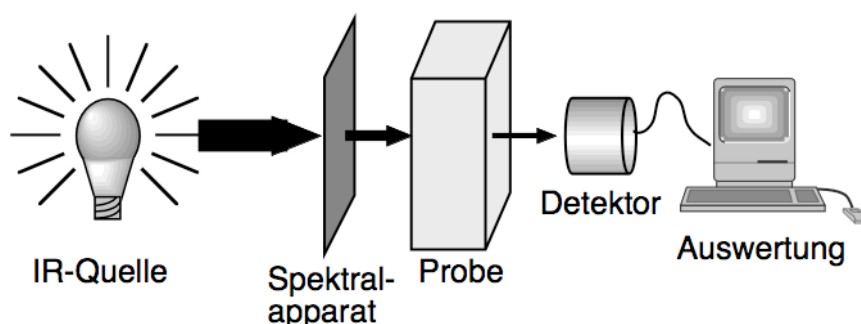


Abbildung 4.6.: Schematischer Aufbau eines Infrarotspektrometers.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein Fourier Transformations Infrarot-spektrometer (FTIR), das *System 2000* von *PerkinElmer*, eingesetzt. Das FTIR unterscheidet sich von anderen Infrarotspektrometernaufbauten durch seinen Spektralapparat und die Auswertung. Der Spektralapparat leitet sich vom *Michelson-Interferometer* (siehe Abbildung 4.7) ab. Während andere Systeme aus der Strahlungsquelle über Filter oder Gitter schmale Frequenzbanden herausfiltern und durch die Probe zum Detektor leiten, kann beim Interferometer die gesamte Strahlungsmenge auf die Probe gelenkt werden.

Im Interferometer trifft die breitbandige Strahlung der Infrarotquelle auf den Strahlteiler (Material: *KBr*). Ein Teil der Strahlung tritt durch den Strahlteiler hindurch, der andere Teil wird um 90° abgelenkt. Die beiden Teilstrahlen treffen nun jeweils auf einen Spiegel. Ein Spiegel ist ortsfest, der andere ist beweglich und kann daher seine Entfernung zum Strahlteiler verändern. Die Teilstrahlen werden an den Spiegeln wieder Richtung Strahlteiler reflektiert. Am Strahlteiler interferieren die Teilstrahlen. Die Interferenz der beiden Strahlen hängt von der Position des beweglichen Spiegels ab und kann von konstruktiver- bis zu destruktiver Interferenz reichen.

Dies gilt für eine Wellenlänge. Da das Strahlungsspektrum aber breitbandig ist, tritt die konstruktive Interferenz für alle Frequenzen nur auf, falls der Abstand beider Spiegel

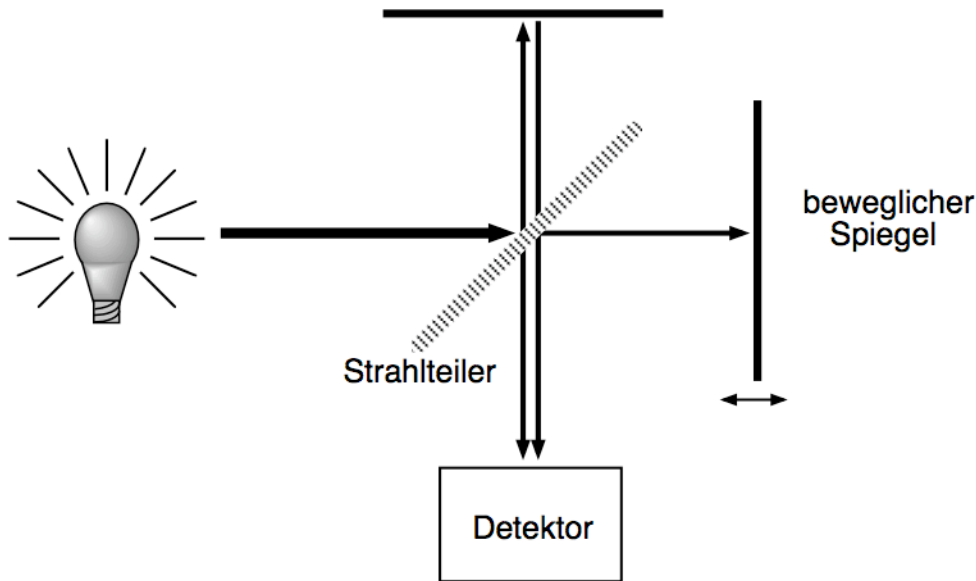


Abbildung 4.7.: Aufbau des Michelson Interferometer.

vom Strahlungsteiler identisch ist. Wird der Spiegel nun langsam aus dieser Position weg bewegt, so kommt es an unterschiedlichen Positionen in Abhängigkeit der Wellenlänge zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz. Das so erzeugte Interferogramm $f(t)$ ist die Signalintensität in Abhängigkeit der Spiegelposition und damit der Zeit. Spektren $s(\nu)$ hingegen sind in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt. Die verschiedenen Darstellungen sind über die Fourier Transformation verknüpft.

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\nu) \cdot e^{i\pi\nu t} d\nu \quad (4.9)$$

$$G(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i\pi\nu t} dt. \quad (4.10)$$

Nach dem Spektralapparat passiert die Strahlung die Probe (siehe Abbildung 4.6) und wird dort zum Teil absorbiert. Die transmittierte Strahlung wird von einem thermischen Detektor aufgefangen. In unserem Gerät kommt ein DTGS Detektor für den MIR-Bereich zum Einsatz.

Das Detektorsignal ist ein Interferogramm und enthält daher Informationen über das gesamte Infrarotspektrum. Mit Hilfe der Fouriertransformation wird im Meßrechner daraus ein Spektrum errechnet.

Für gasförmige Proben wird eine Gasmaus vom Typ *Storm 10 Pyrex* der Firma *Specac* genutzt. Die Gasmaus ist ein Glaszylinder mit 10 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 4,1 cm, das Volumen beträgt 132 cm³. Senkrecht zum Zylinder sind zwei Ventile angebracht. An den beiden Enden können verschiedene optische Fenster ange-

bracht werden, die je nach Einsatz ausgewählt werden müssen. Hier werden für trockene Gase *NaCl*-Fenster mit einer Transmission von 600 - 40000 cm^{-1} verwendet. Für den Fall hoher Probengasfeuchtigkeit steht auch ein wasserfestes Fensterpaar aus *CaF* mit einer Transmission von 900 - 77000 cm^{-1} zur Verfügung.

Zur Untersuchung der Flammenabgase wird die Gasmaus an Stelle der Kühlfallen an die Sonde, welche in den Brennraum ragt (Abbildung 4.5, Seite 23), angeschlossen. Um die Konzentration der Flammenabgase in der Gasmaus zu variieren, wird die Sonde wahlweise mit oder ohne Heliumspülung betrieben. Die Abgase werden für mehrere Minuten durch die Gasmaus hindurchgeleitet und diese anschließend auf beiden Seiten mit den Gashähnen verschlossen. Wegen der zu erwartenden Feuchtigkeit der Flammenabgase kommen die *CaF*-Fenster zum Einsatz. Die so gemessenen Infrarotspektren führen zu keinem zusätzlichen Erkenntnisgewinn, da die Stoffkonzentration der unvollständigen Verbrennungsprodukte zu gering ist, um eine ausreichende Absorption zu erzeugen und die starke Infrarotaktivität des Verbrennungswassers wichtige Teile des Spektrums verdeckt.

Um Substanzen mit geringem Dampfdruck in den flüssigen Proben zu bestimmen, wurde die Gasmaus mit *NaCl*-Fenstern zuerst mit einer Drehschieberpumpe evakuiert. Danach wurden die Ventile geschlossen und die Gasmaus von der Pumpe getrennt. Dann wurde die Gasmaus an ein Probenfläschchen (Flaschenvolumen 5 ml) mit der zu untersuchenden Probe angeschlossen und durch Öffnen des Ventils der Druck im Probenfläschchen reduziert. Bei manchen Proben ist hierbei eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.2.2 dargestellt. Auch hier ist gut erkennbar wie stark der Einfluß von nur geringen Mengen Wasser auf das Spektrum ist.

4.3. Kohlenstoffanalyse

Für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC = Total Organic Carbon) in den flüssigen Proben kommt ein Hochtemperatur TOC Analysator, *DC-190* von *Rosemount*, zum Einsatz. Mit dem Gerät kann der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff, der IC-Wert (Inorganic Carbon) und der Gesamtkohlenstoffgehalt der Probe, der TC-Wert (Total Carbon) unabhängig voneinander bestimmt werden. Der TOC-Wert wird dann aus dem IC- und TC-Wert bestimmt.

$$TOC = TC - IC \quad (4.11)$$

Um den TC-Wert zu bestimmen, wird die zu untersuchende Probe in den TC-Injektionsport (siehe Abbildung 4.8) des TOC-Gerätes injiziert. Der gesamte Kohlenstoff der inji-

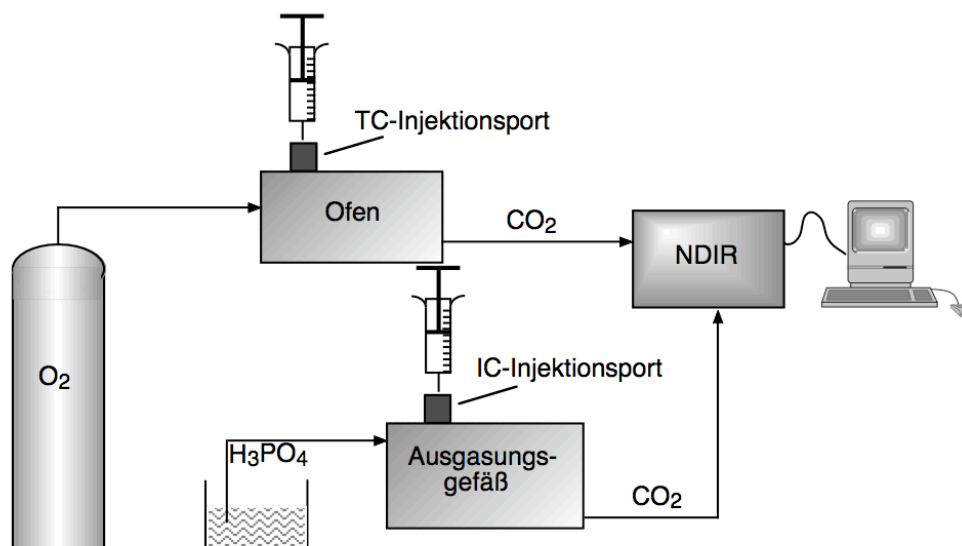


Abbildung 4.8.: Funktionsskizze des TOC.

zierten Probe wird mit Hilfe eines Katalysators und reinem Sauerstoff in einem kleinen Ofen im Inneren des Gerätes bei 680 - 900 °C zu CO_2 oxidiert. Für die vorliegenden Proben hat sich die niedrigste Arbeitstemperatur in Höhe von 680 °C als ausreichend herausgestellt. Das so erzeugte CO_2 wird dann einem nichtdispersiven Infrarotspektrometer (NDIR) zugeführt. Hier wird nun durch die Stärke der Absorption (siehe Abschnitt 4.2) auf die vorhandene Menge an CO_2 geschlossen. Aus der Menge des detektierten CO_2 und des verwendeten Probenvolumens wird durch den eingebauten Rechner die Menge an vorhanden Kohlenstoff in mg/l berechnet. Der Meßbereich liegt bei 1 - 2000 $\frac{mg \cdot C}{l}$.

Anorganischer Kohlenstoff (IC-Wert), wie z.B. gelöstes CO_2 oder Karbonate, können durch Injektion in den IC-Injektionsport bestimmt werden. Da Karbonate in unseren Proben auf Grund der eingesetzten Ausgangssubstanzen nicht vorkommen können, ist hier primär das in Wasser gelöste CO_2 interessant. Die Probe wird im Gerät durch Phosphorsäure (H_3PO_4) angesäuert, hierbei wird ein pH-Wert von ca. 1,5 erreicht. Durch das Ansäuern wird das CO_2 aus der wässrigen Probe ausgetrieben und seine Menge ebenfalls mit Hilfe des NDIR bestimmt.

4.4. Größenausschlußchromatographie

Bei der Größenausschlußchromatographie, sie wird häufig mit SEC (Size Exclusion Chromatography) abgekürzt, werden die in der Probe enthaltenen Substanzen (der Analyt) nach ihrer Größe aufgetrennt. Hierzu wird ein handelsüblicher Hochdruckflüssigkeitschromatograph (siehe Abbildung 4.9) von *Bischoff* verwendet.

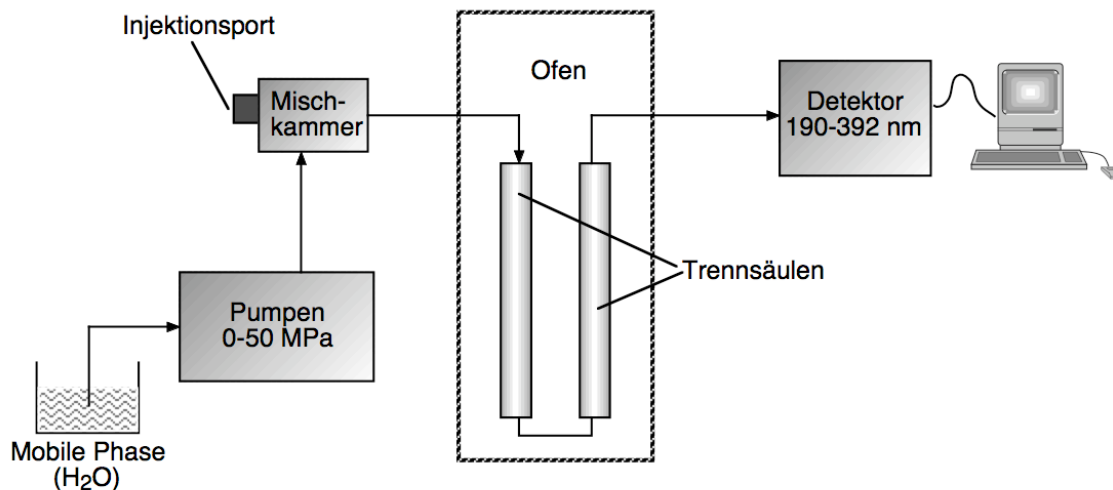


Abbildung 4.9.: Schematischer Aufbau eines Hochdruckflüssigkeitschromatographs.

Bei der Flüssigkeitschromatographie wird die *mobile Phase* mittels einer Pumpe durch die *Trennsäule* zum Detektor gepumpt. Bei den eingesetzten Pumpen (Modell 2250) wird die mobile Phase mit Flüssen von $0,01 - 4,99 \text{ ml/min}$ und mit Drücken von maximal 50 MPa durch die Trennsäulen gedrückt. Zwischen Pumpe und Trennsäule ist eine Mischkammer installiert. Hier wird die zu analysierende Probe dem flüssigen Eluenten beigemischt. Das Volumen hängt von der Konzentration des zu untersuchenden Analyten ab und liegt zwischen 20 und $500 \mu\text{l}$. Die Trennsäulen befinden sich in einem Ofen (Vario Therm 4110), der die Säulen auf konstanter Temperatur im Bereich von $5 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ hält. Die Trennsäulen beherbergen die *stationäre Phase*. Hier findet die Trennung der Substanzen statt. Der Unterschied zwischen SEC und HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) besteht in den Säulen. Bei HPLC Säulen wird die Auftrennung des Analyten in der Säule durch physikalische Wechselwirkungen mit der stationären Phase hervorgerufen. Diese Wechselwirkung ist bei einer SEC Säule unerwünscht.

Die stationäre Phase einer SEC Säule ist mit einem porösen Gel gefüllt, welches viele, möglichst gleichgroße Poren aufweist. Die Säulen werden von der mobilen Phase durchströmt, so sind auch die Poren mit dieser gefüllt. Wegen des Konzentrationsunterschiedes diffundieren beim Durchlaufen der Säule die Analyten in diese Poren. In ein gegebenes Porenvolumen passen mehr kleine als große Moleküle hinein. Somit dauert der Diffusionsprozeß der kleinen Moleküle länger als der bei größeren Molekülen. Die kleinen Moleküle benötigen somit länger, um die Trennsäulen zu durchlaufen. Sind die Moleküle zu groß, können sie mit der eingesetzten Säule nicht aufgetrennt werden und passieren die Säule so schnell wie die mobile Phase. Werden zwei Trennsäulen in Serie angeschlossen, so verdoppelt sich zwar die Analysenzeit, die Stoffauftrennung ist aber

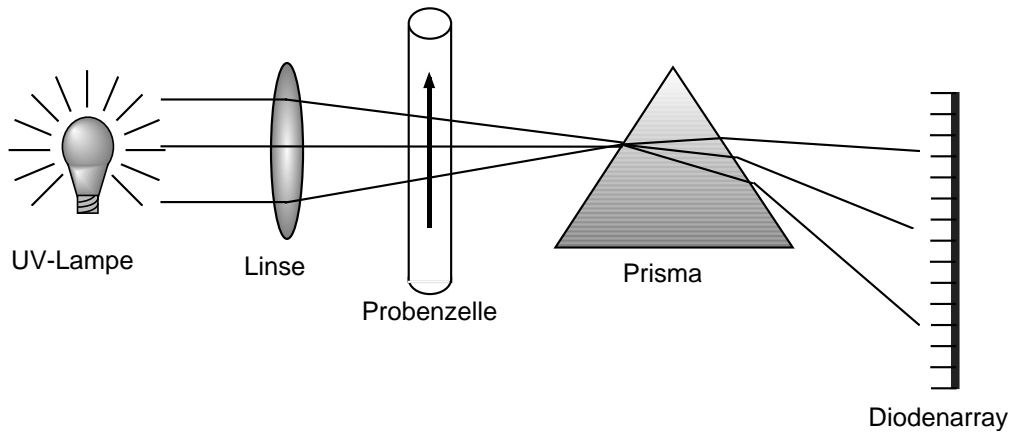


Abbildung 4.10.: Schematischer Funktionsskizze eines Diodenarray Detektors.

stärker ausgeprägt. Für die Versuche wurden zwei Säulen von *Polymer Laboratories* des Typs *PL aquagel-OH 30 8 μm* gewählt.

Nach den Trennsäulen passiert der nun aufgetrennte Analyt nach und nach den Detektor. Somit ist die Retentionszeit die Meßgröße in der Flüssigkeitschromatographie. Durch den modularen Aufbau können verschiedene Detektoren eingesetzt werden. In diesem Fall wird ein *Diodenarray Detektor*, das Modell *DAD-100*, benutzt. Mit diesem Detektortyp kann die Absorption wellenlängenabhängig betrachtet werden. Die Funktionsweise ist in Abbildung 4.10 skizziert. Die Strahlung einer UV Quelle wird durch eine Linse auf ein Prisma fokussiert und durchdringt auf diesem Weg die Probenzelle, welche vom Eluenten durchströmt wird. In der Probenzelle wird das Licht durch den Eluenten und durch evtl. vorhandene Analyten zum Teil absorbiert. Das Prisma bricht die eintreffende Strahlung unterschiedlich stark und fächert den Strahl wellenlängenabhängig auf. In der Praxis wird hierfür auf Grund der höheren Auflösung häufig ein optisches Gitter an Stelle des Prismas eingesetzt. Der so aufgeweitete Strahl trifft auf ein Diodenarray, wo die eintreffende Strahlung ortsabhängig gemessen wird. Der Ort der Detektion auf den Diodenarray ist somit direkt einem Wellenlängenintervall zuordbar. Der eingesetzte Detektor kann mit diesem Verfahren den Wellenlängenbereich von 190 bis 392 *nm* mit einer Auflösung von 2 *nm* gleichzeitig detektieren. Die wellenlängenabhängige Absorption läßt zusätzliche Rückschlüsse auf den Analyten zu, da verschiedene Analyten in bestimmten Wellenlängenintervallen besonders gut die UV Strahlung absorbieren.

Knifflig ist das Finden einer geeigneten mobilen Phase. Apicella et al. [3] nutzen für die Größenausschlußchromatographie organische Lösungsmittel, wie Dichlormethan (DCM) für die Lösung der Nanopartikel und N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) als mobile Phase. Es ist allerdings nicht bekannt, ob alle Substanzen, welche in den wässrigen Kondensatproben vorhanden sind, sich auch in DCM lösen lassen und somit in das andere Lösungsmittel überführbar sind. Auch wurde in unserer Arbeitsgruppe die Überlegung

Probenfarbe	Masse (u)	Probenfarbe	Masse (u)	Probenfarbe	Masse (u)
Rot	1.200.000	Gelb	965.000	Grün	460.000
	125.000		60.000		25.000
	12.000		4.000		1.500
	620		194		106

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung des Kalibrierungssets.

angestellt, die Proben nach dem Durchlaufen des Größenausschlußchromatographen mit Hilfe eines Fraktionssammlers nach Gewichts- bzw. Größenklassen separat zu sammeln um den Kohlenstoffgehalt der einzelnen Stoffgruppen bestimmen zu können. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes setzt jedoch voraus, daß die mobile Phase keinen zusätzlichen Kohlenstoff enthält.

Die verwendeten Säulen sind daher für die Größenausschlußchromatographie mit einer wässrigen mobilen Phase ausgelegt. Allerdings tritt unter Verwendung reinen Wassers bei einigen Proben eine sehr starke Wechselwirkung zwischen den zu untersuchenden Kondensatproben und dem Säulenmaterial auf. Dies äußert sich dadurch, daß der Injektionspeak nicht das Signal mit der größten Retentionszeit ist. Die Wechselwirkungen sind zum Teil so stark, daß die Säulen mehrere Tage lang mit der vom Hersteller empfohlenen Spüllösung aus 50 % Wasser und 50 % Methanol gespült werden müssen, um wieder einwandfreie Resultate liefern zu können. Um diese unerwünschten Wechselwirkungen zu eliminieren, wurde, nach Rücksprache mit dem Hersteller, zunächst mit der Zugabe von verschiedenen Salzen experimentiert. Dies führte jedoch zu keiner signifikanten Besserung. Erst die Zugabe von organischen Lösungsmitteln brachte eine Verbesserung. Der Einsatz eines Wasser-Acetonitril-Gemisches mit 50 % Wasser und 50 % Acetonitril brachte letztendlich die besten Ergebnisse. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der verschiedenen gelösten Substanzklassen ist somit nicht möglich, da die mobile Phase nun doch zusätzlichen Kohlenstoff enthält.

Für die Kalibrierung wird vom Säulenhersteller *Polymer Laboratories* ein Kalibrierungsset angeboten. Es handelt sich hierbei um *EasiVial PEG/PEO* mit Massen von 106 u bis 1.250.000 u , verteilt auf drei Testlösungen mit den Farben grün, gelb und rot. Der Inhalt der Proben ist in Tabelle 4.1 angegeben. Als Substanzen werden Polyethylenglykole und Polyethylenoxide benutzt. Durch die Aufteilung der verschiedenen Massen auf die drei Proben, wird eine Signalüberschneidung im Chromatogramm vermieden. Die Signale aus den drei Eichmessungen, über der Retentionszeit aufgetragen, ergeben die Eichkurve in Abbildung 4.11. Mit den eingesetzten Trennsäulen können Substanzen zwischen 100 und 30.000 u aufgetrennt werden. Um die Masse einer unbekanntes Substanz leichter bestimmen zu können, wurde die Eichkurve durch ein Polynom siebten

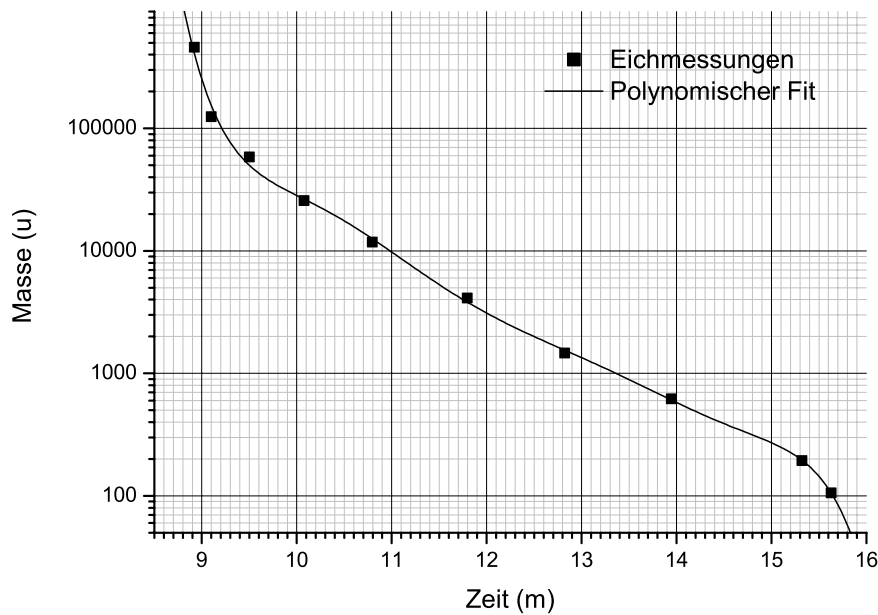


Abbildung 4.11.: Kalibrationskurve der SEC.

Grades nachgebildet, mit der Substanzmasse m und der Retentionszeit t :

$$m = a - b \cdot t + c \cdot t^2 - d \cdot t^3 + e \cdot t^4 - f \cdot t^5 + g \cdot t^6 - h \cdot t^7 \quad (4.12)$$

Die Konstanten nehmen dabei folgende Werte an:

a	b	c	d	e	f	g	h
25845,23	14924,25	3675,20	500,22	40,64	1,97	0,05	$6,05 \cdot 10^{-4}$

4.5. Toxizitätsanalyse

Die flüssigen Proben wurden von Mitarbeitern der Strahlenbiologie des DLR in Köln auf ihr zyto- und genotoxisches Potential hin untersucht. Es handelt sich hierbei um den *SWITCH-Test*, der in den Arbeiten von C. Baumstark-Khan [4, 5] im Detail beschrieben ist. Bei diesem Test werden Bakterien (*Salmonella typhimurium*) flüssigen Proben mit dem zu untersuchenden Analyten ausgesetzt. Typischerweise geschieht das in Meßreihen, bei denen Probenlösungen mit genau abgestufter variablen Verdünnung benutzt werden.

Als Folge einer genetischen Manipulation der Testbakterien kann die Genotoxizität eines Analyten mit Hilfe des *SOS-Lux-Test* und die Zytotoxizität durch den *LAC-Fluoro-Test* beobachtet werden.

Für den *SOS-Lux-Test* wurde dem Bakterium ein Gen des *Photobacterium leiognathi*

hinzugefügt; dieses Gen ermöglicht dem Bakterium die Erzeugung von Licht, der Biolumineszenz. Das Gen wird durch die Konzentration von Luciferase in der Zelle angesteuert. Je höher die Luciferasekonzentration in der Zelle ist, desto höher ist auch die Biolumineszenz. Wird die DNA der Zelle geschädigt, so wird das *SOS DNA Reparatursystem* der Zelle aktiviert. Der Reparaturmechanismus erhöht letztendlich auch die Konzentration der Luciferase in der Zelle. Somit zeigt die Zelle durch das Vorhandensein von Biolumineszenz eine Schädigung und durch die Leuchtstärke die Höhe der Schädigung an der DNA an. Wird das Signal über der Zeit aufgetragen, so ist die zeitliche Darstellung der DNA-Schädigung und der nachfolgenden Reparatur möglich. Als Referenzsubstanz für die Genotoxizität dient 2-Aminoanthracen.

Um auch die Zellgiftigkeit erkennen zu können, wurde dem Bakterium ein *Grün Fluoreszenz Protein* (GFP) mitgegeben, dieses stammt von der Quallenart *Aequoria victoria*. Die Fluoreszenz liegt bei einer Wellenlänge von 510 nm und wird mit Licht der Wellenlänge 405 nm angeregt. Das GFP-Protein übernimmt eine Reporterfunktion für den Stoffwechsel innerhalb des Bakteriums. Mit der Fluoreszenz kann somit die Stoffwechselaktivität des Bakteriums überwacht werden. Der Stoffwechsel wird durch das Einwirken von Zellgiften reduziert, womit auch die Fluoreszenz abnimmt. Kommt der Stoffwechsel gänzlich zum Erliegen, so stirbt das Bakterium ab, und die Fluoreszenz erlischt. Als Referenz für die Zellgiftigkeit wird Aureomycin verwendet.

Der Körper verfügt mit der Leber über eine „Entgiftungsstation“, hier sollen nach Möglichkeit schädliche in für den Körper unschädliche Substanzen umgewandelt werden; sie werden *metabolisiert*. Eine erfolgreiche Umwandlung ist allerdings nicht immer möglich, so daß auch die metabolisierten Substanzen noch eine Giftigkeit aufweisen können. Um dies auch mit den verwendeten Bakterien wiedergeben zu können, kann den Proben ein sog. *S9-Mix* beigemischt werden. Dieser wird von der Firma *Moltox* hergestellt und enthält Bestandteile der Mäuseleber, die den vorhanden Analyten metabolisieren können.

Für den Test wird als Probenträger eine Mikroplatte mit transparentem Boden und weißen Wänden benutzt (Isoplate-96, PerkinElmer). Auf der Mikroplatte können gleichzeitig zwei Proben mit unterschiedlichen Verdünnungen getestet werden, wobei jede Verdünnung zur Kontrolle dreimal vorhanden ist. Zusätzlich ist noch eine unbehandelte Bakterienkultur zur Bestimmung des Untergrundes der Messung vorhanden. Dies ist notwendig, da die Bakterienzahl in der unbehandelten Probe während der Messung zunimmt. Somit nimmt die optische Dichte der Lösung zu. Die optische Dichte der Lösung wird durch die Absorptionsmessungen bestimmt. Nach Bestückung der Mikroplatte wird diese in ein Abtastgerät eingeführt (Multilabel Counter1420, PerkinElmer). Die Temperatur in dem Gerät wird bei 30 °C konstant gehalten. Ein Meßzyklus beinhaltet

tet das Mischen der Proben durch Rütteln der Platte für zwei Minuten, anschließend wird die Lumineszenz mit $0,2 \text{ s/Probenmulde}$, dann die Absorption mit $0,1 \text{ s/Probenmulde}$ bei einer Wellenlänge von 490 nm und schließlich die Fluoreszenz mit ebenfalls $0,1 \text{ s/Probenmulde}$ gemessen. Die Analysenzeit beträgt insgesamt rund acht Stunden. Die so gewonnenen Daten werden mit einer Excel-Tabelle ausgewertet, wobei eine zeitaufgelöste Hintergrundkorrektur für jeden Meßpunkt durchgeführt wird. Um eine verdünnungsabhängige Toxizitätsabhängigkeit zu bestimmen, wurde für die Genotoxizität die relative Lumineszenz berechnet:

$$Lux_{rel} = \frac{Lux_i}{Lux_0}. \quad (4.13)$$

Hierbei ist Lux_i die mit dem Analytem geimpfte und Lux_0 die unbehandelte Bakterienkultur. Lux_i variiert während der Meßzeit. Dies hängt von der Reaktion der Zelle auf den geschädigenden Analyten ab und erreicht zu einem gewissen Zeitpunkt i ihr Maximum. Für Lux_{rel} wird der maximale Lux_i -Wert genutzt. Die Zellgiftigkeit wurde durch die Absorption nach sechs Stunden Stoffeinwirkung Abs_r im Verhältnis zur unbehandelten Probe, ebenfalls nach sechs Stunden, bestimmt. Analog wird mit der Bestimmung des relativen Fluoreszenzsignals Flu_{rel} verfahren. Die 6 Stunden sind auf Grund von Erfahrung gewählt, da eine Dosis-Wirkungsbeziehung nicht einfach durch ein Maximum von Abs_i oder Flu_i festgelegt werden kann. Die Daten sind bei dieser Vorgehensweise aber untereinander vergleichbar.

$$Abs_{rel} = \frac{Abs_i}{Abs_0} \quad (4.14)$$

$$Flu_{rel} = \frac{Flu_i}{Flu_0} \quad (4.15)$$

Die Stärke der Genotoxizität wird durch den Faktor F_i ausgedrückt:

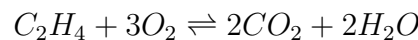
$$F_i = \frac{Lux_{rel}}{Abs_{rel}}. \quad (4.16)$$

Nimmt F_i einen Wert größer zwei an, dann wird der Analyt als genotoxisch eingestuft; fällt F_i auf weniger als 0,5 ab, so ist der Analyt zytotoxisch. Das heißt aber nicht, daß ein Wert größer zwei keine Zytotoxizität bedeutet. Es deutet nur an, daß eine nicht zu vernachlässigende Zahl an Bakterien die Einwirkung des Analyten überleben und somit die Möglichkeit haben, ihr evtl. geschädigtes Erbgut zu reproduzieren.

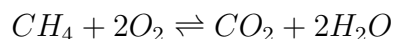
5. Ergebnisse

Bevor über die einzelnen Ergebnisse berichtet wird, soll eine Begriffserklärung vorangestellt werden.

Das C/O-Verhältnis bezeichnet das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff im unverbrannten Gas. Der Wert, bei dem eine stöchiometrische Verbrennung stattfindet, ist stoffabhängig und beträgt für die Verbrennung von Ethen mit Sauerstoff 0,33, da zwei Kohlenstoffatome auf sechs Sauerstoffatome kommen:



Bei Methan findet die stöchiometrische Verbrennung bei einem C/O-Verhältnis von 0,25 statt:



Ist nun der Wert des benutzten C/O-Verhältnisses kleiner als der der stöchiometrischen Verbrennung, so spricht man von einer *mageren* Verbrennung; ist der Wert größer, so ist die Verbrennung *fett*. Neben dem Wert für die stöchiometrische Verbrennung ist auch noch das C/O-Verhältnis für die *kritische Rußgrenze* von Interesse. Diese ist ebenfalls stoffspezifisch und hängt zudem von mehreren Umgebungsparametern wie z.B. dem Druck und Temperatur ab. Für Ethen-Luft-Flammen liegt die kritische Rußgrenze $\frac{C}{O}|_{krit}$ im Bereich von 0,55 bis 0,7 (siehe [8]).

5.1. Modellierung der Unterdruckflamme

Durch den geringen Druck von meist 120 *mbar* im Brenner wird die Flamme in die Länge gezogen. Somit sind verschiedene Zonen in der Flamme besser zugänglich als bei Atmosphärendruck. Das C/O-Verhältnis der Flamme beeinflusst die Temperatur und die Flammengeschwindigkeit. Es ist also Sorge zu tragen, daß zu vergleichende Proben aus vergleichbaren Stelle der Flamme stammen oder der Abstand zur Flamme so groß gewählt wird, daß alle Reaktionen abgeklungen und die zu messenden Konzentrationen ortsunabhängig sind. Um dies besser beurteilen zu können, wurde die benutzte Unterdruckflamme modelliert. Hierfür wurde der *C₂-Oxidations-Mechanismus* von Wang und

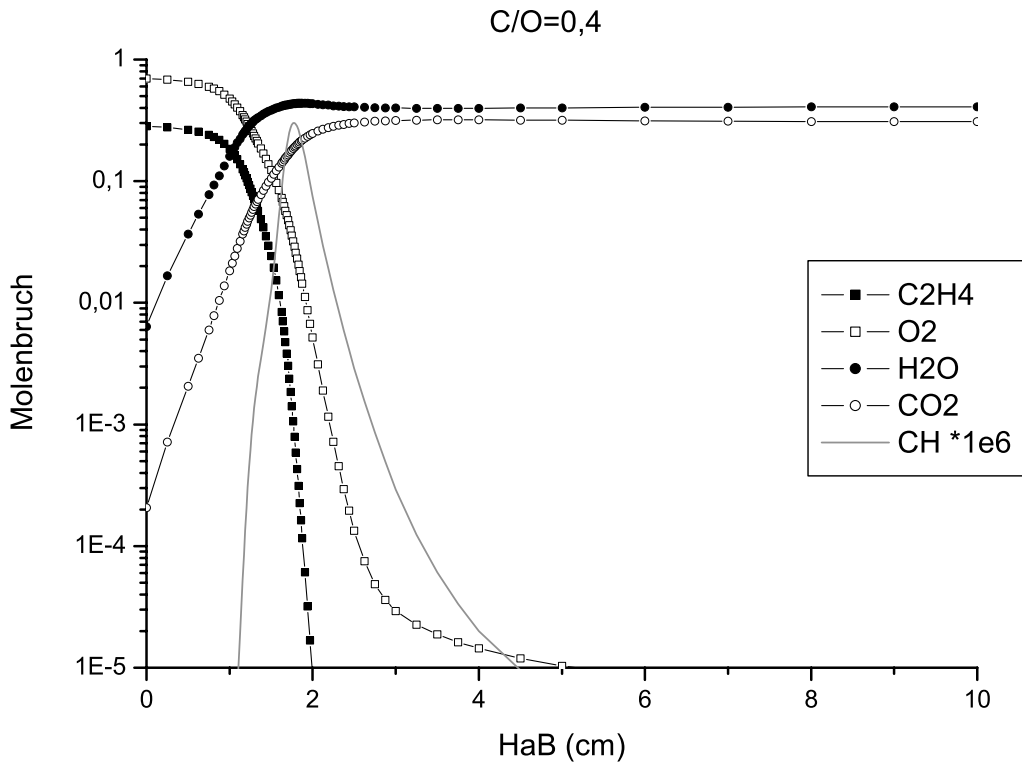


Abbildung 5.1.: Berechnetes Profil der Verbrennungsedukte und Verbrennungsprodukte in Abhängigkeit von der Brennerhöhe bei einem C/O-Verhältnis von 0,4.

Frenklach aus dem Jahr 1997 verwendet. Dieser Mechanismus kann für die Oxidation von Methan, Ethan, Ethylen und Acetylen verwendet werden. Als Produkte werden Aromaten bis zu Pyren berechnet, wobei dieser Mechanismus die Konzentration schwerer Aromaten geringer angibt, als diese in der Praxis gemessen werden. Leichte Verbrennungsprodukte werden jedoch gut vorhergesagt. Der Mechanismus sollte damit ausreichend sein, den Reaktionsbereich der benutzten Unterdruckflamme abzuschätzen.

Abbildung 5.1 zeigt das Ergebnis für ein C/O-Verhältnis von 0,4. Zum einen ist die Abnahme von C_2H_4 und O_2 , sowie die Zunahme von CO_2 und H_2O zu sehen. Ein verhältnismäßig großer Anteil an O_2 wird rasch innerhalb der ersten zwei cm umgesetzt. Auch der Brennstoff C_2H_4 wird in diesem kurzen Abschnitt verbraucht. Ebenfalls ab einer Entfernung von rund zwei cm vom Brenner sind die CO_2 und H_2O Werte konstant. Vergleicht man nun dieses Ergebnis mit einer Modellrechnung für das C/O-Verhältnis von 0,9 (Abbildung 5.2), so sieht man zum Teil erhebliche Unterschiede. Der Sauerstoff wird zwar ähnlich schnell wie bei $C/O = 0,4$ aufgebraucht, dies aber nur bis zu einem Molenbruch von 0,01; C_2H_4 zeigt einen deutlich langsameren Abfall. Die Bildung von H_2O fällt etwas geringer aus; die von CO_2 ist aber deutlich reduziert, weil die Reaktion teilweise bei CO stehen bleibt.

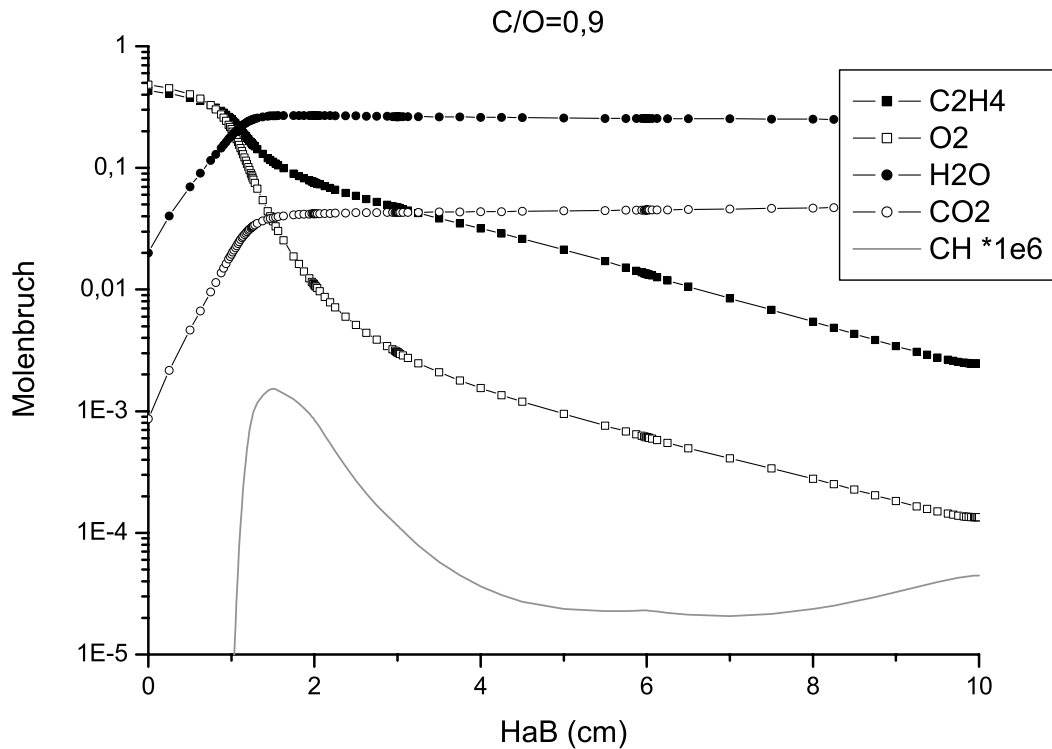


Abbildung 5.2.: Berechnetes Profil der Verbrennungsprodukte und Verbrennungssubstrate in Abhängigkeit von der Brennerhöhe bei einem C/O-Verhältnis von 0,9.

Die in dieser Arbeit benutzten Abstände (HAB) zwischen Brenner und Düse betragen 15, 25 und 55 *mm*. Anhand beider Abbildungen ist erkenntlich, daß die Entfernung mit 15 *mm* noch deutlich in der Reaktionszone liegt. Der Abstand von 25 *mm* liegt am Ende der Reaktionszone, und 55 *mm* ist außerhalb der Flamme.

5.2. Flüssige Proben

5.2.1. TOC und Partikelkonzentration

Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, wurde eine Meßreihe unterhalb der Brennraumdüse für verschiedene C/O-Verhältnissen durchgeführt. Hierzu wurde die HAB auf 70 *mm* erhöht, um außerhalb der Reaktionszone der Flamme zu sein. Als Kühlfallen kamen zwei stickstoffgekühlte Waschflaschen in Serie zum Einsatz. Die Proben wurden jeweils über einen Zeitraum von 20 Minuten gesammelt und das Kondensat anschließend mit 2 *ml* Aqua Destillata verdünnt. Das so erstellte Probenvolumen wie auch die anderen Herstellungscharakteristika sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Flammen nahe des stöchiometrischen Verhältnisses sind am heißesten, daher ist hier

C/O	$p_{Brenner}$	$p_{Reaktor}$	Gasstrom l/min	Volumen (ml)	
	$mbar$	$mbar$		Falle 1	Falle 2
0,4	121,0	40	1,3	7,8	3,4
0,5	120,8	42	1,7	6,3	3,4
0,6	120,0	50	2,1	6,2	3,1
0,7	118,5	46	2,2	5,3	2,9
0,8	111,5	45	2,0	5,0	2,1
0,9	105,6	44	1,9	4,5	1,9

Tabelle 5.1.: Herstellungsdaten der flüssigen Proben

auch der Durchsatz durch die Düse am geringsten. Alle Proben wurden mit 2 ml verdünnt. Daß die Probe mit C/O=0,9 aus Falle 2 weniger als 2 ml Volumen aufweist, liegt an der Probenaufbereitung und ist im Abschnitt Fehlerbetrachtung auf Seite 69 näher beschrieben.

In Abbildung 5.3 ist der Verlauf der TOC-, IC- und TC-Werte in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis graphisch dargestellt. Der Linienverlauf des Gesamtkohlenstoffes steigt kontinuierlich an und entspricht auf Grund der halblogarithmischen Darstellung damit einem exponentiellen Anstieg. Bei C/O-Verhältnissen von 0,4 und 0,5 dominiert der inorganische Kohlenstoffanteil, bei C/O=0,6 haben TOC und IC vergleichbare Werte. Bei größeren C/O-Verhältnissen dominiert dann der TOC-Wert, wohingegen der IC-Wert vollkommen an Bedeutung verloren hat. Da sich der IC-Wert für C/O-Verhältnisse kleiner 0,7 nur wenig ändert, ab 0,7 jedoch stark abnimmt, liegt es nahe, daß diese Grenze für die chemische Kinetik in der Flamme eine Rolle spielt. Dies ist auch der Fall, da die Flamme bei ca. C/O = 0,67 die Rußgrenze überschreitet.

Die Teilchenkonzentrationen können mit Gleichung 5.1 aus den gegebenen Werten berechnet werden und sind in Tabelle 5.3 angegeben. Hierbei müssen die TOC-Werte in mg/l und der Gastrom F in cm^3/min angegeben werden, t ist die Zeitdauer der Probennahme, N_A ist die Avogadrokonstante und T_{Raum} die Raumtemperatur, V_1 und V_2 sind die in Falle 1 und Falle 2 gesammelten Probenvolumina. Die Temperatur $T_{Düse}$ muß abgeschätzt werden, da diese Temperatur im Versuchsaufbau meßtechnisch nicht zugänglich ist. Bei ähnlichen Aufbauten werden Temperaturen von 1100 K bis zu 1200 K angegeben. Für die Berechnungen wird $T_{Düse}$ als konstant angenommen und der Wert 1170 K verwendet. In Wirklichkeit wird sie sich mit dem C/O-Verhältnis der Flamme ändern, da das C/O-Verhältnis die Flammentemperatur beeinflusst. Eine Schwankung der Düsentemperatur um 100 bis 200 K verändert die errechnete Kohlenstoffkonzentration um rund 10 %.

$$[C]_{TOC} = \frac{((TOC_1 \cdot V_1) + (TOC_2 \cdot V_2)) \cdot 10^{-6} \cdot N_A \cdot T_{Raum}}{F \cdot 1000 \cdot t \cdot T_{Düse}} \quad (5.1)$$

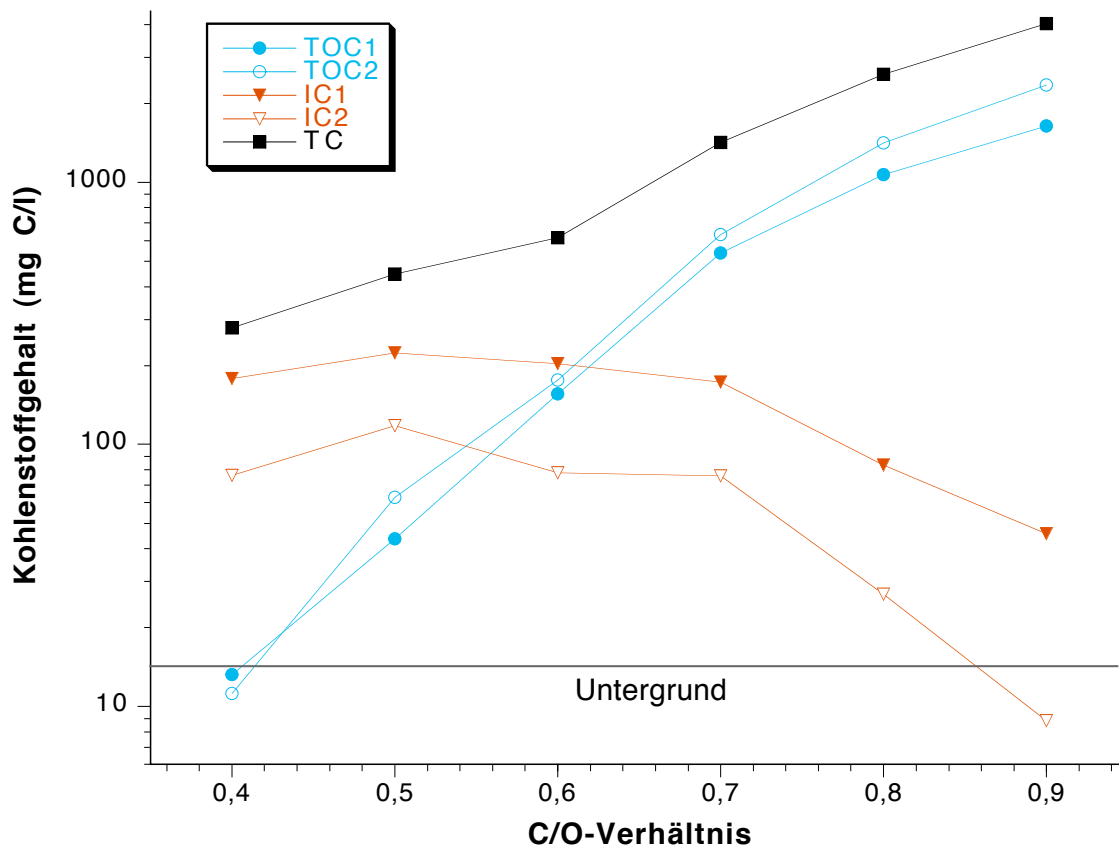


Abbildung 5.3.: Gemessene Veränderung der organischen (TOC), anorganischen (IC) und der gesamten (TC) Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit zum C/O-Verhältnis

Der erste Wert (12 u) ist die Anzahl an „Partikeln“ mit der Masse von 12 u , also von einzelnen Kohlenstoffatomen. In Abbildung 5.18 sieht man, daß ein Großteil der Partikel ungefähr eine Masse von 800 u aufweist, damit ergibt sich die Partikelkonzentration in der letzten Spalte von Tabelle 5.2.

5.2.2. Gelöstes Gas in flüssigen Proben

Zur Injektion der flüssigen Proben in die TOC-Apparatur bzw. in den Größenausschlußchromatographen ist das Aufziehen der Probenflüssigkeit in Injektionsspritzen notwendig. Hierbei ist bei frischen, nur wenige Stunden alten Proben eine Gasentwicklung in der Injektionsspritze durch den dort herrschenden Unterdruck zu beobachten. Nach Beendigung des Aufziehens kehrt das entstandene Gas vollständig in die Probe zurück. Sind die Proben älter, so ist dieses Verhalten nur selten beobachtbar und dann meist nur bei Proben mit einem C/O-Verhältnis $\geq 0,7$.

Bei längerer Lagerung der Proben nimmt der IC-Wert der Proben zum Teil deutlich ab.

C/O	TC $\mu\text{g}/\text{cm}^3$		IC $\mu\text{g}/\text{cm}^3$		TOC $\mu\text{g}/\text{cm}^3$		$[C]_{\text{TOC}}$ $1/\text{cm}^3$	
	Falle 1	Falle 2	Falle 1	Falle 2	Falle 1	Falle 2	12 u	800 u
0,4	191,5	87,4	178,25	76,23	13,25	11,17	$7,54 \cdot 10^{13}$	$1,13 \cdot 10^{12}$
0,5	266,6	180,5	223,1	117,7	43,5	62,8	$2,05 \cdot 10^{14}$	$3,08 \cdot 10^{12}$
0,6	359,4	254,3	203,6	78,1	155,8	176,2	$4,52 \cdot 10^{14}$	$6,78 \cdot 10^{12}$
0,7	710,9	706,9	173,4	75,7	537,5	631,2	$1,33 \cdot 10^{15}$	$2,00 \cdot 10^{13}$
0,8	1151	1437	83,3	26,8	1067,7	1410,2	$2,60 \cdot 10^{15}$	$3,90 \cdot 10^{13}$
0,9	1687	2362	45,6	8,8	1641,4	2353,2	$3,93 \cdot 10^{15}$	$5,89 \cdot 10^{13}$

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der TOC Analyse

So sinkt er bei der Probe *FP15* in zwei Monaten von $182 \mu\text{g}/\text{ml}$ auf $0,3 \mu\text{g}/\text{ml}$, bei Probe *FP24 I* von $46 \mu\text{g}/\text{ml}$ auf $0,2 \mu\text{g}/\text{ml}$. Der TOC-Wert bleibt in diesem Zeitraum stabil, er ändert sich z. B. bei Probe *FP24 II* von $2353 \mu\text{g}/\text{ml}$ auf $2314 \mu\text{g}/\text{ml}$. Der ausgasbare Anteil der Proben *FP15* und *FP24 I* wurde mit dem FTIR-Spektrometer untersucht. Bei Probe *FP24 I* war bei der Reduzierung des Druckes im Probenfläschchen eine deutliche Gasentwicklung sichtbar. Bei Probe *FP15* stiegen keine Gasblasen aus der Lösung auf.

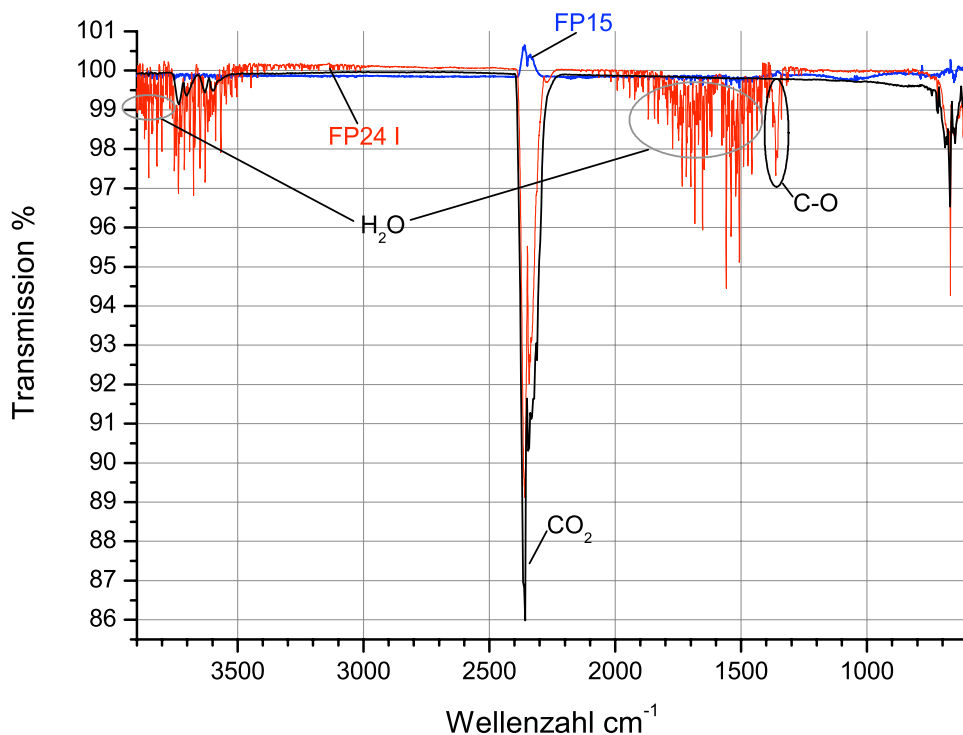


Abbildung 5.4.: Gasförmige Bestandteile der flüssigen Proben.

Abbildung 5.4 zeigt für Probe *FP15* keine signifikante Absorption. In beiden Proben ist etwas Absorption für Wasserdampf zu sehen. Probe *FP24 I* zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden für CO_2 . Auch erscheint ein Absorptionssignal bei rund 1360 cm^{-1} . Zwar ist dieses Signal typisch für eine $\text{C}-\text{H}$ -Schwingung, es müsste aber in diesem Fall

eine weitere Bande im Bereich von 3000 cm^{-1} auftreten. Eine weitere Möglichkeit ist das Vorhandensein von $C-O$ -Schwingungen, diese weisen eine starke Absorption auf. Da die Proben wasserlöslich sind, sind Verbindungen mit $C-O$ -Bindungen durchaus wahrscheinlich, ein Kandidat wäre z. B. Methanol.

Der vom TOC-Gerät bestimmte IC-Wert ist somit primär CO_2 . Dieses verläßt bei längerer Lagerung die flüssige Probe. Dies erklärt auch den Abfall der IC-Werte bei C/O -Verhältnissen $\geq 0,7$. Es wird, wie in der Modellierung (siehe Abbildung 5.2) berechnet, weniger CO_2 gebildet.

5.2.3. Größenausschlußchromatographie

In den vorherigen Abschnitten wurde untersucht, ob und wieviel Kohlenstoff in den flüssigen Proben vorhanden ist. Es stellt sich nun die Frage, in welcher Form dieser Kohlenstoff vorliegt. Hierfür wird die Größenausschlußchromatographie genutzt, um die Größe und damit auch das Gewicht der gelösten Stoffe zu bestimmen.

Die flüssigen Proben, welche in Abschnitt 5.2.1 bereits auf ihren Kohlenstoffgehalt untersucht wurden, wurden auch in der SEC analysiert. In Abbildung 5.5 ist das Chromatogramm für zwei flüssige Proben mit $C/O = 0,5$ und $C/O = 0,8$ dargestellt. Signale, die eine Retentionszeit größer 16 Minuten aufweisen, sind Substanzen mit Massen kleiner 100 u (vgl. Massenkalisierung Kap. 4.11, Seite 33) und somit keine Nanopartikel. Das Signal bei knapp 25 Minuten ist der Injektionspeak. Die Probe mit einem C/O -Verhältnis von $0,5$ weist ein Signal mit einer Retentionszeit von 12,9 Minuten auf. Dies entspricht einer Masse von rund 1300 u . Bei einem C/O -Verhältnis von $0,8$ hat das Signal eine Retentionszeit von 14,4 Minuten, entsprechend einer Masse von rund 450 u . Hier fällt allerdings auf, daß das Signal einen langgezogenen Anstieg hat, mit einem kleinen Nebenmaximum bei 12,5 Minuten. Dies entspricht einer Masse von 2000 u . Die Tatsache, daß die Partikelgröße mit steigendem C/O -Verhältnis abnimmt, ist interessant, da man genau das umgekehrte Verhalten erwartet. Wieso dem so ist, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

Es sind also unterschiedliche Arten von Nanopartikeln in der flüssigen Lösung vorhanden. Dieses Verhalten ist auch bei anderen Proben beobachtbar. Niedrige C/O -Verhältnisse führen in Lösung zu schwereren Nanopartikeln als höhere C/O -Verhältnisse. Vergleicht man die Flächen unter den Signalen, sind jedoch primär leichte Substanzen ($< 100\text{ u}$) für die Kohlenstoffzunahme in der Lösung verantwortlich. Daß leichte Kohlenwasserstoffe eine zum Teil gute Löslichkeit in Wasser aufweisen, ist bekannt. Die signifikante Löslichkeit schwerer Kohlenwasserstoffe mit Massen $> 1000\text{ u}$ ist sehr erstaunlich.

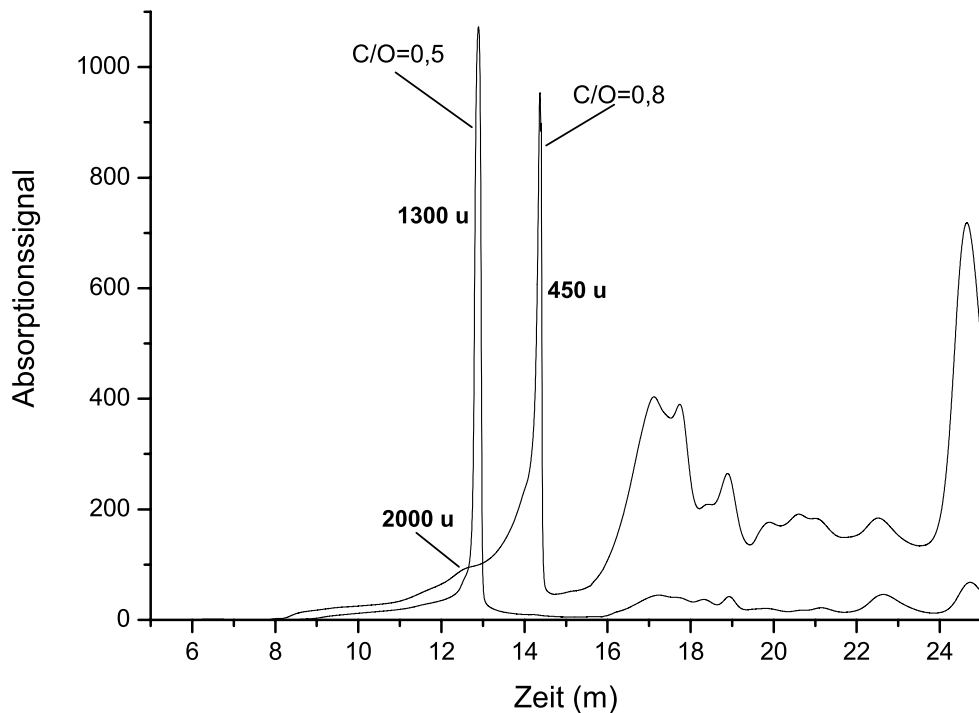


Abbildung 5.5.: Chromatogramm von zwei flüssigen Proben mit unterschiedlichem C/O-Verhältnis bei der Herstellung.

5.2.4. Toxizität

Die flüssigen Proben wurden, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, ebenfalls auf ihre biologische Wirkung hin untersucht. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt hierbei auf der Zytotoxizität, sowie der Genotoxizität.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Toxizität der Probe mit einem C/O-Verhältnis von 0,6 stark von den anderen Proben abweicht. Bei der starken Toxizität der Probe mit einem C/O-Verhältnis von 0,6 handelt es sich wahrscheinlich um einen Fehler. Dies wird in der Diskussion (Abschnitt 6.1) genauer betrachtet.

Die Kohlenstoffkonzentration in den flüssigen Proben steigt stark mit dem C/O-Verhältnis an, dies ist in Abbildung 5.3 auf Seite 40 zu sehen. Verdünnt man nun die flüssigen Proben mit destilliertem Wasser, so erhält man eine Verdünnungsreihe. Trägt man nun die Zytotoxizität der ersten Kühlfalle gegen den Kohlenstoffgehalt der Verdünnungsreihe auf, so erhält man Abbildung 5.6. Liegt der Wert des Fluoreszenzsignals bei eins, so sind alle Bakterien am Leben. Sinkt das Signal auf null ab, dann sind alle Bakterien wegen der Zytotoxizität der gelösten Substanzen abgestorben. Ein Wert von 0,5 entspricht der LD_{50} -Dosis dieses Substanzgemisches, die Hälfte der Bakterienpopulation ist abgestorben. Mit Ausnahme des Signalverlaufes der Probe mit einem C/O-Verhältnis von 0,6, weisen allen anderen C/O-Verhältnisse einen sehr ähnlichen Si-

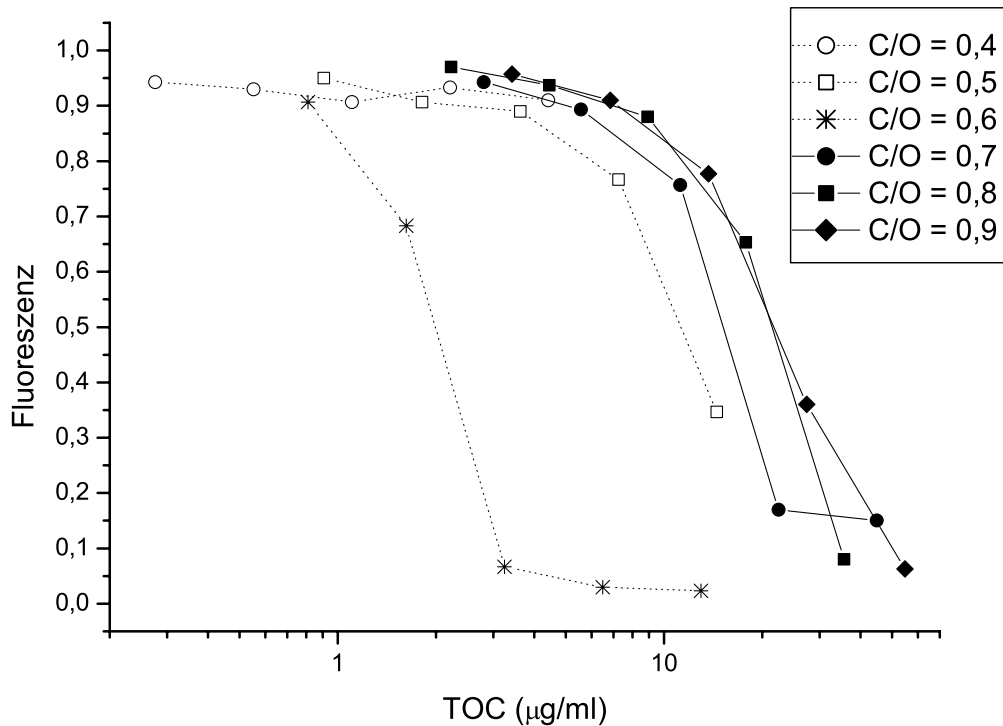


Abbildung 5.6.: Die Zytotoxizität bei verschiedenen Verdünnungen nach sechs Stunden Exposition (Kühlfalle 1).

ginalverlauf auf. Bei niedrigen TOC-Konzentrationen sind alle Bakterien am Leben, der Fluoreszenzwert liegt zwischen 0,9 und 1. Ab TOC-Werten von rund $7 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ beginnt das Fluoreszenzsignal abzunehmen. Der LD_{50} -Wert liegt im Bereich von 10 bis $20 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$. Danach sterben noch mehr Bakterien ab, so daß das Fluoreszenzsignal letztendlich auf 0 absinkt. Die Kondensatprobe mit einem C/O-Verhältnis von 0,4 weist keine Zellgiftigkeit auf, da ihre Kohlenstoffkonzentration bereits bei der Probenherstellung, also unverdünnt, zu gering ist, um einen biologischen Effekt zu zeigen. Bei der Kondensatprobe mit einem C/O-Verhältnis von 0,6 bei der Herstellung ist die Zellgiftigkeit erheblich stärker ausgeprägt. Bei TOC-Werten von $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ beginnen die Bakterien abzusterben, bei $2 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ ist bereits LD_{50} erreicht und ab $3 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ sind fast alle Bakterien abgetötet. Die Zellgiftigkeit dieser Probe ist somit fast um den Faktor 10 größer als bei allen anderen Kondensatproben.

Im Versuchsaufbau wurden zwei Kühlfallen in Serie benutzt. In der zweiten Kühlfalle hatte sich ebenfalls Kondensat gebildet, die Menge jedoch war geringer als in der ersten Kühlfalle (siehe Tabelle 5.1). Das zytotoxische Potential ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Vergleicht man den Kurvenverlauf der Zytotoxizität der ersten Kühlfalle (Abbildung 5.6), mit der der zweiten Kühlfalle, so ist zu sehen, daß der Kurvenverlauf und damit auch die Zytotoxizität beider Kondensatproben vergleichbar ist. Man kann davon ausgehen, daß die gelösten Stoffe in beiden Kühlfallen identisch sind.

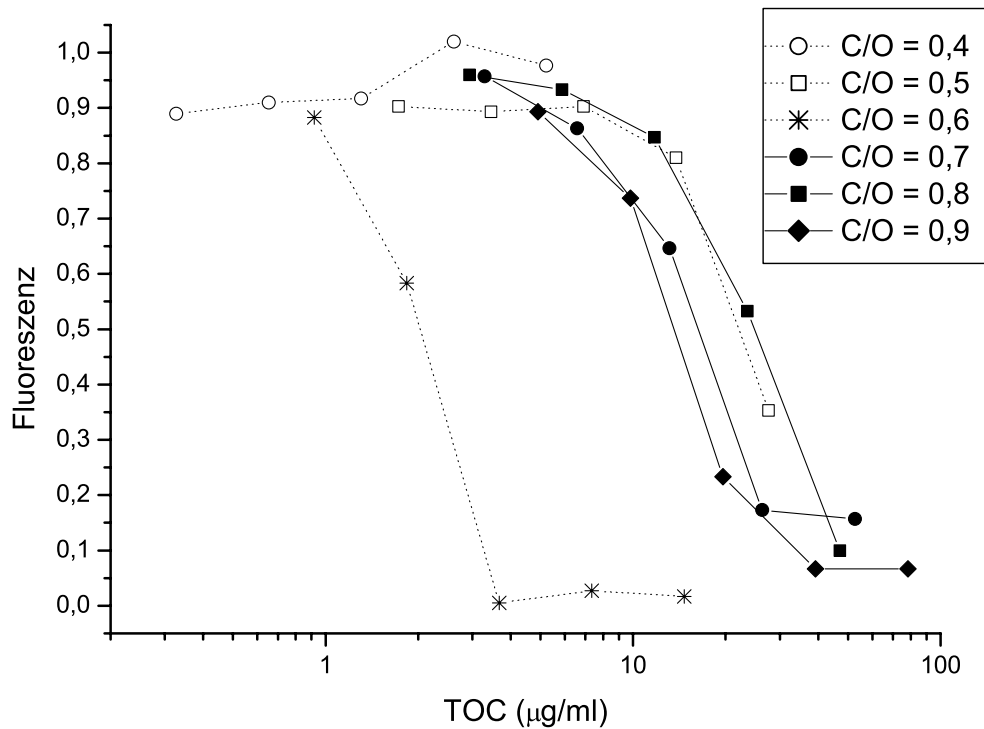


Abbildung 5.7.: Die Zytotoxizität bei verschiedenen Verdünnungen nach sechs Stunden Exposition (Kühlfalle 2).

Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, wird auch die Absorption der Bakterienkulturen gemessen, sie ist ebenfalls ein Indikator für die Zytotoxizität. Eine Absorption von eins bedeutet wiederum, daß alle Bakterien ungeschädigt sind. Geht die Absorption auf null zurück, so sind alle Bakterien abgetötet. Abbildung 5.8 zeigt die Absorption gegen den Verdünnungsfaktor aufgetragen. Der Signalverlauf der Absorption sieht dem der Fluoreszenz sehr ähnlich. Die hieraus bestimmten Toxizitäten stimmen mit denen bei der Fluoreszenzmessung überein. Die Probe mit $C/O = 0,6$ nimmt auch hier wieder ihre Sonderstellung ein. Da die Absorptionskurven der zweiten Kühlfalle ebenfalls vergleichbare Ergebnisse liefert, wird auf eine Darstellung verzichtet.

Wie verhält es sich mit der Genotoxizität der Kondensatproben? In Abbildung 5.9 ist das Lumineszenzsignal der Bakterien wieder gegen die Kohlenstoffkonzentration aufgetragen. Ein Lumineszenzwert von etwa eins bedeutet, daß die Bakterien keine Schädigung auf Grund der in Lösung befindlichen Substanzen erfahren. Nimmt dieser Wert deutlich zu, so ist eine Schädigung der Erbinformation im Bakterium aufgetreten, und die entsprechende Zelle versucht, den Schaden zu beheben. Ist diese Reparatur erfolgreich abgeschlossen, so nimmt die Lumineszenz wieder einen Wert von eins an. Fällt das Lumineszenzsignal auf Null ab, so sind die Bakterien abgestorben. Meist liegt dies daran, daß die Zellen nicht mehr in der Lage sind, die Erbgutschäden zu reparieren, da ihr

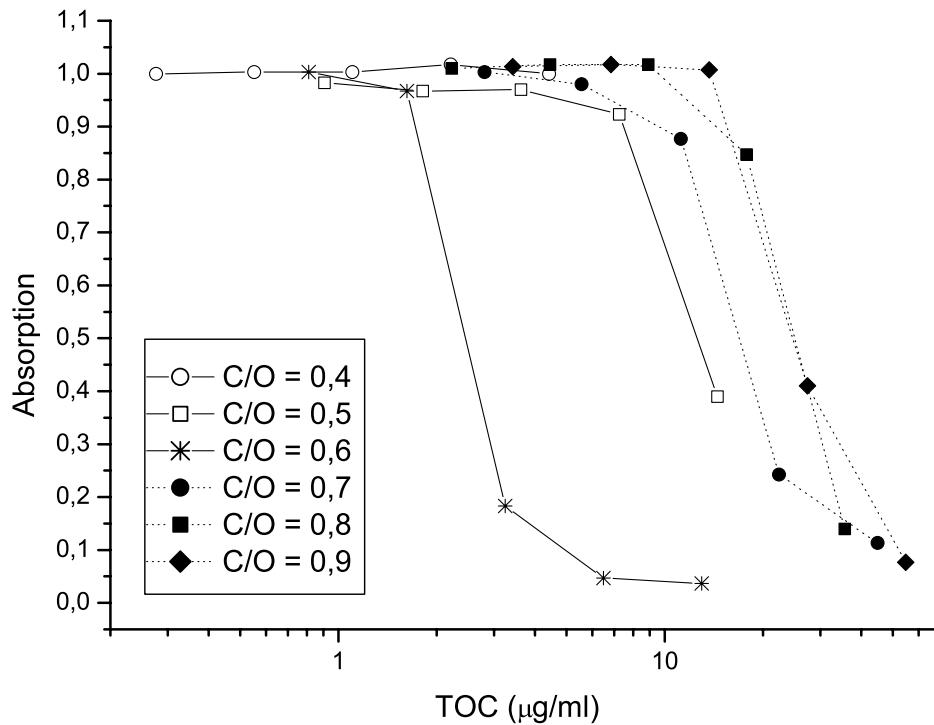


Abbildung 5.8.: Die Absorption der Bakterienkultur bei verschiedenen Verdünnungen nach sechs Stunden Exposition (Kühlfalle 1).

Stoffwechsel durch die Zytotoxizität (vgl. Abbildung 5.6) zum Erliegen gekommen ist.

Wie schon bisher, bleibt das Signal der Probe mit $C/O = 0,4$ konstant und weist somit keine Genotoxizität auf. Die Proben mit den C/O -Verhältnissen 0,5, 0,7, 0,8 und 0,9 zeigen ein vergleichbares Verhalten. Bis zu einer Kohlenstoffkonzentration von 6 bis $7 \frac{\mu g}{ml}$ ist keine Genotoxizität vorhanden. Bei höheren Kohlenstoffkonzentrationen treten Schäden am Erbgut der Bakterien auf. Ihre maximale Genotoxizität erreicht die Probe mit $C/O = 0,5$ bei der geringsten Verdünnung mit rund $13 \mu g/ml$ Kohlenstoff. Es folgt die Probe $C/O = 0,8$ mit $18 \mu g/ml$. Die Proben mit $C/O = 0,7$ bzw. 0,9 weisen einen Kohlenstoffgehalt von 21 bzw. $27 \mu g/ml$ auf. Am meisten muß die Probe mit $C/O = 0,6$ verdünnt werden, sie erreicht ihre maximale Genotoxizität bereits bei einem Kohlenstoffgehalt von $1,5 \mu g/ml$. Danach fällt das Lumineszenzsignal auf Null ab, nur bei $C/O = 0,5$ nicht. Hier ist das Signalmaximum gleich dem letztem Meßwert, die Kohlenstoffkonzentration ist nämlich nicht ausreichend, alle Bakterien abzutöten. Die Probe mit $C/O = 0,6$ weist somit auch bei der Genotoxizität eine rund 10fach höhere Wirksamkeit auf als die anderen Proben.

Durch die Zugabe von 5 % des in Abschnitt 4.5 beschriebenen S9-Mixes wird die Metabolisierung, also die Stoffumwandlung in der Leber, nachgebildet. Die Zellgiftigkeit ändert sich jedoch trotz der Metabolisierung nicht! Abbildung 5.10 mit den S9 behan-

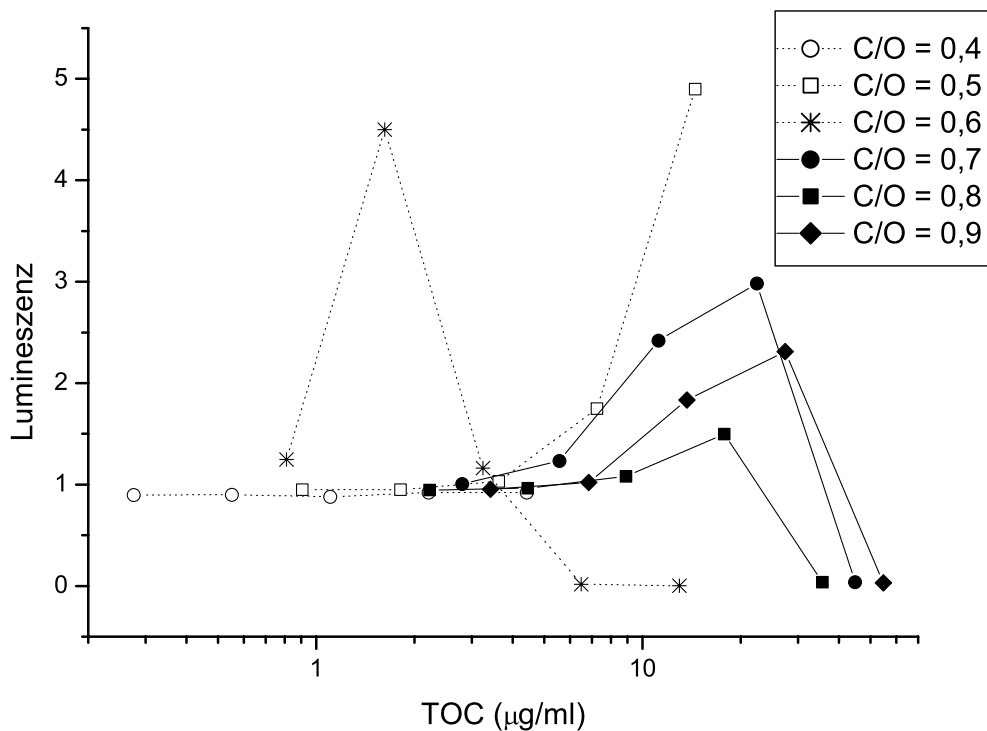


Abbildung 5.9.: Die Lumineszenz der Bakterien (Maß für Genotoxizität) in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration der ersten Kühlfalle.

delten Probenlösungen ist faktisch deckungsgleich mit Abbildung 5.6. Das heißt, daß entweder die umgesetzten Stoffe eine vergleichbare Giftigkeit aufweisen, oder daß die Probensubstanzen nicht umgesetzt werden. Hinsichtlich der Zytotoxizität gibt es offenbar keine Reinigungswirkung durch die Leberzellen.

Mit einer Ausnahme verändert sich die Genotoxizität der metabolisierten Proben nicht gegenüber den unmetabolisierten. Die Ausnahme lautet wieder $C/O = 0,6$. Der Signalverlauf ist um einen Verdünnungsschritt breiter als dies bei den unmetabolisierten Proben der Fall ist. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die in den Proben enthaltenen Substanzen zumindestens zum Teil durch den S9-Mix umgesetzt werden. Die Resultate aus der zweiten Kühlfalle entsprechen denen aus der ersten Kühlfalle und werden daher nicht dargestellt, da sie keine neuen Informationen enthalten.

Über die Stärke der Zellgiftigkeit kann man keine konkreten Angaben machen, da man die Substanzen nicht kennt, die für die Zellgiftigkeit verantwortlich sind. Somit ist unbekannt, welcher Kohlenstoffanteil auf die toxischen Verbindungen entfällt. Die Genotoxizität hingegen wird nicht über die Verdünnung der genotoxischen Substanz, sondern über ihren angerichteten Zellschaden eingeordnet. Die gelösten Nanopartikel (mit und ohne S9) weisen somit eine Genotoxizität auf, die Benzo(a)pyren ($C_{20}H_{12}$) im metabolisiertem Zustand entspricht.

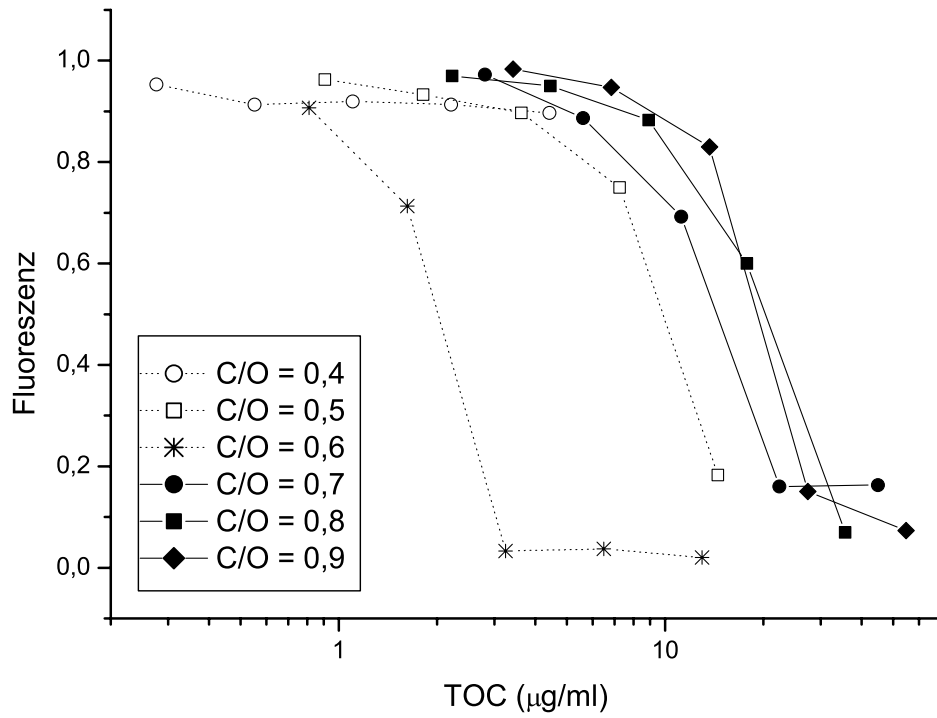


Abbildung 5.10.: Das Fluoreszenzsignal der Bakterien gegen die Verdünnung unter Beigabe des S9-Mixes.

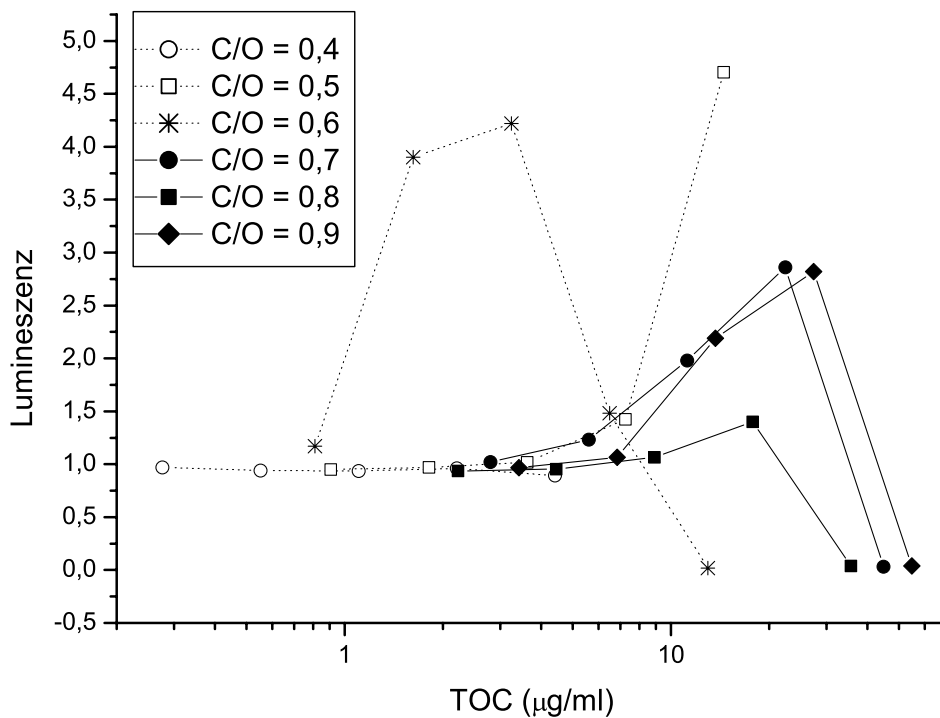


Abbildung 5.11.: Die Lumineszenz der Bakterien in Abhängigkeit vom Verdünnungsfaktor nach Zugabe von S9.

C/O-Verhältnis	Lumineszenz	Absorption	F_i
0,4	0,92	1,00	0,92
0,5	4,90	0,39	12,59
0,6	4,50	0,97	4,66
0,7	2,98	0,24	12,37
0,8	1,50	0,85	1,77
0,9	2,31	0,41	5,64

Tabelle 5.3.: Lumineszenz- und Absorptionswerte, bei einem maximalen F_i

Für eine zügige Bewertung der Gefährlichkeit der unterschiedlichen flüssigen Proben ist der Faktor F_i (siehe Abschnitt 5.2.4 auf Seite 43) gedacht. Die maximalen F_i -Werte für die unterschiedlichen C/O-Verhältnisse sind in Tabelle 5.3 für beide Kühlfällen zusammengestellt. Es hat den Anschein, daß besonders die Proben mit einem C/O-Verhältnis von 0,5 und 0,7 ein hohes Gefährdungspotential aufweisen. Jedoch führt hier der F_i -Wert in die Irre. In diesen Fällen ist nämlich die Absorption auf Grund der Zytotoxizität bereits soweit abgesunken, daß der Quotient aus Lumineszenz und Absorption einen hohen Wert annimmt. Es ist also das Gegenteil der Fall; nur wenige Bakterien überleben, somit ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein falsche Erbgutinformation an die nächste Bakteriengeneration weitergegeben wird, sehr gering. Auffällig ist auch hier wieder die Probe mit dem C/O-Verhältnis 0,6, sie weist bereits ein hohes genschädigendes Potential bei Kohlenstoffkonzentrationen auf, bei denen nur eine geringe Zytotoxizität vorhanden ist. Das Erbgut wird geschädigt, die Zelle jedoch nicht abgetötet, wie dies bei allen anderen Proben der Fall ist. Die Gefahr, daß Erbgutdefekte an die nächste Bakteriengeneration weitergereicht werden, ist somit sehr hoch.

5.3. Massenspektrometrische Fragmentation

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 erwähnt, müssen die mit dem Massenspektrometer zu detektierenden Substanzen ionisiert werden. In dieser Arbeit kommt die Photoionisation zum Einsatz. Hierbei handelt es sich laut Werner [44] um eine fragmentationsarme Ionisierungsmethode. Um diesen Sachverhalt auch für die hier zu untersuchenden Nanopartikel nachzuprüfen, wurde eine Meßserie mit Photonenflußdichten von 0,3 bis zu 5,0 MW/cm^2 durchgeführt.

Als Flamme wurde eine fette Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0.9 bei einem Brennerdruck von rund 120 $mbar$ genutzt. Der Abstand der Zylinderlinse zum Eintrittsfenster (siehe Abbildung 4.3) beträgt 30 mm . Die Zylinderlinse (Linos) hat eine Brennweite von 156 mm bei einer Wellenlänge von 258 nm . Mit dem Programm *WinLens*, ebenfalls von *Linos*, wurde die Brennweite für die eingesetzte Wellenlänge von

Laser (mJ)	Filter 0.5	Filter 1.0	Photonenflußdichte (MW/cm^2)
2	-	-	5,0
1	-	-	2,5
2	+	-	1,6
1	+	-	0,8
2	-	+	0,5
1	-	+	0,25
2	+	+	0,16
1	+	+	0,08

Tabelle 5.4.: Kombinationsmöglichkeiten zur Erzielung verschiedener Photonenflußdichten.

193 nm berechnet, sie beträgt demnach 139,7 mm . Der Fokus der Linse ist somit dem Ionisationsort rund 14 mm vorgelagert.

Die verschiedenen Photonenflußdichten wurden durch zwei verschiedene Laserleistungen mit 1 mJ bzw. 2 mJ , gepulst mit 10 ns Dauer und dem Einsatz von zwei Abschwächern erreicht. Der Laser hat eine Austrittsfläche von 5 mal 8 mm , das entspricht einer Leistung von 0,25 bzw. 0,5 MW/cm^2 . Bei den Abschwächern handelt es sich um *TECH SPEC UV-VIS Neutral Density Filters* der Firma *Edmund Optics* mit einer optischen Dichte von 0,5 bzw. 1,0, was einer Transmission von 32 % bzw. 10 % entspricht. Damit erhält man die in Tabelle 5.4 aufgeführten Kombinationsmöglichkeiten, um verschiedene Photonenflußdichten zu realisieren.

Nimmt der Photonenfluß zu, so nimmt auch die gemessene Signalstärke zu, dies äußert sich in einer Parallelverschiebung der Meßkurve. Wird der Photonenfluß zu groß, so können zwei Effekte auftreten: Einmal die Mehrfachionisation, das gebildete Ion hat mehrere Elementarladungen. Oder es kommt zur Fragmentation. In beiden Fällen ändert sich der Kurvenverlauf, die Signalintensität kleiner Massen nimmt zu, die großer Massen ab.

In Abbildung 5.12 sind drei Maxima mit Massen größer 350 u sichtbar. Das erste bei ca. 1000 u , das zweite bei ca. 20000 u und ein drittes und verhältnismäßig kleines bei rund 350000 u . Diese Maxima werden als primäre Nanopartikel, koagulierte Nanopartikel und als primärer Ruß interpretiert. Nach Ahrens et al. [2] beginnt die Fragmentation unsubstituierter Aromaten bei Flußdichten zwischen 1 und 3 MW/cm^2 . Aus Gründen der Empfindlichkeit sind Messungen mit Leistungen kleiner 0,3 MW/cm^2 nicht möglich. Da diese Leistung aber um den Faktor 10 geringer sind, wird hier angenommen, daß die Meßkurve, welche bei 0,3 MW/cm^2 aufgezeichnet wurde, keiner Fragmentation unterliegt und somit der realen Verteilung entspricht. Betrachtet man nun den Kurvenverlauf für verschiedene Photonenflußdichten, so kann man eine massenspezifische Änderung des

Kurvenverlaufs mit steigenden Flußdichten feststellen.

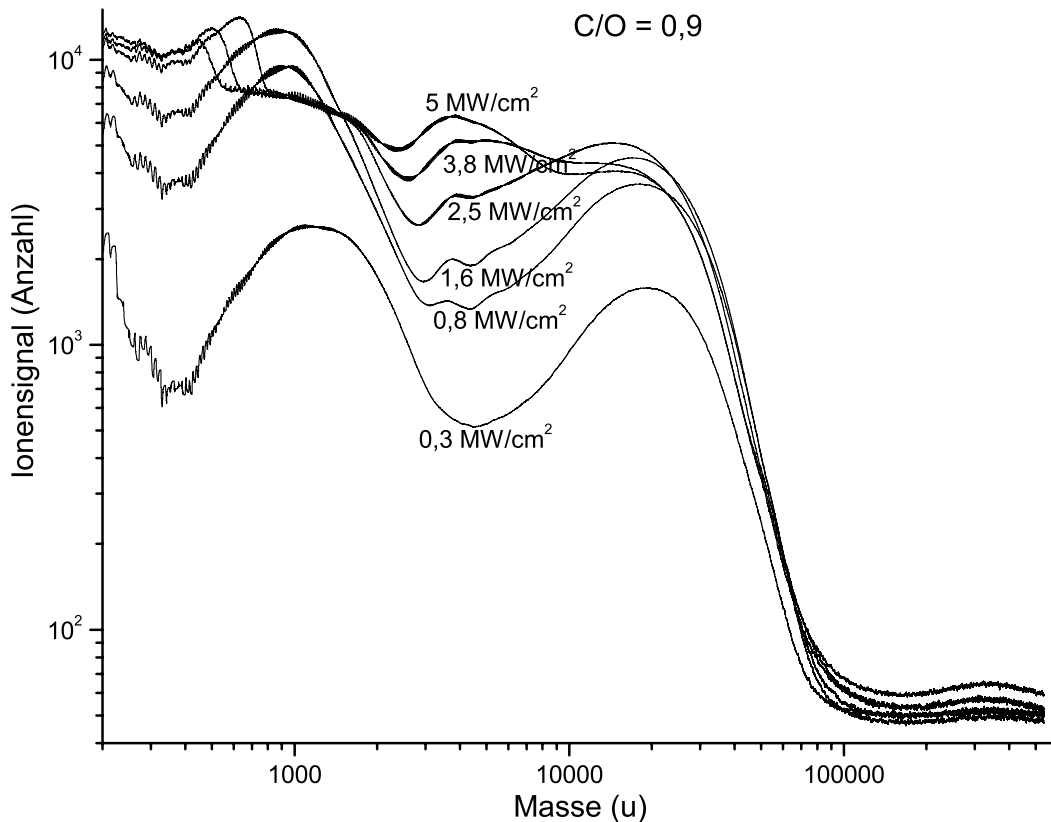


Abbildung 5.12.: Fragmentation bei verschiedenen Photonendichten.

Der Schwerpunkt des ersten Maximums verschiebt sich von ca. 1000 u bei $0,3 \text{ MW/cm}^2$ zu ca. 850 u bei $1,6 \text{ MW/cm}^2$, bei noch höheren Photonendichten verändert sich das Erscheinungsbild erheblich; wo bisher ein deutliches Maximum zu sehen war, befindet sich nunmehr ein Plateau. Links davon, also zu geringeren Massen verschoben, sind Signalspitzen zu erkennen, welche wiederum mit steigender Flußdichte zu leichteren Massen verschoben werden. Diese Stoffgruppe neigt offensichtlich leicht zu Fragmentation.

Das zweite Maximum zeigt bis zu Photonendichten von $1,6 \text{ MW/cm}^2$ keine ausgeprägten Signaländerungen. Mit $2,5 \text{ MW/cm}^2$ ist eine Verschiebung des Signalmaximums zu leichteren Massen hin erkennbar. Bei noch höheren Flußdichten wird aus dem Signalmaximum lediglich eine Signalschulter. Ein neues Signalmaximum bei rund 3500 u ist entstanden, dieses ist, von $0,8 \text{ MW/cm}^2$ beginnend, stetig angewachsen.

Das dritte Signalmaximum verändert seine Lage mit Veränderung der Photonendichte nicht, nur die Signalthöhe nimmt zu. Dies deutet darauf hin, daß diese Substanzen gegenüber der Photoionisation recht stabil sind.

In Abbildung 5.13 sind die gleichen Meßkurven wie in Abbildung 5.12 dargestellt, jedoch ungeglättet und nur der Massenbereich von 710 bis 750 u ; daher sind auf-

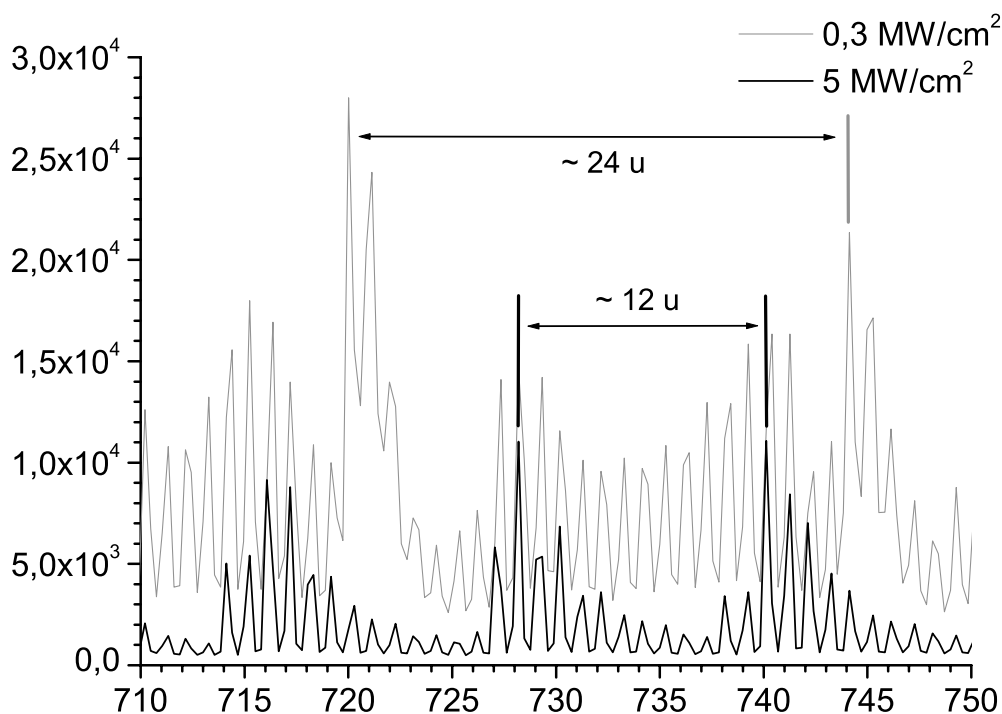


Abbildung 5.13.: Fragmentation und die Bildung von Fullerenen bei hoher Photonenflußdichte.

gelöste Massenpeaks erkennbar. Abgebildet sind die Meßwerte für $0,8 \text{ MW/cm}^2$ und 5 MW/cm^2 . Hier ist die Signalveränderung deutlich zu sehen. Der Abstand von ungefähr 12 u von Signalspitze zu Signalspitze, ist typisch für das Wachstum von PAKs, beispielsweise wenn ein Ring, bestehend aus fünf zu einem mit sechs Kohlenstoffatomen, umgewandelt wird. Zusätzlich sind Signalgruppen mit einer Sequenz von 24 u zu sehen, typische Vertreter hierfür sind Ethine und Fullerene. Die Isotopenverteilung für die Substanz bei 720 u weist auf ein Fulleren hin. Es handelt sich um das Buckminster-Fulleren C_{60} . Die Fullerene entstehen durch Ion-Molekülreaktionen aus Fragmenten mit Restgas in der Ionenquelle; dies kann einfach durch die Variation des Ionenquellendrucks nachgewiesen werden. Die Fragmente stammen vermutlich von Nanopartikeln. Zur Bildung von Fullerenen müssen die Fragmente nämlich 5-Ringkohlenstoffstrukturen enthalten und diese sind laut D'Alessio [11] für Nanopartikel und nicht für Ruß charakteristisch.

Damit ist der Nachweis erbracht, daß Nanopartikel viel leichter zu einer Fragmentation durch den Beschuß mit Photonen neigen, als dies bei Aromaten oder Ruß der Fall ist. Dies läßt den Schluß zu, daß sich die Nanopartikel in ihrem Aufbau sowohl von Ruß, als auch von reinen Aromaten unterscheiden müssen.

5.4. Partikelverteilung und ihre Einflußgrößen

5.4.1. C/O-Verhältnis und Brennerhöhe

Zwei Hauptparameter, um die Partikelverteilung des Unterdruckvormischbrenners zu beeinflussen, sind das bereits angesprochene C/O-Verhältnis und der Abstand (HAB) zwischen Brenneroberfläche und der Düse am Brennraumboden.

In den folgenden Abbildungen (5.14, 5.15, 5.16) sind jeweils die Spektren bei 15 mm, 25 mm und 55 mm Brennerhöhe zu sehen. Das C/O-Verhältnis wird in den Abbildungen von 0,4 bis zu 0,9 schrittweise erhöht. Wie bereits weiter oben erwähnt, beginnt die Entstehung von Ruß erst ab einem kritischen C/O-Verhältnis $\frac{C}{O}|_{krit}$, welches deutlich im fetten Bereich liegt. Von Interesse ist nun, ob das selbe kritische C/O-Verhältnis auch für die Entstehung von Nanopartikeln von Bedeutung ist.

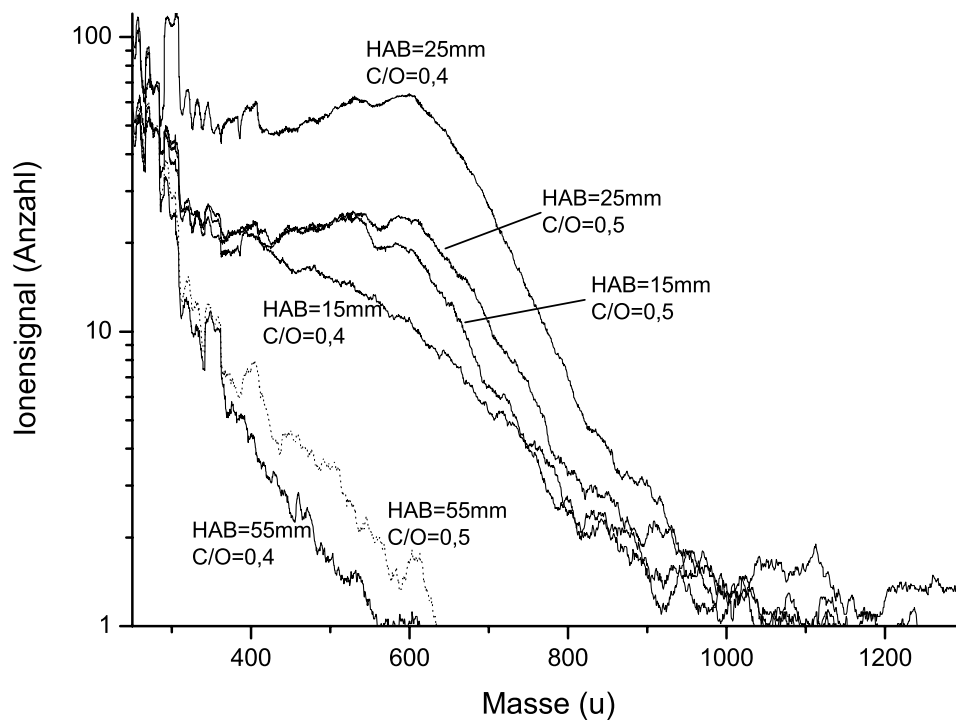


Abbildung 5.14.: Signalverlauf bei verschiedenen Brennerhöhen mit C/O-Verhältnis von 0,4 bzw. 0,5

In Abbildung 5.14 liegt das C/O-Verhältnis bei 0,4 bzw. 0,5 und ist damit unterhalb der Rußgrenze, aber bereits im fetten Verbrennungsbereich. Bei einem C/O-Verhältnis von 0,4 hat das Signal bei einer Brennerhöhe von 15 mm einen mittleren Wert. Die Signalintensität steigt insbesondere im Bereich von 400 bis 700 u an, wenn die Brennerhöhe auf 25 mm erhöht wird. Ein starker Einbruch der Signalintensität im vorher erwähnten Massenabschnitt tritt bei einer Brennerhöhe von 55 mm ein, Massen größer

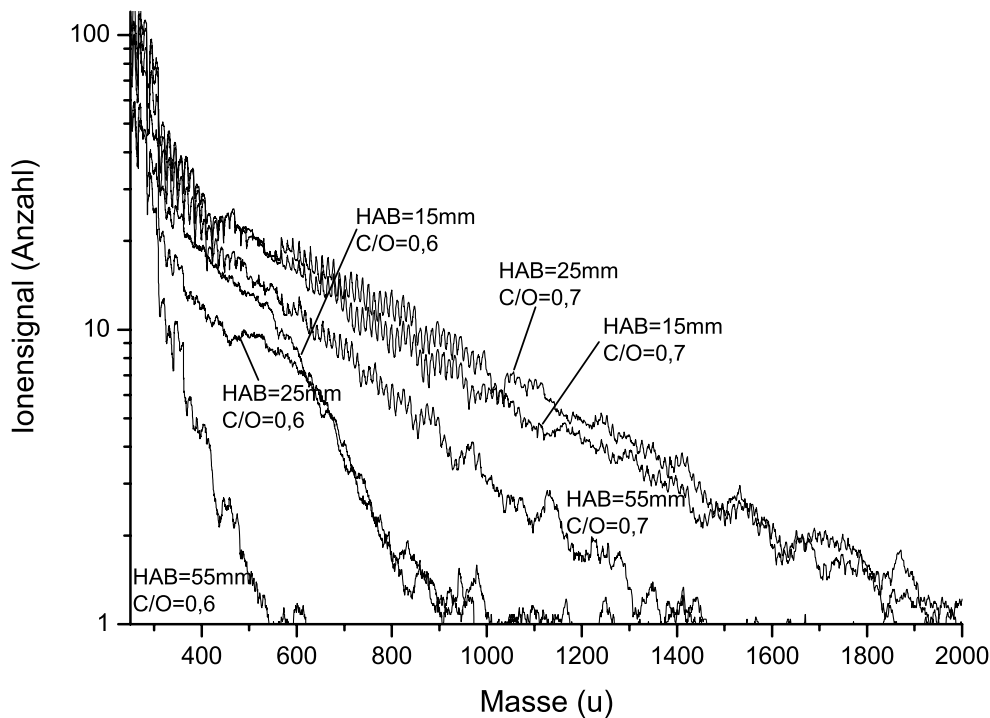


Abbildung 5.15.: Signalverlauf bei verschiedenen Brennerhöhen mit C/O-Verhältnis von 0,6 bzw. 0,7.

600 u sind nicht mehr sichtbar. Der Ursprung und die Bildungsmechanismen, welche für das breite Maximum im Massenbereich von 500 bis 700 u verantwortlich sind, sind noch unklar.

Das Verhalten des Signalverlaufes ist bei einem C/O-Verhältnis von 0,5 dem bei 0,4 sehr ähnlich, nur daß der Signalanstieg zwischen 15 und 25 mm nicht so stark ausgeprägt ist. Auch hier werden Massen größer 600 u bei einem HAB von 55 mm nicht mehr detektiert.

In Abbildung 5.15 liegt eine Messung mit C/O=0,6 unterhalb der Rußgrenze, die andere mit C/O=0,7 oberhalb derselben. Während die Signalverläufe für die verschiedenen Brennerhöhen bei C/O=0,6 denen in Abbildung 5.14 sehr ähnlich sind, verändert sich das Erscheinungsbild mit dem Überschreiten der Rußgrenze deutlich. Die Signalverläufe zeigen für alle drei Brennerhöhen oberhalb 500 u einen stetigen Signalabfall, der allerdings nicht bei 600 bzw. 1000 u endet, sondern bei 1400 u bei einer Brennerhöhe von 55 mm und bei 1900 u für die Brennerhöhe 15 bzw. 25 mm .

Betrachtet man nun Abbildung 5.16, so ist anzumerken, daß die Darstellung der Massenachse nicht mehr linear sondern logarithmisch ist, da auch Massen größer 10000 u vorhanden sind und bei linearer Darstellung der Signalbereich kleiner 1000 u nur mehr schlecht darstellbar wäre.

Wie bei allen bisherigen Abbildungen ist auch hier der Trend wieder derselbe. Das

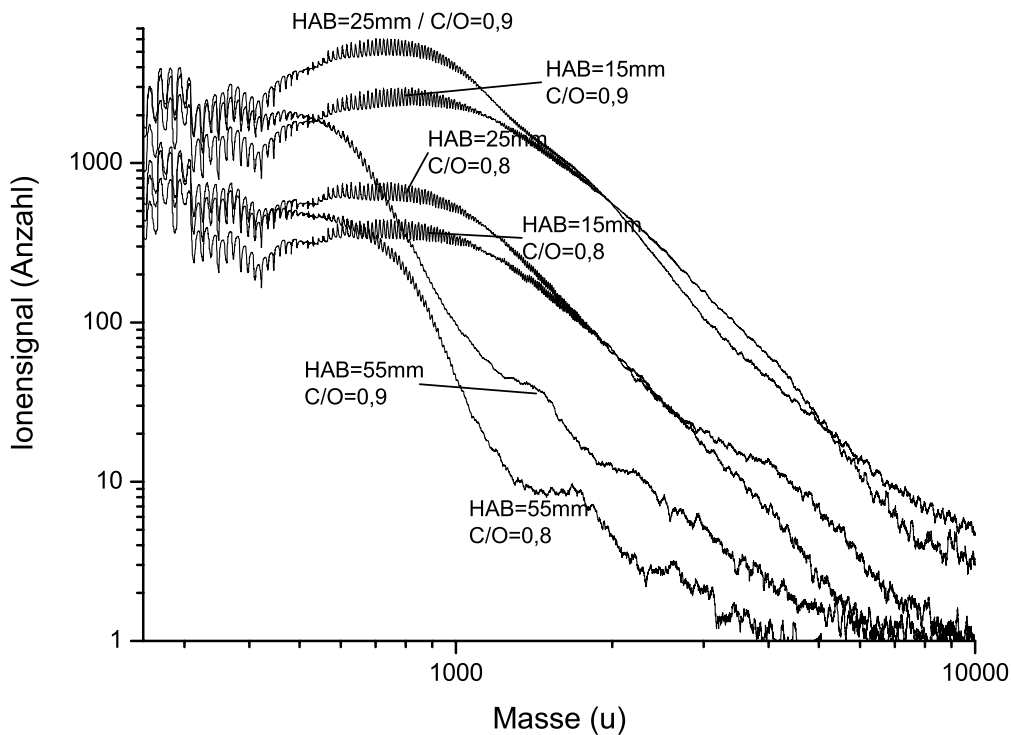


Abbildung 5.16.: Signalverlauf bei verschiedenen Brennerhöhen mit C/O-Verhältnis von 0,8 bzw. 0,9.

Ionensignal steigt von 15 *mm* zu 25 *mm* Brennerhöhe an, um dann bei 55 *mm* wieder abzunehmen. Die starke Abnahme bei 55 *mm* wird als Oxidation interpretiert, wie sie auch bei Ruß am Ende der Flammenzone auftritt. Alle drei Kurven zeigen lokale Maxima bei 300 und 350 *u*. Die Kurven für 15 und 25 *mm* zeigen auch sonst einen sehr ähnlichen Verlauf, der vor allem durch ihr Maximum im Bereich von 900 *u* geprägt ist. Danach fallen sie kontinuierlich ab, wobei sich Nebenmaxima andeuten. Bei 55 *mm* ist ein deutliches Nebenmaximum bei rund 500 *u* zu finden. Anschließend ist wiederum ein kontinuierlicher Abfall zu beobachten, allerdings weisen sie mehr und ausgeprägtere Nebenmaxima auf als die korrespondierenden Kurven bei 15 und 25 *mm* Brennerhöhe.

5.4.2. Brennergröße

In Kapitel 4.1.1 wurde bereits erwähnt, daß zwei verschiedene Unterdruckvormischbrenner verwendet wurden. Der kleinere Brenner mit einem Durchmesser von 28 *mm* wurde ursprünglich für dieses Experiment vorgesehen, da er eine erträgliche Wärmeentwicklung hat und somit auch bei längerem Betrieb Elastomerdichtungen im Brennergehäuse ausreichen. Der größere Brenner mit einem Durchmesser von 43 *mm* wurde später installiert, da er auf Grund seiner Dimensionen einer eindimensionalen Flamme näher kommt und sich somit besser für die Modellierung von Flammen eignet. Er erfordert allerdings

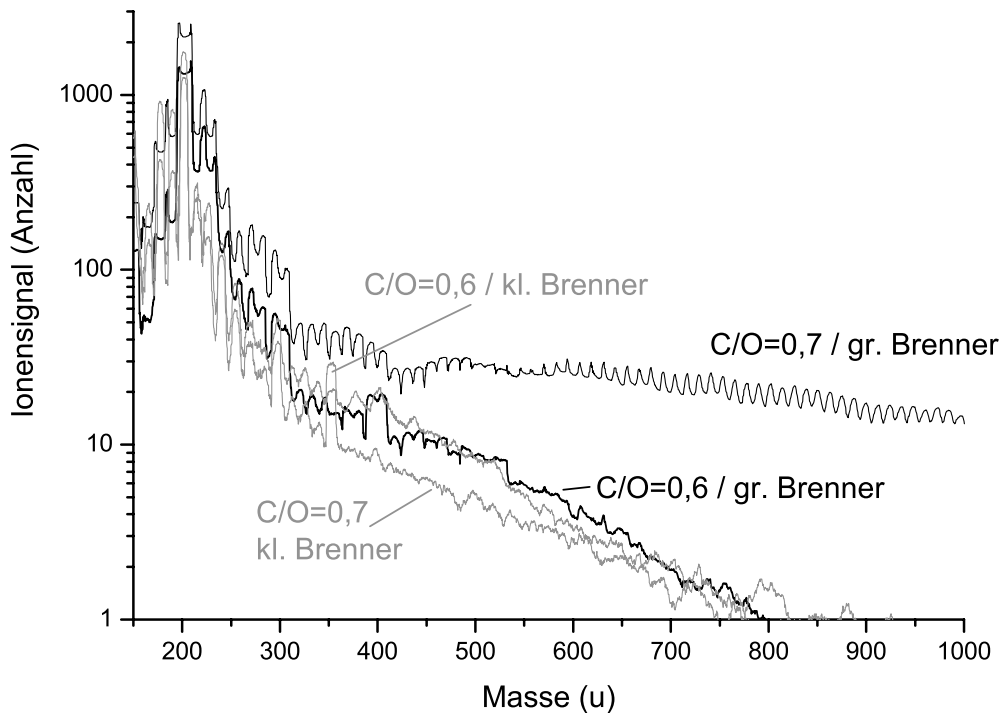


Abbildung 5.17.: Unterschied zwischen großen und kleinen Vormischunterdruckbrenner bei zwei verschiedenen C/O-Verhältnissen.

bei längerem Betrieb temperaturbeständige Dichtungen am Brennergehäuse oder eine Kühlung des Gehäuses. In diesem Fall wurde das Brennergehäuse von außen durch einen Halbrundschlauch mit Wasser gekühlt. Somit sind auch mit dem großen Brenner längere Meßreihen ohne Abkühlphasen durchführbar.

In Abbildung 5.17 sind vier Spektren zu sehen: Jeweils zwei mit einem C/O-Verhältnis von 0,6 bzw. 0,7, wobei einmal der große und einmal der kleine Brenner zum Einsatz kommt. Die Spektren sind geglättet, damit sie besser lesbar sind.

Bei einem C/O-Verhältnis von 0,6, also unterhalb der Rußgrenze, unterscheiden sich die beiden Spektren nur marginal voneinander. Dieses Verhalten ändert sich aber, wenn die Rußgrenze mit einem C/O-Verhältnis von 0,7 überschritten wird. Der kleine Brenner zeigt einen den 0,6 Spektren ähnlichen Kurvenverlauf. Allerdings sind die Werte zwischen 300 und 600 u niedriger als bei C/O=0,6, diese nehmen aber ab 600 u zu und sind bei 800 u sogar größer. Die Zunahme bei hohen Massen fällt beim großen Brenner deutlich stärker aus. Hier liegen die Werte im gesamten Spektrum höher als bei allen anderen Spektren. Ab 250 u beginnt sich auch die Kurvenform zu verändern. Zwischen 250 u und 400 u bilden sich zwei Nebenmaxima aus, die dann in eine breite Verteilung mit Massen größer 450 u ausläuft.

Da sich nur die Brennergröße, nicht aber die Brennraumgeometrie, unterscheidet, ist der relative Wärmeverlust beim großen Brenner an die gekühlten Wände größer als

beim kleinen Brenner. So werden die stark temperaturabhängigen Oxidationsreaktionen gegenüber den weniger temperaturabhängigen Rekombinationsreaktionen benachteiligt, dies führt somit zu größeren Teilchen.

In diesen Experimenten dient der Unterdruckbrenner nur als „Partikelgenerator“. Die folgenden Messungen dieser Arbeit wurden ausschließlich mit dem großen Brenner durchgeführt.

5.5. Experimente im Strömungsreaktor

In den bisher beschriebenen Experimenten wurde der Strömungsreaktor als eine Art Übertragungsleitung zwischen Unterdruckbrenner und Molekularstrahleinlaßsystem des Massenspektrometers benutzt. Sein eigentlicher Zweck besteht aber darin, die chemische Kinetik der reaktiven Strömung, losgelöst von der Flamme, zu studieren.

Um die Koagulation primärer Nanopartikel zu messen, wurden die Flammenbedingungen in der Brennkammer konstant gehalten und die Partikelprofile in Abhängigkeit der Residenzzeit im Strömungsreaktor gemessen. Bei konventionellen Strömungsreaktoren wird dazu die Position einer Zumissonde im Reaktor variiert. Im vorliegenden Fall ist dies jedoch auf Grund der festen Reaktorgeometrie mit dem aufgesetzten Unterdruckbrenner nicht möglich. Stattdessen wird der Trägergasstrom variiert. Wird dabei durch das Nachregeln der Pumpleistung am Ende des Flußreaktors der Druck konstant gehalten, so ergeben sich verschiedene Residenzzeiten t_R . Diese hängen dann vom Druck p , der Temperatur T und dem Radius r des Reaktors ab. Allgemein gilt:

$$\frac{p \cdot \dot{V}}{T} = \frac{\vec{v} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot p}{T} = \frac{p_N \cdot \dot{V}_N}{T_N} \quad (5.2)$$

p_N und T_N sind Druck und Temperatur unter Normalbedingungen, \dot{V}_N ist der Gasvolumendurchsatz bei Normalbedingungen. Gleichung 5.2 läßt sich nach \vec{v} auflösen, und man erhält:

$$\vec{v} = \frac{p_N \cdot \dot{V}_N \cdot T}{p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot T_N} \quad (5.3)$$

Mit der Länge des Reaktors $l = \vec{v} \cdot t_R$ läßt sich so direkt auf die Residenzzeiten t_R im Reaktor schließen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Mischungszone am Anfang des Reaktors vernachlässigt wird.

Bei dieser Vorgehensweise wird auch das Verdünnungsverhältnis zwischen der Abgasprobe und dem Trägergas geändert, da die Strömung durch die kritische Düse im Brennraumboden konstant bleibt, während die Trägergasströmung geändert wird. Um das Verdünnungsverhältnis zwischen Abgas und dem zusätzlichem Heliumgasstrom be-

stimmen zu können, muß der Gasfluß durch die Düse am Brennerboden bekannt sein. Dazu wurde der Düsendurchfluß für verschiedene Betriebspunkte experimentell bestimmt. Hierfür wurde der Aufbau analog wie bei der Herstellung flüssiger Proben verwendet: Sämtliches Gas, welches durch die Düse in den Strömungsreaktor eintritt, wurde über den Gasarm des Verdünnungsgases abgepumpt. An den Ausgang der Pumpe wurde eine Gasuhr angeschlossen, um den Gasfluß durch die Pumpe abzulesen. Die Pumpe wurde ohne Gasballast betrieben. Es stellt sich heraus, daß der Düsenstrom bei gegebener Stöchiometrie der Flamme praktisch nur vom Druck in der Brennkammer abhängt. Der Düsenstrom wurde für drei unterschiedliche Brennerdrücke gemessen. Sie sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Brennerdruck (<i>mbar</i>)	Düsenstrom (<i>l/min</i>)
100	1,08 ± 0,03
120	1,32 ± 0,03
140	1,60 ± 0,02

Tabelle 5.5.: Düsenstrom bei unterschiedlichen Brennerdrücken.

5.5.1. Einfluß der Anfangsverteilung

In Abbildung 5.18 ist der Signalverlauf einer Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,9 bei konstanter Brennerhöhe von 25 *mm* und konstantem Brennerdruck (120 *mbar*) zu sehen. Dem Düsenstrom wird Helium mit bis zu 0,8 *l/min* zugemischt. Es wurden somit vier Messungen realisiert:

- keine Verdünnung
- 300 *ml/min* zusätzliches Helium
- 600 *ml/min* zusätzliches Helium
- 805 *ml/min* zusätzliches Helium.

Da der Druck am Ende des Strömungsreaktors konstant bei 1 *mbar* gehalten wurde, verändert sich somit die Strömungsgeschwindigkeit (Gleichung 5.3) der Gase und damit auch die Residenzzeit im Strömungsreaktor. Der Strömungsreaktor wurde nicht geheizt. Die mittlere Gastemperatur im Strömungsreaktor wurde gemessen, sie liegt bei 350 *K*. Die Daten sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Das Signalmaximum in Abbildung 5.18 verschiebt sich mit zunehmender Verweildauer im Strömungsreaktor zu höheren Massen. Die Signalstärke nimmt auf Grund der geringeren Verdünnung zu. Die Zunahme fällt jedoch erheblich geringer aus, als dies die

Verdünnung	Gasgeschwindigkeit (m/s)	Residenzzeit (s)
1,00	55,36	0,0105
1,23	67,67	0,0086
1,45	79,97	0,0072
1,61	88,38	0,0065

Tabelle 5.6.: Der Verdünnungsfaktor, die Gasgeschwindigkeit und die Residenzzeit im Strömungsreaktor.

Verdünnungsfaktoren nahe legen. Hier liegt offensichtlich ein gegenläufiger Einfluß von Reaktion und Verdünnung vor. Im Fall hoher Verdünnung ist die Startkonzentration der Nanopartikel geringer, durch die geringere Residenzzeit ist aber die Abnahme der Nanopartikel ebenfalls geringer als im unverdünnten Fall.

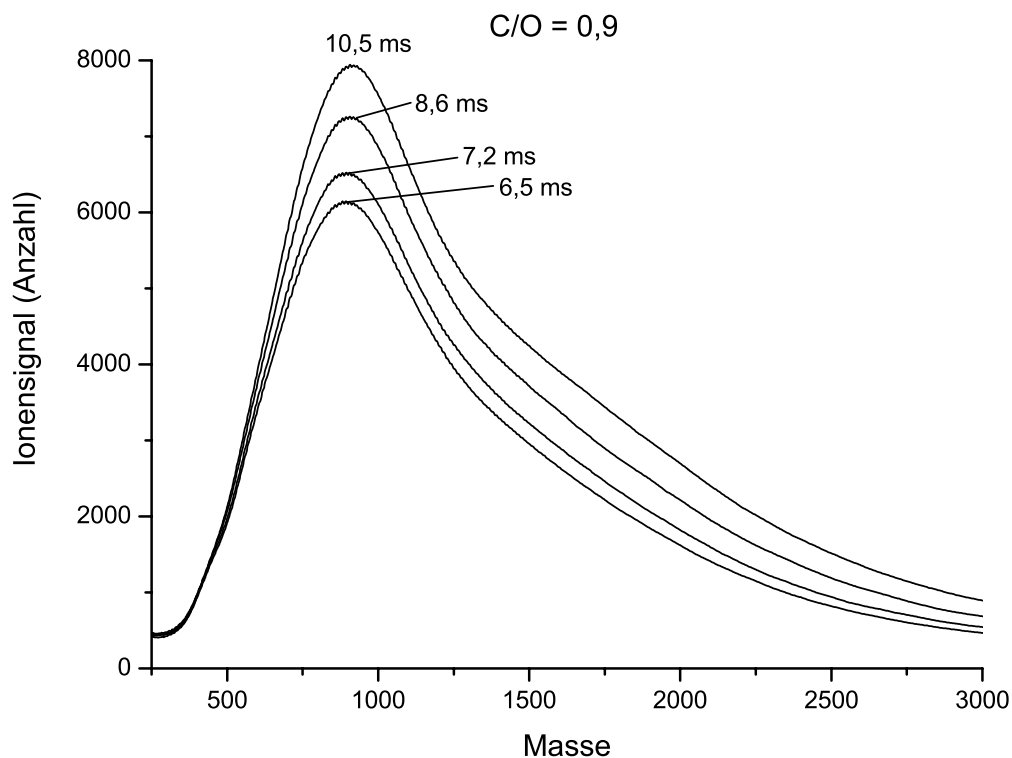


Abbildung 5.18.: Veränderung des Nanopartikelsignals mit verschiedenen Verweildauern im Strömungsreaktor bei einer Brennerhöhe von 25 mm.

Für eine Brennerhöhe von 35 mm wurden die selben Messungen durchgeführt wie eben beschrieben. Das C/O-Verhältnis liegt wieder bei 0,9, der Brennerdruck bei 120 mbar, und der Druck am Ende des Strömungsreaktors wurde bei 1 mbar konstant gehalten. Versuchsbedingt waren allerdings nur drei Verdünnungen meßbar; bei der Zugabe von 800 ml/min Helium konnte der Druck am Reaktorende nicht konstant gehalten werden. Abbildung 5.19 zeigt die erhaltenen Spektren.

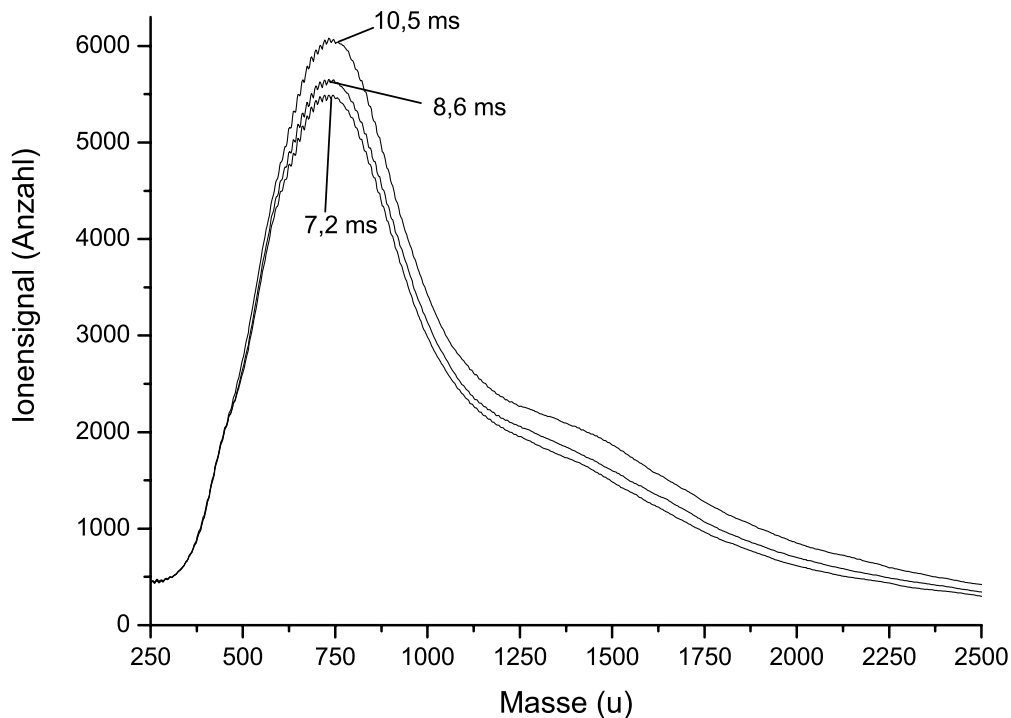


Abbildung 5.19.: Spektrum bei 35 mm und unterschiedlichen Heliumflüssen.

Das Verhalten der Signalverläufe ähnelt dem in Abbildung 5.18. Auch hier entspricht der Unterschied in den Signalthöhen nicht den Verdünnungsfaktoren. Interessant ist jedoch, daß sich bei rund 1500 u ein zweites Signalmaximum zu bilden beginnt. Das ist rund die doppelte Masse des Primärsignals, die bei rund 750 u liegt. Es hat den Anschein, daß zwei primäre Nanopartikel ein neues doppelt so schweres Nanopartikel durch Koagulation bilden. Die Verdünnungen und die entsprechenden Gasgeschwindigkeiten und Residenzzeiten entsprechen denen in Tabelle 5.6, nur daß die letzte Tabellenzeile fehlt.

5.5.2. Einfluß der Temperatur

Folgende Messungen wurden bei einer Brennerhöhe von 35 mm durchgeführt. Der Brennerdruck lag bei rund 130 mbar, und der Druck am Ende des Strömungsreaktors wurde auf 1,4 mbar eingeregelt. Wegen der abweichenden Meßbedingungen wurde abermals bei 350 K eine Referenzmessung durchgeführt. Bei der zweiten Messung wurde eine erhöhte Strömungsreakortemperatur von 573 K eigestellt. Durch eine etwas geänderte Pumpenkonfiguration war eine größere Variation an Heliumzusatzströmungen möglich:

- keine Zusatzströmung
- 320 ml/min zusätzliches Helium

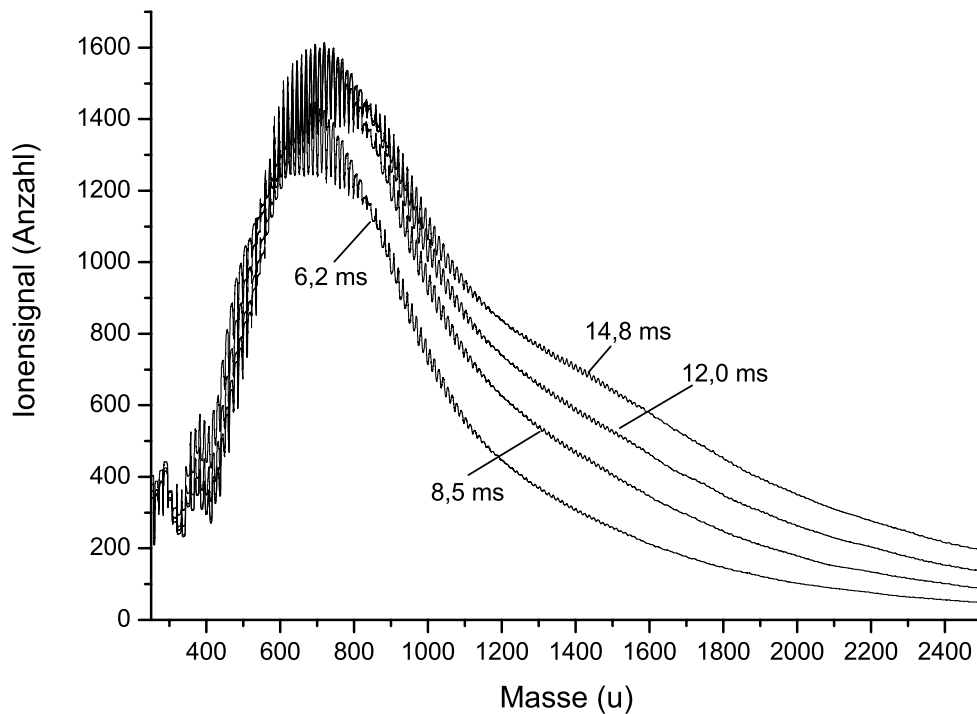


Abbildung 5.20.: Spektrum bei einer Brennerhöhe von 35 mm bei Raumtemperatur.

- 1000 ml/min zusätzliches Helium
- 1864 ml/min zusätzliches Helium.

Die sich aus diesen Zusatzströmen ergebenden Verdünnungen, Gasgeschwindigkeiten und Residenzzeiten im Strömungsreaktor bei 350 K sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt.

Verdünnung	Gasgeschwindigkeit (m/s)	Residenzzeit (s)
1,00	39,20	0,0148
1,24	48,50	0,0120
1,76	68,24	0,0085
2,41	93,34	0,0062

Tabelle 5.7.: Der Verdünnungsfaktor, die Gasgeschwindigkeit und die Residenzzeit im Strömungsreaktor bei 350 K.

In Abbildung 5.20 ist das Heranwachsen des schon vorhin erwähnten Nebenmaxima bei rund 1500 u sehr gut zu beobachten. Bei geringer Verweildauer im Strömungsreaktor ist das Nebenmaximum nicht erkennbar, mit wachsender Residenzzeit wird die Ausprägung des Nebenmaximums immer deutlicher. Auch die Verschiebung des Hauptmaximums zu höheren Massen ist deutlich ausgeprägter. Dies liegt an der größeren Variation der Residenzzeit, die mit dieser Pumpenkonfiguration möglich ist.

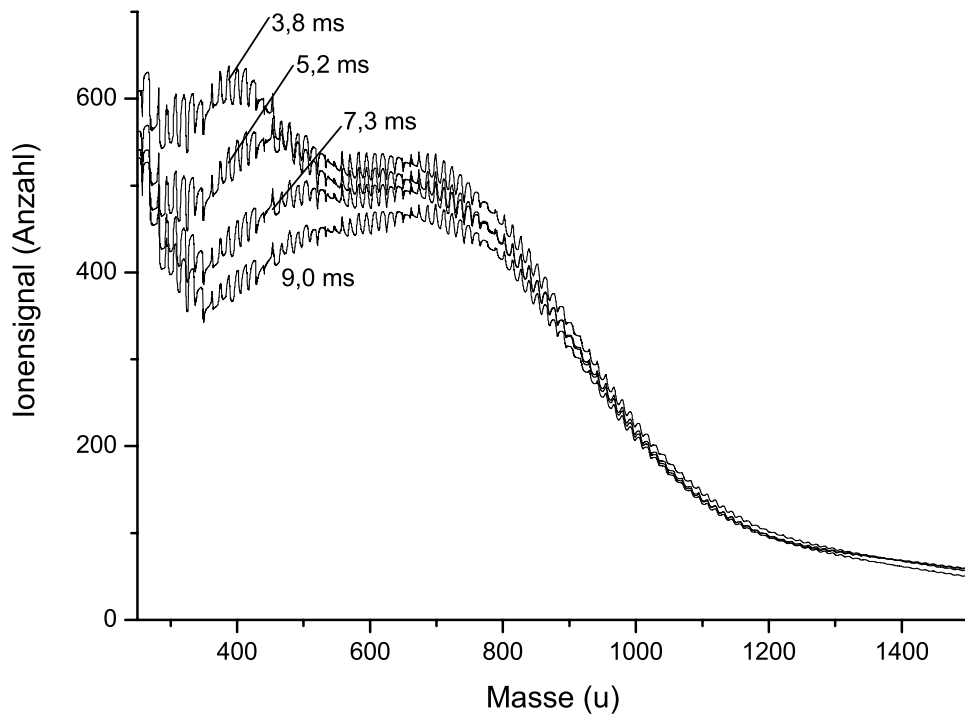


Abbildung 5.21.: Spektrum bei einer Brennerhöhe von 35 mm und einer Reaktortemperatur von 300 °C.

Wird der Strömungsreaktor geheizt, so hat dies zunächst Auswirkungen auf die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten, aber auch auf die Gasgeschwindigkeit und damit auf die Verweildauer der Nanopartikel im Reaktor. Die Gasgeschwindigkeiten steigen deutlich an. Die Werte sind in Tabelle 5.8 zusammengefaßt.

Verdünnung	Gasgeschwindigkeit (m/s)	Residenzzeit (s)
1,00	64,18	0,0090
1,24	79,40	0,0073
1,76	111,73	0,0052
2,41	152,80	0,0038

Tabelle 5.8.: Der Verdünnungsfaktor, die Gasgeschwindigkeit und die Residenzzeit im Strömungsreaktor bei 573 K.

Das Spektrum bei 300 °C, siehe Abbildung 5.21, unterscheidet sich deutlich von allen bisherigen Verdünnungsspektren. Bei der kürzesten Residenzzeit ist das ehemalige Hauptmaximum zum Nebenmaximum geworden und ein neues Hauptmaximum hat sich bei 450 u gebildet. Die Signalhöhe dieses Hauptmaximums nimmt mit steigender Residenzzeit deutlich ab. Das Nebenmaximum verändert seine Signalhöhe mit Änderung der Residenzzeit nur gering. Größere Nanopartikel treten nicht auf.

5.6. Koagulation von Nanopartikeln

Nanopartikel müssen in der Flamme aus kleineren PAKs aufgebaut werden. Violi [41] beschreibt mögliche Bildungsmechanismen, die unterschiedliche Partikel mit entsprechenden H/C-Verhältnis bilden. Der Einleitungsschritt benötigt eine Aktivierungsenergie, diese steht in Flammen auf Grund der hohen Temperaturen zu Verfügung. Die Temperaturen im Strömungsreaktor reichen hierfür jedoch nicht aus, so daß eine Neubildung von Nanopartikeln im Strömungsreaktor auszuschließen ist. Geht man weiterhin davon aus, daß die Abnahme der Nanopartikel nur über Koagulation stattfindet und andere Mechanismen, wie die Anlagerung an Ruß, welche zur Abnahme der Nanopartikelkonzentration $[NP]$ führen, vernachlässigbar sind, so gehorcht die Abnahme der Nanopartikel folgender Gesetzmäßigkeit:

$$\frac{d[NP]}{dt} = -k_c \cdot [NP]^2 \quad (5.4)$$

Nach Integration erhält man:

$$\frac{1}{[NP]} = \frac{1}{[NP]_0} + k_c \cdot t \quad (5.5)$$

Wie in Abschnitt 5.5 beschrieben wird die Residenzzeit im Reaktor durch Variation des Trägergasstromes geändert. Diese Verdünnung wird durch den Verdünnungsfaktor f_i berücksichtigt. Somit ist $[NP]_i = [NP]_0/f_i$ und $t_i = t_0/f_i$, somit wird Gleichung 5.5 zu:

$$\frac{1}{[NP]_i} = \frac{f_i}{[NP]_0} + \frac{k_c \cdot t_0}{f_i}. \quad (5.6)$$

Die Anfangskonzentration $[NP]_0$ ist mit diesem Experiment nicht direkt zugänglich, sie wird separat mittels der TOC-Analyse bestimmt (Abschnitt 5.2.1). Zunächst wird aber mit dem Verhältnis $\frac{[NP]_0}{[NP]_i}$ gearbeitet. Gleichung 5.6 wird daher wie folgt umgeschrieben:

$$\frac{[NP]_0}{[NP]_i} = f_i + \frac{\overbrace{k_c \cdot [NP]_0 \cdot t}^K}{f_i}. \quad (5.7)$$

Der neue Koeffizient K ist ein Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung. Im Folgenden seien noch zwei Störeffekte berücksichtigt, nämlich die ungenügende radiale Diffusion und der Druckabfall längs des Reaktors. Die Strömung im Reaktor weicht auf Grund zu geringer Diffusion von einem idealen „Kolbenfluß“ ab. Dies wird mit dem Korrekturterm $c_D = 1 + \frac{K \cdot r^2}{48 \cdot D}$ berücksichtigt, wie bei Walter [43] beschrieben, hierbei ist D der Diffusionskoeffizient. Der viskose Druckabfall über die Länge des Strömungsreaktors führt zu einer modifizierten Strömungsgeschwindigkeit und wird mit dem Korrekturfak-

tor $c_P = 1 + \frac{\Delta p}{p} + \frac{1}{3}(\frac{\Delta p}{p})^2$ berücksichtigt. So erhält man aus Gleichung 5.7:

$$\frac{[NP]_0}{[NP]_i} = f_i + \frac{c_P}{c_D} \frac{K \cdot t_0}{f_i} \quad (5.8)$$

An dieser Stelle ist man geneigt, die Konzentration der Nanopartikel $[NP]_i$ proportional zur Integralfläche F_i unterhalb des entsprechenden Signals zu setzen. Es muß aber beachtet werden, daß bei den hier vorgenommenen starken Veränderungen der Trägergaszusammensetzung auch der Molekularstrahl geändert wird. Hiermit ändert sich auch die Übertragungsfunktion zwischen Strömungsreaktor und Massenspektrometer.

Wie bereits beim experimentellen Aufbau in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ist die Bedingung zur Erzeugung eines Überschallstrahles nach einer Düse, daß der Düsendurchmesser d erheblich größer als die mittlere freie Weglänge λ des Gases oberhalb der Düse ist.

$$d \gg \lambda \quad (5.9)$$

Die verwendete Düse hat einen Durchmesser von rund 1,2 mm, der Druck oberhalb der Düse liegt bei den durchgeführten Experimenten meist bei 1 mbar oberhalb der Düse. Es wurden auch ein paar Messungen mit Drücken von 2 und 4 mbar durchgeführt. Es zeigt sich, daß ab Drücken von mehr als 1,4 mbar ein *corner-turning cutoff* Effekt beobachtbar wird. Die Geschwindigkeit des Molekularstrahls ist zwar von der Druckdifferenz unabhängig (vgl. Gleichung A.5, Seite 89), der Molekularstrahl jedoch besteht aus unterschiedlich schweren Molekülen, die somit unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen. Schwere Moleküle sind langsamer als leichte Moleküle. Bei höheren Drücken kommt es vermehrt zu Stößen zwischen den verschiedenen Molekülen, dadurch werden die schweren Moleküle etwas schneller als bei niedrigeren Drücken. Mit höherer Geschwindigkeit wächst auch der Radius der Flugtrajektorie zum Detektoreingang. Wird der Radius zu groß ist ein Nachweis im Massenspektrometer nicht mehr möglich. Daher ist man bemüht bei allen Messungen mit einem niedrigen Druck zu arbeiten.

Welchen Einfluß hat nun das Verdünnungsgas auf den Molekularstrahl? Ein Blick in Tabelle 5.9 zeigt, daß alle Gase, mit Ausnahme von Helium, eine vergleichbare freie Weglänge aufweisen; alle Gase erfüllen die Bedingung 5.9. Bei geringer oder keiner Verdünnung werden die Hauptkomponenten des Abgases, wie CO_2 und H_2O , die mittlere freie Weglänge des Gasstromes bestimmen, bei hohen Verdünnungen dominiert die mittlere freie Weglänge des Trägergases. Es ist somit eine geringere Änderung des Molekularstrahls beim Einsatz von Argon oder Stickstoff an Stelle des genutzten Heliums zu erwarten, da die mittlere freie Weglänge von Argon und Stickstoff mit denen des Abgases vergleichbar ist. Um die Änderung im Übertragungsverhältnis beim Einsatz verschiede-

Stoff	Masse (u)	Freie Weglänge (mm)
He	4	0,196
N ₂	18	0,067
H ₂ O	18	0,042
O ₂	32	0,072
Ar	40	0,072
CO ₂	44	0,045

Tabelle 5.9.: Mittlere freie Weglänge und Masse verschiedener Gase bei einem Druck von 1 mbar und 300 K.

ner Trägergase zu untersuchen, wurden Versuche mit Stickstoff, Argon und Helium als Trägergas durchgeführt. Hierfür wurde bei konstanten Flammenbedingungen, zunächst ohne Trägergasbeimischung, anschließend mit unterschiedlichen Trägergasbeimischungen gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Hier wurde jeweils der

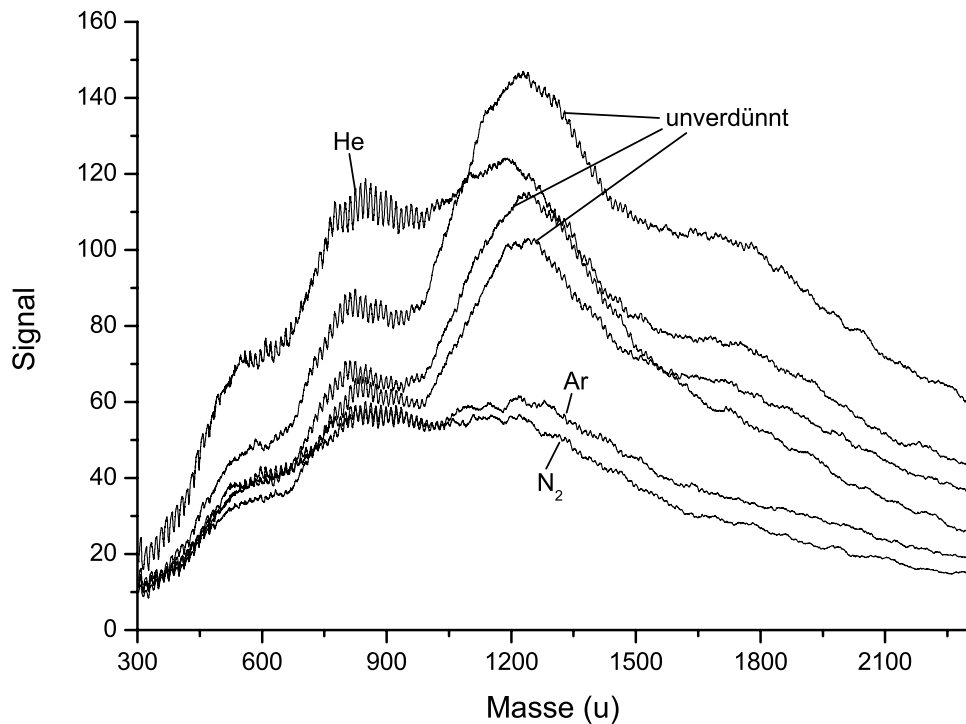


Abbildung 5.22.: Massenspektren mit verschiedenen Trägergasen im Vergleich.

unverdünnte und der mit der höchsten Verdünnung gemessene Signalverlauf dargestellt. Auffällig ist die unterschiedliche Signalthöhe der unverdünnten Signalkurven, die Kurvenform bleibt jedoch erhalten. Da die Messungen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden, handelt es sich hierbei um die „Tagesform“ des Versuchsaufbaus. Daß die gemessenen Signalverläufe im verdünnten Fall nicht den gleichen Verlauf, nur mit verminderter Intensität, aufweisen, liegt an der unterschiedlichen Verweildauer im Strömungsreaktor

und ist in Abschnitt 5.5.1 auf Seite 58 genauer beschrieben. Der Signalverlauf mit Stickstoff und Argon als Trägergas ist sehr ähnlich, dies wurde auf Grund der ähnlichen freien Weglänge auch erwartet. Der Signalverlauf von Helium überrascht, im Vergleich zu Stickstoff und Argon wird das Signal deutlich „verstärkt“. Der Konzentrationsgradient zwischen dem Molekularstrahl und dem ihn umgebenden Vakuum erzeugt eine Diffusion der Moleküle aus dem Strahl heraus. Dieser Effekt der diffusiven Auswanderung tritt bei leichten Molekülen stärker in Erscheinung. Hierdurch werden die Abgasbestandteile im Zentrum des Molekularstrahls konzentriert. Die lokale Verdünnung im Ionisationsvolumen ist damit geringer, und es werden mehr Ionen gebildet, was wiederum zu einem stärkeren Signal führt.

Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, wird eine veränderbare Übertragungsfunktion A_i angenommen:

$$[NP]_i = A_i \cdot F_i. \quad (5.10)$$

Mit Hilfe eines Signals X_i , das von einer Substanz stammt, welche etwa die Masse eines Nanopartikels hat und die nicht an den Reaktionen im Strömungsreaktor teilnimmt, wäre es möglich, die Übertragungsfunktion zu bestimmen. Der Molenbruch dieser Substanz ist umgekehrt proportional zum Verdünnungsfaktor, also

$$A_i \sim F_{X_0} \cdot n_i. \quad (5.11)$$

Bei dem vorgegebenen experimentellen Aufbau ist es nicht vorgesehen, eine Referenzsubstanz dieser Masse kontinuierlich während des Betriebes dem Gasstrom beizumischen. Man kann aber ausnutzen, daß die Summe über die Masse aller Kohlenstoffatome im „Beobachtungsfenster“ die obig genannten Bedingungen erfüllt, da die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome konstant bleiben muß. Wegen $\frac{1}{n_i} \sim f_i$ gilt:

$$A_i \sim \frac{\sum C_i}{n_i} \sim f_i \cdot \sum C_i. \quad (5.12)$$

Wendet man die so erhaltene Übertragungsfunktion auf die Messungen mit unterschiedlichen Trägergasen an, so werden die Spektren mit gleicher Verweildauer im Strömungsreaktor praktisch deckungsgleich. Mit der variablen Übertragungsfunktion ist es also möglich, den Einfluß des Trägergases zu berücksichtigen. Der sich wegen der unterschiedlichen Verdünnung ändernde Molekularstrahl wird daher ebenfalls korrekt beschrieben. Mit Gleichung 5.8 und 5.12 erhält man:

$$\frac{\sum C_i}{F_i} = 1 + \frac{c_P}{c_D} \frac{K \cdot t}{f_i}. \quad (5.13)$$

Um nun ein geeignetes K zu bestimmen, ermittelt man zum einen die Signalfläche des zu untersuchenden Nanopartikelsignals F_i . Zum anderen bestimmt man das massengewichtete Integral des selben Signalverlaufs von 0 bis 10000 u , nachdem man den Untergrund subtrahiert hat. Der Quotient aus beiden stellt einen „korrigierten“ Meßwert des inversen Nanopartikelsignals dar und zwar in Abhängigkeit von der Zeit t_i . Zur Bestimmung von K werden nach Gleichung 5.7 Serien $\frac{[NP]_0}{[NP]_i \text{ simul}}$ gebildet. K wird variiert, bis eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht ist. Für die vier Meßreihen aus Abschnitt 5.5 ist die graphische Auswertung in Abbildung 5.23 zu sehen. Für die

Verdünnung	Druck (mbar)	HAB (mm)	Temperatur (K)	Signalfläche (a.E.)	$\sum C_i$ (a.E.)
1,00	1,001	25	350	2,875	1,762
1,23	1,003	25	350	2,616	1,427
1,45	1,002	25	350	2,336	1,179
1,61	1,003	25	350	2,194	1,063
1,00	1,002	35	350	1,629	6,617
1,23	1,003	35	350	1,512	5,583
1,45	1,021	35	350	1,459	5,016
1,00	1,418	35	350	4,439	2,319
1,24	1,418	35	350	4,202	1,860
1,76	1,417	35	350	3,828	1,380
2,41	1,412	35	350	3,034	9,493
1,00	1,426	35	573	8,632	3,645
1,24	1,422	35	573	8,884	3,474
1,76	1,424	35	573	9,339	3,389
2,41	1,424	35	573	8,937	3,124

Tabelle 5.10.: Übersicht über die Daten für die Bestimmung eines geeigneten K .

vier vorgestellten Fälle wurden verschiedene K angenommen und die Flächenverhältnisse berechnet, das Ergebnis ist in Abbildung 5.23 zu sehen. Mit K hat man noch nicht den Koagulationskoeffizienten k_c , da K nach Gleichung 5.7 noch die Startkonzentration $[NP]_0$ enthält. Mit Hilfe der TOC-Analyse (siehe Abschnitt 5.2.1) ist eine Konzentration von $5,89 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bei einem Reaktordruck von 1 mbar bzw. $8,25 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bei 1,4 mbar für ein C/O-Verhältnis von 0,9 errechnet worden. Die hiermit errechneten k sind in Tabelle 5.11 aufgeführt.

Die ermittelten Koagulationskoeffizienten sind alle um einen Faktor fünf niedriger als diese bei Hinds [23] für Partikel mit dem Durchmesser von rund 1 nm angegeben werden. Das heißt, die primären Nanopartikel koagulieren erheblich langsamer als z. B. Ruß. Somit ist es möglich, daß Nanopartikel auch in großer Konzentration in die Umwelt emittiert werden können.

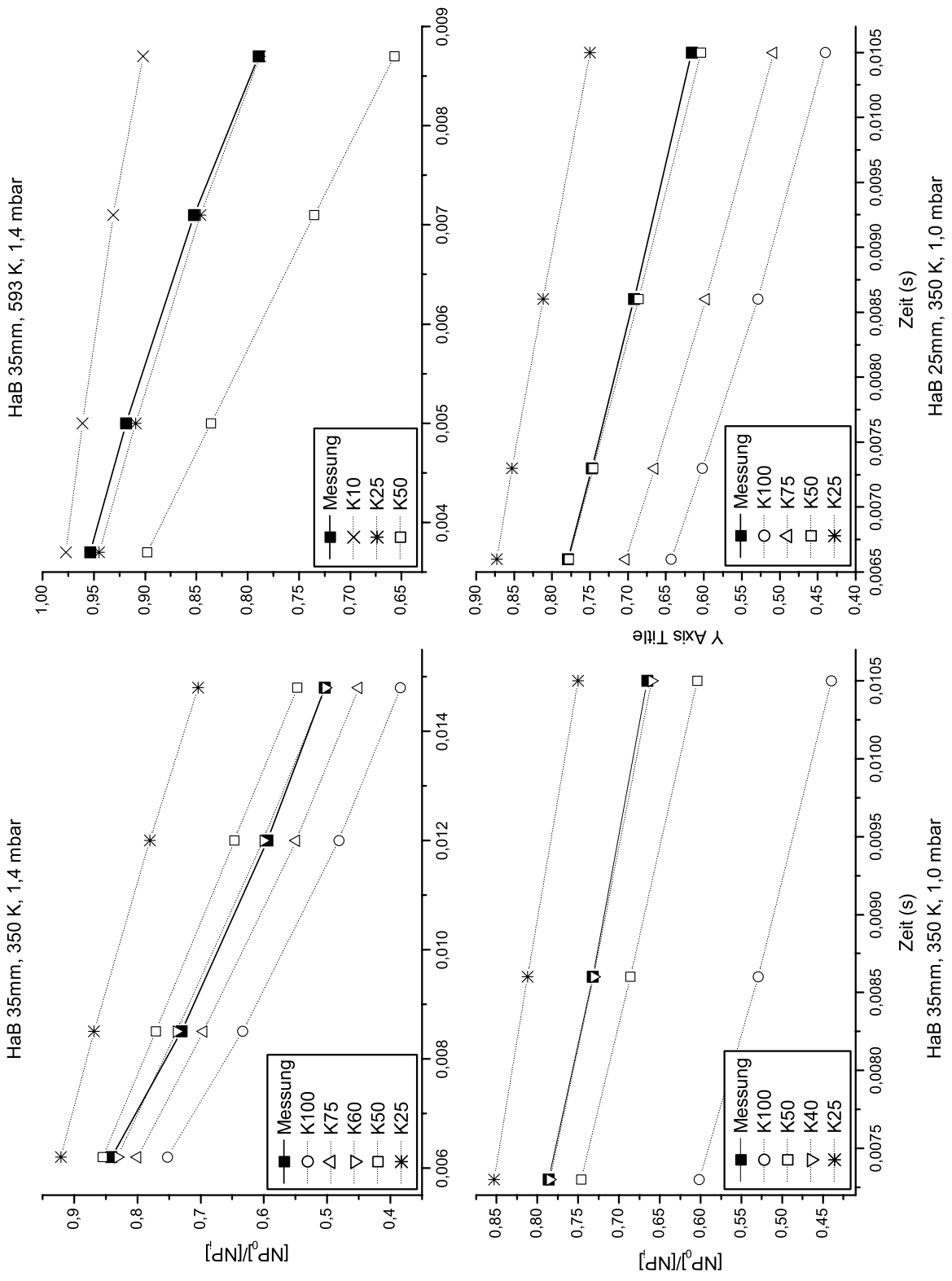


Abbildung 5.23.: Vergleich der gemessenen Flächenverhältnisse mit den berechneten Werten für verschiedene K .

Experiment	K	$k(\text{cm}^3/\text{s})$
25 mm, 1,0 mbar, 300 K	50	$8,49 \cdot 10^{-11}$
35 mm, 1,0 mbar, 300 K	40	$6,79 \cdot 10^{-11}$
35 mm, 1,4 mbar, 300 K	60	$7,28 \cdot 10^{-11}$
35 mm, 1,4 mbar, 573 K	25	$3,03 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 5.11.: Errechnete K und k_c .

5.7. Fehlerbetrachtung

Um abschätzen zu können, von welcher Qualität die vorgenommenen Messungen sind, werden nun mögliche Fehler in der Reihenfolge des Meßablaufes betrachtet. Die erste Fehlerquelle ist die Gasversorgung; die Gasflußmeßregler weisen laut Hersteller einen reproduzierbaren Gasfluß von 0,2 % auf. Für das Mischungsverhältnis der Flamme werden zwei Gasflußmeßregler benötigt. Im ungünstigsten Fall weichen diese bei Abwesenheit systematischer Fehler um insgesamt 0,4 % voneinander ab. Das heißt, daß das eingestellte C/O-Verhältnis ebenfalls um 0,4 % abweichen kann, im Fall eines C/O-Verhältnisses von 0,9 kann das Gemisch von 0,896 bis 0,904 von Einstellung zu Einstellung variieren, dies hat keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Verbrennung. Der Stickstoffschild um die Unterdruckflamme kann ebenfalls um 0,2 % vom eingestellten Wert abweichen. Da der Stickstoff nicht in die Verbrennungsvorgänge eingreift, sondern nur der Schirmung der Flamme dient, ist diese Abweichung unerheblich. Der Druck in der Brennkammer wird manuell nachgeregelt. Eine Abweichung um 1 mbar während einer Versuchsreihe wurde ohne Nachregeln akzeptiert, da im Massenspektrum auch Druckabweichungen von 10 mbar keine Änderungen an der Partikelverteilung erkennen ließen. Der Abstand zwischen Brenner und Düse ist auf ca. 1 mm genau einstellbar; auch diese Toleranz hat auf die Partikelverteilung keinen sichtbaren Einfluß, da die Konzentrationsgradienten am Ende der Flamme hinreichend gering sind (siehe Abbildung 5.1 auf Seite 37).

Da es sich beim Übertritt vom Brennraum in den Strömungsreaktor um eine kritische Düsenströmung handelt, kann davon ausgegangen werden, daß diese unter konstanten Flammenbedingungen keine nennenswerte Variation in ihrer Flußrate aufweist. Die experimentell ermittelten Werte sind in Abschnitt 5.5, Seite 57 zu finden. Der zugegebene Heliumstrom zur Verdünnung der Brenngase weist wiederum eine Reproduzierbarkeit von 0,2 % auf. Die Strömungszeiten, siehe Gleichung 5.3, können somit ebenfalls um 0,2 % abweichen, wobei der Effekt bei der schnellsten Reaktorströmung am größten ist, da viel Helium den Brenngasen zugegeben wird. Auch dieser Einfluß ist sehr gering. Einen erheblich größeren Einfluß hat der Strömungsreaktor selbst durch seinen Wandeinfluß. Die Signalhöhen nehmen nämlich mit der Zeit zum Teil stark ab. Diese Abnahme kann bei höheren Massen bis zu 70 % betragen. Die Standzeit des Reaktors ist unterschiedlich

und von seiner Verwendung abhängig. Die Signalabnahme liegt wohl darin begründet, daß sich ein Teil der Brenngase auf der Innenseite des Quarzglasrohres niederschlägt und dort auf Grund der vergrößerten Oberfläche Teilchen aus dem Reaktorstrom adsorbiert. Es ist daher unumgänglich, immer wieder die Signalhöhen mit alten Messungen mit gereinigtem Reaktor zu vergleichen. Der Reaktor wird gereinigt, wenn die Signalhöhen nicht mehr ausreichend sind. Eine Reaktorreinigung ist somit alle 4 bis 8 Wochen nötig. Der nicht berücksichtigte Wandeffekt kann dazu führen, daß die gemessenen k_c 's etwas zu groß sind. Dieser Effekt wird in der Diskussion auf Seite 75 in Abschnitt 6.2 genauer beschrieben.

Durch die Vernachlässigung der Mischzone am Anfang des Strömungsreaktors wird die Strömungsdauer t_R der Gase etwas länger angenommen als sie wirklich ist, das ermittelte k_c wird somit etwas kleiner.

Eine nächste Unsicherheit ist der Übergang vom Strömungsreaktor in das Ionisationsvolumen. Der Molekularstrahl ist für die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten nicht identisch, da sich die Gaszusammensetzung ändert. Dies wird mathematisch mit einer veränderlichen Übertragungsfunktion berücksichtigt.

Unbekannt ist die Effizienz der Ionisierung für die verschiedenen Substanzen durch den Laserbeschuß. Dieser Fehler ist vernachlässigbar, wenn sich die Substanzen bei den gegebenen Massen nicht ändern und damit immer die gleiche Ionisierungseffizienz vorliegt. Bilden sich aber andere Substanzen mit der gleichen Masse, so kann sich theoretisch die Ionisierungseffizienz drastisch ändern. Da die Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanzen in einem Massenbereich aber sehr ähnlich ist, wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, daß die Ionisierungseffizienzen ebenfalls ähnlich sind und somit keinen größeren Einfluß auf die Ergebnisse nehmen. Die Normierung durch die massengewichteten Integralfächen setzt ebenfalls eine gleiche Empfindlichkeit in diesem Bereich voraus, also gleiche Ionisierungswahrscheinlichkeit, keine corner-turning cutoff-Verluste, gleichbleibende Transmission.

Bei der Herstellung flüssiger Proben fallen die Unsicherheiten des Molekularstrahls und der Photoionisation weg. Der Gasstrom, der durch die Kühlfallen gezogen wird, wird durch eine mechanische Gasuhr gemessen. Diese hat eine Genauigkeit von 0,5 %. Dieser Fehler ist so gering, daß er nicht weiter berücksichtigt wird, da an anderer Stelle ein erheblich größerer Fehler auftritt, nämlich beim Aufbereiten der Kondensatproben. Nach dem Auftauen der Kondensatproben werden diese über einen Filter in kleine Probenfläschen umgefüllt. Der Filter ist notwendig, um Rußpartikel aus der Lösung zu entfernen, da sie die TOC-Meßergebnisse stark verfälschen würden und man bei der SEC Gefahr läuft, die Trennsäulen mit den großen Rußpartikeln zu blockieren. Beim Umfüllen und Filtrieren gehen ca. 0,5 ml Probe verloren, dieser Wert schwankt von Probe zu Pro-

be um ca. 0,1 *ml*. Dies hat somit direkten Einfluß auf das ermittelte Probenvolumen. Geht man weiter davon aus, daß der größte Flüssigkeitsverlust im Filter stattfindet, so ist es denkbar, daß die filtrierte Lösungen eine höhere Konzentration an kohlenstoffhaltigen Substanzen aufweisen als vor der Filtrierung. Es ist unbekannt, wie viel der kohlenstoffhaltigen Substanzen im Filter zurück bleiben. Bei bekannten, gut löslichen Stoffen, verändert die Filtrierung die Konzentration allerdings nicht, so daß auch bei dieser Arbeit von diesem Sachverhalt ausgegangen wird. Bei niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen ist zu beachten, daß 5 bis 15 *mg/l* an Kohlenstoff aus dem Filtermaterial herausgelöst wird. Dies ist aber nur bei Proben mit sehr geringer Kohlenstoffkonzentration zu berücksichtigen, da dieser Wert bei hohen Kohlenstoffkonzentrationen weniger als 1 % ausmacht.

Man sieht, daß die schlecht abschätzbaren Fehlerquellen einen erheblich größeren Einfluß auf die Meßergebnisse nehmen bzw. nehmen können, als die auf Grund des technischen Designs bekannten Abweichungen.

Die Größenausschlußchromatographie wird nur zur qualitativen Auswertung der flüssigen Proben verwendet, damit ist lediglich die Genauigkeit der Retentionszeiten wichtig. Die Signalhöhe spielt nur bei der quantitativen Auswertung eine Rolle, diese findet hier jedoch keine Verwendung. Die Retentionszeiten bei der Flüssigkeitschromatographie weisen gegenüber der Gaschromatographie verhältnismäßig große Schwankungen auf. Diese Schwankungen können bis zu 10 *s* betragen, liegen aber meist unter 5 *s*. Berücksichtigt man diese Schwankung in Gleichung 4.12, so sieht man, daß die Dimension der Massenabweichung von der entsprechenden Retentionszeit abhängig ist, je kürzer die Retentionszeit, desto größer die Schwankung in der errechneten Masse. Da der exakte chemische Aufbau der Nanopartikel und damit auch ihre Geometrie nicht bekannt sind, konnten keine vergleichbare Substanzen zur Kalibrierung der Größenausschlußchromatographie gefunden werden. Daher wurde die vom Hersteller empfohlenen Kalibrierlösungen verwendet (Abschnitt 4.4). Weicht nun die Geometrie der verwendeten Kalibriersubstanzen stark von der Geometrie der Nanopartikel ab, so kann dies einen erheblichen Einfluß auf die ermittelten Massen der Nanopartikel haben. Auch dieser Effekt nimmt mit steigender Masse zu.

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1. Toxizität

Die Geno- und Zytotoxizität flüssiger Proben wird in einer ähnlichen Meßreihe von Huxoll [26] beschrieben. Die Proben wurden an dem in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbau hergestellt. Allerdings sind die Herstellungsbedingungen nicht in allen Punkten vergleichbar. Es wurde nicht der „große“, sondern der damals vorhandene „kleine“ Brenner benutzt. Das Probengas wurde über eine Sonde im Brennraum (siehe Abbildung 4.5, Seite 23) abgesaugt. Die Brennerhöhe war mit 25 mm erheblich geringer als bei den Messungen dieser Arbeit (70 mm).

Die in dieser Arbeit beschriebene Kohlenstoffanalyse war zum Zeitpunkt der Probenherstellung der Huxollschen Proben noch nicht vollständig einsatzbereit. Die Ergebnisse sind daher nicht gegen den Kohlenstoffgehalt, sondern gegen die Verdünnung der flüssigen Probe aufgetragen. Die aktuellen Messungen wurden zum Vergleich ebenfalls auf diese Weise dargestellt. Die Resultate für die Lumineszenz, der Mutagenität, und der Fluoreszenz, der Zellgiftigkeit, sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse dieser Arbeit abgebildet, rechts die Ergebnisse von Huxoll. Die C/O-Verhältnisse bei Huxoll wurden, wie auf Seite 21 beschrieben, korrigiert. Bei der Genotoxizität ist die Signalhöhe ein Maß für die Stärke der Zellschädigung. Die Genotoxizität beider Chargen ist somit vergleichbar, da die Signalhöhen ähnlich groß sind. Auffällig ist, daß das Signalmaximum bei leicht unterschiedlichen Verdünnungen auftritt. Betrachtet man die Zytotoxizität, so sieht man, daß die Proben dieser Arbeit stärker verdünnt werden müssen. Um LD_{50} zu erreichen, muß die Probe mit $C/O = 0,7$ rund 17 mal stärker verdünnt werden als die Probe mit einem C/O-Verhältnis von 0,74. Auch die Proben mit $C/O=0,8$ bzw. 0,9 müssen im Vergleich zu ihren Gegenstücken von Huxoll [26] mit $C/O=0,86$ bzw. 0,96 stärker verdünnt werden, der Faktor ist jedoch mit zwei bis drei geringer als im Fall mit $C/O=0,7$. Die Huxollschen Proben mit einem C/O-Verhältnis kleiner 0,74 weisen keine Toxizität auf. Dies liegt wohl daran, daß die Konzentration von schädlichen Substanzen im unverdünnten Zustand bereits sehr gering ist und somit zu keiner biologischen Reaktion führen.

Das Ergebnis aus Abschnitt 5.2.4, daß sich offensichtlich nicht die Zusammen-

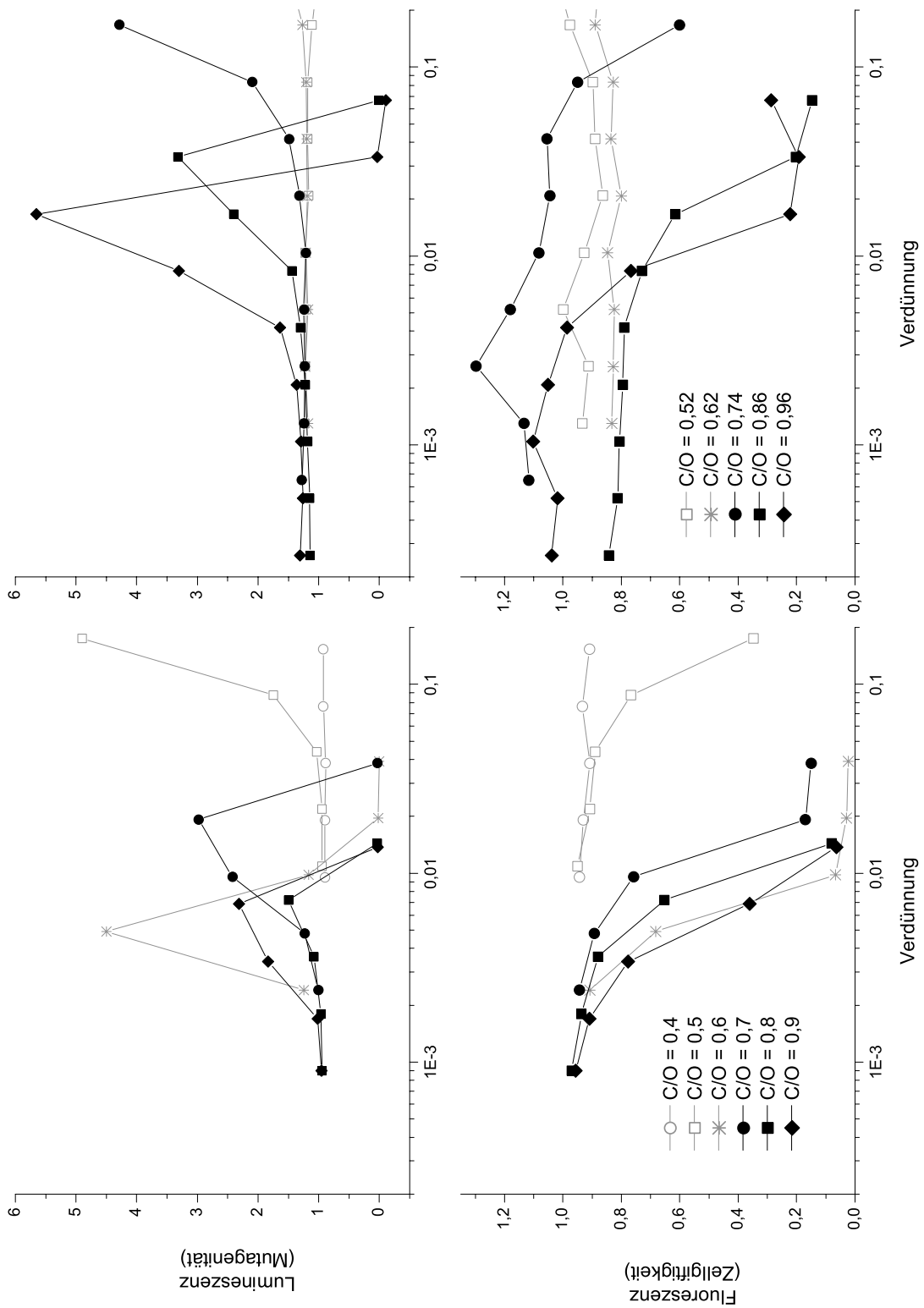


Abbildung 6.1.: Vergleich der Toxizität gegen die Verdünnung der Proben der aktuellen Messungen (links) mit denen von Huxoll [26] (rechts).

setzung der flüssigen Proben, sondern nur deren Konzentration ändert, würde somit zu der Folgerung führen, daß die Proben, die aus dem Brennraum in Kombination mit dem kleinen Brenner hergestellt wurden, über eine geringere Stoffkonzentration verfügen als die Proben mit dem großen Brenner. Dies ist insofern verständlich, da der kleine Brenner mit einem geringeren Brenngasdurchsatz betrieben wird als der große Brenner; der Gasdurchsatz des Stickstoffschildes beider Brenner ist identisch, somit werden die Brenngase beim kleinen Brenner bereits im Brennraum stärker verdünnt. Ob die Zusammensetzung anders ausfällt läßt sich nicht beantworten, da weitere Untersuchungen, wie TOC, SEC oder HPLC, an den Proben von Huxoll nicht vorgenommen wurden, da diese Meßtechniken zum damaligen Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung standen.

Auch kann der Vergleich keinen weiteren Einblick auf das Sonderverhalten der einen Probe mit $C/O = 0,6$ geben, da sich alle Proben bei Huxoll einheitlich verhalten; die nötige Verdünnung steigt mit dem C/O-Verhältnis. Daß die Schädlichkeit mit steigendem C/O-Verhältnis zunimmt, leuchtet auch ein, da die Konzentration von unvollständig verbrannten Verbrennungsprodukten ebenfalls mit steigendem C/O-Verhältnis zunimmt. Die unvollständigen Verbrennungsprodukte sind dafür bekannt, der Gesundheit nicht zuträglich zu sein. Um das auffällige Verhalten zu erklären, bieten sich daher folgende Möglichkeiten an:

1. Fehler bei der Versuchsvorbereitung: Der Versuchsaufbau wurde während der Meßserie nicht verändert, also kann eine Fehlerquelle nur bei den als Kühlfallen eingesetzten Waschflaschen entstehen. Die eingesetzten Flaschen könnten mit einer unerwünschten Substanz kontaminiert gewesen sein. Die Waschflaschen werden jedoch vor jeder Benutzung erst mit Aceton gesäubert, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und dann an der Luft getrocknet. Sollten noch Rückstände des Acetons vorhanden sein, so werden diese aus der Flasche abgesaugt, da die Flaschen, bevor die Verbrennungsgase hindurchgeleitet werden, evakuiert werden.
2. Fehler bei der Probenherstellung: Um eine höhere Schadstoffmenge zu erzeugen, müßte die Verbrennung massiv gestört worden sein. Da der Gasdurchsatz durch die Kühlfallen, das Kondensatvolumen, der Brennraumdruck, die Gasflüsse und auch das optische Erscheinungsbild der Flamme keine Irregularitäten aufgewiesen haben, kann auch diese Möglichkeit als praktisch ausgeschlossen werden.
3. Bei der Nachbereitung der Proben kommt ebenfalls nur gereinigtes Labormaterial zum Einsatz. Daß hierbei eine Fremdsubstanz eingetragen wurde, scheint ebenfalls sehr unwahrscheinlich. Zwischen der Probenherstellung und der Toxizitätsanalyse sind mehrere Wochen vergangen, vielleicht hat sich ein Mikroorganismus in der Probe eingenistet und kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen umgesetzt, so daß

giftigere Substanzen entstanden sind. Hierzu sei angemerkt, daß bei zwei älteren Proben nach sehr langer Lagerung ein Pilzwachstum zu beobachten war. Die fragliche Probe wies allerdings keine Änderung ihrer optischen Eigenschaften auf, wie Trübung oder Ausflockung.

4. Mit einem C/O-Verhältnis von 0,6 ist die Verbrennung ziemlich fett, so daß viele Stoffe in der Flamme nicht ausreichend oxidiert werden können. Allerdings wird noch kein Ruß gebildet. Geht man nun davon aus, daß sich die Gewichtung der Reaktionswege unmittelbar unterhalb der Rußgrenze anfangen zu ändern, so wäre es vorstellbar, daß nun erheblich toxischere Stoffe entstehen als vorher. Wird dann allerdings die Rußgrenze überschritten, werden wieder Reaktionswege bevorzugt, die wie schon bei niedrigen C/O-Verhältnissen Produkte mit erheblich geringerer Toxizität aufweisen. Dieses „Giftigkeitsfenster“ muß allerdings sehr eng sein, da die Meßserie von Huxoll keine erhöhte Toxizität kurz unterhalb der Rußgrenze erkennen läßt.
5. Auch vorstellbar wäre, daß ein großer Teil der stark toxischen Substanzen beim Überschreiten der Rußgrenze von der großen Oberfläche des nun vorhandenen Rußes absorbiert wird und somit beim Filtrieren der flüssigen Proben aus der Lösung entfernt wird.

Mit den eingesetzten analytischen Mitteln läßt sich diese Frage nicht eindeutig beantworten. Es wurde daher eine zusätzliche Meßreihe durchgeführt, die den C/O-Bereich von 0,5 bis 0,7 in feiner Abstufung umfaßt. Die Meßreihe beinhaltet die C/O-Verhältnisse 0,5, 0,55, 0,6, 0,65 und 0,7. Wie bei der Meßreihe von Huxoll nimmt die Toxizität mit steigendem C/O-Verhältnis zu. Bei C/O=0,6 tritt keine erhöhte Toxizität auf. In die in dieser Arbeit verwendete Meßreihe hat sich somit offensichtlich ein Fehler eingeschlichen. Da sich die Genotoxizität nach Zugabe des S9-Mixes etwas ändert, scheint der dritte Erklärungsversuch den Sachverhalt am besten zu erklären. Das heißt, die Probe hat sich verändert.

6.2. Koagulation von Nanopartikeln

Die Koagulationsgeschwindigkeit der Nanopartikel ist maßgebend, ob Nanopartikel ein potentiell Umweltproblem darstellen. Koagulieren sie sehr schnell, also z. B. mit der Stoßzahl, wie dies von Partikeln in der Aerosolkinetik vorausgesetzt wird, so werden sie in der Umwelt nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen und somit nur bei extremer Giftigkeit ein Umweltproblem darstellen. Ist die Koagulation allerdings

langsamer, da ähnlich wie bei chemischen Reaktionen nicht jeder Stoß zur Reaktion führt, so stellen die Nanopartikel einen potentiellen Umweltschadstoff dar.

Laut Hinds [23] liegt der Koagulationskoeffizient k_c für Partikel mit einem Durchmesser von 1 nm bei $3,11 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$; die Partikel koagulieren mit der Stoßzahl für Teilchen dieser Größe. Bei D'Alessio et al. [11] wird eine erheblich langsamere Koagulation angegeben, der Koagulationskoeffizient liegt bei $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. Der in dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 5.6) ermittelte Koagulationskoeffizient liegt gemittelt bei rund $7,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ für 350 K und bei $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ für 573 K . Die beobachtete Koagulation ist also langsamer als bei Hinds, aber schneller als bei D'Alessio.

Zunächst sei der Vergleich mit den Arbeiten von D'Alessio et al. [11] diskutiert. Der von der Gruppe um D'Alessio ermittelte Koagulationskoeffizient sollte mit dem in dieser Arbeit ermittelten Koeffizienten übereinstimmen, da es sich um vergleichbare Teilchen handelt. Bei Sgro et al. [36] wurden Koagulationskoeffizienten für Brennerhöhen zwischen 3 und 10 mm gemessen. Es fällt auf, daß sich die Koagulationskoeffizienten für Brennerhöhen zwischen 3 und 5 mm nur geringfügig ändern, für größere Höhen nimmt ihr Wert zu. Da die Messung in der Flamme geschieht, wird allerdings ein effektives k gemessen, Aufbaureaktionen werden gleichzeitig mit den Abbaureaktionen beobachtet. Die Änderung der Partikelanzahl dN ist somit ungleich dem ausschließlichen Partikelabbau durch Koagulation dN_{Koag} ; es kommt noch die Partikelneubildung dN_{Neu} hinzu.

$$dN = dN_{\text{Neu}} - dN_{\text{Koag}} \quad (6.1)$$

Die Nettoänderung der Partikelanzahl N fällt somit geringer aus und bildet einen scheinbar niedrigeren Koagulationskoeffizienten. Der in dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau hat diese Designschwäche nicht, da der Koagulationskoeffizient nicht in der Flamme, sondern im angeschlossenen Strömungsreaktor bestimmt wird. Die thermische Energie im Strömungsreaktor ist auf Grund der niedrigen Temperaturen zu gering, um die Aktivierungsenergie für eine Partikelneubildung aufzubringen, dadurch ist eine Entkopplung von Partikel Aufbau und Partikelabbau möglich.

Bei Aerosolen geht man davon aus, daß wenn Partikel zusammenstoßen, diese immer eine neues größeres Partikel bilden. Hierbei wird nur die geometrische Größe und nicht der Aufbau der Partikel berücksichtigt. Bei großen Partikeln ist dieses Verhalten experimentell nachgewiesen, bei sehr kleinen Partikeln scheint dieser Nachweis zu fehlen. Ganz anders verhält es sich in der Gasphasenchemie, hier führt nicht jeder Stoß zwischen von Radikalen zu einer erfolgreichen Reaktion. Für Rekombinationsreaktionen ist beispielsweise bekannt, daß ein gebundener angeregter Zwischenzustand gebildet wird. Dieser führt entweder durch Stoßstabilisierung zu stabilen Endprodukten, oder er zerfällt in

die Edukte. In diesem Fall erhält man einen scheinbar verminderten Geschwindigkeitskoeffizienten. Dieser Effekt ist bei hoher Temperatur stärker ausgeprägt, was zu einer Abnahme der Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Temperatur führt.

Ein ähnlicher Effekt wurde offenbar in dieser Arbeit für die Koagulation von Nanopartikeln gefunden. Aus der Stoßtheorie würde man ein lineares Anwachsen des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur erwarten. Demgegenüber wurde hier sogar eine Abnahme festgestellt. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Koagulationsgeschwindigkeit für Nanopartikel bereits bei Raumtemperatur deutlich unter der Stoßzahl liegt (Faktor 5), bei höheren Temperaturen noch mehr.

Ein systembedingtes Problem bei Messungen im Strömungsreaktor sind Wechselwirkungen mit der Reaktorwand. Die Nanopartikel werden nicht nur in der Strömung koagulieren, sondern sich zu einem gewissen Teil auch an der Reaktorwand anlagern. Das gemessene k_c ist dann zu groß, da es sich aus einem Koagulationkoeffizienten k_{NP} , für die Koagulation der Nanopartikel untereinander, und einem Koeffizienten k_{Wand} , für den Verlust der Nanopartikel an die Reaktorwand, zusammensetzt.

$$k_c = k_{NP} + k_{Wand}. \quad (6.2)$$

Wie in der Fehlerbetrachtung (Seite 69) bereits angesprochen, belegt sich das Quarzrohr des Strömungsreaktors mit der Zeit mit Ruß bzw. rußähnlichen Substanzen. Dies führt mit der Zeit zu einer Verringerung der Massenspektrometersignale. Falls k_{Wand} einen erheblichen Anteil am gemessenen k_c hat, so müßte sich auch k_c mit der Verunreinigung des Reaktors merkbar ändern. Dies war in den Versuchen allerdings nicht zu beobachten. Der Einfluß der Wand wurde daher vernachlässigt.

6.3. Potentielle Komponenten der Nanopartikelbildung

In Kapitel 5.2.1 wird eine zum Teil erhebliche Konzentration an Kohlenstoff in wässriger Lösung nachgewiesen. In einer fetten Flamme werden verschiedene PAKs, Nanopartikel und Ruß gebildet, von diesen ist Ruß in Wasser nicht lösbar. Er bildet eine Emulsion und schwimmt meist nach kurzer Zeit auf der wässrigen Probenoberfläche. Die Lösung wird daher filtriert, die Porengröße des Filters beträgt $2,5 \mu m$. Es können daher nur PAKs und Nanopartikel in der Lösung vorhanden sein. Die ohnehin schlechte Wasserlöslichkeit reiner PAKs nimmt mit steigender Masse weiter ab. Dies ist in Tabelle 6.1 zu sehen. Zum Vergleich der Wasserlöslichkeit ist in der Tabelle ebenfalls Phenol, ein Oxo-PAK, aufgeführt. Alle mit * gekennzeichneten Verbindungen sind in separaten HPLC Untersuchungen, welche von der chemischen Abteilung des hiesigen DLR Institutes durchgeführt

Name	Formel	Masse	Löslichkeit	Eigenschaften
Benzol	C_6H_6	78 u	1,7 g/l	giftig, $LD_{50} = 50 \text{ mg/kg}$
Toluol	C_7H_8	92 u	0,52 g/l	gesundheitsschädlich
Phenylacetylen *	C_8H_6	102 u	0,46 g/l	
Styrol *	C_8H_8	104 u	0,3 g/l	gesundheitsschädlich
Dimethylbenzol	C_8H_{10}	106 u	0,2 g/l	gesundheitsschädlich
Inden *	C_9H_8	116 u	0,1 g/l	krebserregend
Trimethylbenzol	C_9H_{12}	120 u	-	reizend
Naphthalin *	$C_{10}H_8$	128 u	0,03 g/l	giftig, $LD_{50} = 5 \text{ g/kg}$
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178 u	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$LD_{50} = 2 \text{ g/kg}$
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202 u	$1,4 \cdot 10^{-4}$	gesundheitsschädlich
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	228 u	$2 \cdot 10^{-6}$	giftig, mutagen
Benzo(a)pyren	$C_{20}H_{10}$	252 u	$2,3 \cdot 10^{-6}$	giftig, mutagen
Benzo(ghi)perylen	$C_{22}H_{12}$	276 u	$3 \cdot 10^{-7}$	giftig
Phenol *	C_6H_5-OH	94 u	84 g/l	giftig, $LD_{50} = 270 \text{ mg/kg}$

Tabelle 6.1.: Wasserlöslichkeit einiger PAKs. Die mit * gekennzeichneten PAKs sind mittels HPLC in den Kondensatproben nachgewiesen worden

wurden, in sehr geringen Mengen in einigen flüssigen Proben nachgewiesen worden. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, daß es nicht gelungen ist, alle Signale im HPLC-Spektrum zu identifizieren.

Mit steigendem C/O-Verhältnis nimmt auch die Menge an gelöstem Kohlenstoff in den flüssigen Proben zu. Betrachtet man Abbildung 5.5, so erkennt man, daß ein beträchtlicher Anteil der Kohlenstoffzunahme auf Substanzen mit einer Masse kleiner 100 u zurückzuführen ist. Styrol, Inden und Naphtalin können für maximal 0,43 g Kohlenstoff pro Liter verantwortlich sein, da keine höheren Stoffmengen dieser Substanzen in Wasser löslich sind. Bei einem C/O-Verhältnis von 0,9 sind allerdings rund 4 g Kohlenstoff je Liter gelöst. Die Differenz von 3,6 g muß demnach von einem leichten Oxo-PAK und/oder den gelösten Nanopartikeln stammen. Phenol ist das leichteste Oxo-PAK und damit das einzige mit einer Masse kleiner 100 u. Etwas schwerer mit 110 u wäre das Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol, $HO-C_6H_4-OH$). Dieses konnte aber weder in den SEC- noch bei den HPLC-Untersuchungen nachgewiesen werden. In Abbildung 6.2 sind die Chromatogramme einer HPLC Analyse für die C/O-Verhältnisse 0,5, 0,6 und 0,7 dargestellt. Auffällig ist der starke Anstieg der Phenolkonzentration. Dies bestätigt die Überlegungen, die auf Grund der SEC Ergebnisse angestellt wurden, daß Phenol für einen nicht unerheblichen Teil der Kohlenstoffkonzentration in der Lösung verantwortlich ist. Die Substanzen bei einer Retentionszeit von 2 bzw. 4,5 Minuten konnten nicht identifiziert werden. Man kann ihnen allerdings eine gute Wasserlöslichkeit attestieren.

Phenol kann allerdings nicht allein für die beobachtete Toxizität verantwortlich sein.

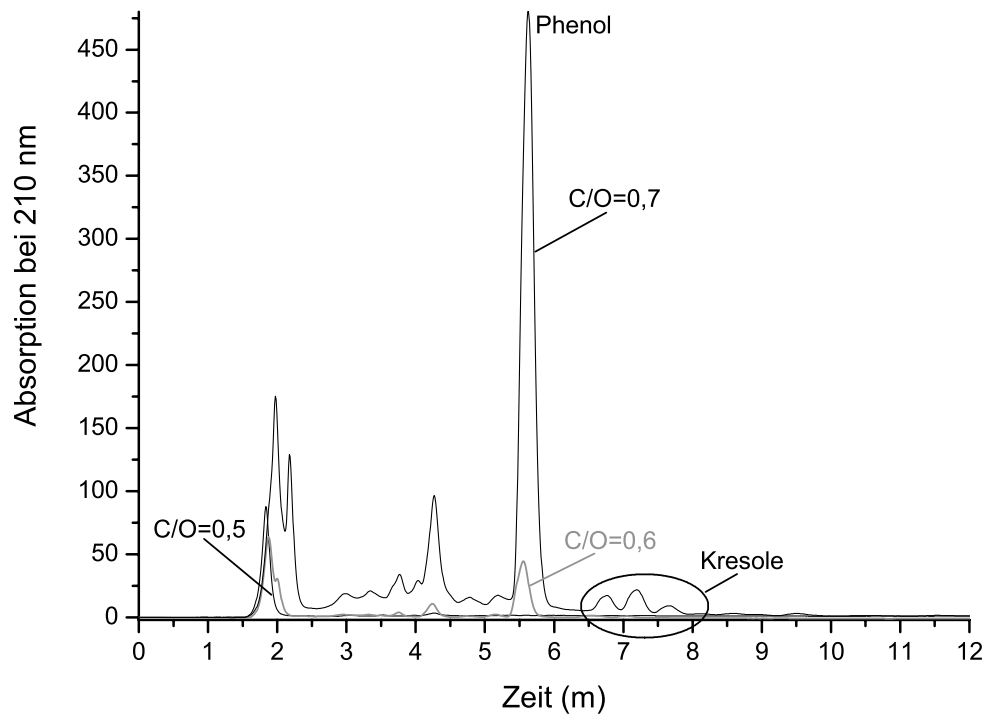


Abbildung 6.2.: Ergebnis der HPLC Untersuchung bei unterschiedlichen C/O-Verhältnissen.

Nach der Literatur [18] ist für Phenol eine Genotoxizität bei Bakterien (salmonella) von 40 mmol/plate beobachtet worden. Dies entspricht einer Kohlenstoffkonzentration von rund $2,9 \text{ g}$ Kohlenstoff pro Liter. Bei den vorliegenden Proben tritt eine Schädigung des Erbmaterials bereits bei Konzentrationen von $0,03 \text{ g/l}$ auf. Phenol müßte also 100 fach toxischer sein, um die gemessene Schädigung zu erklären. Die Genotoxizität der flüssigen Proben wird also von anderen Substanzen verursacht.

Betrachtet man nun nochmal Abbildung 5.5 auf Seite 43, so sind die Stoffe die für die Toxizität der Proben verantwortlich sind, entweder kleiner 100 u und nicht aromatischen Ursprungs, oder die Toxizität stammt von den schweren Substanzen, den Nanopartikeln. Da die Auflösung der SEC bei Massen kleiner 100 u nicht ausreicht, um die Stoffe einwandfrei zu identifizieren, kann man nur die aus der Literatur bekannten Substanzen, welche in Flammen vorkommen, in Betracht ziehen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um:

- Formaldehyd (CH_2O) kommt in den Lösungen nicht oder nur in geringsten Mengen vor, da es beim Eindampfen der Lösung mit Phenol zu einem Kunstharz, der Phenolplaste, reagiert. Dieses ist in Wasser unlöslich. Demgegenüber waren die eingedampften Substanzen allerdings wieder vollkommen in Wasser lösbar. Die Harzbildung liegt auch bei anderen Aldehyden vor, sie können somit als Inhaltsstoffe ausgeschlossen werden.

- Ketone, hier kommen nur Aceton und Cyclohexanon auf Grund ihrer geringen molaren Masse in Betracht. Beide Substanzen sind laut ihren entsprechenden Sicherheitsdatenblättern als *reizend* eingestuft und somit in geringem Maße giftig, aber nicht carcinogen.
- Benzo(a)pyren ($C_{20}H_{12}$) kommt bei Verbrennungsvorgängen vor und ist für seine Carcinogenität bekannt. Allerdings konnte es in unseren Proben mit den beschriebenen Meßmethoden nicht nachgewiesen werden. Die carcinogenen Eigenschaften treten erst nach der Metabolisierung auf und entsprechen in ihrer Stärke der gemessenen Genotoxizität der flüssigen Proben, die jedoch in vorliegenden Fall bereits vor der Metabolisierung auftrat.
- Kresole (C_7H_8O) sind in geringer Konzentration in Proben mit hohem C/O-Verhältnis vorhanden, siehe Abbildung 6.2. Kresole sind giftig und gelten als krebserregend. Die Genotoxizität konnte in vitro bei Bakterien (salmonella) nicht nachgewiesen werden [17]. Die Löslichkeit in Wasser beträgt je nach Isomer 20 - 23 g/l. Die Giftigkeit der Kresole ist niedriger als die von Phenol. Da die Kresolkonzentrationen erheblich geringer sind, als die von Phenol, können auch die Kresole nicht für die Toxizität der Proben ausschlaggebend sein.

Es bleiben also noch die Substanzen mit dem hohen Molekulargewicht. Die Eigenschaften dieser Substanzen scheinen außergewöhnlich zu sein. Ihre molare Masse nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis in der Flamme ab, sie sind sowohl zyto- als auch genotoxisch und sie werden wohl nicht metabolisiert, da sich die Genotoxizität nach S9-Zugabe nicht ändert; auch weisen sie eine gute Löslichkeit in Wasser auf und sind durch den Beschuß von Photonen erheblich leichter zu fragmentieren als PAKs oder Ruß (siehe Abschnitt 5.3). Die Massenspektren legen zwar nahe, daß sich die Zusammensetzung der Produkte bei der Verbrennung mit dem C/O-Verhältnis ändert. Als Beispiel hierfür sind die Massenspektren bei einer Brennerhöhe von 55 mm aus Abschnitt 5.4.1 nochmals dargestellt. In Abbildung 6.3 erkennt man aber, daß unterhalb der Rußgrenze keine schwereren Partikel im Massenspektrometer detektiert werden, es sind aber welche in den flüssigen Proben nachweisbar! Entweder ist die Konzentration schwerer Teilchen unterhalb der Rußgrenze für eine Detektion zu gering oder die schweren Partikel bilden sich erst in der flüssigen Phase. Der Versuchsaufbau läßt eine Rückführung der Probengase nicht zu, damit kann ein Aufwachsen der Partikel in der Kühlfallenleitung nicht überprüft werden. Die Injektion flüssiger Proben unterhalb des Strömungsreaktors mußte ohne verwertbares Ergebnis abgebrochen werden, da es nicht gelungen ist, die flüssige Proben oberhalb des Düse-Skimmer-Systems vollständig in die gasförmige Phase zu überführen,

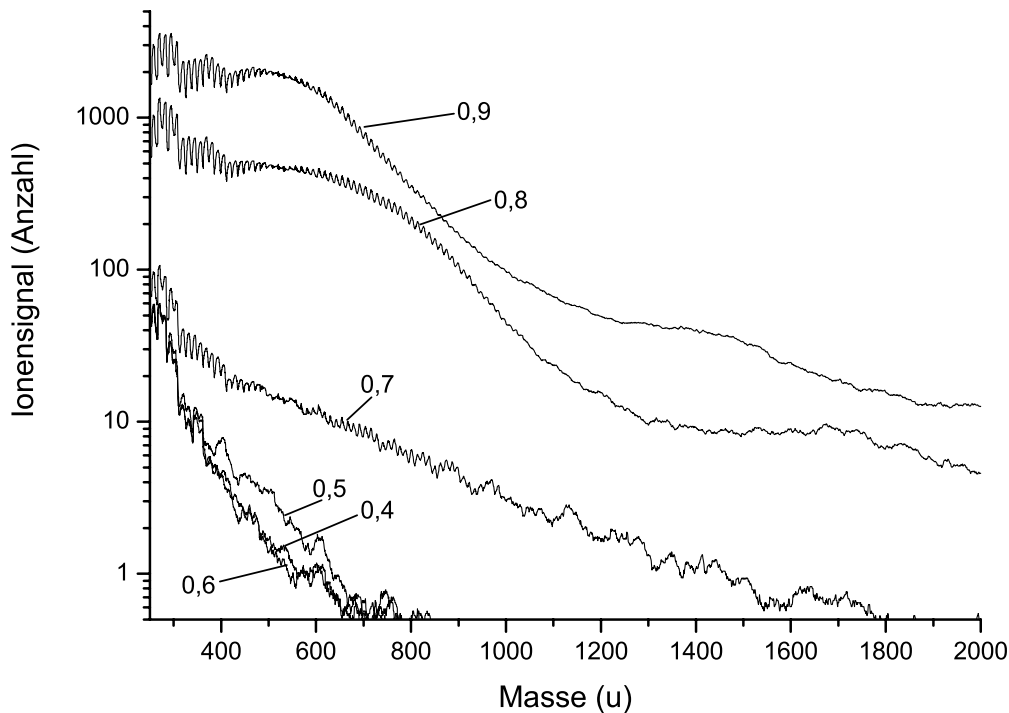


Abbildung 6.3.: Massenspektren bei unterschiedlichem C/O-Verhältnis bei einer Brennerhöhe von 55 mm.

was zu nicht reproduzierbaren Massenspektren führte. Somit ist ein direkter Vergleich der SEC-Ergebnisse mit einem Massenspektrum einer flüssigen Probe nicht möglich.

Die massengewichtete Integralfläche des Massenspektrums ist ja ein Maß für die Konzentration von Kohlenstoffatomen. Bildet man die massengewichteten Integrale für die Spektren mit den C/O-Verhältnissen aus Abbildung 6.3, so ändert sich die Signalfäche bis zu einem C/O-Verhältnis von 0,6 nicht wesentlich. Zu höheren C/O-Verhältnissen hin steigt dann die Signalfäche stark an. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch von Öktem et al. [32] mittels SMPS gemessen. Es liegt also nahe die Ergebnisse mit den TOC-Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.1 zu vergleichen. Diese wiesen ebenfalls eine exponentielle Zunahme mit steigendem C/O-Verhältnis auf. In Abbildung 6.4, ist sowohl die Signalfäche, als auch die TOC- Werte gegen das C/O-Verhältnis aufgetragen. Damit beide Kurven vergleichbare Werte aufweisen, wurden die Signalkurven skaliert. Es fällt auf, daß die Steigung beider Kurven nicht gut übereinstimmt. Unterhalb der Rußgrenze nimmt die Kohlenstoffkonzentration in den flüssigen Proben deutlich zu, eine analoge Zunahme ist bei den Massenspektren nicht beobachtbar. Vielleicht ist die Empfindlichkeit des Massenspektrometers für eine wichtige Substanzklasse nicht ausreichend, so daß das Signal nur bei sehr hohen Stoffkonzentrationen über dem Untergrund wahrnehmbar wird. In Ahrens et.al. [2] wird die Ionisationseffizienz für verschiedene PAKs untersucht und festgestellt, daß rund 60 % der untersuchten PAKs eine ähnliche ($\pm 30\%$) Ionisie-

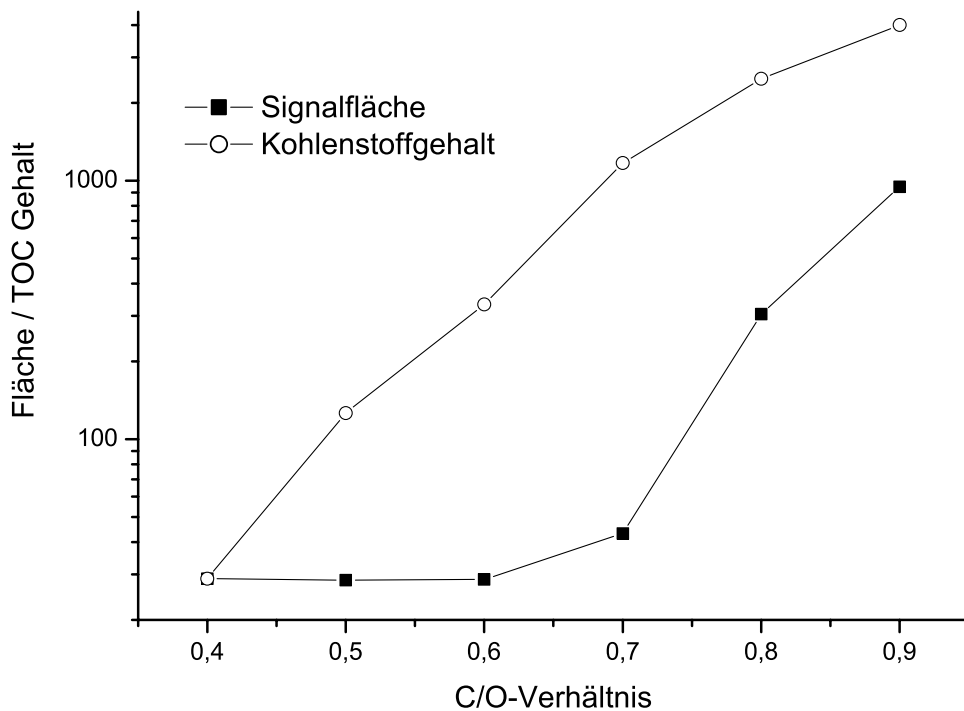


Abbildung 6.4.: Massengewichtete Signalflächen im Vergleich zur Kohlenstoffkonzentration.

nungseffizienz aufweisen. PAKs sollten, da sie ohnehin in verhältnismäßig hohen Konzentrationen in der Flamme vorkommen, vom Massenspektrometer detektiert werden. Anders verhält es sich mit den Oxo-PAKs, für sie wird eine ausgesprochen schlechte Ionisationseffizienz angegeben; sie ist 22 bis 8000 fach niedriger als der Durchschnitt der Ionisationseffizienzen der PAKs. Oberhalb der Rußgrenze ist die Steigung der massenspektrometrischen Signalflächen steiler als bei den Kohlenstoffkonzentrationen. Dies bedeutet, daß oberhalb der Rußgrenze Stoffe entstehen, die nicht mehr in Wasser löslich sind. Eine davon ist auf jeden Fall Ruß.

Welche Eigenschaften muß eine Substanz aufweisen, um gut in Wasser löslich zu sein? Entweder weisen sie ionische Eigenschaften wie z. B. $NaCl$ oder polare Eigenschaften wie z.B. Zucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) auf. Wie in der Einleitung auf Seite 10 beschrieben, handelt es sich bei den Nanopartikeln wohl um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Reine polyzyklische Kohlenwasserstoffe, also nur aus C - und H -Atomen bestehend, weisen gewöhnlich keine Polarität auf, da es keine lokalen Ladungsverschiebungen gibt. Nanopartikel müssen aber polare Eigenschaften aufweisen, um in Wasser löslich zu sein. Sind allerdings Sauerstoffatome am Molekülbau der PAKs beteiligt, so kommt es auf Grund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs zu lokalen Ladungsverschiebungen und somit zu einer, zum Teil nur lokalen, Polarisierung des Moleküls. Ahrens [1] berichtet in seiner Arbeit, daß Oxo-PAKs in kondensierten Flammgasen gefunden wurden. Es gibt

prinzipiell drei Möglichkeiten, wie das Sauerstoffatom am Aufbau des PAKs beteiligt ist.

1. Hydroxylgruppe ($-OH$), z. B. 9-Hydroxyphenanthren, $C_{14}H_{10}O$.
2. Carbonylgruppe ($C=O$), z. B. 1,4-Chrysenchinon, $C_{18}H_{10}O_2$.
3. Das Sauerstoffatom ist im Ring des Aromaten enthalten
(z. B. Benzonaphthol[2,3-]furan, $C_{16}H_{10}O$).

Die aufgeführten Substanzen sind aus der Arbeit von Ahrens [1] entnommen und dienen nur zur Demonstration. Sie sind für die gesuchten Substanzen zu leicht. Laut Kovacs [27] werden Oxo-PAKs *kontinuierlich als Zwischenprodukte der Aromatenoxidation in Flammen gebildet* und kommen daher *fast ausschließlich sehr nahe am Brenner* vor. Dieser Sachverhalt wird von Dennebaum [13] in seiner Dissertation genauer untersucht und auch so bestätigt. In diesem Bereich der Flamme werden auch die Nanopartikel gebildet. Die Konzentration größerer Oxo-PAKs ist laut Canic [9] sehr gering, bei o-Kresol liegt sie bei lediglich $9 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$. Oxo-PAKs haben auch ein eigenes Wachstumsmuster, ähnlich der reiner PAKs, allerdings liegt die Progression nicht bei 12 u , wie dies in Abschnitt 5.3 (Abbildung 5.13, Seite 52) experimentell bestimmt wurde, sondern bei 16 u . Somit scheiden Oxo-PAKs mit großer Wahrscheinlichkeit als Hauptbestandteile bei der Nanopartikelbildung aus.

6.4. Ruß aus Nanopartikeln?

Im vorherigen Abschnitt wurde der mögliche stoffliche Aufbau der Nanopartikel diskutiert. Wo sind die Nanopartikel im Vorgang der Verbrennung einzuordnen? Abbildung 6.4 legt nahe, daß es zwei unterschiedliche Stoffgruppen gibt. Die eine nimmt kontinuierlich mit steigendem C/O-Verhältnis zu, die andere ist erst oberhalb eines kritischen C/O-Verhältnisses beobachtbar.

Dieses kritische C/O-Verhältnis fällt beim verwendeten Unterdruckbrenner mit der Rußgrenze zusammen, diese liegt bei $C/O = 0,67$. Um zu überprüfen, daß dies nicht eine Besonderheit der Unterdruckflamme ist, wurden Messungen an einem McKenna Brenner bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Flamme wurde sowohl massenspektrometrisch (Aufbau siehe Gonzalenz Baquet et.al. [19]) als auch mittels SMPS untersucht (Thierley et al. [37]). Die durch Sicht ermittelte Rußgrenze verschiebt sich bei einem Druck von einer Atmosphäre auf $C/O = 0,62$. Die Variation der Rußgrenze mit dem Umgebungsdruck ist bei Bruhn [8] genauer untersucht worden. Sie fällt mit steigendem Druck ab, und daher liegen Literaturangaben zu Rußgrenze je nach Experiment und damit Druck

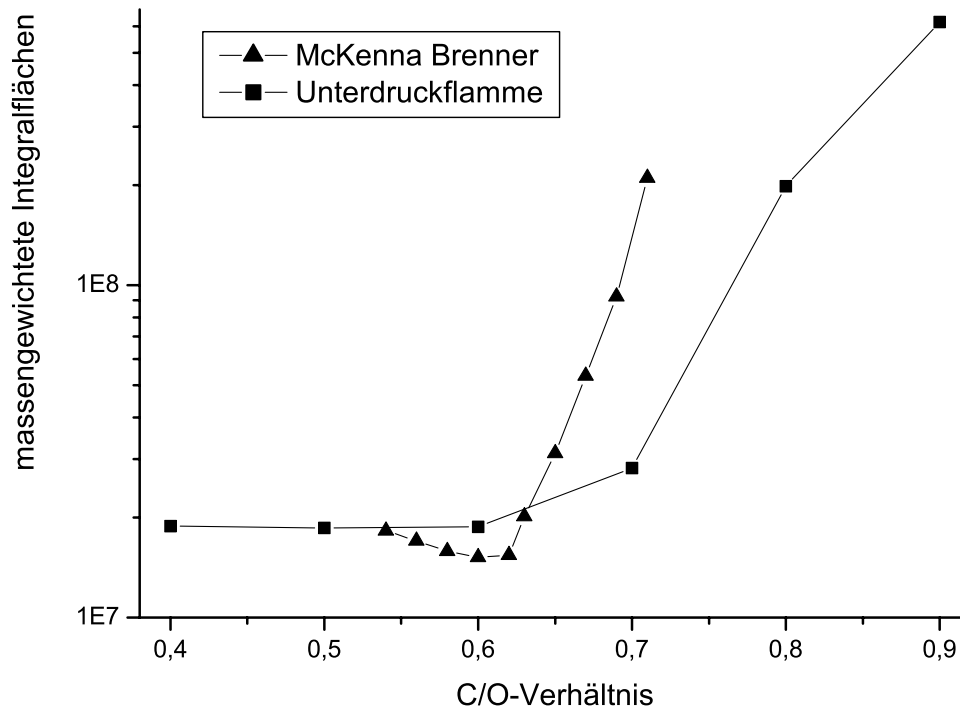


Abbildung 6.5.: Vergleich der massengewichteten Signalflächen der Unterdruckflamme mit der Atmosphärendruckflamme; jeweils Zunahme der Signalfläche beim Überschreiten der Rußgrenze.

zwischen 0,55 und 0,7. Die Nanopartikel werden bei Atmosphärendruck erst dann massenspektrometrisch meßbar, wenn die Rußgrenze überschritten wird. In Abbildung 6.5 sind die massengewichteten Integralflächen sowohl für Messungen mit dem Unterdruckbrenner, als auch für den atmosphärisch betriebenen McKenna Brenner dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, wie die Integralflächen bei der Messung am McKenna Brenner erheblich früher zunehmen, für diese Flächenzunahme sind primär die Nanopartikelsignale im Massenspektrum verantwortlich. Die so erhaltenen Ergebnisse werden durch die Messungen von H. Wang [37] mit einer für sehr kleine Partikel modifizierten SMPS untermauert, da auch hier Partikel erst ab einem C/O-Verhältnis von 0,64 nachgewiesen werden können.

Die zweite Klasse der Nanopartikel bildet sich somit erst dann, wenn die Rußgrenze überschritten wird. Ihre Bildung findet bereits früh in der Flamme statt, da sie bereits bei sehr geringen Abständen zwischen Brenner und Düse im Massenspektrum zu sehen sind. Ruß bildet sich erst später, d. h. junger Ruß wird erst bei größeren Abständen zwischen Brenner und Düse meßbar. Diese zweite Gruppe von Nanopartikeln sind somit Vorläufer des Rußes.

Nach D'Alessio [11] sind Nanopartikel aus Fünf- und Sechsringstrukturen aufgebaut. Die Anzahl der Wasserstoffatome zur Anzahl aller am Molekülbau beteiligten Atome,

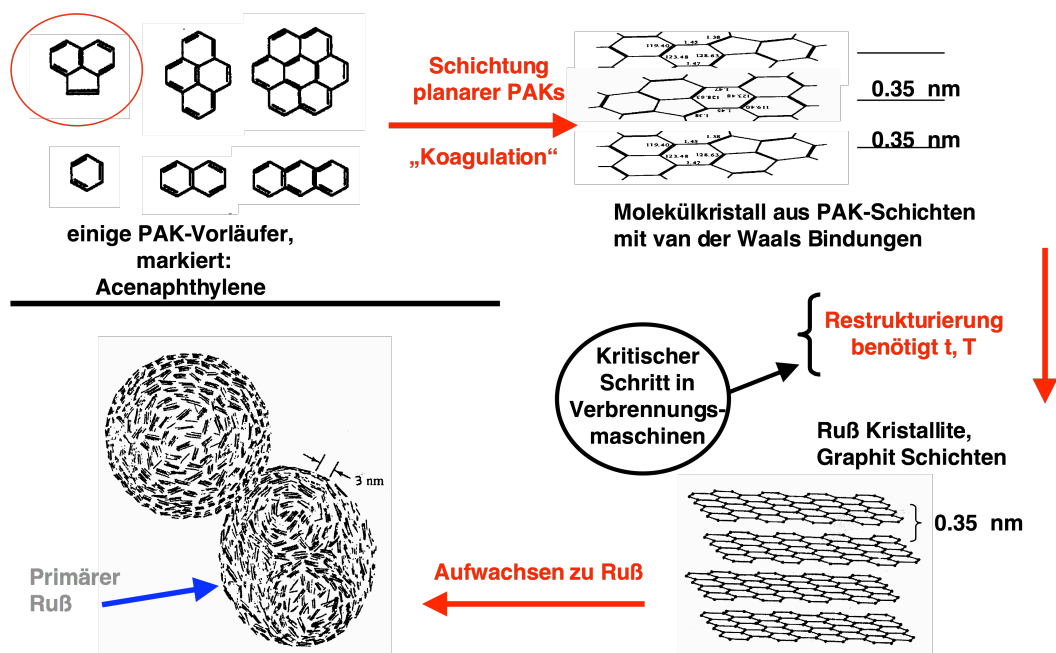


Abbildung 6.6.: Von PAKs über Nanopartikel zum Ruß [21].

also bei reinen Kohlenwasserstoffen C und H , liegt bei rund 0,3. Ein PAK das in der unvollständigen Verbrennung vorkommt und das gleiche $\frac{H}{C+H}$ -Verhältnis hat, ist das Coronen ($C_{24}H_{12}$) mit einer Masse von 300 u . Coronen ist hier nur als Beispiel genannt, es gibt natürlich viele verschiedene PAKs, die ähnliche Massen- und $\frac{H}{C+H}$ -Eigenschaften aufweisen. Viele PAKs, die aus Fünf- und Sechsringstrukturen aufgebaut sind, weisen eine planare Struktur auf. Nanopartikel wären somit als Cluster vieler derartiger PAKs, die übereinander liegen, vorstellbar. Die PAK-Schichten würden dann von Van-der-Waals-Kräften zusammengehalten. Eine solche Schichtstruktur ist in Graphit und zum Teil auch in Teilstrukturen von Ruß vorhanden. Durch die geringen Bindungskräfte zwischen den Schichten wäre auch die leichte Fragmentierbarkeit der Nanopartikel bei der Ionisierung, die im Rahmen dieser Arbeit in Abschnitt 5.3 gefunden wurde, erklärbar. Daß diese Cluster nicht zu einer beliebigen Größe aufwachsen, kann dadurch erklärt werden, daß diese Schichtstruktur ab einer gewissen Größe instabil wird und wieder in kleinere Cluster zerfällt. Der gleichzeitig ablaufende Aufbau- und Abbauprozess erklärt, wieso Nanopartikel auch hinter technischen Maschinen in ihrer geringen Größe und großer Anzahl nachweisbar sind. Die Umwandlung zu Ruß ist dann eine Umstrukturierung, Karbonisierung, bei der 6er Ringe vervollständigt und dabei Wasserstoffatome aus dem Aufbau entfernt werden. Diese Karbonisierung benötigt Energie, die zwar in der Flamme, auf Grund der hohen Temperaturen, nicht jedoch außerhalb der Flamme vorhanden ist. Diese Überlegung ist in Abbildung 6.6 schematisch dargestellt.

Beachtet man diesen neuen Schritt bei der Entstehung von Ruß, so wird die Rußent-

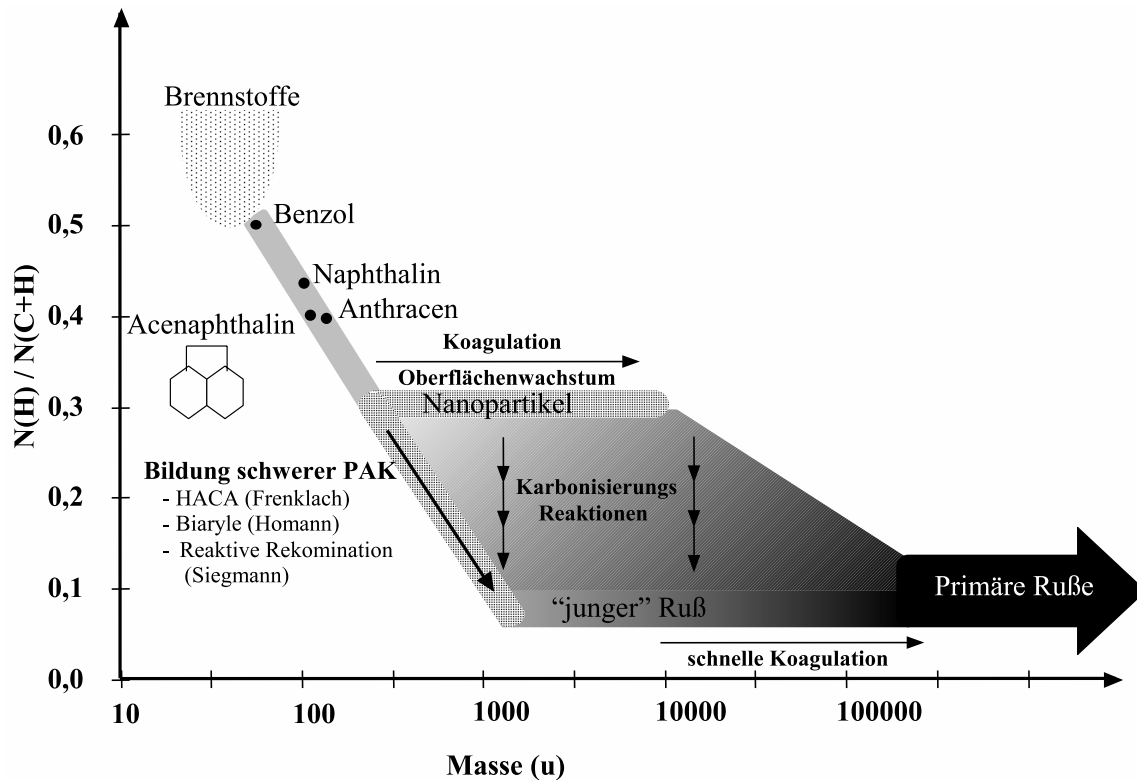


Abbildung 6.7.: Modifiziertes Rußentstehungsmodell [16].

stehung erheblich verständlicher. In der älteren Literatur wird bei der Rußentstehung davon ausgegangen, daß der Brennstoff vollständig am Beginn der Flamme in seine Bausteine aufgetrennt wird. Bei einer fetten Verbrennung entsteht auf Grund des Sauerstoffmangels aus den Brennstoffbruchteilen anfangs leichte Kohlenwasserstoffe. Aus diesen bilden sich die ersten Aromaten. Diese Substanzen zeichnen sich alle durch ihren hohen Wasserstoffanteil im Verhältnis zum Kohlenstoffanteil aus, dieser liegt teilweise bei über 50 %. Durch Additionsreaktionen wachsen die Aromaten zu größeren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf, hierbei verringert sich der Wasserstoffanteil am Molekülaufbau kontinuierlich. Bei einem Wasserstoffanteil von rund 10 % (dem entspricht eine Masse von ca. 1200 u) liegt der sog. „point of inception“, hier wird aus den großen polyzyklischen Aromaten „junger Ruß“. Dieser junge Ruß ist nun kein Molekül mehr, sondern bereits ein kleiner Festkörper und koaguliert sehr schnell zu großen ($\sim 70 \text{ nm}$) Rußpartikeln. Der Schritt von größeren Aromaten zum Ruß konnte bisher nicht im Detail nachvollzogen werden. Es gibt verschiedene theoretische Überlegungen und Rechnungen, zu diesen fehlt aber jegliche Validierung. Der hier verwendete experimentelle Aufbau bietet somit die Möglichkeit, die Daten zu liefern, die für ein ausgereifteres Modell der Rußentstehung nötig sind.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit stellt sich die Rußentstehung als ein Wechselspiel

zwischen der Koagulation der Nanopartikel zu größeren Schichtstrukturen und der Karbonisierung der Nanopartikel zu Ruß dar. Es gibt somit viele Wege, von schwereren Aromaten zu Ruß zu gelangen. In Abbildung 6.7 ist diese Vielfalt an möglichen Übergängen als grauer Bereich der „Karbonisierungs Reaktionen“ dargestellt. Es ist hierbei auch zu beachten, daß die Nanopartikel nicht zwangsläufig in einem Schritt zu Ruß karbonisieren. Es ist durchaus möglich, daß die Nanopartikel nur zu einem geringeren $\frac{H}{C+H}$ -Verhältnis von z. B. 0,2 karbonisieren, um dann wieder zu koagulieren und erst zu einem späteren Punkt vollständig zu Ruß umgewandelt werden. Diese mannigfaltigen Möglichkeiten in der Rußbildung sind möglicherweise eine Erklärung dafür, daß es soviel unterschiedliche Ruße gibt.

Welche Parameter bestimmen nun, welcher Weg beim Wachsen der Partikel eingeschlagen wird? Dies ist sicherlich die Temperatur T , da die Karbonisierung Energie benötigt. Auch ist es die Zeit t , in der die Energie für die Karbonisierung zur Verfügung steht. Wie weit auch der herrschende Druck p eine Rolle spielt, läßt sich aus den angestellten Überlegungen und den bisherigen Meßergebnissen nicht sagen. Damit sind die bei der Verbrennung herrschenden Umgebungsbedingungen direkt für die Konzentration von Nanopartikeln bzw. Ruß im Verbrennungsabgas verantwortlich. Bei einer kontinuierlichen Verbrennung, z. B. einer Flamme, sinkt die Temperatur nur im Randbereich der Verbrennung ab, hier ist es möglich, daß die thermische Energie der Flamme nicht mehr ausreicht, alle Nanopartikel zu karbonisieren, der überwiegende Teil der Nanopartikel wird aber in der Flamme entweder oxidiert oder karbonisiert; die Nanopartikelkonzentration sollte demnach gering ausfallen. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in einem Hubkolbenmotor stehen Spitzentemperaturen nur für eine kurze Zeit zur Verfügung, da durch die Volumenvergrößerung und die räumliche Begrenzung des Verbrennungsraumes viel thermische Energie entzogen wird. In der kurzen Zeit ist es dann nicht mehr möglich, so viele Nanopartikel wie in der „freien“ Flamme zu karbonisieren, folglich werden mehr Nanopartikel emittiert. Nanopartikel sind demnach speziell ein Problem von Verbrennungsmotoren.

A. Ionenextraktion

Bevor die Moleküle und Partikel im Molekularstrahl in die Ionenextraktion eintreten, werden sie durch das Düse-Skimmersystem beschleunigt und erhalten eine enge Geschwindigkeitsverteilung. Nach Demtröder [14], bleibt die Gesamtenergie pro Mol des Gases konstant, da der Gasfluß durch die Düse so schnell ist, daß kaum Energie an die Düsenwand abgegeben werden kann und somit die Expansion adiabatisch verläuft. Es muß sich also die Energieverteilung des Gases mit der Masse M pro Mol, sich aus der inneren Energie U , der Kompressionsenergie pV und der Translationsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}^2$ besteht, ändern.

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}M\bar{v}_0^2 = U_1 + p_1V_1 + \frac{1}{2}M\bar{v}_1^2 \quad (\text{A.1})$$

Vor der Expansion hat das Gas die durchschnittliche Geschwindigkeit \bar{v}_0 . Die Geschwindigkeit nach der Expansion \bar{v}_1 kann durch Auflösen der Gleichung A.1 dargestellt werden.

$$\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{2}{M}(\underbrace{U_0 + p_0V_0}_{H_0} - \underbrace{(U_1 + p_1V_1)}_{H_1}) + \bar{v}_0^2} \quad (\text{A.2})$$

Man kann aus Gleichung A.2 erkennen, daß die Enthalpiedifferenz ΔH zwischen den Zuständen vor der Düse H_0 und nach der Düse H_1 ursächlich für die Beschleunigung des Gases ist. Die Höhe der Enthalpiedifferenz kann über die Temperaturdifferenz ΔT , die zwischen beiden Zuständen herrscht, mit Hilfe der Wärmekapazität c_p und der Stoffmasse M angegeben werden.

$$\Delta H = U_0 + p_0V_0 - (U_1 + p_1V_1) = Mc_p(T_0 - T_1) \quad (\text{A.3})$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p ist, wie auch die Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v , von der Temperatur T abhängig. Der Quotient der Wärmekapazitäten $\frac{c_p}{c_v}$ jedoch nicht. Mit der Beziehung

$$c_p - c_v = c_p\left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right) = c_p(1 - \chi) = \frac{k_B}{m} \quad (\text{A.4})$$

läßt sich Gleichung A.2, wie folgt, schreiben. Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante und m die Masse eines Gasmoleküls.

$$\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{2k_B}{(1-\chi)} \cdot \frac{T_0 - T_1}{m} + \bar{v}_0^2} \quad (\text{A.5})$$

Da T_1 und v_0^2 verhältnismäßig klein sind, können sie in erster Näherung vernachlässigt werden. So ergibt sich die Strahlgeschwindigkeit zu:

$$\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m(1-\chi)}} \quad (\text{A.6})$$

Die Geschwindigkeit der Gasmoleküle hängt nur von der Molekülmasse m und der Anfangstemperatur T_0 ab. Je leichter die Gasmoleküle sind, und je höher die Anfangstemperatur ist, umso höher ist die resultierende Geschwindigkeit. Für Heliummoleküle, die bei Verdünnung einen Großteil des Molekularstrahls ausmachen, mit einer geschätzten Anfangstemperatur von 350 K ergibt sich somit eine Geschwindigkeit von rund 1200 m/s .

Bevor die Moleküle in der Ionenquelle durch Laserbeschuß ionisiert werden, bewegen sie sich mit der Geschwindigkeit \bar{v}_1 von der Düse durch den Skimmer zum Ionisationsort. Die ionisierten Ionen tragen die Ladung q , welche bei Einfachionisation der Elementarladung e entspricht. Die Ionen werden dann durch ein elektrisches Feld abgelenkt. In Abbildung 4.3 auf Seite 18 sieht man, daß die Moleküle mittig zwischen Ablenkplatte und Extraktionsplatte, also mit der Entfernung $\frac{d}{2}$, in die Ionenquelle eintreten. Zwischen den genannten Platten liegt die Spannung U_1 an. Die Ionen werden auf die Extraktionsplatte hin beschleunigt und haben im elektrischen Feld die Geschwindigkeit

$$v_{ex} = \sqrt{\frac{2qU_1}{md}} \cdot x. \quad (\text{A.7})$$

Die Variable x gibt den Abstand der Ionen vom mittig eingebrachten Molekularstrahl in Richtung der Extraktionsplatte an, sie kann also Werte von 0 bis $\frac{d}{2}$ annehmen. Um die Strecke bis zur Extraktionsplatte zu durchlaufen, benötigen sie die Zeit t :

$$t = \sqrt{\frac{2md}{qU_1}} \cdot x. \quad (\text{A.8})$$

In dieser Zeit bewegen sich die Ionen aber auch in ihrer ursprünglichen Richtung weiter, diese Richtung wird, der Übersichtlichkeit wegen, mit y bezeichnet. Die resultierende Flugparabel der Ionen mit ihrem Ursprung am Ionisationsort ergibt sich somit mit Glei-

chung A.6 und A.8 zu:

$$y = \sqrt{\frac{k_B T_0}{(1 - \chi)} \cdot \frac{4d}{qU_1}} \cdot x. \quad (\text{A.9})$$

Die Flugtrajektorie ist somit nur von der Anfangstemperatur T_0 und der angelegten Ablenkspannung U_1 abhängig. Dies gilt allerdings nur, solange alle Moleküle im Strahl die gleiche Geschwindigkeit aufweisen. Bei den vorliegenden Bedingungen handelt es sich aber nicht um einen Gleichgewichtszustand. Somit unterscheidet sich die Geschwindigkeit der verschiedenen Moleküle. Der vorliegende Gasstrahl ist darüber hinaus auch mit verschiedenen Partikeln versetzt, die zum Teil hohe Massen aufweisen können. Diese Partikel werden von dem Gasstrom mitbeschleunigt. Die erreichte Partikelgeschwindigkeit ist bis zu einer Masse von mehreren Tausend u gleich der Gasgeschwindigkeit, bei höheren Massen bleibt die Partikelgeschwindigkeit jedoch zurück [22]. Für den Massenbereich dieser Arbeit ist von einer homogenen Geschwindigkeitsverteilung im Strahl auszugehen. Die Flugtrajektorie ergibt sich somit zu:

$$y = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{2md}{qU_1}} x = \sqrt{2 \cdot \frac{d}{q} \cdot \frac{m\bar{v}_1^2}{U_1}} \cdot x. \quad (\text{A.10})$$

Die Flugtrajektorie der Ionen ist nun von der Extraktionsspannung U_1 , der Masse m und der Partikelgeschwindigkeit \bar{v}_1 abhängig. Für $x = d/2$, also beim Erreichen der Extraktionsplatte wird Gleichung A.10 zu:

$$y = \sqrt{\frac{d^2}{q} \cdot \frac{m\bar{v}_1^2}{U_1}}. \quad (\text{A.11})$$

Die Höhe der Flugparabel am Ort der Blende ist für Helium 0,04 mm , für primäre Nanopartikel (800 u) 0,6 mm . Bei einem Blendendurchmesser von 2 mm können so Partikel mit einer Masse von maximal 8000 u nachgewiesen werden. Wird die Masse m bei konstanter Ablenkspannung U_1 größer, so können die Partikel die Öffnung der Extraktionsplatte nicht mehr passieren. Dies ist der bei Zimmermann [48] beschriebene und in Abschnitt 4.1.1 geschilderte *corner-turning cutoff* Effekt. Dennoch ist es möglich Partikel mit Massen größer einer Million Masseneinheiten nachzuweisen.

Wie bereits oben geschildert, stimmt die Gasgeschwindigkeit mit der Partikelgeschwindigkeit nur bis zu einer Masse von mehreren Tausend Masseneinheiten gut überein. Für höhere Massen nimmt aber Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gasgeschwindigkeit und Partikelgeschwindigkeit mit steigender Masse zu. Dieser Effekt wird bei der ATOF-MS zur Trennung unterschiedlicher Massen ausgenutzt. Die Geschwindigkeitsdifferenz ist mathematisch nur schwer beschreibbar, daher werden die für die ATOF-MS benötig-

ten Eichkurven experimentell bestimmt. Das Auftreten dieser Geschwindigkeitsdifferenz hinter dem Düse-Skimmer-System ermöglicht es, daß mit dem hier eingesetzten TOF-MS ein auffallend großer Massenbereich (bis 1 Million u) gleichzeitig abgedeckt werden kann.

B. Literaturverzeichnis

- [1] Ahrens, J.: Eine Apparatur zur quantitativen Analyse mittels Photoionisations-Massenspektrometrie; Dissertation, Universität Darmstadt, 1997.
- [2] Ahrens, J., Keller, A., Kovacs, R., Homann, K.-H.: Large Molecules, Radicals, Ions, and Small Soot Particles in Fuel-Rich Hydrocarbon Flames; *Phys. Chem.* 102, No.12, 1823-1839, 1998.
- [3] Apicella, B., Ciajolo, A., Suelves, I., Morgan, T. J., Herod, A. A., Kandiyoti, R.: Structural characterization of products from fuel-rich combustion: an approach based on size exclusion chromatography; *Combust. Sci. and Tech.* 174 (11&12), 345-359, 2002.
- [4] Baumstark-Khan, C., Khan, R., A., Rettberg, P., Hornbeck, G.: Bacterial Lux-Fluoro test for biological assessment of pollutants in water samples from urban and rural origin; *Analytica Chimica Acta* 487, 51-60, 2003.
- [5] Baumstark-Khan, C., Cioara K., Rettberg, P., Horneck, G.: Determination of Genotoxicity and Cytotoxicity of Groundwater and Sediments Using the Recombinant SWITCH Test; *Journal of Environmental Science and Health A40*, 245-263, 2005.
- [6] Basile, G., Rolando, A., D'Alessio, A., D'Anna, A., Minutolo, P.: Coagulation and carbonisation processes in slightly sooting premixed flames; *Proc. Combust. Inst.* 29, 2391-2397, 2002.
- [7] Borghese, A., Merola, S.S.: Detection of extremely fine carbonaceous particles in the exhausts of Diesel and spark-ignited internal combustion engines, by means of broad-band extinction and scattering spectroscopy in the ultraviolet band 190-400 nm; *Proc. Combust. Inst.* 27, 2101-2109, 1998.
- [8] Bruhn, K.: Untersuchungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit der Rußbildung in vorgemischten laminaren Ethylen-Luft Flammen; Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1988.

- [9] Canic, T.: Bedeutung von Fünfringen beim Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe in Flammen; Dissertation, Universität Darmstadt, 1999.
- [10] Cyrus, J.; Heinrich, J.; Peters, A.; Kreyling, W.; Wichmann, H.-E. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 7, 67, 2002.
- [11] D'Alessio, A., D'Anna, A., Minutolo, P., Sgro, L. A., Violi, A.: On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames; *Proc. Combust. Inst.* 28, 2547-2554, 2000.
- [12] D'Anna, A., Violi, A., D'Alessio, A., Sarofim, A. F.: A reaction pathway for nanoparticle formation in rich premixed flames; *Combust. Flame* 127, 1995-2003, 2001.
- [13] Dennebaum, J.: Negative und positive Ionen in Benzol/Chlorbenzol/Sauerstoff-Niederdruckflammen; Dissertation, Universität Darmstadt, 2001.
- [14] Demtröder, W., Foth, H.-J.: Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen; *Physikalische Blätter* 43, 7-13, 1987.
- [15] Dobbins, R. A., Lu, W.: Laser microprobe analysis of soot precursor particles and carbonaceous soot; *Combust. Flame* 100, 301-309, 1995.
- [16] Dobbins, R. A.: The early soot particle formation in hydrocarbon flames; *Physical and Chemical Aspects of Combustion*, 107-133, 1998.
- [17] European Commission - European Chemicals Bureau, 2000.
- [18] GHS Hazard Classification Data.
- [19] Gonzalez Baquet, T., Barth, K.-L., Grotheer, H.-H., Aigner, M.: Detection of Combustion generated Nanoparticles (NOC) behind Vehicle Engines using Mass Spectrometry; *ECM 2005*, C061.
- [20] Grotheer, H.-H., Pokorny, H., Barth, K. L., Aigner, M.: Mass spectrometry up to 1 million mass units for the simultaneous detection of primary soot and soot precursors (nanoparticles) in flames; *Chemosphere* 57, 1335-1342, 2004.
- [21] Grotheer, H.-H., Thierley, M., Pokorny, H., Gonzalez Baquet, T., Happold J., Aigner, M., Baumstark-Khan, C., Hellweg, C.: On Combustion Generated Nanoparticles and their Biological Effects, Part I: Measurement of Nanoparticles and their Detection in and behind Flames; *Current Nanoscience* 3, 199-205, 2007.
- [22] Gälli, M., Guazzotti, S. A., Prather, K. A.: Improved Lower Particle Size for Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry; *Aerosol Sci. Technol.* 34, 381-385, 2001.

- [23] Hinds, W. C.: Aerosol Technology; Wiley-Interscience, ISBN 0-471-19410-7, 1999.
- [24] Homann, K. H.: Fulleren- und Rußbildung - Wege zu großen Teilchen in Flammen; Angew. Chem. 110, 2572-2590, 1998.
- [25] Hurt, R. H., Crawford, G. P., Shim, H.-S.: Equilibrium nanostructure of primary soot particles; Proc. Combust. Inst. 28, 2539-2546, 2000.
- [26] Huxoll, R.: Cellular Effects of Combustion Generated Nanoparticles; Diploma Thesis, University of Applied Sciences Bonn-Rhein-Sieg, 2005.
- [27] Kovacs, R.: On-line Multi-Photonen-Ionisations-Massenspektrometrie an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Fullerenen in Flammen; Dissertation, Universität Darmstadt, 1996.
- [28] Lighty, J. S., Veranth, J. M., Sarofim, A. F.: Combustion Aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health; J. Air & Waste Manage. Assoc. 50, 1565-1618, 2000.
- [29] MacNee, W., Donaldson, K.: Exacerbations of COPD environmental mechanisms; Chest. 117, 390-397, 2000.
- [30] Merola, S. S., Gambi, G., Allouis, C., Beretta, F., Borghese, A., D'Alessio, A.: Analysis of exhausts emitted by i. c. engines and stationary burners, by means of UV extinction and fluorescence spectroscopy; Chemosphere 42, 827-834, 2001.
- [31] Oberdörster, G.: Significance of particle parameters in the evaluation of exposure-dose-response relationship of inhaled particles; Inhal. Tox. 8, 73-89, 1996.
- [32] Öktem, B., Tolocka, M. P., Zhao, B., Wang, H., Johnston, M. V.: Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame; Combustion and Flame 142, 364-373, 2005.
- [33] Sasaki, J., Arey, J., Harger, W. P.: Formation of Mutagens from the Photooxidations of 2 - 4-Ring PAH; Environ. Sci. Technol. 29, 1324-1335, 1995.
- [34] Schneider, J., Lorbeer, G.: Inhaltsstoffe von PM_{10} und $PM_{2,5}$ an zwei Meßstationen; BE-208, Österreichisches Umweltbundesamt, Juni 2002.
- [35] Schulz, J.: Bestimmung struktureller Eigenschaften von Rußteilchen aus Ethen/Sauerstoff-Niederdruckflammen; Doktorarbeit, Universität Göttingen, 1987.

- [36] Sgro, L. A., Basile, G., Barone, A. C., D'Anna, A., Minutolo, P., Borghese, A., D'Alessio, A.: Detection of combustion formed nanoparticles; *Chemosphere* 51, 1079-1090, 2003.
- [37] Thierley, M., Grotheer, H.-H., Aigner, M., Yang, Z., Abid, A., Zhao, B., Wang, H.: On Existence of Nanoparticles below Sooting Threshold; *Proc. Combust. Inst.* 31, 639-647, 2007.
- [38] Vaglieco, B. M., Merola S. S., D'Anna, A., D'Alessio, A.: Spectroscopic analysis and modeling of particle formation in a Diesel engine; *Journal of Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 73, 443-450, 2002.
- [39] Vander Wal, R. L.: Soot precursor carbonisation: Visualization using LIF and LII and comparison using bright and dark field TEM; *Combust. Flame* 112, 607-616, 1998.
- [40] Violi, A., D'Anna, A., Astarita, M., Vaglieco, B. M.: Experimental and modeling study of particle formation in high-pressure Diesel-like conditions; *Proc. Combust. Inst.* 28, 1241-1247, 2000.
- [41] Violi, A., Sarofim, A. F., Truong, T., N.: Mechanistic Pathways to explain H/C ratio of soot precursors; *Combust. Sci. Tech.* 174, 205-222, 2002.
- [42] Vorpagel, E. R., Lavin, J. G.: Most stable configurations of polynuclear aromatic hydrocarbon molecules in pitches via molecular modelling; *Carbon* 30, No. 7, 1033-1040, 1992.
- [43] Walter, D., Grotheer, H.-H., Davies J. W., Pilling, M. J., Wagner, A. F.: Experimental and theoretical study of the recombination reaction $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$; *Proc. Combust. Inst.* 23, 107-114, 1990.
- [44] Werner, J. H., Cool, T. A.: The Combustion of trichloroethylene studied with vacuum ultraviolet photoionisation mass spectrometry; *Proc. Combust. Inst.* 27, 413-423, 1998.
- [45] Wersborg, B. L., Howard J. B., Williams G. C.: *Proc. Combust. Inst.* 14, 929, 1973.
- [46] Wichmann, H. E., Peters, A.: Epidemiological evidence of the effects of ultra fine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London*; Univ. Press, Cambridge, 2751-2770, 2000.
- [47] Wiley, W. C., McLaren, I. H.: *Rev. Sci. Instruments* 26, 1150, 1955.

- [48] Zimmermann, U., Näher, U., Frank, S., Martin, T. P., Malinowski N.: Characterization of a source of large clusters; *Large Clusters of Atoms and Molecules*, 511-530, 1996.

C. Danksagung

Zum Schluß der Dissertation möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

- Herrn Professor Dr. Manfred Aigner für die Möglichkeit die Dissertation in seinem Institut anzufertigen.
- Herrn Dr. H.-H. Grotheer für die gute und ausdauernde Betreuung, insbesondere für die vielen interessanten Diskussionen und Hilfestellungen.
- Herrn H. Pokorny der für fast jedes experimentelle Problem eine Lösung hat.
- Herrn Dr. Y. Schneider-Kühnle für seine Hilfsbereitschaft bei allen Organisations- und Computerfragen.
- Meinen Mitdoktoranden Frau T. Gonzalez Baquet und Herrn J. Happold für das angenehme Arbeitsklima.
- Frau Dr. C. Baumstark-Khan für die tatkräftige Unterstützung in allen biologischen Fragen.