

Wissenschaftszentrum Weihenstephan  
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik  
der Technische Universität München

**Untersuchungen zur Bildung brennstoffabhängiger Stickoxide bei der  
Abfallverbrennung mittels on-line analytischer Messmethoden**

Klaus Michael Hafner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.rer.nat., Dr.agr.habil. Harun Parlar

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.rer.nat., Dr.h.c.(RO) Antonius Kettrup
2. Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Ralf Zimmermann (Universität Augsburg)
3. Priv.-Doz. Dr.rer.nat., Dr.rer.nat.habil. Andreas Ulrich

Die Dissertation wurde am 26.02.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 05.05.2004 angenommen.



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Thermische Behandlung von Feststoffen.....</b>	<b>5</b>
2.1 Vorgänge bei der thermischen Behandlung von Feststoffen.....	5
2.1.1 Entgasung.....	5
2.1.2 Vergasung .....	7
2.1.3 Verbrennung.....	8
2.2 Bildung von Schadstoffen .....	9
2.2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	9
2.2.2 Stickoxide (NO <sub>x</sub> ).....	11
<b>3 On-line-Messtechnik.....</b>	<b>21</b>
3.1 Grundlagen.....	21
3.1.1 Flugzeitmassenspektrometrie (TOFMS).....	21
3.1.2 Ionisationsmethoden .....	24
3.1.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).....	43
3.2 Messgeräte für on-line-Messungen an Verbrennungsanlagen .....	45
3.2.1 Kompaktes Flugzeitmassenspektrometer mit Einphotonen-Ionisation.....	45
3.2.2 Kompaktes Flugzeitmassenspektrometer mit verstärkter Laserleistung zur Einphotonen-Ionisation.....	46
3.2.3 Prototyp I: Flugzeitmassenspektrometer mit abstimmbaren OPO-Laser zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation .....	46
3.2.4 Prototyp II: Flugzeitmassenspektrometer mit kombinierter Elektronenstoß-, Einphotonen- und resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation .....	47
3.2.5 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer der Firma Ionicon .....	48
3.2.6 FTIR-Spektrometer der Firma Ansyco GmbH.....	48
3.2.7 Elektrochemische Sensoren der Testo AG.....	49
3.3 Probenahme.....	49
3.4 Methoden zur Auswertung der Flugzeitspektren .....	51

---

3.4.1	Konvertierung in Massenspektren .....	51
3.4.2	Integration der Massensignale.....	54
3.4.3	Isotopenpeaks.....	55
3.4.4	Quantifizierung .....	58
3.4.5	Nachweisgrenzen .....	65
<b>4</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen .....</b>	<b>71</b>
4.1	Grundlagen.....	71
4.1.1	Prinzipielle Überlegungen.....	71
4.1.2	UV-spektroskopische Grundlagen .....	73
4.1.3	Resonante Zwei-Photonen-Ionisation (1+1 REMPI) an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).....	78
4.2	Experimenteller Aufbau .....	79
4.2.1	Lasersystem.....	79
4.2.2	Optischer Aufbau .....	82
4.2.3	Probeneinlass .....	84
4.2.4	Steuerung und Datenaufnahme .....	87
4.3	Auswertung der REMPI-Spektren .....	91
4.4	Spektroskopie von Stickstoffverbindungen .....	94
4.4.1	Anorganische Stickstoffverbindungen.....	94
4.4.2	Organische Stickstoffverbindungen.....	99
4.4.3	Nachweisempfindlichkeit für den on-line-Nachweis.....	109
<b>5</b>	<b>Messungen an Verbrennungsanlagen .....</b>	<b>117</b>
5.1	Chargenrost Versuchsanlage (50-150 kW <sub>th</sub> ) am IEVB der TU Clausthal.....	117
5.1.1	Anlagendaten und Messpunkte .....	118
5.1.2	Eingesetzte Brennstoffe .....	120
5.1.3	Eingesetzte Messgeräte .....	121
5.1.4	Probenahme.....	121
5.1.5	Messergebnisse .....	122
5.1.6	Diskussion der Messergebnisse .....	146
5.2	Hausmüllverbrennungsanlage I (24 MW <sub>th</sub> ).....	154
5.2.1	Anlagendaten und Messpunkt.....	154



---

5.2.2	Eingesetzte Messgeräte .....	155
5.2.3	Messergebnisse .....	156
5.2.4	Diskussion der Messergebnisse .....	159
5.3	Hausmüllverbrennungsanlage II (14 MW <sub>th</sub> ) .....	161
5.3.1	Anlagendaten und Messpunkte .....	161
5.3.2	Eingesetzte Messgeräte .....	163
5.3.3	Probenahme.....	163
5.3.4	Messergebnisse .....	164
5.3.5	Diskussion der Messergebnisse .....	190
5.4	Vergleich der verschiedenen Anlagen und Messpunkte .....	194
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>199</b>
	<b>Literatur.....</b>	<b>205</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>225</b>
	<b>Verzeichnis eigener Veröffentlichungen .....</b>	<b>227</b>



---

## **Danksagung**

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde von März 2000 bis Juni 2003 im Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit (Neuherberg) durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Kettrup danke ich für die freundliche Aufnahme in sein Institut.

Herrn Prof. Dr. R. Zimmermann danke ich für die interessante Themenstellung, die wertvollen Anregungen und die freundschaftliche Betreuung.

Herrn PD. Dr. A. Ulrich danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Meinen ehemaligen Kollegen Hans-Jörg Heger und Martin Blumenstock danke ich für die Einarbeitung am Institut. Meinen Kollegen Fabian Mühlberger, Thomas Ferge, Thorsten Hauler, Stephane Gallavardin, Jürgen Maguhn und Maria Martinez danke ich für ihre Beiträge und das gute Arbeitsklima. Den Kollegen Thorsten Streibel und Thomas Adam danke ich für die Unterstützung bei der letzten Messkampagne und für die zahlreichen Diskussionen auch außerhalb der Wissenschaftswelt.

Ein besonderer Dank gilt meinem ehemaligen Kollegen Ralph Dorfner für seine engagierte Einarbeitung und Hilfestellung zu Beginn meiner Arbeit. Ohne seine Hilfe wären die erfolgreichen spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich gewesen.

Dem Leiter der Zentralwerkstatt, Herrn Dietz und seinem Vorgänger Herrn Seif, danke ich für die Unterstützung und die Diskussionen bei der Konstruktion von Geräteteilen. Den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt, Herrn Lang, Herrn Huber, Herrn Stocker, Herrn Taubert und Herrn Streitenberger danke ich für die sehr gute und schnelle Bearbeitung der Werkstattaufträge.

Für die Hilfe bei den Messkampagnen und ihre Diskussionsbeiträge danke ich den Kollegen vom Bayerischen Institut für Angewandte Umweltforschung (BIFA).

Für die Zusammenarbeit bei den Messkampagnen danke ich den Mitarbeitern des CUTEC-Institut GmbH in Clausthal und den Angestellten der Müllheizkraftwerke in Coburg und Schweinfurt. Für die interessanten Diskussionen und Anregungen im

Rahmen der Messkampagnen bedanke ich mich bei Herrn R. Warnecke und Herrn M. Davidovic.

Ich danke dem BMBF für die Finanzierung des HGF-Strategiefonds-Projekts „Primärseitige Stickoxidminderung als Beispiel für die Optimierung des Verbrennungsvorgangs in Abfallverbrennungsanlagen“ in dessen Rahmen diese Arbeit entstehen konnte.

Ich danke meinen Eltern für die Unterstützung meiner Ausbildung sowie Karin und Sophie für deren liebevolles Mitwirken zur Entstehung dieser Arbeit.

## 1 Einleitung

Der gestiegene Wohlstand und der Trend zu Einmalverpackungen und billigen Wegwerfartikeln hat zu einem drastischen Anstieg der Abfallmengen in den letzten 50 Jahren in Deutschland geführt. Die bis ca. 1975 übliche Entsorgung auf gemeindenahen Mülldeponien bewirkte dabei wesentliche Gefahren vor allem für das Grundwasser. Ein gesteigertes Umweltbewusstsein und gesetzliche Regelungen führten dazu, dass die Anzahl von Müllablagerungsplätzen von ca. 50 000 im Jahre 1970 auf derzeit 300 Mülldeponien reduziert wurde. Neben den Konzepten der Abfalltrennung und Wiederverwertung trägt die thermische Abfallbehandlung wesentlich zur Reduzierung der Deponiemenge bei [1].

Bei der Abfallverbrennung entstehen allerdings neben Kohlendioxid auch eine Reihe von Schadstoffen, die in die Umwelt eingetragen werden können. Zu den Schadstoffen gehören Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z.B. die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) oder auch Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF). Weiterhin werden Partikel und saure Gase, wie  $\text{SO}_2$ , HCl, HF und  $\text{NO}_x$  emittiert [2].

Die Umweltrelevanz von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) beruht dabei auf mehrere schädliche Einflüsse [3]. Stickoxide tragen beispielweise zum sog. „sauren Regen“ bei, der für das Waldsterben verantwortlich gemacht wird. Weiterhin wird die gesundheitsschädliche bodennahe Ozonbildung im Sommer (sog. Sommersmog) durch  $\text{NO}_2$  begünstigt [4]. Stickoxide begünstigen auch die Bildung von Ozon in der Troposphäre und tragen damit zur globalen Klimaerwärmung bei [5]. Die Hauptquelle der weltweiten  $\text{NO}_x$ -Emissionen wird dabei mit ca. 2/3 den Verbrennungsprozessen zugeordnet [6].

Infolge der in den letzten Jahrzehnten stark angestiegenen Umwelтанforderungen wurde bei Verbrennungsanlagen ein erheblicher Aufwand bei der Rauchgasreinigung betrieben. Aufwendige und teure Rauchgasreinigungssysteme resultieren u.a. aus einer Vielzahl an Reinigungsstufen, die additiv für die einzelnen Schadstoffe installiert sind. Eine primärseitige, d.h. eine in der Feuerung ansetzende Minimierung der Schadstoffe [7-9] wurde vor allem aus mangelnder Kenntnis der Schadstoffbildungsmechanismen

bei festen Brennstoffen nur wenig verfolgt. Dies trifft auch für die Gruppe der Stickoxide zu.

Bei der Abfallverbrennung wird die Stickoxidbildung hauptsächlich durch die Anwesenheit von Stickstoff im Brennstoff verursacht. Die Bildung von Stickoxiden aus Luftstickstoff kann bei den vorherrschenden Temperaturen ( $< 1300\text{ °C}$ ) vernachlässigt werden. Zulässige  $\text{NO}_x$ -Emissionen im Rauchgas werden durch die 17. BImSchV für Abfallverbrennungsanlagen auf  $200\text{ mg/m}^3$ , umgerechnet als  $\text{NO}_2$ , begrenzt [10]. Um diesen Wert einhalten zu können, ist die Rauchgasreinigungsstrecke moderner Abfallverbrennungsanlagen mit speziellen Komponenten zur Zerstörung der Stickoxide ausgestattet. Dabei werden vor allem Verfahren auf Katalysatorbasis bei niedrigen Temperaturen [11] und ohne Katalysator bei hohen Temperaturen im Brennraum der Anlage [12, 13] eingesetzt. Solche Einrichtungen tragen wesentlich zu den Investitions- wie auch Betriebskosten einer Müllverbrennungsanlage bei und vermindern die Effizienz der Energienutzung [14]. Wenn es gelänge, den Verbrennungsvorgang auf Dauer so zu steuern, dass bei der Umsetzung des Abfalls nur geringe Mengen an  $\text{NO}_x$  entstehen, könnte die nachfolgende  $\text{NO}_x$ -Zerstörung in der Rauchgasstrecke entfallen [15-18].

Um eine solche primärseitige Schadstoffregulierung realisieren zu können, bedarf es eines besseren Verständnisses der Schadstoffbildung. Insbesondere sind die stickstoffhaltigen  $\text{NO}_x$ -Vorläuferverbindungen von Interesse. Diese Verbindungen werden in der Pyrolysezone aus stickstoffhaltigem Brennstoff gebildet und später zu  $\text{NO}_x$  umgewandelt. Um diese Vorläufersubstanzen in der Müllverbrennungsanlage online zu erfassen, werden spezielle Anforderungen an ein Messsystem gestellt.

Die Verbindungen müssen aus einem komplexen System gezielt nachgewiesen werden können, dies bedingt eine hohe Selektivität. Gleichzeitig muss das System eine hohe Sensitivität für die Zielverbindungen aufweisen, die teilweise in sehr geringen Konzentrationen vorliegen.

Für diese Anforderungen ist die Massenspektrometrie besonders geeignet. Die Kombination von verschiedenen Ionisationsformen mit anschließender Massenbestimmung ermöglicht einen gezielten Nachweis von vielen Substanzen [19].

Die Selektivität des Nachweises kann dabei durch die Art des Ionisationsprozesses bestimmt werden. So kann ein Nachweis der Hauptkomponenten des Verbrennungsprozesses ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ) durch die unselektive Elektronenstoß-Ionisation (electron impact ionisation, EI) erfolgen.

Durch die Verwendung von Laserstrahlung mit einer Energie von 10,49 eV (118,2 nm Wellenlänge) zur Einphotonen-Ionisation (single photon ionisation, SPI) [20-22] kann eine erhöhte Selektivität erreicht werden. Die Selektivitätssteigerung geht dabei mit einer Sensitivitätssteigerung einher, da die Hauptkomponenten des Verbrennungsgases von der Ionisation ausgeschlossen bleiben und keine Überlagerung der Hauptkomponenten im Spektrum auftreten.

Durch die laserbasierte Ionisationstechnik der resonanzverstärkten Mehrphotonenanregung (resonance enhanced multi photon ionisation, REMPI [23]) kann die Selektivität weiter gesteigert und gezielt einzelne Verbindungen aus einem Gemisch ionisiert werden [24-28]. Neben den physikalischen Ionisationsverfahren ist auch die chemische Ionisation (chemical ionisation, CI) [29] zur Analyse anwendbar.

In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl verschiedener Messmethoden zum Nachweis von  $NO_x$ -Vorläuferverbindungen und den Bildungsprozess beeinflussender Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, an verschiedenen Müllverbrennungsanlagen getestet und eingesetzt. Es wurden Messungen an verschiedenen Anlagen direkt in der Flammenzone des Brennraumes durchgeführt und die Einflussfaktoren auf den  $NO_x$ -Bildungsprozess diskutiert. Zusätzlich wurden spektroskopische Untersuchungen zur Messbarkeit verschiedener Stickstoffverbindungen mittels REMPI im sehr komplexen Rauchgas durchgeführt.

Die Arbeit gliedert sich dabei nach folgenden Schwerpunkten:

Es erfolgt zunächst eine Einführung in die Abläufe bei der thermischen Behandlung von Feststoffen, in der vor allem die Bildung von Schadstoffen diskutiert wird. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Bildung der Stickoxide.

In Kapitel 3 werden die eingesetzten Messtechniken beschrieben. Neben den Grundlagen der Messtechniken wird speziell auf die komplexe Auswertung der

Messergebnisse eingegangen. Weiterhin wird der Aufbau der Messgeräte sowie die Probenahme im Hochtemperaturbereich der Verbrennungsanlagen dargestellt.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit grundlegenden spektroskopischen Untersuchungen von Stickstoffverbindungen. Dabei werden Laserwellenlängen für den Nachweis von Stickstoffverbindungen durch Ionisation über resonanzverstärkte Mehrphotonenabsorption gezeigt. Die Untersuchungen stellen die Grundlage für den erfolgreichen Nachweis der Verbindungen in den Verbrennungsanlagen dar.

Die Anwendung der Messtechniken an den Verbrennungsanlagen wird in Kapitel 5 beschrieben. Dabei werden Messungen sowohl an einer Versuchsanlage unter Einsatz verschiedener Brennstoffe als auch an zwei industriellen Hausmüllverbrennungsanlagen beschrieben. Die Messergebnisse werden dabei bezüglich der  $\text{NO}_x$ -Bildungsmechanismen diskutiert.

Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weitere Anwendungen der Messtechniken abgeschlossen.



## 2 Thermische Behandlung von Feststoffen

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Untersuchung von Feststoff-Verbrennungsprozessen. Zum besseren Verständnis der Problematik wird im folgenden eine kurze Einführung in die Grundlagen der Verbrennung, insbesondere von Feststoffen, gegeben.

### 2.1 Vorgänge bei der thermischen Behandlung von Feststoffen

Der komplette Prozess bei der thermischen Behandlung von Feststoffen lässt sich in die Phasen Entgasung, Vergasung und Verbrennung einteilen, die prinzipiell nacheinander, an realen Anlagen aber weitgehend gleichzeitig, ablaufen [30].

#### 2.1.1 Entgasung

##### Trocknung

Der Entgasungsprozess beginnt mit der Trocknung des Brennstoffes bei Temperaturen bis zu 200 °C.

##### Pyrolyse

Die Pyrolyse erfolgt unter sauerstoffarmer Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 200 – 500 °C. Es werden die organischen Verbindungen im Feststoff in flüchtige Produkte und festen Kohlenstoff (Koks) umgesetzt. Dabei werden Seitengruppen höhermolekularer organischer Moleküle abgespalten. Für die thermische Abspaltung ist die Bindungsenergie der verschiedenen Bindungsarten entscheidend.

Einige mittlere Bindungsenergien sind nachfolgend aufgelistet.

Einfachbindungen:	C-S	272 kJ/mol
	C-N	293 kJ/mol
	C-O	335 kJ/mol
	C-C	347 kJ/mol
	N-H	389 kJ/mol
	C-H	414 kJ/mol
	O-H	463 kJ/mol
	Doppelbindungen:	C=S
C=N		616 kJ/mol

	C=C	619 kJ/mol
	C=O	707 kJ/mol
Dreifachbindungen:	C≡C	812 kJ/mol
	C≡N	879 kJ/mol
	C≡O	1072 kJ/mol

Es handelt sich um Mittelwerte, da die weiteren Bindungen im Molekül die Bindungsstärke beeinflussen. Für die Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe ergeben sich z.B. Werte von 293 kJ/mol für die Dissoziation von Ethylbenzol, 368 kJ/mol für die Spaltung von Ethen und 389 kJ/mol für die Abspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe am Toluol. Die Dissoziationsenergie ist prinzipiell für Seitengruppen geringer und nimmt mit der Länge der Kette ab.

Bei der Pyrolyse werden zu Beginn zuerst die einfach gebundenen Seitengruppen von langkettigen Verbindungen abgespalten sowie einfach gebundener Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff. Die Abspaltung von Wasserstoff folgt bei höheren Temperaturen. Die zweifach und dreifach Bindungen sind wesentlich stabiler und werden daher erst bei deutlich höheren Temperaturen aufgebrochen. Ein Aufbruch des Kerns von aromatischen Verbindungen kann bei den üblichen Pyrolysetemperaturen nicht erfolgen.

Bei der Pyrolyse treten daher temperaturabhängig beispielhaft folgende Zersetzungsreaktionen auf.

- ab 250 °C: Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von CO<sub>2</sub>
- ab 340 °C: Bindungsaufbruch aliphatischer Verbindungen, Abtrennung von Methan
- ab 400 °C: Bindungsaufbruch der Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Stickstoff Bindung
- ab 600 °C: Crackung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen zu kurzkettigen Molekülen.

Das Pyrolysegas enthält infolgedessen hauptsächlich die Komponenten H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie NH<sub>3</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, HCl und HF [31-40].

### Gasbildungsphase

Die im ersten Schritt in die Gasphase emittierten flüchtigen Verbindungen werden im Temperaturbereich von 500 – 1000 °C noch weiter aufgespalten. Es entstehen thermisch beständige Gase, vor allem H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>, kurzkettige Aliphaten und aromatische Kohlenwasserstoffe.

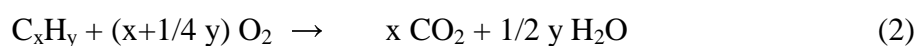
Das zuerst freigesetzte CO<sub>2</sub> wird mit Kohlenstoff zu CO umgesetzt. Die Zusammensetzung des Pyrolysegases ist neben der Temperatur noch hauptsächlich von der Verweilzeit der Komponenten im Hochtemperaturbereich abhängig. Garcia [41] untersuchte die Zusammensetzung von Hausmüll-Pyrolysegas in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit. Es konnte gezeigt werden, dass der Anteil von CH<sub>4</sub>, Ethen, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei steigenden Verweilzeiten zunahm, während Ethan, Buten, Propen und Propan bei hohen Temperaturen und ausreichenden Verweilzeiten aufgespalten wurden. Lange Verweilzeiten zeigten bei 850 °C neben den Hauptkomponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, hauptsächlich Methan und Ethen, in kleineren Mengen Ethan, Ethin und Propen. Größere Aliphaten wurden nicht nachgewiesen.

### 2.1.2 Vergasung

Bei der Vergasung werden die Produkte aus der Entgasungsphase partiell oxidiert. Es findet einerseits eine homogene Gasphasenreaktion und andererseits eine heterogene Vergasung des Feststoffes an den Grenzflächen statt. Das Vergasungsmittel ist dabei der zugeführte Luftsauerstoff.

Die Hauptreaktionen bei der Vergasung sind:

Oxidation (exotherm):



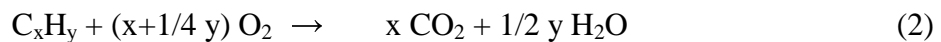
Boudouard-Reaktion (endotherm):



Das CO/CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht (Boudouard-Gleichgewicht) verschiebt sich dabei mit steigender Temperatur in Richtung CO. Die für die Boudouard-Reaktion benötigte Wärmeenergie wird dabei der gleichzeitig stattfindenden Verbrennung entnommen.

### 2.1.3 Verbrennung

Bei der Verbrennung werden die in den vorangegangenen Phasen gebildeten flüchtigen Bestandteile durch den zugegebenen Sauerstoff vollständig oxidiert. Neben der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile wird der zurückgebliebene Restkohlenstoff (Koks) an der Oberfläche verbrannt. Dabei wird der Restkoks durch die Strahlungswärme der Flamme bis zur Zündtemperatur erhitzt. Als Verbrennungsprodukte entstehen Kohlendioxid und Wasserdampf.



Unter Sauerstoffmangel entstehen allerdings Vergasungsreaktionen, die man als unvollständige Verbrennung bezeichnet. Dabei setzt sich das bereits gebildete CO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen mit dem unverbrauchten Kohlenstoff zu CO um.



Neben den Hauptbestandteilen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entstehen bei der Verbrennung unter anderem Stickoxide und Schwefeloxide.

## 2.2 Bildung von Schadstoffen

Bei der thermischen Behandlung von Feststoffen entstehen neben den Hauptverbrennungsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich umweltgefährdende Schadstoffe. Hierzu gehören vor allem CO, die Schwefel- und Stickoxide sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder auch Dioxine und Furane. Die Bildung dieser Schadstoffe ist dabei sowohl von der Prozessführung als auch von der Brennstoffzusammensetzung abhängig. Die Bildung von CO und von Kohlenwasserstoffen ist dabei hauptsächlich von der Prozessführung abhängig. Bei den polychlorierten Dioxinen und Furanen sowie den Schwefel- und Stickstoffverbindungen wird die Bildung zusätzlich stark von der Brennstoffzusammensetzung (Chlor-, Schwefel-, Stickstoffgehalt) beeinflusst.

Für diese Arbeit sind vor allem die Verbindungen der Stickoxide und ihre Vorläufer sowie die Kohlenwasserstoffverbindungen von Interesse. Im folgenden werden daher die Bildungsmechanismen der Kohlenwasserstoffe und PAK zum einen und der Stickoxide zum anderen beschrieben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Stickoxidbildung.

### 2.2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt durch Wachstum aus kleinen aliphatischen Verbindungen im Temperaturbereich von 700 – 1200 °C unter sauerstoffarmen Bedingungen. Die Ringbildung erfolgt dabei durch Zusammenschluss von kurzkettingen Radikalen.

Diese Radikale werden aus dem festen Brennstoff während der Pyrolyse und Gasbildungsphase durch Aufbrechen (Cracken) der Makromoleküle des Brennstoffs erzeugt (siehe 2.1.1). Acetylen wird dabei als wichtigster Grundbaustein für die Bildung aller aromatischen Kohlenwasserstoffe angesehen.

Zunächst wird dabei Benzol als erste aromatische Verbindung gebildet. Ist im Brennstoff bereits Benzol vorhanden, so kann die PAK-Bildung direkt am vorliegenden Benzol starten. Der Wachstum zu größeren Aromaten erfolgt dann durch Radikalangriff

an den Benzolring, wobei Phenylacetylen und Phenylethen wichtige Zwischenprodukte zum 2-Ring Naphthalin darstellen.

Ein prinzipielles Schema der PAK-Bildung zeigt Bockhorn [42](Abbildung 1). Neben Acetylen sind auch Diacetylen und Propa-1-in-3-en bedeutende Grundbausteine für Aromaten.

Die Aromatenbildung ist dabei vom Angebot der Grundbausteine und damit auch vom Brennstoff abhängig [43]. Haupteinflussgrößen auf das Aromatenmuster im Gas sind somit Brennstoffzusammensetzung, Temperatur und Reaktionszeit.

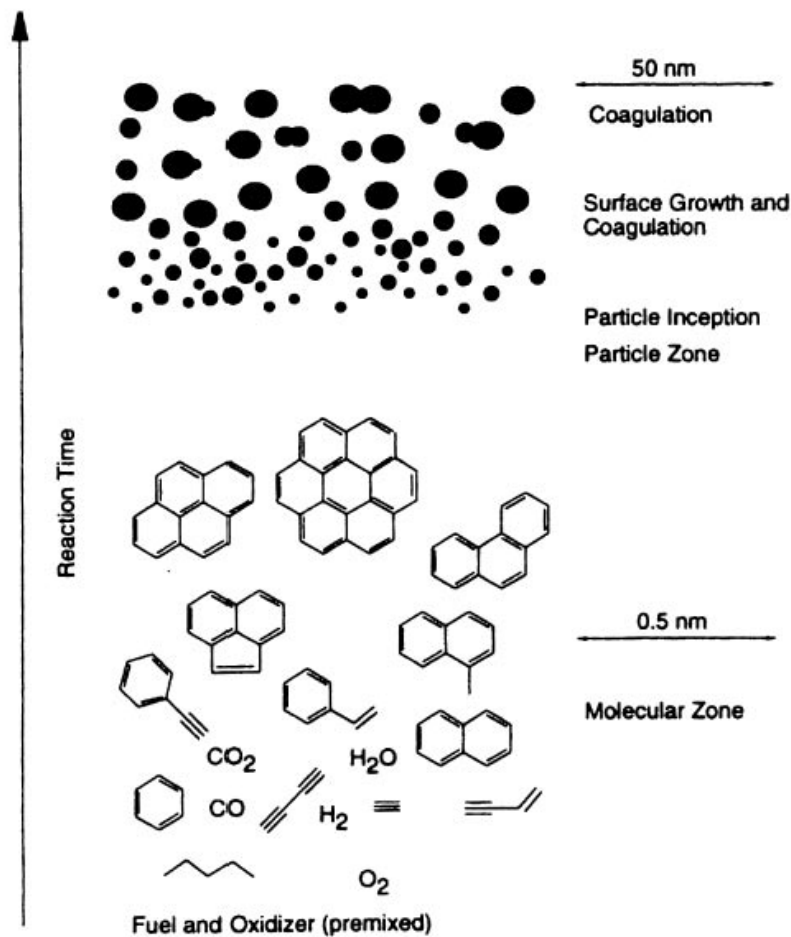


Abbildung 1: Bildung von PAK und Rußpartikeln [42]. Mit zunehmender Reaktionszeit bildet sich aus kleinen  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_3$ - Aliphaten zunächst Benzol und daraus PAK. Diese werden als Grundlage zur Bildung der Rußpartikel angesehen.

### 2.2.2 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Der größte Teil der bei der Verbrennung gebildeten Stickoxide besteht aus Stickstoffmonoxid (NO). Eine Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> erfolgt erst außerhalb des Feuerraums bei Temperaturen unter 500 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre. Der Anteil von N<sub>2</sub>O am Gesamt-NO<sub>x</sub> ist vernachlässigbar klein. Glarborg [44, 45] gibt einen Anteil größer 95 % NO des gesamt NO<sub>x</sub> bei der Müllverbrennung an. Aufgrund dessen wird bei den Bildungsmechanismen nur auf die NO-Bildung eingegangen. Stickstoffmonoxid wird im Feuerraum über komplexe Reaktionsmechanismen gebildet, wobei grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Mechanismen unterschieden wird.

Zum einen wird NO aus dem zugeführten Luftstickstoff als sog. „Thermisches-NO“ (engl. thermal NO) und „Promptes-NO“ (engl. prompt NO) gebildet.

Ein weiterer Bildungsweg erfolgt über den im Brennstoff gebundenen Stickstoff und wird als „Brennstoff-NO“ (engl. fuel NO<sub>x</sub>) bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf das Brennstoff-NO gelegt, da es sich bei der Müllverbrennung um den wichtigsten Bildungszweig handelt [44].

#### 2.2.2.1 Thermisches-NO

„Thermisches-NO“ wird durch Oxidation von Luftstickstoff bei sehr hohen Temperaturen erzeugt. Der Mechanismus wurde dabei nach dem Entdecker benannt und ist als zweistufiger Zeldovich-Mechanismus bekannt [46].



Der Luftstickstoff wird im ersten Schritt mit thermisch gebildeten Sauerstoffradikalen zu NO oxidiert (4). Im zweiten Schritt reagiert das gebildete Stickstoffatom mit molekularem Sauerstoff (5), wobei das im zweiten Schritt gebildete Sauerstoffradikal die Reaktion aufrecht erhält. Die Reaktion findet in sauerstoffreicher Atmosphäre statt und ist stark temperaturabhängig.

Zusätzlich wird ein erweiterter Zeldovich-Mechanismus diskutiert, bei dem das nach (4) gebildete Stickstoffatom mit einem OH-Radikal zu NO reagiert.



Aufgrund der hohen Anregungsenergie für die Spaltung von  $\text{N}_2$  tritt die Reaktion nur bei sehr hohen Temperaturen oberhalb  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  nennenswert in Erscheinung. Bei den in der Müllverbrennung vorliegenden Temperaturen kann der Beitrag des „Thermischen-NO“ zum Gesamt-NO vernachlässigt werden.

### 2.2.2.2 Promptes-NO

Wie bei der thermischen NO-Bildung stammt der Stickstoff für die „Prompte-NO“-Bildung aus dem Luftstickstoff. Im Gegensatz zum „Thermischen-NO“ entsteht das „Prompte-NO“ allerdings unter brennstoffreichen (sauerstoffarmen) Bedingungen.

Der Luftstickstoff wird dabei von Kohlenwasserstoffradikalen zu HCN umgewandelt und darauffolgend zu NO oxidiert. Dieser Mechanismus wurde zuerst von Fenimore beschrieben und nach ihm benannt [47].

Die vorgeschlagenen Reaktionen für promptes NO lauten:



Reaktion (7) wird dabei als die dominante Reaktion beschrieben [48]. Es wird angenommen, dass HCN in 90 % der Prompten-NO-Bildung als Zwischenprodukt auftritt [45].

Das gebildete Stickstoffatom reagiert anschließend mit  $\text{O}_2$  und O zu NO. Das entstandene HCN wird je nach Verbrennungsbedingungen zu NO oder  $\text{N}_2$  umgewandelt. Eine genauere Beschreibung des HCN Abbaus erfolgt in Kapitel 2.2.2.3. Alle



Reaktionen bei der prompten NO-Bildung laufen sehr schnell (prompt) ab, was zu der Namensgebung führte.

Da für die prompte NO-Bildung Kohlenwasserstoffradikale notwendig sind, erfolgt die Reaktion hauptsächlich in brennstoffreicher Umgebung. Die Aktivierungsenergie für Reaktion (7) ist deutlich niedriger als bei der thermischen NO-Bildung, wodurch die prompte NO-Bildung schon ab Temperaturen von 700 °C auftritt.

Insgesamt ist der Beitrag des „Prompten-NO“ zum insgesamt gebildeten NO vernachlässigbar klein. Dies konnte durch Ersetzen des Luftstickstoffs durch Argon in der Verbrennungsluft gezeigt werden [48].

### **2.2.2.3 Brennstoff-NO**

Der wesentliche Unterschied bei der Bildung von Brennstoff-NO zu den bisher beschriebenen NO-Bildungswegen ist die Stickstoffquelle.

Während bei der thermischen und prompten NO-Bildung der Stickstoff aus der zugeführten Verbrennungsluft stammt, wird bei der Brennstoff-NO-Bildung der im Brennstoff vorhandene Stickstoff oxidiert [44].

Bei der Feststoffverbrennung, insbesondere bei der Kohle und Müllverbrennung, stellt das Brennstoff-NO den mit Abstand größten Anteil am gesamten NO dar. Die Erkenntnisse zur Brennstoff-NO-Bildung stammen dabei hauptsächlich aus der bis heute am intensivsten untersuchten Kohleverbrennung [49-61] sowie aus Laborversuchen mit dotierten (z.B. Methylamin) Propan oder Methanflammen [58, 62, 63].

Erkenntnisse aus der Müllverbrennung sind kaum vorhanden [55, 64-66]. Die dort auftretenden prinzipiellen Bildungsmechanismen sollen im folgenden beschrieben werden.

### 2.2.2.3.1 Freisetzung von Stickstoffverbindungen

Im ersten Schritt wird der im Brennstoff gebundene Stickstoff bei der Aufheizung des Brennstoffs freigesetzt. Die Geschwindigkeit der Freisetzung, sowie die chemische Zusammensetzung der freigesetzten Stickstoffverbindungen ist dabei von der Art der Bindung im Brennstoff, der Temperatur und von der Heizrate abhängig [67-69].

Für den Brennstoff Kohle konnte gezeigt werden, dass der Stickstoff hauptsächlich als HCN freigesetzt wird [50, 52, 70]. Dies wird damit begründet, dass der Stickstoff in der Kohle hauptsächlich in pyrrolischen und pyridinischen Strukturen vorliegt [44]. Zusätzlich konnten auch Quinolin, Indol und Cyanoaromaten im Brennstoff gefunden werden. Die Cyanoaromaten sind dabei nicht im ursprünglichen Brennstoff vorhanden, sondern werden erst beim Aufheizen aus Pyrrolen gebildet.

Beim Aufbruch der Ringstrukturen wird hauptsächlich HCN gebildet. Prinzipiell sind für den Ringaufbruch, wegen der sehr stabilen Bindungen, hohe Temperaturen notwendig. Für eine schnelle Stickstofffreisetzung aus Kohle werden Temperaturen über 1100 °C benötigt. Die thermische Stabilität der Stickstoffverbindungen im Brennstoff steigt von den pyrrolischen über die pyridinischen zu den Cyanoaromaten, welche die thermisch stabilste Spezies darstellt und damit als letzte zersetzt wird.

Im Fall von Biomasse wird hingegen hauptsächlich  $\text{NH}_3$  freigesetzt [71]. Die Freisetzung erfolgt bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei Kohle. Ähnliche Ergebnisse treffen auch für den Brennstoff Müll zu.

Merz untersuchte hierzu das Pyrolyseverhalten von verschiedenen Hausmüllbestandteilen und bestimmte den Anteil an Stickstoffverbindungen im Pyrolysegas. Als Hauptprodukt unter den Stickstoffverbindungen wurde jeweils  $\text{NH}_3$  detektiert. Ein geringerer Anteil entfiel auf HCN und auch geringfügige Mengen HNCO konnten detektiert werden. Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurde auch ein bedeutender Anteil NO gefunden [72].

Die bevorzugte  $\text{NH}_3$ -Bildung kann dabei durch die Bindung des Stickstoffs im Brennstoff erklärt werden. Der Stickstoff im Hausmüll wird hauptsächlich durch

Proteine eingebracht. Ein geringerer Anteil entfällt auf Polyamide und geringfügige Mengen auf Polyurethane, Harnstoffharze und Melaminharze [72].

Die thermische Stabilität der Proteine und Polyamide ist deutlich niedriger als der Pyrrole oder Pyridine. Eine Abspaltung der einfach gebundenen Aminogruppe kann daher schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgen, was den hohen  $\text{NH}_3$ -Anteil im Pyrolysegas erklärt. Als weitere stickstoffhaltige Pyrolyseprodukte, hauptsächlich von stickstoffhaltigen Kunststoffen, wurden Pyrrol,  $\epsilon$ -Caprolactam, Benzotrinitril oder auch Cyanonaphthalin gefunden [73, 74]. Während des Koksabbrands (siehe Kapitel 2.1) wurde nahezu ausschließlich NO als Stickstoffspezies gemessen.

### 2.2.2.3.2 Gasphasenreaktionen der Stickstoffverbindungen

Die als Primärprodukte freigesetzten Stickstoffverbindungen werden anschließend in der Gasphase durch eine Vielzahl an chemischen Reaktionen zu den Produkten NO und  $\text{N}_2$  umgesetzt. Da nahezu der gesamte Stickstoff primär als  $\text{NH}_3$ , HCN und NO freigesetzt wird, werden bei der Reaktionskinetik in der Gasphase auch nur diese Primärprodukte berücksichtigt. Ob NO als Primärprodukt entsteht oder durch eine sehr schnelle Oxidation von  $\text{NH}_3$  oder HCN ist noch nicht geklärt.

Aus einer Vielzahl von Bildungs- und Abbau-Reaktionswegen werden hier die wichtigsten angegeben. Der detaillierte NO-Mechanismus von Glarborg enthält z.B. 438 Reaktionen und über 100 Spezies [56]. Zunächst werden die verschiedenen Reaktionswege der Primärprodukte HCN und  $\text{NH}_3$  dargestellt.

#### HCN-Abbau

Die wichtigste Reaktion beim HCN-Abbau ist die Reaktion mit O- und OH-Radikalen zu  $\text{NH}_i$ -Radikalen. Dies kann direkt über die Reaktionen (10), (11) oder auch über die Zwischenprodukte NCO bzw. HNCO (12), (13) und anschließender Weiterreaktion (14), (15) erfolgen.

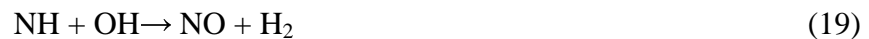




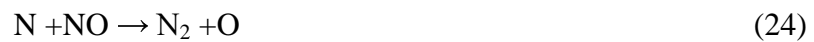
Die wichtigsten Produkte aus dem HCN-Abbau sind damit die Ammoniakradikale  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}$ . Neben den durch den HCN-Abbau gebildeten  $\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}$ -Radikalen liegen noch die als Primärprodukt freigesetzten  $\text{NH}_3$ -Moleküle vor. Der Abbau der Ammoniakspezies ist von entscheidender Bedeutung für die NO-Bildung und wird im folgenden beschrieben.

### **$\text{NH}_3$ -Abbau**

Es werden prinzipiell zwei Abbauwege unterschieden. Der Abbau mit  $\text{O}_2$ , O oder OH zu NO und die Reaktion mit NO zu  $\text{N}_2$ . Zunächst wird das  $\text{NH}_3$  mit H-, O-, oder OH-Radikalen zu  $\text{NH}_i$  ( $i=0-2$ )-Radikalen abgebaut. Für den weiteren Abbau zu NO sind folgende Reaktionen entscheidend:



Die Reaktionen (16)-(21) finden bevorzugt unter sauerstoffreichen Bedingungen bei hohen  $\text{O}_2$ -, O- und OH-Konzentrationen statt. Unter sauerstoffarmen Bedingungen hingegen wird die NO-Bildung aus  $\text{NH}_3$  aufgrund der geringen Konzentrationen an Sauerstoff und Sauerstoffradikalen unterdrückt. Die Reaktionen von  $\text{NH}_i$ -Radikalen mit bereits gebildetem NO zu  $\text{N}_2$  werden daher dominant.



Aus den Reaktionen (16) bis (21) für die Bildung von NO und (22) bis (24) zur Bildung von N<sub>2</sub> wird ersichtlich, dass der NH<sub>3</sub>-Abbau ein wesentlicher Parameter für die Konversion von Brennstoff-N zu NO darstellt. Der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Konversionseffizienz wird dadurch ersichtlich.

Die Produkte N<sub>2</sub> und NO aus den bis hierher dargestellten Reaktionen stellen aber keine Endprodukte der Verbrennung dar. Vor allem das NO-Molekül unterliegt noch weiteren Reaktionen. Der wichtigste Reaktionspfad ist dabei als NO-Recycle bekannt.

### **NO-Recycling Prozess**

Das entweder als Folgeprodukt aus dem NH<sub>3</sub>-Abbau oder auch als Primärprodukt vorhandene NO kann durch Kohlenwasserstoffradikale abgebaut werden [56, 62, 75]. Als Produkt entsteht dabei HCN. Die wichtigsten Reaktionspfade sind dabei die Reaktion (25) und (26).



Das durch den NO-Recycling Prozess entstandene HCN fügt sich dann wieder in die Reaktionskette (10) bis (24) ein. Die wichtigsten Reaktionsschritte der Brennstoff-NO-Bildung sind noch einmal in Abbildung 2 dargestellt.

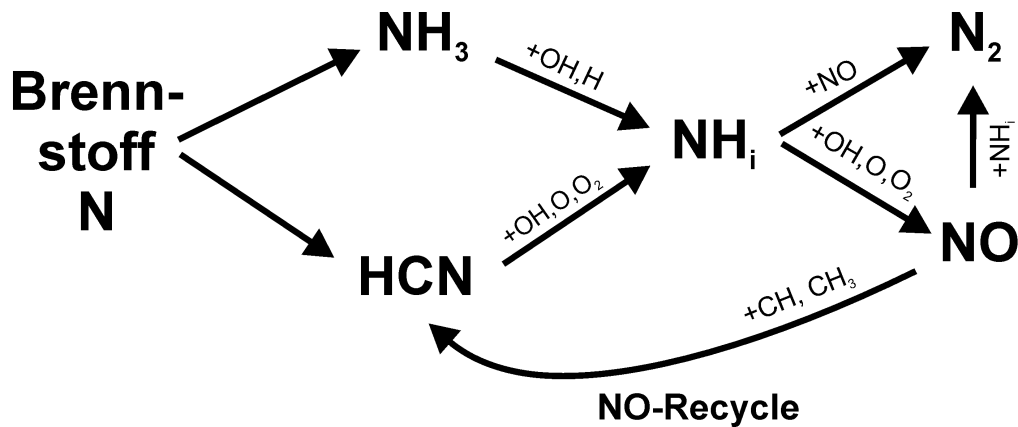


Abbildung 2: Übersicht über die wichtigsten Teilschritte der Brennstoff-NO Bildung. Aus dem Brennstoff wird zunächst NH<sub>3</sub> und HCN freigesetzt. Daraus wird über NH<sub>i</sub> als Zwischenprodukt je nach Verbrennungsbedingung entweder N<sub>2</sub> oder NO gebildet. Das NO kann über den NO-Recycling Prozess wieder abgebaut werden.

Aus der Darstellung bis zu diesem Punkt wird die Komplexität der NO-Bildung ersichtlich, insbesondere da die beschriebenen Reaktionen im komplexen Gasgemisch keineswegs nur nacheinander, sondern gleichzeitig ablaufen und sich teilweise gegenseitig inhibieren oder katalysieren.

Wie aus Abbildung 2 erkennbar ist, sind die Verbrennungsbedingungen für die Konversionsrate von Brennstoff-N zu NO von entscheidender Bedeutung.

Am Beispiel einer mit Methylamin dotierten Propan/Luft-Flamme wurde das Verhältnis der Hauptkomponenten NH<sub>3</sub>, HCN und NO in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt untersucht [76]. Der Sauerstoffgehalt wird dabei durch die Luftzahl  $\lambda$  beschrieben. Bei einer Luftzahl  $\lambda < 1$  liegt ein Sauerstoffmangel (unterstöchiometrische Verbrennungsbedingungen), bei einer Luftzahl  $\lambda > 1$  ein Sauerstoffüberschuss (überstöchiometrische Verbrennungsbedingungen) vor. Bei  $\lambda = 1$  (stöchiometrische Verbrennungsbedingungen) ist die Anzahl der Reaktionspartner ausgeglichen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt.

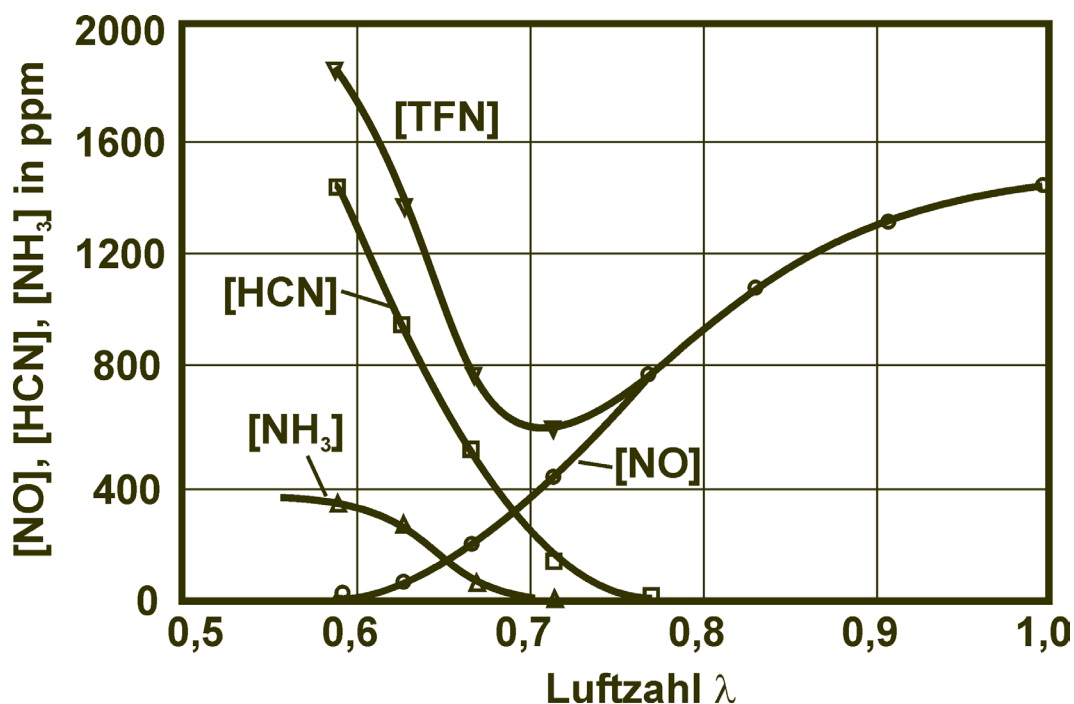


Abbildung 3: Einfluss der Luftzahl  $\lambda$  auf die Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{NO}$  bei einer mit Methylamin dotierten Propan/Luft Flamme [76]. Das Minimum der Summe von  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  (total fixed nitrogen, TFN) liegt bei einer Luftzahl  $\lambda$  von ca. 0,7.

Deutlich ist die Abhängigkeit der Messgrößen von der Luftzahl  $\lambda$  erkennbar. Unter sauerstoffarmen ( $\lambda \ll 1$ ) Bedingungen wird vor allem  $\text{HCN}$  und  $\text{NH}_3$  gebildet,  $\text{NO}$  wird kaum detektiert. Bei ansteigender Luftzahl verschiebt sich das Verhältnis zunehmend zu Gunsten des  $\text{NO}$ . Ab einer Luftzahl  $\lambda$  von 0,8 wird ausschließlich und in zunehmenden Maße  $\text{NO}$  gebildet.

Die Summe der Stickstoffverbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{NO}$  wird dabei als „total fixed nitrogen“ (TFN) bezeichnet. Der TFN-Wert gibt gleichzeitig das umgekehrte Maß für die Konversion von Brennstoff-N zu  $\text{N}_2$  an. Die Zielgröße einer maximalen Konversion von Brennstoff-N zu  $\text{N}_2$  entspricht somit dem TFN-Minimum bei einer Luftzahl  $\lambda$  von 0,7.

Unter diesen sauerstoffarmen Bedingungen war die Konversion des Brennstoff-N zu  $\text{N}_2$  maximal. Des weiteren wird die Reduktion von  $\text{NH}_i$  mit  $\text{NO}$  zu  $\text{N}_2$  besonders

begünstigt. Es konnte somit anschaulich der Einfluss der Verbrennungsbedingungen auf den Konversionsfaktor für den im Brennstoff gebundenen Stickstoff gezeigt werden.

Zusammenfassend sind folgende Einflussgrößen auf den Bildung von Brennstoff-NO von Interesse:

- Gesamt-N-Gehalt des Brennstoffs
- Bindungsart des Stickstoff im Brennstoff
- Verbrennungsbedingungen, insbesondere Sauerstoffangebot in der Pyrolyse und Vergasungszone, sowie Verweilzeit unter reduzierenden Bedingungen.



## 3 On-line-Messtechnik

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Flugzeitmassenspektrometrie (TOFMS)

Die Flugzeitmassenspektrometrie (engl. **Time Of Flight Mass Spectrometry**, TOFMS) eignet sich besonders für Anwendungen, die schnelle Messzyklen verlangen und stellt deshalb ein ideales Werkzeug für die schnelle on-line-Analytik dar. Das Funktionsprinzip der Flugzeitmassenspektrometrie ist ausführlich in der Literatur behandelt und wird daher im folgenden nur kurz dargestellt [77-79].

Die Analytmoleküle werden durch einen Gaseinlass ins Zentrum der Ionenquelle befördert und dort mit einer üblicherweise gepulsten Ionisationsmethode elektrisch geladen. Das statische elektrische Feld zwischen den Elektroden (Repeller und Eintrittsblende) beschleunigt die Ionen mit der Ladung  $q$  und der Masse  $m$ .

Die Ionen erreichen dabei in Abhängigkeit vom durchlaufendem Potential  $V$  die Geschwindigkeit  $v$ :

$$v = \left[ \frac{2qV}{m} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad [1]$$

Nach der Beschleunigung treten die Ionen in eine feldfreie Driftstrecke ein, die sie mit konstanter Geschwindigkeit durchfliegen und treffen am Ende der Driftstrecke auf einen Detektor. Die Ionen benötigen für den Flug durch die feldfreie Driftstrecke der Länge  $L$  mit der Geschwindigkeit  $v$  die Flugzeit  $t$ .

Die Flugzeit  $t$  ist dabei abhängig von der Masse der Ionen, deren Ladung und dem durchlaufenen Potential sowie der Länge der Flugstrecke:

$$t = \frac{L}{v} = L \left[ \frac{m}{2qV} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad t \approx \sqrt{\frac{m}{q}}. \quad [2]$$

Bei gleichen Gerätebedingungen für alle Ionen ist die Flugzeit somit proportional zur Wurzel aus dem Quotienten der Masse durch die Ladung ( $m/z$ ).

Unter der Annahme, dass die neutrale Spezies vor der Ionisation keine kinetische Energie aufweisen und dass die Ionisation beliebig genau an einem Ort in der Ionenquelle erfolgt, kommen alle Ionen mit  $m_1/q$  genau nach derselben Flugzeit am Detektor an.

Die Flugzeitdifferenz  $\Delta t_{m_1, m_2}$  zwischen zwei Ionen mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$  und der gleichen Ladung  $q$  ist neben dem angelegten Potential  $V$  somit hauptsächlich von der Länge der Driftstrecke abhängig.

$$\Delta t_{m_1, m_2} = \frac{L(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})}{\sqrt{2qV}}. \quad [3]$$

Da der Ionisationsort nicht punktförmig ist, sondern einen endlichen Durchmesser aufweist, werden nicht alle Ionen an einem beliebig genau definierten Ort erzeugt. Dies führt zu unterschiedlichen Startbedingungen der Ionen und bewirkt eine zeitliche Verbreiterung der Flugzeiten für Ionen mit gleicher Masse.

Dabei treten zwei gegenläufige Effekte in Konkurrenz. Ionen, die näher an der Eintrittsblende erzeugt werden, müssen einen geringeren Weg zurücklegen, erfahren aber gleichzeitig eine geringere Beschleunigung. Am sog. Ortsfokus der Flugstrecke heben sich diese Effekte genau auf und die Verbreiterung der einzelnen Massenpeaks ist minimal.

Dieser Ortsfokus liegt aber bei einstufigen Ionenquellen so nahe bei der Ionenquelle, dass aufgrund der kurzen Flugstrecke noch keine ausreichende Massenseparation möglich ist. Verwendet man eine zweistufige Ionenextraktion nach Wiley und McLaren zur Kompensation der Flugzeitverschmierung kann der Ortsfokus auf einen weiter entfernten Detektor verschoben werden [78]. Hierbei werden die Ionen nicht sofort der vollen Beschleunigungsspannung ausgesetzt, sondern zunächst unter Einwirkung eines geringeren Potentials aus der Ionenquelle extrahiert und anschließend in einer zweiten

Stufe nachbeschleunigt. Diese Verschiebung des Ortsfokus auf einen weiter entfernten Detektor führt durch die verlängerte Flugstrecke zu einer höheren Massenauflösung des Spektrometers.

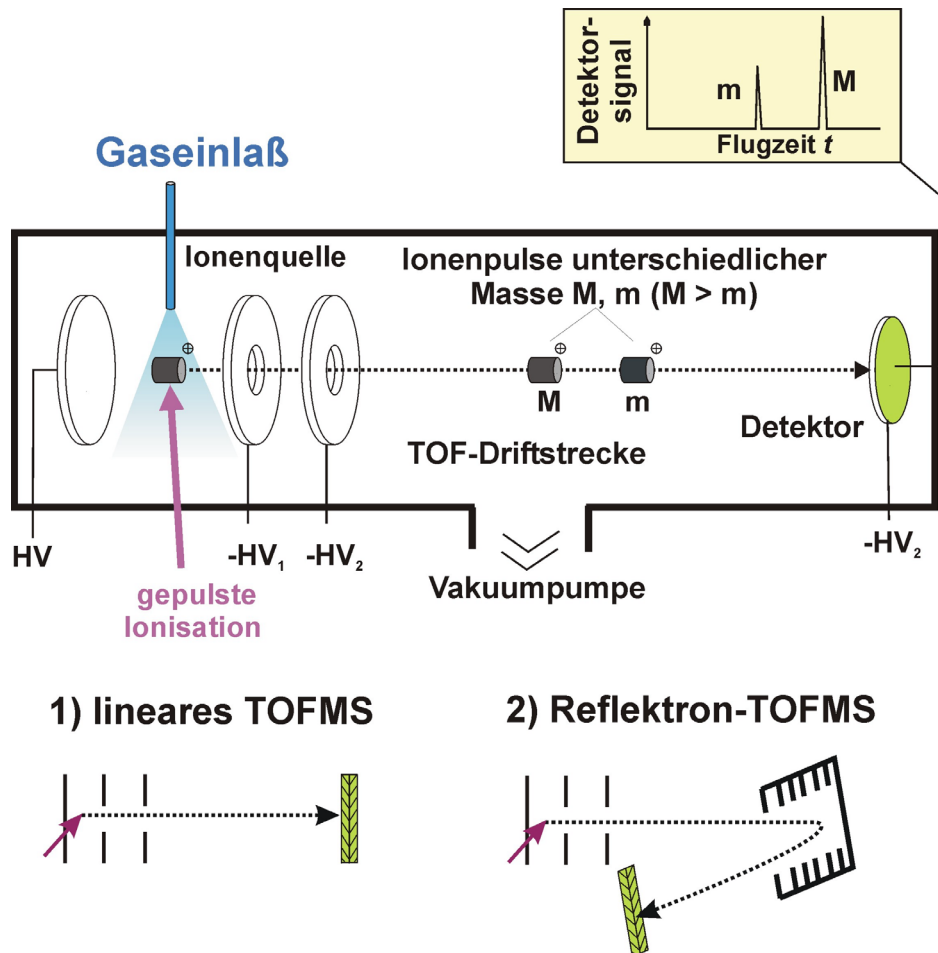


Abbildung 4: Funktionsweise der Flugzeitmassenspektrometrie und Aufbau eines linearen bzw. Reflektion Flugzeitmassenspektrometers. Die eingelassenen Moleküle werden im Zentrum der Ionenquelle ionisiert und im Abzugsfeld auf dieselbe Energie beschleunigt. Nach Durchlaufen der feldfreien Driftstrecke erreichen die Moleküle unterschiedlicher Masse nach verschiedenen Flugzeiten den Detektor.

Wesentlich höhere Massenaufösungen werden mit der Reflektion-Technik erreicht [80]. Bei diesem Verfahren wird die Verteilung der kinetischen Energie der Ionen gleicher Masse durch Reflektion an einem Ionenspiegel korrigiert. Der Ionenspiegel ist, wie die Wiley-McLaren-Ionenquelle, zweistufig ausgelegt. Die erste Feldstufe (das „Bremsfeld“) dient zum Verzögern der Ionen beim Eintritt in den Spiegel bzw. zum

Beschleunigen beim Austritt aus dem Spiegel. Die eigentliche Reflektion erfolgt in der zweiten Stufe („Reflektorfeld“). Die Ionen mit größerer kinetischer Energie tauchen tiefer in den Ionenspiegel ein und haben damit eine längere Verweilzeit im Ionenspiegel. Dies führt zu einer Energiefokussierung zwischen den langsameren und schnelleren Ionen einer Masse.

Bei einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer wird der Ortsfokus der Wiley-McLaren-Ionenextraktion auf einen beliebigen Punkt vor dem Ionenspiegel gelegt und die Spannungen des Ionenreflektors so angepasst, dass die Ionen anschließend durch den energiekorrigierenden Ionenspiegel fokussiert auf dem Detektor abgebildet werden. Durch die Energiekompensation und die verlängerte Flugstrecke wird die Massenauflösung deutlich gegenüber einem linearen Flugzeitmassenspektrometer gleicher Baugröße verbessert. Ein Nachteil der Reflektron-Bauweise ist die geringere Nachweisempfindlichkeit des Gesamtsystems, da ein geringerer Anteil der erzeugten Ionen durch Verluste bei der Reflektion den Detektor erreicht.

Das Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie sowie der Aufbau von linearem und Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

### **3.1.2 Ionisationsmethoden**

Zur Ionisation der Analyten können unterschiedliche Ionisationsmethoden eingesetzt werden. Die Prinzipien, sowie die Vor- und Nachteile der jeweiligen Ionisationsmethode, werden im folgenden dargestellt.

Die beschriebenen Ionisationsmethoden werden im allgemeinen, kombiniert mit der Massenspektrometrie, als zweidimensionales Messverfahren eingesetzt. Bei den gepulsten Ionisationsverfahren wird bevorzugt die sehr schnelle Flugzeitmassenspektrometrie angewandt. Bei der in Kapitel 3.1.2.4 beschriebenen kontinuierlichen Protonen-Transfer-Reaktions-Ionisation wird hingegen ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt.

### 3.1.2.1 Elektronenstoß-Ionisation (EI)

Die Elektronenstoß-Ionisation (engl. **e**lectron **i**mpact **i**onisation, EI) ist die Standardmethode der Massenspektrometrie. Die Ionisation erfolgt mit Elektronen, die aus einer Glühkathode emittiert und auf eine kinetische Energie von typischerweise 70 eV beschleunigt werden. Die Elektronen übertragen beim Zusammenstoß mit den Analytmolekülen einen Teil ihrer kinetischen Energie und das Molekül wird ionisiert.

Die Elektronenstoß-Ionisation ist eine völlig unselektive Ionisationsmethode bei der alle Moleküle ionisiert werden. Die Auswahl der Standardenergie von 70 eV erfolgte aufgrund des Maximums des Ionisationswirkungsquerschnitts für die meisten Moleküle.

Bei der Ionisation mit 70 eV Elektronen werden im Vergleich zu der Ionisationsenergie IP (engl. **i**onisation **p**otential, IP) der Moleküle relativ hohe Energien auf das Molekül übertragen. Dies führt zu starker Fragmentation vor allem der relativ instabilen organischen Moleküle. Dieses Verhalten kann beim Nachweis einzelner Verbindungen zur eindeutigen Identifikation der Verbindung aufgrund des Fragmentationsmusters genutzt werden. Bei der Ionisation eines Gemisches von vielen Verbindungen führt die Fragmentation allerdings zu einer nicht mehr identifizierbaren Anzahl von Signalen bei nahezu jeder Masse.

Für einen Einsatz zum Nachweis von organischen Verbindungen in einem komplexen Gasgemisch ist die Methode daher schlecht geeignet. Für den Nachweis von kleinen anorganischen Molekülen, sowie von stabileren kleinen organischen Molekülen, kann die Elektronenstoß-Ionisation aber durchaus eingesetzt werden. Um eine zu starke Fragmentation zu vermeiden, kann die Elektronenenergie verringert werden. Dies geht mit einer geringeren Nachweisempfindlichkeit einher, da die Ionisationswirkungsquerschnitte bei niedrigeren Elektronenenergien stark abnehmen.

Die wichtigsten Eigenschaften der Elektronenstoß-Ionisation sind damit

- unselektive Ionisation aller Moleküle
- starke Fragmentation bei hohen Elektronenenergien
- niedrige Wirkungsquerschnitte bei niedriger Elektronenenergie

### 3.1.2.2 Einphotonen-Ionisation (SPI)

Bei der Einphotonen-Ionisation (engl. **s**ingle **p**hoton **i**onisation, SPI) werden anstatt Elektronen Photonen zur Ionisation eingesetzt. Die Photonen werden von den Molekülen absorbiert und das Molekül ionisiert. Eine genauere Beschreibung der Einphotonenabsorption und -ionisation erfolgt im folgenden.

Trifft ein Photon mit der Energie  $E_{\text{ph}} = h\nu$  auf ein Molekül, so kann das Photon von dem Molekül absorbiert werden. Das Molekül wird dabei aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzt. Im Fall von vakuumultravioletten Photonen ( $E_{\text{ph}} > 6,9 \text{ eV}$ ,  $\lambda < 180 \text{ nm}$ ) wird das Molekül dabei elektronisch angeregt. Zusätzlich können auch vibratorische und rotatorische Anregungen erfolgen. Die Anregung führt zu verschiedenen Prozessen im Molekül. Das Molekül kann ionisiert werden, es kann in neutrale Teilchen dissoziieren oder auch in geladene Teilchen fragmentieren. Die Wahrscheinlichkeiten für die Photoabsorption, Photoionisation, Photodissoziation und die Fragmentation ist dabei vom Molekül und von der Energie des Photons abhängig.

#### 3.1.2.2.1 Photoabsorption

Um die Absorptionseigenschaften von Atomen und Molekülen in der Gasphase zu bestimmen, wird eine Probe mit der Dichte  $N$  und der Dicke  $x$  mit Photonen bekannter Energie bestrahlt. Gemessen wird die Intensität  $I_0$  des eingestrahlt Lichts und die Intensität  $I$  nach Durchgang durch die Probe.

Die Absorption der Photonen durch die Atome und Moleküle wird dabei durch Formel [4] beschrieben.

$$I = I_0 e^{-kx} \quad \text{mit} \quad k = \sigma_a N \quad [4]$$

$I$  Photonenintensität nach Durchlauf der Probe

$I_0$  Photonenintensität vor der Probe

$k$  Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$x$  Probendicke [ $\text{cm}$ ]

$\sigma_a$  Absorptionswirkungsquerschnitt (absorption cross section) [ $\text{cm}^2$ ] [1 Mb (megabarn) =  $10^{-18} \text{ cm}^2$ ]

$N$  Dichte [Teilchen/ $\text{cm}^3$ ]

Der Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma_a$  kann unter Normalbedingungen mit [5] aus dem Absorptionskoeffizient  $k$  errechnet werden:

$$\sigma_a = \frac{k}{N} \quad [5]$$

mit  $N = 2,6868 \times 10^{22}$  Teilchen/l =  $2,6868 \times 10^{19}$  Teilchen/cm<sup>3</sup>

aus  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  Teilchen pro Mol und

$V_{\text{mol}} = 22,4$  l/mol bei Normalbedingungen

Durch Änderung der Photonenenergie kann die Energieabhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnitts gemessen werden.

Eine alternative Beschreibung der Photoabsorption erfolgt über die optische Oszillatorstärke  $f$  einer elektronischen Anregung des Moleküls durch ein Photon.

Die Oszillatorstärke  $f$  beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit des elektronischen Grundzustands in einen angeregten Zustand durch die Absorption eines Photons. Die Oszillatorstärke wird durch Formel [6] beschrieben. Dabei ist  $E_j$  die Anregungsenergie für den Übergang in den Zustand  $j$  und  $M_j$  das Dipol-Matrixelement für den Zustand  $j$ . Die Konstante  $R$  wird als Rydbergenergie bezeichnet.

$$f_j(E_j) = (E_j/R) M_j^2 \quad [6]$$

$E_j$  = Anregungsenergie für den Übergang in den Zustand  $j$

$R$  = Rydbergenergie (Ionisationspotential des Wasserstoffatoms, 13,6 eV)

$M_j$  = Dipol-Matrixelement für den Zustand  $j$  in Atomeinheiten

Die elektronischen Übergänge eines Moleküls bestehen aus diskreten Übergängen für Photonenenergien kleiner dem ersten Ionisationspotential ( $E < IP$ ) und kontinuierlichen Übergängen für Photonenenergien größer dem ersten Ionisationspotential ( $E > IP$ ).

Die Gesamtsumme der Oszillatorstärke  $f$  aller Übergänge eines Moleküls entspricht der Anzahl der Elektronen des Moleküls. Dies wird durch die Thomas-Kuhn-Reiche (TKR) Summenregel [7] beschrieben

$$\sum_j f_j(E_j) + \int_{IP}^{\infty} (df/dE)dE = Z, \quad [7]$$

$df/dE$  = Oszillatorstärke Verteilung [ $10^{-2}eV^{-1}$ ]

$Z$  = Anzahl der Elektronen des Moleküls

wobei  $df/dE$  die energieabhängige Verteilung der Oszillatorstärke beschreibt. Diese Oszillatorstärkeverteilung ist proportional zum Absorptionswirkungsquerschnitt und kann mit Hilfe von Gleichung [8] errechnet werden.

$$\sigma_a = 4\pi^2 \alpha a_0^2 R \frac{df}{dE} = \frac{eh10^4}{4\epsilon_0 m_e c} \frac{df}{dE} = 1,098 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ eV} \frac{df}{dE} \quad [8]$$

$\alpha$  = Feinstrukturkonstante (1/137,04)

$a_0$  = Bohrscher Radius ( $5,29 \times 10^{-11}$  m)

$R$  = Rydbergenergie (13,606 eV)

In Abbildung 5 ist die Photoabsorptions-Oszillatorstärke in Abhängigkeit von der Photonenenergie für Benzol gezeigt [81].

Ein relativ scharfes Maximum ist bei 7 eV und damit unterhalb des ersten Ionisationspotentials von 9,25 eV zu erkennen. Mit steigender Photonenenergie fällt die Oszillatorstärke anschließend bis ca. 8 eV wieder ab. Ein weiteres sehr breites Maximum ist oberhalb des ersten Ionisationspotentials ( $IP = 9,25$  eV) bei 17 eV zu erkennen. Für Photonenenergien größer 20 eV fällt die Oszillatorstärke kontinuierlich und strebt gegen Null für sehr große Photonenenergien. In der Vergrößerung der Abbildung sind die zugeordneten Übergänge bei den verschiedenen Photoenergien eingezeichnet.



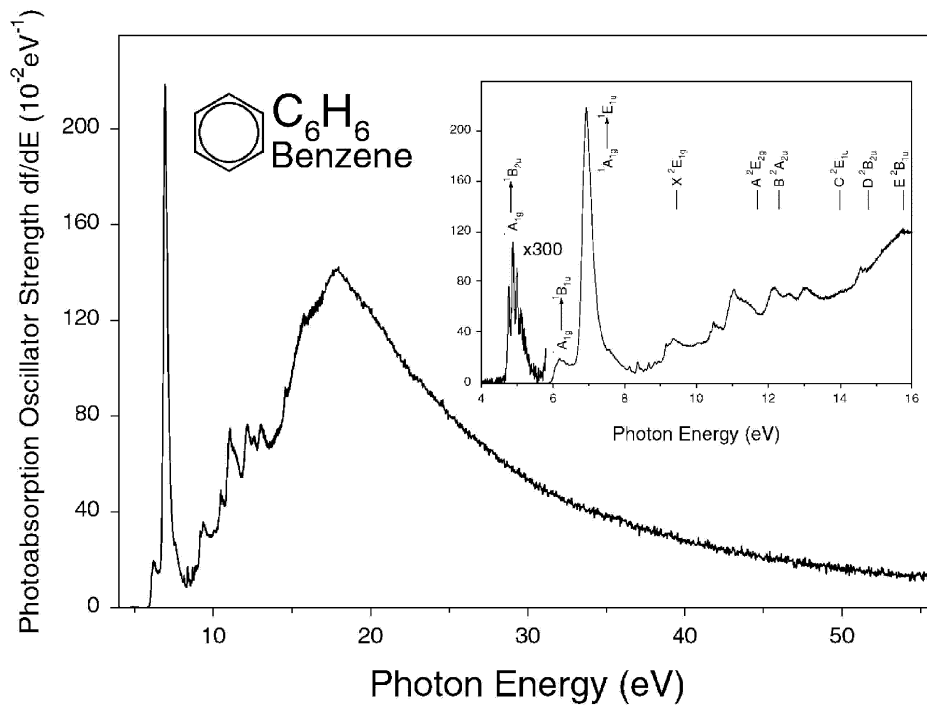


Abbildung 5: Photoabsorptions-Oszillatorstärke von Benzol in Abhängigkeit von der Photonenenergie [81]. Die maximale Absorption liegt bei ca. 7 eV und damit unterhalb des IPs bei 9,25 eV. Oberhalb des ersten IP findet maximale Absorption bei ca. 18 eV statt.

### 3.1.2.2.2 Photoionisation und Photodissoziation

Bei der Absorption eines Photons mit einer Photonenenergie größer dem ersten Ionisationspotential des Moleküls AB ( $E > IP_{AB}$ ) werden folgende Mechanismen beschrieben:

- direkte Ionisation  $AB \rightarrow AB^+ + e^-$  (a)
- Superanregung  $AB \rightarrow AB'$ 
  - Autoionisation  $AB' \rightarrow AB^+ + e^-$  (b)
  - Dissoziation  $AB' \rightarrow A + B$  (c)
  - andere Abregung  $AB' \rightarrow AB''$  z.B.  $\rightarrow A^+ + B^-$  (d)

Unter den Abregungsreaktionen nach der Superanregung ist der Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation (c) dabei sehr viel größer als die Wirkungsquerschnitte für die unter (d) beschriebenen Prozesse. Deshalb werden meist nur die Ionisationsprozesse (a), (b) und die Dissoziation nach Superanregung (c) bei quantitativen Aussagen berücksichtigt.

Wie bei der Photoabsorption werden für die Photoionisation und die Photodissoziation Wirkungsquerschnitte angegeben:

$$\sigma_i = \text{Ionisationswirkungsquerschnitt [Mb=10}^{-18}\text{cm}^2\text{]}$$

$$\sigma_d = \text{Dissoziationswirkungsquerschnitt [Mb=10}^{-18}\text{cm}^2\text{]}$$

Das Verhältnis von ionisierten Molekülen zu absorbierten Photonen wird Ionenausbeute (engl. ionization quantum yield) genannt.

$$\gamma = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} \quad \gamma = \text{Ionenausbeute} \quad [9]$$

Für die Ionisation wird auch eine Ionisations-Oszillatorstärke angegeben. Die Umrechnung der Ionisations-Oszillatorstärke in einen Ionisationswirkungsquerschnitt erfolgt, wie bei der Absorption nach Formel [8].

Prinzipiell können folgende Aussagen über die Photoionisation gemacht werden [82-84]:

- Die Ionenausbeute ist in der Nähe des Ionisationspotentials (IP) sehr viel kleiner als 1, d.h. es werden bei weitem nicht alle angeregten Moleküle ionisiert, obwohl die Anregungsenergie für die Ionisation ausreichend ist.
- Der Dissoziationsprozess hat den mit Abstand größten Wirkungsquerschnitt bei der nicht ionischen Abregung der superangeregten Molekülzustände.
- Bei den superangeregten Molekülzuständen handelt es sich hauptsächlich um hohe Rydbergzustände.

- Die Dissoziationsdynamik, ebenso die Dissoziationsprodukte, bei der Anregung oberhalb des ersten Ionisationspotentials unterscheiden sich grundsätzlich von denen bei der Anregung unterhalb des Ionisationspotentials.
- Moleküle werden grundsätzlich nicht leicht ionisiert; die neutrale Dissoziation spielt eine unerwartet große Rolle im Vergleich zu der Ionisation.
- Die Ionenausbeute steigt mit zunehmender Photonenenergie an und erreicht für aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen einen Wert von 1 für Photonen mit einer Energie größer  $IP+23$  eV.

Abbildung 6 zeigt den Ionisationswirkungsquerschnitt für Benzol im Bereich von 9 – 30 eV [85]. Der Photoionisationswirkungsquerschnitt steigt ab dem Ionisationspotential von 9,25 eV an und erreicht ein Maximum bei ca. 16 eV. Die Struktur entspricht dabei der Absorptionskurve. Die Ionenausbeute steigt dabei innerhalb von  $E-IP = 1$  eV stark an.

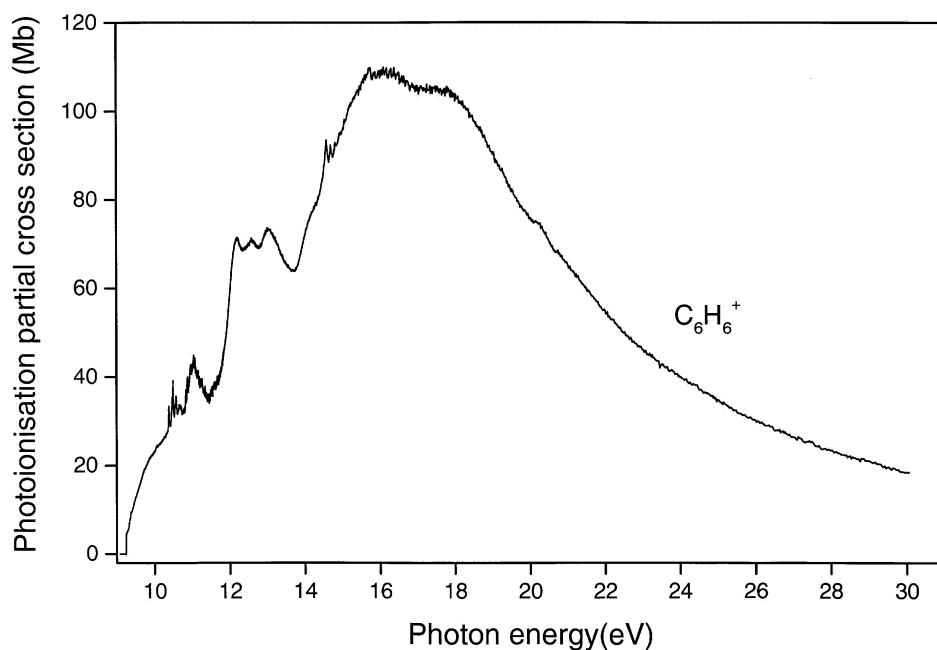


Abbildung 6: Photoionisationswirkungsquerschnitt für Benzol im Bereich 9 –30 eV [85]. Der Photoionisationswirkungsquerschnitt bei 10,49 eV liegt bei 22 Mb und steigt bis zum Maximum bei 16 eV deutlich an.

### 3.1.2.2.3 Fragmentation

Bei der Ionisation von Molekülen durch Photonen mit einer Photonenenergie größer dem Ionisationspotential wird auf das Molekül eine Überschussenergie übertragen ( $\Delta E = E_{\text{Ph}} - \text{IP}$ ). Dies kann zu Fragmentation des ionisierten Moleküls führen.

Die elektrische Ladung behält dabei im allgemeinen das Fragment mit dem geringeren Ionisationspotential [86]. Im Fall von Kohlenwasserstoffverbindungen gleichen Typs verringert sich das Ionisationspotential mit steigender Kohlenstoffanzahl. Daraus folgt, dass im allgemeinen die elektrische Ladung bei der Fragmentation von Kohlenwasserstoffmolekülen beim größeren Fragment bleibt.

Beispielhaft ist in Abbildung 7 das energieabhängige Fragmentationsspektrum von Toluol gezeigt [86]. Toluol hat ein Ionisationspotential von 8,83 eV (140,4 nm = 1404 Å; 1 nm = 10 Å).

Unterhalb einer Photonenenergie von 11,8 eV (1051 Å) tritt keine Fragmentation auf. Es wird nur das nicht fragmentierte  $\text{C}_7\text{H}_8^+$  Mutterion detektiert. Oberhalb von ca. 11,8 eV ( $\Delta E = 2,9$  eV) wird ein H-Atom abgespalten und es entsteht  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ . Wird die Photonenenergie weiter erhöht, so beginnt ab 14,4 eV (861 Å;  $\Delta E = 5,6$  eV) zusätzlich eine Abspaltung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  wird als Fragment nachgewiesen.

Bei weiterer Erhöhung der Photonenenergie entstehen weitere Fragmente ( $\text{C}_7\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4^+$  usw.) [86].

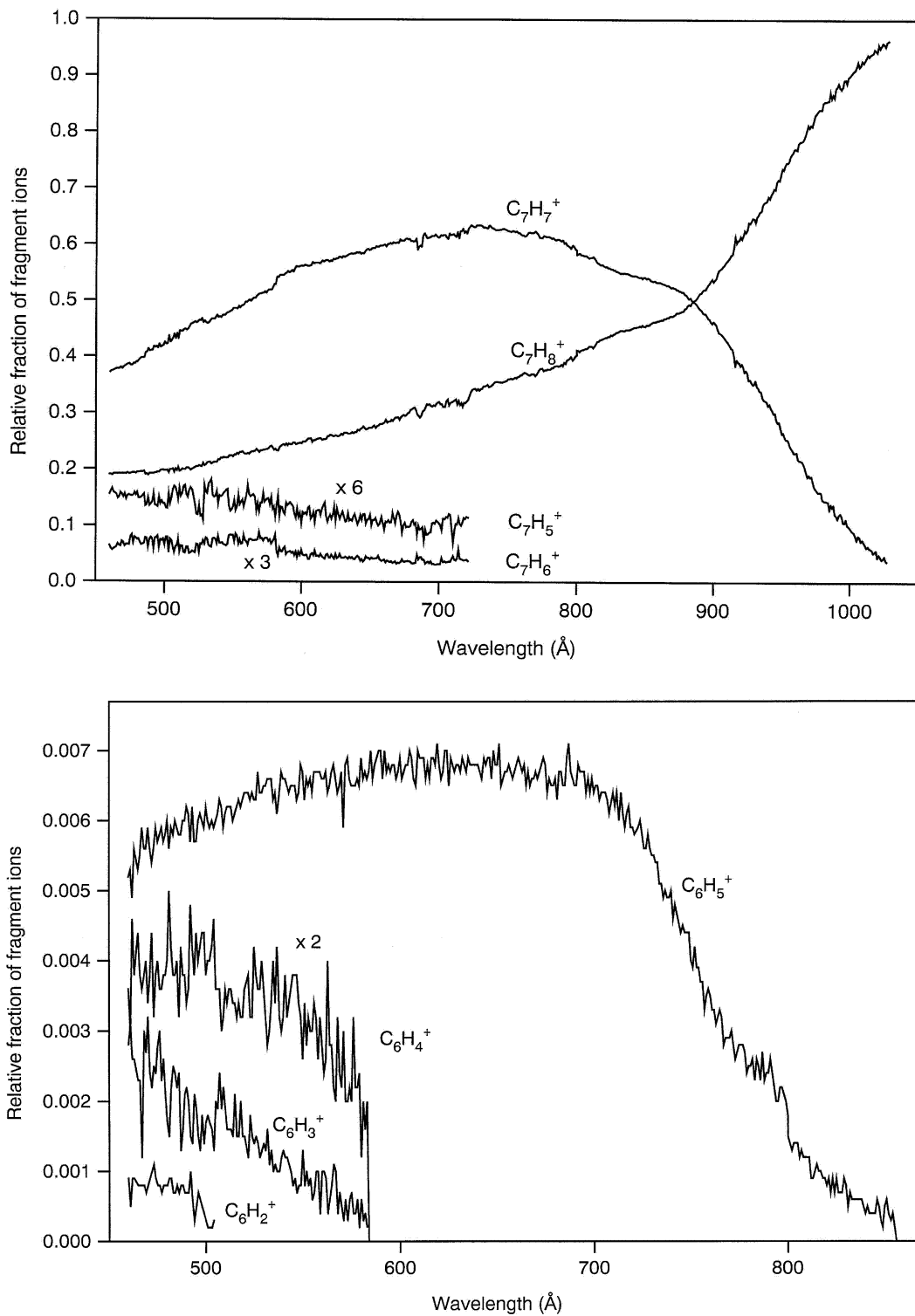


Abbildung 7: Fragmentationsspektrum von Toluol [86]. Bei Wellenlängen oberhalb von 100 nm (1000 Å) tritt keine Fragmentation auf (100 %  $C_7H_8^+$ ). Unterhalb von 100 nm (1000 Å) tritt zunächst eine Wasserstoffabspaltung auf ( $C_7H_7^+$ ). Unterhalb von 80 nm (800 Å) kann die Abspaltung der  $CH_3$ -Gruppe (Fragment  $C_6H_5^+$ ) beobachtet werden (10 Å = 1 nm).

### 3.1.2.2.4 Photoabsorption und Photoionisation bei 10,49 eV

Der in dieser Arbeit zur Einphotonen-Ionisation verwendete Laser stellt Photonen mit einer Energie von 10,49 eV ( $\lambda=118,2$  nm) zur Verfügung. Um quantitative Aussagen machen zu können, sind damit die Ionisationswirkungsquerschnitte für die Zielmoleküle bei 10,49 eV von Interesse.

Für Benzol ergeben sich z.B. aus der Literatur die Werte  $\sigma_a = 54$  Mb,  $\sigma_i = 22,0$  Mb und  $\gamma = 0,41$ . Wie in 3.1.2.2.3 gezeigt, spielt Fragmentation bei dieser Photonenenergie keine Rolle. Dies gilt auch für größere Moleküle, wie z.B. den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [87].

Eine Übersicht über die Photoabsorptions- und Photoionisationswirkungsquerschnitte bei 10,49 eV zeigt Tabelle 1. Zusätzlich ist die Molekülmasse, die Überschussenergie  $\Delta E$  und die Ionenausbeute  $\gamma$  aufgeführt. Literaturangaben in Oszillatorstärke wurden nach Formel (5) in Wirkungsquerschnitte umgerechnet. Die Angaben für eigene Messungen  $\sigma_{i(\text{Mess})}$  wurden aus dem Vergleich mit dem bekannten Ionisationswirkungsquerschnitt von Benzol errechnet.

Tabelle 1: Absorptions-, Ionisationswirkungsquerschnitte und Ionenausbeutefaktoren ausgewählter Verbindungen bei 10,49 eV.  $\Delta E$  beschreibt die Energiedifferenz der eingestrahlten Photonen zum Ionisationspotential. Es sind sowohl eigene Messungen  $\sigma_{i(\text{Mess})}$  als auch Literaturwerte angegeben.

Molekül	Mass e (m/z)	$\Delta E$ (eV)	$\sigma_i$ (Mess) (Mb)	$\sigma_i$ (Lit) (Mb)	$\sigma_a$ (Lit) (Mb)	$\gamma$ (Lit)	Literatur
Ammoniak	17	0,47	1,8	1,8-4,0	14,8-18,3	0,15-0,17	[88-92]
NO	30	1,23	1,9	2,1	2,4	0,88	[92-94]
NO <sub>2</sub>	46	0,90	0,18	0,14	12	0,012	[95]
H <sub>2</sub> S	34	0,30		5,0			[96]
Dimethylether	46	0,48		8-10	33	0,25-0,30	[97]
Ethanol	46	0,01		0,10	33-34		[98, 99]
Propadien	40	0,80		19			[100]
Propin	40	0,12		24-26	58	0,41-0,43	[101-103]
Propen	42	0,76		10-11	34-40	0,28-0,30	[99, 101]
Propanol	60	0,27		5	50	0,10	[99]
Ethyl-methyl-ether	60	0,77		10	50	0,20	[99]

Tabelle 1: Absorptions-, Ionisationswirkungsquerschnitte und Ionenausbeutefaktoren ausgewählter Verbindungen bei 10,49 eV.  $\Delta E$  beschreibt die Energiedifferenz der eingestrahlenen Photonen zum Ionisationspotential. Es sind sowohl eigene Messungen  $\sigma_{i(\text{Mess})}$  als auch Literaturwerte angegeben.

Molekül	Mass e (m/z)	$\Delta E$ (eV)	$\sigma_{i(\text{Mess})}$ (Mb)	$\sigma_{i(\text{Lit})}$ (Mb)	$\sigma_{a(\text{Lit})}$ (Mb)	$\gamma_{(\text{Lit})}$	Literatur
1,3-Butadien	54	1,42		18			[100]
Buten	56	0,92		10	48	0,21	[99, 104]
2,3-Dimethyl-2-buten	84	2,19		10	48	0,21	[99]
Butin	54	0,31		33	66	0,50	[102]
Pentan	72	0,12			64		[105, 106]
Hexan	86	0,31			76		[105, 106]
Hexen	84	1,05		15	79	0,19	[99]
Zyklohexan	84	0,61		16	89	0,18	[99]
Methylzyklohexan	98	0,64		15			[100]
Heptan	100	0,59			90		[105, 106]
Oktan	114	0,69			100		[105, 106]
Dekan	142	0,84	5				
Pyrrol	67	2,28	12				
Furan	68	1,58			38		[107]
Benzol	78	1,25		22	54	0,41	[81, 108-110]
Pyridin	79	1,23	17	19	43	0,43	[111]
Toluol	92	1,66	20		61		[86]
Anilin	93	2,77	18				
Benzonitril	103	0,78	21				
Xylol	106	1,99	17				
Clorbenzol	112	1,46	33				
Nitrobenzol	123	0,62			52		[112]
Naphthalin	128	2,37	21			0,47	[110]
Quinolin	129	2,19	19				
Anthracen	178	3,09				0,34	[110]
Phenanthren	178	2,74				0,37	[110]

Aus den vorliegenden Daten wurden folgende Annahmen für die Auswertung der Massenspektren bei Einphotonen-Ionisation vorgenommen.

### Anorganische Verbindungen

Für die untersuchten anorganischen Verbindungen lassen sich keine generellen Aussagen machen. Der Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt von NO ist z.B. sehr gering (2,4 Mb), aber die Ionenausbeute mit 88 % extrem hoch. Dies führt im Vergleich zum NO<sub>2</sub> zu einem relativ großen Ionisationseffizienzwirkungsquerschnitt.

NO<sub>2</sub> zeigt einen Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt von 12 Mb (Faktor 5 zu NO), aber die absorbierten Photonen führen nahezu ausschließlich zur Dissoziation des Moleküls. Daraus ergibt sich ein Ionisationseffizienzwirkungsquerschnitt von 0,14 Mb (Faktor 1/15 zu NO). Zusätzlich tritt bei NO<sub>2</sub> Fragmentation zu NO<sup>+</sup> im Verhältnis 1:3 zum Mutterion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> auf.

Für Ammoniak weisen die Literaturwerte relativ große Abweichungen auf. Die Werte liegen zwischen 1,8 – 4,0 Mb. Die eigenen Messungen lagen mit 1,8 Mb im unteren Bereich der Literaturangaben.

### Kohlenwasserstoff-Verbindungen

#### **Alkane:**

Alle Alkane kleiner dem Pentan können bei 10,49 eV wegen ihres relativ hohen Ionisationspotentials nicht ionisiert werden. Für größere Alkane konnten keine Literaturwerte für die Ionisationseffizienzwirkungsquerschnitte gefunden werden. Der Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt nimmt von 64 Mb für das Pentan stetig mit steigender Molekülmasse zu (100 Mb für Oktan). Bei eigenen Messungen wurde der Ionisationseffizienzwirkungsquerschnitt für n-Dekan zu 5 Mb bestimmt.

#### **Alkene:**

Alkene können ab dem Propen nachgewiesen werden. Die Ionisationseffizienzwirkungsquerschnitte der Alkene mit einer Doppelbindung lagen dabei in einem Bereich von 10-15 Mb. Für Alkene mit zwei Doppelbindungen erhöht sich der Ionisationseffizienzwirkungsquerschnitt um einen Faktor 1,8 (Propadien/Propen).



### Alkine:

Bei den Alkinen ist nur das Ethin (Acetylen) mit 10,49 eV Photonen nicht nachweisbar. Für die Verbindungen Propin und Butin werden die relativ hohen Ionisationswirkungsquerschnitte von 25 Mb bzw. 33 Mb angegeben. Insbesondere der hohe Ionisationswirkungsquerschnitt für Propin überrascht, da die Überschussenergie  $\Delta E$  nur 0,12 eV beträgt.

### Aromatische Verbindungen:

Die Ionisationswirkungsquerschnitte der aromatischen Verbindungen liegen im Bereich von 17 – 22 Mb. Auch die substituierten Aromaten Pyridin, Anilin und Benzonitril zeigen Ionisationswirkungsquerschnitte in diesem Bereich.

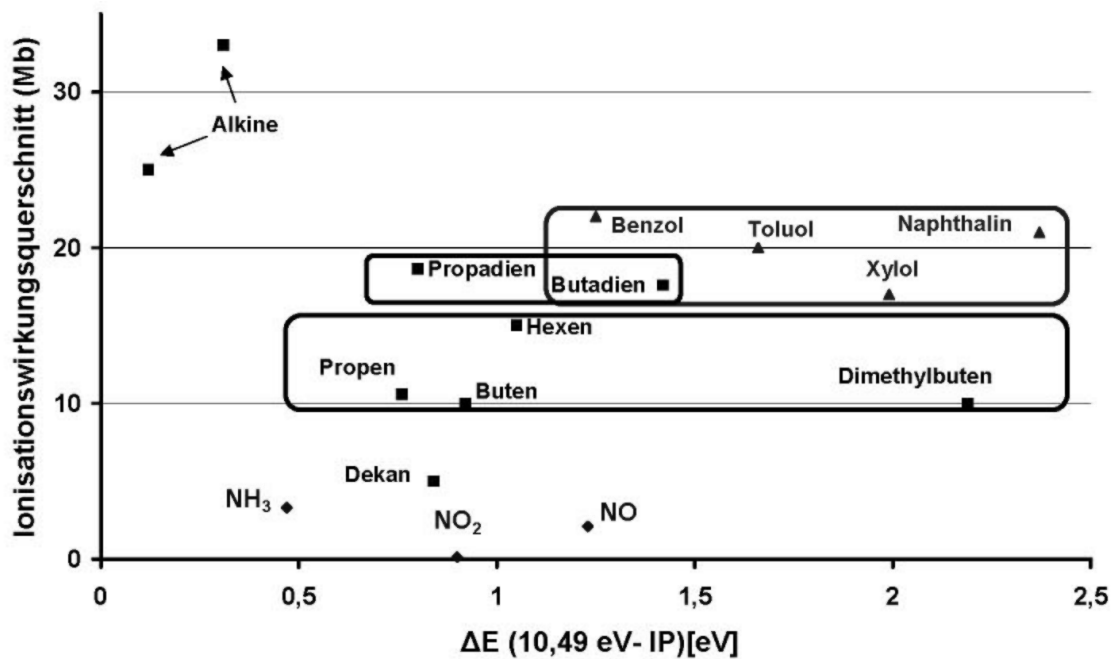


Abbildung 8: Ionisationswirkungsquerschnitte verschiedener Verbindungen bei 10,49 eV. Zu erkennen ist die Gruppierung der verschiedenen Substanzgruppen. Die Querschnitte steigen mit der Anzahl der ungesättigten Bindungen an

Insgesamt steigen die Ionisationswirkungsquerschnitte bei aliphatischen Verbindungen mit der Anzahl der ungesättigten Bindungen (Alkane < Alkene < Alkine). Die Ionisationswirkungsquerschnitte der aromatischen Verbindungen liegen dabei im

Bereich zwischen den Alkenen und den Alkinen. Abbildung 8 zeigt die Ionisationswirkungsquerschnitte einiger Verbindungen in Abhängigkeit von der Überschussenergie  $\Delta E$ . Insgesamt liegen die Werte für alle organischen Verbindungen mit Ausnahme des Ethanol in einem Bereich zwischen 5 und 33 Mb. Der sehr niedrige Wert des Ethanol ist mit dem Ionisationspotential von 10,48 eV zu erklären. Die Überschussenergie beträgt daher nur 0,01 eV, was zu einer sehr geringen Ionenausbeute führt.

Für die quantitative Auswertung der Massenspektren wurden die einzelnen Messwerte mit einem Ausgleichsfaktor belegt, der das Verhältnis des Ionisationswirkungsquerschnitts von Benzol (22 Mb) zum Ionisationswirkungsquerschnitt der Molekülgruppen beschreibt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Faktoren für die quantitative Auswertung der Massenspektren bei SPI

<b>Verbindung/ Verbindungsclass</b>	<b>Ausgleichsfaktor f <math>\sigma_{i(\text{Benzol})} / \sigma_i</math></b>
<b>Benzol</b>	<b>1,0 (Reverenz)</b>
<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>12,2</b>
<b>NO</b>	<b>11,4</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>125</b>
<b>Alkane</b>	<b>~ 4</b>
<b>Alkene</b>	<b>~ 2</b>
<b>Alkine</b>	<b>~ 0,7</b>
<b>Aromaten</b>	<b>~ 1,0</b>
<b>Sonstige</b>	<b>~ 1,0</b>

Insgesamt sind die wichtigsten Eigenschaften der Einphotonen-Ionisation wie folgt:

- mittlere Selektivität über das Ionisationspotential der Zielmoleküle
- geringe bis keine Fragmentation bei 10,49 eV
- Quantifizierung durch bekannte Wirkungsquerschnitte und Vergleich mit Benzolstandard für viele Verbindungen möglich.

### 3.1.2.3 Resonante-Mehrphotonen-Ionisation (REMPI)

Bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (engl. **resonance enhanced multiphoton ionization**, REMPI) werden Atome oder Moleküle durch Absorption mehrerer Lichtquanten ionisiert [23, 113, 114]. Dabei ist die Energie des einzelnen Photons kleiner als das Ionisierungspotential des Atoms oder Moleküls. Um eine Ionisation zu erreichen, muss das Atom oder Molekül mehr als ein Photon absorbieren.

Multiphotonenionisationsprozesse lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. Ist die Photonenenergie in Resonanz mit einem angeregten Molekül- oder Atomzustand, so spricht man von resonanzverstärkter Multiphotonenionisation (REMPI), anderenfalls von nicht resonanter Multiphotonenionisation (MPI).

Weiterhin können Multiphotonenionisationsprozesse nach der Anzahl der beteiligten Photonen in Zwei-, Drei- oder Mehrphotonenionisation, sowie nach der Anzahl der beteiligten "Farben" (d.h. der unterschiedlichen Laserwellenlängen) in Ein-, Zwei-, Dreifarben-Multiphotonenionisation usw. unterschieden werden. Die Theorie der Multiphotonenionisationsprozesse ist ausführlich in vielen Schriften dargelegt [115, 116].

Für Anwendungen der REMPI-Technik als Ionenquelle für die analytische organische Massenspektrometrie werden überwiegend resonanzverstärkte Zweiphotonenionisationsprozesse eingesetzt. Es ist vorteilhaft, wenn ein Einfarben-REMPI-Ionisationsschema, d.h. ein REMPI-Prozeß unter Verwendung nur einer Laserwellenlänge, eingesetzt werden kann.

Die Moleküle werden in der Ionenquelle des Massenspektrometers mit intensiven Laserlicht-Pulsen (typischer Wert:  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$  bei 10 ns Pulsdauer) bestrahlt. Eine effiziente und weiche Einfarben-Zweiphotonenionisation kann erfolgen, wenn:

- die Laserwellenlänge in Resonanz mit der Anregungsenergie eines UV-spektroskopischen Übergangs des Zielmoleküls ist. Die Resonanzverstärkung erhöht die Ionisationseffizienz um viele Größenordnungen und ist der Grund für die hohe optische Selektivität des Verfahrens.

- die Summe der Energien zweier Photonen größer als das Ionisationspotential ist, d.h. eine Zweiphotonenionisation energetisch möglich ist, und
- die Lebensdauer der angeregten Zustände nicht wesentlich kürzer als die typischerweise 10 ns lange Laserpulsdauer ist.

Das prinzipielle Termschema eines 1+1-REMPI-Prozesses ist zur besseren Übersicht in Abbildung 9 dargestellt.

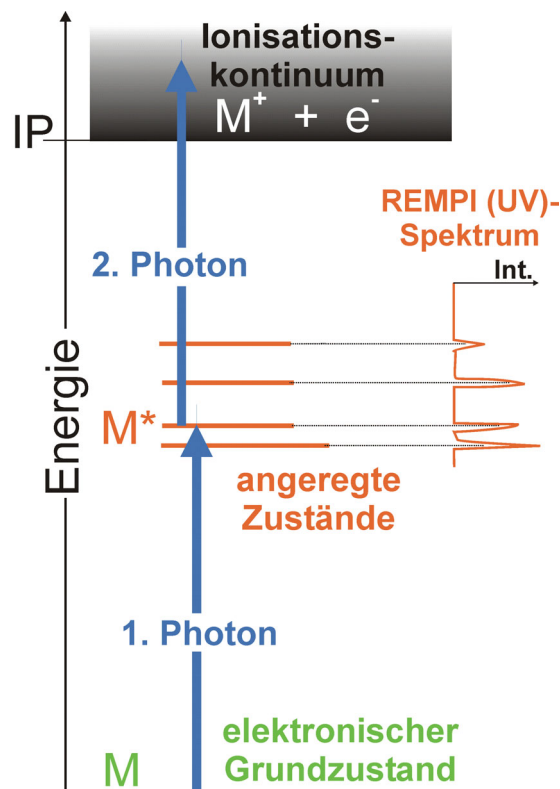


Abbildung 9: Prinzipielles Schema eines 1+1-REMPI-Prozesses. Das erste Photon hebt das Molekül auf einen resonanten Zwischenzustand  $M^*$ . Durch Absorption eines weiteren Photons derselben Energie wird das Molekül ionisiert.

Da Ionisationspotentiale und UV-Übergänge für verschiedene Moleküle unterschiedlich sind, können bei einer bestimmten Laserwellenlänge jeweils nur einige bestimmte Verbindungen ionisiert werden. Diese wellenlängenabhängige Selektivität ermöglicht den Nachweis von gesuchten Spurenverbindungen aus sehr komplex zusammengesetzten Proben. Weiterhin wird für viele Verbindungsklassen eine im

Vergleich zur üblichen Elektronenstoßionisation deutlich bessere Empfindlichkeit erreicht.

Das Ausmaß der durch den REMPI-Prozeß vermittelten UV-spektroskopischen Selektivität hängt von der Temperatur der Analytmoleküle und damit von der Art der verwendeten Einlasstechnik ab. Mit stark gekühlten Probenmolekülen, wie sie bei der Verwendung von sog. Überschallmolekularstrahl- oder Jet-Einlasssystemen erhalten werden, wird eine sehr hohe Selektivität erreicht [117, 118].

Ohne Kühlung der Probenmoleküle ist die Selektivität etwas geringer, beispielsweise kann eine Diskriminierung unterschiedlicher Substanzen und Substanzklassen realisiert werden [119]. Die Ursache der Temperaturabhängigkeit der Selektivität liegt in der Verbreiterung der UV-Absorptionsbanden der Moleküle bei erhöhten Temperaturen begründet.

Wird das Probengas über eine Kapillare effusiv in die Laserionenquelle geleitet, so weisen die Moleküle im Molekularstrahl die Temperatur des Einlasssystems auf. UV-spektroskopische Übergänge organischer Moleküle in der Gasphase sind bei Raum- oder höherer Temperatur durch Anregungen interner Freiheitsgrade (Rotation, Schwingungen) stark energieverbreitert. Dies kann bei Multikomponenten-Gemischen zu spektralen Überlagerungen führen. Trotzdem ist mit einem effusiven Einlass bereits eine recht hohe optische Selektivität erreichbar, die häufig eine Ionisation ähnlicher Verbindungen mit einer Laserwellenlänge erlaubt (substanzklassenselektive Ionisation).

Die Nachweisempfindlichkeit und auch die Fragmentation beim REMPI-Prozess kann durch Variation des Laserstrahlfokussierung verändert werden. Starke Fokussierung kann dabei zu extremer Fragmentation der Moleküle führen. Durch einen geschickten Aufbau der optischen Komponenten kann aber eine fragmentfreie Ionisation bei sehr niedrigen Nachweisgrenzen erfolgen.

Zusammenfassend können die Eigenschaften der REMPI-Methode wie folgt dargestellt werden:

- hohe Selektivität über UV-spektroskopischen Zwischenschritt
- Auswahl von Substanzgruppen oder Einzelsubstanzen durch geeignete Laserwellenlänge
- sehr niedrige Nachweisgrenzen durch Resonanzverstärkung im Zwischenzustand
- fragmentationsfreie Ionisation durch geschickten optischen Aufbau bei gleichzeitig niedriger Nachweisgrenze möglich

#### 3.1.2.4 Protonentransfer-Reaktion

Auf chemischer Ionisation (CI) beruhende Ionisationsmethoden basieren auf Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR) zwischen Primärionen und Analytmolekülen unter Ladungs- oder Protonenaustausch. Für eine weiche Ionisation einer großen Anzahl flüchtiger organischer Stoffe ist die Protonentransfer-Reaktion (PTR) mit dem Primärion  $\text{H}_3\text{O}^+$  besonders gut geeignet. Die meisten organischen Verbindungen weisen eine höhere Protonenaffinität als Wasser (691 kJ/mol) auf und werden bei nahezu jeder Kollision mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  protoniert, während die Mengenbestandteile von Luft wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und Ar nicht ionisiert werden.

Für den gezielten Nachweis von Stickstoffverbindungen ist als Primärion  $\text{NH}_4^+$  (853,6 kJ/mol) besonders geeignet, da Stickstoffverbindungen sehr hohe Protonenaffinitäten aufweisen und gleichzeitig die meisten Kohlenwasserstoffverbindungen ausgeblendet bleiben. Durch die Ausblendung der reinen Kohlenwasserstoff Verbindungen (Protonenaffinität von Benzol 750 kJ/mol) kann eine bessere Nachweisempfindlichkeit für die stickstoffhaltigen Verbindungen erreicht werden.

Bei der Protonen-Transfer-Reaktion treten je nach Primärionenauswahl die Reaktion (27) für  $\text{H}_3\text{O}^+$  als Protonendonator und Protonenaffinitäten der Reaktanten größer 690 kJ/mol Reaktionen bzw. Reaktion (28) für den Protonendonator  $\text{NH}_4^+$  auf. Reaktion (28) erfolgt nur bei Protonenaffinitäten der Reaktanten größer 853,6 kJ/mol.



Für eine genauere Beschreibung der Protonentransfer-Reaktion wird auf die Literatur verwiesen [120-122].

Zusammenfassend sind die wichtigsten Eigenschaften der Protonentransfer-Reaktion:

- mittlere Selektivität durch Protonenaffinität der Moleküle
- gesteigerte Selektivität (vor allem bei Stickstoffverbindungen) durch Verwendung von  $\text{NH}_4^+$  als Protonendonator
- geringe Fragmentation durch chemische Ionisierung

### 3.1.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Das FTIR-Messverfahren erlaubt die Messung der Konzentrationen von infrarot (IR) aktiven Gasen. Dazu wird eine Gasprobe mit Hilfe eines Probenahmesystems in den Analysator gepumpt. Im Analysator wird ein Lichtstrahl, der alle Wellenlängen im mittleren IR-Bereich enthält ( $900\text{-}4200 \text{ cm}^{-1}$ ), an einem halbdurchlässigen Strahlteiler aufgeteilt. Die beiden Teilstrahlen legen im Interferometer verschiedene Wegstrecken zurück und werden dann wieder auf den Strahlteiler zurückreflektiert, wo sie interferieren.

Durch stetige Veränderung des Weglängenunterschieds treten abwechselnd konstruktive und destruktive Interferenzen auf, die mit einem thermoelektrisch gekühlten MCT-Detektor registriert werden (MCT, Mercury-Cadmium-Tellurite). Das resultierende Interferogramm enthält alle Informationen sämtlicher Wellenlängen der jeweiligen Gasprobe.

Mit Hilfe der Fourier-Transformation gelingt es anschließend, aus dem Interferogramm die Anteile der Einzelwellen zu berechnen. Man erhält ein Transmissionsspektrum, das nach Berücksichtigung eines zuvor aufgenommenen Nullspektrums, das IR-Spektrum

einer Probe ergibt, in dem die Absorption bei jeder Wellenlänge angezeigt ist. In jeder Sekunde werden 10 Interferogramme aufgenommen. Üblicherweise werden die einzelnen Interferogramme zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses über einen Zeitraum von 5 oder 20 s gemittelt.

Für die Auswertung jedes Spektrums muss für alle zu analysierenden Einzelkomponenten ein IR-Spektrum hinterlegt werden, das zur Kalibration verwendet wird. Aus dem Vergleich des gemessenen Spektrums mit den jeweiligen Kalibrationsspektren erhält man eine sowohl qualitative als auch quantitative Aussage über die zuvor festgelegten Komponenten.



## 3.2 Messgeräte für on-line-Messungen an Verbrennungsanlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von verschiedenen Messgeräten teilweise simultan für on-line-Messungen an Verbrennungsanlagen eingesetzt. Die verwendeten Messgeräte wurden zum Teil im Rahmen von Dissertationen konstruiert oder sind kommerziell erhältlich. Daher werden die Messgeräte nur kurz beschrieben und für Detailinformationen auf die jeweilige Literatur verwiesen.

### 3.2.1 Kompaktes Flugzeitmassenspektrometer mit Einphotonen-Ionisation

Bei dem kompakten Flugzeitmassenspektrometer handelt es sich um einen Prototyp mit äußerst kleinen Abmessungen. Das Flugzeitmassenspektrometer ist komplett in einem 19“ Gehäuse untergebracht und kann sowohl im linear als auch im Reflektron-Modus betrieben werden. Die Massenauflösung wurde für den linearen Modus zu  $R_{50\%} = 146$  und  $R_{50\%} = 395$  im Reflektron-Modus bestimmt [123].  $R_{50\%} = 395$  bedeutet dabei, dass zwei Signale bei den aufeinanderfolgenden Massen 394 und 395 sich bei 50 % der Signalhöhe schneiden und damit gerade noch voneinander getrennt identifiziert werden können.

Als Ionisationsquelle stand sowohl die vierte harmonische Frequenz eines Nd:YAG Laser bei 266 nm zur REMPI-Ionisation als auch eine Einphotonenquelle für SPI zur Verfügung. Die Photonen zur Einphotonenionisation werden dabei durch Frequenzverdreifung der dritten harmonischen Frequenz eines Nd:YAG-Laser (355 nm) in einer Gaszelle erzeugt [124-126]. Durch den ultrakompakten Aufbau ist in dem Messgerät ein relativ kleiner und daher leistungsschwacher Nd:YAG-Laser implementiert (7 mJ/Puls bei 355 nm). Dies führte dazu, dass eine relativ niedrige Nachweisgrenze für die SPI-Messungen (ca. 1 ppm für Benzol in komplexer Matrix bei 1 s Mittelung) nur im linear Modus erreicht werden konnte. Die Messdatenaufzeichnung erfolgte mit einer Transientenrekorderkarte mit einer Auflösung von 8 Bit (256 Punkte). Die Zeitauflösung des Messgeräts ist durch die Taktfrequenz des Lasers auf maximal 0,1 s (10 Hz) begrenzt. Eine detaillierte Beschreibung des Messgeräts ist in den Arbeiten von F. Mühlberger dargestellt [123, 127].

### **3.2.2 Kompaktes Flugzeitmassenspektrometer mit verstärkter Laserleistung zur Einphotonen-Ionisation**

Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wurde das in 3.2.1 beschriebene Messgerät extern mit einem Nd:YAG-Laser mit deutlich erhöhter Leistung ausgestattet (ca. 35 mJ/Puls bei 355 nm). Durch die deutlich höhere Energie der Grundfrequenz für die Frequenzverdreifachung (Faktor 5) ergibt sich, bei kubischer Abhängigkeit der Energie der entstehenden 118 nm Strahlung, ein theoretischer Faktor von 125. Durch diese Modifikation konnten deutlich niedrigere Nachweisgrenzen auch im Reflektron-Modus erreicht werden (85 ppb für Benzol in komplexer Matrix bei 1 s Mittelung). Alle anderen Daten entsprechen dem in 3.2.1 beschriebenen Messgerät.

### **3.2.3 Prototyp I: Flugzeitmassenspektrometer mit abstimmbaren OPO-Laser zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation**

Das Kernstück des Prototyp I-Messgerätes besteht aus einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer mit einer freien Driftstrecke von 801 mm. Die Ionenquelle ist nach Wiley und McLaren zweistufig aufgebaut [78]. Das Flugzeitmassenspektrometer wurde von der Firma Stefan Kaesdorf (München, Deutschland) gebaut.

Der Laser für die Ionisierung über den REMPI-Prozess ist ein Prototyp der Firma GWU-Lasertechnik (Erfstadt, Deutschland). Es handelt sich um einen abstimmbaren OPO-Laser (OPO = optischer parametrischer Oszillator) mit anschließender Frequenzverdopplung. Das Lasersystem stellt Laserlicht in einem Wellenlängenbereich von 220 –350 nm mit Pulsenergien zwischen 0,1 und 2 mJ zur Verfügung. Das System ist als Breitband-OPO aufgebaut und erreicht Linienbreiten von ca.  $5 - 7 \text{ cm}^{-1}$ . Das gesamte Lasersystem befindet sich in einem kompakten, temperaturstabilisierten und gegen Staub abgeschotteten Gehäuse. Dieser Aufbau ermöglicht den Feldeinsatz des Gerätes in Umgebungen mit hohem Staubanteil und hohen Temperaturen.

Die Datenaufnahme erfolgte wie bei dem ultrakompakten Messgerät über eine Transientenrekorderkarte. Die Zeitauflösung beträgt ebenfalls maximal 0,1 s (10 Hz). Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Messgeräts ist in [128] nachzulesen.

### **3.2.4 Prototyp II: Flugzeitmassenspektrometer mit kombinierter Elektronenstoß-, Einphotonen- und resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation**

Das Flugzeitmassenspektrometer des Prototyp II-Messgeräts ist von identischer Bauart wie das im Prototyp I eingebaute System. Unterschiede ergeben sich bei den Ionisationssystemen.

In das Gerät ist eine Elektronenkanone zur Elektronenstoßionisation in der Ionenquelle implementiert. Weiterhin besitzt das Gerät neben einem OPO-Laser (baugleich Prototyp I) für die REMPI-Methode eine Frequenzverdreifungszelle für die Einphotonenionisation bei 118,2 nm.

Das Gerät ist mit einem in Vergleich zu Prototyp I deutlich leistungstärkeren Lasersystem ausgestattet. Ein Teil (18 %) der dritten harmonischen Frequenz (355 nm) des Pumplasers wird dabei für die Erzeugung der 118,2 nm Strahlung ausgekoppelt. Der restliche Anteil wird in den OPO-Laser geleitet.

Durch den Einsatz von softwaregesteuerten Strahlblockern kann abwechselnd Laserlicht aus dem OPO-System (REMPI) in die Ionenquelle eingelassen bzw. die Gaszelle für die 118,2 nm Strahlung (SPI) gepumpt werden. Somit können in kurzen Abständen (z. B. 0,5 s) nahezu gleichzeitig REMPI- und SPI-Messungen durchgeführt werden. Während der Zeitphase zwischen der Aufnahme zweier Massenspektren (bei 10 Hz Laserfrequenz und max. Flugzeit von 50  $\mu$ s ergibt sich eine „Ruhephase“ von 99,95 ms) kann zusätzlich die Elektronenstoßionisation parallel betrieben werden. Die Massenspektren bei der SPI- und REMPI-Methode werden dabei mit einer Transientenrekorderkarte aufgenommen. Die Aufnahme der mit 20 kHz getakteten Elektronenstoß-Massenspektren erfolgt mit einer sog. Zählkarte, bei der die Ankunftszeiten am Detektor in Kanäle eingeteilt werden, die nur registrieren ob ein Ereignis in dem gewählten Zeitintervall auftritt oder nicht (1 oder 0). Durch eine komplexe elektronische Steuerung können die drei Ionisationsformen quasi gleichzeitig betrieben werden. Eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Steuerung sowie des Aufbaus des gesamten Messgerätes ist in der Dissertation von F. Mühlberger [129] zu finden.

### 3.2.5 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer der Firma Ionicon

Das Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer ist ein kommerziell erhältliches Messgerät der Firma Ionicon (Innsbruck, Österreich). Das zu Grunde liegende Messprinzip ist in Kapitel 3.1.2.4 beschrieben. Prinzipiell ist das Gerät aus drei Teilen aufgebaut:

- Ionenquelle zur Erzeugung der Protonendonatoren
- Driftzelle, in der die chemische Ionisierung der Analytioneen stattfindet
- Quadrupol-Massenspektrometer zum masseaufgelösten Nachweis der Verbindungen

Das Gerät kann sowohl mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  als auch mit  $\text{NH}_4^+$  als Protonendonator betrieben werden. Das Einlasssystem des PTR-MS wurde im Rahmen einer Dissertation für die Hochtemperaturprobenahme modifiziert [128]. Die Zeitauflösung des Messgeräts beträgt bei Aufnahme ganzer Massenspektren typischerweise 10-20 s. Für eine genaue Beschreibung des Messgeräts wird auf Lindinger verwiesen [121, 122].

### 3.2.6 FTIR-Spektrometer der Firma Ansyco GmbH

Weiterhin wurde ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (Ansyco GmbH, Karlsruhe, Deutschland) für on-line-Messungen, von mit der Massenspektrometrie nicht zugänglichen Verbindungen, eingesetzt. Das Interferometer GASMET DX-4000 besitzt eine maximale Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  in einem Wellenlängenbereich von  $900 - 4250\text{ cm}^{-1}$ . Das System verfügt über eine automatische Quantifizierung der Komponenten durch in der Software hinterlegte Referenzspektren der Einzelsubstanzen. Die einzelnen Komponenten werden dann durch Vergleich der Messspektren mit den Referenzspektren errechnet.

Das Messgerät wurde zusammen mit dem Probenahmesystem SYCOC-P-HOT eingesetzt. Das Gesamtsystem wird während der Messungen auf eine Temperatur von  $180\text{ °C}$  gehalten. Weitere Informationen über das Messgerät können unter [130] abgerufen werden.

### 3.2.7 Elektrochemische Sensoren der Testo AG

Für die Sauerstoff-Messungen wurde das kommerziell erhältliche Messgerät Testo 300 M verwendet. Der elektrochemische Sensor hat eine Zeitauflösung von 60 s. Für die Messungen an der Hausmüllverbrennungsanlage I wurde das Messgerät TESTO 350 XL eingesetzt. Dieses Messgerät ist zusätzlich mit einem NO-Sensor ausgerüstet. Beschreibungen der Messgeräte können unter [131] abgerufen werden.

### 3.3 Probenahme

Die Probenahme ist bei on-line-Messungen in komplexen Rauchgasen der erste Schritt im gesamten Messverfahren. Ohne eine adäquate Probenahme ist eine zeitaufgelöste Messung von Spurenstoffen aus komplexen Rauchgasen nicht möglich.

Im Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage treten eine Vielzahl hochsiedender und aggressiver Verbindungen auf. Weiterhin sind die Gase sehr feucht und weisen einen extrem hohen Partikelanteil auf. Es muss gewährleistet sein, dass Substanzen in der Probenahmeapparatur weder adsorbiert oder abgebaut werden, noch dass sie reaktiv neu gebildet werden können.

Das Probenahmegas sollte möglichst schnell in den Analysator gelangen und gleichzeitig nicht mit reaktiven Oberflächen in Berührung kommen. Die gesamte Probenahmestrecke sollte weiterhin beheizt sein, um Kondensation der Verbindungen zu vermeiden. Weiterhin muss eine Partikelabscheidung in die Probenahme integriert werden, um ein Verstopfen der Einlaßkapillare des Massenspektrometers zu vermeiden. Dieser Partikelfilter muss ebenfalls aus einer inerten Oberfläche bestehen.

Die bei den Messungen im Rauchgas von Verbrennungsanlagen eingesetzte Probenahmestrecke ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Hochtemperatursonde ragt ca. 1 bis 2 m in den Feuerraum und dient als Stützrohr für das innen liegende Quarzrohr.

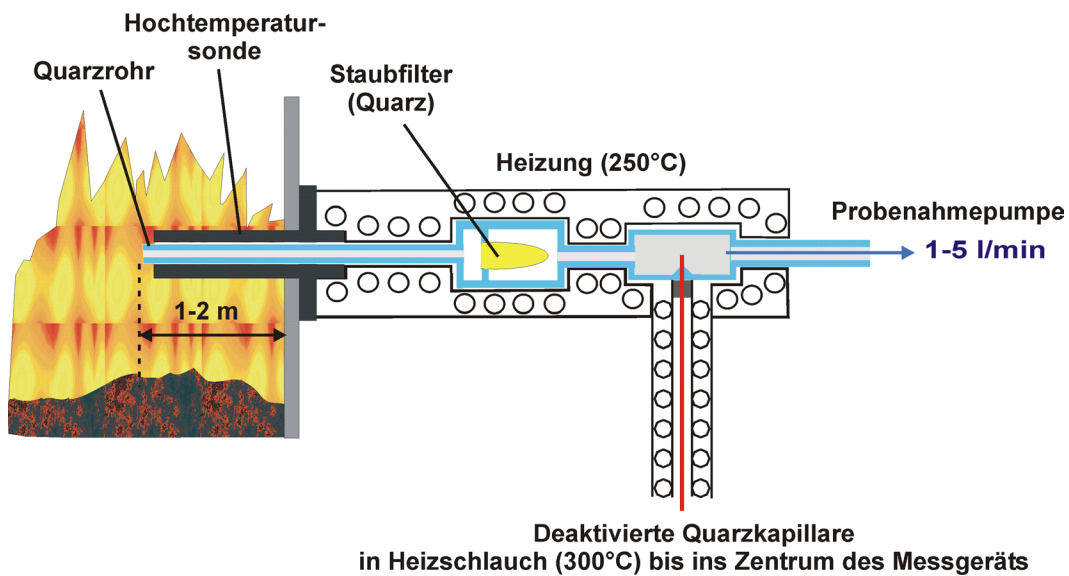


Abbildung 10: Aufbau der Probenahme: Mit der Probenahmepumpe wird das Rauchgas mit einem Fluss von 1-5 l/min direkt aus der Flamme durch den Quarzfilter abgesaugt. Die Hochtemperatursonde dient zur Stützung des in die Flamme ragenden Quarzrohrs. Durch eine deaktivierte Quarzkapillare wird ein Teilstrom des Gases in das Messgerät abgesaugt. Die gesamte Probenahme besteht aus inerten Oberflächen und ist durchgehend beheizt

Die Probenahmepumpe saugt das Rauchgas mit einem Fluss von 1 – 5 l/min direkt aus der Flamme. Zur Partikelabscheidung ist ein Quarzfilter (Oberflächenfilter) in die Probenahmestrecke integriert. Durch eine deaktivierte Quarzkapillare wird ein Teilstrom des Gases in das Messgerät eingelassen.

Die gesamte Probenahmestrecke besteht aus inerten Oberflächen und ist durchgehend auf mindestens 250 °C beheizt. Durch den gewählten Probenahmeaufbau konnten Kondensation und Memoryeffekte weitgehend vermieden werden. Bei den Messungen in der Flamme der Hausmüllverbrennungsanlagen musste der Partikelfilter nach ca. 30 min gewechselt werden.

Um eine Probenahme in ausreichender Entfernung von der Feuerraumwand auch in großtechnischen Anlagen zu ermöglichen, musste eine spezielle Hochtemperaturlanze entwickelt werden. Die Hochtemperaturlanze musste bei Temperaturen bis zu 1250 °C die Form bei einer Mindestlänge von ca. 140 cm und freiem horizontalem Einbau bewahren.

Versuche mit ungekühltem Hochtemperaturstahl konnten diese Bedingungen nicht erfüllen. Schon nach kurzer Zeit konnte eine deutliche Krümmung der ungekühlten Lanze beobachtet werden. Neben der Stützung der Quarzlanze sollte die Hochtemperaturlanze auch ein sehr schnelles Abkühlen des Rauchgases unter 400 °C bewirken. Gleichzeitig durfte aber keine Abkühlung unterhalb von 250 °C erfolgen. Eine Wasserkühlung konnte aus diesen Gründen nicht eingesetzt werden.

Nach Konstruktion und Testbetrieb mehrerer Generationen von druckluftgekühlten Hochtemperaturlanzen konnte in der Arbeitsgruppe eine Hochtemperaturlanze entwickelt werden, die alle Anforderungen erfüllte. Der genaue Aufbau der Hochtemperaturlanze ist in [129] beschrieben. Grundsätzlich handelt es sich um eine aus mehreren Schichten aufgebaute druckluftgekühlte Lanze mit direkter Zuführung der Kühlluft zur Lanzenspitze. Als Hochtemperaturmaterial wurde der austenitische Cromnickelstahl 1.4841 ausgewählt. Mit der Hochtemperaturlanze konnte das Rauchgas innerhalb weniger als 200 ms auf unter 400 °C abgekühlt werden.

### **3.4 Methoden zur Auswertung der Flugzeitspektren**

Die quantitative Auswertung der Flugzeitspektren wird im folgenden am Beispiel einer beliebig ausgewählten Messung im Rohgas einer Müllverbrennungsanlage gezeigt.

Die Rohdaten entsprechen einem Detektorsignal in Volt in Abhängigkeit von der Flugzeit. Die Zeitauflösung der Flugzeitspektren beträgt dabei 1 ns, die Signalauflösung 8 Bit, d. h. 256 Punkte. Je nach Bereichseinstellung der Datenaufnahmekarte werden für die Signalhöhe Auflösungen von 0,2 mV (50 mV Bereich) bis 20 mV (5 V Bereich) erreicht. Für die Messungen im Rauchgas wurden meist die Bereiche 1 V (3,9 mV Auflösung) für eine Gesamtübersicht der Messung und 200 mV (0,8 mV Auflösung) für die Messung von sehr kleinen Peaks gewählt.

#### **3.4.1 Konvertierung in Massenspektren**

Die aufgenommenen Flugzeitspektren werden im ersten Schritt in Massenspektren umgerechnet. Die Abhängigkeit zwischen der Flugzeit  $t$  und der Masse  $m$  pro Ladung  $z$  wird dabei mit Formel [10] beschrieben:

$$t = c\sqrt{m/z} + b \quad \text{oder} \quad m/z = \left( \frac{t-b}{c} \right)^2. \quad [10]$$

Die Proportionalitätsfaktoren  $c$  und  $b$  sind dabei von den jeweiligen Betriebsbedingungen des Flugzeitspektrometers abhängig. Zur Berechnung der Faktoren müssen die Flugzeiten von zwei Massen bekannt sein. Hierzu wird ein Standardgas mit bekannten Substanzen (jeweils 10 ppm Benzol, Toluol, Xylol, n-Dekan) eingesetzt. Mit [11] können somit die Faktoren  $b$ ,  $c$  berechnet werden

$$c = \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1/z_1} - \sqrt{m_2/z_2}} \quad \text{und} \quad b = \frac{\sqrt{m_1/z_1}t_2 - \sqrt{m_2/z_2}t_1}{\sqrt{m_1/z_1} - \sqrt{m_2/z_2}}. \quad [11]$$

Mit Hilfe von Gleichung [10] kann so das Flugzeitspektrum in ein Massenspektrum umgerechnet werden. In Abbildung 11 oben ist ein Flugzeitspektrum, aufgenommen im Rohgas einer Müllverbrennungsanlage, gezeigt. Die Konvertierung in ein Massenspektrum ist im unteren Teil der Abbildung zu sehen. Die Flugzeit von 0,3 – 27,6  $\mu\text{s}$  entspricht dabei einer Massenskala von  $m/z = 0 - 300$ . Bei einfacher Ladung entspricht das 0 – 300 amu. Die Pfeile kennzeichnen identische Peaks im Flugzeit- und im Massenspektrum. Deutlich ist zu erkennen, dass zu Beginn des Flugzeitspektrums die einzelnen Massenpeaks sehr viel weiter voneinander entfernt liegen als im hinteren Teil des Flugzeitspektrums. Beispielsweise liegt der Peak mit  $m/z = 78$  bei einer Flugzeit von ca. 14  $\mu\text{s}$ .

Dies entspricht in etwa der Hälfte des gesamten Flugzeitspektrums. Das heißt, dass in der ersten Hälfte des Flugzeitspektrums nur ein Viertel des gesamten Massenbereichs vertreten ist. Die Wurzelabhängigkeit der Flugzeit von der Masse wird dadurch anschaulich dargestellt.



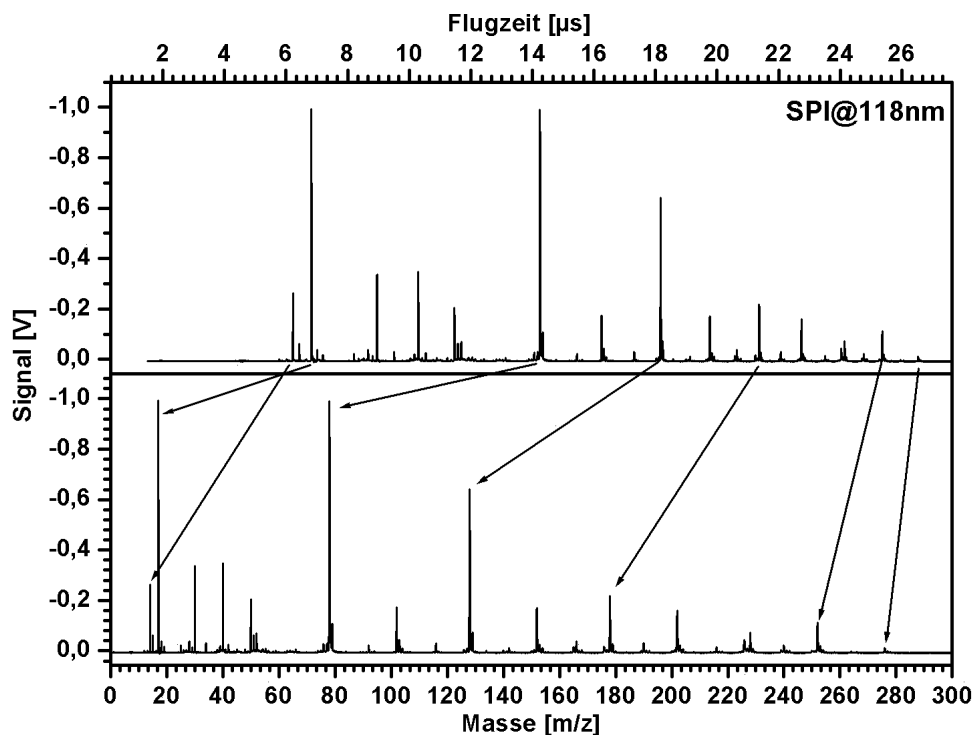


Abbildung 11: Konvertierung eines Flugzeitspektrums (oben) in ein Massenspektrum (unten). Die Pfeile kennzeichnen identische Peaks

Der Einfluss dieser Wurzelabhängigkeit auf den Peakabstand und die Peakbreite ist in Abbildung 12 gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung sind zwei gleich große Ausschnitte des Flugzeitspektrums aus Abbildung 11 gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung ist jeweils der dazugehörige Teil des Massenspektrums dargestellt. Die Ausschnittbreite beträgt jeweils  $0,2 \mu\text{s}$ . Die Peakbreite des Peaks der Masse  $m/z = 40$  beträgt dabei  $14 \text{ ns}$  oder  $0,10 \text{ m/z}$ . Der Flugzeitunterschied zur nächst größeren Masse  $m/z = 41$  beträgt  $125 \text{ ns}$ .

Ein anderes Bild ergibt sich für den Peak bei  $m/z = 202$ . Die Peakbreite erhöht sich auf  $18 \text{ ns}$  oder  $0,34 \text{ m/z}$ , d.h. im Fall der Massenbreite um den Faktor  $3,4$ . Zu beachten ist dabei, dass die Peakhöhe bei  $m/z = 202$  nur halb so hoch ist im Vergleich zum Peak bei  $m/z = 40$ . Das heißt, die Peakverbreiterung wäre bei gleich hohen Massenpeaks sogar noch größer. Der Abstand zum nächsten Massenpeak verringert sich von  $125 \text{ ns}$  ( $m/z = 40$ ) auf  $55 \text{ ns}$  im Bereich  $m/z = 202$ .

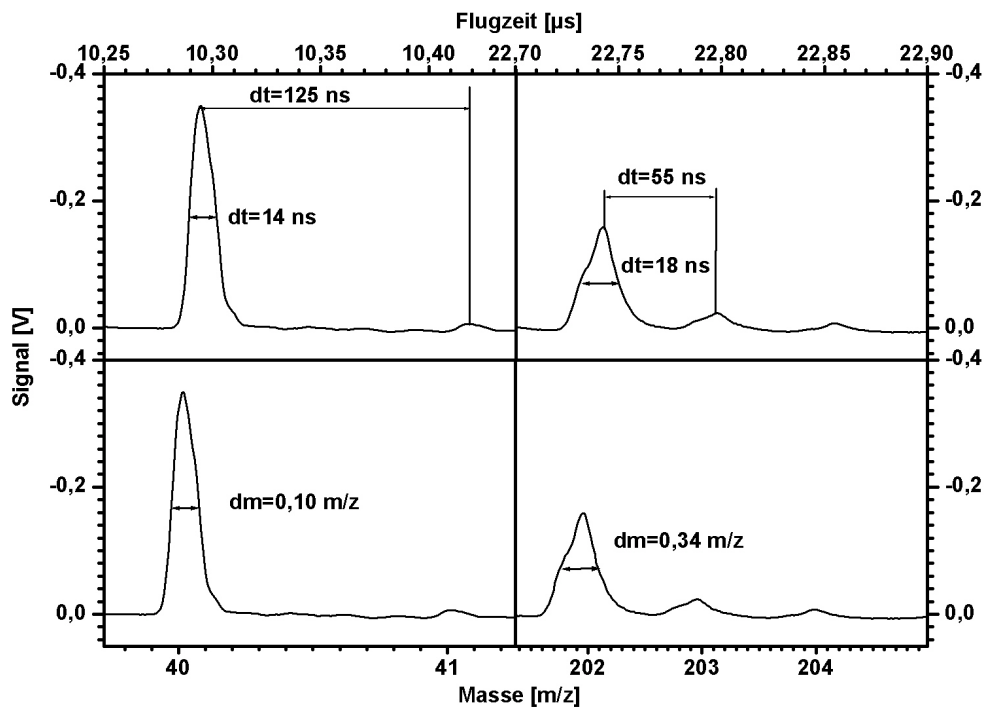


Abbildung 12: Einfluss der Wurzelabhängigkeit der Flugzeit von der Masse auf den Abstand zweier Massenpeaks und deren Peakbreite. Der Peak bei  $m/z = 40$  hat eine Breite von  $0,10 m/z$ , während der Peak bei  $m/z = 202$  bereits eine Breite von  $0,34 m/z$  aufweist.

### 3.4.2 Integration der Massensignale

Um quantitative Aussagen machen zu können, ist nicht die maximale Signalthöhe des Peaks, sondern die Fläche des Peaks von Bedeutung. Die Peakfläche ist proportional der Ionenzahl. Zur Bestimmung der Peakfläche wird die Signalthöhe über die Flugzeit im Bereich eines Peaks integriert. Dies ist in Abbildung 13 anhand der bereits beschriebenen Peaks mit  $m/z = 40$  und  $m/z = 202$  gezeigt.

Im oberen Teil der Abbildung 13 sind zwei Bereiche des Flugzeitspektrums gezeigt. Die Peakflächen sind schraffiert dargestellt. Im unteren Teil sind die Werte der Peakflächen der einzelnen Peaks als Balkendiagramm dargestellt. Die Peakfläche hat dabei die Einheit  $V\mu s$  und ist proportional der detektierten Ionen. Deutlich ist der Unterschied zwischen der Peakhöhe (oben) und der Peakfläche (unten) zu sehen. Während das

Verhältnis der Peakhöhen der untersuchten Peaks 2,13 beträgt, ist das Verhältnis der Peakflächen nur 1,45.

Zusätzlich zu den Peaks mit  $m/z = 40$  und  $m/z = 202$  sind weitere Peaks mit  $m/z = 41$ , 203 und 204 zu sehen. Bei den Peaks mit der Masse  $m/z = 41$  und 203 handelt es sich um sog.  $^{13}\text{C}$ -Peaks des Muttermoleküls mit der Masse  $m/z = 40$  bzw.  $m/z = 202$ . Dies wird im folgenden näher beschrieben.

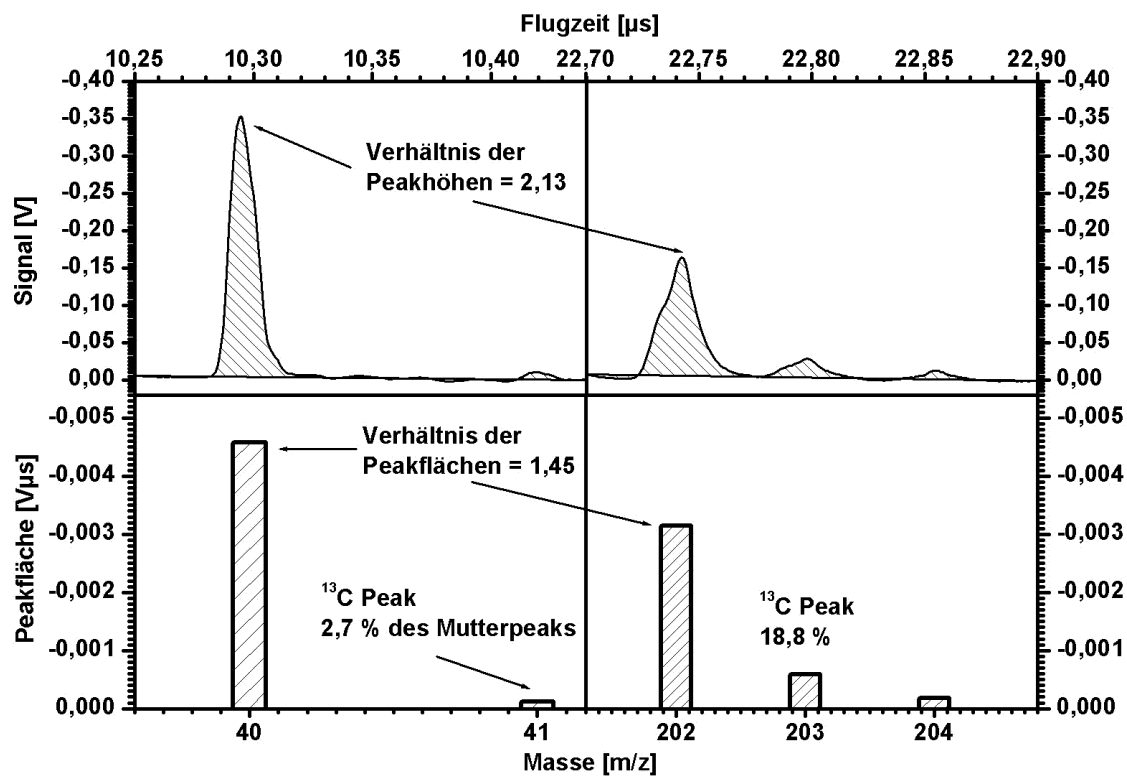


Abbildung 13: Integration einzelner Peaks des Flugzeitspektrums. Oben ist das Flugzeitspektrum mit den schraffierten Peakflächen dargestellt. Im unteren Teil sind die Peakflächen als Balkendiagramm in Abhängigkeit von  $m/z$  dargestellt. Deutlich ist der Unterschied zwischen Peakhöhe und Peakfläche zu erkennen. Das Verhältnis der Peakhöhen der beiden Peaks ist 2,13, während das Verhältnis der Peakflächen nur 1,45 beträgt. Weiterhin sind die  $^{13}\text{C}$ -Peaks der Substanzen zu erkennen.

### 3.4.3 Isotopenpeaks

Kohlenstoff kommt in der Natur in einem Isotopenverhältnis von 98,89 %  $^{12}\text{C}$  und 1,11 %  $^{13}\text{C}$  vor. Die Wahrscheinlichkeit für die Zusammensetzung eines Moleküls mit  $n$

Kohlenstoffatomen aus  $x$   $^{13}\text{C}$ -Atomen und  $(n-x)$   $^{12}\text{C}$ -Atomen wird durch Formel [12] beschrieben

$$0,0111^x \cdot 0,9889^{n-x} \cdot \binom{n}{x} \quad [12]$$

Daraus folgt, dass z. B. die Wahrscheinlichkeit für den Aufbau eines Benzolmoleküls nur aus  $^{12}\text{C}$ -Atomen 93,52 % beträgt. Für einen Aufbau aus fünf  $^{12}\text{C}$ - und einem  $^{13}\text{C}$ -Atom ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit von 6,30 %. Die übrigen 0,18 % ergeben sich aus der Summe für 2-6  $^{13}\text{C}$ -Atomen. Aus diesen Daten ergibt sich ein Verhältnis für ein Benzolmolekül mit der Masse 79 amu zum „Muttermolekül“ mit 78 amu von 6,74 %.

Wie aus Formel [12] ersichtlich ist, ist die Wahrscheinlichkeit für diese sog.  $^{13}\text{C}$ -Peaks von der Anzahl der C-Atome des Moleküls abhängig. In Tabelle 3 sind Werte für das prozentuale Auftreten der  $^{13}\text{C}$ -Peaks zum Mutterpeak in Abhängigkeit der Anzahl  $n$  der Kohlenstoffatome des Moleküls aufgeführt.

Tabelle 3: Prozentuelles Auftreten von  $^{13}\text{C}$ -Peaks mit der Masse  $m+1$  bzw.  $m+2$  im Verhältnis zum Mutterpeak der Masse  $m$  in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome  $n$  des Moleküls.

$n_{\text{C-Atome}}$	$(m+1)/m$ [%]	$(m+2)/m$ [%]	$n_{\text{C-Atome}}$	$(m+1)/m$ [%]	$(m+2)/m$ [%]
1	1,12	0	13	14,59	0,98
2	2,24	0,01	14	15,71	1,15
3	3,37	0,04	15	16,84	1,32
4	4,49	0,08	16	17,96	1,51
5	5,61	0,13	17	19,08	1,71
6	6,73	0,19	18	20,20	1,93
7	7,86	0,26	19	21,33	2,15
8	8,98	0,35	20	22,45	2,39
9	10,10	0,45	21	23,57	2,65
10	11,22	0,57	22	24,69	2,91
11	12,35	0,69	23	25,82	3,19
12	13,47	0,83	24	26,94	3,48

Für den Peak mit  $m/z = 40$  in Abbildung 13, der Molekülen mit der Summenformel  $C_3H_4$  (Propin, bzw. 1,2 Propadien) zugewiesen wird, ergibt sich für den  $^{13}C$ -Peak bei  $m/z = 41$  aus Tabelle 3 ein Auftreten von 3,37 %. Die Abweichung des Messwerts von 2,7 % zum theoretischen Wert ist damit kleiner 1 %.

Der Peak bei  $m/z = 202$  wird dem Pyren ( $C_{16}H_{10}$ ) zugewiesen und ergibt eine Wahrscheinlichkeit von 17,96 % für den Peak bei  $m/z = 203$ . Der Messwert von 18,8 % stimmt ebenfalls sehr gut überein. Die Wahrscheinlichkeit für einen Pyrenpeak bei  $m/z = 204$  ist 1,51 %. Der Messwert für den Peak bei  $m/z = 204$  ergab sich zu 5,6 %, d. h. das etwa ein Viertel des Peaks bei  $m/z = 204$  von Pyren mit zwei  $^{13}C$ -Atomen stammt und der Rest von einer Verbindung mit der Muttermasse  $m/z = 204$ .

Die hier beschriebenen Isotopenpeaks treten natürlich auch für andere Atome auf. Die Isotopenmuster für weitere Hauptbestandteile (N, O, H) der untersuchten Moleküle liegen annähernd zu 100 % bei einer Atommasse, so dass Isotopenpeaks für diese Atome vernachlässigt werden können. Für die in geringen Konzentrationen in der Müllverbrennung vorkommenden Atome Schwefel ( $^{32}S$  95,0 %;  $^{33}S$  0,7 %;  $^{34}S$  4,2 %) und Chlor ( $^{35}Cl$  75,8 %;  $^{37}Cl$  24,2 %) sind die Isotopenpeaks aber von Bedeutung. Insbesondere bei chlorhaltigen Molekülen kann eine Identifikation über den  $^{37}Cl$ -Peak erfolgen, der in einem Verhältnis von 1:3 zum  $^{35}Cl$ -Peak vorhanden ist. In Tabelle 4 sind die Isotopenverteilungen der wichtigsten Atome dargestellt.

Tabelle 4: Isotopenverteilung von relevanten Atomen

Atom	Isotopenanteil [%]				
H	$^1H$	99,98	$^2H$	0,02	
C	$^{12}C$	98,89	$^{13}C$	1,11	
N	$^{14}N$	99,63	$^{15}N$	0,37	
O	$^{16}O$	99,76	$^{17}O$	0,04	$^{18}O$ 0,20
S	$^{32}S$	95,02	$^{33}S$	0,75	$^{34}S$ 4,21
Cl	$^{35}Cl$	75,77	$^{37}Cl$	24,23	

### 3.4.4 Quantifizierung

Nach Integration der Signalpeaks erhält man pro Masseneinheit einen Messwert der proportional zur Anzahl der detektierten Moleküle ist. Eine indirekte Quantifizierung dieser Messwerte kann dann durch einen Vergleich mit der Messung eines Gasstandards erfolgen. Hierzu werden vor und nach jeder Messung verschiedene Gasstandards mit bekannten Konzentrationen unter Versuchsbedingungen vermessen.

#### 3.4.4.1 Gasstandards

In dieser Arbeit standen verschiedene Gasstandards zur Verfügung

- kommerziell erhältliche Gasstandards in Druckflaschen für die Komponenten NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, HCN, Benzol, Toluol, p-Xylol, n-Dekan.
- Diffusions- und Permeationsstandards für verschiedene organische Verbindungen.

Bei den Diffusions- bzw. Permeationsstandards handelt es sich um mit Standardsubstanzen gefüllte Glaskolben aus denen durch eine kleine Öffnung (Diffusion) oder durch eine Membran (Permeation) definiert Standardgas austritt.

Tabelle 5: Standardsubstanzen mit Konzentrationsangabe zur Quantifizierung der Messungen

kommerzielle Gasstandards			Diffusions- und Permeationsstandards		
Substanz	Masse [amu]	Konzentration	Substanz	Masse [amu]	Konzentration
NH <sub>3</sub>	17	100 – 10000 ppm <sup>*</sup>	Benzol	78	1,3 ppm; 1,2 ppm <sup>+</sup>
HCN	27	10 – 1000 ppm <sup>*</sup>	Pyrrrol	67	1,0 ppm
NO	30	50 – 5000 ppm <sup>*</sup>	Pyridin	79	0,5 ppm
NO <sub>2</sub>	46	5 – 500 ppm <sup>*</sup>	Toluol	92	0,3 ppm; 0,6 ppm <sup>+</sup>
Benzol	78	10,3 ppm	Anilin	93	0,8 ppm
Toluol	92	9,6 ppm	Benzonitril	103	80 ppb
p-Xylol	106	10,0 ppm	Clorbenzol	112/114	0,3 ppm
n-Dekan	142	9,1 ppm	Naphthalin	128	20 ppb; 0,1 ppm <sup>+</sup>
			Quinolin	129	30 ppb

<sup>\*</sup> Verdünnungsstufen durch Gasmischer

<sup>+</sup> Werte unterschiedlicher Standardgasgeneratoren

Die Glaskolben werden dabei unter konstanter Temperatur gehalten und von einem definierten Gasstrom umströmt. Durch die Mischung der Standardsubstanz mit dem umfließenden Gasstrom entsteht unter gleichbleibenden Bedingungen ein Standardgasgemisch.

Durch regelmäßiges Wiegen der Glaskolben kann der Gewichtsverlust an Standardsubstanz über die Zeit bestimmt und die Konzentration des Standardgasgemisches errechnet werden. Eine detailliertere Beschreibung dieser Methode und der Aufbau der verwendeten Standardgeneratoren ist in [132], [123], [129] zu finden. In Tabelle 5 sind die verwendeten Gasstandards mit Konzentrationsangabe aufgelistet.

#### **3.4.4.2 Quantifizierung der Elektronenstoß-Messungen**

Bei den Elektronenstoß-Messungen muss zwischen den Messungen mit einer Elektronenkanone in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator, und dem Laser induzierten Elektronenstoß in Verbindung mit einer Transientenrekorderkarte unterschieden werden.

##### **3.4.4.2.1 Elektronenkanone mit Vielkanalanalysator**

Bei den Messungen mit einer Elektronenkanone in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator wurden die Gerätebedingungen auf den Nachweis von HCN in schnellen Messzyklen optimiert.

Zur Quantifizierung wurde das 1000 ppm Standardgas benutzt. Durch die gewählten Gerätebedingungen können Substanzen, die in diesem Konzentrationsbereich (0-10.000 ppm) liegen quantitativ bestimmt werden. Die Geräteeinstellung erfolgt dabei mit dem in der Umgebungsluft vorhandenen CO<sub>2</sub>, das unter Normalbedingungen in einer Konzentration von 340 ppm vorliegt.

Eine Quantifizierung der Hauptbestandteile des Verbrennungsgases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und CO, die teilweise im zweistelligen Prozentbereich vorliegen, kann dabei aber nicht erfolgen. Dies liegt an der für diese Anwendung notwendigen Datenaufnahme mit

einem Vielkanalanalysator. Jeder Kanal eines solchen Vielkanalanalysators ist einer Masse (Zeitfenster) zugeordnet und registriert in jeder Messperiode nur Ereignis/Kein Ereignis. Dies bedeutet, dass für den Vielkanalanalysator kein Unterschied existiert, ob in einem Massenkana ein Ion oder 100 Ionen pro Elektronenschuss auf den Detektor treffen. Der Analysator zählt nur ein Ereignis. Die Summe aller Ereignisse in einem Messintervall (z. B. 100.000 Elektronenstöße) ergibt das Massenspektrum.

Durch die Optimierung der Gerätebedingungen für den HCN-Nachweis werden für die Hauptkomponenten in erheblich höherer Konzentration immer mehrere Ionen pro Ereignis am Detektor eintreffen. Der Messwert für die Hauptkomponenten wird daher immer quantitativ unter dem realen Wert liegen. Eine detaillierte Beschreibung der Geräteeinstellungen ist in [129] zu finden. Aus diesem Grund kann nur eine quantitative Bestimmung im Bereich bis ca. 10.000 ppm vorgenommen werden. Die Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßionisation bei einer Elektronenenergie von 23 eV für einige Hauptkomponenten des Rauchgases sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Wirkungsquerschnitte für Hauptkomponenten im Rauchgas bei 23 eV Elektronenstoßionisation

<b>Substanz</b>	<b>Masse</b>	<b><math>\sigma_{EI(23\text{ eV})}[\text{Mb}]</math></b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>2</b>	<b>50</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>16</b>	<b>220</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>18</b>	<b>70</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>28</b>	<b>80</b>
<b>CO</b>	<b>28</b>	<b>70</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>32</b>	<b>35</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>44</b>	<b>85</b>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	<b>26</b>	<b>220</b>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>30</b>	<b>320</b>
<b>Benzol</b>	<b>78</b>	<b>780</b>



### 3.4.4.2.2 Laserinduzierter Elektronenstoß

Laserinduzierter Elektronenstoß (LEI) entsteht durch Streulicht des Laserstrahls, das auf Metallteile innerhalb der Ionenquelle (z.B. Einlassnadel) trifft. Das Streulicht schlägt Elektronen aus dem Metall, welche dann in der Ionenquelle beschleunigt werden und Moleküle im Einlassstrahl ionisieren können. Eine Quantifizierung der durch laserinduzierte Elektronenstoßionisation (LEI) erhaltenen Messsignale kann über die Messung der Umgebungsluft vor und nach jeder Messung erfolgen. Luft besteht zu 78,1 % aus  $N_2$ , zu 21,0 % aus  $O_2$  und zu 0,9 % aus Ar. Alle anderen Bestandteile sind maximal im ppm Bereich vorhanden.

Da die maximale Peakhöhe für den LEI auf ca. 1 V begrenzt ist, um keine Überladung des Detektors zu erhalten, ist die Nachweisgrenze für LEI sehr begrenzt. Um keine ungewollten Peaks durch Fragmente der Hauptkomponenten zu erhalten (z.B.  $H_2O$  Fragment bei  $m/z = 17$ ) wählt man meist eine noch geringere Stärke des LEI. Für ein  $N_2$ -Signal mit 300 mV und einer Nachweisgrenze von ca. 2 mV ergibt sich für eine Substanz mit einem gleich großen Wirkungsquerschnitt wie  $N_2$  eine Nachweisgrenze von ca. 0,5 %. Eine Quantifizierung für die Hauptkomponenten  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $H_2$  kann aber durchaus erfolgen.

Zu beachten ist, dass durch die gleichzeitige Ionisation mit z.B. SPI zusätzlich Elektronen freigesetzt werden. Diese Elektronen werden im Abzugsfeld der Ionenquelle beschleunigt und können zusätzlich zur Elektronenstoßionisation beitragen. Bei einem Durchmesser des Molekularstrahls von 3 mm am Ort der Ionisation werden die Elektronen im Molekularstrahl auf eine maximal Energie von bis zu 150 eV beschleunigt (Abzugsfeld ca. 100 V/mm, Wegstrecke im Molekularstrahl ca. 1,5 mm). Die freien Elektronen haben eine Energieverteilung von 0 – 150 eV im Bereich des Molekularstrahls. Die für eine Ionisation von  $N_2$  nötige Elektronenenergie von  $> 16$  eV erreichen die freigesetzten Elektronen nach einer Flugstrecke von ca. 0,16 mm.

In Abbildung 14 sind einige Wirkungsquerschnitte der Elektronenstoßionisation in Abhängigkeit von der Elektronenenergie dargestellt. Die Daten stammen aus [133-136].

Für alle Substanzen typisch ist ein starker Anstieg am Beginn der Kurve, der in einem Maximum im Bereich 50 – 100 eV mündet und ein daraufhin folgender langsamer stetiger Abfall. Die Komponenten CO, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zeigen ein nahezu identisches Verhalten. Der Wirkungsquerschnitt von O<sub>2</sub> zeigt den gleichen Verlauf auf etwas niedrigerem Niveau. Das Maximum für CO<sub>2</sub> hat im Vergleich mit N<sub>2</sub> einen um den Faktor zwei höheren Wert im Gegensatz zum Maximum des H<sub>2</sub>, das um 50 % erniedrigt ist.

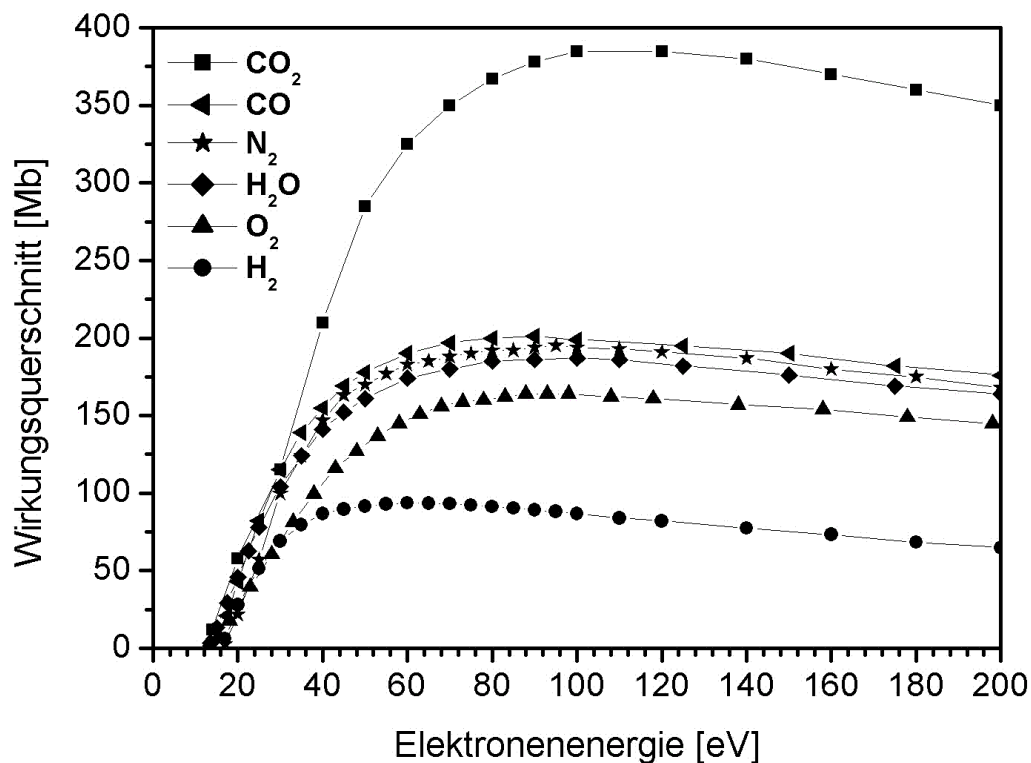


Abbildung 14: Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßionisation abhängig von der Elektronenenergie für Hauptkomponenten im Verbrennungsgas (Daten aus [133-136]). Der Verlauf der Wirkungsquerschnitte ist für alle Substanzen ähnlich. CO<sub>2</sub> hat einen höheren Wirkungsquerschnitt als die anderen Verbindungen. Der H<sub>2</sub>-Wirkungsquerschnitt ist dagegen niedriger.

Dieser Anteil der Elektronenstoßionisation, der durch Ionisation frei gewordenen Elektronen, ist dabei abhängig von der Gesamtzahl der erzeugten Ionen. Insbesondere bei schwachem LEI kann dieser Beitrag von großer Bedeutung sein. Eine Quantifizierung kann dann nur durch Einbeziehung der Gesamtionenzahl zu jedem Zeitpunkt der Messung erfolgen.

### 3.4.4.3 Quantifizierung der SPI-Messungen

Die Quantifizierung der SPI-Messungen erfolgt mit den jeweils vor und nach jeder Messung aufgenommenen Gasstandards. Hierzu wird das Standardgas unter identischen Gerätebedingungen wie bei der Messung aufgenommen.

Im Falle der Einphotonenionisation genügt die Aufnahme des Benzol-Gasstandards als Referenz, da die Quantifizierung der anderen bekannten Verbindungen über die bekannten Ionisationswirkungsquerschnitte bei 118,2 nm erfolgen kann (siehe Kapitel 3.1.2.2.4). Die Quantifizierung des Benzolsignals erfolgt durch Vergleich der Peakflächen der Messspektren mit der Peakfläche des Benzolsignals bekannter Konzentration. Die übrigen bekannten Signale werden mit einem Ausgleichsfaktor  $f$  belegt, der das Verhältnis der Ionisationswirkungsquerschnitte von Benzol  $\sigma_{\text{Benzol}}$  zum Ionisationswirkungsquerschnitt der Substanz  $\sigma_x$  beschreibt.

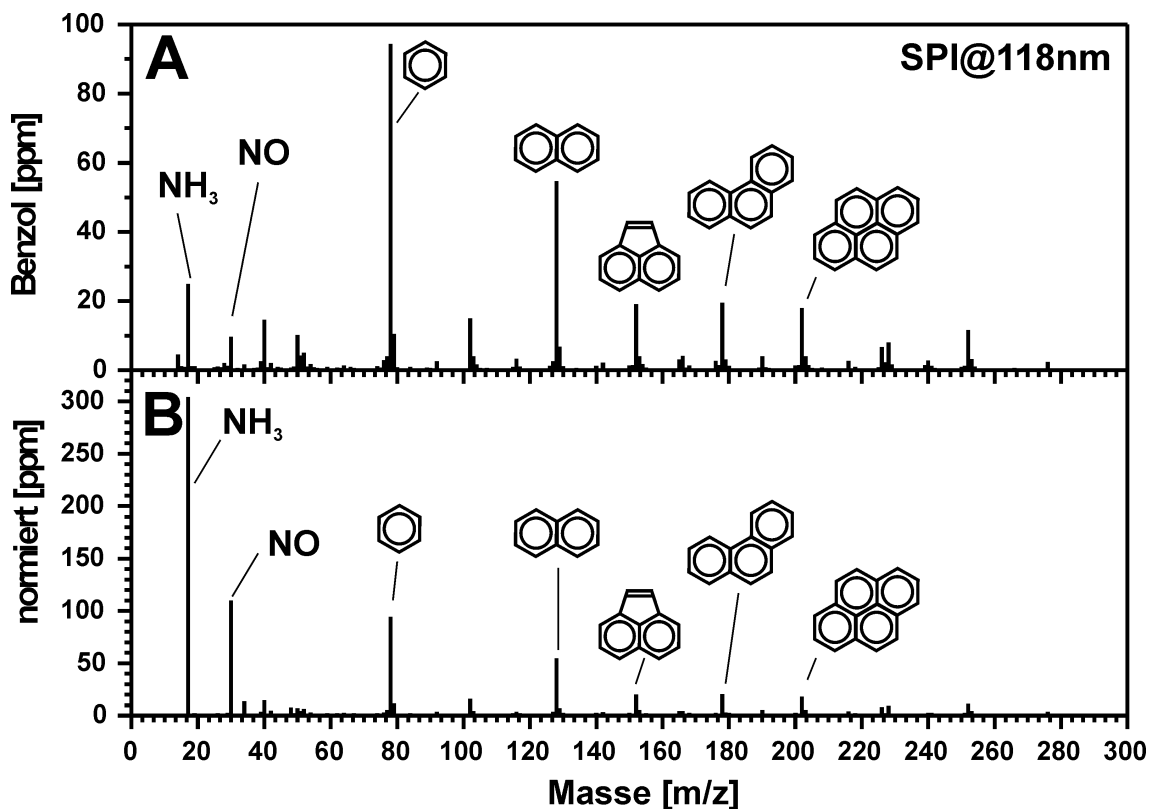


Abbildung 15: Normierung der Massenspektren durch Einberechnung der SPI-Wirkungsquerschnitte bei 118 nm. In A ist das Massenspektrum aus Abbildung 11 auf Benzol normiert dargestellt. Im unteren Teil B ist dasselbe Massenspektrum unter Berücksichtigung der SPI-Ausgleichsfaktoren gezeigt

Für Signale mit unbekanntem Ionisationswirkungsquerschnitt wird der Ausgleichsfaktor gleich eins gesetzt. Für Signalpeaks im Massenspektrum, die von Elektronenstoßionisation stammen, ( $m/z = 14, 16, 18, 28, 32$  und  $44$ ) wird der Faktor gleich Null gesetzt. Die Quantifizierung ist in Abbildung 15 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung (A) ist das auf Benzol quantifizierte Massenspektrum aus Abbildung 11 dargestellt. Der untere Abschnitt (B) zeigt das gleiche Massenspektrum nach Gewichtung mit den entsprechenden SPI-Ausgleichsfaktoren.

Die Abbildung 15 B entspricht somit den quantifizierten SPI-Messwerten. In diesem Beispiel wurden u. a. 300 ppm  $\text{NH}_3$  ( $m/z = 17$ ), 110 ppm  $\text{NO}$  ( $m/z = 30$ ), 110 ppm Benzol ( $m/z = 78$ ) und 55 ppm Naphthalin ( $m/z = 128$ ) gemessen.

#### 3.4.4.4 Quantifizierung der REMPI-Messungen

Die Quantifizierung der REMPI-Messungen erfolgt, wie für die SPI-Messungen durch Vergleich mit den in 3.4.4.1 beschriebenen Gasstandards. Im Gegensatz zu den SPI-Messungen kann aber eine Quantifizierung durch bekannte Ionisationswirkungsquerschnitte nur in sehr begrenztem Maße erfolgen. Der Wirkungsquerschnitt für die Mehrphotonenionisation ist neben den Parametern Photonenenergie, Photonendichte und -zahl zusätzlich von der Linienbreite des Lasers, Sättigung des Anregungsschritts oder auch von der Art des Moleküleinlasses in die Ionenquelle abhängig.

Eine indirekte Quantifizierung über Literaturwerte für den Ionisationswirkungsquerschnitt ist daher nur unter identischen Bedingungen möglich. Heger gibt relative Wirkungsquerschnitte für einige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bei 248 nm und 266 nm im Vergleich zu Naphthalin an [137]. Die Werte gelten aber nur für Laserionisation mit einem KrF-Excimer-Laser bei 248 nm und einem Nd:YAG-Laser bei 266 nm. Eine zuverlässige Quantifizierung ist daher nur durch die Referenzmessung von Standardgasen vor und nach jeder Messung möglich.

### 3.4.5 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze (NG) eines Messverfahrens ist definiert als das Verhältnis von Signal (S) zu Rauschen (N). Hierbei werden in der Literatur Werte von S/N von 1-3 angegeben. Das Rauschen wird dabei aus dem Massenspektrum bestimmt, indem die Standardabweichung  $\sigma$  des Signalrauschens zwischen zwei Peaks im Spektrum berechnet wird [138]. Der Mittelwert  $m$  des Rauschens wird dabei als Grundlinie angenommen. Mit  $p$  als Höhe des Substanzpeaks und  $c$  als Konzentration der zu bestimmenden Substanz ergibt sich die Nachweisgrenze zu

$$NG = \frac{(S/N)\sigma}{p - m} c. \quad [13]$$

Wie aus Formel [13] ersichtlich, ist die Nachweisgrenze von der Standardabweichung des Grundlinienrauschens abhängig. Die Größe des Grundlinienrauschens ist dabei von der Art der Datenaufnahme und von der Anzahl der Mittelung abhängig. Insbesondere die Anzahl der gemittelten Spektren ist dabei von Interesse.

In der on-line-Messtechnik muss somit immer ein Kompromiss zwischen Messzeitauflösung und Nachweisgrenze gefunden werden. Weiterhin muss zwischen einer maximal erreichbaren Nachweisgrenze des Messgeräts unter idealen Bedingungen und der während einer realen Messung erreichten Nachweisgrenze unterschieden werden. Hierbei können erhebliche Differenzen auftreten.

Für die Nachweisgrenzen während einer Realmessung erscheint ein S/N-Verhältnis von 3 sinnvoll, um zuverlässige Aussagen treffen zu können. Weiterhin ist die Nachweisgrenze auch von der Matrix, in der sich der Analyt befindet, abhängig. Bei Messungen in komplexen Gasgemischen müssen auch mögliche Querempfindlichkeiten zwischen den Gaskomponenten berücksichtigt werden. Durch hohe Konzentrationen von Matrixelementen im Gasgemisch kann die Nachweisgrenze des Zielmoleküls deutlich erhöht werden.

Bei den Messungen mit dem Flugzeitmassenspektrometer darf z.B. die Peakhöhe des größten Massenpeaks einen Wert von 1 V nicht überschreiten, um eine Entladung des Detektors zu verhindern.

Somit ist die erreichbare Nachweisgrenze durch die Größe des intensivsten Peaks begrenzt. Weiterhin kann z. B. die theoretische Nachweisgrenze von Pyridin mit einer Molekülmasse von 79 amu unter Messbedingungen nicht erreicht werden, da diese Masse vom  $^{13}\text{C}$ -Peak des Benzol (siehe Kapitel 3.4.3) überlagert wird. Der Anteil des  $^{13}\text{C}$  kann zwar rechnerisch abgezogen werden, aber bei den im Rauchgas vorhandenen Benzolkonzentrationen erhöht der Fehler dieser Methode die Nachweisgrenze für Pyridin erheblich. Somit wird deutlich, dass die Zusammensetzung der Matrix in der die Messung stattfindet, bei den Angaben der Nachweisgrenzen berücksichtigt werden muss.

Die in dieser Arbeit angegebenen Nachweisgrenzen beziehen sich auf Nachweisgrenzen unter Messbedingungen und es wird ein S/N-Verhältnis von 3 zu Grunde gelegt. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte durch willkürliche Auswahl von Massenspektren aus den Messungen im Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage.

#### **3.4.5.1 Elektronenstoß**

Die Nachweisgrenzen für die Elektronenstoßionisation mit der Elektronenkanone für das benutzte Messgerät sind in [129] beschrieben und werden für HCN mit 5 ppm, bei einem Messintervall von 10 s, angegeben.

Die Abschätzung für die maximale Nachweisgrenze für LEI wurde bereits in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben und auf ca. 0,5 % abgeschätzt.

#### **3.4.5.2 SPI**

Im Falle der SPI ist es ausreichend die Nachweisgrenze für Benzol zu ermitteln. Die Nachweisgrenzen für andere bekannte Verbindungen ergeben sich dann, wie in Kapitel 3.4.4.3 beschrieben, aus den relativen Ionisationswirkungsquerschnitten. Zu berücksichtigen sind dabei noch die möglichen Interferenzen mit Isotopenpeaks. Aus

den Messungen ergibt sich eine mögliche Abschätzung für die Nachweisgrenze bei überlagerten  $^{13}\text{C}$ -Peaks. Der Massenpeak sollte den errechneten  $^{13}\text{C}$ -Anteil um mindestens 30 % überschreiten, um eine weitere Substanz auf dieser Masse zu identifizieren. Für Pyridin würde sich damit eine Nachweisgrenze von 2 ppm in Gegenwart von 100 ppm Benzol ergeben. Das Verhältnis zum theoretischen Wert für Pyridin von 100 ppb ergibt sich damit zu 20.

Für eine typische Messung im Rohgas einer Müllverbrennungsanlage ergab sich die Nachweisgrenze für Benzol zu 85 ppb bei einer Mittelung von 5 Spektren (Messintervall 1 s) bzw. 32 ppb (10 s Mittelwert) und 14 ppb für Mittelung über eine Minute. Zum Vergleich gibt Mühlberger [129] eine Nachweisgrenze von 2 ppb bei einer Mittelung von 100 Spektren (10 s) unter Laborbedingungen an.

In Tabelle 7 sind die Nachweisgrenzen für einige Substanzen unter Messbedingungen und unter idealen Laborbedingungen dargestellt.

Tabelle 7: SPI-Nachweisgrenzen unter realen Messbedingungen bei Berücksichtigung der Matrix und unter idealen Laborbedingungen (Mittelung über 10 s = 100 Spektren, keine Störsubstanzen) jeweils mit  $S/N = 3$

Molekül	Masse (m/z)	Nachweisgrenze im Rauchgas			Nachweisgrenze Labor
		1 s Mittel	10 s Mittel	1 min Mittel	
Ammoniak	17	1,1 ppm	400 ppb	185 ppb	30 ppb
NO	30	1,0 ppm	375 ppb	170 ppb	25 ppb
NO <sub>2</sub>	46	11 ppm	4,1 ppm	1,8 ppm	270 ppb
Propadien	40	100 ppb	38 ppb	17 ppb	3 ppb
Propin	40	75 ppb	28 ppb	12 ppb	2 ppb
Propen	42	170 ppb	63 ppb	28 ppb	4 ppb
1,3-Butadien	54	105 ppb	39 ppb	17 ppb	3 ppb
Butin	54	55 ppb	21 ppb	9 ppb	2 ppb
Buten	56	170 ppb	63 ppb	28 ppb	4 ppb
Pyrrol	67	160 ppb	60 ppb	27 ppb	4 ppb
Benzol	78	85 ppb	32 ppb	14 ppb	2 ppb
Pyridin	79	2 ppm*	2 ppm*	2 ppm*	3 ppb
Hexen	84	125 ppb	47 ppb	21 ppb	3 ppb
Cyclohexan	84	120 ppb	45 ppb	20 ppb	3 ppb

Tabelle 7: SPI-Nachweisgrenzen unter realen Messbedingungen bei Berücksichtigung der Matrix und unter idealen Laborbedingungen (Mittelung über 10 s = 100 Spektren, keine Störsubstanzen) jeweils mit  $S/N = 3$

Molekül	Masse (m/z)	Nachweisgrenze im Rauchgas			Nachweisgrenze Labor
		1 s Mittel	10 s Mittel	1 min Mittel	
Toluol	92	95 ppb	35 ppb	16 ppb	3 ppb
Anilin	93	105 ppb	39 ppb	17 ppb	3 ppb
Benzonitril	103	90 ppb	34 ppb	15 ppb	3 ppb
Xylol	106	110 ppb	41 ppb	18 ppb	3 ppb
Clorbenzol	112	55 ppb	21 ppb	9 ppb	2 ppb
Naphthalin	128	90 ppb	34 ppb	15 ppb	3 ppb
Quinolin	129	1,7 ppm*	1,7 ppm*	1,7 ppm*	3 ppb
Dekan	142	370 ppb	140 ppb	61 ppb	10 ppb

\*Unter Annahme von 100 ppm Benzol und 50 ppm Naphthalin in der Matrix

Allgemein kann die Nachweisgrenze bei einem Messzyklus von 1 s für verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie in Kapitel 3.1.2.2.4 gezeigt, näherungsweise bestimmt werden (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: SPI Nachweisgrenzen für Molekülgruppen

Verbindungsgruppe	Nachweisgrenze im Rauchgas	Nachweisgrenze Labor
Alkane	≈ 350 ppb	≈ 10 ppb
Alkene	≈ 170 ppb	≈ 4 ppb
Alkine	≈ 45 ppb	≈ 1 ppb
Aromaten	≈ 85 ppb	≈ 2 ppb

### 3.4.5.3 REMPI

Für die Nachweisgrenzen bei REMPI-Messungen gelten dieselben Aussagen wie bei der Quantifizierung der REMPI-Messungen. Die Nachweisgrenzen können nur durch Vergleich mit den Standardsubstanzen bei der verwendeten Laserwellenlänge angegeben werden. Wie bei den SPI-Nachweisgrenzen muss bei den REMPI-



Nachweisgrenzen zwischen Nachweisgrenzen während der realen Messung und Nachweisgrenzen unter idealen Laborbedingungen unterschieden werden. Die Differenz kann hier sogar noch wesentlich höher sein, da

- die Ionenausbeute beim REMPI-Prozess quadratisch mit der Laserenergie ansteigt, und die erzielbare Laserenergie bei Feldmessungen deutlich niedriger als unter Laborbedingungen ist
- unter Messbedingungen die Photonendichte (Fokussierung) relativ niedrig gehalten werden muss, um Fragmentation auch von leicht fragmentierenden Substanzen der Matrix zu vermeiden.

Genauso wie bei den SPI-Messungen gilt auch hier, dass der größte Massenpeak im Spektrum einen Wert von 1 V nicht überschreiten sollte. Tabelle 9 zeigt Nachweisgrenzen für die Stickstoffverbindungen Anilin, Indol und Cyanonaphthalin sowie Benzol und Naphthalin bei verschiedenen Wellenlängen. Zum Vergleich sind auch die zugehörigen SPI-Nachweisgrenzen aufgelistet.

Tabelle 9: REMPI-Nachweisgrenzen (Laserleistung ca. 1 mJ/Puls) unter realen Messbedingungen im Rauchgas sowie die dazugehörige SPI-Nachweisgrenze zum Vergleich

Molekül	Masse (m/z)	Nachweisgrenze im Rauchgas (1 s Mittelwert)				
		REMPI 224 nm	REMPI 266 nm	REMPI 272,5 nm	REMPI 293,8 nm	SPI 118,2 nm
<b>Benzol</b>	<b>78</b>	<b>2,3 ppm</b>	<b>670 ppb</b>	<b>n. b.</b>	<b>n. b.</b>	<b>85 ppb</b>
<b>Anilin</b>	<b>93</b>	<b>n. b.</b>	<b>7,2 ppb</b>	<b>5,5 ppb</b>	<b>1,5 ppb</b>	<b>105 ppb</b>
<b>Indol</b>	<b>117</b>	<b>n. b.</b>	<b>2,9 ppb</b>	<b>4,8 ppb</b>	<b>n. b.</b>	<b>85 ppb</b>
<b>Naphthalin</b>	<b>128</b>	<b>40 ppb</b>	<b>8,4 ppb</b>	<b>22 ppb</b>	<b>n. b.</b>	<b>90 ppb</b>
<b>Cyanonaphthalin</b>	<b>153</b>	<b>10 ppb</b>	<b>n. b.</b>	<b>n. b.</b>	<b>n. b.</b>	<b>90 ppb</b>

n. b.: nicht bestimmbar bei dieser Wellenlänge

Die Tabellenwerte zeigen anschaulich den Vorteil der REMPI-Methode. So kann z. B. Anilin bei einer Laserwellenlänge von 293,8 nm selektiv und mit einer Nachweisgrenze von 1,5 ppb nachgewiesen werden. Diese relativ niedrige Nachweisgrenze (Faktor 70 zu SPI) ist nur möglich, da die in wesentlich höherer Konzentration vorhandenen

---

Substanzen Benzol oder Naphthalin ausgeblendet werden. Eine Laserwellenlänge von 224 nm eignet sich dagegen für den sensitiven Nachweis von Cyanonaphthalin. Im allgemeinen können im Vergleich zur SPI deutlich niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden.

Anzumerken ist, dass es sich bei den in Tabelle 9 beschriebenen Nachweisgrenzen um Werte handelt, die unter Messbedingungen im Pyrolysegas von Verbrennungsprozessen gelten. Unter anderen Bedingungen, z. B. im Reingas einer Verbrennungsanlage oder bei Laboraufbauten, können wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen durch Optimierung der Laserenergie und -wellenlänge für den gezielten Nachweis von Einzelverbindungen erreicht werden. Mühlberger gibt z. B. für das in dieser Arbeit verwendete Gerät eine Nachweisgrenze von 3 ppb für Benzol bei 259,0 nm und 350 ppt für den Nachweis von Anilin bei 290 nm unter Laborbedingungen an [129]. Für den gezielten Nachweis von Monochlorbenzol mit einem schmalbandigen Farbstofflaser bei 269,82 nm wird von Heger sogar eine Nachweisgrenze von 25 ppt angegeben [137].

## 4 Spektroskopische Untersuchungen

Für einen gezielten Nachweis von Einzelverbindungen aus einem komplexen Gasmisch eignet sich, wie in Kapitel 3.1.2.3 beschrieben, insbesondere die Ionisation mit mehreren Photonen über einen resonanten Zwischenschritt (REMPI) in Verbindung mit der Flugzeitmassenspektrometrie.

Hierzu müssen zunächst die spektroskopischen Eigenschaften der Zielmoleküle bestimmt werden, um geeignete Wellenlängen für einen effektiven Nachweis zu finden. Hierzu wurde in dieser Arbeit ein entsprechender Versuchsaufbau inklusive elektronischer Steuerung und Softwareauswertung aufgebaut und eine Vielzahl von Molekülen spektroskopisch untersucht und ihre laserwellenabhängigen Ionisationswirkungsquerschnitte bestimmt.

### 4.1 Grundlagen

#### 4.1.1 Prinzipielle Überlegungen

Da bei den spektroskopischen Untersuchungen die spätere Anwendung zum Nachweis von Einzelverbindungen in sehr komplexen Gasmischen im Vordergrund stand, wurde der Schwerpunkt auf 1+1 REMPI-Prozesse gelegt.

Prozesse höherer Ordnung, d.h. REMPI-Prozesse mit mehr als zwei Photonen und mindestens einem nichtresonanten Absorptionsschritt, sind prinzipiell für einen Nachweis in komplexer Matrix aufgrund ihrer im allgemeinen starken Fragmentation und geringen Effizienz für größere organische Moleküle ungeeignet.

Für den Nachweis von kleinen anorganischen Molekülen können diese Prozesse jedoch von Bedeutung sein. Zu beachten ist dabei allerdings, dass bei den notwendigen hohen Energiedichten, andere große Moleküle in der Matrix stark fragmentiert werden können. So kann trotz eines möglichen Nachweises eines kleinen Moleküls über einen drei Photonenprozess im Labor, der Nachweis in der komplexen Matrix unmöglich sein.

Bei Messungen in komplexen Matrizes muss die Energiedichte immer so gering gehalten werden, dass keine Fragmente von anderen Molekülen auf der Nachweismasse

des Zielmoleküls auftreten. Es muss folglich nicht nur die Fragmentation des Zielmoleküls, sondern auch die aller anderen Moleküle der Matrix beachtet werden. Mehrfarbenprozesse wurden aufgrund der für Feldmessungen zu aufwendigen Technik ausgeschlossen.

Aus diesen Gründen sind nahezu ausschließlich 1+1 REMPI-Prozesse für die on-line-Analytik in komplexen Gasgemischen von Interesse.

Um einen 1+1 REMPI-Prozess zu ermöglichen, muss die Energie der zwei Photonen größer der Ionisationsenergie sein, d. h. die Energie eines Photons muss größer als die halbe Ionisationsenergie sein. Dadurch lässt sich der Energiebereich für einen 1+1 REMPI-Prozess über das Ionisationspotential der Zielverbindungen einseitig begrenzen. In Tabelle 10 sind die Grenzwellenlängen für einen möglichen 1+1 REMPI-Übergang für einige Verbindungen dargestellt.

Tabelle 10: Grenzwellenlängen ab dem ein 1+1 REMPI-Prozess möglich ist, dargestellt für verschiedene Moleküle

Molekül	Struktur	IP	$\lambda$ (1+1 REMPI)
Stickstoffmonoxid	NO	9,26 eV	< 268,0 nm
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	10,07 eV	< 246,2 nm
Blausäure	HCN	13,60 eV	< 182,3 nm
Pyrrol	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	8,20 eV	< 302,4 nm
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,25 eV	< 268,1 nm
Pyridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	9,26 eV	< 267,8 nm
Toluol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	8,80 eV	< 281,8 nm
Xylol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,56 eV	< 289,7 nm
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	7,72 eV	< 321,2 nm
Benzonitril	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	9,73 eV	< 254,8 nm
Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	8,12 eV	< 305,4 nm
Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	7,89 eV	< 314,3 nm
Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	7,75 eV	< 320,0 nm
Benzopyren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	7,40 eV	< 335,1 nm

Die maximale Wellenlänge für einen 1+1 REMPI-Prozess liegt für alle Moleküle im UV-Bereich, im Falle von HCN im VUV-Bereich des Wellenlängenspektrums. Weiterhin wird aus der Tabelle ersichtlich, dass für die spektroskopischen

Untersuchungen in dieser Arbeit der Wellenlängenbereich  $< 340 \text{ nm}$  ( $> 29400 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3,65 \text{ eV}$ ; ) von Interesse war.

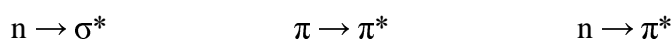
In der Literatur wird neben Wellenlängenangaben auch oft die Photonenenergie als Wellenzahl mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Umrechnung der verschiedenen Einheiten erfolgt über die Formel  $E_{[eV]} = h\nu = \lambda^{-1} (hce^{-1}) = 1,2398 * 10^{-6} \lambda^{-1}$ .

#### 4.1.2 UV-spektroskopische Grundlagen

Im folgenden soll eine kurze Einführung in die spektroskopischen Grundlagen erfolgen. Für eine Übersicht der molekülspezifischen Grundlagen wird [139] empfohlen. Die hier beschriebenen Grundlagen sind dabei als eine stark vereinfachte Darstellung erster Näherung anzusehen.

Bei der Photoabsorption handelt es sich um elektronische Anregungen von Atomen oder Molekülen. Dabei wird ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital (z.B.  $\pi$ -Orbital) in ein leeres oder teilweise besetztes Molekülorbital (z.B.  $\pi^*$ ) angeregt. Es können auch Elektronen aus nichtbindenden Außenelektronen (n) angeregt werden. Die Anregungsenergie für Elektronen in abgeschlossenen Schalen oder in  $\sigma$ -Bindungen ist dabei zu hoch, um eine Absorption im sichtbaren oder UV-Bereich zu ermöglichen.

Für die VIS-UV-Spektroskopie sind somit folgende Übergänge von Interesse:



Für die elektronische Anregung müssen allerdings gewisse Eigenschaften des Grundzustands und des angeregten Zustands erfüllt sein. Diese Eigenschaften werden durch die Auswahlregeln beschrieben:

- Der Spin des Elektrons muss beim Übergang gleich bleiben (Erhaltung der Multiplizität)
- Bei Molekülen mit Symmetriezentren sind Übergänge zwischen Zuständen mit der gleichen Symmetrie der Wellenfunktion zum Symmetriezentrum verboten (Paritätsverbot; Laporte-Regel).

Aus der Erhaltung der Multiplizität folgt, dass nur Übergänge von Singulett zu Singulett (z.B.  $S_0 \rightarrow S_1$ ) bzw. Triplett zu Triplett-Zuständen (z.B.  $T_1 \rightarrow T_2$ ) erlaubt sind. Übergänge zwischen Singulett und Triplett-Zuständen sind wegen der notwendigen Änderung des Elektronenspins verboten.

Obwohl diese Auswahlregeln als Verbote formuliert wurden, sind durchaus Ausnahmen möglich, die aber meist geringe Intensität zeigen. Paritätsverbotene Übergänge werden z.B. erleichtert, wenn die Molekülsymmetrie durch Schwingungen verringert wird (Schwingungskopplung). Spinverbotene Übergänge können bei schweren Atomen durch die von ihnen verursachten Störungen (Spin-Bahn-Kopplung) auftreten. Neben der elektronischen Anregung können zusätzlich Schwingungs- und Rotationsübergänge im Molekül angeregt werden.

Zu beachten ist dabei, dass bei der Anhebung eines Elektrons von seinem Grundzustand in ein höheres Energieniveau (gewöhnlich ein leeres oder teilweise gefülltes Molekülorbital) alle Kräftegleichgewichte im Moleküle gestört werden. Das heißt, durch die andere Elektronenkonfiguration im angeregten Zustand resultiert eine neue Potentialkurve. Für viele Moleküle resultiert daraus eine Vergrößerung aller Gleichgewichtslagen und eine Verkleinerung der Schwingungs-Energieniveaus in dem angeregten Zustand. Die Schwingungsenergie einer Schwingung ist in diesem Fall im angeregten Zustand niedriger als im Grundzustand. Diese Änderung der Schwingungsenergie gilt allerdings nur für das von der elektronischen Anregung betroffene Molekülorbital.

Der Übergang zwischen dem Schwingungs-Grundzustand ( $v_0$ ) im elektronischen Grundzustand (z.B.  $S_0$ ) und dem Schwingungs-Grundzustand ( $v'_0$ ) im angeregten Zustand (z.B.  $S_1$ ) ergibt den reinen elektronischen Übergang (0,0 Übergang, Bandenursprung).

Übergänge, bei denen neben der elektronischen Anregung auch die Schwingungs-Quantenzahl verändert wird, werden als elektronische Schwingungs-Übergänge bezeichnet. In Abbildung 16 sind die Potentialkurven für einen  $S_0$ -Grundzustand und den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) dargestellt.

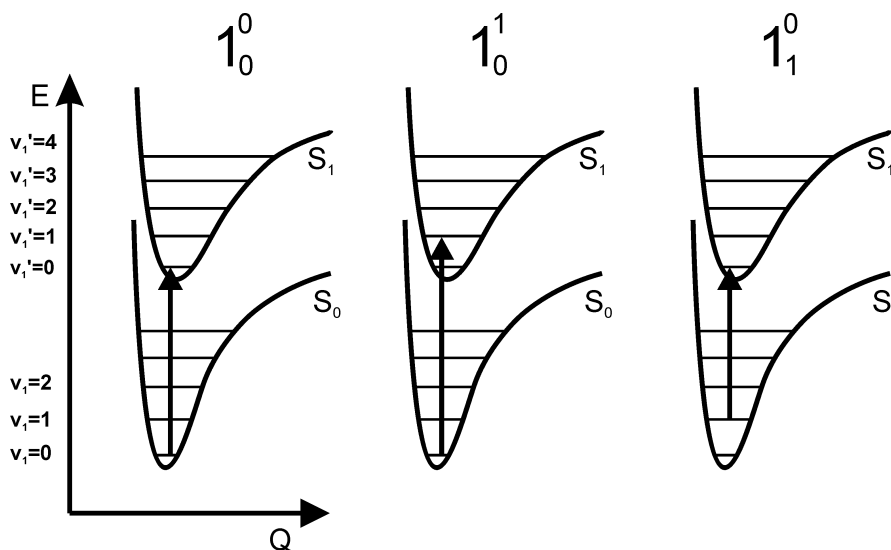


Abbildung 16: Potentialkurven für den  $S_0$ -Grundzustand und den ersten angeregten Zustand  $S_1$ . Eingezeichnet sind die Energieniveaus der Schwingung  $\nu_1$  im Grundzustand und im angeregten Zustand  $\nu_1'$ . Es werden drei mögliche Anregungen gezeigt.

Die horizontalen Linien beschreiben die Energieniveaus der Schwingung  $\nu_1$  im Grundzustand und im angeregten Zustand  $\nu_1'$ . Dargestellt sind drei verschiedene Anregungen. Der  $1_0^0$  ist dabei ein rein elektronischer Übergang und wird als Bandenursprung bezeichnet. Alle Anregungen aus dem Schwingungsgrundzustand  $\nu_1=0$  in einen angeregten Schwingungszustand des  $S_1$ -Zustands haben dann immer eine höhere Energie als der Bandenursprung (z.B.  $1_0^1$ ).

Der Übergang  $1_1^0$  kann nur auftreten, wenn die Energie der  $\nu_1$  Anregung nicht wesentlich größer als die thermische Energie (Temperatur) in der Umgebung ist. Nur dann ist die Besetzung des Zustand  $\nu_1=1$  im Grundzustand nicht vernachlässigbar klein. Der Übergang  $1_1^0$  hat im Vergleich zum Bandenursprung eine niedrigere Energie und seine Intensität ist stark temperaturabhängig. Bei Raumtemperaturen befinden sich die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand. Eine Anregung erfolgt also meist aus dem elektronischen und Schwingungs-Grundzustand. Im allgemeinen existieren für ein Molekül verschiedene mögliche Schwingungen, die verschiedene Energien haben und auch kombiniert angeregt werden können.

Die verschiedenen Schwingungsmoden werden nummeriert (z.B.  $\nu_1$  oder einfach 1). Die Angabe  $6_0^1 1_0^2$  bezeichnet dann eine Anregung des Schwingungsmoden Nr. 6 vom Grundzustand 0 in den angeregten Zustand 1 ( $6_0^1$ ) bei gleichzeitiger Anregung des Schwingungsmoden Nr. 1 vom Grundzustand 0 in den angeregten Zustand 2 ( $1_0^2$ ). Die Energie von Schwingungsanregungen liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 5000  $\text{cm}^{-1}$  (ab ca. 500  $\text{cm}^{-1}$  ist die Besetzung der Schwingungszustände bei Raumtemperatur nahezu ausschließlich im Schwingungs-Grundzustand).

Die Schwingungsübergänge sollen erneut am Beispiel des 1+1 REMPI-Spektrums von Benzol verdeutlicht werden (Abbildung 17). Im Bereich des mit 1+1 REMPI und dem Laser zugänglichen Wellenlängenbereichs (219 – 268,0 nm) liegt ein angeregter Singulettzustand, der aber symmetrieverboten ist. Der Bandenursprung liegt bei 38086  $\text{cm}^{-1}$ , ist aber aufgrund des Verbotes im Spektrum nicht vorhanden.

Die intensivsten Peaks im Spektrum entsprechen dem  $6_0^1$  elektronischen Schwingungsübergang und der Progression der  $\nu_1$  Schwingung mit dem  $6_0^1$  Schwingungsübergang als Basis. Die Progression kann bis zur Anregung in den  $\nu_1 = 4$  Zustand beobachtet werden. Zusätzlich tritt noch die Anregung aus dem thermisch besetzten  $\nu_1 = 1$  Zustand in den Schwingungs-Grundzustand  $\nu_1' = 0$  des  $S_1$ -Zustandes auf.

Zusätzlich zu den elektronischen und Schwingungsanregungen treten noch Rotationsanregungen mit deutlich geringeren Energien auf. Die Rotationsanregungen sind der Grund für die Verbreiterung der Schwingungsbanden im Spektrum. Rotationen werden wegen ihrer geringen Anregungsenergie bei Raumtemperatur angeregt. Die thermische Besetzung erfolgt dabei nach der Maxwell-Boltzmann Verteilung.

Allerdings ist dabei zu beachten, dass die Rotationsniveaus eine  $2J + 1$  ( $J =$  Rotationsquantenzahl) fache Entartung haben, d. h.  $2J + 1$  Rotationszustände haben die gleiche Energie. Dies führt dazu, dass die Besetzung der Rotationszustände nicht monoton mit steigender Energie (höherem  $J$ ) abfällt. Die Besetzung der Zustände steigt zunächst an und fällt nach einem Maximum wieder ab. Die Lage des Maximums ist dabei temperaturabhängig. Für die Änderung des Rotationsniveaus bei einer Anregung



gilt, dass  $\Delta J = \pm 1$  sein muss. Dabei werden Übergänge mit  $\Delta J = +1$  als R-Zweig und Übergänge mit  $\Delta J = -1$  als P-Zweig bezeichnet. Der unter gewissen Umständen ebenfalls auftretende Übergang mit  $\Delta J = 0$  wird als Q-Zweig bezeichnet.

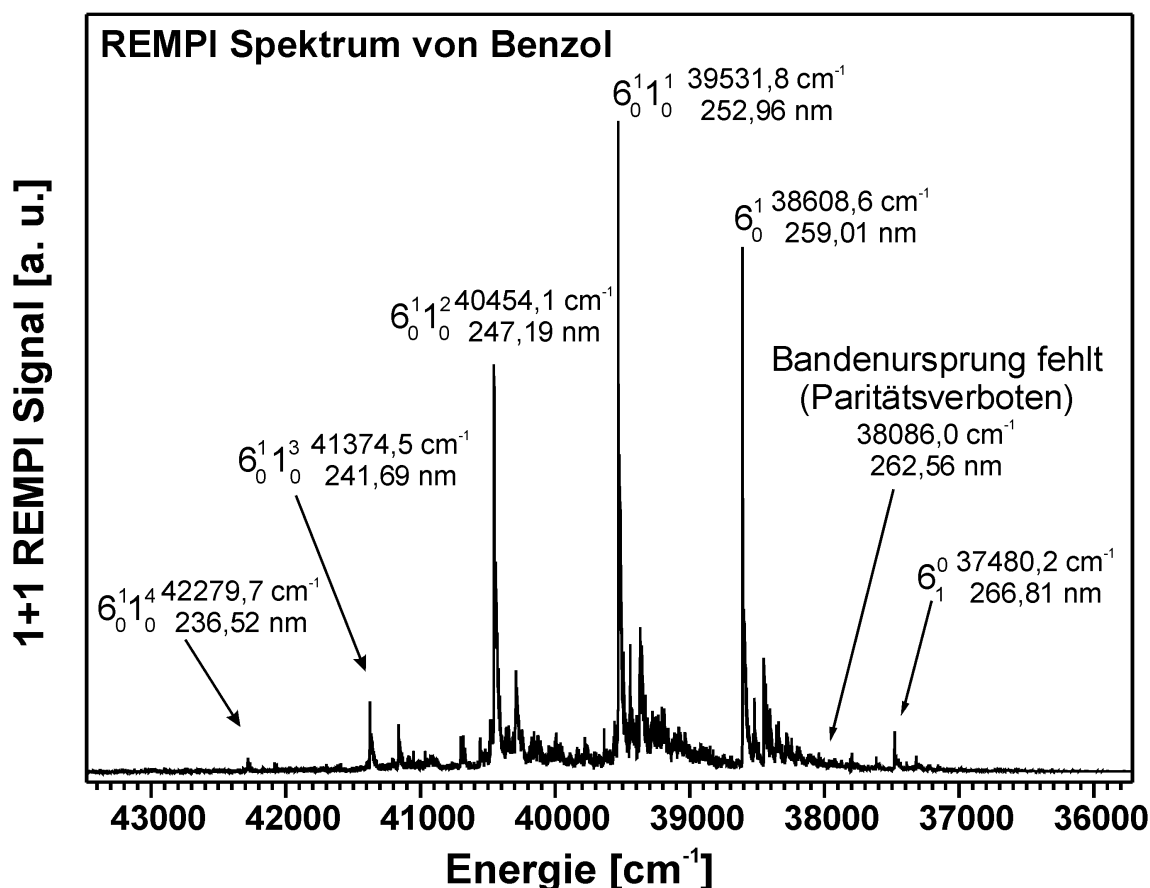


Abbildung 17: 1+1 REMPI-Spektrum von Benzol: Gezeigt sind die elektronischen Schwingungszustände beim  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang. Der elektronische Übergang ist symmetrieverboten und der Bandenursprung fehlt im Spektrum. Zu erkennen ist eine Progression der  $\nu_1$ -Schwingung mit dem  $6_0^1$  Übergang als Basis. Zusätzlich kann der Übergang aus der angeregten Schwingung im elektronischen Grundzustand  $S_0$   $\nu_6=1$  in den Schwingungs-Grundzustand  $\nu_6'=0$  des  $S_1$ -Zustands beobachtet werden ( $6_1^0$ ).

Bei einem elektronischen Schwingungsübergang wird also die Energie des Übergangs durch die gleichzeitige Anregung oder Abregung von Rotationen energetisch im Spektrum verbreitert. Der R-Zweig hat dabei eine höhere Energie als der reine elektronische Schwingungsübergang, der P-Zweig hingegen eine tiefere. Die Verbreiterung der Schwingungsbande im Spektrum wird dabei begünstigt, dadurch das

ein Rotationsübergang von z. B.  $J = 5 \rightarrow J' = 6$  nicht dieselbe Energie hat wie ein Übergang von  $J = 6 \rightarrow J' = 7$ .

Die Verbreiterung der Schwingungsbanden durch angeregte Rotationen im elektronischen Grundzustand kann durch Kühlen der Probe (Besetzung höherer Rotationsniveaus wird geringer) verringert werden. Insgesamt stellen die im Spektrum beobachteten Übergänge eine Kombination aus einer elektronischen Anregung mit gleichzeitiger An- bzw. Abregung von Schwingungs- und Rotationszuständen dar.

### **4.1.3 Resonante Zwei-Photonen-Ionisation (1+1 REMPI) an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)**

Das in Kapitel 4.1.2 gezeigte 1+1 REMPI-Spektrum von Benzol zeigt scharfe Banden. Dies ist vor allem durch die 1+1 REMPI-Anregung über den ersten angeregten Singulett Zustand  $S_1$  möglich. Der  $S_1$ -Zustand liegt bei Benzol energetisch oberhalb des 1+1 Einfarbenlimits (halbes IP). Ein anderes Bild ergibt sich für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei den PAK sinkt die Energie des  $S_1$ -Zustandes mit steigender Anzahl der kondensierten Ringe. Gleichzeitig sinkt auch das Ionisationspotential ab, aber in geringerem Masse.

So liegt bereits beim aus zwei kondensierten Ringen aufgebauten Naphthalin der  $S_1$ -Zustand unterhalb des Einfarbenlimits. Eine resonante Ionisation über den  $S_1$ -Zustand ist nur über einen Zweifarbenschritt möglich. Die resonante Einfarben-Ionisation erfolgt deshalb bei den meisten PAK über höhere angeregte Zustände ( $S_n$ ). Diese  $S_n$ -Zustände liegen aber sehr viel näher zueinander als der energetisch separierte  $S_1$ -Zustand.

Durch den teilweisen Überlapp der  $S_n$ -Zustände über Schwingungs- und Rotationsanregungen ergibt sich eine breite Absorptionsbande für alle PAK. Da sich diese Banden der verschiedenen PAK im Energiespektrum überlappen, werden viele PAK angeregt. Es erfolgt eine gruppenselektive Ionisation. Eine substanzselektive Ionisation bei den PAK kann, wie bereits erwähnt, über den zweifarben Schritt, d.h. über den resonanten  $S_1$ -Zustand erfolgen. Details über die REMPI-Anregung von PAK können in [140, 141] nachgelesen werden.

## 4.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die spektroskopischen Untersuchungen bestand prinzipiell aus fünf Einheiten:

- Abstimmbarer Laser für die wellenlängenabhängige Ionisation der Proben
- Optischer Aufbau zur Führung des Laserstrahls
- Flugzeitmassenspektrometer zum Nachweis der ionisierten Moleküle
- Einlasssystem für die Proben in das Massenspektrometer
- Elektronische Steuerung und Datenaufnahme des Gesamtsystems.

Die verschiedenen Einheiten werden im folgenden beschrieben.

### 4.2.1 Lasersystem

Das zur Spektroskopie verwendete Lasersystem ist prinzipiell aus drei Komponenten aufgebaut:

- Nd:YAG-Laser, der hohe Pulsenergien bei 355 nm zur Verfügung stellt
- Optischer parametrischer Oszillator (OPO), der abstimmbares Laserlicht im Bereich von 438 – 680 nm erzeugt
- Frequenzverdopplungseinheit, in welcher die Wellenlänge des OPO-Laserlichts halbiert wird.

Das Gesamtsystem stellt abstimmbares Laserlicht im Wellenlängenbereich von 219 – 340 nm zur Verfügung. Das Lasersystem stammt von der Firma Spectra Physics (Mountain View, USA). Der Pumplaser ist ein Nd:YAG-Laser (Quanta Ray Pro 270) und stellt nach Frequenzverdreifachung der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) eine Energie von ca. 400 mJ/Puls bei einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Wellenlänge von 355 nm zur Verfügung. Die Pulslänge beträgt 6 – 10 ns, die Linienbreite wird mit kleiner  $0,003 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Der Nd:YAG-Laser ist mit einer

elektronischen Regelung zur Stabilisierung der Lage des Laserstrahls (BeamLok) ausgestattet.

Das wichtigste Bauteil des Systems ist der optische parametrische Oszillator (OPO). Auf die Theorie des OPO-Prozesses soll hier nicht näher eingegangen, sondern nur die Grundlagen kurz erläutert werden. Genauere Beschreibungen sind in [142] zu finden.

Ein energiereiches Photon (355 nm Pumpwellenlänge) wird in einem BBO-Kristall des OPO in zwei Photonen aufgespalten. Das energiereichere der beiden Photonen wird als Signalphoton, das energieärmere als Idlerphoton bezeichnet. Der Prozess genügt dabei der Energieerhaltung und für die Frequenzen von Signal- und Idlerwelle gilt

$$\omega_{\text{pump}} = \omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{idler}}.$$

Neben der Energieerhaltung muss auch die vektorielle Impulserhaltung (k-Vektor-Erhaltung, Phasenanpassungsbedingung) gelten

$$\mathbf{k}_{\text{pump}} = \mathbf{k}_{\text{signal}} + \mathbf{k}_{\text{idler}},$$

die sich für kollineare Phasenanpassung zu

$$n_{\text{pump}}\omega_{\text{pump}} = n_{\text{signal}}\omega_{\text{signal}} + n_{\text{idler}}\omega_{\text{idler}}$$

vereinfacht.

Im doppelbrechenden BBO-Kristall ergeben sich für bestimmte Polarisations- und Ausbreitungsrichtungen der Lichtwellen die Brechungsindizes  $n_{\text{pump}}$ ,  $n_{\text{signal}}$  und  $n_{\text{idler}}$  so, dass diese beiden Bedingungen (Phasenanpassung und Energieerhaltung) für 3 Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$ ,  $\lambda_{\text{signal}}$  und  $\lambda_{\text{idler}}$  erfüllt sind ( $\lambda = 2\pi/\omega$ ).

Verändert man die Ausbreitungsrichtung des Lichts im BBO-Kristall, z.B. durch Drehen des Kristalls, dann ändern sich die entsprechenden Brechungsindizes, so dass Energieerhaltung und Phasenanpassungsbedingung für ein in ihren Wellenlängen

verschobenes Signal- und Idlerphoton erfüllt ist. Auf diese Weise kann der von einem frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser gepumpte BBO-OPO durch einfaches Drehen des Kristalls im Pumpstrahl kontinuierlich von 418 nm bis 680 nm (Signal-Wellenlänge) durchgestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde ein OPO-System (MOPO-SL) der Firma Spectra Physics (Mountain View, USA) verwendet. Die Spezialität des Systems ist, dass es aus zwei BBO-Kristallen besteht, einem sog. Master-Oscillator und einem sog. Power-Oscillator. Im Master-Oscillator entsteht mit Hilfe eines Gitters ein Laserstrahl mit schmaler Linienbreite. Dieses Laserlicht wird in den sog. Poweroscillator eingeleitet und dort verstärkt. Insgesamt entsteht dann Laserlicht mit hoher Energiedichte und gleichzeitig niedriger Linienbreite. Der Hersteller gibt für das System eine Linienbreite von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  bei 500 nm und kleiner  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  für den ganzen abstimmbaren Wellenlängenbereich an. Die Pulsenergie des OPO wird in einem Bereich zwischen 30 und 50 mJ/Puls je nach Wellenlänge bei einer Pulslänge von 4 –8 ns angegeben.

Um abstimmbares Laserlicht im UV-Bereich zu erhalten, werden die aus dem OPO erhaltenen Photonen anschließend frequenzverdoppelt. Dies wird mit einer im MOPO-System integrierten Frequency doubling option (FDO) erreicht. Das gesamte System wird von einer elektronischen Regelung gesteuert. Im System befinden sich Messköpfe für die Energie des Pumpstrahls, des Masteroscillators und des aus der Frequenzverdopplung austretenden Laserstrahls.

Zusätzlich wird die horizontale Lage des aus der Frequenzverdopplung austretenden Laserstrahls über einen 2 Quadranten Messkopf ermittelt. Die Energie des aus dem Master Oscillator austretenden Laserstrahls kann über eine Motorsteuerung elektronisch nachgeregelt werden. Über den 2 Quadranten Messkopf nach der FDO wird gleichzeitig die Energie und Lage des frequenzverdoppelten Laserstrahls geregelt.

Das Gesamtsystem ist sowohl über eine serielle Schnittstelle als auch über eine GPIB (general purpose interface bus)-Schnittstelle extern steuerbar. Die Daten der integrierten Energiemessköpfe sowie die aktuelle Wellenlänge des Systems können über die Schnittstellen ausgelesen werden. Weitere Informationen zur Steuerung und Auswertung folgen in Kapitel 4.2.4.

### 4.2.2 Optischer Aufbau

Die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen elektronischen Regelungen der Laserenergie stabilisieren die Energie und Lage des Laserstrahls während des Scanvorgangs. Ohne den Regelmechanismus wäre ein Scanvorgang mit kontinuierlich konstanter Energie und Lage des Laserstrahls über den gesamten Wellenlängenbereich nicht möglich.

Auf der anderen Seite führt der Regelmechanismus zu einem permanenten Schwanken der Strahlposition um den Sollwert. Dieses Schwanken ist gerätebedingt und kann nicht beeinflusst werden. Die Schwankungen führen dazu, dass die Ionisationszone in der Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers permanenten Schwankungen unterliegt und damit auch große Schwankungen des Messsignals beobachtet werden. Diese Signalschwankungen können durch Fokussierung des Laserstrahls in die Ionenquelle und damit deutliche Einschränkung der Schwankungsbreite am Ionisationsort reduziert werden. Der Einfluss der Fokussierung auf die Schwankungsbreite am Ionisationsort ist schematisch in Abbildung 18 dargestellt.

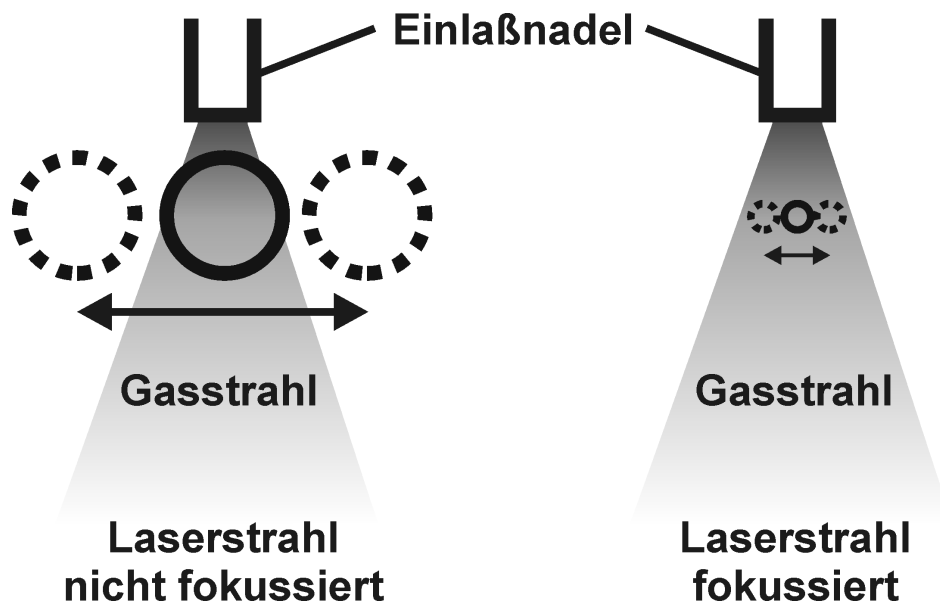


Abbildung 18: Reduzierung der Schwankungsbreite des Laserstrahls durch Fokussierung. Gezeigt ist der Gaseinlass und das Strahlprofil des Ionisationslasers. Durch Fokussierung des Laserstrahls (rechts) kann die Schwankungsbreite des Laserstrahls gegenüber dem nicht fokussierten Laserstrahl (links) deutlich reduziert werden.

Da die Energiedichte durch die Fokussierung am Ionisationsort zunimmt, muss gleichzeitig die Pulsenergie des Laserstrahls reduziert werden, um starke Fragmentation der Zielmoleküle zu verhindern. Eine Reduzierung der Pulsenergie ist aber nicht durch Veränderung im Lasersystem möglich, weil eine Reduzierung, z.B. der Pumpenergie des Nd:YAG-Lasers, zu einem kompletten Einbruch der Energie aus dem OPO und Verdopplungsprozess in der FDO führen würde.

Die Reduzierung der Pulsenergie kann daher nur im Anschluss an den Frequenzverdopplungsprozess außerhalb des Lasersystems erfolgen. Während der Versuchsphase konnte gezeigt werden, dass nur eine Ionisation nahe am Fokus (max.  $\pm 10$  mm Abweichung vom Fokus entlang der optischen Achse) des Laserstrahls zu einer deutlichen Reduzierung der Messsignalschwankungen führte. Eine Linse mit einer Brennweite von 500 mm hatte sich bei den Vorversuchen bewährt.

Zur Reduzierung der Energiedichte am Ionisationsort wurden Quarzplättchen ausgewählt, die einerseits über den gesamten Wellenlängenbereich bis ins tiefe UV durchlässig sind und andererseits eine Reflexion von ca. 10 % an der Oberfläche zeigen. Um eine deutliche und gleichzeitig in Stufen einstellbare Reduzierung zu erhalten, wurden die Quarzplättchen auf zwei unterschiedliche Arten eingesetzt. Ein Plättchen wurde als Reflexionsplättchen in den Strahlengang eingebracht, so dass nur 10 % der Laserenergie im Strahlengang verblieben. Zusätzlich wurden bis zu 10 Plättchen in Reihe als Transmissionsplättchen eingesetzt. Bei jedem Plättchen werden ca. 10 % der Laserenergie aus dem Strahl reflektiert. Die Laserenergie wird dann auf einen Wert von 10 % (kein Plättchen) bis zu 3,5 % (10 Plättchen) von der Ausgangsenergie reduziert. Die Reduzierung kann dabei in 10 Schritten variiert werden.

Der verwendete optische Strahlengang ist in Abbildung 19 dargestellt. Bei einer Reduzierung des Strahldurchmessers von 6 mm auf 0,5 mm in der Nähe des Fokus der Linse und gleichzeitigem Einsatz von 10 Abschwächerplättchen bleibt die Leistungsdichte am Ionisationsort im Vergleich zum Eingangsstrahl fast unverändert.

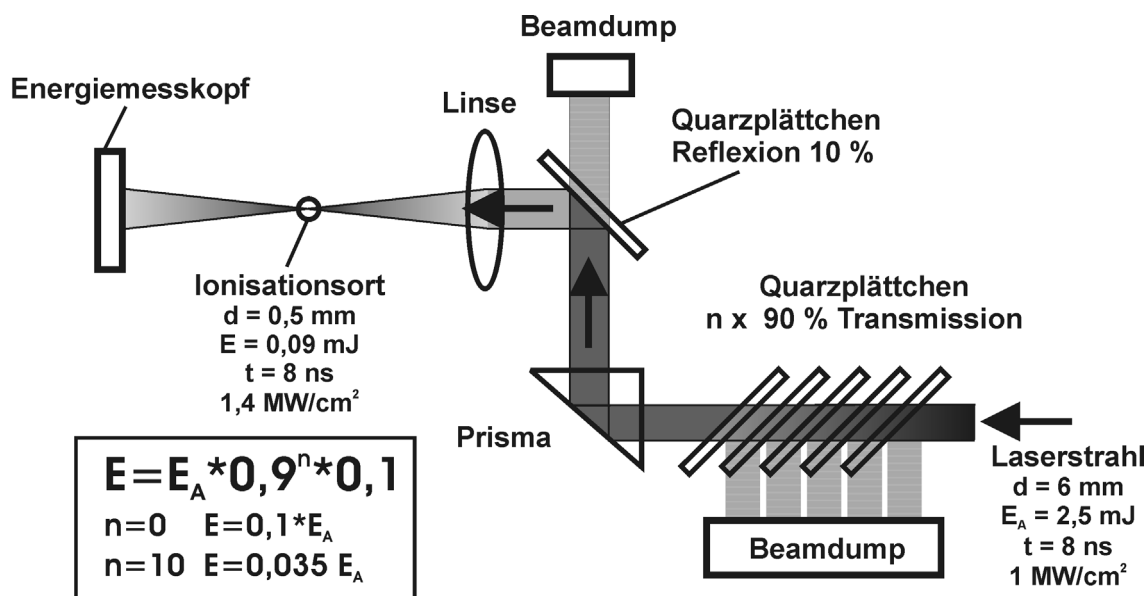


Abbildung 19: Spektroskopie optischer Aufbau. Der Laserstrahl wird zunächst abgeschwächt und danach fokussiert. Die Leistungsdichte bleibt nahezu konstant. Die Leistungsdichte kann sehr einfach durch Entfernung von bis zu 10 Quarzplättchen um den Faktor 3 erhöht werden. Der Aufbau verbindet kleine Signalschwankungen (Fokussierung) mit geringer Fragmentation der Moleküle (Reduzierung der Photonendichte).

Der optische Aufbau wurde bei jeder Messung soweit optimiert (Lage des Fokus, Stärke der Abschwächung, Schwankung des Messsignals), dass ein idealer Kompromiss zwischen Messsignalschwankung, Nachweisempfindlichkeit und Fragmentation über den gesamten Wellenlängenbereich gefunden werden konnte. Die hier vorgestellten Zahlen sind nur als Beispiel gegeben.

### 4.2.3 Probeneinlass

Für den Probeneinlass in das Massenspektrometer wurde ein spezielles Einlasssystem konstruiert. Das Einlasssystem ermöglicht zwei verschiedene Einlassvarianten und ist schematisch in Abbildung 21 gezeigt. Das System besitzt einen effusiven Einlassweg durch eine Kapillare und einen Einlassweg durch eine Jet-Düse [117, 118]. Bei dem effusiven Einlass wird das Gas mit der Temperatur des Probenahmeweges eingelassen. Im Gegensatz dazu werden die Gasmoleküle beim Einlass durch die starke Expansion an der Jet-Düse adiabatisch abgekühlt. Bei der Abkühlung werden angeregte Vibrations-



und Rotationsschwingungen abgeregt. Die thermische Verbreiterung der Molekülspektren bei Raumtemperatur kann durch die Jet-Düse deutlich reduziert werden [143-145].

Die wellenlängenabhängigen REMPI Signale von Benzol bei verschiedenen Einlassvarianten sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Rotationstemperaturen werden dabei über die Abstände der Maxima im Spektrum bestimmt [146] und jeweils eingezeichnet. Für den Jet-Einlass mit Luft als Trägergas ergibt sich eine Rotationstemperatur von ca. 30 K. Durch Verwendung von Argon als Trägergas kann die Kühlung durch die Düse noch verbessert werden und es ergibt sich eine Rotationstemperatur von ca. 5 K [117].

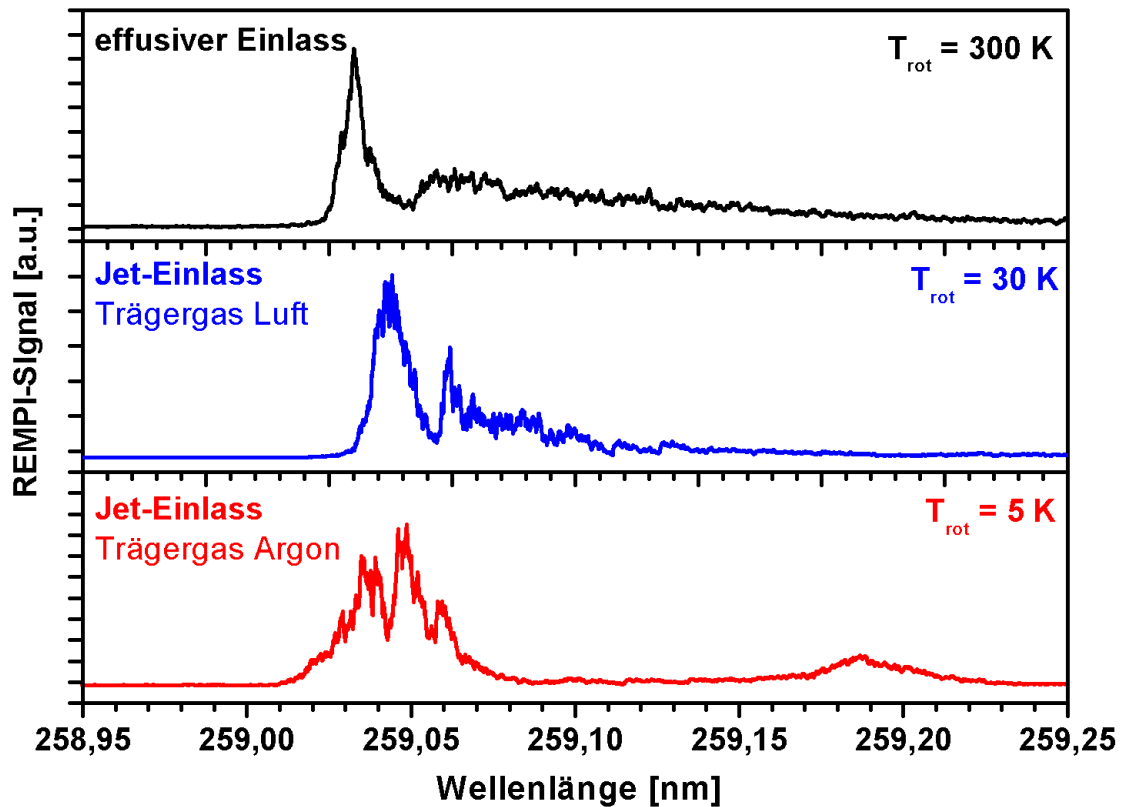


Abbildung 20: REMPI-Spektren von Benzol bei verschiedenen Einlassvarianten. Gezeigt sind die Spektren für effusiven Einlass, Jet-Einlass mit Luft als Trägergas und Jet-Einlass mit Argon als Trägergas. Die verschiedenen Rotationstemperaturen werden aus dem Abstand der Maxima ermittelt und sind eingezeichnet [146]

Die beiden Einlasswege können durch zwei Absperrventile einzeln aktiviert werden. Dadurch ist es möglich, in kurzer Zeit (30 s) zwischen den Einlassvarianten zu wechseln ohne irgendwelche Umbauten am Messgerät vornehmen zu müssen.

Eine weitere Spezialität des Einlasssystems ist die getrennte Regelung der Zuführung für bis zu drei Substanzen. Alle drei Substanzbehälter können individuell auf verschiedene Temperaturen beheizt werden. Zusätzlich besitzt jede Zuführung ein Regulierventil. Durch diesen Aufbau kann die Probenkonzentration der zu mischenden Einzelsubstanzen soweit angepasst werden, dass eine simultane Spektroskopie der Einzelkomponenten in sinnvoller Weise möglich wird. Das heißt, dass die maximalen Signalhöhen während des Scanvorgangs für alle Substanzen in derselben Größenordnung liegen.

Der Mischbehälter und die Probenzuführung im Vakuum der Ionenquelle sind ebenfalls individuell heizbar. Die Heizungen wurden immer so geregelt, dass die Temperatur von außen nach innen anstieg, um Ablagerungen im Probenahmesystem zu verhindern. Beispielsweise wurden 50 °C (je nach Flüchtigkeit) im Probenahmebehälter, 150 °C im Mischbehälter außerhalb des Vakuums und 200 °C für die Kapillare im Vakuum der Ionenquelle gewählt. Es wurde jeweils darauf geachtet, dass die Temperatur im Mischbehälter über der höchsten Temperatur der drei Probereservoirs lag. Die Probenzuführung ist so konstruiert, dass auch problemlos Gasflaschen angeschlossen werden können. Es können sowohl gasförmige Proben eingelassen werden als auch Stossgas (Edelgase mit relativ hoher Atommasse, z. B. Argon) für eine stärkere Kühlung in der Jetdüse.

Mit dem beschriebenen Einlasssystem können Messungen bei verschiedenen Temperaturen der Probe mit effusiven und Jet-Einlass durchgeführt werden. Es ermöglicht, durch die individuell regelbare Probenzuführung, eine simultane Spektroskopie von drei Substanzen.

Zum Nachweis der mit dem MOPO-Laser ionisierten Proben wurde ein Reflektron Flugzeitmassenspektrometer der Fa. Kaesdorf (München, Deutschland) verwendet [118].

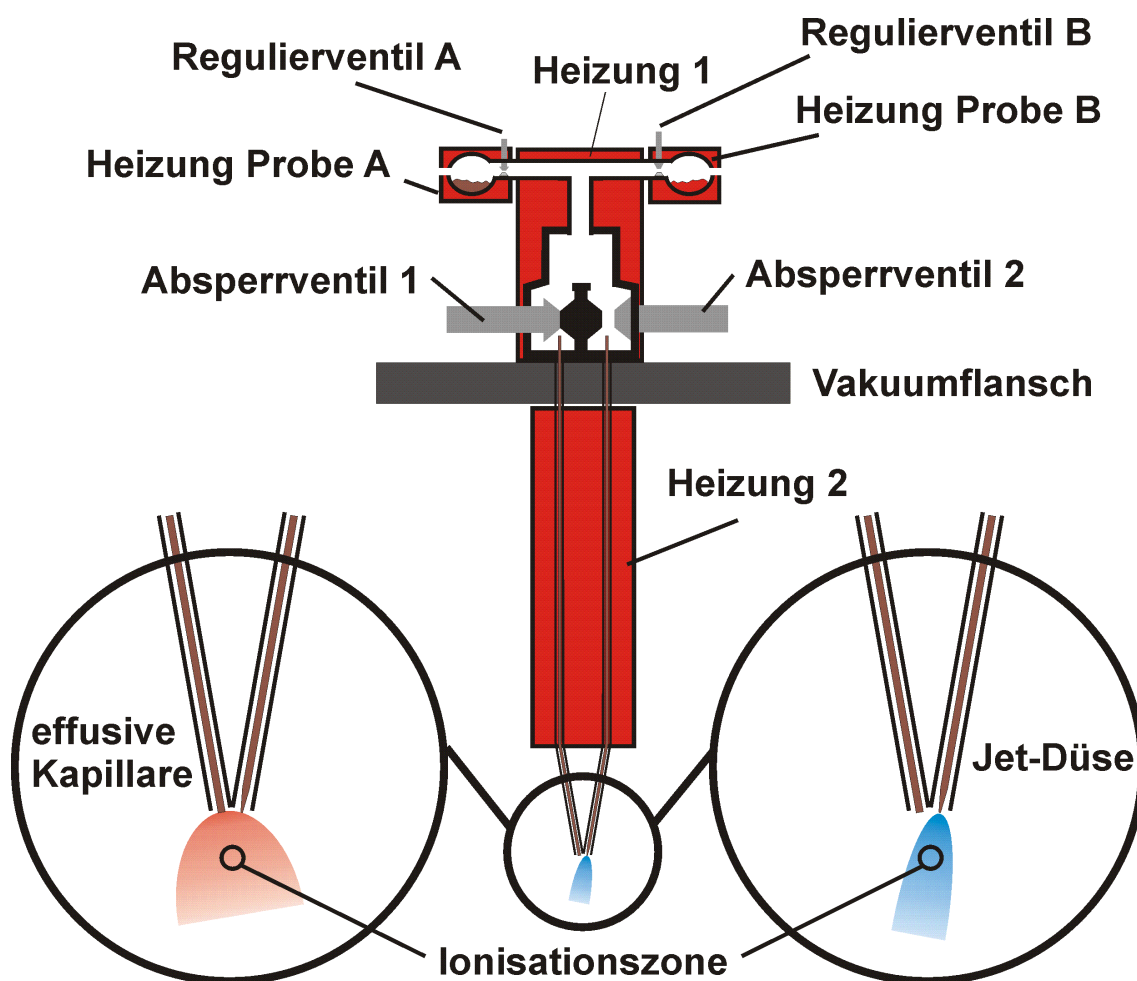


Abbildung 21: Prinzipieller Aufbau des Probeneinlasssystems für die REMPI-Spektroskopie. Der Probeneinlass kann durch zwei Absperrventile entweder durch die effusive Kapillare oder durch die Jet-Düse erfolgen. Es können drei verschiedene Proben (in der Abbildung nur 2 gezeigt) mit separaten Heizungen und Regulierventilen individuell eingelassen werden. Die ganze Probenahmestrecke kann bis 250 °C beheizt werden.

#### 4.2.4 Steuerung und Datenaufnahme

Das in Kapitel 4.2.1 beschriebene Lasersystem wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals eingesetzt und die Steuerung und Datenaufnahme entwickelt. Für die computergestützte Lasersteuerung und Datenaufnahme wurden Softwaretools in der Programmiersprache LabView® geschrieben. Die Programmierung und Testphase der neuen Software wurde gemeinsam mit Dorfner [147] durchgeführt.

Der zentrale Steuercomputer sollte dabei folgende Steuer- und Datenaufnahmeschritte durchführen:

- Steuerung des MOPO-Lasersystem. Vorgabe der Start- und Stopwellenlänge sowie der Scangeschwindigkeit
- Auslesen der aktuellen Wellenlänge und der im Laser integrierten Energiedetektoren
- Auslesen eines externen Energiedetektors der hinter der Ionenquelle des Flugzeitspektrometers aufgestellt wurde (siehe Abbildung 19)
- Auslesen von drei Integratoren zur Bestimmung der aktuellen Signalfäche von bis zu drei Massenpeaks
- Aufnahme von ganzen Massenspektren in definierten Zeitabständen zur Kontrolle des Fragmentationsgrades bei der Ionisation
- Zusammenführung aller Informationen in eine oder mehrere Dateien, die eine einfache Auswertung ermöglichen.

Die hier beschriebenen Schritte sollten dabei mit einer Wiederholungsrate von 20 Hz durchgeführt werden. Um eine möglichst schnelle Datenaufnahme durchführen zu können, wurden zahlreiche Tests mit verschiedene Hardware- und Softwarekonfigurationen durchgeführt.

Die schnellste Datenaufnahme konnte mit der folgenden Hardwarekombination realisiert werden:

MOPO-Steuerung und Auslesen der Laserdaten über die integrierte GPIB-Schnittstelle und eine GPIB-PC-Karte (National Instruments AT-GPIB). Die alternative Steuerung des Lasers über die serielle Schnittstelle (RS-232) konnte den Anforderungen nicht genügen.

Das Auslesen der Integratoren (Stanford Research) musste über eine Analog-Digital Wandler Computerkarte (AD-Wandler) (National Instruments AT-MIO16-50) realisiert werden. Prinzipiell stand auch eine externe AD-Wandler-Einheit als Zubehör zu den Integratoren zur Verfügung, die über eine GPIB-Schnittstelle verfügt. Ein Auslesen der

Integratoren über das GPIB-Interface der externen AD-Wandler-Einheit bei gleichzeitiger Steuerung des Lasers über GPIB ist zwar prinzipiell möglich, konnte aber nicht in ausreichender Geschwindigkeit realisiert werden. Deshalb musste das Auslesen der Integratoren mit einer PC-AD-Wandlerkarte erfolgen. Die Aufnahme der Flugzeitspektren erfolgte mit einer Transientenrekorderkarte (Acqiris DA-250), das Auslesen des externen Energiedetektors über die serielle Schnittstelle (RS-232). Der Steuerungs- und Datenaufnahme-Aufbau wird Anhand Abbildung 22 erläutert.

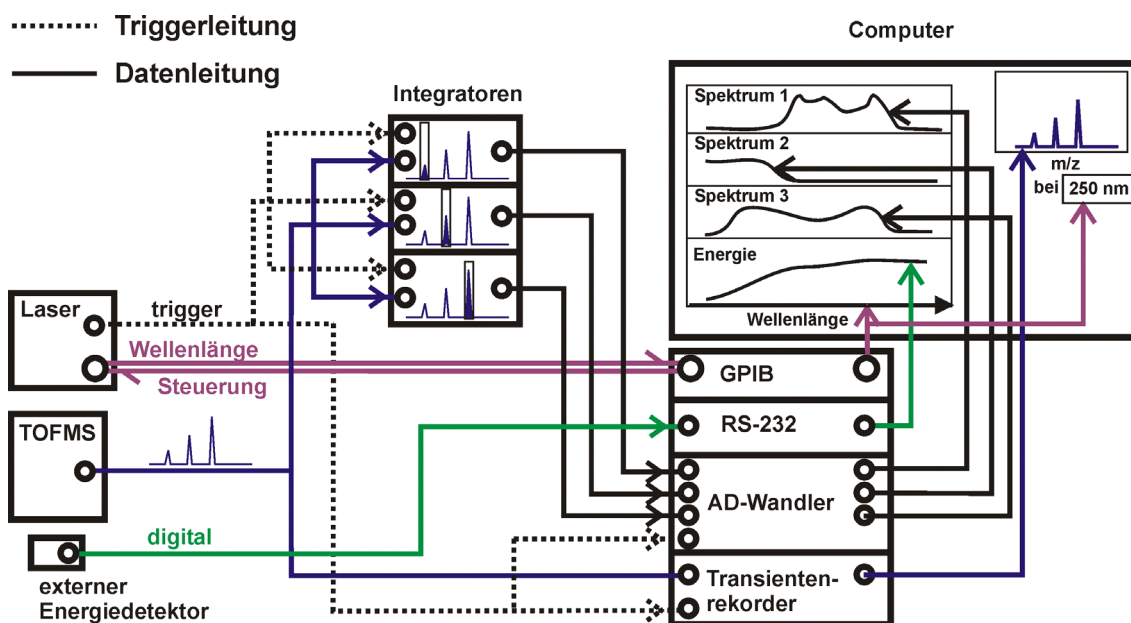


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Steuerung und Datenauswertung für die REMPI-Spektroskopie. Die Lasersteuerung erfolgt über GPIB vom Computer aus. Bis zu drei Massenpeaks des Flugzeitspektrums werden über Integratoren quantifiziert und einem AD-Wandler digitalisiert. Die dazugehörige Wellenlänge wird über GPIB aus dem Laser ausgelesen. Die Energie des Laserstrahls am Ionisationspunkt wird über die serielle Schnittstelle (RS-232) ausgelesen. Zusätzlich zu den erhaltenen Wellenlängenspektren der drei Substanzen können Massenspektren bei ausgewählten Wellenlängen über die Transientenrekorderkarte aufgenommen werden

Die Scandaten (Startwellenlänge, Stopwellenlänge, Scangeschwindigkeit) werden von der Software über das GPIB-Interface an den Laser übermittelt und die Datenaufnahme gestartet. Das Triggersignal des Lasers bestimmt daraufhin den weiteren Ablauf. Über das GPIB-Interface wird die aktuelle Wellenlänge des Lasers abgefragt. Das analoge

Flugzeitspektrum wird vom Detektor sowohl in die Integratoren als auch in die Transientenrekorderkarte eingespeist.

In den Integratoren werden die Peakflächen der drei Massenpeaks des Flugzeitspektrums ermittelt und als analoger Wert ausgegeben. Die AD-Wandlerkarte liest die drei Werte in verschiedene Kanäle ein und digitalisiert die Werte mit einer Auflösung von 12 Bit (4096 Punkte). Der Messwert des externen Energiedetektors für den Laserstrahl wird über die serielle Schnittstelle (RS-232) ausgelesen. Die verschiedenen Daten werden in eine Datei geschrieben und man erhält die Informationen Laserenergie und Peakflächen von den Substanzen bei der aktuellen Laserwellenlänge.

Zusätzlich kann noch das analoge Flugzeitspektrum bei dieser Wellenlänge über die Transientenrekorderkarte als Datei abgespeichert werden (Zeitauflösung 1 ns, Signalauflösung 8 Bit = 256 Punkte). Die geschilderte Prozedur wird dann beim nächsten Triggersignal wiederholt, so lange bis die Stopwellenlänge erreicht ist.

Insgesamt erhält man dadurch die Peakflächen der drei Substanzen sowie die Energie des Laserstrahls in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Peakfläche in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergibt dann das Spektrum. Die Laserenergie wird für die weitere Auswertung benötigt (siehe Kapitel 4.3). Zusätzlich können die Flugzeitspektren bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen werden.

Für diesen Aufbau wurden drei verschiedene Softwareprogramme geschrieben, bei denen folgenden Gesichtspunkten zu beachten waren. Die Aufnahme eines Flugzeitspektrums benötigt mindestens 40 kByte Speicherplatz ( $40 \mu\text{s} = 40.000$  Punkte  $\times$  8 Bit ergibt 320 kBit = 40 kByte). Dies ergibt für einen Scan von 220 – 340 nm bei einer Auflösung von 0,001 nm 4,8 GByte Speicherplatz. Zudem benötigt das Auslesen der Transientenrekorderkarte Rechnerzeit und eine Wiederholungsrate von 20 Hz kann nicht mehr erreicht werden. Bei den Versuchen konnten Wiederholungsraten von max. 5 Hz realisiert werden. Weiterhin ist die Signalauflösung von 256 Punkten gegenüber der Auflösung von 4096 Punkten bei Aufnahme über einen Integrator deutlich niedriger.

Aus diesen Gründen wurden drei Softwareprogramme mit folgenden Eigenschaften für verschiedene Anwendungen geschrieben:

1. Software mit Aufnahme der Peakflächen von drei Substanzen ausschließlich über die Integratoren und AD-Wandlerkarte. Wiederholungsraten von 20 Hz möglich. Geringer Speicherbedarf für die Scandaten bei großer Signalauflösung. Anwendung für schnelle Scanraten und Spektroskopie von bis zu drei Substanzen.
2. Software mit Aufnahme der Flugzeitspektren ausschließlich über die Transientenrekorderkarte. Wiederholungsraten von max. 5 Hz möglich. Großer Speicherbedarf bei geringer Signalauflösung notwendig. Anwendung zur wellenlängenabhängigen Aufnahme von komplexen Gasgemischen mit vielen Substanzen wie z.B. Verbrennungsgas.
3. Kombinierte Aufnahme von Peakflächen von drei Massenpeaks und Aufnahme der Flugzeitspektren in definierten Abständen. Sowohl Speicherplatzbedarf als auch Wiederholungsrate ist abhängig von den Abständen in denen die Flugzeitspektren aufgenommen werden. Anwendung für mittlere Scanraten bei Spektroskopie von bis zu drei Substanzen und gleichzeitiger gelegentlicher Aufnahme der Flugzeitspektren zur Kontrolle des Fragmentationsgrades bei verschiedenen Wellenlängen.

Die drei beschriebenen Softwareprogramme beinhalten noch zusätzlich ein digitales Laborbuch zur Speicherung aller relevanten Daten des Messaufbaus.

### **4.3 Auswertung der REMPI-Spektren**

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, werden bei der Spektroskopie sowohl die Ionensignale der Verbindungen als auch die Laserenergie bei jedem Laserschuss aufgenommen. Aus diesen Informationen lässt sich der relative Wirkungsquerschnitt  $x\sigma_1\sigma_2$  des REMPI-Übergangs bei jeder Wellenlänge bestimmen.

Für die Anzahl  $M^+$  ionisierter Moleküle im Ionisationsvolumen gilt bei nicht gesättigtem Resonanzschritt [148, 149]

$$M^+ = M \frac{1}{2} \sigma_1 \sigma_2 \left( \frac{n_{ph}}{A} \right)^2 \quad [14]$$

mit  $M^+$  = Anzahl ionisierter Moleküle im Ionisationsvolumen

$M$  = Anzahl neutraler Moleküle im Ionisationsvolumen

$\sigma_1$  = Absorptionswirkungsquerschnitt für den Zwischenzustand [ $\text{cm}^2$ ]

$\sigma_2$  = Wirkungsquerschnitt für die Ionisation aus dem Zwischenzustand [ $\text{cm}^2$ ]

$n_{ph} / A$  = Anzahl Photonen des Laserpulses durch Fläche des Laserstrahls [Photonen/ $\text{cm}^2$ ]

$$\text{mit } n_{ph} = \frac{E_{Puls}}{h \cdot \nu} = \frac{E_{Puls} \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad E_{Puls} = \text{Pulsenergie des Lasers; } \lambda = \text{Laserwellenlänge}$$

oder bei gleichbleibender Zahl der neutralen Moleküle und gleichgrosser Fläche des Laserstrahls

$$\sigma_1 \sigma_2 \propto \frac{M^+}{(E_{Puls} \cdot \lambda)^2} \quad [15]$$

Für die Ionisation bei teilweiser Sättigung kann

$$\sigma_1 \sigma_2 \propto \frac{M^+}{(E_{Puls} \cdot \lambda)^n} \quad \text{mit } n < 2 \quad [16]$$

formuliert werden.

Die nach Kapitel 4.2.4 aufgenommenen REMPI-Spektren wurden dadurch nach Formel [16] zu relativen REMPI-Querschnitten umgerechnet. Durch die Umrechnung werden die Schwankungen der Laserenergie im Spektrum berücksichtigt. Die durch den Regelvorgang (siehe 4.2.2) hervorgerufenen kleinen und harmonisch auftretenden Energieschwankungen können dabei zur Ermittlung von  $n$  genutzt werden. Die Größe von  $n$  ist dann richtig gewählt, wenn die harmonischen Schwankungen der Laserenergie aus dem aufgenommenen Spektrum herausgerechnet werden. Das Einbeziehen der Laserenergie in die Spektrenauswertung ist in Abbildung 23 dargestellt. Gezeigt sind die aufgenommenen Rohdaten, die Laserenergie und das berechnete energienormierte Spektrum.



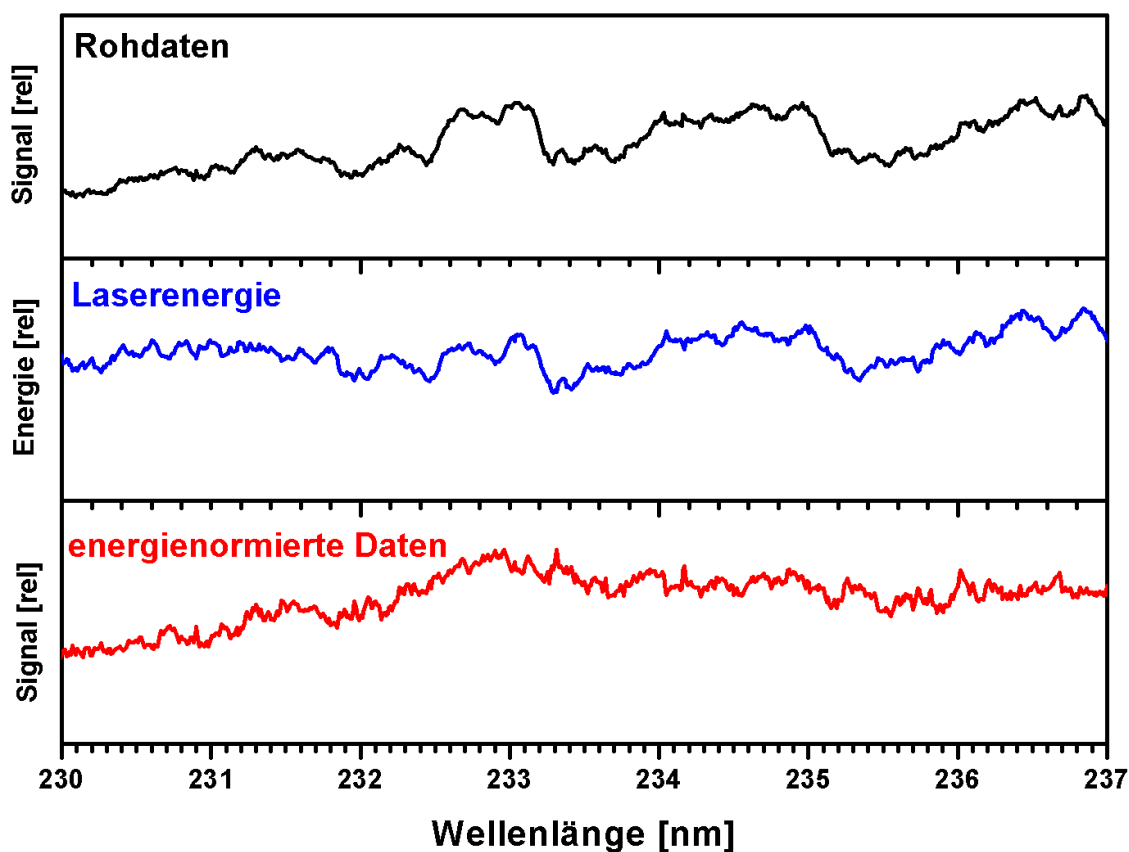


Abbildung 23: Auswertung der Wellenlängenspektren. Die Rohdaten werden mit den gleichzeitig aufgenommenen Energiedaten des Lasers verrechnet, um Leistungsschwankungen des Lasersystems bei den Spektren zu berücksichtigen. Für dieses Beispiel ergab sich  $n$  zu 1,8

Da das Hauptziel der Spektroskopie die Ermittlung einer idealen Nachweiswellenlänge für die gesuchten Moleküle war, musste bei der Wahl der Nachweiswellenlänge die zur Verfügung stehende Energie des Nachweislasers berücksichtigt werden. Hierzu wurden die nach Formel [16] ermittelten Spektren mit der Energiekurve des zur on-line Messung verwendeten Lasers nach Formel [14] verrechnet. Bei scharfen Peaks im Spektrum muss dabei noch die unterschiedliche Linienbreite der verschiedenen Laser berücksichtigt werden. Dadurch ergeben sich für jede Substanz zwei Spektren, d.h. ein Spektrum der REMPI-Wirkungsquerschnitte und ein Spektrum der Nachweisempfindlichkeit für die entsprechende Komponente bezogen auf den verwendeten Laser. Beide Spektren beinhalten dabei relative Werte.

## 4.4 Spektroskopie von Stickstoffverbindungen

Um geeignete Laserwellenlängen für den on-line Nachweis von Stickstoffverbindungen im Rauchgas von Verbrennungsanlagen zu ermitteln wurden eine Reihe von möglichen Stickstoffverbindungen spektroskopisch untersucht. Es wurden dabei Messungen an anorganischen ( $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ) und organischen Stickstoffverbindungen durchgeführt. Bei den organischen Verbindungen wurden Amine, Cyanide und Azarene untersucht. Zusätzlich zu den Stickstoffverbindungen wurden einige aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen spektroskopiert.

### 4.4.1 Anorganische Stickstoffverbindungen

#### 4.4.1.1 Stickstoffmonoxid (NO)

Stickstoffmonoxid hat ein Ionisationspotential von 9,26 eV. Eine Ionisation über ein 1+1 REMPI-Schema ist somit ab einer Wellenlänge kleiner 268,0 nm möglich. Der Bandenursprung für den  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang liegt bei 226,250 nm ( $44198,9 \text{ cm}^{-1}$ ) [150]. Für den Übergang nach  $v' = 1$  wurden 214,864 nm ( $46540,9 \text{ cm}^{-1}$ ) angegeben [150]. Der Bandenursprung liegt in dem hier für einen REMPI-Nachweis zugänglichen Laserwellenlängenbereich von 219 – 340 nm.

REMPI-Spektren des  $A \leftarrow X$  Übergangs bei 226 nm wurden bereits von Hippler und Pfab [151] und von Schmidt et al. [152] publiziert. Das in dieser Arbeit aufgenommene Spektrum im Wellenlängenbereich von 219 – 340 nm ist in Abbildung 24 dargestellt. Die mit großem Abstand stärkste Ionisation erfolgt durch die 1+1 REMPI-Anregung über den  $A \leftarrow X$ -Übergang.

Zusätzlich können noch um Größenordnungen schwächere Übergänge im Wellenlängenbereich 234 – 267,8 nm (nichtresonante Zweiphotonen-Anregung) und im Wellenlängenbereich größer als das Einfarbenlimit beobachtet werden. Bei den Signalen oberhalb des Einfarbenlimits handelt es sich um resonante 2+1 REMPI-Anregungen.

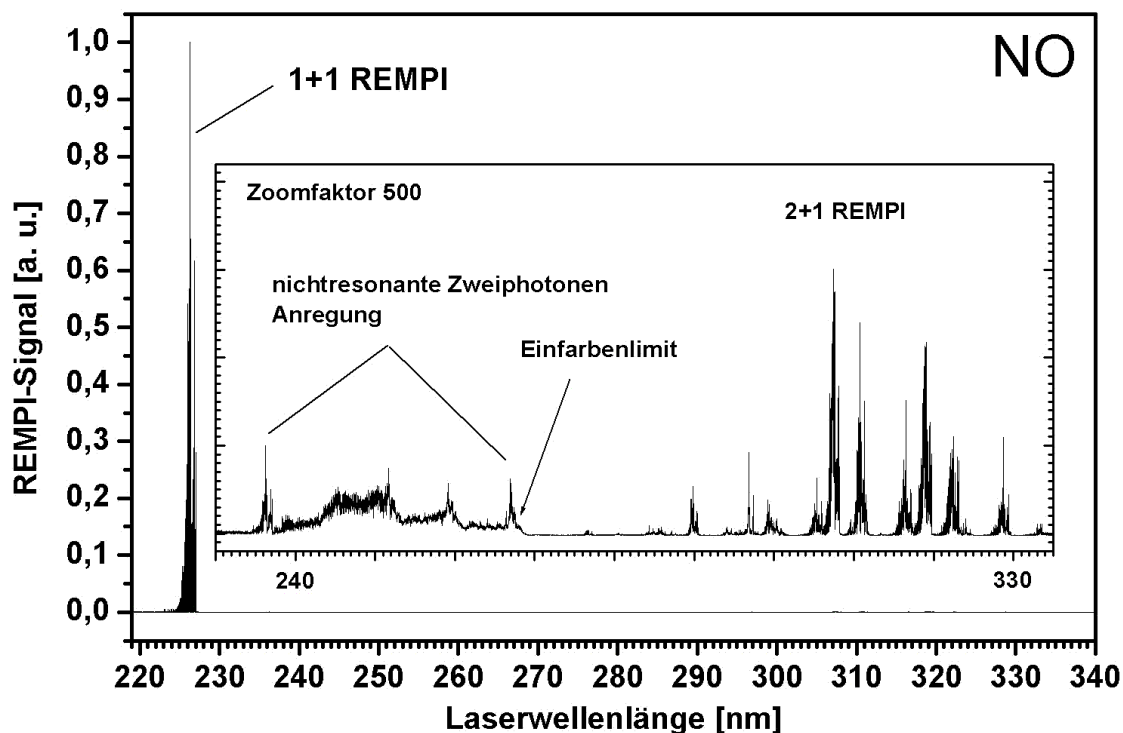


Abbildung 24: REMPI-Spektrum von Stickstoffmonoxid (NO). Das Spektrum kann in drei Teile gegliedert werden. Zum ersten ist der resonante 1+1 REMPI-Übergang bei 226 nm gezeigt. Diese Anregung hat den mit Abstand größten Wirkungsquerschnitt. Der Wellenlängenbereich von 230 – 335 nm ist zusätzlich in 500facher Vergrößerung gezeigt. Hier können nichtresonante Zweiphotonenanregung bis zum Einfarbenlimit von 268,0 nm und zusätzliche 2+1 REMPI-Anregungen im höheren Wellenlängenbereich beobachtet werden.

Die für die Anwendung bedeutendste Ionisation wird daher über den angeregten  $S_1$  Zustand bei 226 nm erfolgen. Der Wellenlängenbereich für diesen Übergang ist in Abbildung 25 vergrößert dargestellt.

Es wurden sowohl Messungen mit effusivem Einlass ( $T_{\text{rot}}=300$  K) als auch mit Jet-Einlass ( $T_{\text{rot}}=30$  K) durchgeführt. Der Unterschied im Spektrum ist deutlich zu erkennen. Das bei Zimmertemperatur aufgenommene Spektrum zeigt im oberen Teil der Abbildung eine Vielzahl von Signalpeaks im Wellenlängenbereich von 225 – 227,1 nm. Das gekühlte Spektrum zeigt eine deutlich reduzierte Anzahl von Übergängen bei gleichzeitig verstärktem Hauptpeak bei 226,25 nm. Ein Grossteil der Anregungen von im elektronischen Grundzustand angeregter Rotationsniveaus kann nicht mehr stattfinden, da die Rotationszustände bei tiefen Temperaturen nicht mehr besetzt sind.

Der Übergang aus dem energetisch niedrigeren Grundzustand bei 226,25 nm ( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ ) wird bei tiefen Temperaturen gegenüber dem Übergang aus dem um  $121\text{ cm}^{-1}$  höher liegenden Grundzustand bei 226,90 nm ( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ ) bevorzugt. Die thermische Besetzung des  $X^2\Pi_{3/2}$ -Grundzustands ist verringert. Die in Abbildung 25 gezeigten Spektren stimmen sehr gut mit den von Schmidt et al. [152] publizierten Spektren überein.

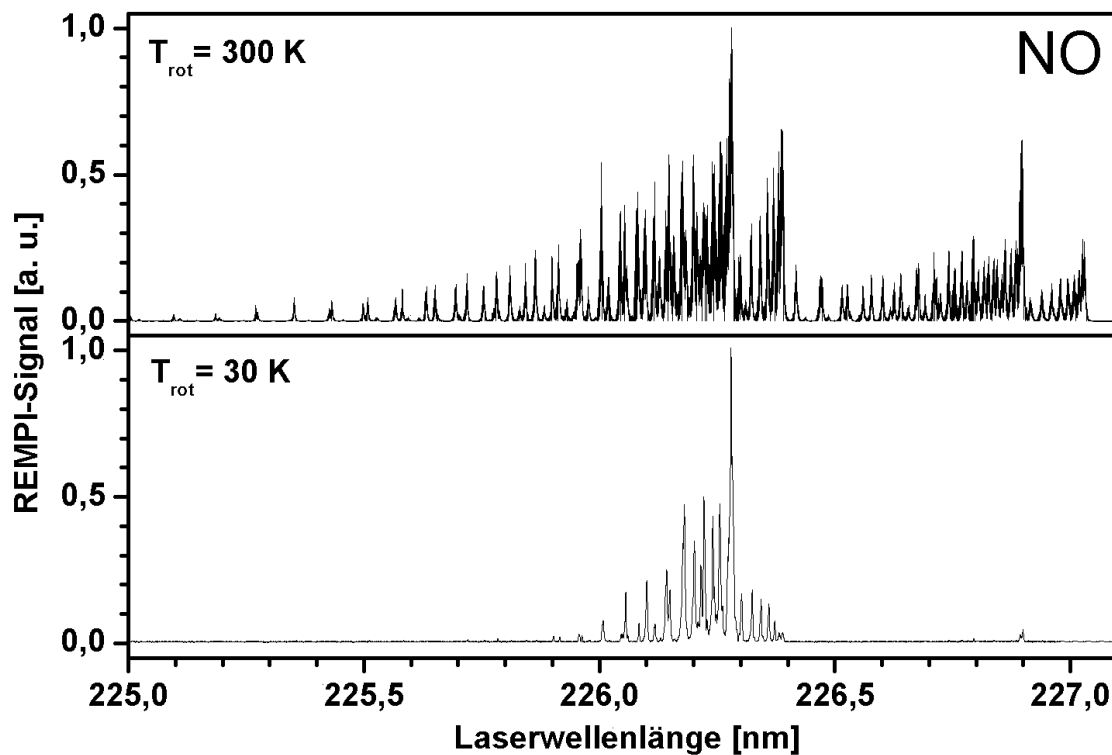


Abbildung 25: 1+1 REMPI-Spektrum von NO. Im oberen Teil der Abbildung ist das Spektrum bei Zimmertemperatur (effusiver Einlass) gezeigt. Der untere Teil zeigt das bei Jet-Einlass ( $T_{\text{rot}}=30\text{ K}$ ) gemessene Spektrum. Durch die Kühlung werden weniger Rotationszustände im Molekül besetzt. Die entsprechenden Übergänge fehlen im Jet-Spektrum.

#### 4.4.1.2 Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )

Ammoniak hat ein Ionisationspotential von 10,07 eV. Das Einfarbenlimit liegt dadurch bei einer Laserwellenlänge von 246,2 nm. Der erste angeregte Elektronenzustand liegt

bei einer Wellenzahl von  $46136,1 \text{ cm}^{-1}$  (216,75 nm) und damit außerhalb des mit dem Lasersystems erreichbaren Bereichs. Eine resonante 1+1 Anregung ist somit nicht möglich.

Eine 2+1 Anregung ist hingegen möglich. Langford et al. [153] und Ashfold et al. [154] berichten über 2+1 Anregungen im Bereich von 243,43 – 291,12 nm über hoch liegende Rydbergzustände. Weitere 2+1 Anregungen können über den  $F \leftarrow X$  Übergang bei  $77739 \text{ cm}^{-1}$  (Anregungswellenlänge 257,2 nm), den  $E \leftarrow X$  Übergang bei  $75205 \text{ cm}^{-1}$  (Anregungswellenlänge 265,9 nm), den  $D \leftarrow X$  Übergang bei  $69731 \text{ cm}^{-1}$  (Anregungswellenlänge 286,8 nm), den  $C \leftarrow X$  Übergang bei  $63771 \text{ cm}^{-1}$  (Anregungswellenlänge 313,6 nm) oder den  $B \leftarrow X$  Übergang bei  $59225 \text{ cm}^{-1}$  (Anregungswellenlänge 337,7 nm) erfolgen.

Das Spektrum ist in Abbildung 26 (oben) dargestellt. Das Spektrum wurde bei relativ hoher Photonendichte aufgenommen. Das Spektrum kann in zwei Teile eingeteilt werden. Eine nichtresonante Zweiphotonen-Ionisation kann bis zum Einfarbenlimit bei 246,2 nm mit relativ geringer Intensität beobachtet werden. Im Wellenlängenbereich von 257 nm bis 333 nm kann eine Vielzahl scharfer Peaks für die 2+1 REMPI-Anregung über die beschriebenen Übergänge beobachtet werden.

Die Anregungen mit der höchsten Intensität liegen im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 320 nm (Abbildung 26 unten). Der intensivste Peak liegt bei 309,097 nm, der zweit höchste Peaks liegt bei 313,172 nm. Für eine analytische Anwendung sind diese Peaks von besonderem Interesse.

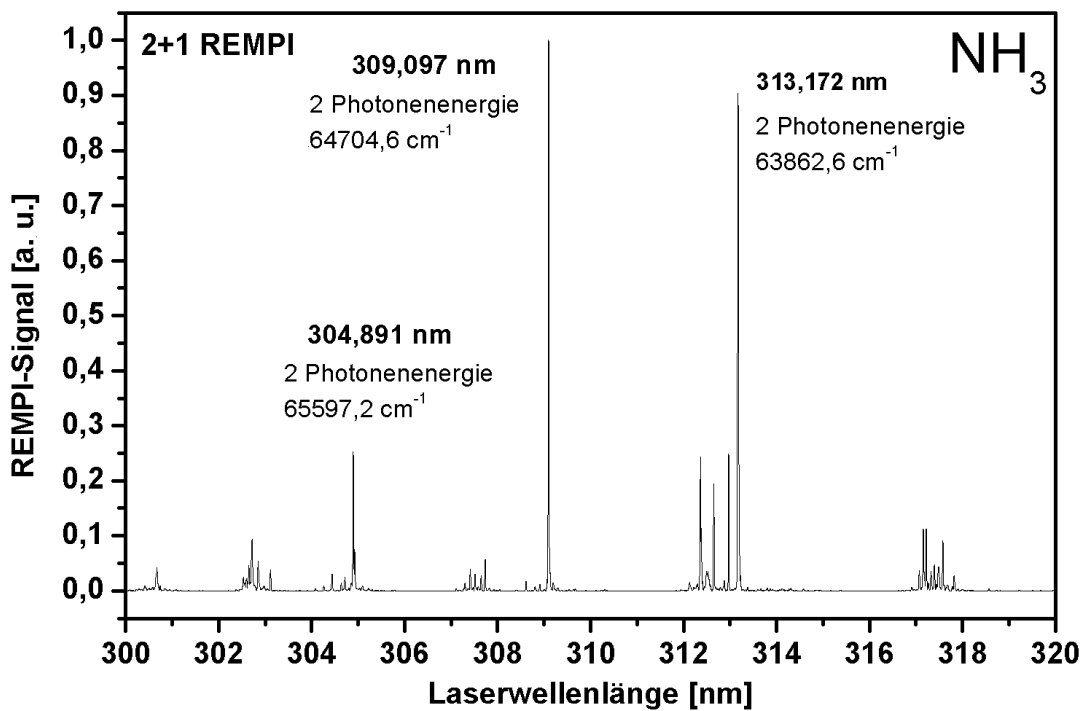
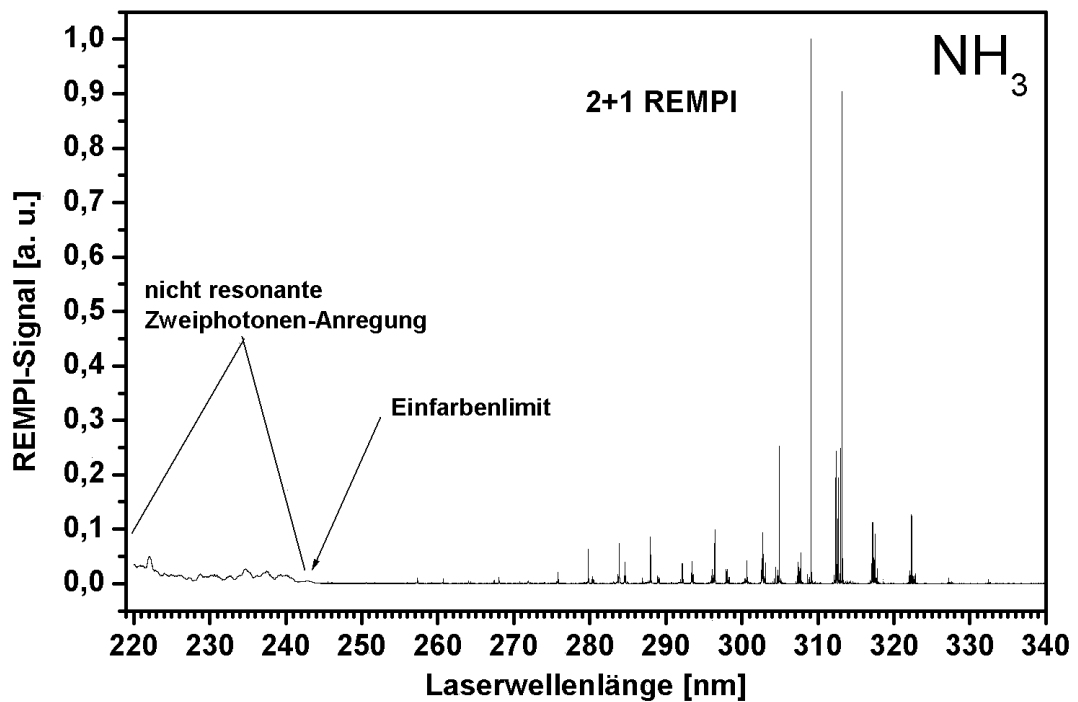


Abbildung 26: REMPI-Spektrum von Ammoniak (oben). Das Spektrum gliedert sich in zwei Teile. Nicht resonante Zweiphotonen-Anregung bis zum Einfarbenlimit bei 246,2 nm sowie scharfe Peaks für die 2+1 Resonanz-Ionisation im Bereich 257 – 333 nm. Die intensivsten Peaks sind im Wellenlängenbereich von 300 – 320 nm (unten) zu finden. Der intensivste Peak liegt bei 309,097 nm

## 4.4.2 Organische Stickstoffverbindungen

Zusätzlich zu den anorganischen Stickstoffverbindungen wurden eine Reihe organischer Stickstoffverbindungen untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf aromatischen Ringsystemen mit einem oder zwei eingebauten Stickstoffatomen. Es wurden sowohl Verbindungen mit in den Ring integrierten Stickstoffatomen als auch Verbindungen mit an den Ring substituierten Stickstoffatomen untersucht. Bei den Verbindungen mit in den Ring eingebauten Stickstoffatomen wurden 1- bis 3-Ring-Systeme untersucht. Bei den 1-Ring-Systemen wurde zusätzlich das mit 2 Stickstoffatomen substituierte Pyrazin untersucht.

Weiterhin wurden mit Amino- bzw. Cyanogruppen substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1- bis 3-Ringen spektroskopiert. Neben den aromatischen Systemen wurden nicht aromatische Amine spektroskopiert. Als Referenz zu den Stickstoffverbindungen wurden noch die Spektren der reinen Kohlenwasserstoffverbindungen Benzol, Toluol, *p*-Xylol, Naphthalin und Antracen als typische Verbrennungsprodukte aufgezeichnet.

### 4.4.2.1 Aliphatische Amine

Die aliphatischen Amine (z.B. Methylamin  $IP = 8,9$  eV) haben im Vergleich zu den reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen gleicher Größe (z.B. Ethan  $IP = 11,5$  eV) ein deutlich niedrigeres Ionisationspotential. Gleichzeitig liegt der erste angeregte Elektronenzustand  $S_1$ , z. B. beim Methylamin (239,9 nm), energetisch deutlich niedriger als beim Ethan (161,3 nm).

Die Anregungsenergie beim Methylamin für den  $S_1$ -Zustand liegt damit im durch den Laser begrenzten Wellenlängenbereich und gleichzeitig energetisch oberhalb des Einfarbenlimits. Diese Moleküleigenschaften lassen auf eine einfarbigen 1+1 REMPI-Anregung mit hohem Wirkungsquerschnitt schließen. Aus diesem Grund wurden die aliphatischen Amine spektroskopisch untersucht. Gegenteiliges gilt für die aliphatischen Cyanide. Der einfachste Vertreter, das Acetonitril, hat ein Ionisationspotential von 12,2 eV und zeigt maximale Absorption bei 170 nm ( $S_1$ -Energie 182 nm) [155]. Eine mögliche 1+1 REMPI-Anregung liegt damit im für den Laser nicht zugänglichen

Wellenlängenbereich. Auf eine Spektroskopie von aliphatischen Cyaniden wurde deshalb verzichtet. Die 1+1 REMPI-Spektren von Methylamin, Ethylamin, Trimethylamin, Triethylamin und Piperidin sind in Abbildung 27 dargestellt.

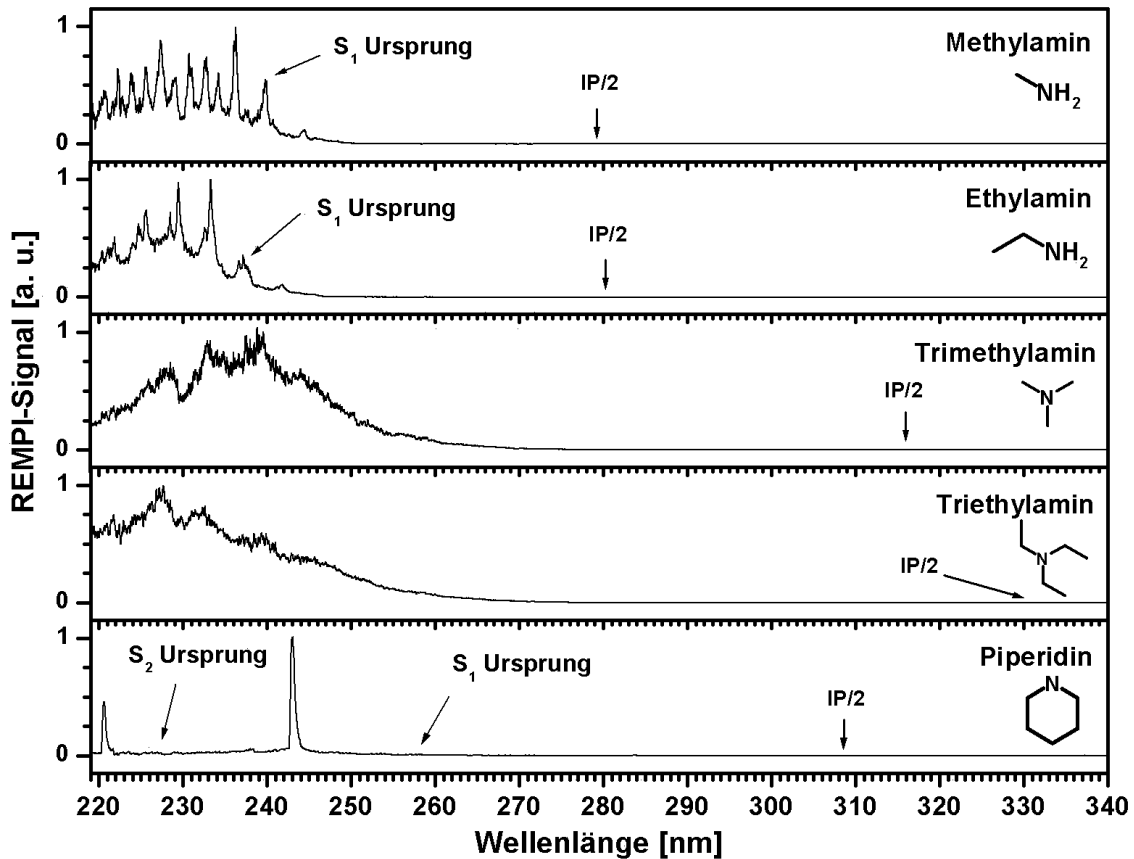


Abbildung 27: 1+1 REMPI-Spektren verschiedener Amine. Alle spektroskopierten Amine können mit einfarbigen 1+1 REMPI über den  $S_1$ -Zustand angeregt werden. Methylamin zeigt ein strukturiertes Spektrum mit dem  $S_1$ -Ursprung bei 239,9 nm. Das Maximum des Ethylaminspektrums liegt bei 233,4 nm. Für Trimethyl- und Triethylamin werden breite Banden mit einem Maximum bei 239 nm, für Trimethylamin und 227 nm für Triethylamin beobachtet. Das Piperidinspektrum zeigt zwei Peaks bei 220,6 und 243,0 nm Laserwellenlänge.

Wie bereits erwähnt, können alle Amine über eine 1+1 REMPI-Anregung über den  $S_1$ -Zustand ionisiert werden. Methylamin zeigt ein strukturiertes Spektrum im Wellenlängenbereich von 219 – 240 nm. Der  $S_1$ -Ursprung liegt bei 239,9 nm. Das Spektrum zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem von Wei et al. gemessenen 2+2 REMPI-Spektrum [156]. Die Struktur wird dabei hauptsächlich der  $NH_2$ -Schwingungsmode  $\nu_1$  mit einer Energie von  $650\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.



Das Spektrum von Ethylamin ist gegenüber Methylamin verbreitert und hat mehrere Peaks mit einem Abstand von ca.  $700\text{ cm}^{-1}$ . Der  $S_1$ -Ursprung liegt bei 238,1 nm. Die intensivsten Maxima liegen bei 229,5 und 233,4 nm. Das Spektrum stimmt ebenfalls gut mit dem 2+2 REMPI-Spektrum von Wei et al. überein [157].

Für die dreifach methylierten bzw. ethylierten Verbindungen Trimethylamin und Triethylamin werden nur noch breite Banden ohne scharfe Maxima im Wellenlängenbereich von 219 - 260 nm gemessen. Der  $S_1$ -Ursprung kann durch die starke Verbreiterung infolge der zusätzlichen Schwingungs- und Rotationsanregungen nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

Das ringförmige Piperidin zeigt zwei scharfe Maxima bei 220,6 nm und bei 243,0 nm, die energetisch über den  $S_1$ - bzw.  $S_2$ -Ursprungsenergien (258,34 nm bzw. 226,91 nm [158]) liegen. Es muss sich demnach über schwingungsinduzierte Übergänge handeln. Insgesamt liegen die Anregungswellenlängen für alle Amine im Wellenlängenbereich kleiner 260 nm.

#### 4.4.2.2 Stickstoffhaltige Ringsysteme

Als mögliche, im Rauchgas auftretende Stickstoffspezies wurden weiterhin stickstoffhaltige Ringsysteme spektroskopiert. Hierbei wurden 1- bis 3-Ring-Systeme untersucht. Es wurden jeweils Moleküle mit einem Stickstoffatom ausgewählt. Für den wichtigsten Vertreter wurde neben dem Pyridin auch das mit zwei Stickstoffatomen substituierte Molekül Pyrazin untersucht. Zusätzlich zu den Stickstoffverbindungen wurden noch die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Naphthalin und Antracen untersucht.

Die 1+1 REMPI-Spektren von den 1-Ring Verbindungen Pyrrol, Pyridin und Pyrazin sowie Benzol als Referenz sind in Abbildung 28 dargestellt. Das Spektrum von Pyrrol zeigt den langwelligen Rand des Übergangs über den  $S_1$ -Zustand (Ursprung bei 217,6 nm). Der Ionisationsquerschnitt fällt von 219 nm bis 222 nm stark ab und bleibt bei Null über den restlichen Wellenlängenbereich. Das Maximum des Übergangs wird bei niedrigeren Wellenlängen erwartet. Das Spektrum stimmt sehr gut mit den von Palmer

et al. [159] aufgenommenen VUV-Spektrum überein. Der  $S_1$ -Ursprung wird mit 217,6 nm angegeben.

Das einfache N-substituierte Pyridin hat ein Ionisationspotential von 9,26 eV. Das Einfarbenlimit ergibt sich somit zu 267,8 nm. Eine 1+1 REMPI-Anregung über den  $S_1$ -Zustand mit Ursprung bei 287,61 nm ist daher nicht möglich. Die Anregung muss über höhere Zustände erfolgen. Das 1+1 REMPI-Spektrum von Pyridin zeigt eine breite Bande von 230 – 260 nm. Das Maximum liegt bei 240 nm.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das mit zwei N-Atomen substituierte Pyrazin. Auch bei Pyrazin liegt der  $S_1$ -Ursprung (329,9 nm) energetisch unterhalb des Einfarbenlimits bei 275,5 nm. Das 1+1 REMPI-Spektrum zeigt eine breite Bande im Wellenlängenbereich von 230 – 270 nm mit mehreren breiten Maxima.

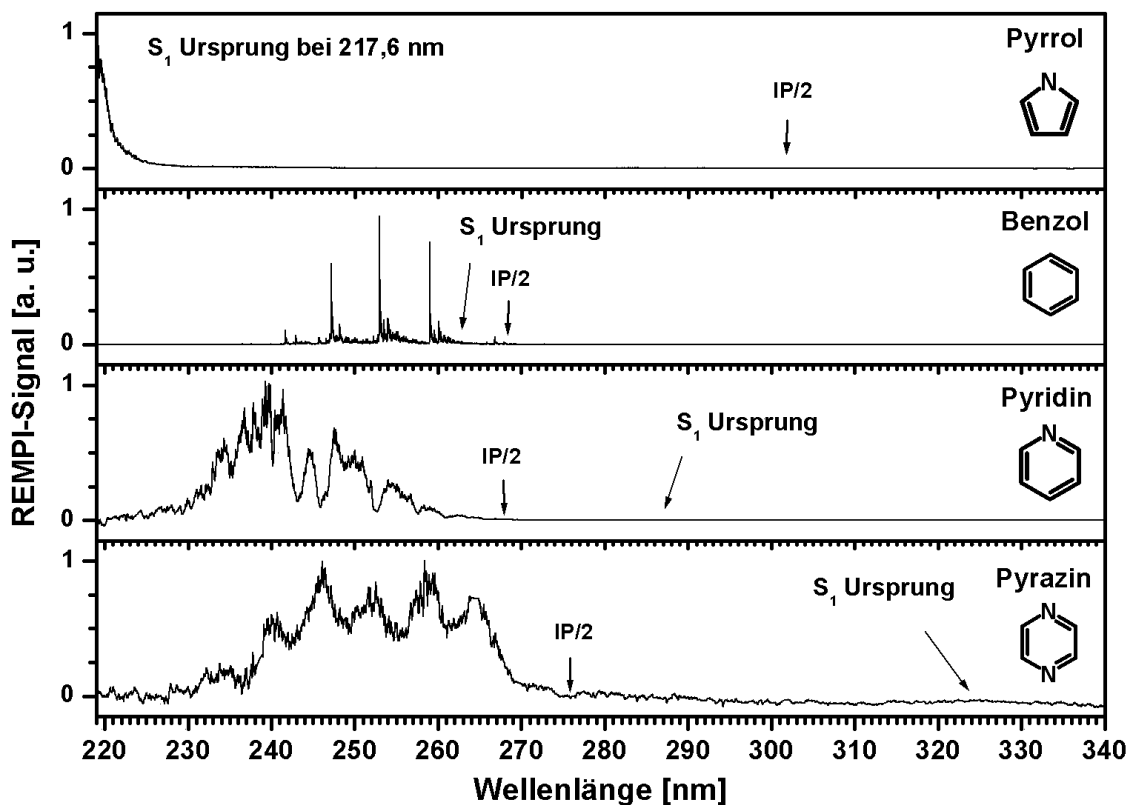


Abbildung 28: 1+1 REMPI-Spektren von 1-Ring Stickstoffverbindungen sowie Benzol. Das 1+1 REMPI-Spektrum von Pyrrol zeigt den Rand des  $S_1$ -Übergangs bei 217,6 nm und fällt von 219 nm bis 221 nm stark ab. Bei den Stickstoffverbindungen mit im Benzolring substituierten Stickstoff, Pyridin und Pyrazin, ist keine 1+1 REMPI-Anregung über den  $S_1$ -Zustand möglich. Es ergeben sich breite Banden im Wellenlängenbereich von 230 – 260 nm für Pyridin und 230 – 270 nm für Pyrazin.

Weiterhin wurden Stickstoffaromaten mit zwei kondensierten Ringen untersucht. Es wurden Spektren von Indol und Quinolin aufgenommen. Die Spektren sind zusammen mit dem Spektrum von Naphthalin in Abbildung 29 dargestellt. Bei Indol kann eine 1+1 REMPI-Anregung über den  $S_1$ -Zustand mit Ursprung bei 283,82 nm erfolgen. Der Übergang über den  $S_1$ -Ursprung bei 283,82 nm ist durch einen scharfen Peak gekennzeichnet. Weiterhin wird eine breite Bande im Wellenlängenbereich von 235 – 280 nm beobachtet. Weiterhin wird eine breite Bande im Wellenlängenbereich von 235 – 280 nm beobachtet. Für Quinolin und auch Naphthalin als Referenz ist eine 1+1 REMPI-Anregung über den  $S_1$ -Zustand nicht möglich. Der Ursprung liegt jeweils energetisch unter dem Einfarbenlimit. Quinolin hat eine breite Bande von 219 – 230 nm, Naphthalin kann über den gesamten Wellenlängenbereich bis 285 nm angeregt werden. Ein Maximum ergibt sich dabei bei 225 nm.

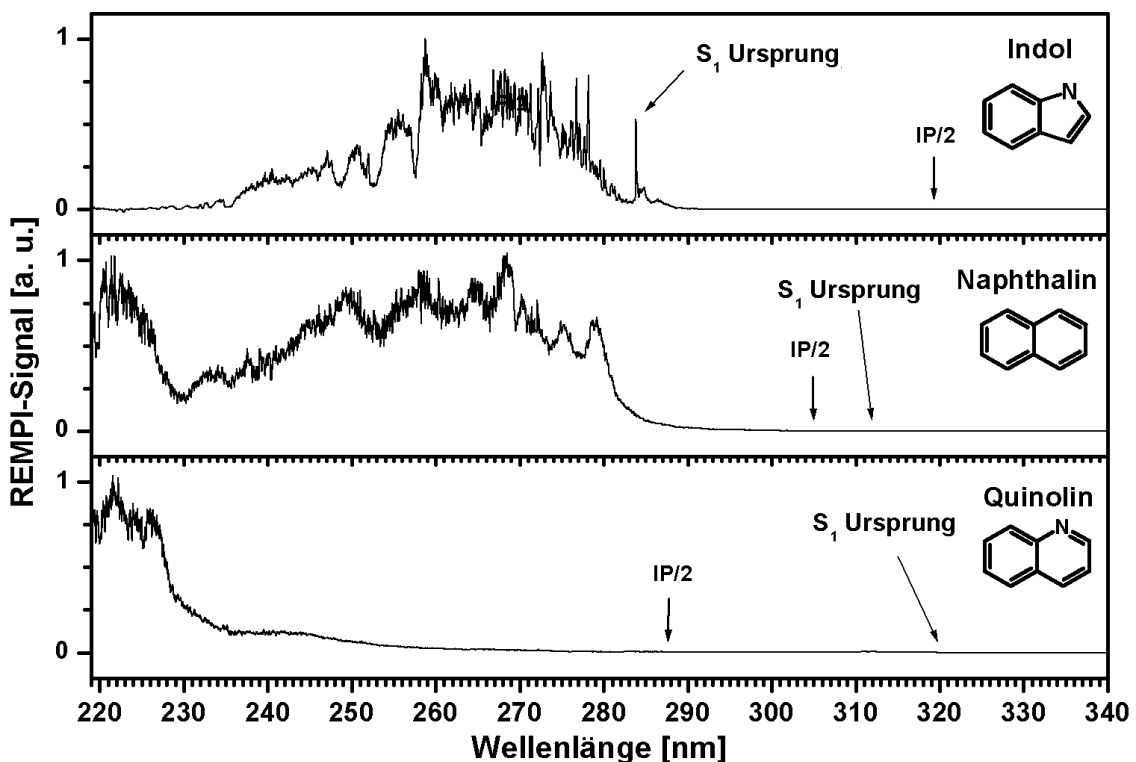


Abbildung 29: 1+1 REMPI-Spektren von 2-Ring Stickstoffverbindungen sowie Naphthalin. Indol kann über den  $S_1$ -Zustand angeregt werden. Der Ursprung liegt bei 283,82 nm. Die Ionisation erfolgt im Bereich von 235 – 285 nm. Bei den Molekülen Naphthalin und dem stickstoffhaltigen Zweiring Quinolin liegt der  $S_1$ -Ursprung energetisch unterhalb des Einfarbenlimits (IP/2). Die Anregung erfolgt über höhere Molekülzustände. Eine effektivste Ionisation erfolgt für Naphthalin im Bereich von 219 – 285 nm und für Quinolin im Bereich von 219 – 230 nm.

Für die 3-Ring-Systeme ergaben sich die in Abbildung 30 gezeigten Spektren. Der Ursprung des  $S_1$ -Übergangs liegt jeweils energetisch unterhalb des Einfarbenlimits. Die Ionisation erfolgt daher für alle spektroskopierten Verbindungen über höher liegende Zustände. Carbazol zeigt Absorption im Wellenlängenbereich von 219 – 300 nm. Die höchste Intensität ist dabei im Bereich kleiner 250 nm zu finden und steigt zu kleineren Wellenlängen an. Acridin hat eine breite Bande im Wellenlängenbereich kleiner 250 nm mit einem Maximum bei 228 nm. Das Spektrum von Acridin ähnelt dem Antracen-Spektrum, wobei das Maximum leicht ins Blaue verschoben ist.

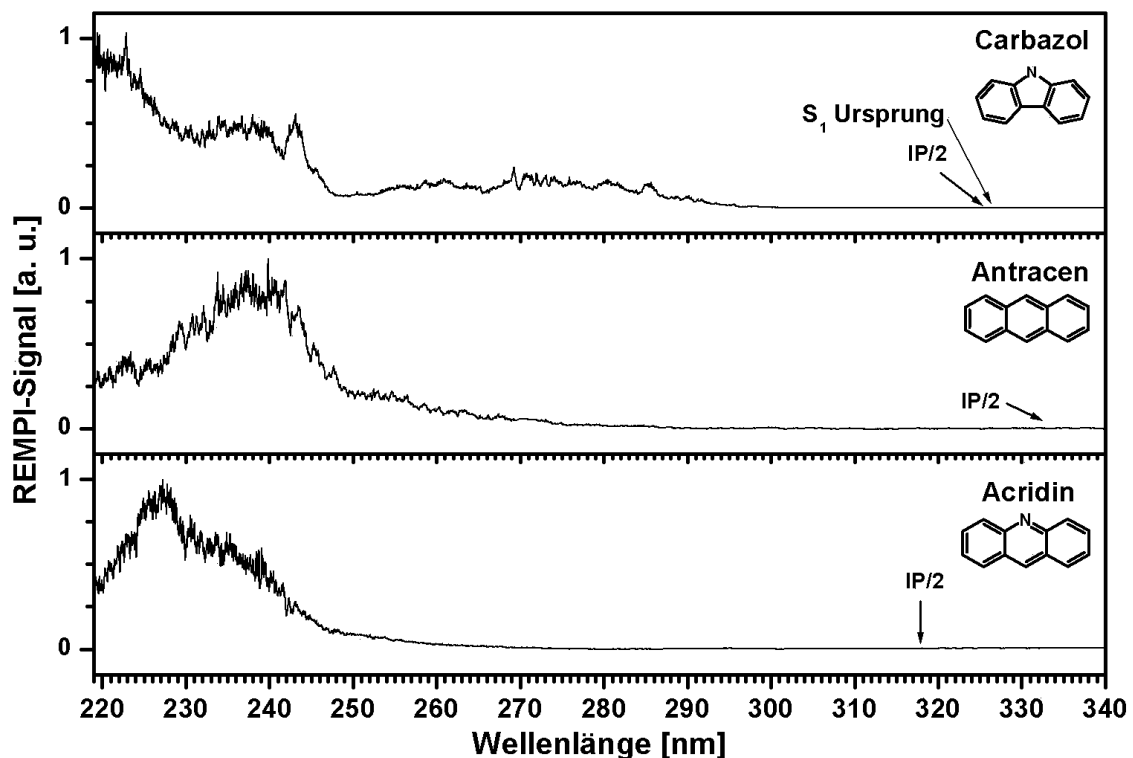


Abbildung 30: 1+1 REMPI-Spektren von 3-Ring-Stickstoffverbindungen sowie Antracen. Die Energie des  $S_1$ -Zustands liegt jeweils unterhalb des Einfarbenlimits. Eine 1+1 Anregung über den  $S_1$ -Zustand ist nicht möglich. Carbazol zeigt eine breite Bande von 219 – 300 nm mit Maximum im Bereich kleiner 245 nm. Das Spektrum von Antracen zeigt ebenfalls eine breite Bande von 219 – 275 nm. Das Maximum liegt im Bereich von 230 – 250 nm. Die Ionisation von Acridin erfolgt hauptsächlich im Bereich kleiner 245 nm.

#### 4.4.2.3 Aromatische Verbindungen mit stickstoffhaltigen Substituenten

Im vorangegangenen Kapitel wurden Stickstoffverbindungen gezeigt, bei denen sich das Stickstoffatom im aromatischen Ring der Verbindungen befindet. Im Gegensatz dazu beschäftigt sich dieses Kapitel mit Verbindungen, bei welchen sich das Stickstoffatom als Substituent am aromatischen Gerüst befinden.

Hierzu wurden zum einen aromatische Kohlenwasserstoffe mit Aminogruppen und zum anderen mit Cyanogruppen als Substituenten untersucht. Es wurden jeweils 1- bis 3-Ring Aromaten spektroskopiert. Die 1+1 REMPI-Spektren der Aminoaromaten sind in Abbildung 31 gezeigt. Der einfachste Vertreter ist das Aminobenzol (Anilin). Der  $S_1$ -Ursprung des Anilin liegt bei 293,85 nm und ist deutlich im Spektrum als scharfer Peak zu erkennen.

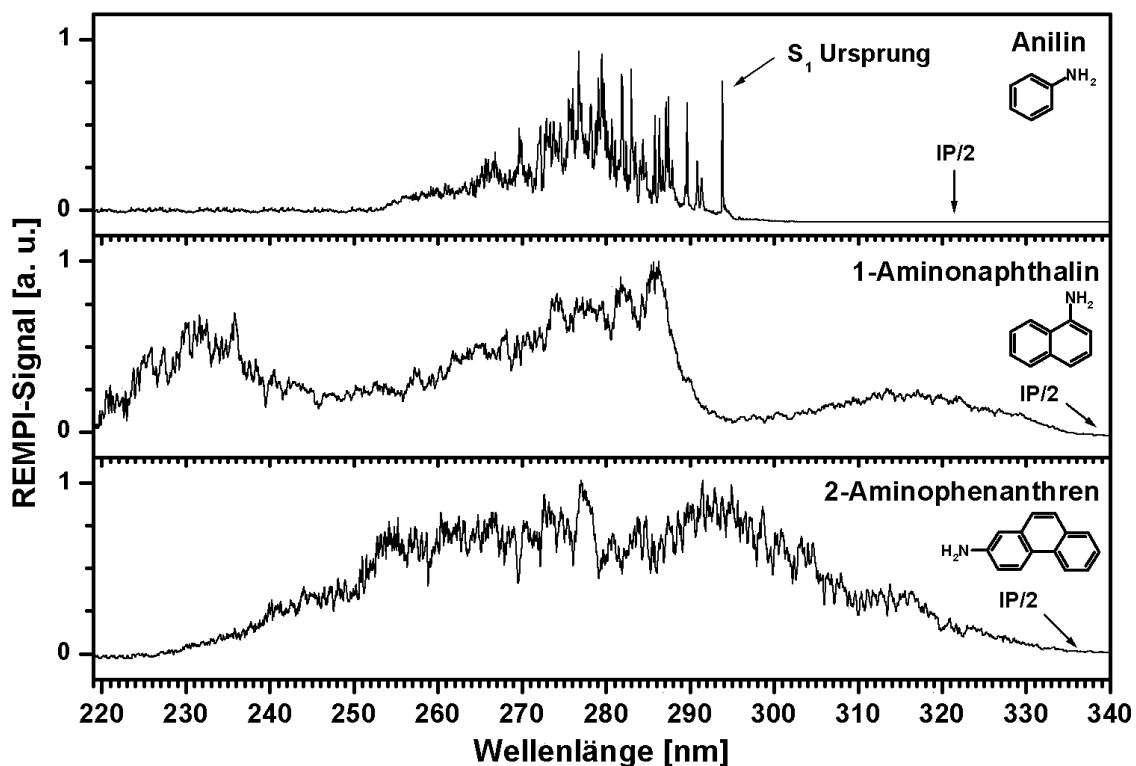


Abbildung 31: 1+1 REMPI-Spektren von Amino-Aromaten. Bei Anilin liegt der  $S_1$ -Ursprung bei 293,85 nm und ist durch einen scharfen Peak gekennzeichnet. Ionisation kann von 255 nm bis zum Bandenursprung beobachtet werden. Die 2- und 3-Ring Amino-Aromaten zeigen sehr breite Banden von 219 nm bis zum Einfarbenlimit für Aminonaphthalin und von 230 nm bis zum Einfarbenlimit für Aminophenanthren.

Der Bandenursprung wurde bereits 1981 spektroskopiert [160]. Zusätzlich zum Bandenursprung sind weitere scharfe Peaks zu finden, die auf einer breiten Bande von 255 nm bis zum Bandenursprung liegen. Der intensivste Peak ist bei 276,76 nm zu finden.

Im Gegensatz zum Anilin erhält man für die 2- und 3-Ring Aminoaromaten sehr breite Peaks, die sich fast über den ganzen zugänglichen Wellenlängenbereich bis zum Einfarbenlimit erstrecken. Die Bande für 1-Aminonaphthalin erstreckt sich von 219 nm bis 335 nm mit einem Maximum bei 286 nm. Für 2-Aminophenanthren erhält man eine Bande von 230 nm bis 336 nm. Ein Maximum kann bei 295 nm identifiziert werden.

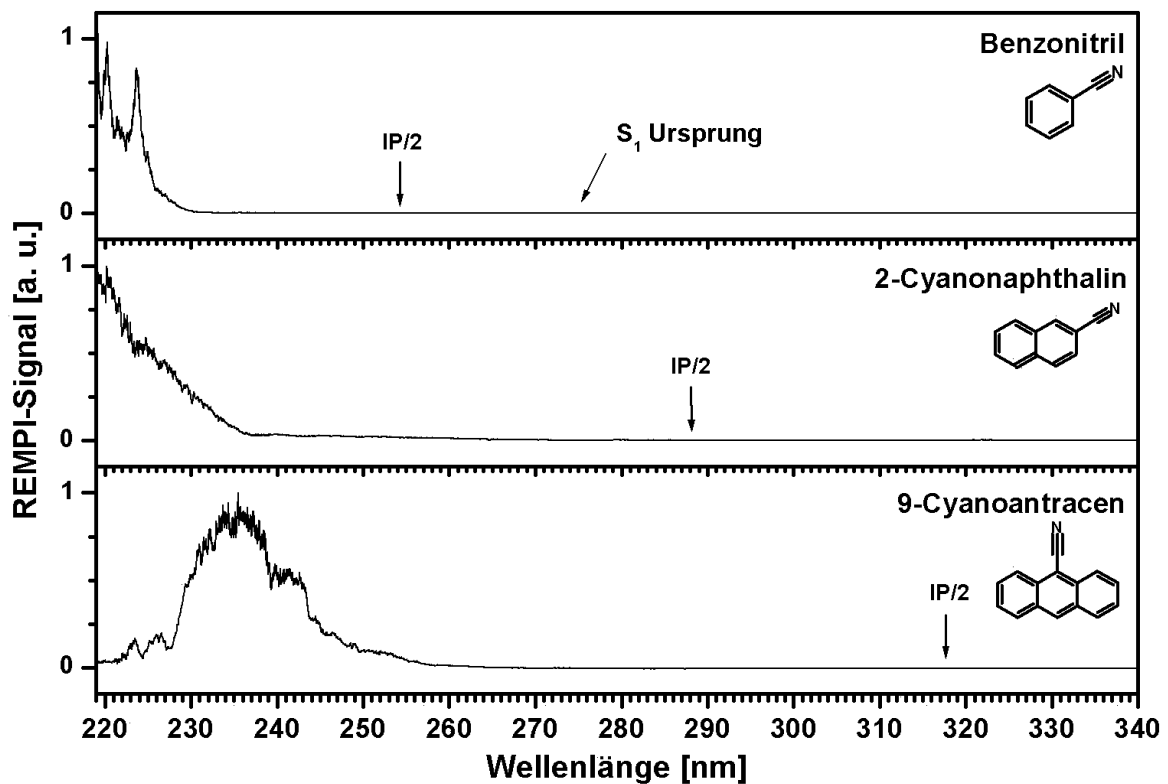


Abbildung 32: 1+1 REMPI-Spektren von Cyano-Aromaten. Eine 1+1 Anregung über den  $S_1$ -Zustand ist für die Verbindungen nicht möglich, da der  $S_1$ -Zustand jeweils energetisch unterhalb des Einfarbenlimits liegt. Benzonitril zeigt zwei Maxima bei 220 nm und 224 nm. Eine Ionisation erfolgt von 219 – 230 nm. Die breite Bande bei Cyanonaphthalin reicht von 219 nm und fällt stark ab bis 238 nm. Das Spektrum von 9-Cyanoantracen zeigt ein breites Maximum bei 235 nm und erstreckt sich über den Wellenlängenbereich von 225 – 260 nm.

Neben den Aminoaromaten ist die Gruppe der Cyanoaromaten von besonderem Interesse, da wie bereits erwähnt, kleinere Cyanide aufgrund ihrer Moleküleigenschaften nicht für eine REMPI-Anregung zugänglich sind. Die Cyanoaromaten stellen eine Gruppe dar, über die Cyanide mit REMPI nachgewiesen werden können.

Die spektroskopierten Cyanoaromaten sind in Abbildung 32 dargestellt. Der einfachste Vertreter ist das Cyanobenzol (Benzonitril). Benzonitril hat im Vergleich zu Benzol ein höheres IP und gleichzeitig einen zum roten verschobenen  $S_1$ -Ursprung (273,88 nm [161]). Aus diesen Gründen ist ein 1+1 REMPI-Anregung über den  $S_1$ -Zustand nicht möglich.

Das Benzonitril-Spektrum zeigt eine Bande im Bereich von 219 nm bis 231 nm. Es enthält zwei Maxima bei 220 nm und 224 nm. Über den restlichen Bereich wird keine Ionisation beobachtet.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für 2-Cyanonaphthalin. Die unstrukturierte Bande fällt von 219 nm mit steigender Wellenlänge ab und erstreckt sich bis 236 nm. Für 9-Cyanoantracen ergibt sich eine Bande von 222 nm bis 260 nm mit einem Maximum bei 235 nm Laserwellenlänge. Mit den Cyanoaromaten wurde die Spektroskopie von Stickstoffverbindungen abgeschlossen.

Ein interessantes Bild ergibt sich, wenn man Benzol und Benzolderivate in einer Übersicht darstellt. Hierzu wurden noch zusätzlich das einfach methylierte Benzol (Toluol) und ein zweifach methyliertes Benzol (*p*-Xylol) untersucht. Die 1+1 REMPI-Spektren der substituierten Benzole sind in Abbildung 33 als Übersicht dargestellt. Zum Vergleich ist noch einmal das Spektrum des Grundgerüsts Benzol aufgetragen.

Bei den methylierten Benzolen verschieben sich sowohl das Ionisationspotential und der  $S_1$ -Ursprung gegenüber dem Benzol leicht ins Rote. Eine Anregung über den  $S_1$ -Zustand ist jeweils möglich. Die Banden werden dabei mit zunehmender Methylierung stark verbreitert. Bei Anilin erfolgt eine deutliche Verschiebung des IPs und des  $S_1$ -Ursprungs in Richtung längerer Wellenlänge. Eine Einfarbenanregung über den  $S_1$ -Zustand ist ebenfalls möglich ( $S_1$ -Ursprung bei 293,85 nm). Für das Cyano-substituierte Benzol verschiebt sich das Ionisationspotential deutlich ins Blaue, während sich der  $S_1$ -

Ursprung ins Rote verschiebt. Eine Einfarbenanregung über den  $S_1$ -Zustand ist nicht mehr möglich. Die Anregung erfolgt über höhere Zustände und das 1+1 REMPI-Spektrum zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit den anderen Verbindungen.

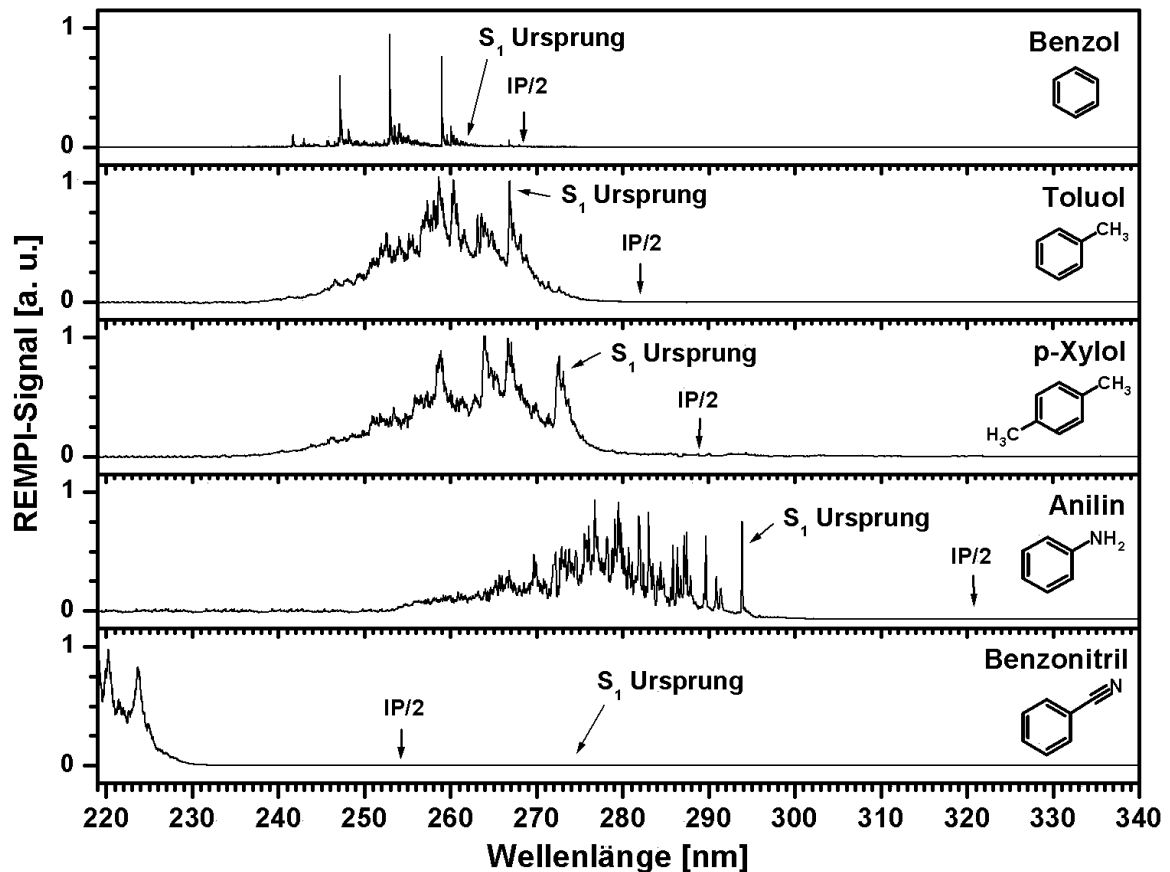


Abbildung 33: 1+1 REMPI-Spektren von substituiertem Benzol. Dargestellt sind Benzol, ein- und zweifach methyliertes Benzol, sowie Amino- und Cyanobenzol. Bei den methylierten Benzolen verschieben sich das Ionisationspotential und der  $S_1$ -Ursprung leicht ins Rote. Eine Anregung über den  $S_1$ -Zustand ist jeweils möglich. Die Banden werden dabei stark verbreitert. Bei Anilin erfolgt eine deutliche Verschiebung des IPs und des  $S_1$ -Ursprungs in Richtung längerer Wellenlänge. Eine Einfarbenanregung über den  $S_1$ -Zustand ist möglich ( $S_1$ -Ursprung bei 293,85 nm). Für das Cyano-substituierte Benzol verschiebt sich das Ionisationspotential deutlich ins Blaue während sich der  $S_1$ -Ursprung ins Rote verschiebt. Eine Einfarbenanregung über den  $S_1$ -Zustand ist nicht möglich.



#### 4.4.3 Nachweisempfindlichkeit für den on-line-Nachweis

Die schon beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen wurden im Hinblick auf geeignete Wellenlängen für den on-line-Nachweis in komplexen Rauchgasen durchgeführt. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden dabei mit einem stationären OPO-Laser (siehe Kapitel 4.2.1) durchgeführt. Für Feldmessungen war dieses System aber nicht geeignet und ein mobiles Lasersystem wurde eingesetzt. Das in dieser Arbeit eingesetzte mobile Messgerät (siehe Kapitel 3.2.4) war mit einem Breitband-OPO-Lasersystem ausgestattet.

Um die Nachweisempfindlichkeit der spektroskopierten Verbindungen für den zu verwendenden Laser zu ermitteln, muss die verfügbare Energie pro Laserschuss über den Wellenlängenbereich berücksichtigt werden. Die wellenlängeabhängige Energie pro Schuss für den zur Spektroskopie verwendeten OPO-Laser (MOPO, oben) und des für den on-line Nachweis verwendeten OPO-Laser (unten) ist in Abbildung 34 dargestellt. Der für den on-line-Nachweis verwendete Laser hat ein Energiemaximum bei 247 nm. Weitere Maxima sind bei 275 nm und bei 307 nm. Die un stetige Stelle bei 260 nm ist durch einen Kristallwechsel bedingt. An den Rändern zum Blauen und Roten fällt die Energie pro Laserschuss deutlich ab.

Um die relative Nachweisempfindlichkeit über den gesamten Wellenlängenbereich für die spektroskopierten Stickstoffverbindungen bei den on-line Messungen vorherzusagen, wurden die Spektren mit der Energiekurve des OPO-Lasers nach Formel [14] berechnet. Dadurch wird der deutliche Leistungsabfall an den beiden Rändern des Wellenlängenbereichs berücksichtigt. Die relative Nachweisempfindlichkeiten der spektroskopierten Verbindungen sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt.

Zu beachten ist dabei, dass die gezeigten Nachweisempfindlichkeiten nichts über die Nachweisempfindlichkeiten zwischen den Verbindungen aussagen. Die Werte beziehen sich ausschließlich auf die relative Nachweisempfindlichkeit der jeweiligen Verbindung in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge des hier verwendeten OPO-Lasers.

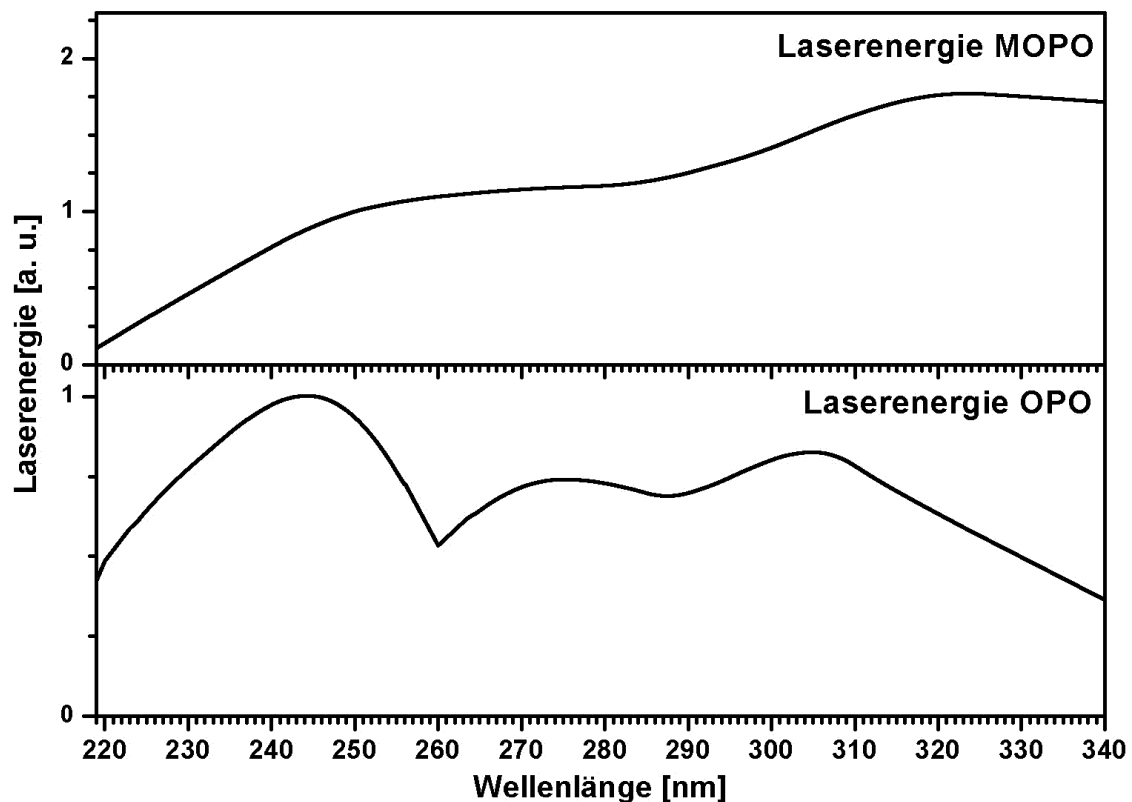


Abbildung 34: Energie pro Laserschuss in Abhängigkeit von der Wellenlänge für den zur Spektroskopie verwendeten Laser (MOPO) und den zur on-line Analyse verwendeten OPO-Laser. Maximale Energie für den OPO-Laser wird bei 247 nm erreicht. Die Energie fällt zu den Rändern im Blauen und Roten deutlich ab. Die un stetige Stelle bei 260 nm ist durch einen Kristallwechsel bedingt.

Aus diesen Spektren wurden geeignete Laserwellenlängen für die on-line Messungen an den Verbrennungsanlagen ermittelt. Dabei sind die folgenden Wellenlängen von besonderem Interesse:

1. **224,0 nm zum Nachweis von Benzonitril, Quinolin und Cyanonaphthalin.**  
Zusätzlich können die Amine sowie Carbazol, Acridin und Aminonaphthalin nachgewiesen werden.
2. **226,3 nm zum Nachweis von NO.** Gleichzeitig werden die Amine sowie Quinolin, Carbazol, Acridin, Aminonaphthalin und Cyanonaphthalin gut nachgewiesen.

3. **233,3 nm zum Nachweis der Amine.** Zusätzlich können Carbazol, Acridin, Aminonaphthalin und Cyanoantracen nachgewiesen werden.
4. **239,3 nm zum Nachweis von Pyridin.** Zusätzlich Amine, Pyrazin, Indol, Aminonaphthalin, Aminophenanthren und Cyanoantracen.
5. **243,0 nm zum Nachweis von Piperidin.** Zusätzlich Trimethyl- und Triethylamin, Pyrazin, Indol, Quinolin, Carbazol, Aminonaphthalin, Aminophenanthren und Cyanoantracen.
6. **246,1 nm zum Nachweis von Pyrazin.** Zusätzlich Indol, Aminonaphthalin, Aminophenanthren sowie Trimethyl- und Triethylamin.
7. **272,5 nm zum Nachweis von Indol und Anilin.** Zusätzlich Carbazol, Aminonaphthalin, Aminophenanthren.
8. **293,8 nm zum Nachweis von Anilin,** zusätzlich Aminophenanthren.
9. **309,1 nm zum Nachweis von Ammoniak.** Zusätzlich Aminonaphthalin und Aminophenanthren. Zu beachten ist hierbei, dass aufgrund der scharfen Peaks des Ammoniakspektrums ein Nachweis von Ammoniak mit dem breitbandigen OPO-Laser nur mit einer sehr geringen Nachweisempfindlichkeit möglich ist (siehe unten).
10. Für den Nachweis von Pyrrol wäre eine Wellenlänge kleiner 219 nm von Interesse.

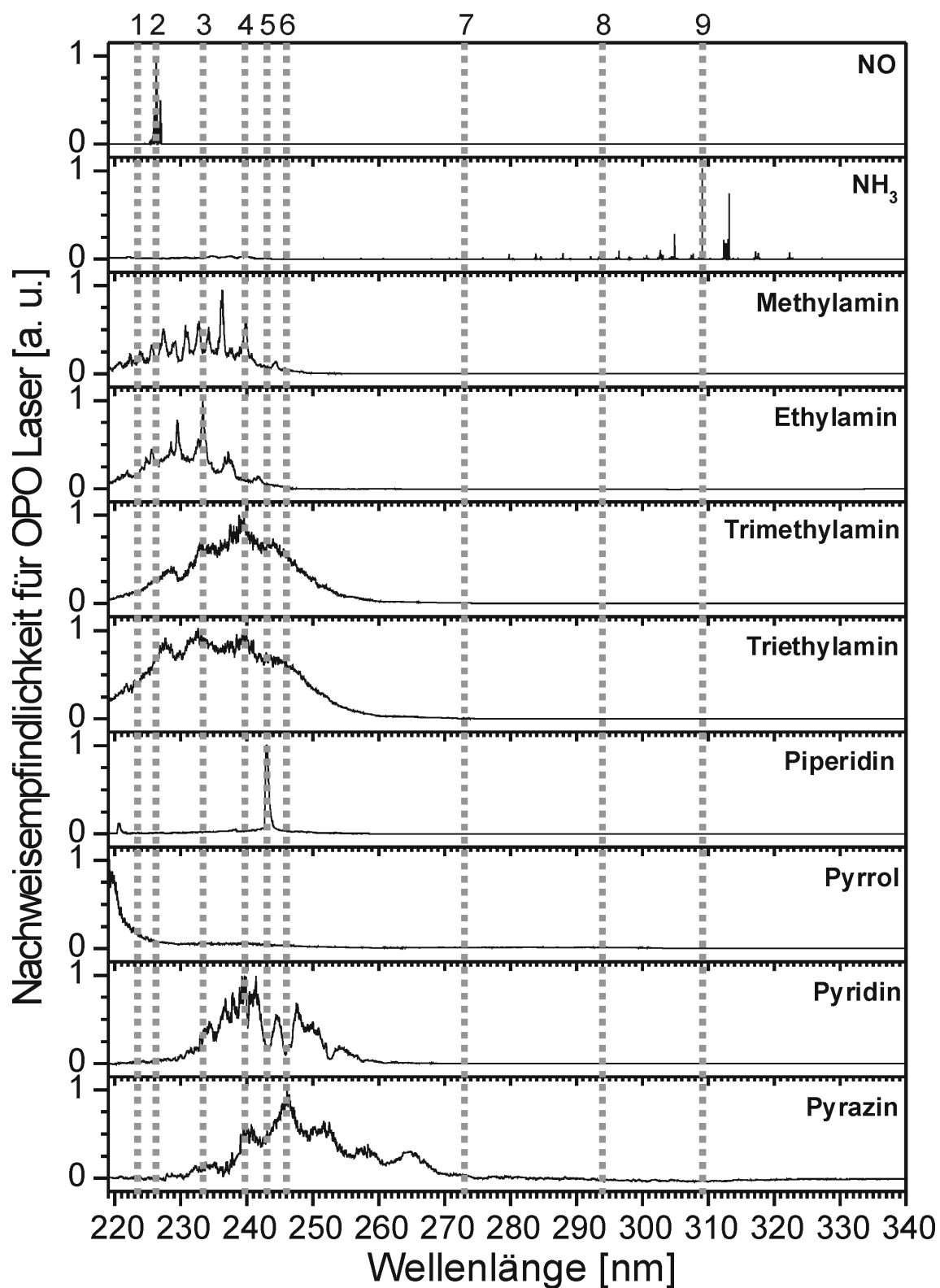


Abbildung 35: Relative Nachweisempfindlichkeiten für die spektroskopierten Stickstoffverbindungen bezogen auf den zur on-line-Analyse verwendeten OPO-Laser (Teil 1).

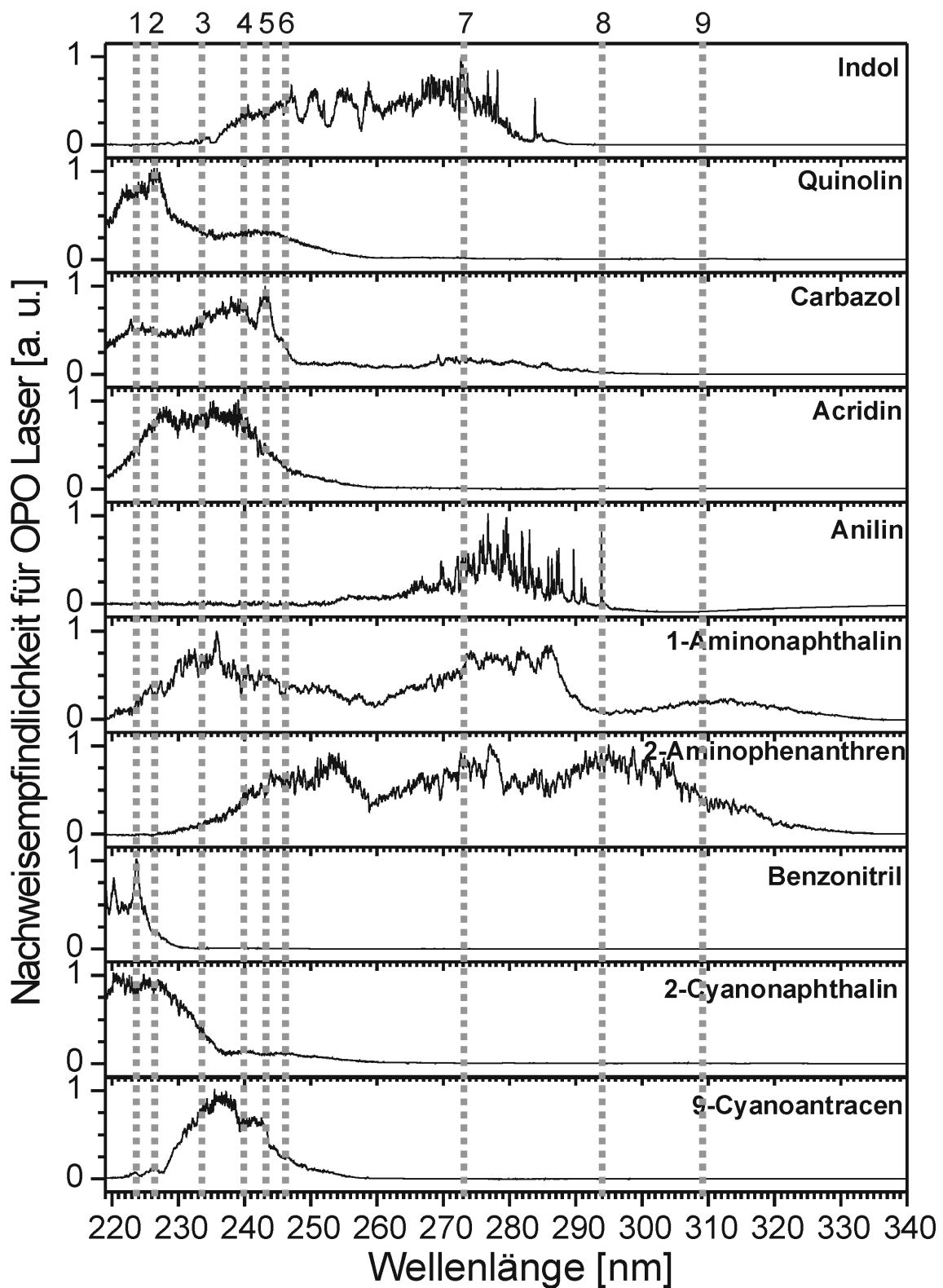


Abbildung 36: Relative Nachweisempfindlichkeiten für die spektroskopierten Stickstoffverbindungen bezogen auf den zur on-line-Analyse verwendeten OPO-Laser (Teil 2).

Neben dem unterschiedlichen Laserenergiespektrum der verschiedenen Lasersysteme muss auch die Linienbreite der Lasersysteme betrachtet werden. Der für die Spektroskopie verwendete Laser hat ein sehr viel schmaleres Wellenlängen-Profil als der breitbandige OPO-Laser für Feldmessungen. Dieser Unterschied ist in Abbildung 37 dargestellt.

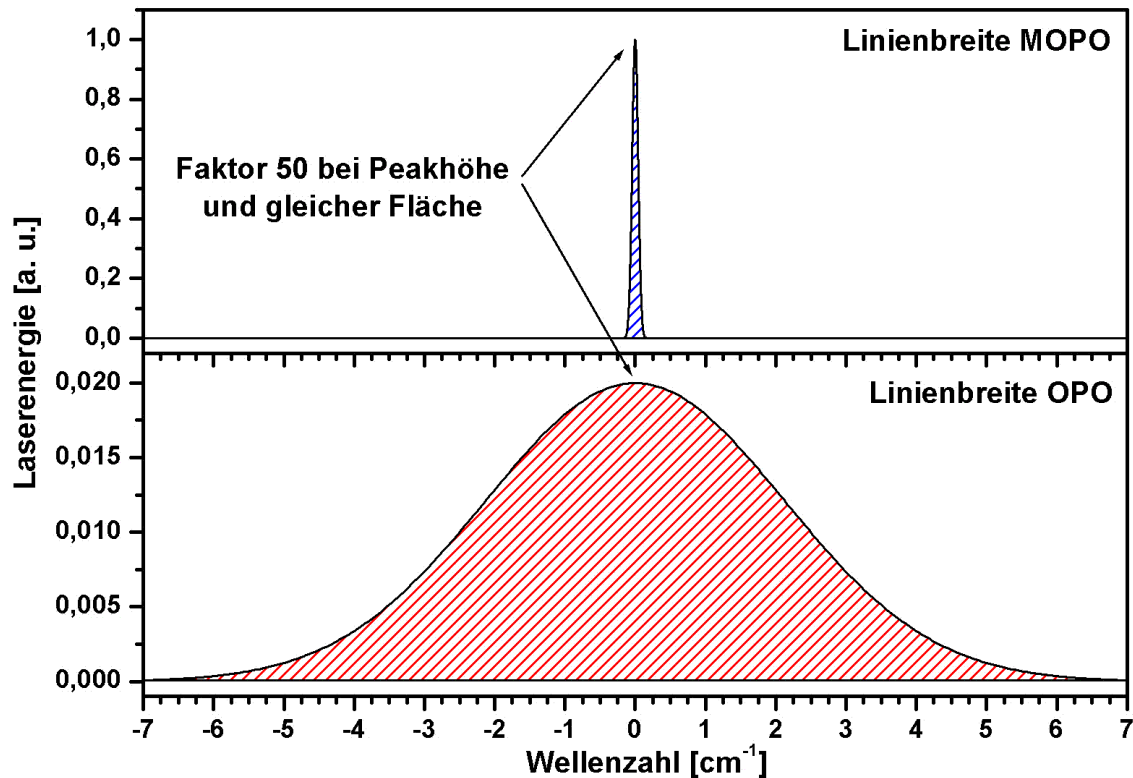


Abbildung 37: Linienbreiten der verwendeten Lasersystemen. Der MOPO-Laser für spektroskopische Untersuchungen (oben) hat ein deutlich schmalbandigeres Wellenlängenprofil als der für Feldmessungen verwendete OPO-Laser (unten). Bei gleicher Gesamtenergie (gleiche Fläche) ergibt sich ein Faktor von 50 in der maximalen Peakenergie.

Die Halbwertsbreite der Energieverteilung des MOPO-Lasers beträgt ca.  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  (Wellenzahlen), im Gegensatz zur Halbwertsbreite von  $5 \text{ cm}^{-1}$  für den OPO-Laser. Die Energie des MOPO-Lasers ist dadurch auf einen sehr viel kleineren Wellenlängenbereich verteilt als beim breitbandigen OPO-Laser. Das Maximum der Energieverteilung, bei gleicher Gesamtenergie (Fläche der Energieverteilung), ist somit für den MOPO-Laser um einen Faktor 50 höher als beim breitbandigen OPO-Laser.

Dieser Unterschied in den Energieverteilungen macht sich besonders bei Molekülspektren mit scharfen Übergängen bemerkbar.

In Abbildung 38 ist ein Auszug aus dem  $\text{NH}_3$ -REMPI-Spektrum aus Abbildung 26 dargestellt. Das Spektrum ist von der Linienbreite des MOPO-Lasers (oben) bzw. von der Linienbreite des breitbandigen OPO-Lasers (unten) überlagert.

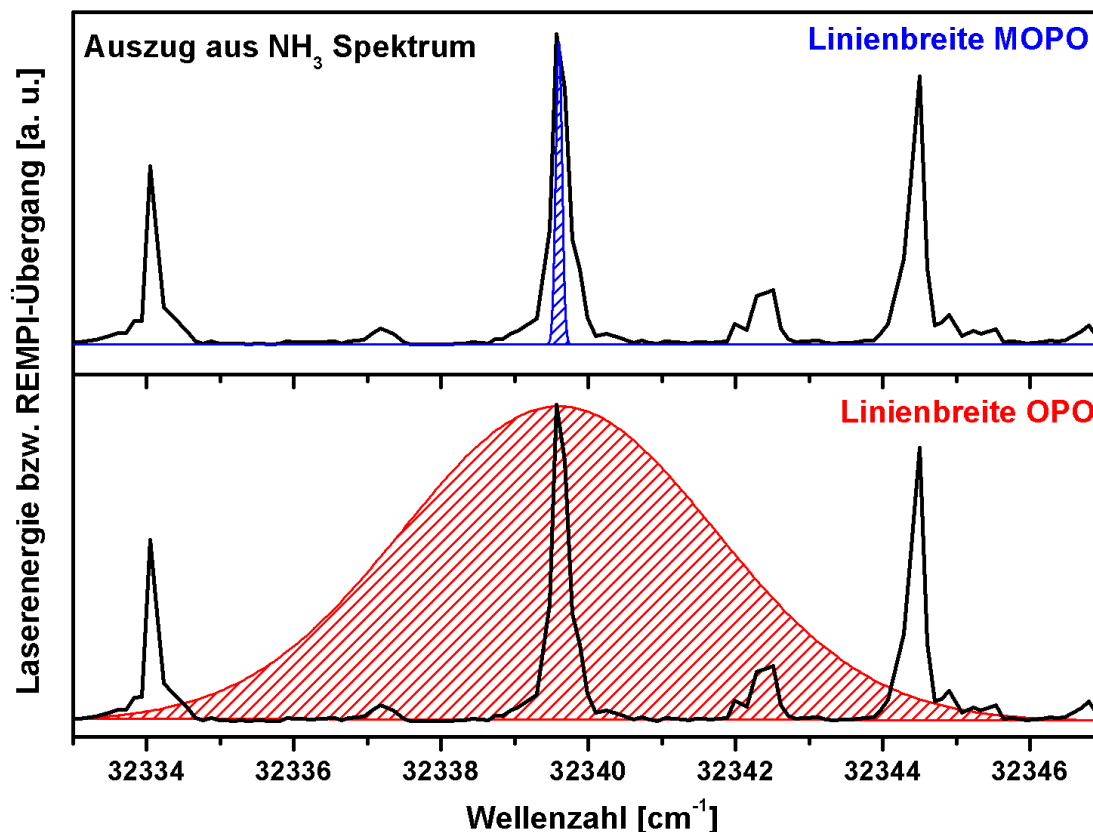


Abbildung 38: Auszug aus dem  $\text{NH}_3$ -REMPI-Spektrum (Abbildung 26) überlagert mit der Linienbreite der beiden verwendeten Laser. Die Linienbreite des MOPO-Lasers ist kleiner als die Halbwertsbreite des  $\text{NH}_3$ -Übergangs (oben). Die gesamte Energie des MOPO-Lasers kann daher für die Anregung der Bande genutzt werden. Im Gegensatz dazu ist die Linienbreite des breitbandigen OPO-Lasers deutlich größer als die Halbwertsbreite des  $\text{NH}_3$ -Übergangs (unten). Es kann nur ein geringer Anteil der Laserenergie für die Anregung des Übergangs genutzt werden. Die Nachweisempfindlichkeit ist für den breitbandigen OPO-Laser gegenüber dem MOPO-Laser bei gleicher Energie deutlich reduziert.

Die Linienbreite des MOPO-Lasers ist kleiner als die Halbwertsbreite des  $\text{NH}_3$ -Übergangs (oben). Die gesamte Energie des MOPO-Lasers kann daher für die Anregung der Bande genutzt werden. Im Gegensatz dazu ist die Linienbreite des breitbandigen

---

OPO-Lasers deutlich größer als die Halbwertsbreite des  $\text{NH}_3$ -Übergangs (unten). Es kann nur ein geringer Anteil der Laserenergie für die Anregung des Übergangs genutzt werden.

Die Nachweisempfindlichkeit ist für den breitbandigen OPO-Laser gegenüber dem MOPO-Laser bei gleicher Energie deutlich reduziert. Dies führte dazu, dass ein Nachweis von  $\text{NH}_3$  mit dem zur on-line Analyse verwendeten breitbandigen OPO-Lasers bis in den Prozentbereich nicht möglich war.



## **5 Messungen an Verbrennungsanlagen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an verschiedenen Verbrennungsanlagen durchgeführt. Die Bandbreite der untersuchten Aufbauten bzw. Anlagen ging dabei vom Versuchsreaktor bis zur großtechnischen Anlage. Die Untersuchungen fanden im Rahmen eines Strategiefonds-Projektes der Helmholtz-Gesellschaft für Forschung (HGF) zur primärseitigen Schadstoffminderungen bei der Hausmüllverbrennung statt. Das Forschungsprojekt war dabei speziell auf die Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen fokussiert (s. Kapitel 1). Hierzu wurden Untersuchungen bezüglich der Freisetzung der Stickstoffverbindungen aus dem Brennstoff, der Reaktionsmechanismen zur NO<sub>x</sub>-Bildung sowie zur Reduktion der Stickoxide durchgeführt. Die Grundlagen des Forschungsprojektes sowie Erkenntnisse anderer Forschungsgruppen innerhalb des Projektes wurden bereits in Kapitel 2 beschrieben.

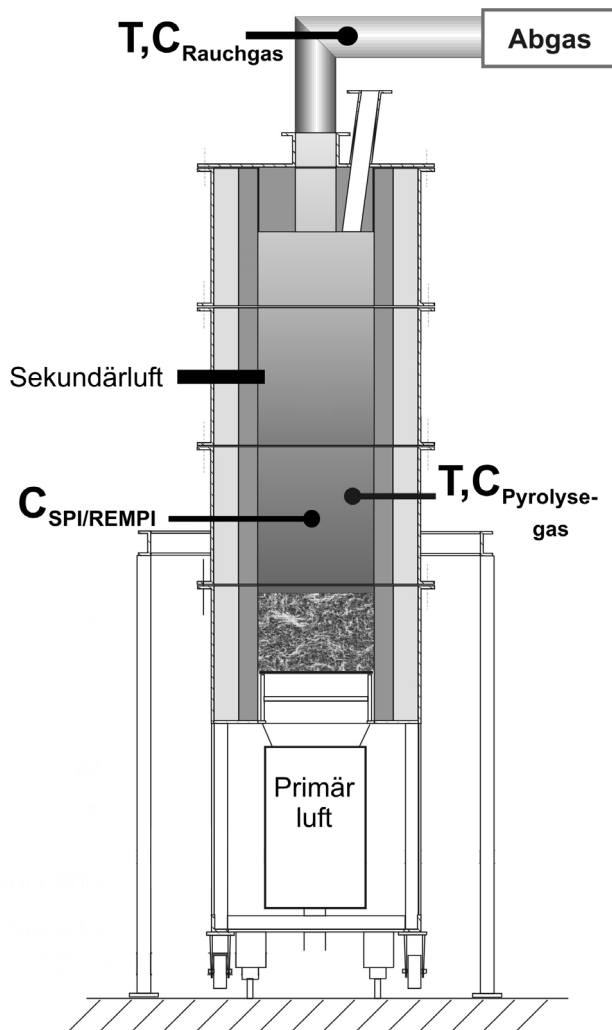
Die Messorte an den jeweiligen Anlage lagen dabei jeweils im Rohgas in oder am Rande der Flammenzone und somit in der Entstehungszone der Stickoxide. Die Beprobung erfolgte dabei an verschiedenen Stellen in unterschiedlichen Abständen vom Verbrennungsrost. In den folgenden Kapiteln werden die untersuchten Anlagen sowie die Messpunkte beschrieben.

### **5.1 Chargenrost Versuchsanlage (50-150 kW<sub>th</sub>) am IEVB der TU Clausthal**

Die erste Versuchsanlage wurde einerseits im Hinblick auf Untersuchungen zur Freisetzung der Stickstoffverbindungen aus dem Brennstoff (siehe Kap. 2.1) und andererseits zur Erforschung der Reaktionen der freigesetzten Verbindungen zu Stickoxiden ausgewählt (s. Kap. 2.2). Daher wurde eine Anlage ausgesucht, an der eine Beprobung möglichst nahe zum Brennbett möglich war und gleichzeitig verschiedene Brennstoffe eingesetzt werden konnten. Die ausgewählte Anlage sowie die Versuchsbedingungen und Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

### 5.1.1 Anlagendaten und Messpunkte

Die ersten Messungen fanden an einer Versuchsanlage des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik (IEVB) der Technischen Universität Clausthal in Kooperation mit der Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC) statt.



#### Messpunkt „Rauchgas“:

Temperatur

O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> [Vol %, trocken]

NO<sub>x</sub> [ppm, trocken]

#### Messpunkt „Pyrolyse-gas“:

Temperatur

O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> [Vol %, trocken]

CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> [Vol %, trocken]

NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> [ppm, trocken]

SPI/REMPI-TOFMS

#### Luftzuführung:

Primärluft von unten [Nm<sup>3</sup>/h]

Sekundärluft ca. 1 m über  
Brennbett [Nm<sup>3</sup>/h]

Abbildung 39: Ansicht des Chargenrosts mit den Zuführungen für Primär- und Sekundärluft sowie den verschiedenen Messpunkten im Pyrolyse- und Rauchgas. Der Messpunkt für die SPI/REMPI-TOFMS Messungen ist eingezeichnet

Bei der beprobten Anlage handelt es sich um einen Chargenrost mit zweistufiger Luftzuführung. Die Primärluft wird dabei von unten durch den Brennstoff dem

Brennraum zugeführt und in etwa einem Meter über dem Brennbett (Höhe des Brennbettes variiert) erfolgt die Zugabe der Sekundärluft. In der Anlage befinden sich u.a. ein Messpunkt im sog. Pyrolysegas unterhalb der Sekundärluftzugabe sowie ein Messpunkt im Abgasrohr oberhalb der Sekundärluft (Rauchgas). Messgeräte für Temperatur, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> im Rauchgas sowie für Temperatur, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> im Pyrolysegas stehen an der Anlage zur Verfügung. Die Probenahme für die SPI/REMPI-TOFMS-Messungen befand sich einige cm unterhalb des Rohgasmessstutzens in einer Höhe von ca. 20 – 40 cm über dem Brennbett. Eine schematische Ansicht der Anlage ist in Abbildung 39 dargestellt.

Der Messaufbau ist in Abbildung 40 gezeigt. Zu erkennen sind der Chargenrost mit dem Messpunkt „Pyrolysegas“. Das Messgas wird durch die beheizte Probenahme dem Messgerät zugeführt. In der Abbildung ist das in Kapitel 3.2.3 beschriebene REMPI-TOFMS-Messgerät zu erkennen.

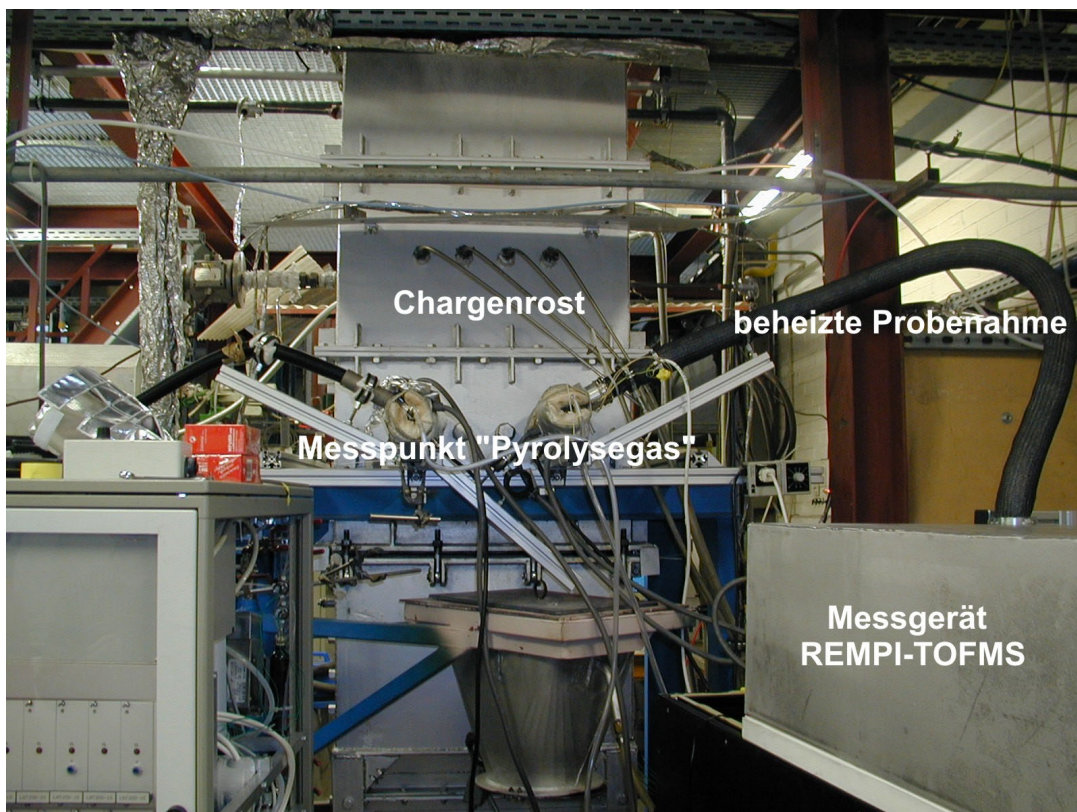


Abbildung 40: Messaufbau am Chargenrost. Zu erkennen sind der Chargenrost mit dem Messpunkt „Pyrolysegas“ sowie die beheizte Probenahme zum Messgerät

Der Vorteil eines solchen Chargenrosts ist die zeitliche Trennung der verschiedenen Teilschritte des Verbrennungsprozesses. Im Gegensatz zu kontinuierlich betriebenen Rostsystemen laufen die Schritte Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und Restausbrand zeitlich hintereinander ab und können einzeln untersucht werden.

### 5.1.2 Eingesetzte Brennstoffe

Im Rahmen der Messungen wurden unterschiedliche Brennstoffe eingesetzt. Für diese Arbeit war ein unterschiedlich hoher Stickstoffgehalt der Brennstoffe von Interesse. Es wurden Brennstoffe mit niedrigem N-Gehalt, wie z.B. Altholz (N-Gehalt 0,3 %) oder ein synthetischer Versuchsbrennstoff (Brennstoff aus Müll, BRAM; N-Gehalt 0,7 %), aber auch Brennstoffe mit relativ hohen N-Gehalt, wie z. B. Pressspanplatte (N-Gehalt 4,6 %), eingesetzt. Zusätzlich wurde den Altholzproben Stickstoff gebunden in Harnstoff bzw. Tiermehl zugesetzt, um den Gesamt-N-Gehalt zu erhöhen. In Tabelle 11 sind die verwendeten Brennstoffe und ihre Zusammensetzung aufgeführt. Die Elementaranalysen beziehen sich jeweils auf den Trockenzustand.

Tabelle 11: Untersuchte Brennstoffe. Relative Feuchte sowie Elementarbestandteile bezogen auf die Trockenmasse. Alle Angaben in Massenprozent

<b>Brennstoff</b>	<b>Feuchte</b>	<b>Heizwert</b>	<b>Flüchtige</b>	<b>%C<sub>tr.</sub></b>	<b>%O<sub>tr.</sub></b>	<b>%H<sub>tr.</sub></b>	<b>%N<sub>tr.</sub></b>
<b>Altholz<sup>1</sup></b>	<b>28 %</b>	<b>16,0 MJ/kg</b>	<b>79 %</b>	<b>49,8</b>	<b>41,2</b>	<b>6,7</b>	<b>0,3</b>
<b>BRAM<sup>2</sup></b>	<b>7 %</b>	<b>22 MJ/kg</b>	<b>70 %</b>	<b>51,8</b>	<b>30,0</b>	<b>7,2</b>	<b>0,7</b>
<b>95,2 % Altholz<sup>1</sup> 4,8 % Harnstoff</b>	<b>28 %</b>	<b>16,0 MJ/kg</b>	<b>80 %</b>	<b>48,5</b>	<b>40,2</b>	<b>6,5</b>	<b>2,7</b>
<b>67 % Altholz<sup>1</sup> 33 % Tiermehl<sup>2</sup></b>	<b>23 %</b>	<b>16,5 MJ/kg</b>	<b>75 %</b>	<b>45,0</b>	<b>40,0</b>	<b>7,0</b>	<b>2,9</b>
<b>Spanplatte<sup>2</sup></b>	<b>8 %</b>	<b>16,4 MJ/kg</b>	<b>74 %</b>	<b>48,3</b>	<b>40,5</b>	<b>5,9</b>	<b>4,6<sup>1</sup></b>

<sup>1</sup>Analyse CUTEC

<sup>2</sup>Literaturwerte ([162-164])

### 5.1.3 Eingesetzte Messgeräte

Für die Messungen am Chargenrost standen folgende Messgeräte zur Verfügung:

- Kompaktes Flugzeitmassenspektrometer mit externem leistungsstarken Laser zur Einphotonenionisation (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.2)
- Prototyp I: Flugzeitmassenspektrometer mit abstimmbaren OPO-Laser zur resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.3)
- Im Chargenrost integrierte Anlagenmessgeräte (Gerätebeschreibung s. Kapitel 5.1.1)

### 5.1.4 Probenahme

Die Temperatur am Probenahmepunkt für die SPI/REMPI-Messungen betrug ca. 1000 °C. In diesem Temperaturbereich müssen spezielle hitzebeständige Materialien eingesetzt werden. Daher wurde ein Aufbau mit einer Probenahmelanze aus hitzebeständigem Stahl (austenitischer Hochtemperaturchromnickelstahl 1.4841) mit einem Quarzrohr als Inlett gewählt.

Aufgrund der kurzen Messzeiten von maximal 60 min und der geringen Länge der Probenahmelanze konnte dieser relativ einfache Messaufbau gewählt werden. Es traten dabei keine Beschädigungen an der Probenahmelanze auf. Die Probenahme erfolgte, wie in 3.3 beschrieben, durch Absaugen mit einer Probenahmepumpe (Fa. Desaga) mit 2-5 l/min. Die komplette Probenahmestrecke war auf mindestens 250 °C beheizt und bestand nur aus Quarzoberflächen. Zur Partikelabscheidung wurde ein Quarzfilter eingesetzt. Das Probenahmegas wurde dabei innerhalb von ca. 100 ms von 1000 °C im Brennraum auf 250 °C in der Probenahmeleitung abgekühlt.

## 5.1.5 Messergebnisse

### 5.1.5.1 Nachgewiesene Verbindungen

Die Kombination der verschiedenen Messgeräte erlaubte den Nachweis von Verbindungen verschiedener Klassen und in den unterschiedlichsten Konzentrationsbereichen. Die Hauptkomponenten des Verbrennungsgases  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$  wurden durch laserinduzierte Elektronenstoßionisation und durch die in der Anlage integrierten Messgeräte nachgewiesen. Diese Komponenten befinden sich während des Verbrennungsvorgangs im Prozentbereich im Rauchgas.

Für Komponenten im ppm und ppb Bereich wurden die laserbasierten Messmethoden eingesetzt. In Abbildung 41 sind Massenspektren mit der SPI- und mit der REMPI-Methode bei zwei verschiedenen Laserwellenlängen dargestellt. Mit der SPI-TOFMS-Methode wurden sowohl anorganische Verbindungen, wie  $NH_3$  (1),  $NO$  (3) und  $H_2S$  (4), als auch organische Verbindungen nachgewiesen. Dabei konnten aliphatische (2, 5-14) als auch aromatische (15-61) Kohlenwasserstoffe detektiert werden.

Es konnten nur aliphatische Ketten mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen nachgewiesen werden. Kleinere Aliphaten sind aufgrund ihrer Ionisationspotentials von  $> 10,49$  eV mit der Methode nicht nachweisbar. Aliphatische Verbindungen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen konnten aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität im Pyrolysegas nicht nachgewiesen werden.

Bei den aromatischen Verbindungen ist Benzol (15) die mit Abstand dominierende Verbindung. Es folgen Naphthalin (28) und Phenanthren (44). Zusätzlich sind substituierte Benzole, wie z. B. Toluol (17), Phenylacetylen (20) und Styrol (22) zu erkennen.

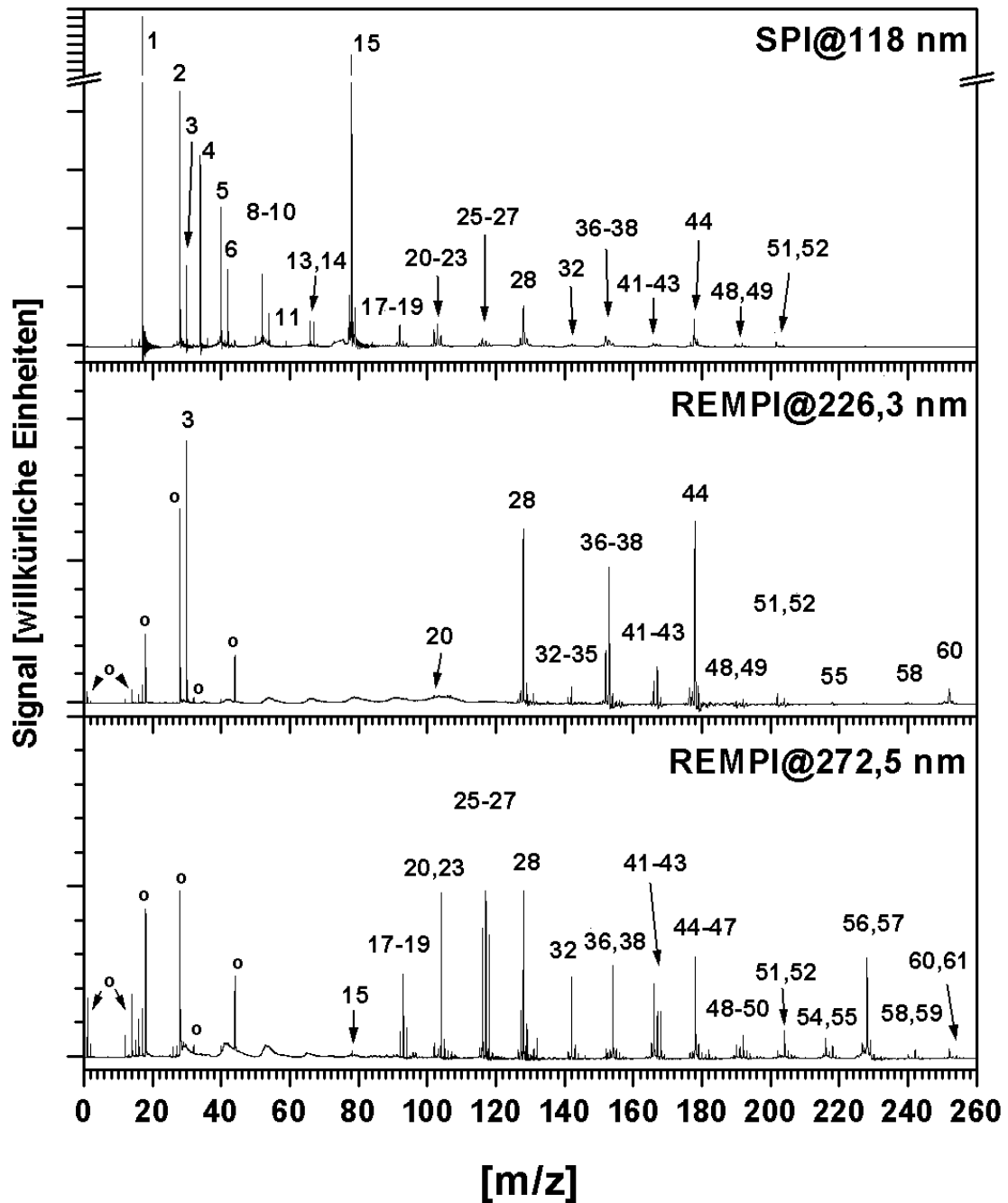


Abbildung 41: Massenspektren aufgenommen im Pyrolysegas am Chargenrost bei verschiedenen Ionisationsarten. Genaue Peakzuordnung siehe Tabelle 12. Mit o bezeichnete Peaks stammen aus LEI-Ionisation. Anorganische Verbindungen (1  $\text{NH}_3$ ; 3  $\text{NO}$ ; 4  $\text{H}_2\text{S}$ ), Aliphaten (5-14) und aromatische Verbindungen (15-61).

Als Stickstoffverbindungen wurden neben  $\text{NH}_3$  (1) und  $\text{NO}$  (3) die Stickstoffverbindungen Trimethylamin (11), Pyrrol (14), Anilin (18), Benzonitril (21),

Indol (26), Cyanonaphthalin (37) und Carbazol (42) identifiziert. NO<sub>2</sub> konnte im Rahmen der Nachweisgrenze nicht detektiert werden.

Mit der REMPI-TOFMS-Methode konnten im Vergleich zu SPI-TOFMS teilweise wesentlich bessere Nachweisempfindlichkeiten für die aromatischen (15-61) Kohlenwasserstoffe erzielt werden. Aliphatische Verbindungen sind mit der REMPI-Methode im Laserwellenlängenbereich von 220 – 340 nm nicht nachweisbar. Die Laserwellenlängen wurden für den Nachweis von Stickstoffverbindungen ausgewählt (s. Kap. 4.4.3). Es wurde eine Laserwellenlänge von 226,3 nm gewählt, um neben NO (3) gezielt die aromatischen Stickstoffverbindungen Cyanonaphthalin (37) und Carbazol (42) nachzuweisen. Insbesondere für Cyanonaphthalin (37) ergibt sich bei dieser Wellenlänge eine sehr gute Nachweisempfindlichkeit.

Eine weitere Laserwellenlänge von 272,5 nm wurde ausgewählt, um die Stickstoffaromaten Anilin (18) und Indol (26) mit besserer Nachweisempfindlichkeit zu detektieren und gleichzeitig das in sehr viel größerer Konzentration vorliegende Benzol auszublenden. Zusätzlich kann bei dieser Laserwellenlänge auch Carbazol (42) nachgewiesen werden. Eine Übersicht über alle detektierten Verbindungen ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Detektierte Molekülmassen, mögliche zugeordnete Verbindungen und Laserwellenlängen im Rohgas des Charginrosts. Zur vollständigen Übersicht sind auch Molekülmassen angegeben die am Charginrost nicht detektiert wurden, aber bei Messungen an anderen Anlagen (s. Kap. 5.2 und 5.3) detektiert wurden

#	Masse	Summenformel	Zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]		
				SPI 118,2	REMPI	
					226,3	272,5
1	17	NH <sub>3</sub>	Ammoniak	x		
2	28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen	x		
3	30	NO	Stickstoffmonoxid	x	x	
4	34	H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	x		
5	40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,2-Propadien, Propin	x		
6	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen	x		
7	48	SO	Schwefelmonoxid			
8	50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1,3-Butadiin	x		



Tabelle 12: Detektierte Molekülmassen, mögliche zugeordnete Verbindungen und Laserwellenlängen im Rohgas des Chargenrosts. Zur vollständigen Übersicht sind auch Molekülmassen angegeben die am Chargenrost nicht detektiert wurden, aber bei Messungen an anderen Anlagen (s. Kap. 5.2 und 5.3) detektiert wurden

#	Masse	Summenformel	Zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]		
				SPI 118,2	REMPI	
					226,3	272,5
9	52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	Vinylacetylen	x		
10	54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Butin, 1,3-Butadien	x		
11	59	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	Propylamin, Trimethylamin	x		
12	64	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	1,3-Pentadiin			
13	66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,3-Cyclopentadien	x		
14	67	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Pyrrol	x		
15	78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzol	x		x
16	84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Cyclohexan			
17	92	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Toluol	x		x
18	93	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Anilin	x		x
19	94	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Phenol	x		x
20	102	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H	Phenylacetylen	x	x	x
21	103	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	Benzonitril	x		
22	104	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Styrol	x		x
23	106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Xylol	x	x	
24	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> OH	Methylphenol			
25	116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	Inden	x		x
26	117	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	Indol	x		x
27	118	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Indan	x		x
28	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalin	x	x	x
29	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Methylindan			
30	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Indanol			
31	140	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub>	Ethynylinden			
32	142	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Methylnaphthalin	x	x	x
33	144	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	Ethenylindan			x
34	146	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Dimethylindan	x		x
35	148	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Methylindanol	x		x
36	152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	Acenaphylen	x	x	x
37	153	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CN	Cyanonaphthalin	x	x	
38	154	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl, Acenaphtin	x	x	x
39	156	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Dimethylnaphthalin			

Tabelle 12: Detektierte Molekülmassen, mögliche zugeordnete Verbindungen und Laserwellenlängen im Rohgas des Chargenrosts. Zur vollständigen Übersicht sind auch Molekülmassen angegeben die am Chargenrost nicht detektiert wurden, aber bei Messungen an anderen Anlagen (s. Kap. 5.2 und 5.3) detektiert wurden

#	Masse	Summenformel	Zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]		
				SPI 118,2	REMPI	
					226,3	272,5
40	158	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Methylnaphthalinol			
41	166	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	Fluoren	x	x	x
42	167	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	Carbazol	x	x	x
43	168	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Methyl-Biphenyl	x	x	x
44	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phenanthren	x	x	x
45	180	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	Methylfluoren			x
46	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	Dimethylbiphenyl			x
47	184	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	Methylbiphenol			x
48	190	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	4,5-Methylenphenanthren	x	x	x
49	192	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	Methylphenanthren	x	x	x
50	194	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub>	Dimethylfluoren			x
51	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Pyren, Fluoranthren	x	x	x
52	204	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	Phenylnaphthalin		x	x
53	208	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	Methylphenanthrenol			
54	216	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	Benzofluoren			x
55	218	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	Methylphenylnaphthalin		x	x
56	226	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	Benzofluoranthren			x
57	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Chrysen (u. a. 4 Ring PAK)	x		x
58	240	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	Methylbenzofluoranthren		x	x
59	242	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	Methylchrysen			x
60	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Benzopyren (u.a. 5-Ring PAK)	x	x	x
61	254	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	Phenylphenanthren			x
62	256	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	Dimethylchrysen			
63	258	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>	Methylchrysenol			
64	264	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub>	Dietinylbenzofluoren			
65	266	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	Methylbenzopyren			
66	268	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub>	Methylphenylphenanthren			
67	276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Anthanthren			
68	278	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	Benzochrysen			
69	280	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	Dimethylbenzopyren			
70	282	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub>	Dimethylphenylphenanthren			

Tabelle 12: Detektierte Molekülmassen, mögliche zugeordnete Verbindungen und Laserwellenlängen im Rohgas des Chargenrosts. Zur vollständigen Übersicht sind auch Molekülmassen angegeben die am Chargenrost nicht detektiert wurden, aber bei Messungen an anderen Anlagen (s. Kap. 5.2 und 5.3) detektiert wurden

#	Masse	Summenformel	Zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]		
				SPI	REMPI	
					118,2	226,3
71	288	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Triethinylbenzofluoren			
72	290	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	Methylanthanthren			
73	292	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub>	Methylbenzochrysen			
74	300	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	Coronen			
75	302	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	Dibenzopyrene			
76	304	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub>	Dimethylanthanthren			

### 5.1.5.2 Vergleich der Stickstofffreisetzung aus verschiedenen Brennstoffen

Um einen Vergleich der während der Messung freigesetzten Verbindungen zu erhalten, wurden Mittelwerte über die gesamte Messung gebildet. Start und Ende der Messung wurden dabei über die O<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas ermittelt. Unter Einbeziehung der Primärluftzugabe konnten die Mittelwerte der Rohgasmessungen miteinander verglichen werden. Um die Reingasmesswerte vergleichen zu können, muss zusätzlich die Sekundärluftzugabe einbezogen werden. In Tabelle 13 sind die entsprechenden Parameter für die verschiedenen Brennstoffe aufgeführt.

Tabelle 13: Versuchsdaten für die verschiedenen Brennstoffe. Angegeben sind Stickstoffgehalt, Trockenmasse, Versuchsdauer und Luftzugabe.

Brennstoff	% N <sub>tr.</sub>	m <sub>trocken</sub> [kg]	t [s]	dV <sub>PriLuft</sub> [l/s]	dV <sub>SekLuft</sub> [l/s]
Altholz	0,3	3,75	1243	11,1	9,9
BRAM	0,7	2,79	798	10,3	27,9
95,2 % Altholz 4,8 % Harnstoff	2,7	4,19	1359	9,9	10,1
67 % Altholz 33 % Tiermehl	2,9	5,90	1662	9,7	9,7
Spanplatte	4,6	6,44	1636	11,6	11,6

Die Mittelwerte über die gesamte Messung bei verschiedenen Brennstoffen wurden für die Rohgasmessungen jeweils auf 10 l/s Primärluftfluss berechnet. Bei den Reingasmessungen wurde als Normierung für die gesamte Luftzugabe 20 l/s gewählt. Für die Vergleiche zwischen den Brennstoffen wurden jeweils die SPI-Messwerte genutzt, da diese eine gute Übersicht über die Messung ergeben und die quantitative Vergleichbarkeit gegenüber den REMPI-Messungen wesentlich besser ist.

In Abbildung 42 sind Massenspektren dargestellt, die bei den Versuchen mit unterschiedlichen Brennstoffen aufgenommen wurden. Eine Darstellung derselben Massenspektren mit vergrößerter y-Achse ist in Abbildung 43 gezeigt. Die Peakbezeichnung entspricht dabei den Daten aus Tabelle 12. Die Massenspektren entsprechen jeweils dem Mittelwert über die gesamte Messdauer. Zu beachten ist hierbei, dass die gezeigten Massenspektren nicht quantitativ vergleichbar sind. Es können nur qualitative Aussagen bezüglich des Auftretens verschiedener Massenpeaks gemacht werden. Die Massenspektren für die verschiedenen Brennstoffe zeigen deutliche Unterschiede speziell bezüglich des Auftretens von Stickstoffverbindungen. Die Nummern der Massenpeaks, der den Stickstoffverbindungen zugeordneten Verbindungen, sind hierzu dargestellt.

Um quantitativ vergleichbare Aussagen machen zu können, wurden die Konzentrationen der verschiedenen Verbindungen bestimmt. Hierzu wurden die Massenpeaks der einzelnen Verbindungen, wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, integriert und nach Kap. 3.4.4 quantifiziert.

Im ersten Schritt wurde die Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffverbindungen als ein Maß der unvollständigen Verbrennung bestimmt. Es wurden sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe berücksichtigt. Hierzu ist anzumerken, dass bei den folgenden Daten nur die mit der SPI-Methode nachweisbaren Verbindungen berücksichtigt sind. Dies gilt insbesondere für die aliphatischen Verbindungen, da die Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propan, Butan sowie Ethen und Ethin mit der verwendeten Methode nicht messbar sind. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe hingegen sind alle messbar.

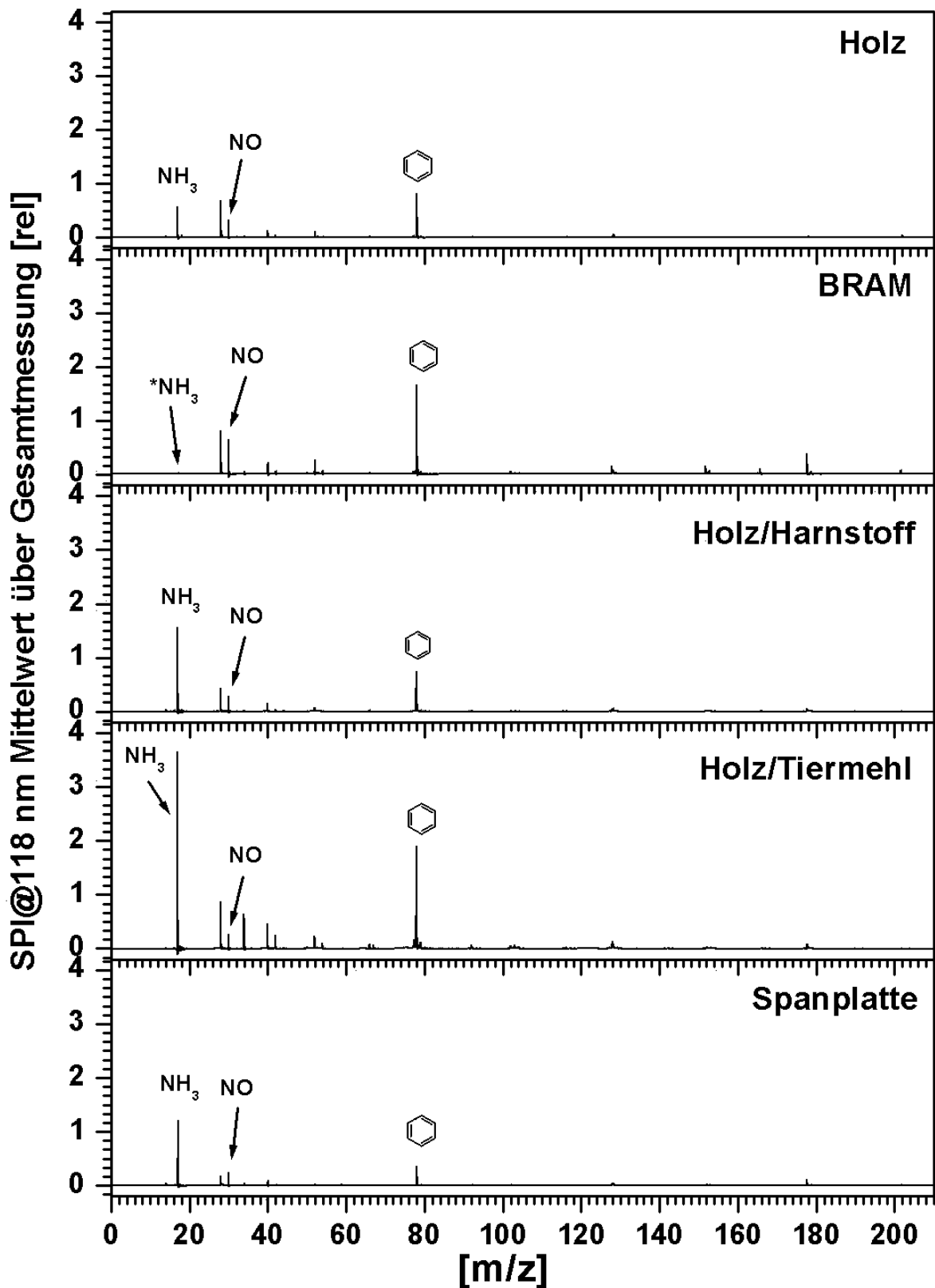


Abbildung 42: Massenspektren bei SPI für verschiedene Brennstoffe, gesamter Signalbereich. Bei den Massenspektren handelt es sich um Mittelwerte für die gesamte Messung. Angezeigt sind die Stickstoffverbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  sowie Benzol als Grundbaustein der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Der sehr kleine  $\text{*NH}_3$ -Massenpeak beim Brennstoff BRAM im Vergleich zu den anderen Brennstoffen ist auf eine erhöhte Sauerstoffzugabe bei dieser Messung zurückzuführen

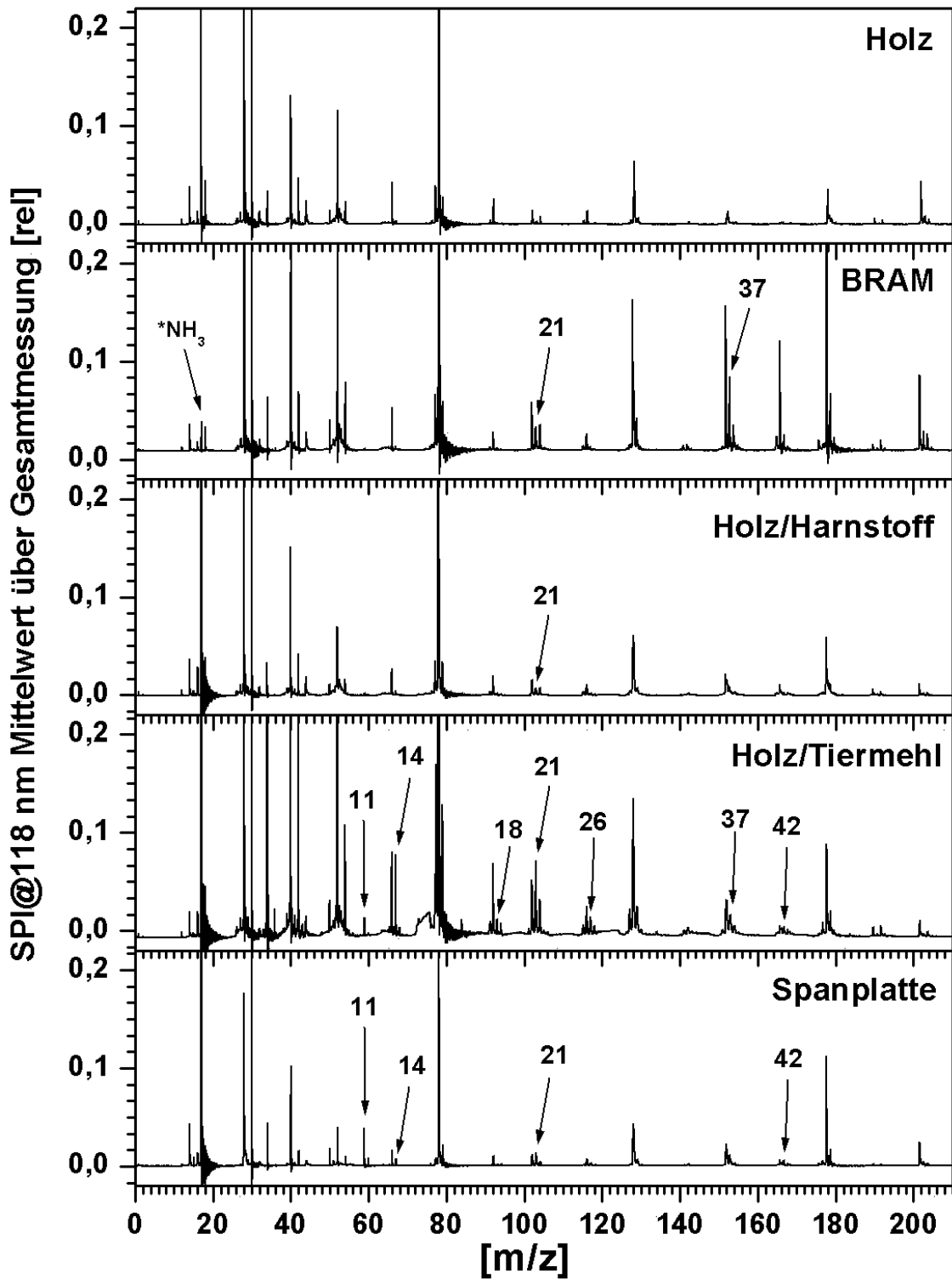


Abbildung 43: Massenspektren bei SPI für verschiedene Brennstoffe mit gezoomter Skalierung der y-Achse. Angezeigt sind die jeweils detektierten Stickstoffverbindungen. Die Peakbezeichnung entspricht der Nummerierung aus Tabelle 12. Der sehr kleine  $*\text{NH}_3$ -Massenpeak beim Brennstoff BRAM ist auf eine erhöhte Sauerstoffzugabe bei dieser Messung zurückzuführen

Die Gesamtsumme aller gemessenen Kohlenwasserstoffverbindungen ohne Methan, Ethan, Propan, Butan, Ethen und Ethin sowie der Anteil von aliphatischen und aromatischen Verbindungen ist in Abbildung 44 dargestellt. Da die Gesamtsumme der nachweisbaren Kohlenwasserstoffe sowie das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Verbindungen für alle Messungen jeweils aus den gleichen Verbindungen gebildet wird, können diese Werte als Kennzahlen der Verbrennung herangezogen werden. Diese Kennzahlen können für Vergleiche zwischen den Versuchen benutzt werden. Die Gesamtsumme bewegt sich in einem Bereich von 150 ppm für den Brennstoff Spanplatte und bis 600 ppm für den Brennstoff Holz mit Tiermehl. Die Unterschiede sind einerseits durch die Brennstoffart und andererseits durch die Verbrennungsbedingungen bedingt.

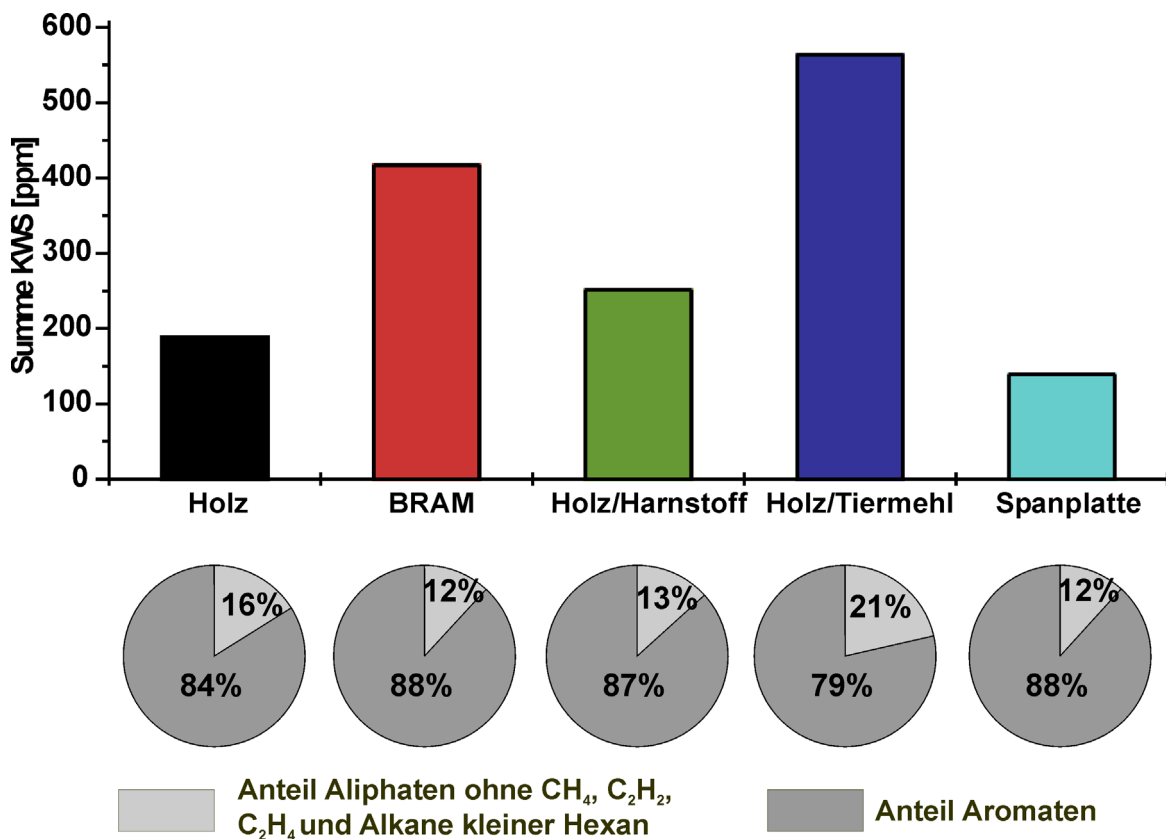


Abbildung 44: Summe der gemessenen Kohlenwasserstoffverbindungen für verschiedene Brennstoffe sowie Anteil an Aliphaten und Aromaten. Die Werte beinhalten nur die mit der SPI-Methode messbaren Kohlenwasserstoffe. Nicht gemessen werden können  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  sowie alle Alkane kleiner Hexan.

Der hohe Wert für BRAM ist durch den großen Kunststoffanteil dieses Brennstoffes erklärbar. Der hohe Flüchtige-Anteil führt zu einer starken Freisetzung von Kohlenstoffverbindungen, die nicht sofort durch den vorliegenden Sauerstoff oxidiert werden können.

Die relativ höchsten Werte für den Brennstoff Holz mit Tiermehl sind auf die ungleichmäßige und teilweise instabile Verbrennung zurückzuführen. Die niedrigeren Werte für den Spanplattenversuch sind in der relativ großen Sauerstoffzufuhr bei diesem Versuch begründet. Der Anteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe liegt bei allen Brennstoffen in einem Bereich von 79 – 88 % und ist somit für alle Brennstoffe ähnlich groß.

Das Muster der gemessenen Aliphaten und Aromaten ist ebenfalls für alle Brennstoffe ähnlich. Bei den Aliphaten dominieren die Verbindungen Propin/Propadien, 1-Buten-3-in und Propen vor 1,3-Butadien und 1,3-Butadiin. Buten konnte nicht nachgewiesen werden. Dies entspricht auch den thermodynamischen Stabilitäten dieser Verbindungen bei hohen Temperaturen [165].

Bei der Zuordnung der Aliphaten wurde bei Isomeren jeweils das thermodynamisch stabilere gewählt. So wurde z.B. für  $m/z = 52$  die Verbindung 1-Buten-3-in gewählt und nicht das Isomer Butatrien [165]. Konventionelle Gaschromatographie (GC) Messungen zeigten auch, dass neben Methan, Ethen und Acetylen, die alle mit SPI nicht nachweisbar sind, Propen in bedeutenden Mengen als Pyrolyseprodukt auftritt [166]. Garcia et al. konnten ebenfalls nahezu kein Buten nachweisen (Faktor 20 weniger als Propen) [41, 167]. Da keine Aliphaten mit fünf Kohlenstoffatomen gefunden werden konnten, ist davon auszugehen, dass es sich bei allen Verbindungen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen um aromatische Verbindungen handelt.

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen hat das Benzol mit 50-70 % den mit Abstand höchsten Anteil. Es folgen Naphthalin (10-15 %), Phenanthren (5-15 %), Acenaphthylen, Fluoren und Pyren mit jeweils bis zu 5 %. Auch hier gilt, dass die Muster für alle Brennstoffe ähnlich sind. Diese Muster wurden auch von einigen Untersuchungen mit GC-MS unter ähnlichen Bedingungen gefunden [168, 169].



Die Ergebnisse dieser Studien wurden auch für die Peakidentifikation herangezogen. So konnte z.B. gezeigt werden, dass der Peak bei  $m/z = 178$  hauptsächlich von Phenanthren stammt. Das Isomer Antracen trägt nur mit einem Anteil kleiner 20 % bei. Weiterhin wurde gezeigt, dass ca. 80 % des Gesamtanteils an PAK von den Verbindungen Naphthalin, Acenaphtylen, Fluoren, Phenanthren, Fluoranthen und Pyren stammt. Der Peak mit  $m/z = 202$  scheint etwa aus gleichen Mengen von Fluoranthen und Pyren zu bestehen.

Für diese Arbeit sind die Stickstoffspezies von besonderem Interesse. Wie bereits erwähnt, konnten die Stickstoffverbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ , und einige andere Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden. Anzumerken für die quantitative Auswertung ist, dass die ausgewählten Messmethoden einen on-line Nachweis von  $\text{HCN}$  nicht erlauben.  $\text{HCN}$  stellt neben  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  ein Hauptstickstoffträger dar [44, 45, 47, 54, 61, 67, 70-72].

Zunächst wurde die mittlere Menge an Stickstoffverbindungen für die verschiedenen Brennstoffe im Rohgas berechnet. Dabei zeigt sich das in Abbildung 45 dargestellte Verhalten. Die Brennstoffe mit einem relativ geringen N-Gehalt (Holz, BRAM) haben die geringsten Konzentrationen mit 405 bzw. 325 ppm an Stickstoffverbindungen. Wesentlich höhere Konzentrationen ergeben sich für die Verbindungen mit hohem N-Gehalt. Es ergeben sich Werte von 916 bzw. 1033 ppm für die Brennstoffe Spanplatte und Holz mit Harnstoff. Der höchsten Wert von 1872 ppm ergibt sich für den Brennstoff Holz mit Tiermehl.

Neben der Gesamtmenge an Stickstoffträgern ist auch deren Zusammensetzung von Interesse. Hier zeigen sich signifikante Unterschiede. Es ergeben sich für alle Brennstoffe ähnlich große  $\text{NO}$ -Konzentrationen. Bei den Brennstoffen mit niedrigem N-Gehalt stellt  $\text{NO}$  einen wesentlichen Beitrag. Insbesondere bei dem Brennstoff BRAM ergibt sich nahezu ausschließlich  $\text{NO}$  als Stickstoffträger. Bei den anderen Brennstoffen ist das  $\text{NH}_3$  mit 83,9 bis 89,0 % jeweils der mit Abstand bedeutendste Stickstoffträger.

Der relative hohe  $\text{NO}$ -Wert bei BRAM und die Abwesenheit von  $\text{NH}_3$  lässt darauf schließen, dass bei diesem Versuch der  $\text{NH}_3$ -Abbau zu  $\text{NO}$  bereits abgeschlossen war. Dies kann durch die geringe Brennstoffmenge bei diesem Versuch und die hohe

Luftmenge begründet sein. Das Brennbett befand sich damit in geringerer Höhe und dadurch war der Abstand zum Messpunkt bei diesem Versuch größer. Die damit einhergehende längere Verweilzeit des Gases bis zur Messung kann damit entscheidend für den Grad der Oxidation gewesen sein.

Die Summe aller übrigen nachgewiesenen Stickstoffverbindungen war in einer Größenordnung von  $< 3,5\%$  und ebenfalls abhängig von den Brennstoffeigenschaften.

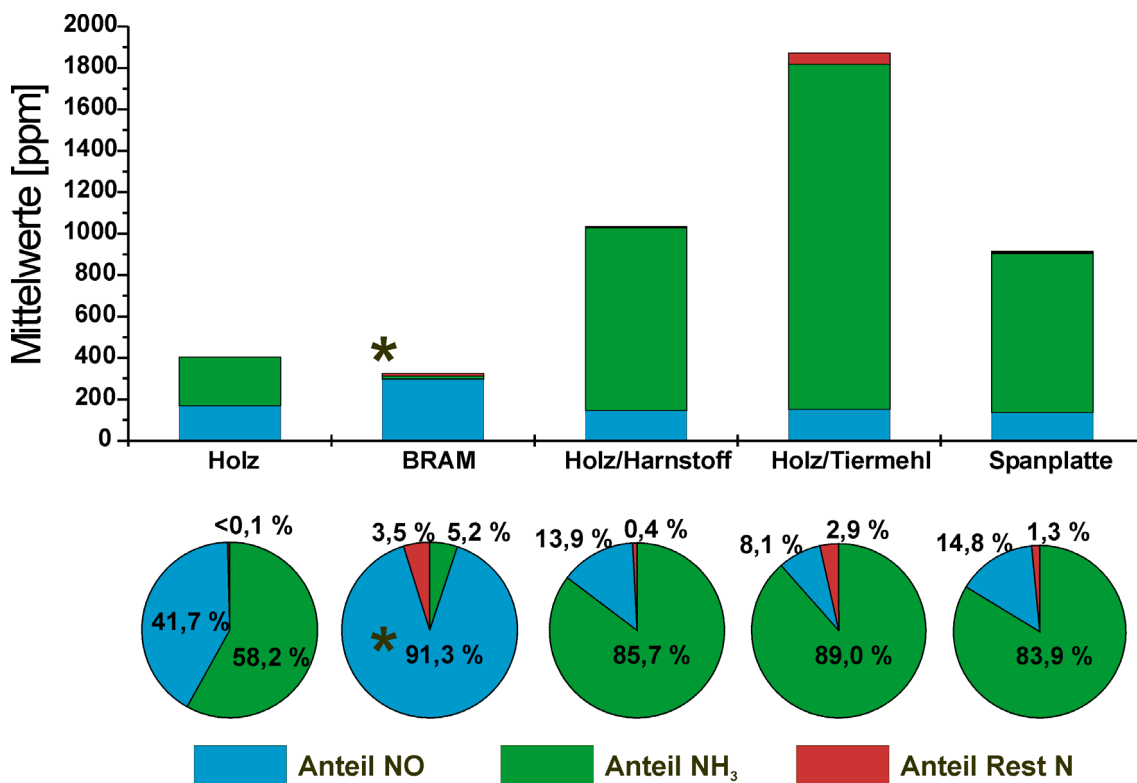


Abbildung 45: Gesamt-Stickstoffverbindungen bei den verschiedenen Brennstoffen im Rohgas und Anteil von NH<sub>3</sub>, NO und Summe der restlichen N-Verbindungen. \*Der deutliche Unterschied der BRAM-Messung ist in einer höheren Sauerstoffzufuhr im Vergleich zu den anderen Verbrennungsbedingungen begründet.

Für den Brennstoff Holz konnten nahezu keine anderen Stickstoffverbindungen als NH<sub>3</sub> und NO nachgewiesen werden. Der Anteil an der Gesamtmenge betrug weniger als 0,1 %. Ein ähnlich kleiner Anteil ergab sich für Holz mit Harnstoff.

Höhere Anteile von 1,3 %, 2,9 % und 3,5 % wurden für Spanplatte, Holz mit Tiermehl und BRAM gemessen. Dies zeigt, dass nicht nur die Stickstoffmenge im Brennstoff von

Interesse ist, sondern auch die Art der Stickstoffbindung. Die Brennstoffe Holz/Harnstoff und Tiermehl haben ungefähr den gleichen N-Gehalt, aber die Verteilung der Stickstoffspezies ist sehr unterschiedlich. Bei Holz/Harnstoff wird der enthaltene Stickstoff nur in  $\text{NH}_3$  und NO umgewandelt, während bei Holz/Tiermehl 2,9 % andere Stickstoffträger detektiert werden.

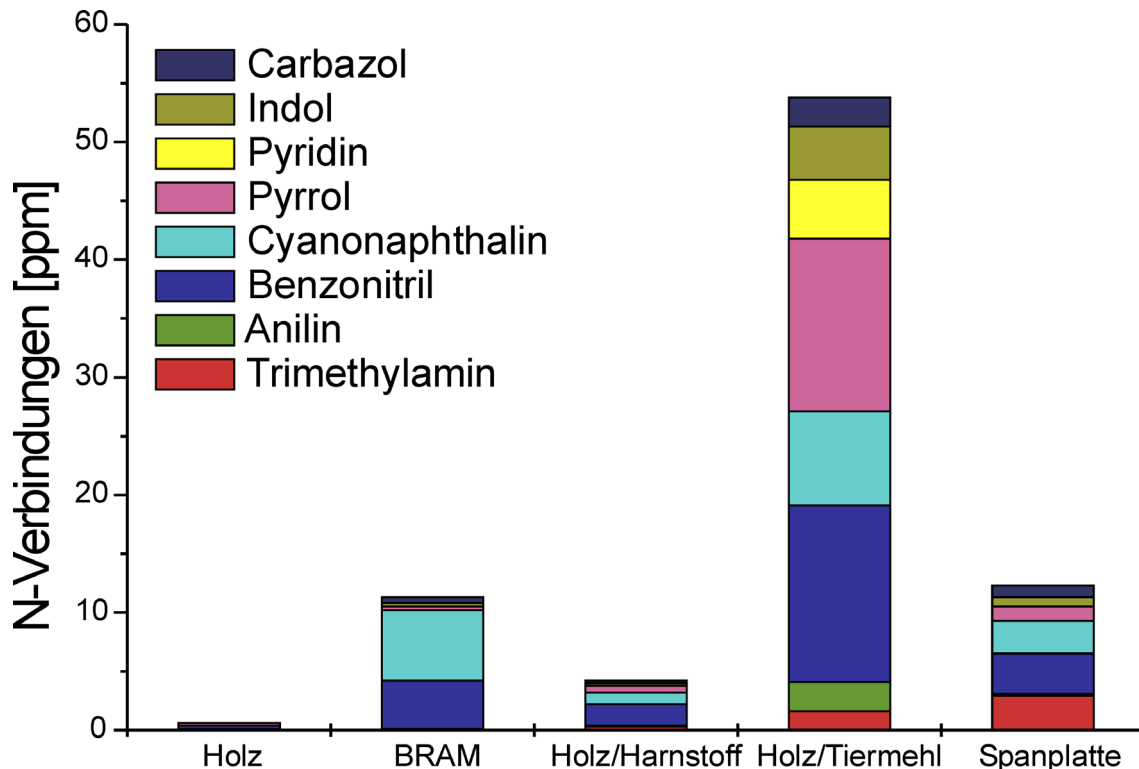


Abbildung 46: Mittelwerte der detektierten Stickstoffverbindungen ohne die Hauptstickstoffträger  $\text{NH}_3$  und NO für die verschiedenen Brennstoffe. Die mit Abstand größte Konzentration an Stickstoffverbindungen wird für den Brennstoff Holz/Tiermehl gemessen.

Die Aufteilung der Stickstoffverbindungen ohne  $\text{NH}_3$  und NO ist in Abbildung 46 dargestellt. Bei allen Brennstoffen kommt ein Hauptanteil auf die Cyanidverbindungen Benzonitril und Cyanonaphthalin. Weiterhin stellt Pyrrol einen großen Anteil. Für die Brennstoffe Holz, Holz/Harnstoff und BRAM stellen diese Verbindungen über 95 % der Reststickstoffverbindungen.

Bei den Brennstoffen Holz/Tiermehl und Spanplatte stellen noch Trimethylamin, Indol und Anilin einen nicht unwesentlichen Anteil. Die These für eine höhere HCN-Konzentration bei BRAM wird auch durch das fast ausschließliche Auftreten von Cyanverbindungen und dem relativ hohen Wert im Vergleich zum N-Gehalt bestätigt.

Pyridin konnte aufgrund der relativ hohen Nachweisgrenze ( $^{13}\text{C}$  Peak von Benzol) nur für Holz/Tiermehl bestimmt werden.

Weiterhin wurden die Rauchgaswerte bei den verschiedenen Brennstoffen verglichen. Bei den Rauchgaswerten ist nur die  $\text{NO}_x$ -Konzentration von Interesse, da bei der vorliegenden Sauerstoffkonzentration und der langen Verweilzeit an dieser Messstelle keine anderen Stickstoffverbindungen vorhanden sind. Für die Reingas  $\text{NO}_x$ -Werte ergab sich das in Abbildung 47 gezeigte Bild.

Die  $\text{NO}_x$ -Konzentration spiegelt tendenziell den Brennstoff N-Gehalt wieder. Der Brennstoff Holz mit dem geringsten N-Anteil (0,3 %) zeigt auch die geringste  $\text{NO}_x$ -Konzentration von 178 ppm. Für den Brennstoff BRAM (N-Gehalt 0,7 %) ergibt sich ein Wert von 300 ppm. Für die Brennstoffe Holz/Harnstoff und Holz/Tiermehl ergeben sich mit 415 bzw. 450 ppm nahezu gleich große Werte. Dies entspricht den Stickstoffgehalten von 2,7 % und 2,9 %. Für den Brennstoff Spanplatte mit dem größten N-Gehalt von 4,6 % ergab sich auch der höchste  $\text{NO}_x$ -Wert mit 560 ppm.

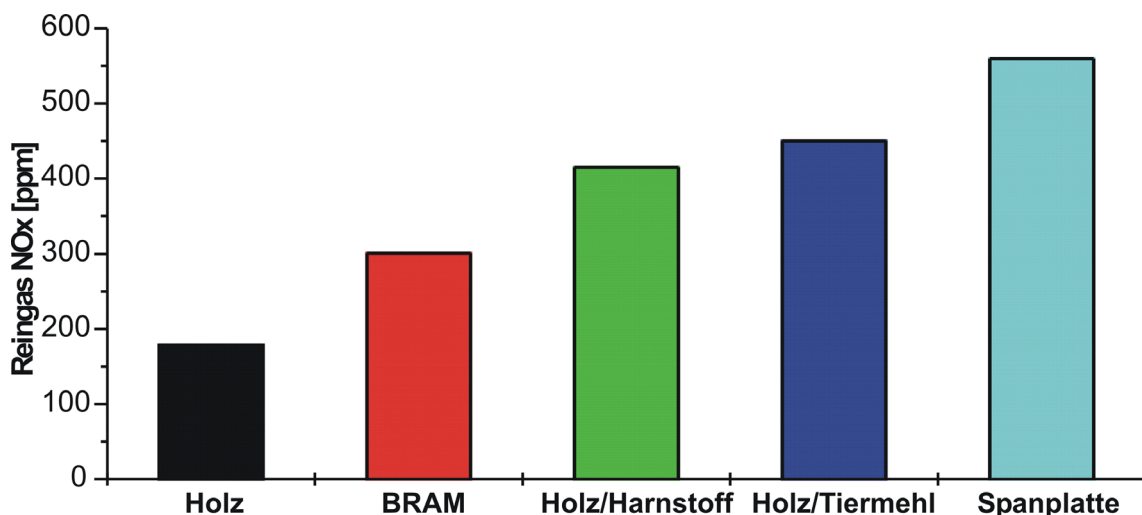


Abbildung 47: Reingas  $\text{NO}_x$  Werte für die untersuchten Brennstoffe. Die Reingas  $\text{NO}_x$ -Werte steigen mit dem Stickstoffgehalt der Brennstoffe von Holz bis Spanplatte an.

Die Reingas  $\text{NO}_x$ -Werte spiegeln zwar tendenziell den N-Gehalt wieder, aber nicht quantitativ. Dies wird deutlich, wenn die Reingas  $\text{NO}_x$ -Werte zum Brennstoff-N-Gehalt aufgetragen werden (Abbildung 48).

Die Messwerte lassen sich durch eine Wurzelfunktion beschreiben, wobei der Messwert für die BRAM-Messung sich oberhalb der Kurve befindet. Der Anstieg der Reingas  $\text{NO}_x$ -Werte folgt also bei weitem nicht dem Anstieg des Brennstoff-N-Gehalts. Mit steigendem N-Gehalt nimmt die Konversionsrate des Brennstoff-Stickstoff zu  $\text{NO}_x$  ab. Der erhöhte Wert für die BRAM-Messung kann dabei auf die erhöhte Sauerstoffzufuhr im Vergleich zu den anderen Messungen zurückgeführt werden.

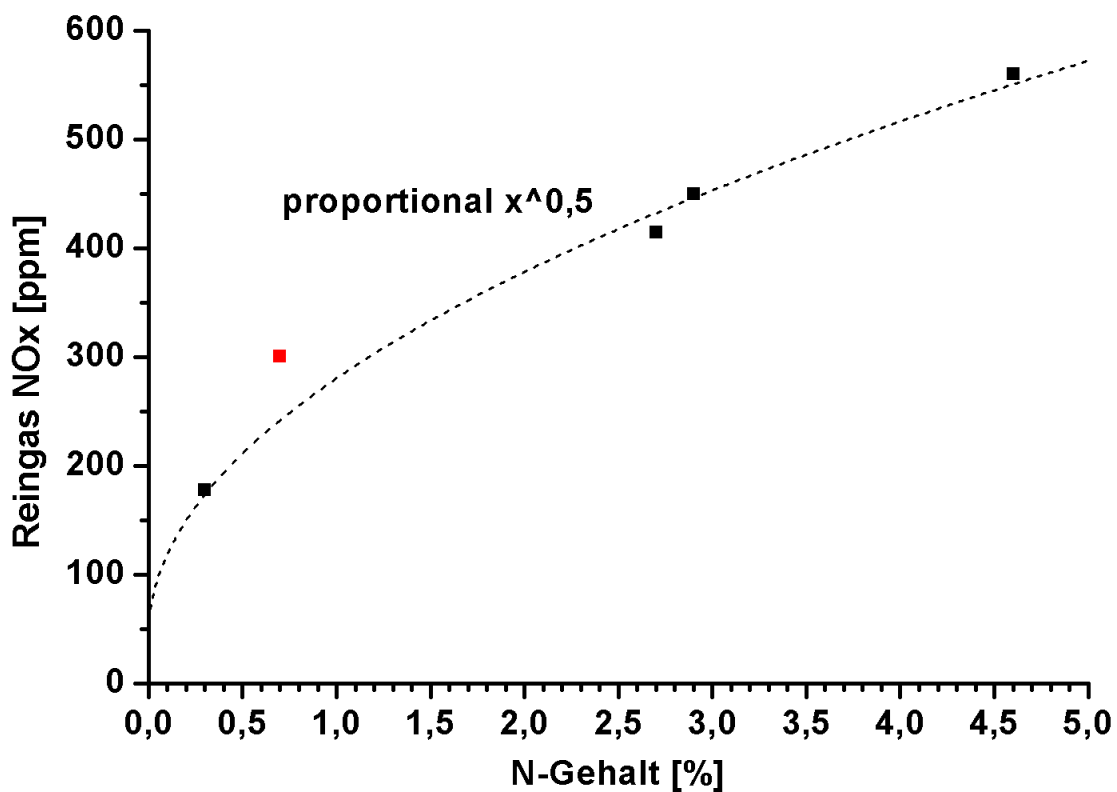


Abbildung 48: Reingas  $\text{NO}_x$ -Werte in Abhängigkeit vom Brennstoff N-Gehalt. Die  $\text{NO}_x$ -Werte steigen mit dem Stickstoffgehalt an. Der Anstieg erfolgt aber nicht linear, die Konversion von Brennstoff-N zu  $\text{NO}_x$  fällt mit steigendem N-Gehalt deutlich ab.

### 5.1.5.3 Zeitverläufe

Die Gesamtfreisetzung während der Messungen ist eine integrale Messgröße. Für weiterführende Aussagen ist der zeitliche Verlauf der Verbindungen von Interesse.

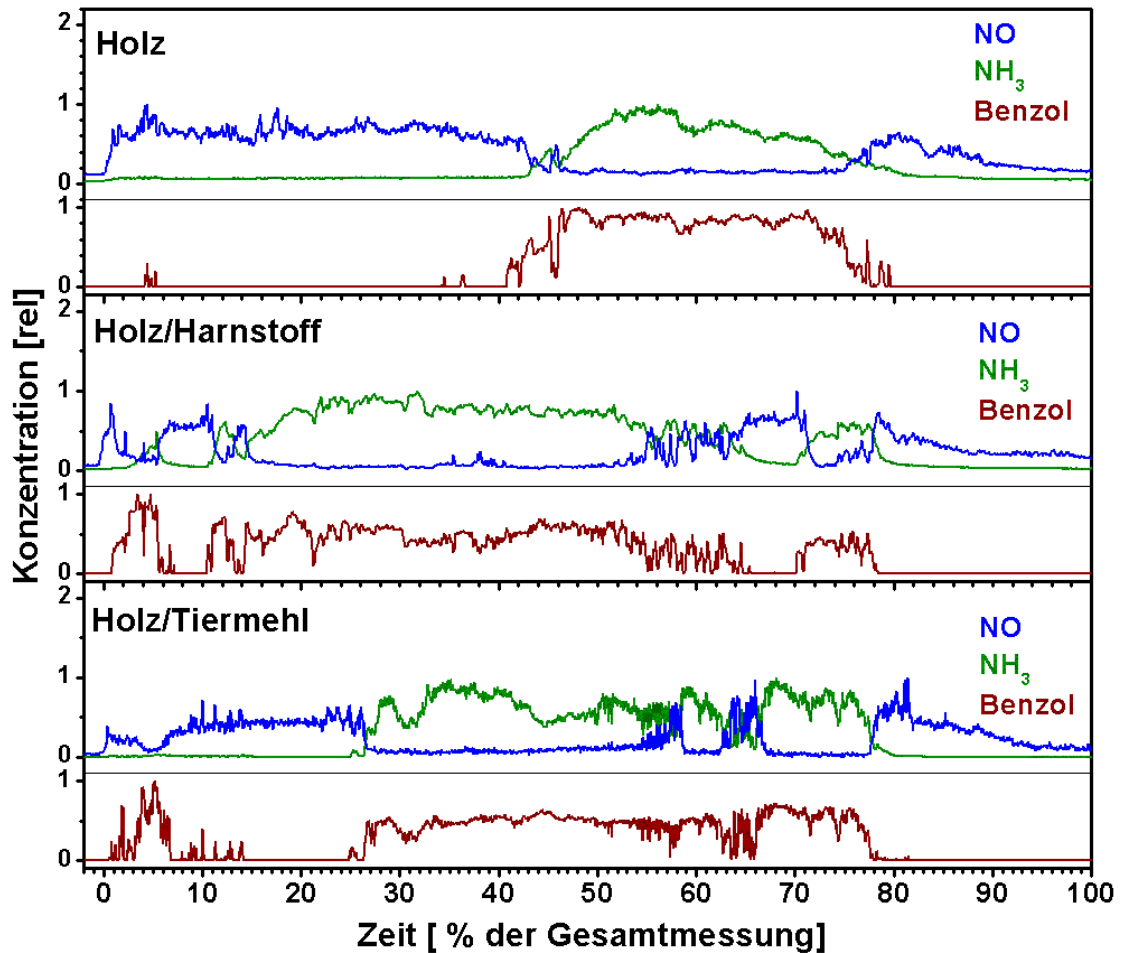


Abbildung 49: Zeitverläufe der Verbindungen NO, NH<sub>3</sub> und Benzol für verschiedene Verbrennungsversuche

Einzelne Versuche wurden bezüglich der Dynamik der Freisetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen ausgewertet. In Abbildung 49 sind die Zeitverläufe der Verbindungen NO, NH<sub>3</sub> und Benzol für Versuche mit verschiedenen Brennstoffen dargestellt. Die Versuche beginnen mit einer Phase hoher NO-Konzentration und gleichzeitig sehr geringer NH<sub>3</sub>-Konzentrationen. Bei allen Versuchen treten in der Anfangsphase kurze Phasen mit erhöhten Benzolwerten auf. Anschließend an diese

Phase erfolgt eine Phase mit hohen  $\text{NH}_3$ - und Benzolwerten bei NO-Konzentrationen nahe Null. Gegen Ende des Versuchs folgt eine Phase mit  $\text{NH}_3$ - und Benzolwerten gegen Null und gleichzeitig hoher NO-Konzentration, die langsam wieder auf den Nullpunkt abfällt.

Dieser Versuchsverlauf ist für alle Messungen zu finden, wobei die Länge der einzelnen Phasen unterschiedlich sein kann. Aufgrund dieses prinzipiell gleichen Verlaufs und der Tatsache, dass bei den Verbrennungsversuchen mit dem Brennstoff Holz mit Tiermehl die höchsten Konzentrationen an Stickstoffverbindungen gemessen wurden, wird im folgenden der Verbrennungsversuch mit dem Brennstoff Holz mit Tiermehl detailliert beschrieben und analysiert.

In Abbildung 50 sind die Zeitverläufe der aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen aufgetragen. Es ist ein simultaner Verlauf der verschiedenen Moleküle einer Klasse zu erkennen. Alle Alkene zeigen das gleiche Zeitverhalten, genauso die Alkine. Die Zeitverläufe der Alkene und Alkine hingegen sind nicht identisch. Durch den Vergleich der Zeitverläufe kann auch die Identifikation für Massenpeaks mit mehreren möglichen Verbindungen bestätigt werden. Eine eindeutige Identifikation ist für Massenpeaks bei  $m/z = 28$  (Ethen),  $m/z = 42$  (Propen) und  $m/z = 50$  (Butadiin) möglich, da bei diesen Massen keine Überlagerungen von isobaren Verbindungen vorliegen.

Die Zeitverläufe geben somit Hinweise für die Zuordnung der Massenpeaks. Der Hauptanteil des Massenpeaks bei  $m/z = 40$  könnte daher Propadien und nicht Propin zugeordnet werden. Genauso könnte der Hauptanteil des Massenpeaks bei  $m/z = 54$  Butadien und nicht Butin zugeordnet werden. Für die Masse 52 ist die thermodynamisch stabilere Verbindung Buta-1-in-3-en anstatt Butatrien ebenso wahrscheinlicher, da sich ihr Zeitverlauf mit dem Alkin Propadiin deckt.

Insgesamt werden die ungesättigten Verbindungen bei den vorliegenden Temperaturen von  $> 800$  °C bevorzugt. Während Butadien mit einer Konzentration von bis zu 90 ppm nachgewiesen wurde, lag die Buten-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Die thermodynamisch relativ stabile Verbindung Cyclopentadien ist als einzige Kohlenwasserstoffverbindung mit fünf Kohlenstoffatomen nachweisbar. Sauerstoffhaltige Aliphaten konnten nicht nachgewiesen werden.

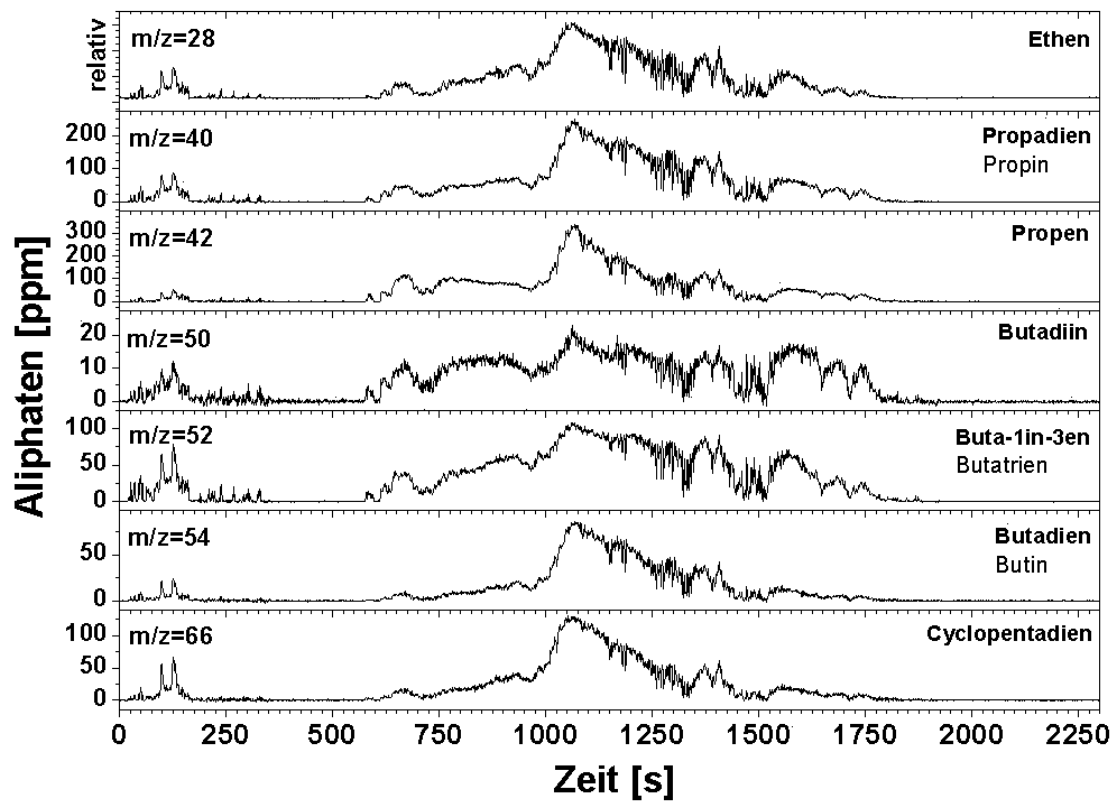


Abbildung 50: Zeitverlauf der aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen gemessen mit SPI-TOFMS während der Verbrennung des Brennstoffs Holz/Tiermehl. Die Quantifizierung erfolgte dabei nach Kap. 3.4.4 und ist als Näherung anzusehen.

Die unterschiedlichen Zeitverläufe für die verschiedenen Verbindungsgruppen zeigen, dass sich die Probenahmeposition direkt in der Bildungs-/Zersetzungszone für Kohlenwasserstoffe befand und damit schon geringe Änderungen in den Verbrennungsbedingungen zu Musterverschiebungen führten.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch das Verhalten der aromatischen Verbindungen (Abbildung 51). Dargestellt sind neben Benzol und den substituierten Benzolen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit zwei bis vier Ringen. Auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen tritt teilweise deutlich unterschiedliches Zeitverhalten auf.



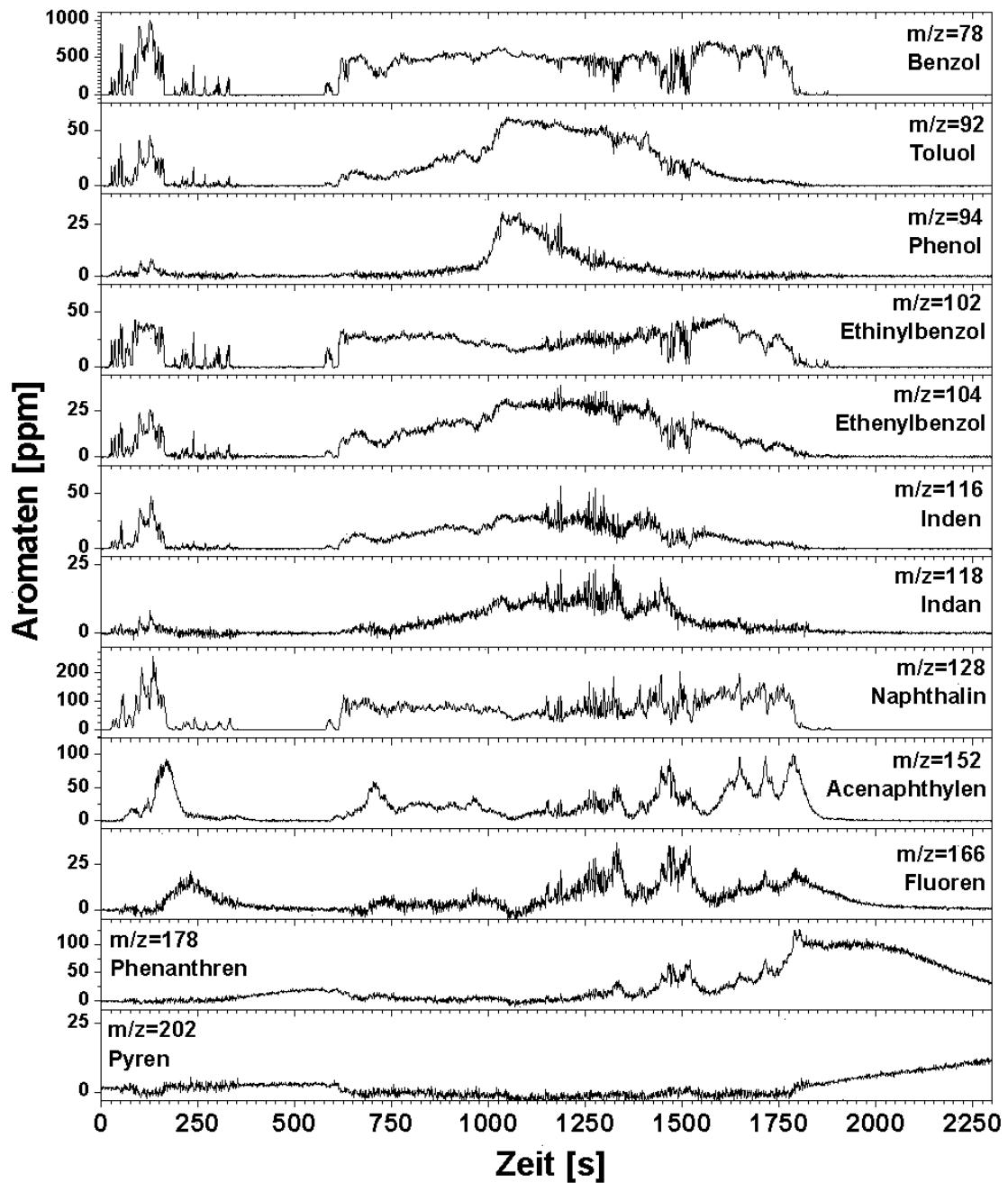


Abbildung 51: Zeitverläufe der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen gemessen mit SPI-TOFMS während der Verbrennung des Brennstoffs Holz mit Tiermehl. Die Quantifizierung erfolgte dabei nach Kap. 3.4.4 und ist als Näherung anzusehen.

Von besonderem Interesse ist dabei das Zeitverhalten der substituierten Benzole. In dem Zeitintervall nahezu gleichbleibender Benzolkonzentration kann über deren Konzentration qualitativ auf die Konzentration der für die Bildung notwendigen

Substituenten geschlossen werden. Es zeigt sich, dass die Zeitverläufe des methylierten und ethenylierten Benzols relativ ähnlich sind, während sich ein gegenläufiges Verhalten für das ethinylierte Benzol ergibt. Für das sauerstoffhaltige Phenol ergibt sich ein komplett anderer Verlauf mit einem relativ kurzen Auftreten bei ca. 1000 s. Die Verläufe von Inden und Indan sind ähnlich und dem Toluol verwandt. Weiterhin gleicht der Verlauf von Naphthalin dem Benzol, während sich für die 3- und 4-Ring Aromaten andere Verläufe ergeben.

Neben den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen sind die Stickstoffverbindungen für diese Arbeit von besonderer Bedeutung. Das zeitliche Verhalten dieser Stickstoffverbindungen ist in Abbildung 52 dargestellt. Die Hauptstickstoffverbindungen sind Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) und die mit dieser Messmethode nicht detektierbare Blausäure ( $\text{HCN}$ ). Für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  ergeben sich exakt gegenläufige Zeitverläufe. Die Konzentration von Trimethylamin folgt in etwa der  $\text{NH}_3$ -Konzentration.

Die Zeitverläufe der aromatischen Stickstoffverbindungen Pyridin, Indol und Quinolin sind einander ähnlich und unterscheiden sich vom  $\text{NH}_3$ -Verlauf. Unterschiedliches Zeitverhalten zeigt sich für Pyrrol und Benzonitril sowie Cyanonaphthalin und Carbazol.

Um eine Übersicht über den Gesamtverlauf der Messung zu bekommen, wurden einzelne Verbindungen einer sich ähnlich verhaltenen Substanzgruppe zur Darstellung ausgewählt. Für die Alkene wurde Propen, für die Alkine Buta-1-in-3-en ausgewählt. Neben Benzol und dessen substituierte Verbindungen Toluol, Etinylbenzol, Ethenylbenzol und Phenol sowie als stickstoffhaltige Verbindungen Pyridin und Benzonitril. Zusätzlich wurden Naphthalin, Acenaphtylen und Phenanthren als bedeutende PAK sowie Cyanonaphthalin ausgewählt. Neben den Stickstoffverbindungen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  konnte als weitere anorganische Verbindung  $\text{H}_2\text{S}$  nachgewiesen werden. Dessen Zeitverhalten ist ebenfalls abgebildet. Durch die in Abbildung 53 dargestellten Zeitverläufe kann der Verbrennungsvorgang beschrieben und in verschiedene Abschnitte eingeteilt werden.

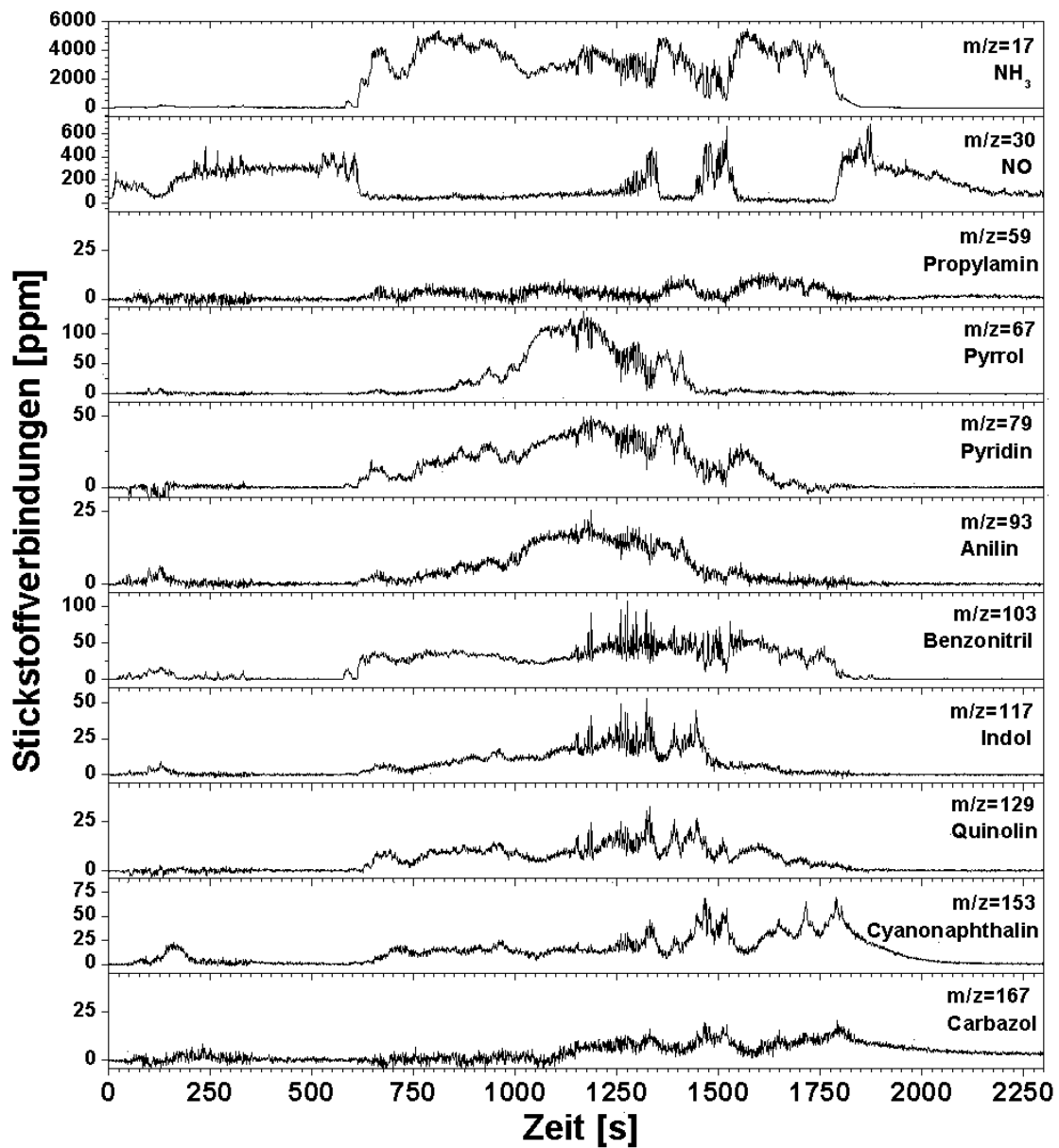


Abbildung 52: Zeitverläufe der Stickstoffverbindungen gemessen mit SPI-TOFMS während der Verbrennung des Brennstoffs Holz mit Tiermehl. Die Quantifizierung der erfolgte dabei nach Kap. 3.4.4 und ist als Näherung anzusehen

Die bei der thermischen Behandlung von Feststoffen ablaufenden Prozesse der Entgasung, Vergasung, Verbrennung und des Koksabbrands können bei den Chargenversuchen teilweise zeitlich getrennt voneinander betrachtet und anhand der gemessenen Verbindungen beschrieben werden.

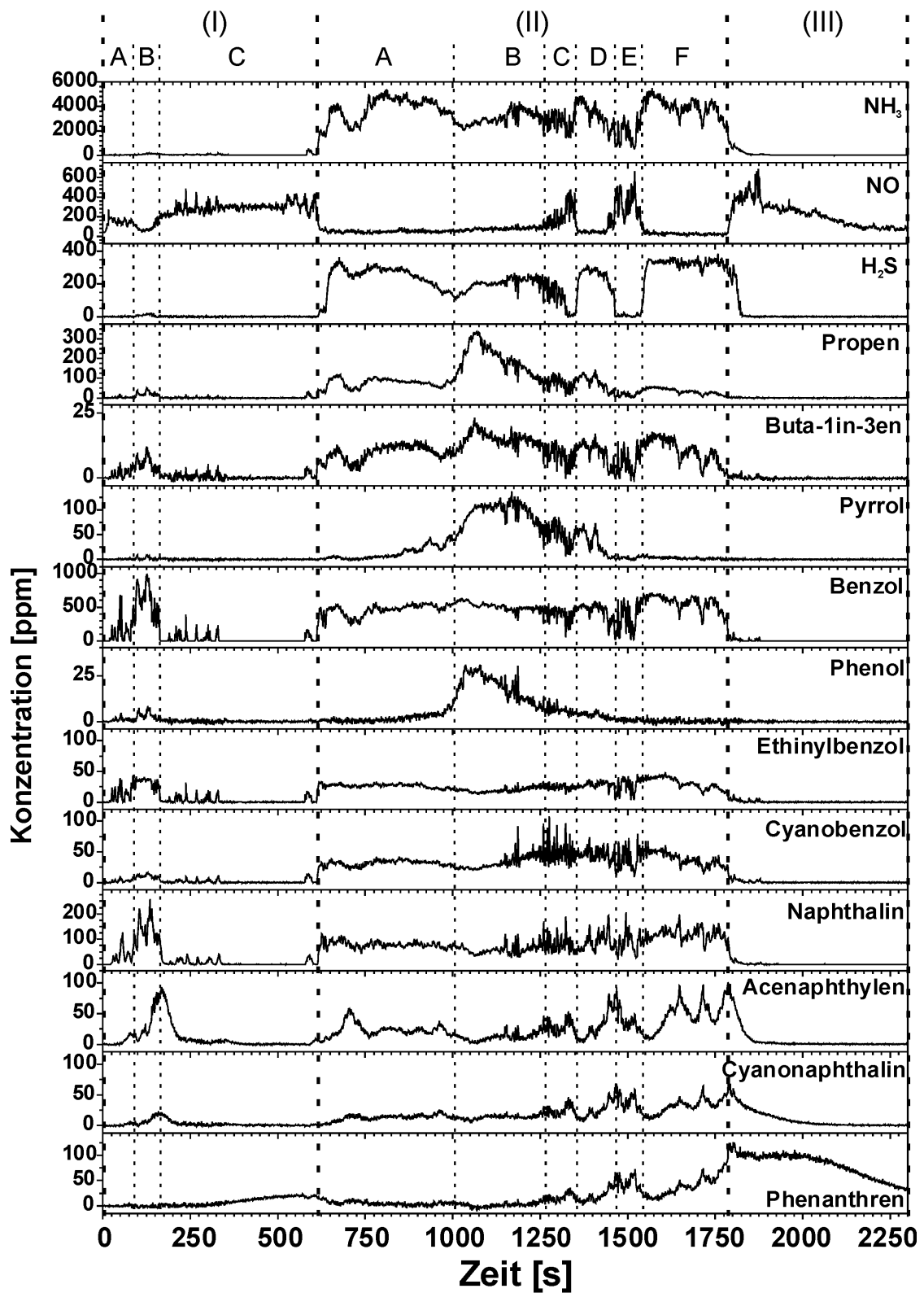


Abbildung 53: Übersicht über den gesamten Verbrennungsvorgang gemessen mit SPI-TOFMS bei dem Brennstoff Holz mit Tiermehl. Die Quantifizierung der erfolgte dabei nach Kap. 3.4.4 und ist als Näherung anzusehen.

Zu beachten ist dabei, dass die Probenahme punktuell die Gaszusammensetzung im Brennraum beschreibt und sich damit bei einer inhomogenen Verbrennung starke Schwankungen ergeben können, die nicht repräsentativ für die Gesamtzusammensetzung in der Höhe über dem Brennbett sein muss.

Der gesamte Prozess wird prinzipiell in drei Phasen eingeteilt. Phase (I) wird der Entgasung, Phase (II) der unterstöchiometrischen Vergasung und Phase (III) dem Abbrand des festen Koks zugeordnet. Die Phasen (I) und (II) können noch in verschiedene Zeiträume unterteilt werden, die im folgenden beschrieben sind:

- **I: Trocknung des Brennstoffes und Entgasung mit lokalen pyrolytischen Zündereignissen:** Während der reinen Entgasung (A, C) wird nur NO nachgewiesen. In den kurzzeitigen Vergasungsphasen (B) entstehen alle Komponenten einer unvollständigen Verbrennung. Die größeren aromatischen Verbindungen sind gegenüber den aliphatischen Verbindungen bevorzugt. Der NO-Wert fällt. Vor der eigentlichen Zündung des gesamten Brennbetts liegt ein Sauerstoffüberschuss vor.
- **II: Zündung des gesamten Brennbetts:** Vergasung/Verbrennung des gesamten Brennbetts mit schwankenden Bedingungen am Messpunkt. Stark unterstöchiometrische Vergasung (A, F) mit Auftreten der Vergasungsprodukte NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S sowie aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Während der Phase stark unterstöchiometrischer Bedingungen wird kein NO gemessen. Während Phase (B) erhöhte Propen-, Pyrrol- und Phenol-Werte, bei gleichzeitig geringerer NH<sub>3</sub>-Konzentration, aber ohne Anstieg der NO-Konzentration. Während der Phasen (C) und (E) stärkerer Abfall der NH<sub>3</sub>-Konzentration bei gleichzeitigem Anstieg von NO. Im Gegensatz zu (B) reagiert auch der Benzolwert auf die veränderten Bedingungen. Während der letzten Phase der unterstöchiometrischen Verbrennung (F) bevorzugte Bildung von Alkinen gegenüber Alkenen und verstärktes Auftreten von größeren aromatischen Verbindungen.
- **III: Koksabbrand:** Ende der Vergasung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile. Abbrand des festen Restkohlenstoffes mit Auftreten von NO und der PAK mit mehr als 2 Ringen. Der Koksabbrand findet unter überstöchiometrischen

Bedingungen statt. Es werden kein  $\text{NH}_3$  oder andere Vergasungsprodukte gemessen.

### 5.1.6 Diskussion der Messergebnisse

Es wurden verschiedene Brennstoffe unter ähnlichen Versuchsbedingungen an einem Chargenrost verbrannt. Der Stickstoffgehalt der Brennstoffe variierte dabei von 0,3 % für den Brennstoff Holz bis 4,6 % für den Brennstoff Spanplatte.

Die Probenahme erfolgte an zwei Punkten im Brennraum. Der Messpunkt „Pyrolysegas“ befand sich ca. 20 – 40 cm über dem Brennbett direkt in der Pyrolyse- bzw. Gasbildungszone der Versuchsanlage. Der zweite Messpunkt „Rauchgas“ befand sich im Abgaskanal oberhalb der Sekundärluftzugabe im vollständig ausgebrannten Verbrennungsgas.

Am Messpunkt „Pyrolysegas“ wurden die NO-Vorläuferverbindungen  $\text{NH}_3$ , stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen und Stickstoffmonoxid zeitaufgelöst nachgewiesen. Zusätzlich zu den Stickstoffverbindungen konnten  $\text{H}_2\text{S}$  als anorganische Pyrolyseprodukt sowie eine Reihe aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe mit SPI-REMPI-TOFMS nachgewiesen werden. Am Messpunkt „Rauchgas“ wurde  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Sauerstoff gemessen.

Für die „Pyrolysegas“ Messwerte ergaben sich unterschiedliche Daten für die Summe der mit SPI-TOFMS nachweisbaren Komponenten der unvollständigen Verbrennung für die diversen Brennstoffe. Der Brennstoff Holz/Tiermehl zeigte dabei die größten Werte. Um ca. 25 % geringere Werte wurden für den Brennstoff BRAM ermittelt. Für den Brennstoff Holz und Holz/Harnstoff wurden um ca. 2/3 reduzierte Messergebnisse ermittelt. Die geringsten Werte wurden für den Brennstoff Spanplatte ermittelt. Der sehr hohe Wert für den Brennstoff Holz/Tiermehl kann durch den Zusatz Tiermehl erklärt werden. Das Tiermehl wurde in sehr fein gemahlener Fraktion zugegeben, was zu einer Verstopfung der Hohlräume im geschredderten Holz führte. Dies führte zu einer schlechten Vermischung der Primärluft mit den Vergasungsprodukten über dem Brennbett und damit zu einer inhomogenen Sauerstoffverteilung. Durch diese schlechte

Sauerstoffmischung sind die hohen Werte für die Produkte der unvollständigen Verbrennung zu erklären.

Der relativ hohe Wert für den Brennstoff BRAM ist durch die Zusammensetzung von BRAM zu erklären. Der große Heizwert und hohe Kunststoffanteil von BRAM führt zu einer sehr schnellen und starken Freisetzung der flüchtigen Verbindungen. Diese starke Freisetzung im Vergleich beispielweise mit Holz kann mit der zugeführten Primärluft nicht kompensiert werden. Ein höherer Wert für unverbrannte Kohlenwasserstoffe wird erreicht. Begünstigt wurde dieses Verhalten noch durch den niedrigen Wassergehalt von 8 %. Bei der BRAM Verbrennung musste deshalb die Sekundärluft um einen Faktor drei gegenüber Holz erhöht werden, um einen guten Ausbrand an der Messstelle zwei zu erreichen.

Der geringfügig höhere Wert für den Brennstoff Holz/Harnstoff im Vergleich zu reinem Holz kann durch die geringere Luftmenge (9,9 zu 11,1 l/s) begründet werden. Für den Brennstoff Spanplatte ergeben sich die geringsten Werte. Dies erklärt sich durch die leicht erhöhte Luftmenge (11,6 l/s) gegenüber der Holzverbrennung.

Weiterhin wurde das Verhältnis von aromatischen zu, mit der Methode messbaren, aliphatischen Verbindungen betrachtet. Das Verhältnis von aromatischen zu diesen aliphatischen Verbindungen kann als Leitwert für die Verweilzeit im Reaktionsraum angenommen werden. Die aromatischen Verbindungen werden aus den aliphatischen während der Pyrolyse/Gasbildung gebildet. Je länger die Verweilzeit im Reaktionsraum ist, desto stärker ist das Verhältnis zu den aromatischen Verbindungen verschoben.

Zusätzlich sind aromatische Verbindungen thermisch stabiler und werden bei den in der Pyrolyse/Gasbildungszone vorherrschenden Temperaturen nicht zerstört. Die bei der Sauerstoffzufuhr erfolgende Oxidation verläuft bevorzugt auch an den aliphatischen, schwächer gebundenen Verbindungen. Neben der Verweilzeit sind auch die Parameter Temperatur und Mischung für das Verhältnis entscheidend, wobei die Temperatur bei allen Messung etwa gleich war.

Das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen ist für alle Brennstoffe ähnlich. Ein leicht erhöhter Anteil der Aliphaten ergibt sich für den

Brennstoff Holz/Tiermehl. Dies könnte ein Hinweis auf die bereits erwähnte schlechte Vermischung der Reaktionspartner sein.

Für die Freisetzung der Stickstoffverbindungen konnten deutliche Unterschiede bei den Brennstoffen ermittelt werden. Für die Summe aller gemessenen Stickstoffverbindungen ergaben sich die geringsten Werte um 400 ppm für die Brennstoffe BRAM und Holz. Deutlich höhere Werte von ca. 1000 ppm wurden für die Brennstoffe Holz/Harnstoff und Spanplatte ermittelt.

Der mit Abstand größte Wert wurde beim Brennstoff Holz/Tiermehl mit fast 2000 ppm gemessen. Interessant ist auch die Aufteilung auf die verschiedenen Stickstoffspezies. Bis auf den Brennstoff BRAM sind die NO-Werte für alle Brennstoffe gleich groß, die unterschiedlichen Gesamtwerte werden nahezu ausschließlich durch die NH<sub>3</sub>-Werte bestimmt.

NO wird während der Messung nur vor Beginn der Zündung des gesamten Brennbetts und während der Phase des Restkoksabbrandes jeweils bei sauerstoffreichen Bedingungen nachgewiesen. Die NO-Messwerte während des Koksabbrands waren dabei für alle Brennstoffe nahezu identisch. Die NO-Entstehung während des Koksabbrands scheint damit unabhängig vom Stickstoffgehalt des Brennstoffs zu sein.

Die Versuche mit dem Brennstoff BRAM zeigten ein abweichendes Verhalten. Es wurde kein NH<sub>3</sub>, aber ein erhöhter NO-Wert ermittelt. Dies kann durch die Brennstoffbeschaffenheit und die Versuchsbedingungen begründet werden. Die Freisetzung der flüchtigen Verbindungen erfolgte bei der BRAM-Verbrennung in sehr intensiver und gleichzeitig kurzer Weise. Die Zeitdauer des Koksabbrandes war bei dieser Messung im Vergleich zu den anderen Brennstoffen sehr lang. Damit lässt sich der erhöhte NO-Mittelwert erklären.

Wie bei allen Messungen wurde NO auch hier nur während der Phase des Koksabbrandes nachgewiesen. Die Abwesenheit von NH<sub>3</sub> ist ebenfalls auf die extrem schnelle und starke Freisetzung der Flüchtigen und auf die Brennstoffeigenschaften zurückzuführen. Der Brennstoff BRAM hat gegenüber den anderen Brennstoffen einen erhöhten Anteil an in Kunststoffen gebundenen Stickstoff. Merz konnte zeigen, dass z.B.



aus Polyurethanen bevorzugt HCN freigesetzt wird, während aus Proteinen hauptsächlich  $\text{NH}_3$  bei der Pyrolyse entsteht [72]. Zusätzlich zu der bevorzugten Freisetzung von HCN gewinnt der NO-Recycling Prozess unter den extrem brennstoffreichen Bedingungen an Bedeutung, was zu einer weiteren Verschiebung des Verhältnisses von HCN zu  $\text{NH}_3$  in Richtung des HCN führt. Die These, dass bei der Pyrolyse von BRAM vermehrt HCN freigesetzt wird, wird durch den relativ hohen Anteil der Cyanide Benzonitril und Cyanonaphthalin unterstützt (s. Abbildung 46).

Diese Beobachtungen bestätigen die Hypothese, dass die Bindungsart des Stickstoffs im Brennstoff einen Einfluss auf die NO-Bildung hat. Das zeigt sich besonders bei den Brennstoffen Holz/Harnstoff und Holz/Tiermehl. Der Stickstoffgehalt dieser Brennstoffe ist mit 2,7 bzw. 2,9 % nahezu identisch, die Messergebnisse weichen aber deutlich voneinander ab. Beim Brennstoff Holz/Harnstoff wird nahezu ausschließlich  $\text{NH}_3$  als NO-Vorläufersubstanz detektiert. Benzonitril, Cyanonaphthalin aber auch Pyrrol wird nur in sehr geringen Mengen detektiert.

Die Konzentration an aromatischen Cyanoverbindungen ist sogar deutlich geringer als beim Brennstoff BRAM. Daraus kann auf eine nahezu ausschließliche Freisetzung von  $\text{NH}_3$  geschlossen werden. Die Reaktion zu NO mit anschließendem NO-Recycle scheint hierbei keine große Rolle gespielt zu haben. Da HCN nur in geringen Mengen vorausgesagt werden kann, muss bei diesen Messungen die Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit NO zu  $\text{N}_2$  einen beträchtlichen Beitrag leisten. Die fast ausschließliche Freisetzung von  $\text{NH}_3$  ist dabei als Zersetzungsprodukt von Harnstoff nicht überraschend.

Die extrem hohen Werte für die Gesamtstickstoffverbindungen beim Brennstoff Holz/Tiermehl könnten mit der bereits beschriebenen schlechten Vermischung der Reaktionspartner erklärt werden. Durch die schlechte Vermischung der Reaktionspartner könnte bei diesem Versuch die Reaktion der primären Stickstoffverbindungen zu  $\text{N}_2$  deutlich reduziert gewesen sein. Für den Gehalt an primären Stickstoffverbindungen (vor allem  $\text{NH}_3$ ) ergibt sich damit ein sehr hoher Wert. Dies entspricht dem in Abbildung 3 gezeigten hohen Wert an *total fixed nitrogen* (TFN) bei stark sauerstoffarmen Bedingungen. Neben dem sehr hohen Wert für die Summe der Stickstoffverbindungen sind auch die aromatischen Stickstoffverbindungen im

Gegensatz zu den anderen Brennstoffen erhöht. Auch wurde ein großer Anteil an Cyanoverbindungen (ca. 50 %) und ein bedeutender Anteil Pyrrol, Pyridin und Indol detektiert. Die Cyanoverbindungen sprechen wiederum für die Anwesenheit von HCN in nicht unbedeutenden Mengen.

Ein Teil der Stickstoffaromaten dürfte dabei auch direkt aus dem Brennstoff stammen, da Tiermehl auch Aminosäuren mit stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen enthält [162]. Der erhöhte Anteil dieser Verbindungen kann damit erklärt werden.

Für den Brennstoff Spanplatte ergab sich, ähnlich wie bei Holz/Harnstoff, zum größten Teil eine  $\text{NH}_3$ -Freisetzung. Der Anteil an Cyanoverbindungen im Pyrolysegas war aber gegenüber dem Brennstoff Holz/Harnstoff erhöht. Dies lässt auf einen mäßigen Anteil an HCN im Pyrolysegas schließen. Obwohl der Brennstoff Spanplatte einen um ca. 70 % höheren Stickstoffgehalt als der Brennstoff Holz/Harnstoff enthält, war der Gesamtstickstoff Gehalt im Pyrolysegas sogar etwas niedriger als beim Brennstoff Holz/Harnstoff.

Dies begründet sich einerseits in dem bereits erwähnten höheren HCN-Gehalt und andererseits auf die erhöhte Luftmenge bei diesem Versuch. Auch hier gilt, dass durch die Verschiebung des Sauerstoffanteils in Richtung des Minimums des TFN-Wertes bei  $\lambda = 0,7$  der Gesamt-N Gehalt vermindert wird. Die Bildung von  $\text{N}_2$  bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  wird begünstigt.

Der prognostizierte mäßige HCN-Wert dürfte daher aus dem NO-Recycling Prozess stammen, da das Primärprodukt bei der Spanplattenpyrolyse  $\text{NH}_3$  ist. Ammoniak als Hauptprodukt der Spanplattenpyrolyse wurde auch von Merz bestätigt [72].

Die Zeitverläufe am Messpunkt „Pyrolysegas“ sind für alle Brennstoffe sehr ähnlich. Der Versuch beginnt mit einer relativ kurzen Trocknungsphase, die durch kurze instationäre und lokale Zündereignisse unterbrochen wird. Während der Trocknung wird neben Wasser auch  $\text{NO}$  freigesetzt. Dies könnte auch durch eine kleine Flamme unter sauerstoffreichen Bedingungen entstehen. Phase II des Versuchs startete mit der Zündung des gesamten Brennbetts an der Oberfläche. Während dieser Phase werden

hauptsächlich Pyrolyseprodukte detektiert. Die Hauptprodukte sind  $\text{NH}_3$  und Benzol sowie andere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Probenahmepunkt lag dabei direkt in der Gasbildungszone unter schwankenden Bedingungen. Während dieser Phase traten teilweise auch sauerstoffreiche Phasen auf mit geringeren  $\text{NH}_3$  Konzentration und gleichzeitig auftretendem  $\text{NO}$ . Dies ist durch die Oxidation von  $\text{NH}_3$  durch die in dieser Phase verstärkt vorhandenen OH- und O-Radikale möglich.

Gegen Ende der Pyrolyse verändert sich das Kohlenwasserstoffmuster zu den aromatischen Verbindungen. Dies ist einerseits durch eine verminderte Flüchtigkeitsfreisetzung und andererseits durch den steigenden Abstand des Probenahmepunktes vom Brennbett begründet.

Der Abstand des Probenahmepunktes steigt mit dem zunehmenden Abbrand des Brennstoffes an, da sich das Brennbett durch den Masseverlust ständig nach unten bewegt. Durch den größeren Abstand zum Probenahmepunkt verlängert sich die Reaktionszeit im Brennraum und damit werden die aromatischen Verbindungen bevorzugt gebildet.

Nach Ende der Flüchtigkeitsfreisetzung beginnt die Phase III des Abbrandes des Restkoks. Dieser Abbrand ist wesentlich langsamer als die Flüchtigkeitsfreisetzung und die Primärluftzugabe reicht aus, um am Messpunkt Rohgas überstöchiometrische Bedingungen entstehen zu lassen. Als Produkte werden  $\text{NO}$  und größere PAK gemessen. Mit zunehmenden Koksabbrand nehmen die Konzentrationen von  $\text{NO}$  und den PAK zum Ende der Verbrennung ab.

Am Messpunkt Rauchgas ist aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts nach der Sekundärluftzugabe nur  $\text{NO}$  als Stickstoffverbindung vorhanden. Die  $\text{NO}$ -Messwerte für den Messpunkt Rauchgas spiegeln dabei tendenziell den Stickstoffgehalt der Brennstoffe wieder. Die  $\text{NO}$ -Konzentrationen steigen mit dem Stickstoffgehalt des Brennstoffs an. Die quantitative Auswertung ergibt einen zunächst relativ starken Anstieg für die Brennstoffe mit relativ geringem N-Gehalt und einen sehr schwachen Anstieg für Brennstoffe mit hohem N-Gehalt.

Obwohl der Anstieg bei geringen N-Gehalten relativ stark ist, handelt es sich trotzdem nicht um einen linearen Anstieg. Das bedeutet, dass der Konversionskoeffizient für die Umwandlung von Brennstoff-N zu NO mit steigendem N-Gehalt abnimmt. Insgesamt lassen sich die Messwerte durch eine Wurzelfunktion beschreiben.

Das geschilderte Verhalten lässt sich durch die Reaktion von NO mit  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  erklären. Bei geringen N-Gehalten ist während der NO-Bildung gleichzeitig relativ wenig  $\text{NH}_3$  als Reaktionspartner vorhanden. Das führt zu einer relativ geringen Konversion zu  $\text{N}_2$  und damit zu einem relativ hohen Konversionskoeffizient zu NO. Bei hohem N-Gehalt treten die Verbindungen  $\text{NH}_3$  und NO in der Reaktionsphase deutlich stärker auf. Die Reaktion zu  $\text{N}_2$  wird dadurch begünstigt und der Konversionskoeffizient zu NO fällt.

Zusammenfassend ergeben sich die folgenden Ergebnisse:

- Es konnten die Stickstoffvorläuferverbindungen  $\text{NH}_3$ , Pyrrol, Pyridin, Anilin, Benzonitril, Indol, Cyanonaphthalin und Carbazol sowie NO on-line und gleichzeitig nachgewiesen werden.
- Die Konzentration der Vorläuferverbindungen war vom Stickstoffgehalt des Brennstoffes und von der chemischen Bindung des Stickstoffs im Brennstoff abhängig. Die höchsten Konzentrationen für die Vorläuferverbindungen ergaben sich für den Brennstoff Holz/Tiermehl.
- Die Gesamtkonzentration der organischen Vorläuferverbindungen war für alle Brennstoffe sehr klein im Vergleich zur Ammoniakkonzentration.
- Die  $\text{NH}_3$ -Konzentration korreliert im großen und ganzen mit der Konzentration kleiner aromatischer Verbindungen.
- Während der Phase starker  $\text{NH}_3$ -Freisetzung wurde kein NO gemessen.
- NO trat nur während fallender  $\text{NH}_3$ -Werte auf und ist prinzipiell antikorreliert zur  $\text{NH}_3$ -Konzentration. Der in der Literatur vorgeschlagene NO-Bildungsweg konnte bestätigt werden.

- 
- Bei geringfügigeren Einbrüchen der  $\text{NH}_3$ -Konzentration und gleichzeitig hoher Kohlenwasserstoffkonzentrationen wurde trotz des  $\text{NH}_3$ -Abfalls kein NO detektiert. Dieses Verhalten wird durch den NO-Recycling-Prozess begründet.
  - Gegen Ende der Pyrolysephase kann eine Musterverschiebung der Kohlenwasserstoffverbindungen zu den aromatischen Verbindungen beobachtet werden. Dies wird mit einer längeren Reaktionszeit zur Probenahme gegen Ende der Pyrolysephase begründet.
  - Während des Koksabbrands am Ende des Versuches wird nahezu ausschließlich NO als Stickstoffverbindungen detektiert.
  - Die Reingas NO-Werte sind qualitativ vom Brennstoff N-Gehalt abhängig. Quantitativ folgen die NO-Werte aber nicht den N-Gehalten. Der Konversionskoeffizient für die Umwandlung von Brennstoff-N zu NO nimmt mit steigendem N-Gehalt deutlich ab. Dieses Verhalten wird durch den größeren Anteil der Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit NO zu  $\text{N}_2$  bei höherem Brennstoff-N begründet.

## 5.2 Hausmüllverbrennungsanlage I (24 MW<sub>th</sub>)

### 5.2.1 Anlagendaten und Messpunkt

Bei der zweiten untersuchten Anlage handelte es sich um eine großtechnische Hausmüllverbrennungsanlage mit 24 MW<sub>th</sub> Leistung. Die Anlage ist mit einem sog. Rückschubrost ausgestattet. Der Mülldurchsatz betrug etwa 10 t/h gewöhnlichen Hausmülls.

Die Primärluftzufuhr erfolgt von unten durch den Rost als sog. Unterwind. Die Sekundärluft wird in einer Höhe von ca. 3 bis 6 m über dem Brennbett mit hoher Geschwindigkeit eingedüst, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die Anlage ist mit einer Entstickungsanlage nach dem Prinzip der selektiven nicht katalytischen Reduktion (engl. selective non catalytic reduction, SNCR) ausgerüstet [12]. Das Anlagenschema mit Müll und Luftzugabe ist in Abbildung 54 dargestellt. Auf die Beschreibung der Komponenten außerhalb des Feuerraums wird verzichtet, da sich die Messungen ausschließlich auf den Feuerraum beziehen.

Der Messpunkt befand sich in einer Höhe von ca. 5 m über dem Verbrennungsrost (s. Abbildung 54) in oder gerade über den Flammenspitzen. Die Temperatur an der Messstelle betrug ca. 1100 °C. Eine tiefere Messstelle stand an der untersuchten Anlage nicht zur Verfügung. Die Probenahme bestand aus einer pressluft-gekühlten Hochtemperaturlanze mit Quarzliner. Die Probenahme wurde wie in Kapitel 3.3 beschrieben durchgeführt.

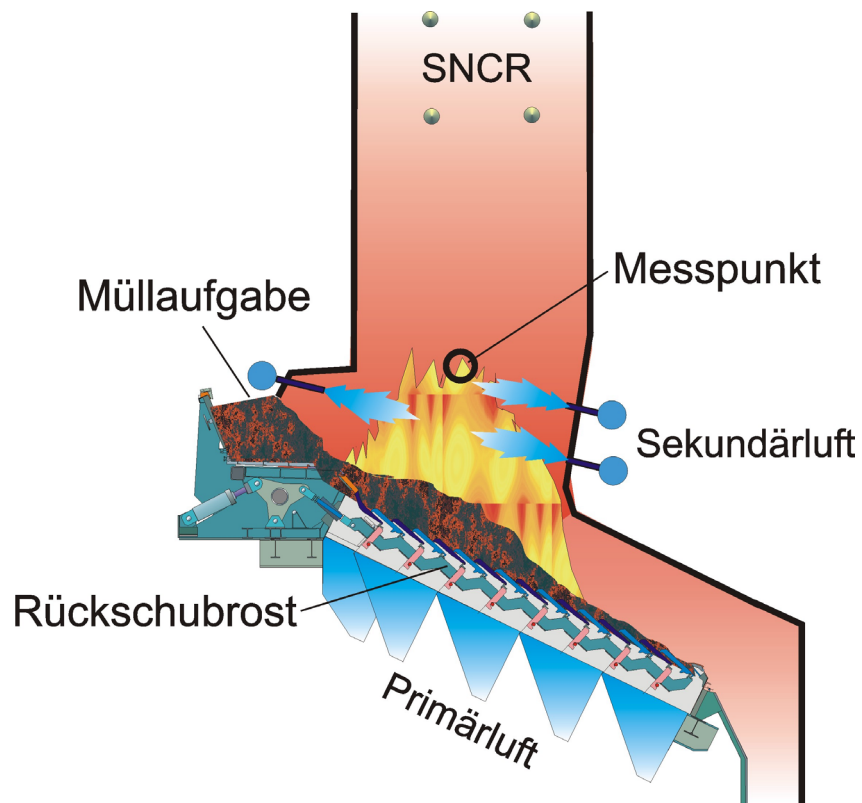


Abbildung 54: Schema des Verbrennungsraums der 24 MW<sub>th</sub> Hausmüllverbrennungsanlage. Eingezeichnet sind Müllaufgabe, Primärluft- und Sekundärluftzugabe sowie der Messpunkt und die SNCR-Einrichtung zur NO<sub>x</sub>-Reduzierung

### 5.2.2 Eingesetzte Messgeräte

Während der Messkampagne an der Hausmüllverbrennungsanlage wurden folgende Messgeräte eingesetzt:

- Kompaktes Flugzeitmassenspektrometer mit Einphotonen-Ionisation (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.1).
- Prototyp I: Flugzeitmassenspektrometer mit abstimmbaren OPO-Laser zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.3).
- Elektrochemischer Sensor zur Messung von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und NO (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.7)

### 5.2.3 Messergebnisse

Während eines großen Zeitraumes der Messungen wurden nur  $O_2$ ,  $CO_2$  und  $NO$  nachgewiesen. Produkte einer unvollständigen Verbrennung konnten nicht gemessen werden. Zwischen den langen Phasen der vollständigen Verbrennung traten wesentlich kürzere Phasen einer unterstöchiometrischen Verbrennung auf.

Dieser Effekt konnte auch visuell durch ein in gleicher Höhe befindliches Schauglas beobachtet werden. Es zeigte sich, dass während des größten Teils der Messungen die Probenahmelanze über den Flammenspitzen lokalisiert war. In den kurzen Phasen eines Hochschlagens der Flammen wurde die Probenahmelanze von den Flammen umschlossen. Zu diesen Zeitpunkten wurden auch Kohlenwasserstoffverbindungen detektiert. Eine dieser Phasen ist in Abbildung 55 dargestellt.

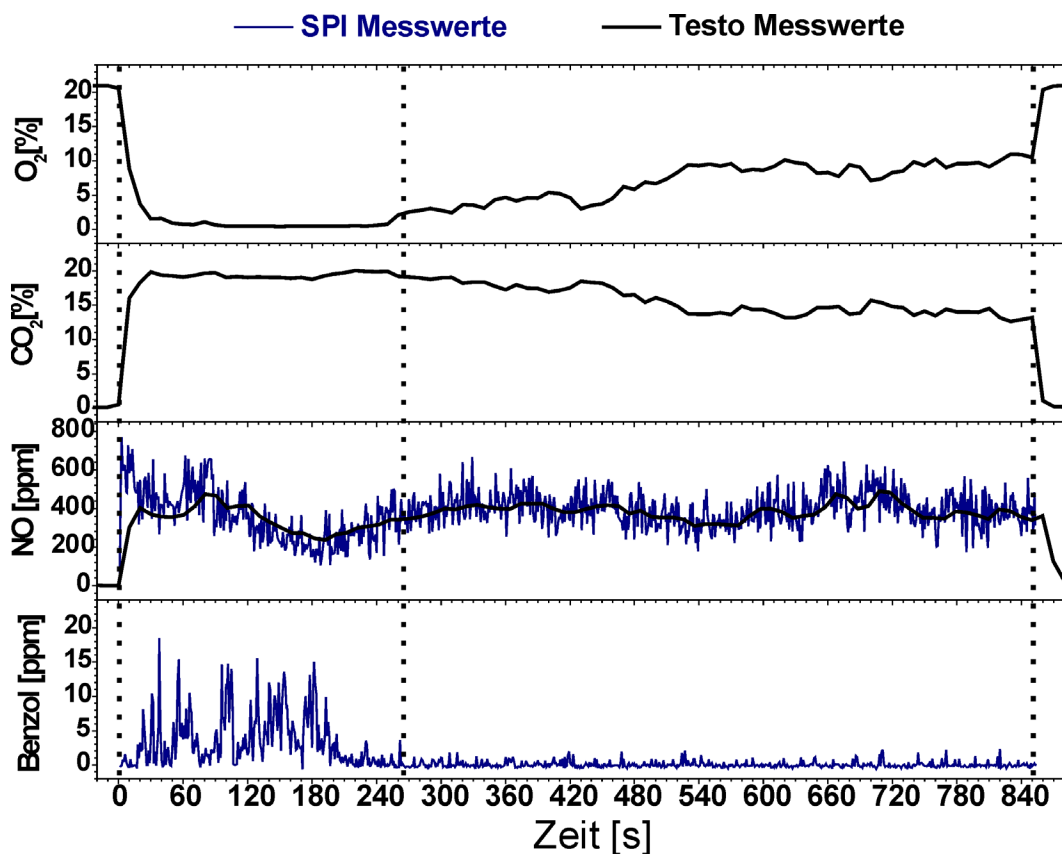


Abbildung 55: Messung im Feuerraum einer 24 MW<sub>th</sub>-Hausmüllverbrennungsanlage. Mit Starten der Probenahmepumpe ( $t=0$ ) beginnt die Messung. Bis zum Zeitpunkt  $t = 260$  s herrschen sauerstoffarme Verbrennungsbedingungen, ab  $t = 260$  nimmt der Sauerstoffgehalt zu und es wird kein Benzol mehr nachgewiesen. Ende der Messung bei  $t = 840$  s mit Abnahme der Probenahme.



Gezeigt ist eine simultane Messung von NO und Benzol mit dem SPI-TOFMS (in der Abbildung blau) sowie NO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit dem elektrochemischen Messgerät (in der Abbildung schwarz). Die dicke Linie entspricht den elektrochemischen Messwerten, die dünne Linie den SPI-Messwerten. Die Messung beginnt zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit dem Starten der Probenahmepumpe. In dem Zeitraum bis  $t = 260$  s sind sauerstoffarme Bedingungen an der Messstelle vorhanden. Neben CO<sub>2</sub> und NO wird auch Benzol nachgewiesen. Ab dem Zeitpunkt  $t = 260$  s bis zum Ende der Messung bei  $t = 840$  s nimmt der Sauerstoffgehalt zu und es kann kein Benzol mehr nachgewiesen werden.

Die NO-Konzentration schwankt während der ganzen Messzeit in Rahmen von 300 - 600 ppm und scheint nicht direkt auf die Benzolkonzentration zu reagieren. Die Schwankungen während der Phase mit sauerstoffarmen Bedingungen übertreffen die gesamte Schwankungsbreite während der Messung nicht wesentlich.

Neben diesen Beobachtungen ist auch der Vergleich der beiden Messsysteme von Interesse. Der Verlauf der NO-Signale mit den beiden Messmethoden stimmt sehr gut überein. Zu erkennen ist auch die wesentlich höhere zeitliche Messauflösung der SPI-Messung (1 s) im Vergleich zur Messauflösung des elektrochemischen Messgeräts (10 s). Insbesondere zu Beginn der Messung wird die Trägheit des elektrochemischen Sensors deutlich. Während der SPI-Messwert sofort nach dem Start der Saugpumpe auf den richtigen Wert ansteigt, erreicht der elektrochemische Sensor erst nach ca. 30 s den Messwert. Diese Simultanmessung verdeutlicht die Qualität der Messergebnisse.

Ein weiterer wichtiger Hinweis auf eine bereits abgeschlossene NO-Bildung am Messpunkt ist die Tatsache, dass kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Der Ammoniakgehalt lag bei den Messungen unterhalb der Nachweisgrenze des SPI-TOFMS von ca. 10 ppm. Es konnten auch mit der REMPI-Methode keine aromatischen Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden.

Neben der in Abbildung 55 gezeigten relativ langen Phase von 4 min in welchen sich die Flammenfront in Lanzenhöhe befand, trat während der Messzeit zusätzlich mehrmals ein kurzzeitiges Hochschlagen der Flammenfront zur Probenahmelanze auf. Dieses Verhalten soll anhand Abbildung 56 gezeigt werden. Gezeigt ist eine REMPI-

Messung bei 236,3 nm Laserwellenlänge. Bei dieser Wellenlänge können sowohl NO als auch PAK nachgewiesen werden.

Im oberen Teil der Abbildung sind die Zeitverläufe von NO und Naphthalin dargestellt. Im unteren Teil sind Massenspektren während der Zeiträume A (Probenahme oberhalb der Flammenfront) und B (Probenahme in der Flamme) dargestellt. Während der meisten Zeit der Messung werden nur NO und kaum PAK nachgewiesen. In den kurzen Phasen in denen sich die Flammenspitzen in der Höhe der Probenahme befinden (B), ist ein typisches PAK-Muster zu erkennen. Der NO-Wert wird durch das Hochschlagen der Flammenfront nicht verändert. Die Zeitspanne für ein solches Hochschlagen der Flammenfront betrug meist weniger als 5 s.

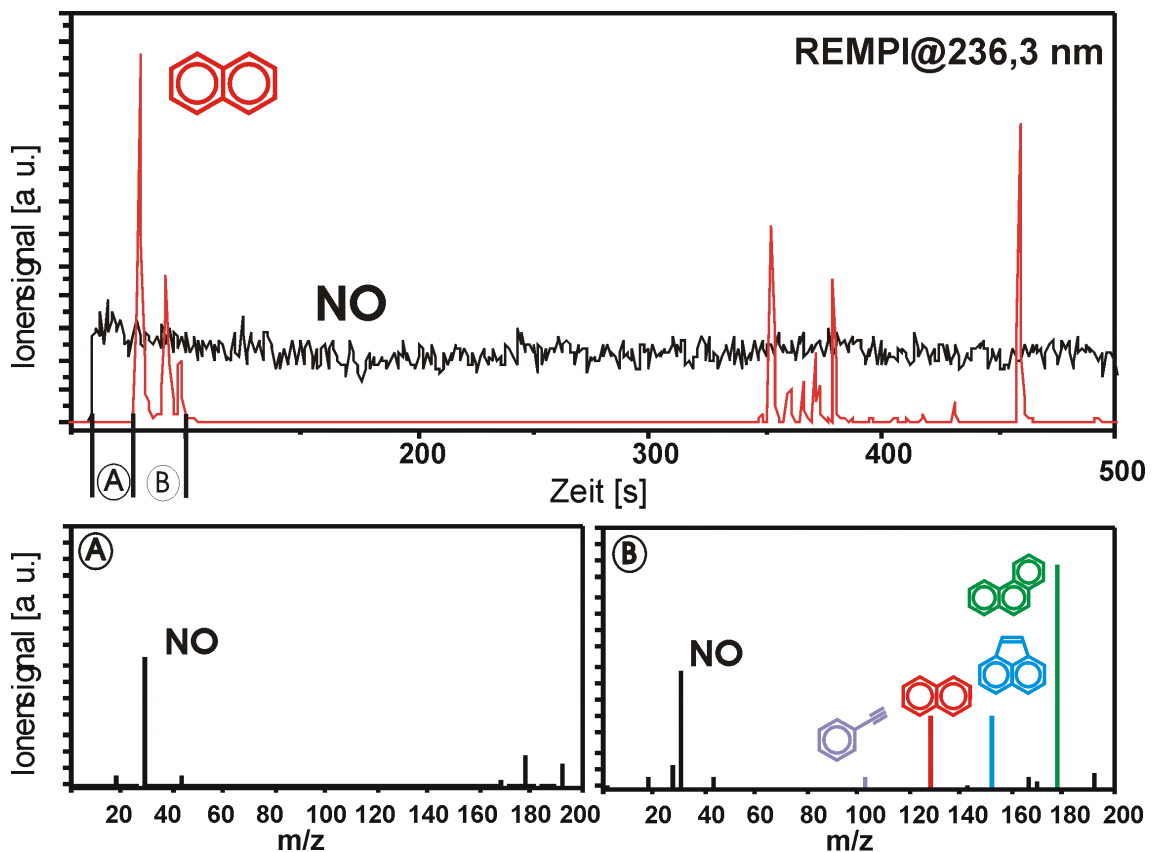


Abbildung 56: Messung im Feuerraum einer 24 MW<sub>th</sub>-Hausmüllverbrennungsanlage mit REMPI-TOFMS bei 236,3 nm. Hochschlagen der Flammenspitzen zur Probenahme. Während der kurzen Phasen in der Flamme ist ein typisches PAK-Muster zu sehen. Der NO-Wert reagiert nicht auf die Flammenbewegung

Neben den Aussagen für die NO-Bildung belegen diese Ergebnisse die hohe Zeitauflösung der Messmethode und die Qualität des Probenahmesystems. Trotz der Stärke der Signale fällt der Messwert sofort wieder auf den Nullpunkt ab, ein Verschleifen der Messsignale wird nicht beobachtet.

#### **5.2.4 Diskussion der Messergebnisse**

Im Rahmen der Messungen an der 24 MW<sub>th</sub> großtechnischen Müllverbrennungsanlage wurde festgestellt, dass der an der Anlage vorhandene Messpunkt in etwa 5 m Höhe über dem Rost für Untersuchungen der primären NO-Bildung zu hoch über dem Brennbett lag. Die NO-Bildungs- und Abbaureaktionen waren am Messpunkt bereits abgeschlossen. Dieser Schluss wurde durch mehrere Indizien untermauert. Zum ersten konnte kein Ammoniak detektiert werden. Die Konzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 10 ppm für das verwendete SPI-TOFMS-Messgerät. Das Fehlen des Hauptvorläufers für NO spricht für eine abgeschlossene Bildung. Das zweite Indiz für diese These ist die sehr hohe NO-Konzentration von über 400 ppm und das Verhalten während sauerstoffarmer Verbrennungsbedingungen am Messpunkt. Es konnte kein deutlicher Abfall der NO-Konzentration während der Phasen sauerstoffarmer Bedingungen festgestellt werden. Bei dem sehr kurzzeitigen Hochschlagen der Flammenfront konnte überhaupt keine Reaktion der NO-Konzentration gemessen werden.

Weiterhin ist anzunehmen, dass ein deutlicher Einfluss der Sekundärlufteindüsung auf die Verbrennungsbedingungen am Messpunkt vorlag. Die während der sauerstoffarmen Phase gemessenen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen waren an diesem Messpunkt gegenüber den Messungen am Chargenrost stark vermindert. Der maximale Benzolwert betrug etwa 15 ppm. Im Vergleich dazu wurden am Chargenrost Benzolwerte von bis zu 1000 ppm gemessen. Die mit diesen niedrigen Konzentrationen einhergehenden niedrigen Konzentrationen an CH<sub>i</sub>-Radikalen führt dazu, dass der NO-Recycling Prozess keine nennenswerte NO-Reduktion mehr bewirken kann.

Die gemessenen Schwankungen des NO-Wertes beruhen damit auf den Schwankungen des Verbrennungsprozesses unterhalb der Probenahme.

Neben den Erkenntnissen zur NO-Bildung konnte durch Simultanmessungen mit mehreren Geräten die Verlässlichkeit der Daten gezeigt werden. Eine weitere wichtige Erkenntnis betrifft die Qualität der Probenahme. Es wurden auch nach sehr großen Signalpeaks keine Memoryeffekte in der Probenahme festgestellt.

Stichwortartig kann Folgendes festgestellt werden:

- Der Messpunkt war für Untersuchungen zur NO-Bildung zu weit vom Rost entfernt. Die Bildungs- und Abbau-Reaktionen waren am Messpunkt bereits abgeschlossen.
- Simultanmessungen bestätigten die Verlässlichkeit der Messwerte auch unter den extremen Bedingungen im Brennraum.
- Die Probenahme zeigte auch nach starken Signalpeaks keine Memoryeffekte.

### 5.3 Hausmüllverbrennungsanlage II (14 MW<sub>th</sub>)

Aufgrund der Messergebnisse an der Hausmüllverbrennungsanlage I wurde für die zweite Messkampagne eine industrielle Hausmüllverbrennungsanlage mit deutlich tieferen Probenahmestutzen ausgewählt.

#### 5.3.1 Anlagendaten und Messpunkte

Bei der untersuchten Anlage handelt es sich ebenfalls um eine großtechnische Hausmüllverbrennungsanlage. Die Anlage ist mit einem Vorschubrost ausgerüstet. Die thermische Leistung beträgt ca. 14 MW. Unter Normalbedingungen wurden ca. 8 t normaler Hausmüll pro Stunde umgesetzt.

Die Luftzugabe erfolgt von unten durch den Rost als Primärluft (Unterwind) und als Sekundärluft einige Meter über dem Rost. Zusätzlich wird bei diesem Rost sog. Plattenluft (Kühlluft) von unten an den Wänden des Feuerraums zugegeben. Außerdem ist die Anlage mit einer Rezirkulationsluftzugabe ausgestattet.

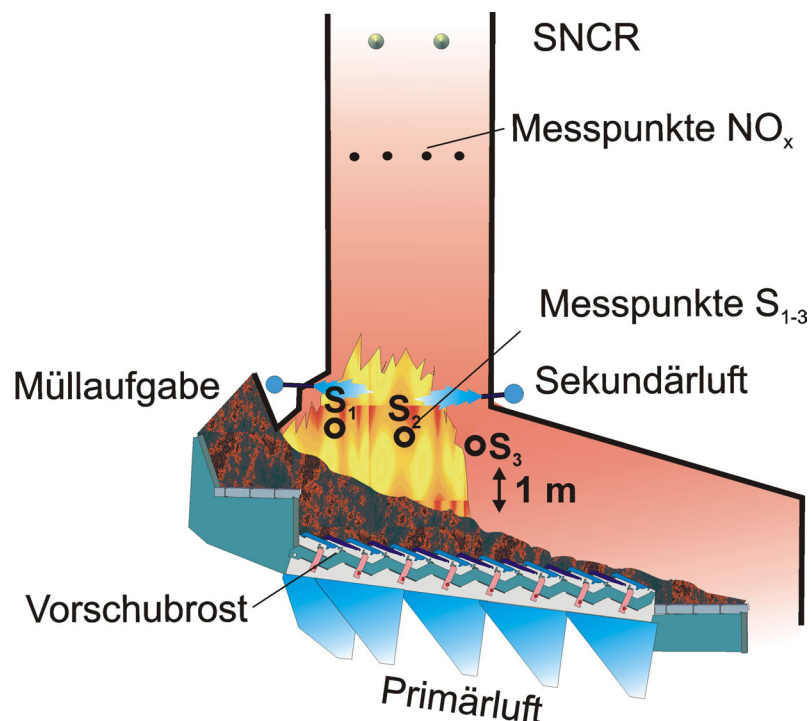


Abbildung 57: Anlagenschema der Hausmüllverbrennungsanlage II: Eingezeichnet ist die Luftzugabe sowie die untersuchten Messpunkte.

Hierbei wird ein Teil des Verbrennungsgases wieder in den Brennraum eingeführt (rezirkuliert). Bei normalen Verbrennungsbedingungen werden insgesamt ca.  $8 \text{ m}^3$  Luft pro Sekunde zugeführt. Die gesamte Luftgabe ist aufgeteilt in 47,9 % Primärluft, 31,1 % Kühlluft und 21 % Sekundärluft. Die Luftzahl beträgt ca. 0,8 über dem Rost und 1,7 nach kompletter Luftzugabe.

Die Anlage ist mit 3 Messstutzen in einer Höhe von ca. 1 m über dem Brennbett an verschiedenen Positionen entlang des Rostes ausgestattet. Zusätzlich befinden sich Messstutzen in einer Höhe von ca. 8 m über dem Rost. In etwa 12,5 m über dem Rost befindet sich die Entstickungsanlage (SNCR). Ein Anlagenschema mit den benutzten Messstutzen und der Luftzugabe ist in Abbildung 57 gezeigt.

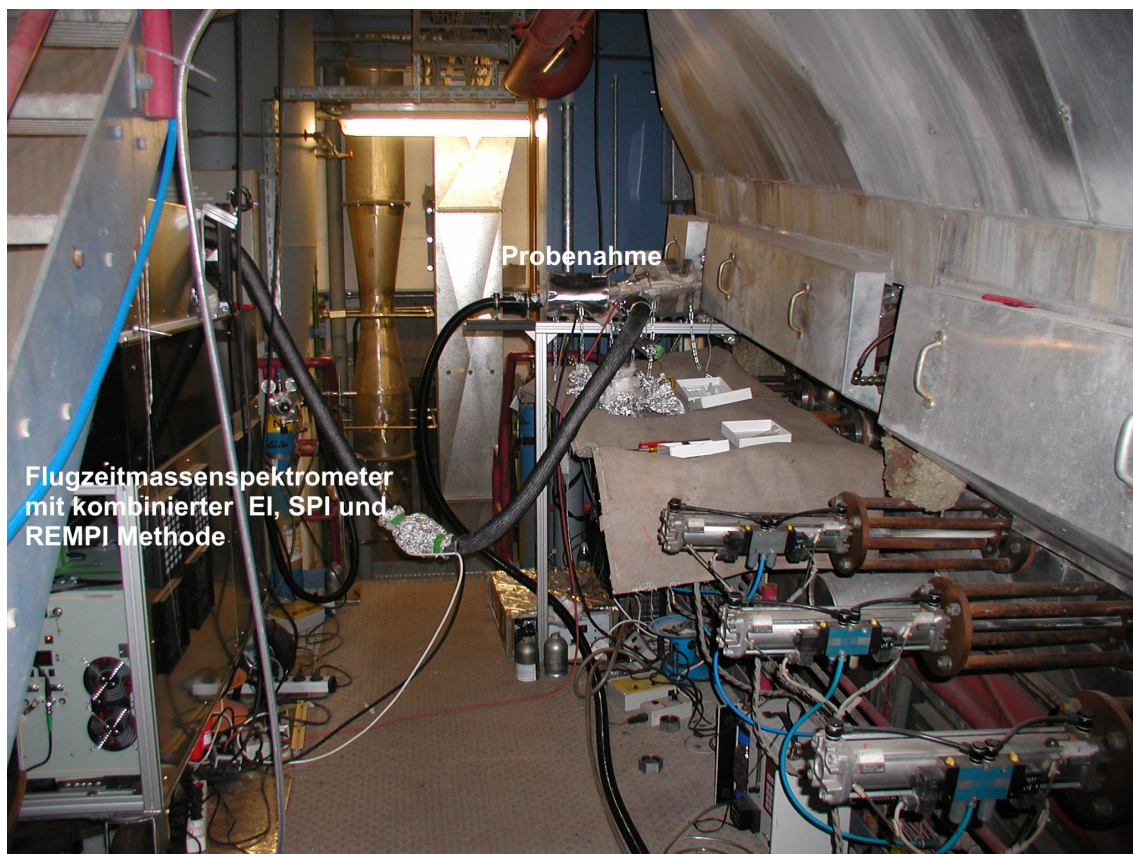


Abbildung 58: Messaufbau an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Zu erkennen sind die Probenahme und die beheizte Zuführung des Abgases zum Messgerät

Es wurden Messungen an drei Messstutzen ( $S_{1-3}$ ) durchgeführt, die alle in einer Höhe von ca. 1 m über dem Brennbett angesiedelt waren (s. Abbildung 57). Für Messungen des Stickoxidgehalts im Rauchgas nach Zugabe der Sekundärluft stand ein weiterer Messpunkt in einer Höhe von ca. 8 m über dem Brennbett zur Verfügung („Messpunkt  $\text{NO}_x$ “). Die Messungen an diesem „Messpunkt  $\text{NO}_x$ “ wurden von der Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC) durchgeführt und im Rahmen des HGF-Projektes „Stickoxidminderung“ zur Verfügung gestellt.

Der Messaufbau am Messstutzen 1 an der Hausmüllverbrennungsanlage II ist noch einmal in Abbildung 58 gezeigt. Zu erkennen sind die Probenahme mit der beheizten Zuführung des Messgases zum Analysegerät.

### 5.3.2 Eingesetzte Messgeräte

Während der Messungen wurden folgende Messgeräte eingesetzt:

- Prototyp II: Flugzeitmassenspektrometer mit kombinierter SPI, REMPI, EI Ionisation (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.4).
- Protonen Transfer Reaktions–Massenspektrometer (PTR-MS) mit chemischer Ionisation durch  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.5).
- Fourier Transfer Infrarot (FTIR) Spektrometer der Firma Ansyco (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.6).
- Elektrochemischer Sauerstoffsensoren der Firma Testo AG (Gerätebeschreibung s. Kapitel 3.2.7).

### 5.3.3 Probenahme

Die Temperaturen an den Messstellen  $S_1$ - $S_3$  betrug zwischen 1000 °C und 1250 °C. Um bei diesen Temperaturen eine Langzeitprobenahme durchführen zu können, wurde eine druckluftgekühlte Hochtemperaturlanze über mehrere Generationen entwickelt und eingesetzt [129]. Die Probenahme erfolgte, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, durch Absaugen des Verbrennungsgases mit einer Probenahmepumpe. Die komplette

Probenahme war auf 250 °C beheizt und bestand durchgehend aus inertem Glasoberflächen. Zur Partikelabscheidung wurde ein Quarzglasfilter eingesetzt.

Alle Messgeräte waren an derselben Probenahmeleitung angeschlossen, um simultane Messungen zu ermöglichen. Die Probenahme ist in Abbildung 59 dargestellt.

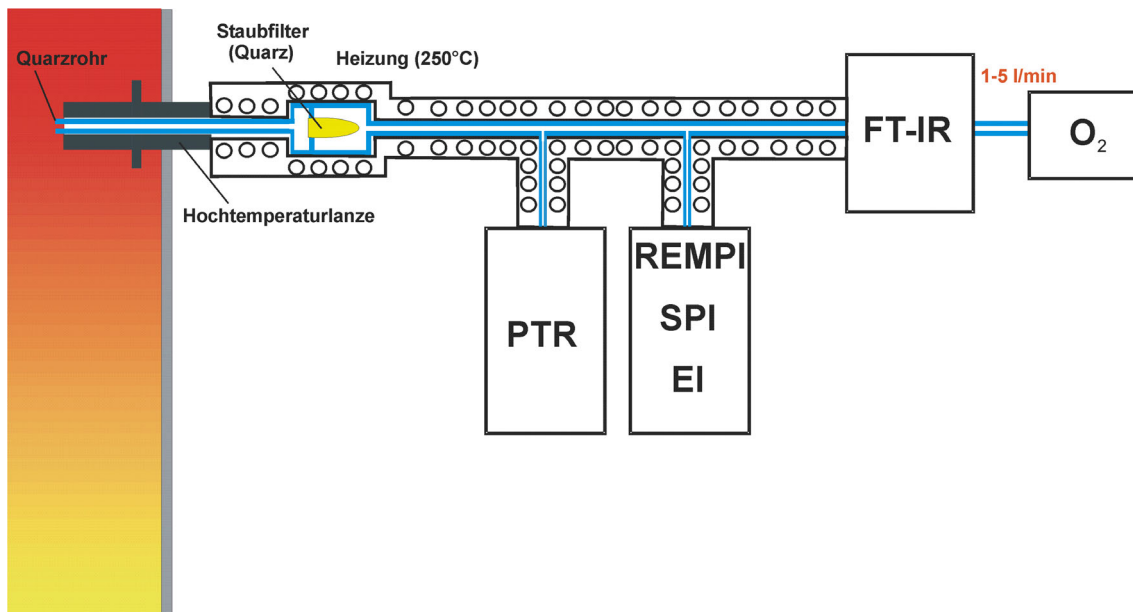


Abbildung 59: Aufbau der Probenahme an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Alle Messgeräte wurden von derselben Probenahmeleitung versorgt, um simultane Messungen zu ermöglichen. Die Messgaspumpe ist dabei im FTIR integriert

### 5.3.4 Messergebnisse

Die Messergebnisse lassen sich in drei Abschnitte einteilen. Im ersten Teil wurden die verschiedenen Messstutzen untersucht. Neben der damit einhergehenden Untersuchung der Position entlang des Rostes wurden auch Messungen mit verschiedenen Eindringtiefen der Probenahmelanze in den Feuerraum unternommen. Im zweiten Teil wurden Messungen im Grundzustand der Anlage durchgeführt. Hier wurden u.a. verschiedene Laserwellenlängen zur Ionisation eingesetzt. Im dritten Teil der Messungen wurden die Verbrennungsbedingungen der Anlage verändert, um deren Einfluss auf die Messgrößen zu ermitteln. Während dieser Phase wurden die Gerätebedingungen konstant gehalten.



### 5.3.4.1 Einfluss des Probenahmeorts

Zunächst wurden die verschiedenen Messstutzen und der Einfluss der Eindringtiefe der Probenahmelanze in den Brennraum untersucht. Für die verschiedenen Messstutzen ergaben sich die in Abbildung 60 dargestellten Ergebnisse. Gezeigt sind die Rauchgaskomponenten  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{O}_2$ .

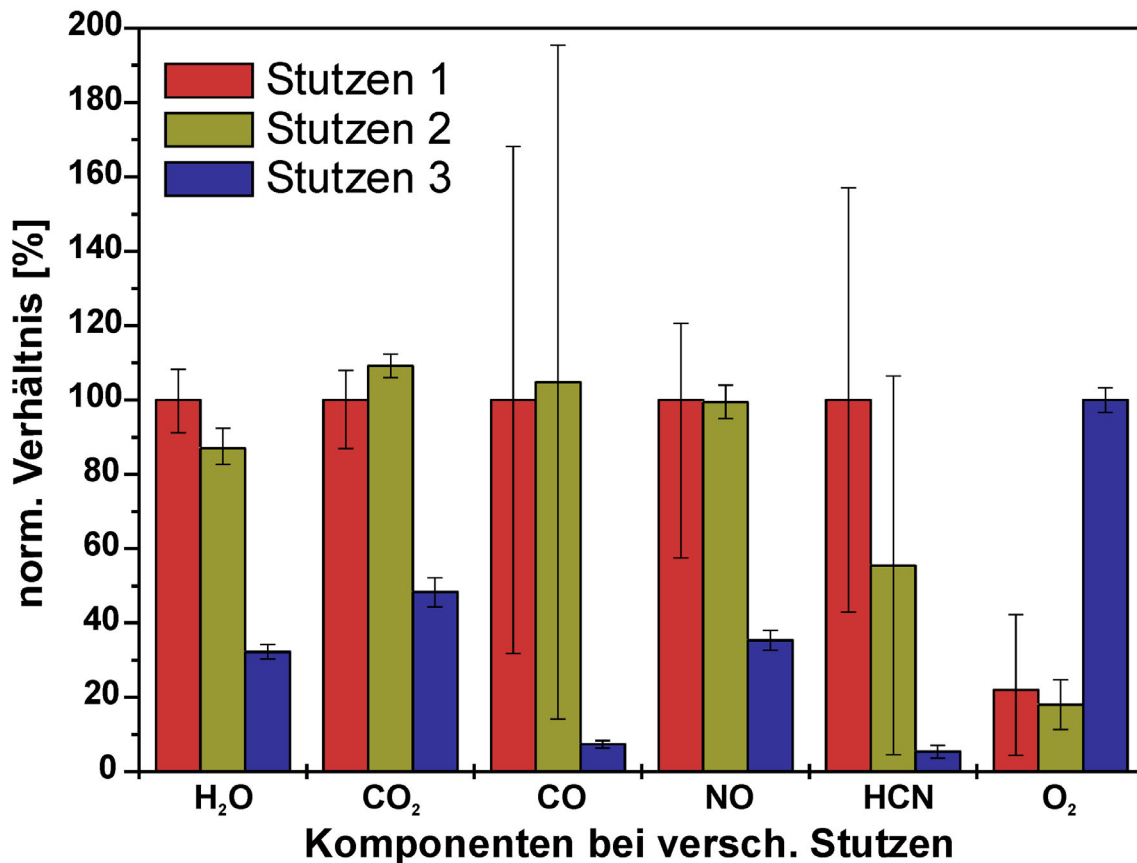


Abbildung 60: Vergleich der relativen Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{O}_2$  an verschiedenen Positionen (Messstutzen  $S_{1,3}$ ) an der Müllverbrennungsanlage II. Stutzen 1 und 2 zeigen im Rahmen der Verbrennungsschwankungen gleiche Ergebnisse. An Stutzen 3 ist ein deutlich höherer Sauerstoffgehalt bei stark verminderten  $\text{CO}$ - und  $\text{HCN}$ -Konzentrationen zu erkennen.

Die Messwerte sind dabei bis auf  $\text{O}_2$  auf den Wert auf Stutzen 1 normiert. Die Sauerstoffwerte wurden aus Gründen der Anschaulichkeit auf den Wert bei Stutzen 3 normiert. Aus den Messdaten ist ersichtlich, dass die relativen Konzentrationen für die

untersuchten Verbindungen bei Stutzen 1 und Stutzen 2 im Rahmen der Schwankungen im Verbrennungsprozess ähnlich sind.

Die Unterschiede, z.B. für den HCN-Wert, sind durch Schwankungen im Verbrennungsprozess bedingt und können aufgrund der relativ kurzen Messzeiten (20 min) nicht als ein deutlicher Unterschied zwischen den Messstellen interpretiert werden. Die Schwankungsbreite der beiden Messungen überschneiden sich deutlich.

Ein anderes Bild ergibt sich für Stutzen 3. Die Messergebnisse an Stutzen 3 zeigen einen deutlich höheren Sauerstoffanteil gegenüber den beiden anderen Messstellen. Gleichzeitig sinken die H<sub>2</sub>O-, CO<sub>2</sub>- und NO-Werte. Wesentlich stärker sind die Komponenten einer unvollständigen Verbrennung (CO und HCN) verringert. An Stutzen 3 liegen somit deutlich überstöchiometrische Verbrennungsbedingungen mit hohem Sauerstoffüberschuss vor.

Neben den verschiedenen Messstutzen wurden auch der Einfluss der Eindringtiefe der Probenahmelanze in den Brennraum untersucht. Hierzu wurden Messungen in verschiedenen Tiefen im Brennraum von 20 cm bis 80 cm Abstand zur Feuerraumwand durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 61 anhand der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Messwerte gezeigt. Der Sauerstoffwert fällt von 16 % in 20 cm Entfernung von der Feuerraumwand auf einen Wert unter 2 % ab einer Entfernung von 50 cm zur Feuerraumwand. Bei noch größeren Eindringtiefen blieb der Sauerstoffwert konstant. Gleiches galt in gegenläufiger Weise für die CO<sub>2</sub>-Konzentration. Dieses Verhalten beschreibt den Einfluss der Kühlluft auf den Verbrennungsprozess. Die Zugabe der Kühlluft (Plattenluft) direkt oberhalb des Rostes an den Feuerraumwänden führt dazu dass in der Nähe der Feuerraumwand nahezu ausschließlich Luft gemessen wird. Der Einfluss der Plattenluft nimmt dann mit steigendem Abstand zur Wand ab und ist ab einer Tiefe von 50 cm nicht mehr nachweisbar. Die gewählte Lanzenlänge ist daher ausreichend zur Vermeidung von Verdünnungseffekten durch Plattenluft.

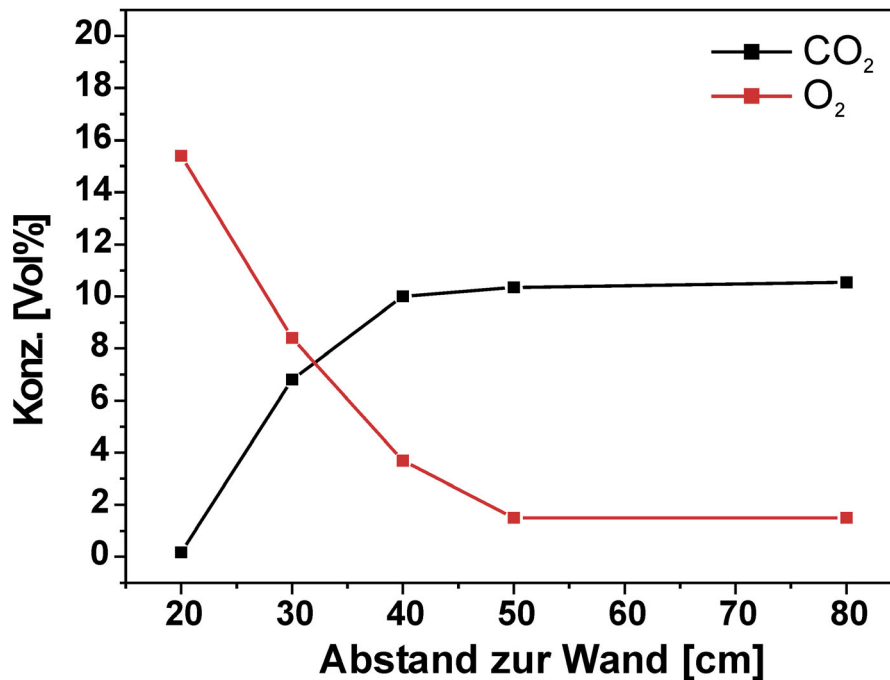


Abbildung 61: Vergleich der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Abstand zur Feuerraumwand an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Ab einem Abstand von 40 cm zur Wand bleiben die Werte nahezu konstant. Ein Einfluss der Kühlluft auf den Messpunkt bei 80 cm kann ausgeschlossen werden.

Aufgrund der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse und dem erheblichen Aufwand für Umbauten zwischen den Messstutzen wurden alle folgenden Messungen an Messstutzen 1 mit einer Entfernung von 80 cm von der Feuerraumwand durchgeführt.

#### 5.3.4.2 Messungen im Normalbetrieb

Zu Beginn wurden Messungen im Grundzustand der Anlage durchgeführt. Hierbei wurde versucht möglichst viele Parameter gleichzeitig zu erfassen. Bei den REMPI-TOFMS-Messungen wurden unterschiedliche Laserwellenlängen ausgewählt. Zuerst werden die mit den benutzten Methoden nachgewiesenen Verbindungen vorgestellt. Für die im Vordergrund stehende Flugzeitmassenspektrometrie werden beispielhaft Flugzeitspektren bei den unterschiedlichen Ionisationsarten gezeigt.

Mit der unselektiven Elektronenstoßionisation (EI) werden alle im Verbrennungsgas vorhandenen Verbindungen ionisiert. Die Elektronenstoßquelle wurde bei den

Messungen mit 23 eV betrieben, um Fragmentation gegenüber den normalerweise üblichen Betrieb mit 70 eV, zu reduzieren (s. Kapitel 3.1.2.1). Ein typisches EI-TOFMS-Massenspektrum ist in Abbildung 62 gezeigt. Ausgewählt wurde der Massenbereich von  $m/z = 15$  bis 39 und 40 bis 80. Der Massenbereich von  $m/z = 15$  bis 39 ist dabei vergrößert dargestellt. Die y-Achse ist ebenfalls in zwei Bereiche aufgeteilt. Im unteren Abschnitt ist der Bereich bis 600 counts, im oberen von 1.000 – 50.000 counts dargestellt.

Zu erkennen sind die Hauptkomponenten  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  sowie  $CO_2$  deren Massenpeaks stark verbreitert sind. Der nach diesen Molekülen höchste Peak bei  $m/z = 40$  ist dem Argon (Ar) zuzuordnen (0,9 % in Luft). Weiterhin konnten Methan ( $CH_4$ ) bei  $m/z = 16$ , Acetylen ( $C_2H_2$ ) bei  $m/z = 26$ ,  $H_2S$  bei  $m/z = 34$ ,  $HCl$  bei  $m/z = 36$  und 38 sowie  $SO$  ( $m/z = 48$ ),  $SO_2$  ( $m/z = 64$ ) und auch Benzol ( $m/z = 78$ ) nachgewiesen werden.

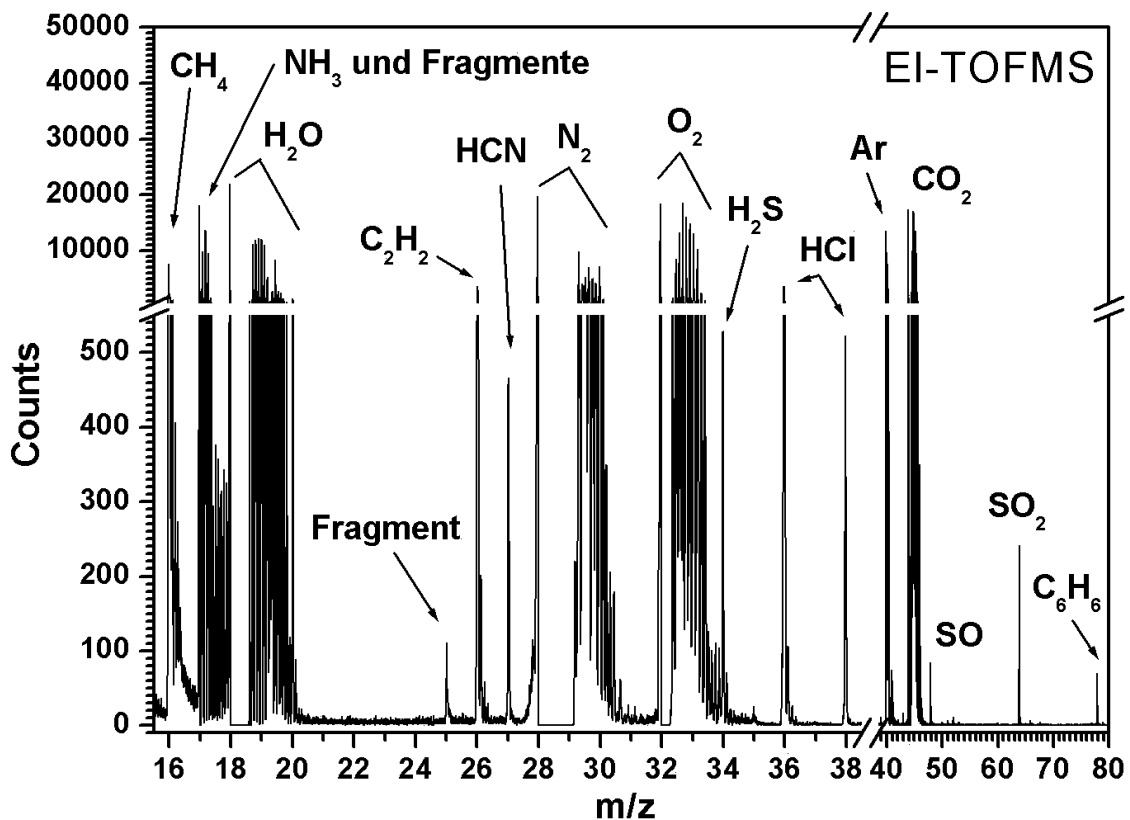


Abbildung 62: Elektronenstoß-Massenspektrum aufgenommen während der Messungen im Feuerraum der Hausmüllverbrennungsanlage II. Neben den Hauptkomponenten  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$  können die Verbindungen  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $SO$ ,  $SO_2$  und  $C_6H_6$  nachgewiesen werden.

Die wichtigste Verbindung für diese Anwendung ist HCN, das bei  $m/z = 27$  deutlich nachgewiesen werden kann. Der in der Abbildung gezeigte Peak bei  $m/z = 27$  entspricht einem Wert von ca. 400 ppm HCN.

Höhere Selektivität wird mit der SPI-Methode erreicht. Die detektierten Verbindungen entsprechen im wesentlichen denen bei den Messungen am Chargenrost (Kapitel 5.1.5.1).

Weiterhin wurden auch REMPI-Messungen bei verschiedenen Laserwellenlängen durchgeführt. In Abbildung 63 sind Flugzeitmassenspektren bei verschiedenen Laserwellenlängen dargestellt. Gezeigt sind Messungen bei 118 nm mit Einphotonenionisation und REMPI-Messungen bei den Laserwellenlängen 224 nm, 272,5 nm und 293,8 nm. Die Verbindungen entsprechen größtenteils den nachgewiesenen Verbindungen bei den Messungen am Chargenrost (s. 5.1.5.1). Zusätzlich zu den Verbindungen bei den Chargenrostmessungen konnten vermehrt sauerstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen werden.

Neben einer erhöhten Phenolkonzentration konnte auch Methylphenol nachgewiesen werden. Ein weiterer Unterschied bestand darin, dass auch PAK mit Massen größer 252 amu nachgewiesen werden konnten. Insgesamt war der relative Anteil an großen PAK gegenüber den Chargenrostmessungen erhöht.

Deutlich niedrigere Werte ergaben sich für die Stickstoffspezies. Zudem konnten einige am Chargenrost detektierte Stickstoffverbindungen nicht mehr nachgewiesen werden. Mit der SPI-Methode konnten deutlich  $\text{NH}_3$ , NO und Benzotrinitril nachgewiesen werden. An der Nachweisgrenze für die SPI-Messungen lagen Propylamin, Anilin, Indol und Cyanonaphthalin. Nicht nachgewiesen werden konnten Pyrrol, Pyridin und Carbazol. Mit Hilfe der REMPI-Messungen konnten bei niedrigerer Nachweisgrenze durch geeignete Wahl der Laserwellenlänge Anilin (293,8 nm) und Cyanonaphthalin (224 nm) deutlich detektiert werden.

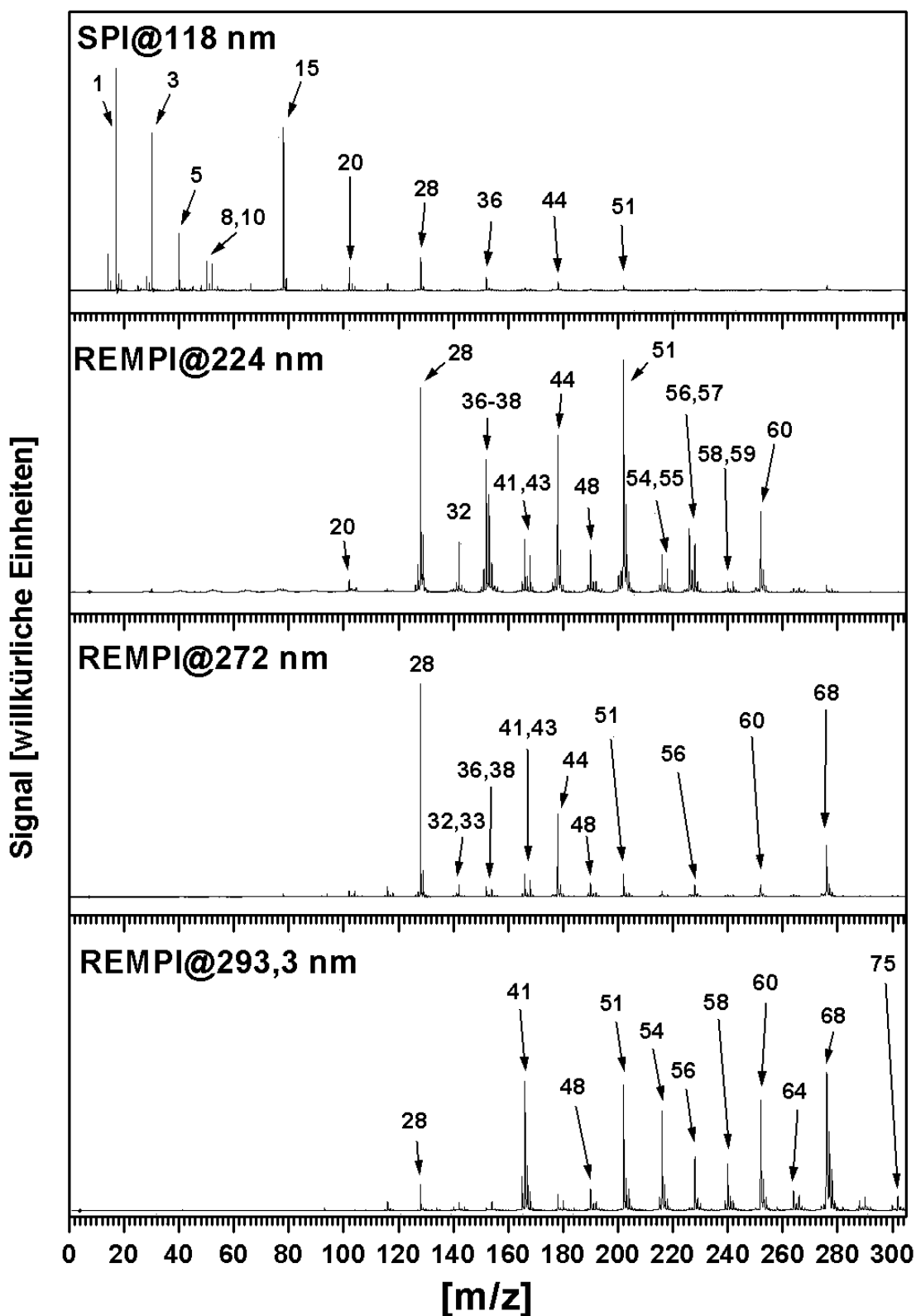


Abbildung 63: Flugzeitmassenspektren bei verschiedenen Ionisationswellenlängen aufgenommen an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Identifikation siehe Tabelle 14.

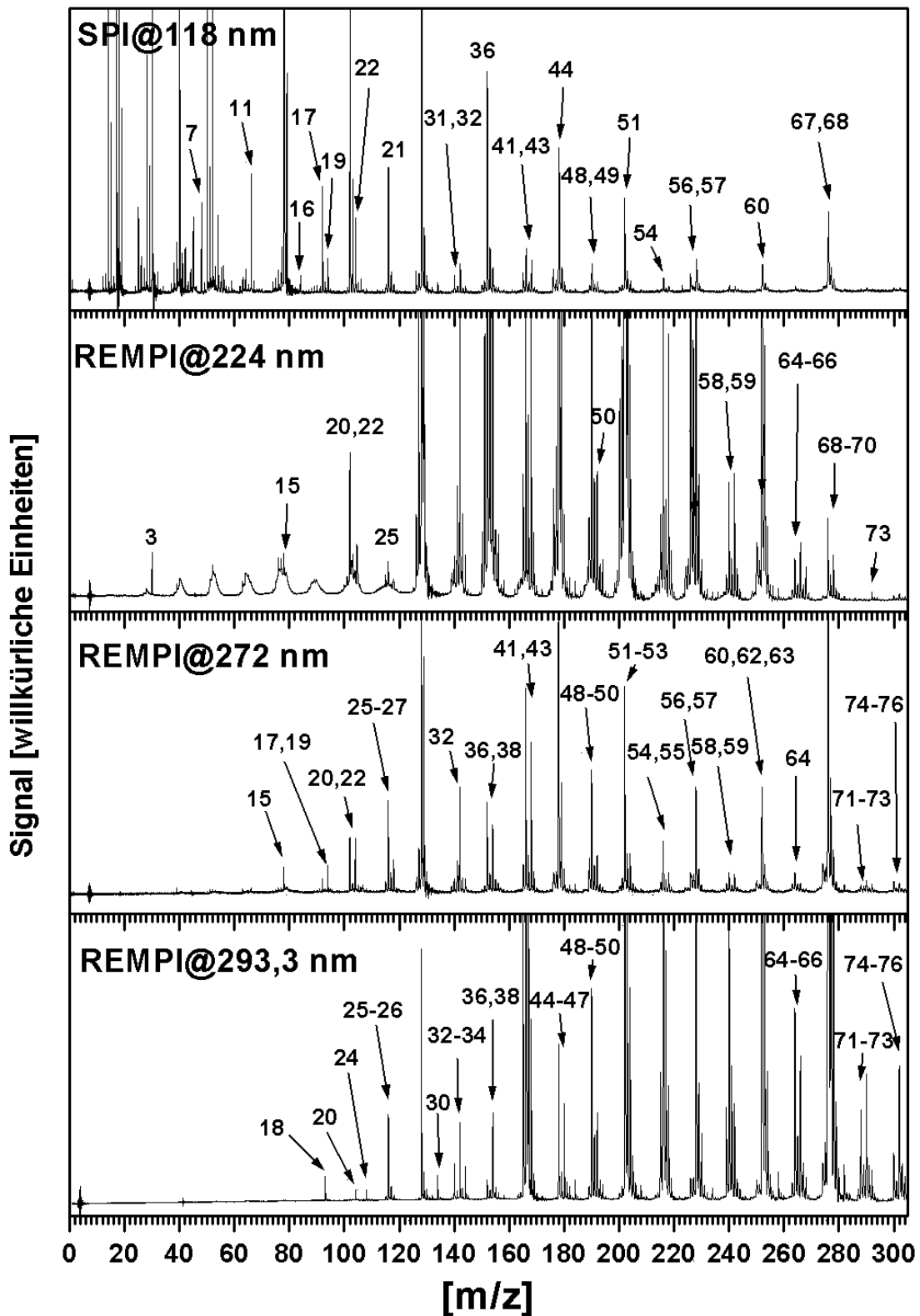


Abbildung 64: Flugzeitmassenspektren bei verschiedenen Ionisationswellenlängen aufgenommen an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Vergrößerte Darstellung. Identifikation siehe Tabelle 14.

Dies ist in Abbildung 65 dargestellt. Der obere Teil zeigt jeweils einen Bereich des Massenspektrums bei 118 nm Einphotonenionisation. Im unteren Teil sind die gleichen Ausschnitte bei den REMPI-Messungen dargestellt. Links eine REMPI-Messung bei 224 nm, rechts bei 293,8 nm.

Bei der SPI-Messung kann eindeutig Benzonitril bei  $m/z = 103$  detektiert werden. Der Massenpeak bei  $m/z = 93$  ist dem  $^{13}\text{C}$ -Peak von Toluol zuzuordnen. Für den Massenpeak bei  $m/z = 153$  ergibt sich nach Abzug des  $^{13}\text{C}$ -Anteils von Acenaphthylen (Hauptpeak bei  $m/z = 152$ ) ein Wert gerade über der Nachweisgrenze.

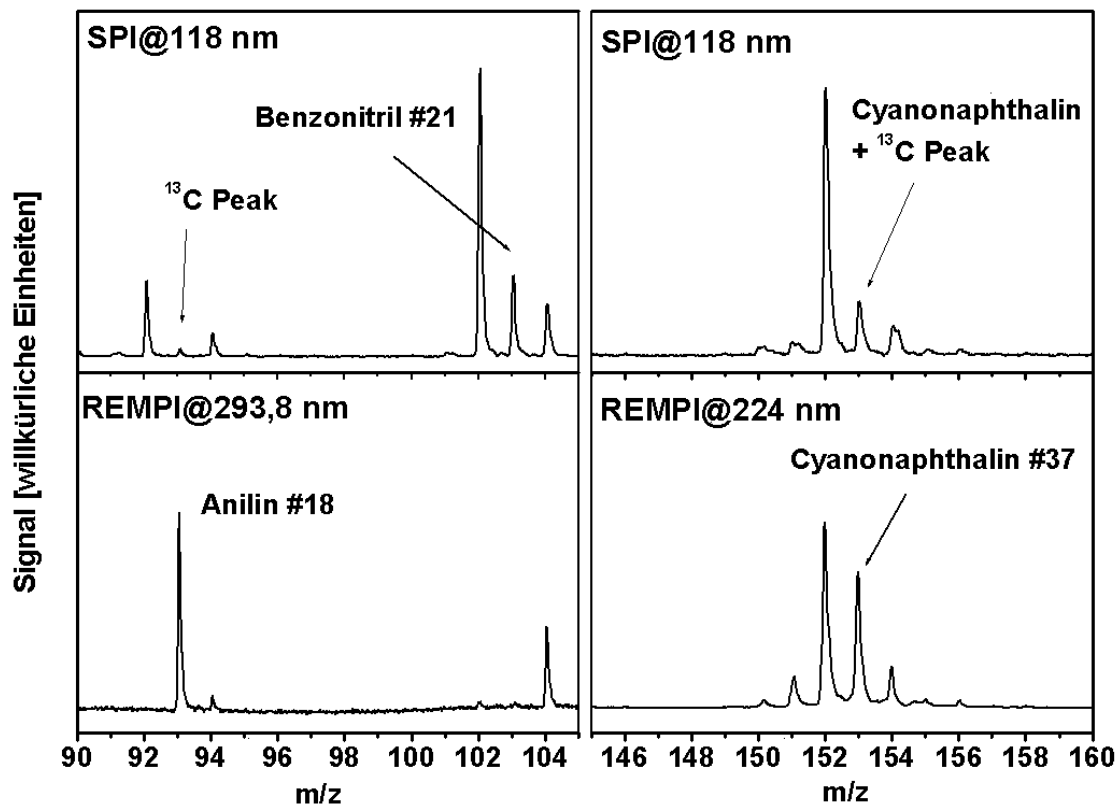


Abbildung 65: Nachweis der Stickstoffverbindungen Anilin, Benzonitril und Cyanonaphthalin durch geeignete Wahl der Ionisationswellenlänge an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Anilin kann bei 293,8 nm, Cyanonaphthalin bei 224 nm nachgewiesen werden.

Ein anderes Bild ergibt sich für die REMPI-Messungen. Der Anilinpeak bei  $m/z = 93$  für REMPI bei 293,8 nm ist deutlich erkennbar. Ebenso wird der Massenpeak bei  $m/z =$



153 für Cyanonaphthalin deutlich sichtbar. Hierbei wird der Vorteil der REMPI-Methode erkennbar.

Die Identifikation der Massenpeaks sowie die verwendete Laserwellenlänge ist in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Nachgewiesene Substanzen, Molekülmassen und Laserwellenlängen an der Hausmüllverbrennungsanlage II

#	Masse	Summenformel	zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]			
				SPI	REMPI		
					118,2	224,0	272,5
1	17	NH <sub>3</sub>	Ammoniak	x			
2	28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen	x			
3	30	NO	Stickstoffmonoxid	x	x		
4	34	H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	x			
5	40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,2-Propadien, Propin	x			
6	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen	x			
7	48	SO	Schwefelmonoxid	x			
8	50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1,3-Butadiin	x			
9	52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	1,2,3-Butatrien, Vinylacetylen	x			
10	54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Butin, 1,3-Butadien	x			
11	59	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	Propylamin, Trimethylamin	x			
12	64	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	1,3-Pentadiin	x			
13	66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,3-Cyclopentadien	x			
14	67	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Pyrrol	-			
15	78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzol	x	x	x	
16	84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Cyclohexan	x			
17	92	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Toluol	x		x	
18	93	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Anilin	x			x
19	94	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Phenol	x		x	
20	102	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H	Phenylacetylen	x	x	x	x
21	103	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	Benzonitril	x			
22	104	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Styrol	x		x	x
23	106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Xylol	x			
24	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> OH	Methylphenol				x
25	116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	Inden	x	x	x	x
26	117	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	Indol	x		x	x

Tabelle 14: Nachgewiesene Substanzen, Molekülmassen und Laserwellenlängen an der Hausmüllverbrennungsanlage II

#	Masse	Summenformel	zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]			
				SPI 118,2	REMPI		
					224,0	272,5	293,8
27	118	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Indan	x		x	
28	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalin	x	x	x	x
29	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Methylindan				x
30	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Indanol	x			x
31	140	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub>	Ethynylinden	x			x
32	142	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Methylnaphthalin	x	x	x	x
33	144	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	Ethenylindan			x	x
34	146	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Dimethylindan	x			
35	148	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Methylindanol	x			
36	152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	Acenaphthylen	x	x	x	x
37	153	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CN	Cyanonaphthalin	x	x		
38	154	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl, Acenaphthin	x	x	x	x
39	156	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Dimethylnaphthalin				x
40	158	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Methylnaphthalinol				x
41	166	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	Fluoren	x	x	x	x
42	167	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	Carbazol				
43	168	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Methylbiphenyl	x	x	x	x
44	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phenanthren	x	x	x	x
45	180	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	Methylfluoren				x
46	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	Dimethylbiphenyl		x	x	x
47	184	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	Methylbiphenol		x	x	x
48	190	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	4,5-Methylenphenanthren	x	x	x	x
49	192	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	Methylphenanthren	x	x	x	x
50	194	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub>	Dimethylfluoren		x		x
51	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Pyren, Fluoranthren	x	x	x	x
52	204	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	Phenylnaphthalin	x		x	x
53	208	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	Methylphenanthrenol			x	x
54	216	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	Benzofluoren	x	x	x	x
55	218	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	Methylphenylnaphthalin		x	x	x
56	226	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	Benzofluoranthren	x	x		
57	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Chrysen	x	x	x	x
58	240	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	Methylbenzofluoranthren	x	x	x	x

Tabelle 14: Nachgewiesene Substanzen, Molekülmassen und Laserwellenlängen an der Hausmüllverbrennungsanlage II

#	Masse	Summenformel	zugeordnete Verbindungen	Wellenlänge [nm]			
				SPI 118,2	REMPI		
					224,0	272,5	293,8
59	242	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	Methylchrysen	x	x	x	x
60	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Benzopyren	x	x	x	x
61	254	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	Phenylphenanthren	x	x		x
62	256	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	Dimethylchrysen		x	x	
63	258	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>	Methylchrysenol		x	x	x
64	264	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub>	Dietinylbenzofluoren	x	x	x	x
65	266	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	Methylbenzopyren		x	x	x
66	268	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub>	Methylphenylphenanthren		x	x	x
67	276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Anthanthren	x	x		x
68	278	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	Benzochrysen	x	x	x	x
69	280	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	Dimethylbenzopyren		x	x	
70	282	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub>	Dimethylphenylphenanthren		x	x	x
71	288	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Trietinylbenzofluoren			x	x
72	290	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	Methylanthanthren	x	x	x	x
73	292	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub>	Methylbenzochrysen		x	x	x
74	300	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	Coronen		x	x	x
75	302	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	Dibenzopyrene	x	x	x	x
76	304	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub>	Dimethylanthanthren		x		x

Zusätzlich zu den bisher dargestellten Messmethoden wurde ein Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer eingesetzt. Als Protonendonator wurden dabei H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>- bzw. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen verwendet.

Bei den Messung mit H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen können u.a. Ammoniak und HCN gemessen werden. Eine simultane Messung von HCN mit den EI-TOFMS- und FTIR-Messgeräten ist damit möglich. Hierzu muss allerdings das Verbrennungsgas stark verdünnt werden, um keine Überlastung des PTR-MS-Messgerätes zu erhalten. Bei der Verwendung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen werden nicht alle Hauptkomponenten im Verbrennungsgas ionisiert und eine sehr niedrige Nachweisgrenze speziell für Stickstoffverbindungen wird erreicht (s. 3.1.2.4).

Ein Massenspektrum mit  $\text{NH}_4^+$  als Ionisationsquelle des Gasstandards sowie während einer Messung sind in Abbildung 66 dargestellt. Zu erkennen sind die Stickstoffverbindungen Pyrrol, Pyridin und Anilin. Die Konzentration der Verbindungen im Gasstandard betragen 1 ppm Pyrrol, 0,5 ppm Pyridin und 0,8 ppm Anilin. Die Messwerte bei diesem Beispiel betragen 0,8 ppm für Pyridin und 0,5 ppm für Anilin. Ein Peak bei  $m/z = 67$  für Pyrrol ist nicht zu erkennen. Die Pyrrolkonzentration liegt unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 0,2 ppm. Die Konzentrationen wurden dabei durch Vergleich mit dem Standardgas bestimmt.

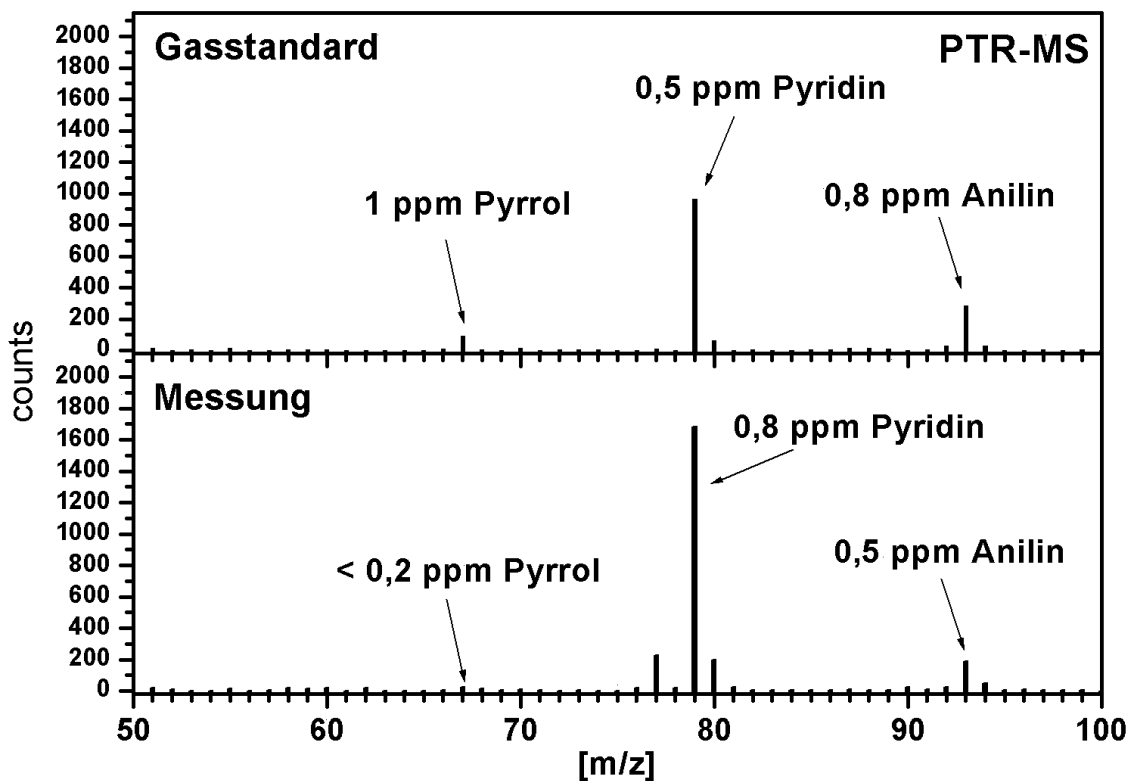


Abbildung 66: PTR-MS-Massenspektrum des Gasstandards (oben) und aufgenommen an der Hausmüllverbrennungsanlage II (unten) bei Betrieb mit  $\text{NH}_4^+$  als Protonendonator. Ein selektiver Nachweis von Stickstoffverbindungen ist möglich. Nachgewiesen werden Pyridin und Anilin. Pyrrol liegt unter der Nachweisgrenze

Diese Messergebnisse sind mit den SPI- und REMPI-Messungen übereinstimmend. Der Pyrrolwert liegt jeweils unterhalb der Nachweisgrenze für SPI und PTR. Pyridin konnte mit SPI aufgrund der Interferenz mit dem  $^{13}\text{C}$ -Peak von Benzol nicht detektiert werden,

während bei den PTR-Messungen der Benzolpeak unterdrückt und dadurch der Nachweis ermöglicht wurde. Die PTR-Messungen ergeben dadurch eine sinnvolle Ergänzung der bisher beschriebenen Messungen. Neben dem simultanen Nachweis von Pyrrol (unter der Nachweisgrenze) und Anilin wird als zusätzliche Stickstoffverbindung Pyridin in Konzentrationen im ppb-Bereich messbar.

Bei den noch zusätzlich verwendeten Messgeräten FTIR und dem elektrochemischen Sauerstoffsensor werden die Konzentrationen der gemessenen Verbindungen direkt als Zahlenwert ausgegeben. Eine Darstellung erübrigt sich damit. Mit dem FTIR-Messgerät wurden die Konzentration von folgenden Verbindungen bestimmt:

- H<sub>2</sub>O
- NO
- N<sub>2</sub>O
- SO<sub>2</sub>
- CO<sub>2</sub>
- HCN
- NO<sub>2</sub>
- Acetylen
- CO
- NH<sub>3</sub>
- CH<sub>4</sub>
- Ethen

Für die Verbindung HCN standen mit EI-TOFMS, PTR-MS und FTIR drei verschiedene Messmethoden zur Verfügung, die teilweise simultan eingesetzt wurden. Eine Simultanmessung mit diesen drei Messmethoden ist in Abbildung 67 dargestellt. Die Zeitverläufe von HCN für die drei Messmethoden stimmen unter Berücksichtigung der verschiedenen Messauflösungen (EI-TOFMS: 10 s, PTR-MS: 10 s, FTIR: 20 s) sehr gut überein. Für die quantitative Gesamtauswertung aller Versuche wurden die HCN-Messwerte des FTIR-Gerätes verwendet, da aufgrund des erheblichen technischen Aufwands keine permanenten Messungen mit EI-TOFMS (bei gleichzeitigem Einsatz von SPI-TOFMS) möglich waren und das PTR-MS größtenteils mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> als Protonendonator betrieben wurde.

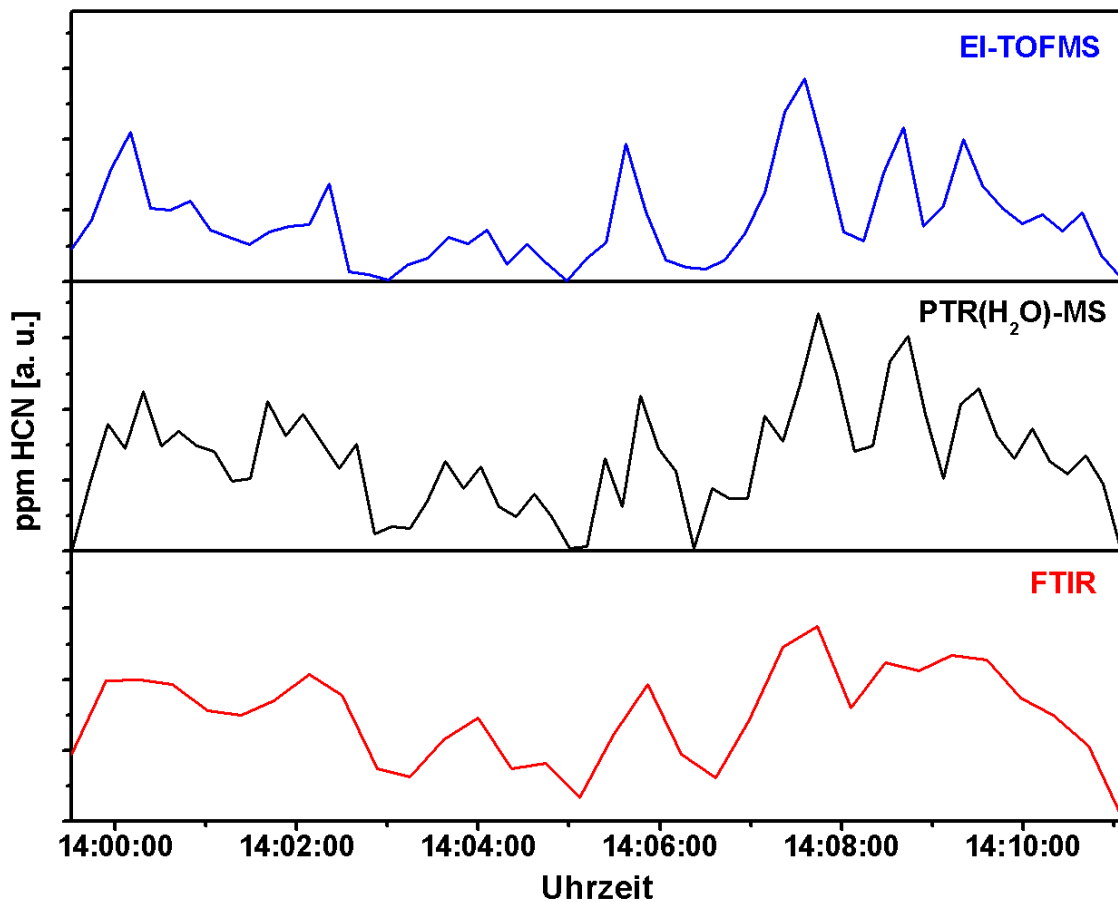


Abbildung 67: Vergleich der Messung der HCN-Konzentration mit den verschiedenen Messmethoden EI-TOFMS, PTR-MS und FTIR. Die HCN-Zeitverläufe der verschiedenen Messmethoden stimmen gut überein

Wie aus den bis hierhin beschriebenen Messverfahren ersichtlich, ergibt sich durch die Kombination aller Messgeräte eine Vielfalt von gleichzeitig messbaren Verbindungen. Um eine übersichtliche Darstellung zu ermöglichen, wurden für die weitere Diskussion einzelne Verbindungen aus den verschiedenen Verbindungsklassen ausgewählt. Nach quantitativer Auswertung aller Messungen ergaben sich für den Grundzustand die in Tabelle 15 dargestellten Konzentrationen. Neben dem Mittelwert ist jeweils das Intervall, in dem 80 % der Messwerte lagen und der absolute Minimal- und Maximalwert der Messergebnisse gezeigt. Weiterhin sind die jeweils verwendeten Messmethoden aufgeführt.

Die Mittelwerte der Hauptkomponenten der Verbrennung liegen bei 1,9 % Sauerstoff, 26,9 % Wasser, 10,5 % Kohlendioxid und 3,4 % Kohlenmonoxid. Der Sauerstoffwert zeigt eine Schwankungsbreite von 0 – 5,5 %. 80 % der Sauerstoffwerte liegen dabei im Bereich von 0,5 bis 3,4 %. Diese relativ großen Schwankungen der Sauerstoffkonzentration während des Grundzustandes der Anlage bewirken auch extreme Schwankungen der Produkte einer unvollständigen Verbrennung. Der Kohlenmonoxidwert schwankt in einem Bereich von 0,6 bis 10,3 % mit einem 80 %-Intervall von 1,2 – 6,2 %. Ähnlich große Schwankungen zeigen alle organischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die Benzolwerte als Beispiel zeigen Schwankungen zwischen 0 und 142 ppm (11 – 86 im 80 %-Intervall). Die höchste Konzentration der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigt Methan mit 1167 ppm, gefolgt von Ethin (696 ppm), Ethen (151 ppm) und Ethan (47 ppm). Die Summe aller mit SPI nachweisbaren aliphatischen Kohlenwasserstoffe beträgt im Mittelwert 18,3 ppm, die Summe der aromatischen Kohlenwasserstoffe 109 ppm.

Tabelle 15: Messwerte im Normalbetrieb an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Gezeigt sind ausgewählte Verbindungen mit Mittelwerten, Minimal-, Maximalwerte und ein Intervall, in welchem 80 % der Messwerte liegen sowie die verwendeten Messmethoden

Analyt	Mittel	Min	80 % Intervall	Max	Messmethode
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>1,9 %</b>	<b>0,0</b>	<b>0,5 - 3,4</b>	<b>5,5</b>	<b>elektrochemisch</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>26,9 %</b>	<b>20,5</b>	<b>24,9 - 29,0</b>	<b>29,8</b>	<b>FTIR, EI</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>10,5 %</b>	<b>7,7</b>	<b>9,1 - 11,3</b>	<b>11,5</b>	<b>FTIR,EI</b>
<b>CO</b>	<b>3,4 %</b>	<b>0,6</b>	<b>1,2 - 6,2</b>	<b>10,3</b>	<b>SPI, FTIR</b>
<b>NO</b>	<b>165 ppm</b>	<b>35</b>	<b>103 - 207</b>	<b>237</b>	<b>SPI, FTIR, REMPI</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>&lt; 5 ppm</b>		<b>-</b>		<b>SPI, FTIR</b>
<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>&lt; 5 ppm</b>		<b>-</b>		<b>SPI, FTIR</b>
<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>279 ppm</b>	<b>150</b>	<b>206 - 333</b>	<b>376</b>	<b>SPI</b>
<b>HCN</b>	<b>340 ppm</b>	<b>53</b>	<b>167 - 559</b>	<b>898</b>	<b>EI, FTIR</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>1167 ppm</b>	<b>390</b>	<b>777 - 1480</b>	<b>1813</b>	<b>FTIR, EI</b>
<b>Ethan</b>	<b>47 ppm</b>	<b>0</b>	<b>17 - 79</b>	<b>119</b>	<b>FTIR, EI</b>
<b>Ethen</b>	<b>151 ppm</b>	<b>6</b>	<b>32 - 366</b>	<b>603</b>	<b>FTIR, EI</b>
<b>Acetylen (Ethin)</b>	<b>696 ppm</b>	<b>120</b>	<b>334 - 1172</b>	<b>1564</b>	<b>FTIR, EI</b>
<b>Propadien</b>	<b>2,3 ppm</b>	<b>0,0</b>	<b>0,8 - 10,8</b>	<b>25,5</b>	<b>SPI</b>

Tabelle 15: Messwerte im Normalbetrieb an der Hausmüllverbrennungsanlage II. Gezeigt sind ausgewählte Verbindungen mit Mittelwerten, Minimal-, Maximalwerte und ein Intervall, in welchem 80 % der Messwerte liegen sowie die verwendeten Messmethoden

Analyt	Mittel	Min	80 % Intervall	Max	Messmethode
Propen	2,3 ppm	0,0	0,1 - 6,3	34,5	SPI
Vinylacetylen	3,6 ppm	0,0	0,1 - 4,4	26,4	SPI
Cyclopentadien	1,8 ppm	0,0	0,1 - 4,4	19,0	SPI
Benzol	46 ppm	0	11 - 86	142	SPI, REMPI
Toluol	1,5 ppm	0,0	0,1 - 3,5	16,1	SPI, REMPI
Phenol	0,4 ppm	0,0	0,1 - 0,8	5,1	SPI, REMPI
Phenylacetylen	6,8 ppm	0,0	1,2 - 14,3	32,5	SPI, REMPI
Styrol	1,4 ppm	0,0	0,1 - 3,6	25,0	SPI, REMPI
Inden	2,2 ppm	0,0	0,3 - 5,2	18,3	SPI, REMPI
Naphthalin	19,6 ppm	0,0	3,3 - 43,5	89,7	SPI, REMPI
Acenaphthylen	6,8 ppm	0,0	1,4 - 14,0	29,4	SPI, REMPI
Fluoren	1,6 ppm	0,0	0,3 - 3,8	13,3	SPI, REMPI
Phenanthren	5,8 ppm	0,0	1,0 - 13,6	34,1	SPI, REMPI
Pyren	5,1 ppm	0,0	1,3 - 10,8	27,1	SPI, REMPI
Chrysen	2,0 ppm	0,0	0,4 - 4,5	11,2	SPI, REMPI
Benzopyren	2,9 ppm	0,0	0,2 - 6,7	15,5	SPI, REMPI
Anthanthren	1,5 ppm	0,1	0,6 - 2,2	3,3	SPI, REMPI
Benzonitril	1,4 ppm	0,0	0,2 - 3,2	8,5	SPI, REMPI
Cyanonaphthalin	0,5 ppm	0,0	0,1 - 1,0	2,8	SPI, REMPI
Pyridin	200 ppb	0	80 - 320	1200	PTR
Anilin	180 ppb	0	60 - 280	1050	REMPI, PTR
Pyrrrol	< 100 ppb		-		SPI, PTR
Indol	< 100 ppb		-		SPI, REMPI
Carbazol	< 100 ppb		-		SPI, REMPI
$\Sigma$ Aliphaten <sup>1</sup>	18,3 ppm	0,2	2,7 - 40,0	124,3	SPI
$\Sigma$ Aromaten	109,2 ppm	2,7	27,5 - 220,9	438,7	SPI, REMPI
$\Sigma$ N-Aromaten	1,9 ppm	0,0	0,4 - 4,1	11,2	SPI, REMPI
Anteil Aliphaten <sup>1</sup>	12,9 %	0,0	7,9 - 18,1	21,0	SPI
Anteil Aromaten <sup>1</sup>	87,1 %	79,0	81,9 - 92,1	100,0	SPI, REMPI

<sup>1</sup> Summe aller mit SPI nachweisbaren Aliphaten ohne Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Propan, Butan



Die Schwankungsbreite entspricht dabei mit 0,2 bis 124,3 (2,7 – 40 im 80 %-Intervall) für die aliphatischen und 2,7 – 438,7 (27 bis 221 im 80 %-Intervall) für die aromatischen Verbindungen in etwa der Schwankungsbreite des CO-Wertes.

Der relative Anteil von aliphatischen (mit SPI messbaren) und aromatischen Verbindungen bewegt sich in einem Rahmen von 0 – 21 % Anteil an aliphatischen und demnach 79 – 100 % an aromatischen Verbindungen. Der Mittelwert betrug dabei 12,9 % Aliphaten und 87,1 % Aromaten. Das 80 %-Intervall reicht von 7,9 – 18,2 % für die Aliphaten und damit 81,9 – 92,1 % für die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei den aromatischen Verbindungen ist Benzol der mit Abstand bedeutendste Vertreter (46 ppm). Substituierte Benzole treten quantitativ in der Reihenfolge Phenylacetylen (6,8 ppm), Toluol (1,5 ppm), Styrol (1,4 ppm) und Phenol (0,4 ppm) auf. Das PAK-Muster wird von Naphthalin (19,6 ppm), gefolgt von Acenaphthylen (6,8 ppm) sowie Phenanthren (5,8 ppm) und Pyren/Fluoranthren dominiert. Weitere PAK in nicht unbedeutenden Konzentrationen sind Benzopyren, Chrysen, Fluoren und Anthanthren.

An stickstoffhaltigen Verbindungen konnten NO, NH<sub>3</sub>, HCN als Hauptstickstoffträger sowie Benzonitril, Cyanonaphthalin, Pyridin und Anilin nachgewiesen werden. Die Konzentrationen von Pyrrol, Indol und Carbazol lagen unter der Nachweisgrenze von ca. 100 ppb. Es konnte ebenso kein NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen damit unterhalb von 5 ppm.

Die mit Abstand wichtigsten Stickstoffmoleküle sind NO mit 165 ppm, NH<sub>3</sub> mit 279 ppm sowie HCN mit 340 ppm als Mittelwert. Die Schwankungen der NO-Konzentration sind dabei mit 35 bis 237 ppm (103 – 207 im 80 % Intervall) nicht so stark wie die Schwankungen der Kohlenwasserstoffverbindungen. Ähnliches gilt für den NH<sub>3</sub>-Wert.

Die Summe der Konzentrationen der aromatischen Stickstoffverbindungen beträgt 1,9 ppm im Mittel. Die Hauptkomponenten sind dabei die Cyanide mit 1,4 bzw. 0,5 ppm. Pyridin mit 200 ppb und Anilin mit 180 ppb tragen kaum zur Summe der Stickstoffverbindungen bei. Die Schwankungsbreite der aromatischen Stickstoffverbindungen entspricht der Schwankungsbreite der aromatischen

Kohlenwasserstoffe im 80 % Intervall. Beim absoluten Maximum ergibt sich ein deutlich höherer Wert mit 11,2 ppm im Vergleich zum Mittelwert.

Insgesamt spielen die aromatischen Stickstoffverbindungen mit 1,9 ppm in der Gesamtsumme der Stickstoffverbindungen (786 ppm) keine Rolle. Der Anteil der einzelnen Stickstoffträger an den Gesamtstickstoffverbindungen ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Hausmüllverbrennungsanlage II. Anteil Stickstoffverbindungen am Gesamtstickstoff im Grundzustand

<b>NO</b>	<b>21,0 % ± 2,0 %</b>
<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>35,5 % ± 6,5 %</b>
<b>HCN</b>	<b>43,2 % ± 7,4 %</b>
<b>andere Stoffverbindungen</b>	<b>0,3 % ± 0,1 %</b>

Die Zeitverläufe der Verbindungen sind in der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse. Stellvertretend für Messungen im Grundzustand der Anlage sind die Zeitverläufe von ausgewählten Verbindungen in Abbildung 68 dargestellt.

Dargestellt sind die Verbindungen O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO als Hauptbestandteile sowie einige Kohlenwasserstoffverbindungen als Produkte einer unvollständigen Verbrennung. Die Messdaten stammen dabei von unterschiedlichen Messgeräten. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit dem Testo-Analysator, die Werte für CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und Acetylen mit dem FTIR bestimmt. Die Konzentration von Vinylacetylen bis Benzopyren wurden mit der SPI-Methode aufgenommen.

Gezeigt sind drei Messperioden mit zwischenzeitlichem Wechsel des Partikelfilters in der Probenahme. Während dieses Filterwechsels wurde Umgebungsluft in den Messgeräten analysiert. Die erste Messperiode beginnt zum Zeitpunkt  $t = 0$  und endet bei  $t = 19$  min. Die zweite Messperiode dauert von  $t = 23,5$  min bis  $t = 44$  min, die dritte startet bei  $t = 48$  min und endet bei  $t = 67$  min. Zu erkennen sind die parallelen Zeitverläufe aller Kohlenwasserstoffverbindungen sowie CO. Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffverbindungen und von CO zeigen weiterhin ein gegenläufiges Verhalten zur O<sub>2</sub>-Konzentration.

---

Neben diesen Verbrennungsschwankungen zeigt Abbildung 68 die Eigenschaften der eingesetzten Messgeräte und die Qualität der Messdaten. Die unterschiedliche Zeitauflösung der verschiedenen Messgeräte wird deutlich. Der Sauerstoffsensor zeigt zu Beginn der Messung eine Anlaufzeit von ca. 2 min. Die FTIR-Messwerte erreichen nach ungefähr einer Minute den Messwert, während die SPI-Messung sofort reagiert (Anlaufzeit < 1 s). Während der Messung werden die sehr schnellen Schwankungen nur vom SPI-Messgerät erfasst, während die anderen Messgeräte geglättete Messkurven zeigen.

Da es sich bei den sehr schnellen Schwankungen um Veränderungen im Messgas handelt, wird durch die Verläufe der großen PAK Chrysen und Benzopyren belegt. Diese beiden Zeitverläufe zeigen gegenüber den Zeitverläufen der leichteren aromatischen Verbindungen einen geglätteten Verlauf. Dies kommt durch chromatographisches Verschmieren der PAK-Konzentrationen in der verwendeten Einlasskapillare zustande. Wären die schnellen Schwankungen für die leichtflüchtigeren Verbindungen gerätebedingt, so müssten sie auch bei den schwerflüchtigen PAK auftreten.

Neben den unterschiedlichen Zeitauflösungen der Messgeräte wird auch die Qualität der Messdaten deutlich. Die Zeitverläufe der mit unterschiedlichen Messgeräten aufgenommenen Verbindungen stimmen sehr gut überein.

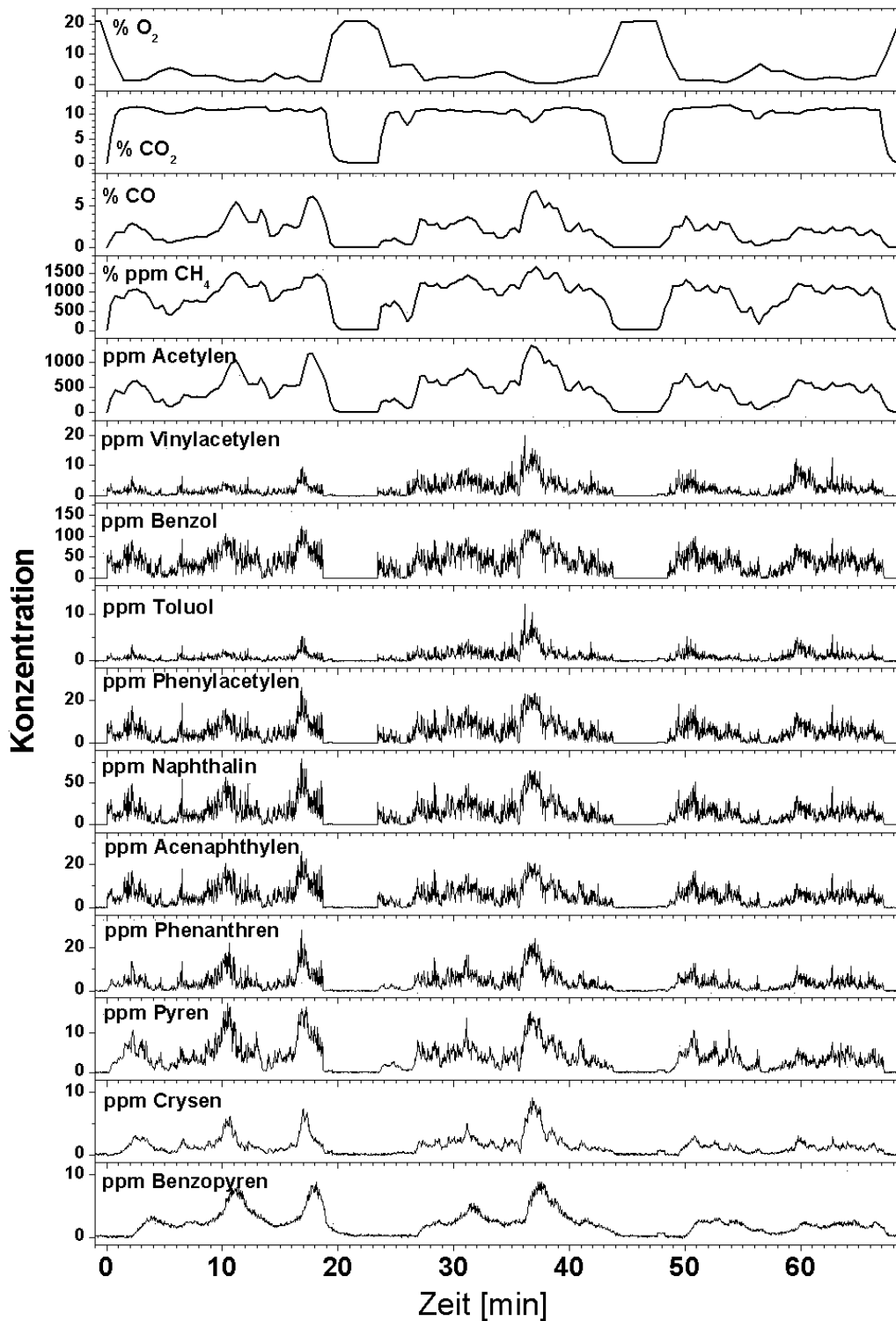


Abbildung 68: Hausmüllverbrennungsanlage II. Zeitverläufe von Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sowie Kohlenwasserstoffverbindungen. Gezeigt sind drei Messperioden mit zwischenzeitlichem Wechsel des Partikelfilters. Die Messdaten stammen dabei von verschiedenen Messgeräten. O<sub>2</sub> elektrochemisch, CO<sub>2</sub> – Acetylen FTIR, Vinylacetylen – Benzopyren SPI-TOFMS.

Die Zeitverläufe der Stickstoffverbindungen sind in Abbildung 69 dargestellt. Die Zeitskala ist identisch mit den in Abbildung 68 gezeigten Verläufen. Neben den Stickstoffverbindungen sind zur besseren Veranschaulichung noch die Sauerstoff- und Benzolkonzentration gezeigt. Die verwendeten Messmethoden für die einzelnen Verbindungen sind rechts neben dem jeweiligen Verlauf eingezeichnet.

Der Sauerstoffwert stammt, wie bereits erwähnt, aus der elektrochemischen Messung. Die HCN-Messung ist mit dem FTIR-Messgerät aufgenommen.  $\text{NH}_3$ , NO, Benzol, Benzonitril und Cyanonaphthalin wurden mit der SPI-Methode aufgenommen. Die Daten für Pyridin und Anilin wurden mit dem PTR-MS gemessen.

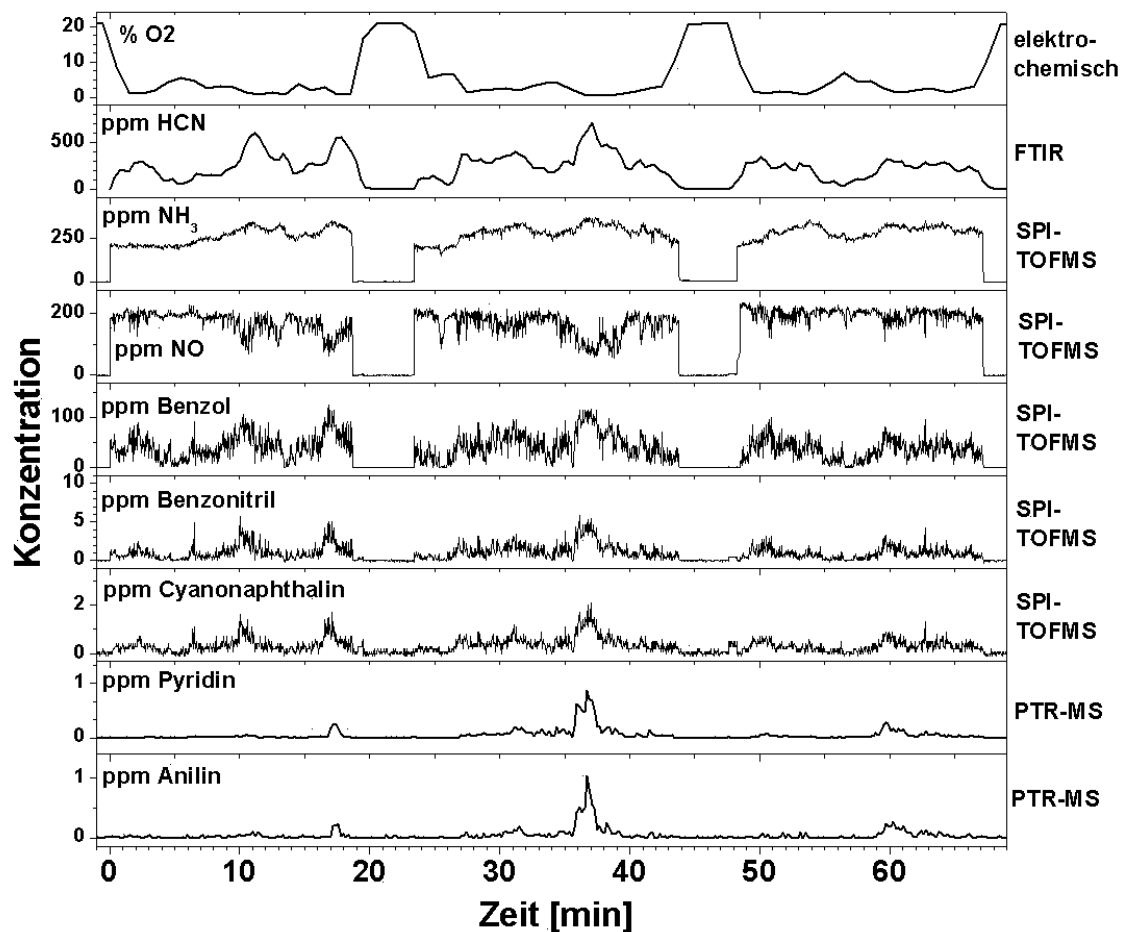


Abbildung 69: Hausmüllverbrennungsanlage II. Zeitverläufe von Stickstoffverbindungen sowie Sauerstoff und Benzol aufgenommen mit verschiedenen Messgeräten. Gezeigt sind drei Messperioden mit zwischenzeitlichem Wechsel des Partikelfilters. Sauerstoff elektrochemisch, HCN mit FTIR, NO bis Cyanonaphthalin mit SPI-TOFMS sowie Pyridin und Anilin mit PTR-MS.

Die Zeitverläufe der Verbindungen HCN, Benzol, Benzonitril und Cyanonaphthalin laufen synchron und gegenläufig zur Sauerstoffkonzentration. Pyridin und Anilin verlaufen ebenfalls parallel zu Benzol, aber größtenteils an der Nachweisgrenze. Deutlich werden Pyridin und Anilin während der zweiten Messung zwischen  $t = 36-38$  min mit Konzentrationen um 1 ppm nachgewiesen. Dieses Ereignis ist mit einem starken Anstieg von Benzol und HCN, einem moderaten Anstieg von  $\text{NH}_3$  und gleichzeitigem deutlichen Abfall der NO-Konzentration verbunden.

Insgesamt ähneln sich die Verläufe von HCN und  $\text{NH}_3$ , wobei die  $\text{NH}_3$ -Konzentration deutlich geringere Schwankungen zeigt. Eine Grundkonzentration scheint immer vorhanden zu sein, so dass sich Änderungen nur auf hohem Niveau auswirken und geringer ausfallen. Prinzipiell werden bei höheren Sauerstoffkonzentrationen geringere  $\text{NH}_3$ - und HCN-Werte beobachtet, wobei die Auswirkungen auf den HCN-Wert stärker ausgeprägt sind.

Die NO-Konzentration liegt auf einem Niveau von ca. 200 ppm und fällt nur bei stark unterstöchiometrischen Bedingungen (Sauerstoff nahe Null) ab. Ein besonders ausgeprägter Abfall wird in dem bereits erwähnten Zeitfenster von  $t = 36 - 38$  min beobachtet. Schwankungen des Sauerstoffgehalts auf höherem Niveau haben kaum Einfluss auf die NO-Konzentration. Das Maximum von ca. 200 ppm wird auch bei relativ hohen Sauerstoffwerten nicht signifikant überschritten.

Insgesamt wird der NO-Wert nur bei deutlichem Abfall der Sauerstoffkonzentration gegen Null und bei gleichzeitigem Anstieg von HCN,  $\text{NH}_3$  und Kohlenwasserstoffverbindungen beeinflusst. Während kleinerer Sauerstoffschwankungen bleibt der NO-Wert unverändert.

### 5.3.4.3 Messung während unterschiedlicher Anlagenbedingungen

Nach den Messungen während der Grundeinstellung der Anlage wurden Messungen während veränderter Verbrennungsbedingungen durchgeführt, um deren Einfluss auf die Messwerte zu untersuchen.

Die Einflussmöglichkeiten auf die Verbrennungsbedingungen sind an einer großtechnischen Anlage aber relativ gering. „Normale“ Betriebsbedingungen müssen während solcher Veränderungen natürlich gewährleistet bleiben. Störungen während des Betriebs können sowohl aus finanziellen Gründen als auch wegen gesetzlicher Vorgaben nicht bewusst hervorgerufen werden. Die gesetzlichen Vorschriften für die Schadstoffemissionen müssen eingehalten werden.

Aus diesen Gründen wird ersichtlich, dass Änderungen der Verbrennungsbedingungen nur im begrenzten Rahmen möglich sind. Einflussmöglichkeiten sind durch die Parameter Brennstoff, Luftmenge und Luftverteilung sowie Rostgeschwindigkeit gegeben. Die Haupteinflussgröße und die am einfachsten zu verändernde Größe ist dabei die Luftmenge und Luftverteilung im Feuerraum.

Während der Messungen wurden folgende Anlagenbedingungen untersucht:

1. Grundzustand
2. Hauptsekundärluftzugabe hinten
3. Hauptsekundärluftzugabe vorne
4. Rezirkulationsluftzugabe reduziert
5. Kühlluftzugabe reduziert
6. Gesamtluftzugabe reduziert
7. Hauptprimärluftzugabe weiter vorne
8. Hauptprimärluftzugabe weiter hinten
9. niedrigere Gesamtleistung

## 10. Erhöhung des Stickstoffanteils im Hausmüll durch Zugabe von Spanplatten

Für jede Einstellung standen etwa 4 Stunden Messzeit zur Verfügung.

Wie aus Kapitel 5.3.4.2 ersichtlich, waren die Schwankungsbereiche der Messergebnisse im Grundzustand sehr groß. Als Beispiel wird hier der Sauerstoffwert mit einer Schwankungsbreite von 0 – 5,5 % bzw. 0,5 bis 3,4 % im 80 %-Intervall erwähnt. Diese sehr großen Schwankungen führten dazu, dass die Mittelwerte der Messwerte während der veränderten Anlagenzustände im Bereich der Schwankungsbreite des Grundzustands lagen. Eine eindeutige Aussage ist deshalb für den Einfluss der Anlagenbedingungen nicht möglich.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn nicht die absoluten Messwerte miteinander verglichen werden, sondern die Anteile der einzelnen Stickstoffverbindungen NO, NH<sub>3</sub> und HCN am Gesamtgehalt an Stickstoffverbindungen.

Hierbei zeigte sich, dass die Schwankungsbreite des NO-Anteils relativ gering ist im Vergleich mit den Schwankungen der NO-Konzentration. Die Abweichung der Anteile am Gesamtstickstoff von der Verteilung im Grundzustand für die einzelnen Einstellungen ist in Abbildung 70 dargestellt.

Aufgeführt sind die Abweichungen für die Anteile von NO, NH<sub>3</sub> und NO sowie die Abweichung der Sauerstoffkonzentration. Der grau hinterlegte Bereich gibt die Schwankungen im Grundzustand (80 %-Intervall der Messwerte) an.

Zu erkennen ist, dass die Unterschiede zum Grundzustand bei den Einstellungen 2,3,4 und 9 für alle Verbindungen innerhalb der Schwankungsbreite des Grundzustandes liegen. Für die Einstellungen mit reduzierter Kühl- bzw. Gesamtluft wird eine verminderte Sauerstoffkonzentration gemessen, die am Rande der Schwankungsbreite des Grundzustandes liegt. Der NO-Anteil am Gesamtstickstoff ist bei diesen Einstellungen aber deutlich reduziert. Die Reduzierung des NO-Anteils führt dabei hauptsächlich zu einem Anstieg des HCN-Anteils. Für die Einstellungen mit veränderter Primärluftverteilung 7 und 8 ergeben sich leicht reduzierte NO-Anteile knapp außerhalb des Schwankungsbereichs des Grundzustandes. Bei Zustand 7 (Primärluft weiter vorne)



ergibt sich ein relativ hoher  $\text{NH}_3$ -Anteil, der aber noch innerhalb der Schwankungsbreite des Grundzustandes liegt.

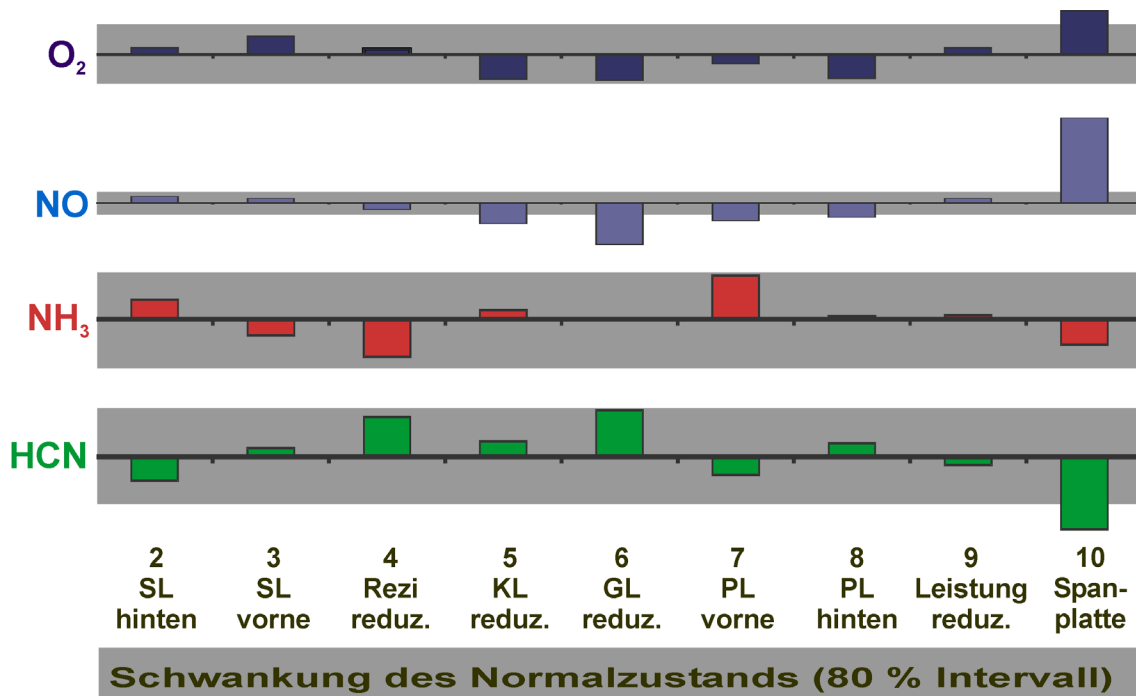


Abbildung 70: Hausmüllverbrennungsanlage II. Auswirkung der verschiedenen Anlageneinstellungen auf die Messwerte. Dargestellt sind die Abweichungen vom Grundzustand der Anteile von  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  an den Gesamtstickstoffverbindungen sowie die Abweichung der Sauerstoffkonzentration vom Grundzustand.

Einen deutlichen Unterschied zum Grundzustand zeigt Zustand 10 mit Zugabe von Spanplatten zum Brennstoff. Deutlich wird ein höherer Sauerstoffgehalt und eine Erhöhung des  $\text{NO}$ -Anteils am Gesamtanteil der Stickstoffverbindungen. Die Erhöhung des  $\text{NO}$ -Anteils geht mit einer deutlichen Reduzierung des  $\text{HCN}$ -Anteils her.

Insgesamt können deutliche Änderungen zum Grundzustand nur bei den Anlageneinstellungen mit reduzierter Luftzufuhr (5 Kühlluft reduziert, 6 Gesamtluft reduziert) sowie der Einstellung 10 (Spanplatte) gemessen werden. Die Änderungen für den Zustand 10 sind dabei auf den erhöhten Sauerstoffgehalt bei der Mitverbrennung von Spanplatten zurückzuführen.

Die  $\text{NO}_x$ -Werte am „Messpunkt  $\text{NO}_x$ “ zeigten ebenfalls große Schwankungen für den Grundzustand. Auswirkungen dieser relativ geringen Änderungen der Anlageneinstellungen konnten nicht nachgewiesen werden. Eine Relation zwischen den Messwerten der  $\text{NO}_x$ -Vorläufer in der Flammenzone und den  $\text{NO}_x$ -Werten im oberen Teil des Feuerraums konnte nicht gefunden werden.

### 5.3.5 Diskussion der Messergebnisse

Die Messungen in der Flammenzone der Hausmüllverbrennungsanlage II können wie folgt diskutiert werden.

Die Messstellen an Stützen 1 und 2 lagen direkt in der  $\text{NO}_x$ -Bildungszone und zeigen im Rahmen der Schwankungsbreite keine Unterschiede. Messstützen 3 lag im Bereich des Koksabbrands der Anlage bei deutlich erhöhter Sauerstoffkonzentration. Die Probenahme fand in ausreichendem Abstand zur Brennraumwand statt.

Die Zusammensetzung der Stickstoffträger ist nahezu ausschließlich durch die Verbindungen  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  bestimmt. Der Anteil aller anderen Stickstoffverbindungen beträgt weniger als 0,5 % und wird von aromatischen Cyaniden bestimmt.

Der Hauptstickstoffträger ist dabei  $\text{HCN}$  mit 43,2 % als Mittelwert im Grundzustand.  $\text{NH}_3$  trägt mit 35,3 % gefolgt von 21,0 %  $\text{NO}$  zu den Stickstoffverbindungen bei. Die Schwankung des  $\text{NO}$ -Anteils ist dabei mit  $\pm 2,0$  % relativ gering. Der Anteil der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HCN}$ -Anteile ist stärkeren Schwankungen ( $\pm 6,5$  % für  $\text{NH}_3$  und  $\pm 7,4$  % für  $\text{HCN}$ ) unterworfen.

Die gemessenen Zeitverläufe zeigen einen simultanen Verlauf aller Kohlenwasserstoffverbindungen sowie  $\text{HCN}$ , Benzonitril, Cyanonaphthalin und auch Kohlenmonoxid. Die Verläufe sind dabei antikorreliert mit der Sauerstoffkonzentration. Die  $\text{NO}$ -Konzentration verläuft relativ konstant und zeigt nur Einbrüche bei Sauerstoffwerten nahe Null bei gleichzeitigem starken Anstieg der  $\text{HCN}$ -Konzentration. Die  $\text{NH}_3$ -Konzentration folgt prinzipiell der  $\text{HCN}$ -Konzentration, zeigt aber geringere Schwankungsbreiten.

Dieses Verhalten spricht dafür, dass die NO-Bildung über HCN und NH<sub>3</sub> am Messpunkt bereits weitgehend abgeschlossen war und die Reduktion des NO-Wertes hauptsächlich durch den NO-Recycleprozess induziert war. Diese These wird erhärtet durch den Umstand, dass die NO-Konzentration nur bei starkem Anstieg der Kohlenwasserstoffe, und damit CH-Radikale, deutlich reduziert und gleichzeitig hauptsächlich HCN nachgewiesen wurde. HCN ist das Hauptprodukt des NO-Recycle-Prozesses.

Die relativ geringen NH<sub>3</sub>- und HCN-Werte von ca. 300 ppm unterstützen die These der bereits erfolgten NO-Bildung am Messpunkt. In der ersten NO-Bildungsphase würden vor allem höhere NH<sub>3</sub> erwartet werden, da NH<sub>3</sub> das hauptsächlich aus dem Brennstoff freigesetzte Primärprodukt darstellt.

Der simultane Zeitverlauf der Cyanoaromaten mit HCN und Benzol lässt auf eine Bildung der Verbindungen bei hohen HCN-Konzentrationen und gleichzeitiger Anwesenheit von Benzol schließen. Eine direkte Freisetzung der Verbindungen aus dem Brennstoff scheint unwahrscheinlich.

Bei den Messungen unter veränderten Anlagenbedingungen konnte bei reduzierter Luftzugabe ein niedrigerer NO-Anteil und vor allem ein erhöhter HCN-Anteil beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass durch die Erhöhung der Kohlenwasserstoffspezies der NO-Recycle-Prozess von NO zu HCN begünstigt wird. Der gegenteilige Effekt wurde für die Anlageneinstellung bei Addition von Spanplatten zum Brennstoff und gleichzeitig erhöhter Sauerstoffkonzentration festgestellt.

Hier wird bei erhöhtem Sauerstoff die Reaktion zu NO begünstigt und gleichzeitig ein NO-Recycle unterdrückt. Der deutliche Unterschied zum Grundzustand ist hauptsächlich auf die betriebsbedingte höhere Sauerstoffkonzentration während dieser Einstellung zurückzuführen. Ein Einfluss durch die Zugabe der Spanplatten kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die anderen relativ geringen Änderungen der Anlagenbedingungen zeigen keine signifikanten Einflüsse auf die Messergebnisse. Dies ist vor allem durch die hohen Schwankungen im Grundzustand bedingt. Die starken Schwankungen kommen in erster Linie durch die permanenten Änderungen der Brennstoffzusammensetzung zustande.

Ein absolut konstanter Betrieb ist bei einem inhomogenen Brennstoff wie Hausmüll jedoch nicht möglich. Ein weiterer Einflussfaktor für die auftretenden Schwankungen ist die Punktprobenahme im Brennraum. Durch diese Punktprobenahme wird immer nur ein sehr kleiner Bereich im Brennraum vermessen.

Kleine lokale Schwankungen können daher bereits deutliche Unterschiede der Messergebnisse bewirken. Solche lokalen Schwankungen werden auch durch die permanenten lokalen Schwankungen der Luftzuführung im turbulenten Brennraum ausgelöst. Der Unterwind wird durch die unterschiedliche Brennbettlage, Brennbethöhe und lokale Dichteschwankungen des Mülls permanent verändert.

Diese permanenten und sehr schnellen Veränderungen durch den Einfluss des Brennstoffs haben einen größeren Einfluss auf die Verbrennungsbedingungen als eine relativ geringe Einstellungsänderung, wie z. B. die Veränderung der Sekundärluftverteilung.

Nur eine deutliche Veränderung der Anlagenbedingungen durch signifikante Reduktion bzw. Erhöhung des Primärluftzugabe führt zu signifikanten Änderungen der Messergebnisse.

Neben den sehr schnellen Änderungen der Brennstoffbedingungen auf dem Rost treten auch Schwankungen der Müllzusammensetzung an unterschiedlichen Wochentagen auf. So können z.B. durch die täglich wechselnde Müllanlieferung aus unterschiedlichen Sammlungsgebieten deutlich unterschiedliche Stickstoffkonzentrationen im Müll auftreten. Eine Müllsammlung in Neubaugebieten mit vielen Jungfamilien kann zu einem deutlich höheren Stickstoffanteil aufgrund des hohen Windelanteil im Müll führen. Diese Schwankungen in der täglichen Müllzusammensetzung führen zu unterschiedlichen Messergebnissen an verschiedenen Tagen, welche den Einfluss der veränderten Anlagenbedingungen übertreffen können.

Stichpunktartig können folgende Ergebnisse über die Messungen an der Hausmüllverbrennungsanlage II zusammengefasst werden:

- Die gewählte Probenahme mit spezieller Hochtemperaturlanze konnte bei extremen Bedingungen am Messort erfolgreich eingesetzt werden.

- 
- Die Position der Messsonde war in der Bildungs- bzw. Reduktionszone der Stickoxide und in ausreichendem Abstand zur Feuerraumwand.
  - Die Stickstoffspezies wurden nahezu ausschließlich von NO, NH<sub>3</sub> und HCN gestellt. Die Summe aller aromatischen Stickstoffträger war kleiner 0,3 % der gesamten Stickstoffverbindungen.
  - Die NO-Konzentration war relativ konstant und wurde nur bei Sauerstoffwerten nahe Null deutlich reduziert und zwar bei gleichzeitigem Anstieg der Kohlenwasserstoffspezies und HCN. Der Anstieg der NH<sub>3</sub>-Konzentration fiel in diesen Phasen schwächer aus. Dies spricht für einen deutlichen Beitrag des NO-Recycl-Prozesses.
  - Während der Messungen im Grundzustand traten große Schwankungen vor allem der Kohlenwasserstoffe und HCN sowie CO auf. Die Zeitverläufe dieser Verbindungen verliefen simultan.
  - Im Rahmen der limitierten Möglichkeiten bezüglich der Messdauer für die einzelnen Betriebszustände der Anlage lagen die Messwerte mit kleineren Modifikationen bezüglich des Normalbetriebs (z. B. Veränderung der Sekundärluftlage) innerhalb der Schwankungsbreite des Normalbetriebs.
  - Änderungen der Anlageneinstellungen zeigten nur bei den Einstellungen mit deutlich reduzierter Sauerstoffzufuhr bzw. deutlich erhöhter Sauerstoffzufuhr signifikante Einflüsse auf die Messergebnisse, so dass die Konzentrationen außerhalb der Schwankungen des Normalbetriebs lagen.
  - Bei reduzierter Sauerstoffzuführung wurde das Verhältnis der Stickstoffverbindungen zu Lasten des NO und vor allem zu HCN verschoben. Der gegenteilige Effekt zeigte sich bei erhöhter Sauerstoffzufuhr.
  - Insgesamt konnten die in der Literatur vorgeschlagenen Bildungsmechanismen für NO<sub>x</sub> in der industriellen Großanlage bestätigt werden.

## 5.4 Vergleich der verschiedenen Anlagen und Messpunkte

Die Messergebnisse der Untersuchungen an den drei Verbrennungsanlagen zeigen, dass die Probenahme in verschiedenen Bereichen der  $\text{NO}_x$ -Bildungszone stattfand. Dies wird im folgenden zusammenfassend dargestellt.

Für den Vergleich der verschiedenen Anlagen bieten sich die SPI-TOFMS-Messungen an, da diese Messmethode bei allen Untersuchungen zur Verfügung stand und eine umfassende Quantifizierung der Messdaten zulässt. Eine direkte HCN-Messung stand nur bei den Messungen an der Hausmüllverbrennungsanlage II zur Verfügung.

Die Messpunkte bei den verschiedenen Anlagen können in der  $\text{NO}_x$ -Bildungszone von der Phase der Freisetzung aus dem Brennstoff bis zur abgeschlossenen NO-Bildung nachfolgend gestaffelt werden:

### A: Chargenrost während Vergasungsphase

- Freisetzung der Stickstoffverbindungen
- hauptsächlich NO-Bildung
- NO-Recycling

### B: Hausmüllverbrennungsanlage II

- NO-Bildung
- hauptsächlich NO-Recycling

### C: Hausmüllverbrennungsanlage I und Chargenrost während Koksabbrand

- NO-Bildung und NO-Recycling abgeschlossen

Dies kann insbesondere durch die NO- und  $\text{NH}_3$ -Messwerte belegt werden und ist in Tabelle 17 dargestellt. Gezeigt ist das Verhältnis der Konzentration von NO und  $\text{NH}_3$  als prozentualer Anteil an der Summe der beiden Messgrößen in den verschiedenen Bildungsphasen.

Tabelle 17: Vergleich der verschiedenen Anlagenmesspunkte: Anteile von NO und NH<sub>3</sub> an der Gesamtsumme von NO und NH<sub>3</sub> bei den verschiedenen Messpunkten

Phase	Anteil NO	Anteil NH <sub>3</sub>
A	<b>0 % während Grossteil der Messung, kurzzeitiger Anstieg auf max. 40 %</b>	<b>100 % während Grossteil der Messung, kurzzeitiger Abfall auf min. 60 %</b>
B	29 – 45 %	55 – 71 %
C	100 %	0 %

Während der Phase A, die bei den Chargenrostmessungen während der Vergasungsbedingungen vorlag, wurde nur NH<sub>3</sub> und kein NO nachgewiesen. Dies ist die Phase der Freisetzung der Stickstoffverbindungen aus dem Brennstoff. NH<sub>3</sub> gilt dabei als Hauptprodukt der Primärfreisetzung aus dem Hausmüll [72].

Nur während kurzzeitiger Ereignisse wurde NO durch Oxidation von NH<sub>3</sub> gebildet. Der NO-Anstieg ging dabei mit einem deutlichen Abfall der NH<sub>3</sub>-Konzentration einher. Zum Zeitpunkt der Messungen stand kein Gerät zur Messung der HCN-Konzentration zur Verfügung. Die sehr hohe NH<sub>3</sub>-Konzentration von bis zu 4000 ppm im Vergleich zu einer maximalen NO-Konzentration von ca. 400 ppm während der kurzzeitigen oxidativen Phasen lässt auch auf NH<sub>3</sub> als direktes Primärprodukt schließen.

Bei den Messungen an der Hausmüllverbrennungsanlage II lagen die als Phase B bezeichneten Verbrennungsbedingungen vor. Der NO-Anteil lag bei 29 – 45 %. Die NO-Konzentration war dabei relativ konstant und wurde nur bei Sauerstoffkonzentrationen nahe Null reduziert.

Die NO-Konzentration wurde aber bei diesen Ereignissen nicht vollständig reduziert, sondern eine gewisse Mindestkonzentration wurde nicht unterschritten. Der gleichzeitige starke Anstieg der HCN-Konzentration bei diesen Ereignissen lässt auf einen deutlichen Einfluss des NO-Recycl-Prozesses schließen.

Ein weiterer Hinweis auf eine großteils abgeschlossene NO-Bildung aus den Primärprodukten ist die relativ geringe NH<sub>3</sub>-Konzentration von 279 ppm im Mittelwert. Die primär freigesetzte NH<sub>3</sub>-Konzentration dürfte angesichts der typischen Konversionsraten von primär freigesetzten Stickstoffverbindungen zu NO<sub>x</sub> von kleiner

10 % deutlich höher liegen [76]. Dies wird auch durch den geringen Anstieg der  $\text{NH}_3$ -Konzentration während der Phasen reduzierter NO-Werte belegt.

Phase C wurde zum einen während des Koksabbrands bei den Chargenrostmessungen und zum anderen bei den Messungen an der Hausmüllverbrennungsanlage I erreicht. Diese Messungen zeichnen sich durch den ausschließlichen Nachweis von NO als Stickstoffkomponente aus.  $\text{NH}_3$  konnte nicht nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte auch kein Abfallen der NO-Konzentration bei kurzzeitigem Anstieg von Kohlenwasserstoffverbindungen gemessen werden.

Dies ist durch die relativ geringen Konzentrationen an Kohlenwasserstoffverbindungen auch während dieser Phasen erklärbar. Die nachgewiesenen Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe reichen nicht aus, um eine Reduzierung der NO-Konzentration zu bewirken.

Der Vergleich der relativen Reaktionszeit von der Freisetzung der primären Stickstoffverbindungen aus dem Brennstoff bis zur abgeschlossenen Stickoxidbildung am Ort der Probenahme für die verschiedenen Messungen (Phasen) ist noch einmal in Abbildung 71 dargestellt.

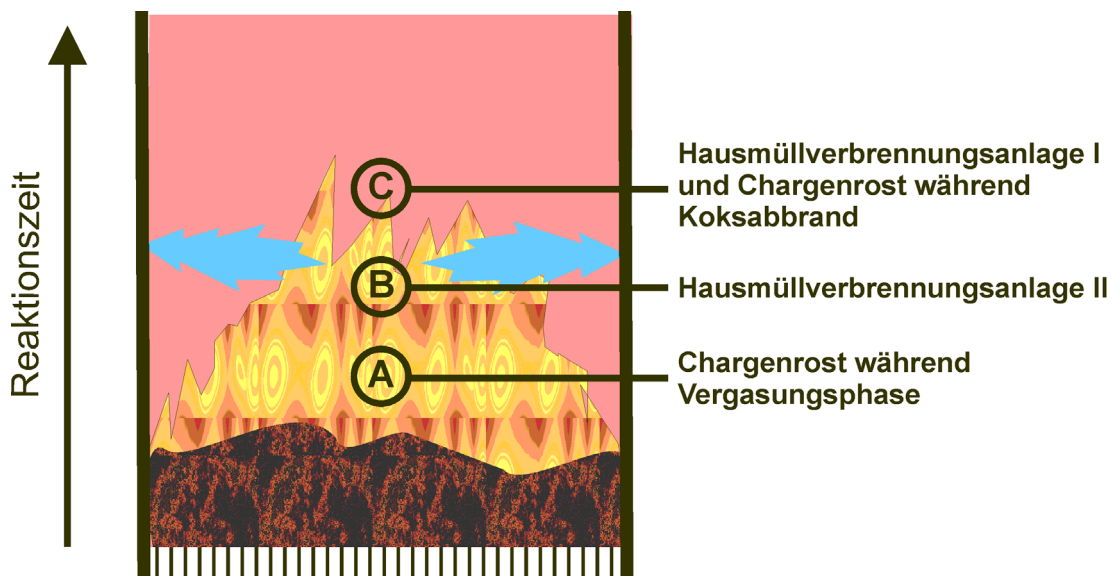


Abbildung 71: Vergleich der relativen Reaktionszeit von der Freisetzung der primären Stickstoffverbindungen aus dem Brennstoff bis zur abgeschlossenen Stickoxidbildung am Ort der Probenahme für die verschiedenen Messungen



---

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Messungen an den verschiedenen Anlagen bzw. Reaktoren und Versuchsaufbauten den gesamten Prozess der NO-Entstehung von Primärfreisetzung der N-haltigen Verbindungen aus dem Brennstoff über NO-Bildung und NO-Recycle bis zu resultierenden NO-Konzentrationen umfassen. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass in keiner dieser Phasen ein bedeutender Anteil von anderen Stickstoffverbindungen als NO, NH<sub>3</sub> und HCN zum NO-Bildungsprozess beitragen.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Abfallverbrennung trägt in zunehmendem Maße einen wichtigen Anteil zur Reduzierung und Inertisierung der Deponiemenge von anfallendem Haus- und Gewerbemüll bei.

Bei der Verbrennung des inhomogenen Abfallgemisches entstehen aber auch eine Reihe von Schadstoffen, die in die Umwelt eingetragen werden. Aus diesem Grund sind moderne Müllverbrennungsanlagen mit einer aufwendigen Rauchgasreinigung ausgestattet. Die Rauchgasreinigung zielt darauf die im Brennraum entstandenen Schadstoffe nachträglich zu zerstören oder zu filtern. Eine alternative Möglichkeit die Schadstoffkonzentrationen zu verringern besteht darin, den Verbrennungsprozess so zu steuern, dass die Schadstoffe nur in geringen Mengen entstehen. Hierzu ist ein umfassendes Wissen über die Schadstoffbildung notwendig.

Für die Gruppe der Stickoxide ist die Bildung bei der Müllverbrennung noch unzureichend erforscht. Der Bildungsprozess der Stickoxide findet dabei bereits in der Flamme direkt über dem Brennbett der Verbrennungsanlagen statt. Untersuchungen zum Bildungsprozess müssen daher in diesem Bereich erfolgen.

Um Informationen über die Stickoxidbildung zu erhalten, muss zunächst eine entsprechende Messtechnik zur Verfügung stehen, die unter den extremen Bedingungen verlässliche Daten liefert.

Aufgrund dessen wurden eine Reihe von verschiedenen Messtechniken für den on-line Nachweis von Verbindungen, die zum Bildungsprozess beitragen, ausgewählt und zum Teil entwickelt. Die wichtigsten Messtechniken beruhen dabei auf der Massenspektrometrie in Kombination mit verschiedenen Ionisationsverfahren. Für eine umfassende Untersuchung der Zusammensetzung des Rauchgases wurden zur Ionisation die Techniken der Elektronenstoß-Ionisation (EI), der Einphotonen-Ionisation (SPI), der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) und der Protonentransfer-Ionisation (PTR) eingesetzt. Weiterhin wurde ein kommerziell erhältliches Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) bei den Messungen eingesetzt.

Um geeignete Laserwellenlängen für den REMPI on-line-Nachweis von Stickstoffverbindungen im Verbrennungsgas zu erhalten, wurden im Vorfeld spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu musste zunächst ein neues Lasersystem in den spektroskopischen Aufbau integriert werden.

Weiterhin mussten sowohl Versuchsaufbauten optimiert als auch eine komplexe computergestützte Lasersteuerung und Datenaufnahme programmiert werden. Mit dem erstmalig eingesetzten Spektroskopiesystem wurden REMPI-Spektren von zahlreichen Stickstoffverbindungen aufgenommen. Neben anorganischen Verbindungen, wie NO und NH<sub>3</sub>, wurden aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen mit substituiertem Stickstoff untersucht. Es wurden Amine, Stickstoffaromaten sowie aromatische Verbindungen mit stickstoffhaltigen Substituenten am Ring untersucht.

Aus den aufgenommenen Spektren wurden relative Nachweisempfindlichkeiten, bezogen auf den für die on-line Messungen verwendeten Laser, berechnet, so dass geeignete Wellenlängen für die Messungen an den Verbrennungsanlagen ermittelt werden konnten.

Mit den beschriebenen Messgeräten wurden drei Messkampagnen an verschiedenen Verbrennungsanlagen durchgeführt.

Erste Messungen fanden an einer Versuchsanlage statt. An der Anlage konnten verschiedene Brennstoffe mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt chargenweise verbrannt werden. Bei den Messungen konnte eine Vielzahl von Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden. Als bedeutenster Stickstoffträger neben NO wurde dabei NH<sub>3</sub> gefunden. Weiterhin konnten zahlreiche aromatische Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden. Der Gesamtanteil dieser aromatischen Verbindungen an der Summe der Stickstoffverbindungen war dabei allerdings vernachlässigbar klein.

Weiterhin konnten die Theorien zur Stickstoffbildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff weitgehend bestätigt werden. Das postulierte antikorrelierende Verhalten von NO und NH<sub>3</sub>, sowie ein paralleler Zeitverlauf von NH<sub>3</sub> mit den Kohlenwasserstoffverbindungen konnte on-line mit sehr hoher Zeitauflösung nachgewiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Bindung des Stickstoffs im Brennstoff einen Einfluss auf die Gaszusammensetzung hat. So zeigte z.B. der proteinreiche (Aminosäuren) Brennstoff Holz mit Tiermehl eine besonders hohe Konzentration an  $\text{NH}_3$ .

Die  $\text{NO}_x$ -Werte nahmen mit steigendem Stickstoffgehalt der Brennstoffe zu, aber nicht im Ausmaß des Stickstoffgehalts. Das heißt, der Konversionskoeffizient für die Umwandlung von Brennstoff-N zu NO nimmt mit steigendem N-Gehalt deutlich ab.

Die zweite Messkampagne fand an einer großindustriellen Hausmüllverbrennungsanlage statt. Die Probenahme fand dabei anlagenbedingt in einer Höhe von ca. 5 m über dem Rost in Höhe der Flammenspitzen statt. Die Messwerte zeigen, dass der Probenahmepunkt in einer Höhe lag, in der die NO-Bildung bereits abgeschlossen war. Es konnte nur NO nachgewiesen werden. Vorläuferverbindungen wurden nicht gefunden. Die Messwerte bestätigten damit die These, dass die NO-Bildung direkt in der Flamme der Verbrennungsanlage stattfindet und in relativ geringer Höhe über dem Rost abgeschlossen ist. Die Messungen wurden auch für die Weiterentwicklung geeigneter Probenahmelanzen genutzt.

Aufgrund der Ergebnisse an dieser Großanlage wurde für die anschließende Messkampagne eine Anlage mit tiefer liegenden Messstutzen gesucht. Die ausgewählte Großanlage stellte Messstutzen in einer Höhe von ca. 1 m über dem Brennbett zur Verfügung. Die Messungen konnten dort direkt in der Pyrolysezone stattfinden. Es standen drei Messstutzen in gleicher Höhe, aber in unterschiedlichen Abstand zur Müllaufgabe zur Verfügung. Es wurden Messungen an allen drei Messstutzen durchgeführt.

Die Probenahme fand dabei unter extremen Bedingungen statt. Am Messpunkt herrschte eine Temperatur von ca. 1250 °C und eine sehr hohe Partikelkonzentration. Die für die Messungen neu entwickelte pressluftgekühlte Probenahmelanze konnte unter diesen Umständen drei Wochen ohne Beschädigung eingesetzt werden.

Zunächst wurden Messungen während des Grundzustands (Normalbetrieb) der Anlage an allen drei Messstutzen durchgeführt.

Die Messergebnisse zeigen, dass die Gaszusammensetzung an den ersten beiden Messstutzen nahezu identisch war, während am dritten Messstutzen nahezu ausschließlich NO als Stickstoffkomponente gemessen werden konnte. Weitere Messungen wurden daher am ersten Messstutzen durchgeführt.

Die nachgewiesenen Stickstoffspezies bestanden nahezu ausschließlich aus NO, NH<sub>3</sub> und HCN. Die Summe aller aromatischen Stickstoffverbindungen am Gesamtanteil der Stickstoffverbindungen war sehr gering und betrug maximal 0,3 %.

Die Verläufe konnten ebenfalls die in der Literatur vorgestellten Bildungstheorien unterstützen. Es konnte ein deutlicher Einfluss des NO-Recycling-Prozesses durch NH<sub>3</sub> und Kohlenwasserstoffe am Messpunkt festgestellt werden.

Das Zeitverhalten der Stickstoffverbindungen und der Kohlenwasserstoffverbindungen war am Messpunkt starken Schwankungen unterworfen. Insbesondere die Konzentration der Kohlenwasserstoffe, HCN und CO schwankte dabei sehr stark.

Zusätzlich zu den Messungen im Grundzustand wurde der Einfluss von geänderten Anlagenbedingungen auf die Gaszusammensetzung untersucht.

Durch die starken Schwankungen im Grundzustand konnten nur deutliche Veränderungen der Anlageneinstellungen, z. B. die Reduzierung der Primärluftmenge, eindeutige Änderungen in der Gaszusammensetzung bewirken. Bei reduzierter Sauerstoffzufuhr wurde dabei das Verhältnis der Stickstoffverbindungen zu den Vorläuferverbindungen NH<sub>3</sub> und HCN und zu Lasten des NO verschoben. Ein gegenläufiger Effekt trat bei erhöhter Sauerstoffzufuhr auf. Diese Ergebnisse stützen die in der Literatur vorgeschlagenen Bildungsmechanismen.

Durch den Vergleich der verschiedenen Messkampagnen miteinander konnten Messungen in verschiedenen Bereichen der NO<sub>x</sub>-Bildungsphase an realen Anlagen dargestellt werden. Es wurden Messungen im Bereich der Freisetzung der Stickstoffverbindungen aus dem Brennstoff, in der Zone der NO-Bildung und in der Zone des NO-Abbaus durch den NO-Recycling-Prozess durchgeführt. Es konnten dadurch die vorgeschlagenen Bildungs- und Abbauprozesse an realen Anlagen

---

verifiziert werden. Erstmals konnte gezeigt werden, dass nahezu ausschließlich die Stickstoffverbindungen NO, NH<sub>3</sub> und HCN in den Bildungsprozess involviert sind.

Als Ausblick ist der Einsatz der Messtechnik für weitere Messungen denkbar. Es wären z.B. Langzeitmessungen an mehreren Messpunkten möglich, um Aufschluss über die Gaszusammensetzung im gesamten Brennraum zu erhalten.

Dabei könnten verschiedene Anlagenzustände über einen langen Zeitraum untersucht werden. So wäre eventuell auch ein Einfluss von moderaten Änderungen der Anlageneinstellungen messbar. Dies könnte zu einem tieferen Verständnis der NO<sub>x</sub>-Bildung beitragen und zu einer primären Reduktion führen.

Langfristig ist die Messtechnik auch an Versuchsreaktoren zur Regelung des Verbrennungsvorgangs denkbar.

Die Messtechnik kann auch für andere Einsatzgebiete verwendet werden. Ein Projekt für den umfassenden und schnellen on-line-Nachweis von Schadstoffen im Zigarettenrauch ist bereits am Institut für Ökologische Chemie in Bearbeitung.





---

## Literatur

1. H. Schnurer, Entwicklung des Abfallrechts in Deutschland zur nachhaltigen Kreislaufwirtschaft. 2002, Bundesumweltministerium. 1-29.
2. C. Brereton, Municipal solid waste - incineration, air pollution control and ash management. *Resources, Conservation and Recycling*, 1996. **16**: 227-264.
3. S. Sillman, The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, 1999. **33**: 1821-1845.
4. A. Rabl und N. Eyre, An estimate of regional and global O<sub>3</sub> damage from precursor NO<sub>x</sub> and VOC emissions. *Environment International*, 1998. **24**(8): 835-850.
5. A. Strand und O. Hof, The impact of man-made and natural NO<sub>x</sub> emissions on upper tropospheric ozone: A two-dimensional model study. *Atmospheric Environment*, 1995. **30**(8): 1291-1303.
6. D.S. Lee, I. Köhler, E. Grobler, F. Rohrer, R. Sausen, L. Gallardo-Klenner, J.G.J. Olivier, F.J. Dentener und A.F. Bouwman, Estimations of global NO<sub>x</sub> emissions and their uncertainties. *Atmospheric Environment*, 1997. **31**(12): 1735-1749.
7. A. Nordin, L. Eriksson und M. Öhman, NO reduction in a fluidized bed combustor with primary measures and selective non-catalytic reduction. *Fuel*, 1995. **74**(1): 128-135.
8. R.P. van der Lans, P. Glarborg und K. Dam-Johansen, Influence of process parameters on nitrogen oxide formation in pulverized coal burners. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1997. **23**: 349-377.
9. R.D. Pickens, Add-on control techniques for nitrogen oxide emissions during municipal waste combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 1996. **47**: 195-204.
10. Bundesgesetzblatt, Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe. 2545-2553.

11. E. Hums, M. Joisten, R. Müller, R. Sigling und H. Spielmann, Innovative lines of SCR catalysis: NO<sub>x</sub> reduction for stationary diesel exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities. *Catalysis Today*, 1996. **27**: 29-34.
12. G. Mittelbach. NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung durch den Einsatz des SNCR-Verfahrens. in NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung von Rauchgasen. 1988: Haus der Technik.
13. S. Zandaryaa, R. Gavasi, F. Lombardi und A. Fiore, Nitrogen oxids from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction. *Chemosphere*, 2001. **42**: 491-497.
14. B. Schärer und N. Haug. Kosten der NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung bei Kraftwerken. in NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung von Rauchgasen. 1988: Haus der Technik.
15. H. Vogg, A. Merz, H. Hunsinger und R. Walter, Primäre NO<sub>x</sub>-Minderung - Der Schlüssel für kostengünstige Abfallverbrennung. *Chemie Ingenieur Technik*, 1996. **68**: 147-150.
16. B. Stoffel und H. Rüegg, Primäre NO<sub>x</sub> Minderung bei Hausmüll Rostfeuerungsanlagen durch optimierung der Verbrennungsführung. 1999, VDI. 337-342.
17. L. Bebar, V. Kermes, P. Stehlik, J. Canek und J. Oral, Low NO<sub>x</sub> burnes-prediction of emissions concentration based on design, measurements and modelling. *Waste Management*, 2002. **22**: 443-451.
18. A. Weissinger, I. Obernberger, G. Längle und A. Steurer. NO<sub>x</sub>- reduction by primary measures for grate furnaces in combination with in-situ measurements in the hot primary combustion zone and chemical kinetic simulations. in 10<sup>th</sup> European Bioenergy Conference. 1998. Würzburg.
19. U. Boesl, R. Weinkauf, C. Weickhard und E.W. Schlag, Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994. **131**: 87-124.

- 
20. J.C. Miller und R.N. Compton, Vacuum ultraviolet spectroscopy of molecules using third-harmonic generation in rare gases. *Journal of Chemical Physics*, 1982. **76(8)**: 3967-3973.
  21. J.B. Pallix, U. Schühle, C.H. Becker und D.L. Huestis, Advantages of Single-Photon Ionisation over Multiphoton Ionisation for Mass Spectrometric Surface Analysis of Bulk Organic Polymers. *Analytical Chemistry*, 1989. **61**: 805-811.
  22. D.J. Butcher, Vacuum ultraviolet radiation for single-photoionization mass spectrometry: a review. *Microchemical Journal*, 1999. **62**: 354-362.
  23. U. Boesl, H.J. Neusser und E.W. Schlag, Two-Photon Ionization of Polyatomic Molecules in a Mass Spectrometer. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1978. **33 a**: 1546-1548.
  24. R. Zimmermann, D. Lenoir, K.-W. Schramm, A. Kettrup und U. Boesl, Resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI)-mass spectrometry for analysis of chlorinated compounds: The first REMPI-spectrum of a chlorinated dibenzofuran (PCDF). *Organohalogen Compounds*, 1994. **19**: 155-160.
  25. R. Zimmermann, C. Lermer, D. Lenoir und U. Boesl. Isomer selective ionization of chlorinated PAH's: Detection of impurities in technical 9-monochloranathracene. in 7th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy. 1994. Bernkatel-Kues: American Institute of Physics, AIP-Press, New York.
  26. R. Zimmermann, H.J. Heger, C. Yerezian, H. Nagel und U. Boesl, Application of Laser Ionization Mass Spectrometry for On-line Monitoring of Volatiles in the Headspace of Food Products: Roasting and Brewing of Coffee. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1996. **10**: 1975-1979.
  27. R. Zimmermann, E.R. Rohwer, H.J. Heger, E.W. Schlag, A. Kettrup, G. Gilch, D. Lenoir und U. Boesl. Resonance Ionization Laser Mass Spectrometry: New Possibilities for On-Line Analysis of Waste Incinerator Emissions. in 8th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy. 1996. Penn State University, USA: American Institute of Physics.

28. S. Weeks, A.P. D'Silva und R.L.M. Dobson, Multidimensional, Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry for Characterizing Environmental and Biological Samples for Polycyclic Aromatic Compounds, in *Lasers and Mass Spectrometry*, D.M. Lubman, Editor. 1990: New York.
29. B. Munson, *Chemical Ionization Mass Spectrometry: Ten Years Later*. *Analytical Chemistry*, 1977. **49**(9): 772A-778A.
30. J. Warnatz, U. Maas und R.W. Dibble, *Combustion*. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
31. C. Pasel und W. Wanzl, Experimental investigations on reactor scale-up and optimisation of product quality in pyrolysis of shredder waste. *Fuel Processing Technology*, 2003. **80**: 47-67.
32. D.A. Hoffman, Batch pyrolysis of solid municipal wastes. *Environmental Science and Technology*, 1968. **2**(11): 1023-1026.
33. D.S. Scott, S.R. Czernik, J. Piskorz und D.S.A.G. Radlein, Fast pyrolysis of plastic waste. *Energy & Fuels*, 1990. **4**: 407-411.
34. C.-H. Wu, C.-Y. Chang, C.-H. Tseng und J.-P. Lin, Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003. **67**: 41-53.
35. A.M. Li, X.D. Li, S.Q. Li, Y. Ren, Y. Chi, J.H. Yan und K.F. Cen, Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. **50**: 149-62.
36. E.A. Williams und P.T. Williams, Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997. **40-41**: 347-3363.
37. A. Arenillas, F. Rubiera, C. Pevida und J.J. Pis, Thermogravimetric-mass spectrometric study on the evolution of nitrogen compounds during coal devolatilisation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002. **65**: 57-70.

- 
38. M. Wilhelm, G. Matuschek und A. Kettrup, Determination of basic nitrogen-containing polynuclear aromatic hydrocarbons formed during thermal degradation of polymers by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 2000. **878**: 171-181.
39. L. Ballice und R. Reimert, Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis. *Chemical Engineering and Processing*, 2002. **41**: 289-296.
40. T. Faravelli, G. Bozzano, C. Scassa, M. Perego, S. Fabini, E. Ranzi und M. Dente, Gas product distribution from polyethylene pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. **52**: 87-103.
41. A.N. Garcia, R. Font und A. Marcilla, Gas production by pyrolysis of municipal solid waste at high temperature in a fluidized bed reactor. *Energy & Fuels*, 1995. **9**: 648-658.
42. H. Bockhorn, Soot Formation in Combustion. Springer Series in Chemical Physics, ed. F.P. Schäfer. Vol. 59. 1994, Berlin: Springer-Verlag.
43. H. Richter und J.B. Howard, Formation of polycyclic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000. **26**: 565-608.
44. P. Glarborg, A.D. Jensen und J.E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003. **29**(2): 89-113.
45. S.C. Hill und L.D. Smoot, Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000. **26**: 417-458.
46. Y.B. Zeldovich, The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica U.S.S.R.*, 1946. **21**(4): 577-628.

47. C.P. Fenimore, Reactions of fuel nitrogen in rich flame gases. *Combustion and Flame*, 1976. **26**: 249-256.
48. A.N. Hayhurst und I.M. Vince, Nitric oxide formation from N<sub>2</sub> in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980. **6**: 35-51.
49. A. Molina, E.G. Edings, D.W. Pershinng und A.F. Sarofim, Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000. **26**: 507-531.
50. S. Niksa und S. Cho, Conversion of Fuel-Nitrogen in the Primary Zones of Pulverized Coal Flames. *Energy & Fuels*, 1996. **10**: 463-473.
51. M. Taniguchi, K. Yamamotot, H. Kobayashi und K. Kiyama, A reduced NO<sub>x</sub> reaction model for pulverized coal combustion under fuel-rich conditions. *Fuel*, 2002. **81**: 363-371.
52. S.P. Visona und B.R. Stanmore, Modeling NO<sub>x</sub> Release from a Single Coal Particle: I. Formation of NO from Volatile Nitrogen. *Combustion and Flame*, 1996. **105**: 92-103.
53. Z. Wu, Y. Sugimoto und H. Kawashima, Catalytic nitrogen release during a fixed-bed pyrolysis of model coals containing pyrrolic or pyridinic nitrogen. *Fuel*, 2001. **80**: 251-254.
54. S. Chaiklangmuang, J.M. Jones, M. Pourkashanian und A. Williams, Conversion of volatile-nitrogen and char--nitrogen to NO during combustion. *Fuel*, 2002. **81**: 2363-2369.
55. B. Courtemanche und A. Levensdis, A laboratory study on the NO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> emissions from the combustion of pulverized coal, municipal waste plastics and tires. *Fuel*, 1998. **77**(3): 183-196.
56. P. Glarborg, M.U. Alzueta, K. Dam-Johansen und J.A. Miller, Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, 1998. **115**: 1-27.

- 
57. J.E. Harrington, G.S. Smith, P.A. Berg, A.R. Noble, J.B. Jeffries und D.R. Crosley. Evidence for a new NO production mechanism in flames. in 26th Symposium (International) on Combustion. 1996: The Combustion Institute.
58. J.R. Reisel, Modeling of nitric oxide formation in high-pressure premixed laminar ethane flames. *Combustion and Flame*, 2000. **120**: 233-241.
59. R. Rota, M. Morbidelli und S. Carra, Combustion Kinetics of Light Hydrocarbons in the Presence of Nitrogen Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998. **37**: 4241-4252.
60. D. Stapf und w. Leuckel. Flow Reactor Studies and Testing of Comprehensive Mechanisms for NO<sub>x</sub> Reburning. in 26th Symposium (International) on Combustion. 1996: The Combustion Institut.
61. V.J. Wargadalam, G. Löffler, F. Winter und H. Hofbauer, Homogeneous Formation of NO and N<sub>2</sub>O from the Oxidation of HCN AND NH<sub>3</sub> at 600-1000°C. *Combustion and Flame*, 2000. **120**: 465-478.
62. P. Dagaut, J. Luche und M. Cathonnet, Experimental and Kinetic Modeling of the Reduction of NO by Propene at 1 Atm. *Combustion and Flame*, 2000. **121**: 651-661.
63. M.A. Mueller, R.A. Yetter und F.L. Dryer, Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> and CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999(10): 705-724.
64. L. Sorum, O. Skreiberg, P. Garborg, A. Jensen und K. Dam-Johansen, Formation of NO from combustion of volatiles from municipal solid wastes. *Combustion and Flame*, 2001. **123**: 195-212.
65. F. Winter, C. Wartha und H. Hofbauer, NO and N<sub>2</sub>O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. *Bioresource Technology*, 1999. **70**: 39-49.

66. J.M. Cabrera Sixto, C.B. Parnell und W.A. LePori, Reducing Nitrogen Oxide Emissions by Staged Combustion of Low Calorific Value Gas derived from Agricultural Wastes. *Journal of agricultural Engineering Research*, 1999. **74**: 111-120.
67. L.L. Tan und C.-Z. Li, Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis. *Fuel*, 2000. **79**: 1883-1889.
68. L.L. Tan und C.-Z. Li, Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel*, 2000. **79**: 1891-1897.
69. J.-N. Leichtmann, D. Schwartz und R. Gadiou, The behavior of fuel-nitrogen during fast pyrolysis of polyamide at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000. **55**: 255-268.
70. S. Schäfer und B. Bonn, Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 1. Homogeneous reactions. *Fuel*, 2000. **79**: 1239-1246.
71. H. Liu und B.M. Gibbs, Modelling of NO and N<sub>2</sub>O emissions from biomass-fired circulating fluidize bed combustors. *Fuel*, 2002. **81**: 271-280.
72. D. Merz, Freisetzung von Stickstoffverbindungen - in Primärseitige Stickoxidminderung als Beispiel für die Optimierung des Verbrennungsvorgangs in Abfallverbrennungsanlagen. 2003, HGF-Strategiefonds-Projekt. 10-71.
73. L.E. Yu, L.M. Hildemann und S. Niksa, Characteristics of nitrogen-containing aromatic compounds in coal tars during secondary pyrolysis. *Fuel*, 1999. **78**: 377-385.
74. M. Herrera, M. Wilhelm, G. Matuschek und A. Kettrup, Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001. **58-59**: 173-188.



- 
75. N.W. Cant, A.D. Cowan, I.O.Y. Liu und A. Satsuma, The reactions of possible intermediates in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. *Catalysis Today*, 1999. **54**: 473-482.
76. C. Weichert, Anwendung von Primärmaßnahmen zur Optimierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen bei Feuerungsanlagen mit zeitlich veränderlichen Eintrittsgrößen insbesondere der Brennstoffzusammensetzung. 2000, Universität Clausthal.
77. H.S. Katzenstein und S.S. Friedland, New Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 1955. **26**: 324-327.
78. W.C. Wiley und I.H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*, 1955. **26**(12): 1150-1157.
79. U. Boesl, R. Weinkauff und E.W. Schlag, Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1992. **112**: 121-166.
80. B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk und V.A. Zagulin, The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1973. **37**: 45-48.
81. R. Feng, G. Cooper und C.E. Brion, Dipole (e,e) spectroscopic studies of benzene: quantitative photoabsorption in the UV, VUV and soft X-ray regions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002. **123**: 199-209.
82. Y. Hatano, Interaction of photons with molecules - cross-sections for photoabsorption, photoionization, and photodissociation. *Radiat Environ Biophys*, 1999. **38**: 239-247.
83. Y. Hatano, Interaction of VUV photons with molecules spectroscopy and dynamics of molecular superexcited states. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2001. **119**: 2001.

84. Y. Hatano, Interaction of vacuum ultraviolet photons with molecules. Formation and dissociation dynamics of molecular superexcited states. *Physics reports*, 1999. **313**: 109-169.
85. D.M.P. Holland, D.A. Shaw, I. Sumner, M.A. Bowler, R.A. Mackie, L.G. Shpinkova, L. Cooper, E.E. Rennie und C.A.F. Johnson, A time-of-flight mass spectrometry study of the fragmentation of valence shell ionised benzene. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 2002. **220**: 31-51.
86. D.A. Shaw, D.M.P. Holland, M.A. MacDonald, M.A. Hayes, L.G. Shpinkova, E.E. Rennie, C.A.F. Johnson, J.E. Parker und W. von Niessen, An experimental and theoretical study of spectroscopic and thermodynamic properties of toluene. *Chemical Physics*, 1998. **230**: 97-116.
87. H.W. Jochims, E. Rühl, H. Baumgärtel, S. Tobita und S. Leach, VUV peaks in absorption spectra and photoion yield curves of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1997. **167/168**: 35-53.
88. G.R. Wight, M.J. van der Wiel und C.E. Brion, Dipole oscillator strengths for excitation, ionisation and fragmentation of NH<sub>3</sub> in the 5 to 60 eV region. *Journal of Physics B: Atom. Molec. Phys.*, 1977. **10**(10): 1863-1873.
89. D. Edvardsson, P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, D.M.P. Holland, D.A. Shaw und E.E. Rennie, A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of NH<sub>3</sub> and ND<sub>3</sub>. *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1999. **32**: 2583-2609.
90. I. Cacelli, V. Carravetta, R. Moccia und A. Rizzo, Photoionization and photoabsorption cross section calculations in molecules: CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O and HF. *Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**: 979-982.
91. I. Cacelli und V. Carravetta, Differential photoionization cross section calculation of NH<sub>3</sub> in the random phase approximation. *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1996. **29**: 3363-3371.

- 
92. K. Watanabe, Photoionization and Total Absorption Cross Section of Gases. I. Ionization Potentials of Several Molecules. Cross Section of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$ . *Journal of Chemical Physics*, 1954. **22**(9): 1564-1570.
93. K. Watanabe, F.F. mArmo und E.C.Y. Inn, Photoionization cross section of nitric oxide. *Physical Review*, 1953. **91**(5): 1155-1158.
94. K. Watanabe, F.M. Matsunaga und H. Sakai, Absorption Coefficient and Photoionization Yield of  $\text{NO}$  in the Region 580-1350 Å. *Applied Optics*, 1967. **6**(3): 391-396.
95. J.W. Au und C.E. Brion, Absolute oscillator strengths for the valence-shell photoabsorption (2-200 eV) and the molecular and dissociative photoionization (11-80 eV) of nitrogen dioxide. *Chemical Physics*, 1997. **218**: 109-126.
96. R. Feng, G. Cooper und C.E. Brion, Absolute oscillator strengths for hydrogen sulphide II. Ionic photofragmentation and photoionization in the valence shell continuum regions (10 - 60 eV). *Chemical Physics*, 1999. **249**: 223-236.
97. R. Feng, G. Cooper und C.E. Brion, Ionic photofragmentation and photoionization of dimethyl ether in the VUV and soft X-ray regions (8.5-80 eV) - absolute oscillator strengths for molecular and dissociative photoionization. *Chemical Physics*, 2001. **270**: 319-332.
98. R. Feng und C.E. Brion, Absolute photoabsorption cross-sections (oscillator strengths) for ethanol (5-200 eV). *Chemical Physics*, 2002. **282**: 419-427.
99. H. Koizumi, Predominant decay channel for superexcited organic molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1991. **95**: 5846-5852.
100. C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, R.K. Mohammed, M.D. Smooke und M.B. Colket, Mapping of Trace Hydrocarbon Concentrations in Two-Dimensional Flames Using Single-Photon Photoionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1999. **71**: 364-372.

- 
101. J.C. Person und P.P. Nicole, Isotope Effects in the Photoionization Yields and the Absorption Cross Sections for Acetylene, Propyne, and Propene. *Journal of Chemical Physics*, 1970. **53**(5): 1767-1774.
102. T. Nakayama und K. Watanabe, Absorption and photoionization coefficient of acetylene, propyne and 1-butyne. *Journal of Chemical Physics*, 1964. **40**(2): 558-561.
103. G.H. Ho, M.S. Lin, Y.L. Wang und T.W. Chang, Photoabsorption and photoionization of propyne. *Journal of Chemical Physics*, 1998. **109**(14): 5868-5879.
104. J.A.R. Samson, F.F. Marmo und K. Watanabe, Absorption and photoionization coefficients of propylene and butene-1 in the vacuum ultraviolet. *Journal of Chemical Physics*, 1962. **36**(3): 783-786.
105. J.W. Au, G. Cooper, G.R. Burton und C.E. Brion, An evaluation of atomic and molecular mixture rules and group additivity concepts for the estimation of radiation absorption by long-chained, saturated hydrocarbons at vacuum UV and soft X-ray energies. *Chemical Physics*, 1994. **187**: 305-316.
106. J.W. Au, G. Cooper, G.R. Burton, T.N. Olney und C.E. Brion, The valence shell photoabsorption of the linear alkanes,  $C_nH_{2n+2}$  ( $n= 1-8$ ): absolute oscillator strengths (7-20 eV). *Chemical Physics*, 1993. **173**: 209-239.
107. E.E. Rennie, C.A.F. Johnson, J.E. Parker, D.M.P. Holland, D.A. Shaw und M.A. Hayes, A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of  $C_6H_6$  and  $C_6D_6$ . *Chemical Physics*, 1998. **229**: 107-123.
108. R. Feng, G. Cooper und C.E. Brion, Dipole ( $e,e + ion$ ) spectroscopic studies of benzene: absolute oscillator strengths for molecular and dissociative photoionization in the VUV and soft X-ray regions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002. **1233**: 211-223.
109. M. Yoshino, J. Takeuchi und H. Suzuki, Absorption cross section and photoionization efficiencies of benzene and styrene vapor in the vacuum ultraviolet. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1973. **34**(4): 1039-1044.

- 
110. H.W. Jochims, H. Baumgärtel und S. Leach, Photoionization quantum yields of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astronomy and Astrophysics*, 1996. **314**: 1003-1009.
111. S. Tixier, G. Cooper, R. Feng und C.E. Brion, Measurement of absolute dipole oscillator strengths for pyridine: photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization in the valence shell (4-200 eV). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002. **123**: 185-197.
112. L. Cooper, L.G. Shpinkova, E.E. Rennie, D.M.P. Holland und D.A. Shaw, Time-of-flight mass spectrometry study of the fragmentation of valence shell ionised nitrobenzene. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 2001. **207**: 223-239.
113. U. Boesl, H.J. Neusser und E.W. Schlag, Multi-Photon Ionization in the Mass Spectrometry of Polyatomic Molecules: Cross Sections. *Chemical Physics*, 1981. **55**: 193-204.
114. J.W. Hager und S.C. Wallace, Two-Laser Photoionization Supersonic Jet Mass Spectrometry of Aromatic Molecules. *Analytical Chemistry*, 1988. **60**: 5-10.
115. D.M. Lubman, ed. *Lasers and Mass Spectrometry*. 1990, Oxford University Press: New York.
116. S. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy*. 1987, Orlando: Academic Press.
117. K. Hafner, Entwicklung eines miniaturisierten Überschallgasstrahls für den Probeneinlaß in ein Umweltanalysegerät. 2000, Technische Universität München: München.
118. K. Hafner, R. Zimmermann, E.R. Rohwer, R. Dorfner und A. Kettrup, A Capillary-Based Supersonic Jet Inlet System for Resonance-Enhanced Laser Ionization Mass Spectrometry: Principle and First On-line Process Analytical Applications. *Analytical Chemistry*, 2001. **73**(17): 4171-4180.

119. H.J. Heger, U. Boesl, R. Zimmermann, R. Dorfner und A. Kettrup, On-line REMPI-TOFMS Laser Mass Spectrometry for Combined Multi-Component-Pattern Analysis and Target-Compound Monitoring: Non-Chlorinated Aromatics and Chlorobenzene in Flue Gases of Combustion Processes. *European Mass Spectrometry*, 1999. **5**: 51-57.
120. A.G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*. 2nd Edition ed. 1992, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press.
121. W. Lindinger, J. Hirber und H. Paretzke, An ion/molecule-reaction mass spectrometer used for on-line trace gas analysis. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1993. **129**: 79-88.
122. W. Lindinger, A. Hansel und A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1998. **173**: 191-241.
123. F. Mühlberger, Entwicklung einer Vakuum-UV-Ionenquelle für die Massenspektrometrie an Umweltproben. 2000, Technische Universität München: München. 84.
124. C.R. Vidal, Four-Wave Frequency Mixing in Gases, in *Tunable Lasers*, L.F. Mollenauer und J.C. White, Editors. 1987, Springer Verlag: Berlin. 56-113.
125. G.C. Bjorklund, Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear Processes in Isotropic Media. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1975. **QE-11**, **No. 6**: 287-296.
126. A.H. Kung, J.F. Young und S.E. Harris, Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases. *Applied Physics Letters*, 1973. **22**: 301-303.
127. F. Mühlberger, R. Zimmermann und A. Kettrup, A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive On-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures: Parallel Application of the Laser-Based Ionization Methods VUV Single-Photon Ionization, Resonant Multiphoton Ionization, and Laser-Induced Electron Impact Ionization. *Analytical Chemistry*, 2001. **73**(15): 3590-3604.

- 
128. T. Hauler, Entwicklung und Ersteinatz eines kompakten laser-basierten Meßinstrumentes zum Nachweis von Spurenstoffen im Verbrennungsrauchgas von Holz, in in Vorbereitung. 2003, TU München: München.
129. F. Mühlberger, Entwicklung von on-line-Analyseverfahren auf Basis der Einphotonenionisations-Massenspektrometrie. 2003, Technische Universität München: München.
130. <http://www.ansyco.de>.
131. <http://www.testo.de>.
132. J. Namiesnik, Generation of Standard Gaseous Mixtures. *Journal of Chromatography*, 1984. **300**: 79-108.
133. H.C. Straub, P. Renault, B.G. Lindsay, K.A. Smith und R.F. Stebbings, Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> from treshhold to 1000 eV. *Physical Review A*, 1996. **54**(3): 2146-2153.
134. H. Deutsch, K. Becker, S. Matt und T.D. Märk, Theoretical determination of absolute electron-impact ionization cross sections of molecules. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 2000. **197**: 37-69.
135. H.C. Straub, B.G. Lindsay, K.S. Smith und R.F. Stebbings, Absolute patial cross section for electrons-impact ionization of H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O from threshold to 1000 eV. *Journal of Chemical Physics*, 1998. **108**(1): 109-116.
136. J. Gavin, M. Ortiz und J. Campos, Cross-sections for CO<sup>+</sup> and CO<sup>2+</sup> production by electron impact on CO molecul. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 2002. **219**: 351-361.
137. H.J. Heger, On-line Spurenanalytik aromatischer Verbindungen aus komplexen Proben: Entwicklung und Feldanwendung eines Lasermassenspektrometers für Untersuchungen am Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen, in Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften. 1999, Technische Universität München: München. ISBN 3-89675-489-0.

138. B.A. Williams, T.N. Tanada und T.A. Cool, Resonance Ionization Detection Limits for Hazardous Emissions, in 24th Symposium (International) on Combustion. 1992, The Combustion Institute: Pittsburgh. 1587-1596.
139. F. Engelke, Aufbau der Moleküle. 3 ed. Teubner Studienbücher. 1996, Stuttgart: B. G. Teubner.
140. R. Zimmermann, Anwendung isomerenselektiver Lasermassenspektrometrie (LAMMS) in der Analytik: Entwicklung einer Gaschromatographie-LAMMS Kopplung sowie spektroskopische Untersuchungen zur on-line Emissionsüberwachung technischer Verbrennungsanlagen, in Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau. 1995, Technische Universität München: München.
141. R. Zimmermann, U. Boesl, H.J. Heger, E.R. Rohwer, E.K. Ortner, E.W. Schlag und A. Kettrup, Hyphenation of Gas Chromatography and Resonance-Enhanced Laser Mass Spectrometry (REMPL-TOFMS): A Multidimensional Analytical Technique. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1997. **20**: 461-470.
142. S. Harris, Tunable Optical Parametric Oscillators. *Proceedings of the IEEE*, 1969. **57**(12): 2096-2113.
143. J.M. Hayes und G.J. Small, Supersonic Jets, Rotational Cooling and Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 1983. **55**(4): 565 A - 574 A.
144. D.H. Levy, The Spectroscopy of Very Cold Gases. *Science*, 1981. **214**: 263.
145. J. Fricke, Kondensation in Düsenstrahlen. *Physik in unserer Zeit*, 1973. **1**: 21-27.
146. R. Dorfner, Entwicklung und Erprobung von Probeneinlaßtechniken für ein Laserionisations-Massenspektrometer zur Charakterisierung von Verbrennungsprozessen, in Fakultät für Chemie, Biologie, Geowissenschaften. 1998, Technische Universität München: München. 119.
147. R. Dorfner, Online Techniken zur Echtzeit-Analyse von flüchtigen Verbindungen in Kaffee-Röstgasen. in Vorbereitung, Technische Universität München.



- 
148. U. Boesl, Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 2000. **35**: 289-304.
149. U. Boesl, H.-J. Heger, R. Zimmermann, H. Nagel und P. Püffel, Laser Mass Spectrometry in Trace Analysis, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Editor. 2000, John Wiley & Sons: Chichester. 2087-2118.
150. J.C. Miller, The  $A^2\Sigma^+$  state of rare gas-NO van der Waals molecules probed by 1+1 multiphoton ionization spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 1989. **90**(8): 4031-4036.
151. M. Hippler und J. Pfab, Detection and probing of nitric oxide (NO) by two-colour laser photoionisation (REMPI) spectroscopy on the A - X transition. *Chemical Physics Letters*, 1995. **243**: 500-505.
152. S. Schmidt, M.F. Appel, R.M. Garnica, R.N. Schindler und T. Benter, Atmospheric pressure laser ionization. An analytical technique for highly selective detection of ultralow concentrations in the gas phase. *Analytical Chemistry*, 1999. **71**: 3721-3729.
153. S.R. Langford, A.J. Orr-Ewing, R.A. Morgan, C.M. Western und M.N.R. Ashfold, The spectroscopy of high Rydberg states of ammonia. *Journal of Chemical Physics*, 1998. **108**(16): 6667-6680.
154. M.N.R. Ashfold, S.R. Langford, R.A. Morgan, A.J. Orr-Ewing, C.M. Western, C.R. Scheper und C.A. de Lange, Resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) and REMPI-photoelectron spectroscopy of ammonia. *The European Physical Journal D*, 1998. **4**: 189-197.
155. G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: 3. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. 1991, Malabar, Fla.: Krieger.
156. J. Wei, B. Zhang, L. Fang, L. Zhang und J. Cai, The (2+2) REMPI study of methylamine in the 430 - 485 nm region. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000. **56**: 47-51.

157. J. Wei, B. Zhang, L. Fang, L. Zhang und J. Cai, REMPI time-of-flight mass spectra of C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N isomers. *Optics Communications*, 1998. **156**: 331-336.
158. A.M. Halpern, B.R. Ramachandran und E.D. Glendening, The electronic spectroscopy and photophysics of Piperidine in the vapor phase. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000. **104**: 11733-11738.
159. M.H. Palmer, I.C. Walker und M.F. Guest, The electronic states of pyrrole studied by optical (VUV) absorption, near-threshold electron energy-loss (EEL) spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chemical Physics*, 1998. **238**: 179-199.
160. S. Leutwyler und U. Even, Isotopically selective two-photon ionization of Aniline in supersonic beams. *Chemical Physics Letters*, 1981. **3**: 578-581.
161. M. Araki, S. Sato und K. Kimura, Two-color zero kinetic energy photoelectron spectra of benzonitrile and its van der Waals complexes with Argon. Adiabatic ionization potentials and cation vibrational frequencies. *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**: 10542-10546.
162. A. Nottrodt, J. Wandschneider, M. Gutjahr und J. Chibiorz, Technische Anforderungen und allgemeine Empfehlungen für die Entsorgung von Tiermehl und Tierfett in Verbrennungsanlagen. 2001, Nottrodt GmbH, im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Hamburg. 1-63.
163. H. Niemann, Die alternative Verwertung von Tiermehlen und -fetten. *Die Fleischmehl-Industrie*, 2002. **1**: 2-14.
164. B. Richter, K. Koppe und P.G. Gilli, 10 kg/h-Versuchsstaubfeuerung. 2001, TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Energietechnik: Dresden. 1-17.
165. S.E. Stein und A. Fahr, High-Temperature Stabilities of Hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*, 1985. **89**(17): 3714-3725.

- 
166. R. Font, A. Marcilla, A.N. Garcia, J.A. Caballero und J.A. Conesa, Comparison between the pyrolysis products obtained from different organic wastes at high temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995. **32**: 411-49.
167. A.N. Garcia, R. Font und A. Marcilla, Kinetic study of the flash pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed reactor at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995. **31**: 101-121.
168. A. Khalfi, G. Trouve, R. Delobel und L. Delfosse, Correlation of CO and PAH emissions during laboratory-scale incineration of wood waste furnitures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000. **56**: 243-262.
169. A.B. Ross, J.M. Jones, S. Chaiklangmuang, M. Pourkashanian, A. Williams, K. Kubica, J.T. Andersson, M. Kerst, P. Danihelka und K.D. Bartle, Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace. *Fuel*, 2002. **81**: 571-582.



---

## Abkürzungsverzeichnis

A/D	Analog/Digital
amu	atomar <b>m</b> ass <b>u</b> nit, atomare Masseneinheit
BBO	$\beta$ - <b>B</b> arium- <b>B</b> orat (nichtlineares optisches Medium)
BImSchV	<b>B</b> undes <b>i</b> mmissionsschutzverordnung
BRAM	<b>B</b> rennstoff <b>a</b> us <b>M</b> üll
BTX	<b>B</b> enzol, <b>T</b> oluol, <b>X</b> ylol
bzw.	<b>b</b> eziehungsweise
ca.	<b>c</b> irca
CI	<b>C</b> hemical <b>I</b> onization, chemische Ionisation
CUTEC	<b>C</b> lausthaler <b>U</b> mwelt <b>t</b> echnik-Institut GmbH
EI	<b>E</b> lectron <b>i</b> mpact ionization, Elektronenstoßionisation
eV	Elektronenvolt
FTIR	<b>F</b> ourier <b>t</b> ransform <b>i</b> nfrared spectroscopy, Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
GC	<b>G</b> as Chromatographie
GPIB	<b>g</b> eneral <b>p</b> urpose <b>i</b> nterface <b>b</b> us, Computerstandard zur Datenübertragung
HV	<b>h</b> igh voltage, Hochspannung
IEVB	Institut für <b>E</b> nergieverfahrenstechnik und <b>B</b> rennstofftechnik
IMR	<b>I</b> onen <b>M</b> olekül <b>R</b> eaktion
IP	<b>I</b> onisationspotential
LEI	<b>L</b> aser induzierter <b>E</b> lektronenstoß
m-	Präfix $10^{-3}$
m/z	Masse <b>m</b> pro Ladung <b>z</b>
Mb	<b>M</b> egabarn, $10^{-18}$ cm <sup>2</sup>
MS	<b>M</b> ass spectrometry, Massenspektrometrie
MPI	<b>M</b> ulti <b>p</b> hoton <b>i</b> onization, Mehrphotonen Ionisation
MW <sub>th</sub>	<b>M</b> egawatt thermische Leistung
$\mu$ -	Präfix $10^{-6}$
n-	Präfix $10^{-9}$

NO <sub>x</sub>	Summe der Stickoxide
OPO	<b>O</b> ptischer <b>p</b> arametrischer <b>O</b> szillator, wellenlängenabstimmbarer Festkörperlaser
PAK	<b>P</b> olyzyklische <b>a</b> romatische <b>K</b> ohlenwasserstoffe
ppb	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>b</b> illion (1 Teil aus 10 <sup>9</sup> Teilen)
ppm	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion (1 Teil aus 10 <sup>6</sup> Teilen)
PTR	<b>p</b> roton <b>t</b> ransfer <b>r</b> eaction, Protonen Transfer Reaktion
REMPI	<b>R</b> esonance <b>e</b> nhanced <b>m</b> ultiphoton <b>i</b> onization, resanzverstärkte Mehrphoton Ionisation
S/N	Signal/Noise, Verhältnis von Signal zu Rauschen
SCR	<b>S</b> elective <b>c</b> atalytic <b>r</b> eaction, Entstickungsverfahren auf Katalysatorbasis
SNCR	<b>S</b> elective <b>n</b> on <b>c</b> atalytic <b>r</b> eaction, Entstickungsverfahren ohne Katalysator
sog.	<b>s</b> ogenannt
SPI	<b>S</b> ingle <b>p</b> hoton <b>i</b> onization, Einphotonenionisation
TFN	<b>T</b> otal <b>f</b> ixed <b>n</b> itrogen, Summe von gebundenem Stickstoff
TOF	<b>T</b> ime <b>o</b> f <b>f</b> light, Flugzeit
UV	<b>U</b> ltraviolett
VUV	<b>V</b> akuum <b>u</b> ltraviolett
z. B.	zum <b>B</b> eispiel

---

## Verzeichnis eigener Veröffentlichungen

1. R. Zimmermann, H.J. Heger, A. Kettrup, F. Mühlberger, K. Hafner und U. Boesl, *Verfahren und Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom*. Deutsches Patent Nr. DE 100 14 874.6, 2000.
2. K. Hafner, *Entwicklung eines miniaturisierten Überschallgasstrahls für den Probeneinlass in ein Umweltanalysegerät*. Diplomarbeit, 2000, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität München.
3. K. Hafner, R. Zimmermann, E.R. Rohwer, R. Dorfner und A. Kettrup, *A Capillary-Based Supersonic Jet Inlet System for Resonance-Enhanced Laser Ionization Mass Spectrometry: Principle and First On-line Process Analytical Applications*. Analytical Chemistry, 2001, **73** (17), 4171-4180.
4. T. Uchimura, K. Hafner, T. Imasaka und R. Zimmermann, *Resonance Enhanced Laser Mass Spectrometry of Potential Dioxin Surrogates: REMPI spectra of the Mono-, Di- and Trichlorophenols*. Organohalogen Compounds, 2001, **54**, 39-43.
5. R. Zimmermann, K. Hafner, R. Dorfner, M. Blumenstock und A. Kettrup: *On-line laser mass spectrometry for analysis of combustion processes: PCDD/F surrogates in waste incineration flue gases*; Organohalogen Compounds, 2001, **54**, 368-373.
6. T. Uchimura, K. Hafner, R. Zimmermann und T. Imasaka: *Multiphoton Ionization Mass Spectrometry of Chlorophenols as Indicators for Dioxins*. Applied Spectroscopy, 2003, **57**(4): 461-465.
7. F. Mühlberger, K. Hafner und R. Zimmermann, *Comprehensive on-line flue gas analysis, using a novel time-of-flight mass spectrometer utilizing three ionisation methods of different selectivity in parallel*. Organohalogen Compounds, 2003, **60**, 513–516.