

**Massenspektrometrie  
mit chemischer Ionisierung (CI-MS)  
zur dynamischen Erfassung  
limitierter und nicht-limitierter  
Komponenten im Automobilabgas**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Umweltwissenschaften

der Universität Lüneburg

vorgelegt von

Marc Frischmuth

Braunschweig

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck

Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. Andreas Prange



Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck für die fachliche Betreuung der vorliegenden Arbeit;

Herrn Priv. Doz. Dr. Andreas Prange für die Übernahme des Korreferates;

Herrn Jörg Baronick und Herrn Gerhard Lach für die Aufnahme in die Abteilung EASZ (Entwicklung Aggregate - Service Zulassung) der Volkswagen AG und die fortlaufende Unterstützung der Arbeit;

Frau Beate Heller, Herrn Dieter Naatz, Herrn Horst Luf, Herrn Hartmut Hubensack,

Herrn Uwe Baumann und allen Kollegen, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben;

Herrn Dr. Michael Brudel und Herrn Rainer Kappelt von der Firma InProcessInstruments (IPI) für die gute Zusammenarbeit und die engagierte technische Betreuung.

# Inhaltsverzeichnis

<b>0 Verzeichnisse</b> .....	<b>4</b>
0.1 Abbildungen .....	4
0.2 Tabellen .....	6
0.3 Abkürzungen.....	7
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>8</b>
<b>2 Automobilabgas als Untersuchungsobjekt</b> .....	<b>10</b>
2.1 Entstehung von Automobilabgas .....	10
2.1.1 Der Verbrennungsprozess .....	10
2.1.2 Abgasnachbehandlung .....	13
2.2 Umweltrelevanz des Abgases von Verbrennungsmotoren .....	16
2.2.1 Gesundheitsgefährdendes Potential.....	16
2.2.2 Bildung bodennahen Ozons .....	18
2.2.3 Klimarelevanz .....	21
2.2.4 Säureeinträge in Ökosysteme .....	23
2.2.5 Nährstoffeinträge.....	25
2.3 Gesetzliche Vorgaben für Automobilemissionen.....	27
<b>3 Messmethoden zur Abgasuntersuchung</b> .....	<b>30</b>
3.1 Konventionelle Messmethoden.....	30
3.1.1 Prüfstand und Probenahme .....	30
3.1.2 Konventionelle Messtechnik.....	32
3.1.2.1 Nichtdispersiver-Infrarot-Detektor (NDIR).....	32
3.1.2.2 Chemolumineszenz-Analysator (CLD).....	32
3.1.2.3 Flammenionisationsdetektor (FID).....	33
3.2 Modale Messmethoden .....	34
3.2.1 Konventionelle Messverfahren.....	34
3.2.2 Diodenlaser-Spektroskopie.....	35
3.2.3 FTIR-Spektroskopie.....	36
3.2.4 Massenspektrometrie.....	39
3.2.4.1 Ionisierungsverfahren.....	39
3.2.4.2 Analysatoren.....	41
3.2.4.3 Detektoren .....	43
3.2.4.4 Massenspektrometrie in der dynamischen Abgasanalytik.....	44

3.2.5	Potential von FTIR und CI-MS in der Abgasanalytik.....	45
<b>4</b>	<b>Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung .....</b>	<b>47</b>
4.1	Reaktionsmechanismen bei der chemischen Ionisierung.....	49
4.1.1	Protonenübertragung .....	49
4.1.2	Hydrid-Abstraktion .....	49
4.1.3	Ladungsaustausch.....	50
4.1.4	Anlagerungsreaktionen.....	51
4.2	Reaktandgase in der CI-MS .....	51
4.2.1	Organische Gase .....	52
4.2.2	Anorganische Gase .....	52
<b>5</b>	<b>Eigene Untersuchungen .....</b>	<b>56</b>
5.1	Material.....	56
5.1.1	CI/EI-Massenspektrometer .....	56
5.1.2	FTIR-Spektrometer .....	59
5.1.3	Gasmischung und -befeuchtung .....	59
5.1.4	Prüf- und Reaktandgase.....	61
5.2	Methoden.....	62
5.2.1	Erprobung von Reaktandgasen.....	62
5.2.2	Aufnahme von Massenspektren .....	63
5.2.3	Untersuchungen der Querempfindlichkeiten .....	64
5.2.3.1	Massenüberlagerung .....	65
5.2.3.2	Ionisierungsinterferenzen.....	65
5.2.4	Abgasmessungen auf dem Rollenprüfstand .....	66
<b>6</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>68</b>
6.1	Erprobung von Reaktandgasen .....	68
6.1.1	Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ).....	68
6.1.2	Stickstoffmonoxid (NO).....	69
6.1.3	Ethen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) .....	70
6.2	Auswertung der Massenspektren .....	72
6.2.1	Ionisierung- und Fragmentierungsverhalten .....	72
6.2.1.1	Anorganische Verbindungen .....	72
6.2.1.2	Organische Verbindungen .....	75
6.2.2	CI-Massenspektrum der Abgasmatrix.....	82
6.2.2.1	Abgas eines Ottomotors .....	82
6.2.2.2	Abgas eines Dieselmotors .....	83
6.2.3	Querempfindlichkeiten bei MS-Messungen.....	84

6.2.4	Masseninterferenzen.....	84
6.2.4.1	Anorganische Komponenten .....	85
6.2.4.2	Alkane.....	91
6.2.4.3	Alkene.....	93
6.2.4.4	Monoaromatische Komponenten.....	95
6.2.4.5	Weitere organische Komponenten .....	97
6.2.5	Ionisierungsinterferenzen.....	99
6.3	Messungen auf dem Rollenprüfstand .....	104
6.3.1	Bestimmung von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid .....	105
6.3.2	Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnis .....	106
6.3.3	Schwefelmessungen im Abgas nach NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator .....	109
6.3.4	Messung von Alkenen und Alkanen.....	111
6.3.5	Empfindliche Bestimmung von 1,3-Butadien.....	113
6.3.6	Differenzierte Messung von Aromaten.....	115
6.3.7	Bestimmung eines Summenwertes für Kohlenwasserstoffe .....	118
6.4	Mit MS und FTIR bestimmbare Abgaskomponenten .....	120
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
<b>8</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>124</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>134</b>
9.1	Abbildungen .....	134
9.1.1	Massenspektren einzelner Verbindungen.....	134
9.1.1.1	Stickstoffverbindungen .....	135
9.1.1.2	Schwefelverbindungen.....	136
9.1.1.3	Aldehyde .....	137
9.1.1.4	Alkohole.....	138
9.1.1.5	Alkane.....	139
9.1.1.6	Alkene.....	142
9.1.1.7	Aromaten.....	145
9.1.2	Massenspektren von Komponentengemischen.....	148
9.1.2.1	Alkane.....	148
9.1.2.2	Alkene.....	149
9.1.2.3	Aromaten.....	151
9.2	Tabellen .....	153
9.2.1	Chemisch-physikalische Daten der untersuchten Komponenten .....	153
9.2.2	Reaktionsraten positiver Ionen mit Neutralmolekülen .....	155

## 0 Verzeichnisse

### 0.1 Abbildungen

ABBILDUNG 1: ENTWICKLUNG DER EMISSIONEN IN DEUTSCHLAND (ANGABEN IN MIO T.).....	27
ABBILDUNG 2: ENTWICKLUNG DER ABGASGRENZWERTE IN DER EUROPÄISCHEN UNION FÜR PKW MIT OTTOMOTOR.....	29
ABBILDUNG 3: EUROPA-FAHRKURVE.....	30
ABBILDUNG 4: ROLLENPRÜFSTAND MIT CVS-ANLAGE UND KONVENTIONELLER MESSTECHNIK.....	31
ABBILDUNG 5: IR-ABSORPTIONSSPEKTRUM VON KOHLENSTOFFMONOXID.....	36
ABBILDUNG 6: IR-SPEKTRUM DES ABGASES EINES OTTOMOTORS.....	37
ABBILDUNG 7: IONENWEG IM CI-MODUS.....	58
ABBILDUNG 8: IONENWEG IM EI-MODUS.....	58
ABBILDUNG 9: AUFBAU ZUM MISCHEN UND BEFEUCHTEN VON PRÜFGAS.....	60
ABBILDUNG 10: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON AMMONIAK.....	73
ABBILDUNG 11: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON STICKSTOFFMONOXID.....	74
ABBILDUNG 12: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON SCHWEFELDIOXID.....	75
ABBILDUNG 13: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON I-OCTAN.....	76
ABBILDUNG 14: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON N-OCTAN.....	77
ABBILDUNG 15: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON 1-PENTEN.....	78
ABBILDUNG 16: CI- UND EI-MASSENSPEKTREN VON BENZEN.....	79
ABBILDUNG 17: CI-MASSENSPEKTRUM DES ABGASES EINES OTTOMOTORS (LEERLAUF).....	82
ABBILDUNG 18: CI-MASSENSPEKTRUM DES ABGASES EINES DIESELMOTORS (LEERLAUF).....	83
ABBILDUNG 19: CI-MASSENSPEKTRUM ANORGANISCHER KOMPONENTEN MIT ETHEN ALS REAKTANDGAS.....	86
ABBILDUNG 20: CI-MASSENSPEKTRUM ANORGANISCHER KOMPONENTEN MIT XENON ALS REAKTANDGAS.....	87
ABBILDUNG 21: CI-MASSENSPEKTRUM ANORGANISCHER KOMPONENTEN MIT KRYPTON ALS REAKTANDGAS.....	88
ABBILDUNG 22: EI-MASSENSPEKTRUM (20 EV) ANORGANISCHER KOMPONENTEN.....	89
ABBILDUNG 23: EI-MASSENSPEKTRUM (70 EV) ANORGANISCHER KOMPONENTEN.....	90
ABBILDUNG 24: CI-MASSENSPEKTRUM VON ALKANEN MIT ETHEN ALS REAKTANDGAS.....	91
ABBILDUNG 25: CI-MASSENSPEKTRUM VON ALKANEN MIT XENON ALS REAKTANDGAS.....	92
ABBILDUNG 26: CI-MASSENSPEKTRUM VON ALKENEN MIT ETHEN ALS REAKTANDGAS.....	93
ABBILDUNG 27: CI-MASSENSPEKTRUM VON ALKENEN MIT XENON ALS REAKTANDGAS.....	94
ABBILDUNG 28: CI-MASSENSPEKTRUM MONOAROMATISCHER VERBINDUNGEN MIT ETHEN ALS REAKTANDGAS.....	95
ABBILDUNG 29: EI-MASSENSPEKTRUM (70 EV) MONOAROMATISCHER KOMPONENTEN.....	96
ABBILDUNG 30: SIGNALINTENSITÄTEN VON H <sub>2</sub> S BEI TROCKENEM UND FEUCHTEM PRÜFGAS (CI: XE).....	100
ABBILDUNG 31: EINFLUSS VON H <sub>2</sub> O UND CO <sub>2</sub> AUF DIE SO <sub>2</sub> -SIGNALINTENSITÄTEN.....	102
ABBILDUNG 32: CO-MESSUNG IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR KATALYSATOR.....	105
ABBILDUNG 33: NO-MESSUNG IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR KATALYSATOR.....	106
ABBILDUNG 34: H <sub>2</sub> UND CO IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR KATALYSATOR.....	107

---

ABBILDUNG 35: H <sub>2</sub> UND CO IM ABGAS EINES OTTOMOTORS NACH KATALYSATOR.....	108
ABBILDUNG 36: SCHWEFELVERBINDUNGEN IM ABGAS NACH NO <sub>x</sub> -SPEICHERKATALYSATOR ( $\lambda =$ 0,995) .....	109
ABBILDUNG 37: SCHWEFELVERBINDUNGEN IM ABGAS NACH NO <sub>x</sub> -SPEICHERKATALYSATOR ( $\lambda = 0,95$ )	110
ABBILDUNG 38: ALKANE UND ALKENE IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR KATALYSATOR.....	111
ABBILDUNG 39: ALKANE UND ALKENE IM ABGAS EINES DIESELMOTORS VOR KATALYSATOR.....	112
ABBILDUNG 40: 1,3-BUTADIEN IM ABGAS EINES OTTOMOTORS NACH KATALYSATOR .....	113
ABBILDUNG 41: BUTADIENBESTIMMUNG MITTELS CI-MS IM ABGAS EINES OTTOMOTORS NACH KATALYSATOR .....	114
ABBILDUNG 42: BENZENBESTIMMUNG MITTELS CI-MS IM ABGAS EINES OTTOMOTORS NACH KATALYSATOR .....	115
ABBILDUNG 43: BESTIMMUNG DES SUMMENWERTES FÜR MONOAROMATISCHE KOMPONENTEN IM ABGAS EINES OTTOMOTORS NACH KATALYSATOR.....	116
ABBILDUNG 44: BENZEN-TOLUEN-VERHÄLTNIS IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR UND NACH KATALYSATOR .....	116
ABBILDUNG 45: BENZEN- $\Sigma$ C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> -VERHÄLTNIS IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR UND NACH KATALYSATOR .....	117
ABBILDUNG 46: BENZEN- $\Sigma$ C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> -VERHÄLTNIS IM ABGAS EINES OTTOMOTORS VOR UND NACH KATALYSATOR .....	118
ABBILDUNG 47: SUMMENWERT FÜR KOHLENWASSERSTOFFE (C1) IM OTTOMOTORISCHEN ABGAS VOR KATALYSATOR.....	119



## 0.2 Tabellen

TABELLE 1: ZUSAMMENSETZUNG VON LUFT UND DEM ABGAS VON OTTO- UND DIESELMOTOREN OHNE ABGASNACHBEHANDLUNG.....	12
TABELLE 2: OZONBILDUNGSPOTENTIALE EINIGER KOHLENWASSERSTOFFE.....	20
TABELLE 3: ZUSAMMENSETZUNG DER NM-VOC-FRAKTION IM ABGAS VON OTTO- UND DIESELMOTOREN (ANGABEN IN %) .....	21
TABELLE 4: EMISSIONEN DIREKTER TREIBHAUSGASE IN DEUTSCHLAND ZWISCHEN 1990 UND 1997..	23
TABELLE 5: GRENZWERTE IN DER EU FÜR PKW (ANGABEN IN G/KM).....	28
TABELLE 6: ZUSAMMENSETZUNG DER SIMULIERTEN ABGASMATRIX .....	65
TABELLE 7: MASSENSPEKTRUM VON PROPAN .....	68
TABELLE 8: EMPFINDLICHKEITEN EINIGER KOMPONENTEN BEI VERWENDUNG VON PROPAN ALS REAKTANDGAS.....	68
TABELLE 9: PROPAN-MASSENSPEKTREN VON BENZEN, TOLUEN UND XYLEN .....	69
TABELLE 10: EMPFINDLICHKEITEN EINIGER KOMPONENTEN BEI VERWENDUNG VON NO ALS REAKTANDGAS.....	69
TABELLE 11: NO-MASSENSPEKTREN VON BENZEN, TOLUEN UND XYLEN.....	70
TABELLE 12: MASSENSPEKTRUM UND ISOTOPENVERTEILUNG VON ETHEN.....	70
TABELLE 13: EMPFINDLICHKEITEN EINIGER KOMPONENTEN BEI VERWENDUNG VON ETHEN ALS REAKTANDGAS.....	71
TABELLE 14: ETHEN-MASSENSPEKTREN VON BENZEN, TOLUEN UND XYLEN .....	71
TABELLE 15: SIGNALINTENSITÄTEN IN CPS/PPM BEI BESTIMMUNG AUF DER MOLEKÜLMASSE.....	81
TABELLE 16: EINFLUSS VON WASSER UND KOHLENDIOXID AUF DIE SIGNALINTENSITÄT.....	103
TABELLE 17: KOMPONENTENLISTE VON MS UND FTIR FÜR ABGASMESSUNGEN VON OTTO- UND DIESELMOTOREN .....	120

### 0.3 Abkürzungen

AE	Auftrittsenergie
amu	Atommasseneinheit (atom mass unit)
AGR	Abgasrückführung
CARB	California Air Resources Board
CI	chemische Ionisation
CLD	Chemolumineszenzdetektor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
COS	Kohlenoxidsulfid (Carbonylsulfid)
EAA	European Environment Agency
EI	Elektronenstoß-Ionisierung
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
IE	Ionisierungsenergie
IMR	Ionen-Molekül-Reaktion
IP	Ionisierungspotential
Kfz	Kraftfahrzeug
LAMS	Lasermassenspektrometrie
MS	Massenspektrometer
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotdetektor
NIR	nahes Infrarot
NIST	National Institute of Standards and Technology
NM-VOC	flüchtige organische Verbindungen ohne Methan
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NO <sub>x</sub>	Summe Stickoxide
N <sub>2</sub> O	Distickstoffoxid
OBP	Ozonbildungspotential
PA	Protonenaffinität (in kJ/mol)
PTR	Protonen-Transfer-Reaktion
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer („time-of-flight“)
VOC	flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds)

# 1 Einleitung

Die Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs stellen eine bedeutende Quelle für Luftschadstoffe dar. Um die Luftbelastung durch Kfz zu vermindern, wurden in der Europäischen Gemeinschaft 1970 Grenzwerte für Kraftfahrzeug-Emissionen eingeführt, die sukzessive verschärft werden. Bis 2005 werden die Grenzwerte für Pkw auf ca. 3 % des Ausgangsniveaus gefallen sein.

Über 90 % der Schadstoffe aus motorischer Verbrennung entstehen in der Kaltstartphase und bei Lastwechseln. Eine Optimierung dieser instationären Betriebszustände des Motors ist notwendig, um zukünftige Emissionsgrenzwerte einhalten zu können

Die zur Bestimmung der Abgasemissionen vorgeschriebene Test- und Analyseprozedur ermittelt lediglich einen integralen Emissionswert über einen vorgeschriebenen Fahrzyklus. Aussagen über den Zeitpunkt der Entstehung und die Höhe einzelner Konzentrationsspitzen werden mit dieser Methode nicht erhalten. Diese Informationen sind jedoch für Entwickler von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen von besonderer Bedeutung. Sie benötigen für die Optimierung eine Analysemethode, die in der Lage ist, dynamische Konzentrationsverläufe von Abgaskomponenten im Rohabgas zu erfassen. Die notwendige Messfrequenz ist abhängig von der Messaufgabe und sollte nach Möglichkeit eine höhere zeitliche Auflösung aufweisen als der zu beurteilende Prozess. Neben der Dynamik des Analysengerätes ist die Ausführung der Probenahme hierbei von entscheidender Bedeutung.

Die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten stellen bis auf die Einzelkomponente Kohlenmonoxid Summenwerte für Stickoxide und Kohlenwasserstoffe dar. In der Gruppe der Kohlenwasserstoffe sind einige Vertreter unter den Gesichtspunkten Toxikologie und Bildung bodennahen Ozons von besonderer Bedeutung. Im Gegensatz zum gesetzlich anerkannten Messverfahren, das lediglich die Erfassung eines Kohlenwasserstoffsummenwertes vorschreibt, muss eine leistungsfähige Messmethode auch in der Lage sein, umweltrelevante Kohlenwasserstoffe differenziert im Abgas zu bestimmen.

Unter den dynamischen Multikomponenten-Messmethoden hat sich in den letzten Jahren verstärkt die FTIR-Spektrometrie an Motoren- und Rollenprüfständen etabliert. Mit dieser Methode können über 20 Einzelkomponenten mit einer Messfrequenz im Bereich von 1 Hz im unverdünnten Abgas analysiert werden. Sie zeichnet sich zudem durch eine einfache Bedienung aus und ist für die Bestimmung von Stickstoffkomponenten und leichten Kohlenwasserstoffen geeignet. Höhere Kohlenwasserstoffe zeigen hingegen kein spezifisches Absorptionsverhalten im infraroten Bereich. Deshalb lassen sich bei diesen Komponenten nur unbefriedigende Nachweisgrenzen erzielen. Zudem beeinflussen hohe Wasser- und Kohlendioxidgehalte die Messergebnisse, die deshalb entsprechend korrigiert werden müssen. Homoatomige Moleküle wie Wasserstoff und Sauerstoff sind einer Bestimmung mittels FTIR nicht zugänglich.

Neben der FTIR-Spektrometrie kommt in jüngster Zeit die Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung (CI-MS) in der dynamischen Abgasmessung zum Einsatz. Diese Methode ermöglicht die selektive Erfassung zahlreicher organischer und anorganischer Komponenten mit hoher Empfindlichkeit, verbunden mit einer Zeitauflösung von deutlich unterhalb 1 Sekunde. In der vorliegenden Arbeit wird eine Abschätzung vorgenommen, inwieweit diese Analysenmethode für den Einsatz am Motoren- und Rollenprüfstand geeignet ist. Folgende Gesichtspunkte stehen dabei im Vordergrund:

- Die für eine möglichst selektive und fragmentierungsfreie Erfassung von organischen und anorganischen Molekülen bislang in kommerziellen CI-Massenspektrometern eingesetzten Reaktandgase weisen entweder eine hohe Toxizität auf oder führen zur Kontamination des Analysators, was zu verminderten Standzeiten des Systems führt. Es ist daher notwendig, ein geeignetes Reaktandgas zu finden, das es ermöglicht, Komponenten mit niedrigen Ionisierungspotentialen schonend zu ionisieren.
- Ähnlich wie bei der FTIR-Spektrometrie treten auch bei der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung Störungen durch die Anwesenheit anderer Komponenten auf. Bislang wurden mit dieser Methode nur wenige systematische Untersuchungen bezüglich dieser Querempfindlichkeiten durchgeführt. Art und Ausmaß dieser Einflüsse sind stark vom verwendeten Reaktandgas und der Zusammensetzung der Probenmatrix abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit werden umfangreiche Untersuchungen dieser Effekte durchgeführt. Sie bilden die Grundlage für qualifizierte Messungen mit diesem System.
- Außer durch chemische Ionisierung besteht bei dem verwendeten Massenspektrometer auch die Möglichkeit, die Probe mittels Elektronenstoß zu ionisieren. Dadurch wird eine Messung von Wasserstoff, der einer chemischen Ionisierung nicht zugänglich ist, ermöglicht. Bei diesem häufig eingesetzten Ionisierungsprinzip treten bekanntermaßen Massenüberlagerungen durch Fragmentierung größerer Probenmoleküle auf. In dieser Arbeit wird untersucht, welche weiteren Komponenten neben Wasserstoff noch dynamisch im Rohabgas bestimmt werden können.
- Nach der Untersuchung der Querempfindlichkeiten werden Messungen von realem Abgas auf einem Rollenprüfstand durchgeführt. Neben dem Massenspektrometer steht ein FTIR-Spektrometer zur Verfügung, so dass Parallelmessungen mit beiden Systemen durchgeführt werden können. Somit ist eine Absicherung der zeitaufgelösten Messwerte möglich.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung wird eine Bewertung der Möglichkeiten und Grenzen der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung in Hinblick auf die dynamische Erfassung limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas abgeleitet.

## 2 Automobilabgas als Untersuchungsobjekt

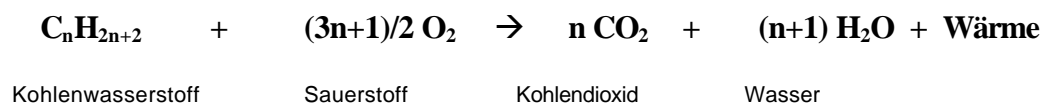
Der Kraftfahrzeugverkehr gilt als bedeutendste Quelle von Luftverunreinigungen in städtischen Gebieten der Europäischen Union (EAA 1999). Zu den Emissionen, die von Automobilen ausgehen, zählen neben den Abgasen, die durch den Auspuff in die Umwelt gelangen auch Verdampfungs- und Betankungsemissionen, die aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich die Verbrennungsabgase.

### 2.1 Entstehung von Automobilabgas

Automobilabgase entstehen bei der motorischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Bei diesem Vorgang wird die in den Kohlenwasserstoffen gespeicherte chemische Energie als Oxidationswärme freigesetzt. Im Gegensatz zu den physikalischen Vorgängen bei der Umwandlung der Verbrennungswärme in mechanische Arbeit, die experimentell weitgehend untersucht sind, ist über die chemischen Abläufe im Verbrennungsmotor relativ wenig bekannt (KLINGENBERG 1995, 5).

#### 2.1.1 Der Verbrennungsprozess

Bei der motorischen Energieumwandlung stellt die Oxidation der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft den entscheidenden chemischen Vorgang dar. Für gesättigte Kohlenwasserstoffe wird eine vollständige Verbrennung in reinem Sauerstoff mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben:



Diese vollständige Verbrennung wird in Kfz-Motoren, die Umgebungsluft als Oxidationsmittel nutzen, nicht erreicht. Die Anwesenheit von Stickstoff führt bei hohen Temperaturen im Verbrennungsraum zur Bildung von Stickoxiden. Schwefelanteile im Kraftstoff werden u.a. zu Oxiden oder Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Während der Verbrennungsphase des motorischen Arbeitsprozesses werden aufgrund der nur kurzen für die Verbrennung zur Verfügung stehenden Zeit keine Gleichgewichtsbedingungen erreicht. Es treten inhomogene Gasgemische mit teilweise dissoziierten Komponenten auf, die zu Sekundärreaktionen führen. Bei dieser unvollständigen Verbrennung spielen Radikalreaktionen eine wichtige Rolle (VOLKSWAGEN 1988). Zu den Produkten der unvollständigen Verbrennung

gehören neben unverbrannten Kohlenwasserstoffen auch teiloxidierte Verbindungen wie Aldehyde und Ketone sowie Ruß und Wasserstoff.

Aus der Zusammensetzung der Verbrennungsluft und der Kraftstoffe lässt sich die Luftmenge berechnen, die theoretisch zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffes benötigt wird. Das Verhältnis von tatsächlich zugeführter Luftmenge zu dem errechneten Bedarf wird als Luftzahl Lambda ( $\lambda$ ) bezeichnet. Stöchiometrische Verhältnisse liegen bei einer Luftzahl von 1 vor. Herrscht Luftmangel ( $\lambda < 1$ ) bezeichnet man das Luft-Kraftstoffgemisch als „fett“. Bei Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) wird von einem „mageren“ Gemisch gesprochen.

Neben den Hauptverbrennungsprodukten Wasser und  $\text{CO}_2$  zählen der zu CO teiloxidierte Kohlenstoff und die bei hohen Verbrennungstemperaturen gebildeten Stickoxide zu den mengenmäßig bedeutsamsten Emissionen.

Die CO-Emission bei Ottomotoren ist weitgehend kraftstoffunabhängig und wird durch die Wahl des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses beeinflusst (POLACH 1975). So kann die Bildung von CO durch  $\lambda > 1$  stark vermindert werden. Kohlenwasserstoffe werden hingegen auch bei magerem Betrieb emittiert. Die Flamme im Zylinder wird durch starke Turbulenz lokal gelöscht und die Kohlenwasserstoffe werden unverbrannt emittiert. Zudem kann die Verbrennungsflamme auch an der gekühlten Zylinderwand erlöschen („flame-quenching“), was zur Ausbildung eines dünnen Kohlenwasserstofffilms führt und damit zu erhöhter Emission unverbrannter Kraftstoffbestandteile (WARNATZ et al. 1997, 248f.).

Die  $\text{NO}_x$ -Bildung wird durch hohen Druck, hohe Temperatur und Sauerstoffüberschuss während der Verbrennung gefördert. Stickoxide aus Verbrennungsprozessen werden vorwiegend als NO emittiert und in der Atmosphäre zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Die NO-Bildung aus Stickstoff und Sauerstoff setzt bei ca. 1500 K ein (HASENCLEVER & SCHNEIDER 1999). Im Abgas von Ottomotoren treten maximale NO-Emissionen bei  $\lambda = 1,05$  auf, weil bei diesem Luft-Kraftstoff-Verhältnis die höchste Verbrennungstemperatur bei Sauerstoffüberschuss auftritt (MOUSSIOPOULOS 1989, 9). Eine deutliche Senkung der  $\text{NO}_x$ -Bildung wird über die Abgasrückführung (AGR) erreicht. Hierbei wird eine Teilmenge des Abgases in die Brennräume zurückgeführt. Die Zumischung des weitgehend inerten Abgases zum Kraftstoff-Luftgemisch bewirkt eine Senkung der Verbrennungstemperatur.

Im Vergleich zum Ottomotor emittiert ein Dieselmotor aufgrund des hohen Luftüberschusses geringere CO- und Kohlenwasserstoff-Mengen. Der Verbrennungsablauf hängt entscheidend von der Gemischbildung ab. Sie läuft zum großen Teil erst während der Verbrennung ab, wobei das Luft-Kraftstoff-Verhältnis von reiner Verbrennungsluft ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) bis zu reinem Kraftstoff ( $\lambda \rightarrow 0$ ) reicht. Charakteristisch für Diesel-Motoren sind die Partikelemissionen, die bei Senkung der Luftzahl ansteigen (SCHULZ et al 1999). Es wird davon ausgegangen, dass im Motor zunächst ein Aufbau von polyzyklischen aromatischen Verbindungen aus kleinen Kohlenwasserstoffbausteinen

(C1- und C2-Verbindungen) stattfindet. Ein weiteres Wachstum dieser Verbindungen führt zur Bildung von Rußpartikeln (WARNATZ et al. 1997, 252f.).

PUNGS et al. (1996) kommen zu dem Ergebnis, dass die innermotorische Rußoxidation bei Gastemperaturen oberhalb 1300 K einsetzt. Bei 1700 K wird der Ruß fast vollständig oxidiert, wobei eine Variation der Luftzahl zwischen 0,8 und 1,2 keinen Einfluss ausübt. Der Partikelaustritt hängt mit den NO<sub>x</sub>-Emissionen über den dieseltypischen Zielkonflikt („trade-off“) zusammen. Die Emissionssenkung der einen Komponente bewirkt eine Erhöhung der Emission der anderen Komponente. Erhöhte Einspritzdrücke führen beispielsweise zu einer Reduzierung der Partikelemissionen. Grund dafür ist eine gleichmäßigere Kraftstoffverteilung, die über die Erzeugung kleinerer Tröpfchen erreicht wird. Durch diese Maßnahme steigt gleichzeitig auch die Verbrennungstemperatur an, die neben einer Senkung des Kraftstoffverbrauches auch erhöhte NO<sub>x</sub>-Emissionen nach sich zieht (PÜTZ 1998).

Die Zusammensetzung des Abgases von Otto- und Dieselmotoren variiert aufgrund der dynamischen Betriebsbedingungen in einem weiten Bereich. Einen Überblick über die ungefähren Anteile der wichtigsten Komponenten an der Abgasmasse bzw. dem Abgasvolumen Tabelle 1 gibt wieder (VOLKSWAGEN 1988).

Tabelle 1: Zusammensetzung von Luft und dem Abgas von Otto- und Dieselmotoren ohne Abgasnachbehandlung

	Luft		Ottomotor		Dieselmotor	
	(trocken)		(vor Katalysator)		(vor Katalysator)	
	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
<b>Stickstoff</b>	75.46	78.08	72.00	72.80	75.20	77.60
<b>Sauerstoff</b>	23,19	20,95	1,10	1,00	15,00	13,50
<b>Kohlendioxid</b>	0,05	0,03	17,00	10,90	7,10	4,60
<b>Wasser</b>	0,81	1,30	8,30	13,10	2,60	4,20
<b>Kohlenmonoxid</b>	--	--	1,40	1,40	0,03	0,03
<b>Wasserstoff</b>	--	--	0,04	0,50	0,02	0,03
<b>Kohlenwasserstoffe</b>	--	--	0,13	0,27	0,01	0,01
<b>Stickoxide</b>	--	--	0,11	0,10	0,03	0,03
<b>Ammoniak</b>	--	--	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Aldehyde</b>	--	--	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Partikel</b>	--	--	--	--	< 0,01	(-)

Ungefähr 98,4 Gewichts-% des Abgases eines Fahrzeuges mit Ottomotor bzw. über 99,9 % des Abgases eines Dieselfahrzeugs bestehen aus Kohlendioxid, Wasser, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Als charakteristische Produkte einer unvollständigen Verbrennung machen die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten HC, NO<sub>x</sub> und CO 1,64 Gew.-% (Ottomotor) bzw.

0,067 Gew.-% (Dieselmotor) der Gesamtabgasmasse aus. Dieselmotoren zeichnen sich im Vergleich zu Ottomotoren durch höhere Partikelemissionen aus.

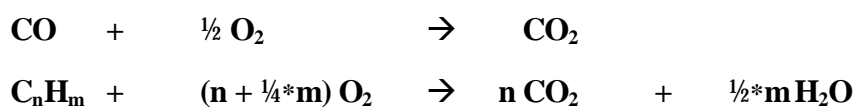
Neben dem Motor selbst übt der verwendete Kraftstoff einen wesentlichen Einfluss auf die Verbrennung und damit auch auf die Zusammensetzung des Abgases aus. Ein Zusatz von MTBE zum Benzin, senkt den Ausstoß an Kohlenwasserstoffen und CO. Eine Reduzierung des Gehaltes an Alkenen senkt die NO<sub>x</sub>-Emissionen, bei gleichzeitig erhöhtem Kohlenwasserstoffausstoß (HOCHHAUSER et al. 1991).

Im Unterschied zum Ottokraftstoff enthält Dieselkraftstoff höhermolekulare Kohlenwasserstoffe (C8 bis C30). Zudem liegt der Schwefelgehalt des handelsüblichen Dieselkraftstoffes um das 7- bis 14fache höher, und führt beim Dieselmotor zur erhöhten Emission von Schwefelverbindungen (VOLKSWAGEN 1988). Neben einer Reduzierung des Partikelaustrittes um 30 % können durch Einsatz eines Dieselkraftstoffes mit geringem Aromaten- und Schwefelgehalt bei nahezu unverändertem Ausstoß an Kohlendioxid und Stickoxiden, die Emissionen von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid deutlich gesenkt werden. Die Emissionen von Benzen, Formaldehyd, Acetaldehyd konnten um 30 bis 40 % gesenkt werden (NEUMANN et al. 1999). In der Untersuchung von AKASAKA & SAKURAI (1998) zum Kraftstoffeinfluss auf die Emissionen von Dieselmotoren wird der Aromatengehalt als maßgeblicher Faktor für die NO<sub>x</sub>-Bildung eingestuft. Die Erhöhung des Anteils polyzyklischer aromatischer Verbindungen auf Kosten des Anteils einkerniger Aromaten führt zu steigenden Partikelemissionen. Bei steigender Cetanzahl, also zunehmender Zündwilligkeit des Kraftstoffes, sinkt die CO-Emission. Die Emissionen von Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikeln werden davon kaum beeinflusst. GAIRING et al. (1997) kommen bezüglich des Einflusses mehrkerniger Aromaten auf die Partikelemission zum gleichen Ergebnis. Der Polyaromatengehalt des Dieselkraftstoffes erwies sich zudem als einziger signifikanter Kraftstoffparameter für die Emission von Stickoxiden.

### 2.1.2 Abgasnachbehandlung

Zur Erfüllung der gesetzlichen Abgasstandards müssen die Konzentrationen der limitierten Schadstoffkomponenten gesenkt werden. Für die Reduzierung des Abgasniveaus von Ottomotoren kommen 3-Wege-Katalysatoren zum Einsatz. An ihren mit Edelmetallen (Platin, Palladium, Rhodium) belegten Oberflächen laufen im wesentlichen folgende drei Konvertierungsreaktionen ab:

Oxidation:





Reduktion:

Für eine möglichst vollständige Schadstoffumsetzung müssen abwechselnd oxidierende und reduzierende Bedingungen im Abgas geschaffen werden. Technisch gelöst wird dieses Problem durch eine Regelung des Kraftstoff/Luft-Verhältnisses in einem engen Bereich um den Wert 1 ( $\lambda = 1$ ). In schnellem Wechsel werden Luftmangel bzw. Luftüberschuss erzeugt. Die Regelung wird von der Lambda-Sonde und dem Motorsteuergerät realisiert, indem der Sauerstoffgehalt des Abgases von der Lambda-Sonde an das Motorsteuergerät gemeldet wird und das Motorsteuergerät das Kraftstoff/Luft-Gemisch auf ein optimales Verhältnis einstellt. In den Phasen mit „magerem“ Gemisch ( $\lambda > 1$ ) fungiert Sauerstoff als Oxidationsmittel für Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid. In den „Fettphasen“ ( $\lambda < 1$ ) dient Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel für die Umsetzung von Stickoxiden zu Kohlendioxid und Stickstoff.

Hohe Konvertierungsraten von 95 % und mehr werden nur bei betriebswarmem Katalysator ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) erreicht. Die Kaltstartphase des Motors, in der der Katalysator nahezu keine Stoffumsetzungen vornimmt, dauert etwa 100 sec. Die Länge dieser „light-off“-Phase kann durch konstruktive Maßnahmen wie motornahe Installation eines Vorkatalysators oder elektrische Vorheizung des Katalysators verkürzt werden. Die Effektivität der katalytischen Umsetzung ist u.a. vom Schwefelgehalt des Kraftstoffes abhängig. Der Einsatz von schwefelhaltigem Otto-Kraftstoff führt bei Fahrzeugen mit 3-Wege-Katalysator zu erhöhten Emissionen von  $\text{NO}_x$ , CO und Kohlenwasserstoffen. Deutliche Emissionssteigerungen wurden bei  $\text{N}_2\text{O}$  beobachtet (BARONICK et al. 2000). Eine Reduzierung des Schwefelgehaltes von 382 auf 18 ppm vermindert bei betriebswarmem Katalysator die Emissionen von  $\text{NO}_x$ , CO und Kohlenwasserstoffen um 20 bis 50 %. Der Einfluss auf den Verbrauch und damit den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß ist nicht signifikant (EPEFE 1996).

BARTLEY et al. (1999) weisen darauf hin, dass der negative Einfluss des Schwefelgehaltes auf die Kfz-Emissionen über eine Variation der Edelmetallzusammensetzung der Katalysatoroberfläche verringert werden kann.

Um den Verbrauch und  $\text{CO}_2$ -Emissionen von Ottomotoren weiter zu reduzieren, konzentriert sich die Industrie auf die Entwicklung die so genannten direkteinspritzenden „Magermotoren“, die vorwiegend im Luftüberschuss ( $\lambda = 1,2 - 1,5$ ) betrieben werden. Ein nachgeschalteter Katalysator kann unter den oxidierenden Bedingungen Kohlenwasserstoffe und CO umsetzen. Die Reduzierung von NO ist jedoch bei Sauerstoffüberschuss mit konventionellen 3-Wege-Katalysatoren nicht möglich. Deshalb kommen spezielle  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatoren zum Einsatz, die in den „Magerphasen“ in der Lage sind, NO zu  $\text{NO}_2$  zu oxidieren. Bei der anschließenden Adsorption macht man sich die Fähigkeit von Oxiden der Alkali- und Erdalkalimetalle (hier: Barium) zunutze, Stickoxide im mageren Abgas in Form von Nitraten zu speichern. Ein möglicher Reaktionsweg wird durch die folgende Gleichung beschrieben:



Ist ein Großteil des Bariumoxid in -nitrat umgewandelt, kann kein weiteres  $\text{NO}_2$  mehr eingelagert werden. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Abgas steigt. Ein  $\text{NO}_x$ -Sensor überwacht die Stickoxid-Konzentration im Abgas: Wird ein Grenzwert überschritten, wird der Motor kurzzeitig in einen „fetten“ Betriebszustand gebracht. In der Regenerationsphase wandeln die jetzt im Überschuss vorliegenden reduzierenden Komponenten  $\text{H}_2$ , Kohlenwasserstoffe und  $\text{CO}$  das Bariumnitrat wieder in Oxid um, während die Stickoxide am Edelmetall zum Stickstoff reduziert werden. Durch den Einsatz von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren bei direkteinspritzenden Ottomotoren kann der Stickoxidausstoß um etwa 90 % gesenkt werden. (FEV 1999). Im Vergleich zu 3-Wege-Katalysatoren treten bei  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren aufgrund des häufigeren Motorbetriebes im Luftunterschuss ( $\lambda < 1$ ) leicht erhöhte Ammoniakkonzentrationen im Abgas auf (HASENCLEVER & SCHNEIDER 1999).

Die Abgase des Dieselmotors werden neben innermotorischen Maßnahmen wie die Abgasrückführung mit Hilfe eines Oxidationskatalysators gereinigt. Bei diesem Katalysatortyp werden keine Lambda-Sonden eingesetzt, weil Dieselmotoren mit Sauerstoffüberschuss im Kraftstoff/Luft-Gemisch betrieben werden. Folglich findet beim Dieselmotor keine Regelung des Katalysatorbetriebes statt. Der Oxidationskatalysator ist in der Lage Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas durch Oxidation zu reduzieren, während der Stickoxidanteil unverändert den Katalysator durchläuft. Zur Verminderung der Stickoxid-Emissionen von Dieselmotoren wird der Einsatz von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren erprobt. Die  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsrate liegt bei über 50 % (FEV 1999).

LEPPERHOFF & HÜTHWOHL (1994) berichten von einer deutlichen Verminderung der Anzahl von Kleinstpartikeln ( $\varnothing < 50 \text{ nm}$ ) durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators, während KRÜGER et al. (1997) keinen signifikanten Einfluss des Katalysators auf die Größenverteilung feststellten. Bei der Untersuchung von KERMINEN et al. (1997) war eine Abnahme der Partikelmasse um 10 bis 30 % beim Passieren des Katalysators ist einem sinkenden Verhältnis von organischem zu elementarem Kohlenstoff verbunden.

Neben innermotorischen Maßnahmen können Partikelemissionen bei Dieselmotoren durch Partikelfilter gesenkt werden. Im Größenbereich unterhalb von 50 nm wird beim Einsatz eines solchen Filters von KRÜGER et al. (1997) jedoch von einem deutlichen Anstieg der Partikelanzahl berichtet.

Um zukünftige Emissionsgrenzwerte für Stickoxide einhalten zu können und den Ausstoß an  $\text{CO}_2$  über eine Senkung des Kraftstoffverbrauches zu verringern, werden Magermotor-Konzepte benötigt. Schwefelverbindungen führen über eine Belegung der Katalysatoroberfläche zur Herabsetzung der Konvertierungsraten. Deshalb ist der Einsatz von Kraftstoffen mit einem Schwefelgehalt von unter 10 ppm notwendig (FEV 1999).

## 2.2 Umweltrelevanz des Abgases von Verbrennungsmotoren

Die Luftimmissionsbelastung in den Städten der alten Bundesländer wird vorwiegend durch den Kfz-Verkehr hervorgerufen (BAUMBACH 1993). Im Zeitraum zwischen 1990 und 1999 ist die Verkehrsleistung im motorisierten Individualverkehr um 7 % gestiegen. Im Straßengüterverkehr betrug die Steigerung in diesem Zeitraum 36 % (UBA 2000b). Die Emissionen werden nach Verlassen des Emittenten verdünnt und können in Abhängigkeit von den Witterungsverhältnissen über größere oder kleinere Entfernungen verfrachtet werden. Dieser Vorgang, der auch mit chemisch-physikalischen Reaktionen verbunden sein kann, wird als Transmission bezeichnet. Die aus der Transmission resultierende Konzentration eines Stoffes in der Atmosphäre heißt Immission. Die Nebenprodukte der Verbrennung können als Immission negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt zeigen und werden im Folgenden unter den Gesichtspunkten Toxizität, Ozonbildung, Klimawirksamkeit, Nährstoff- und Säureeintrag betrachtet.

### 2.2.1 Gesundheitsgefährdendes Potential

In diesem Abschnitt werden die Schadwirkungen von Abgasinhaltsstoffen unter den Gesichtspunkten Toxizität, Kanzerogenität und Mutagenität betrachtet.

Für Einzelsubstanzen im Abgas von Verbrennungsmotoren gelten unterschiedlich hohe Toxizitätswerte. Von den Stickstoffoxiden ist Stickstoffdioxid unmittelbar von lufthygienischer Bedeutung. In der Nähe stark befahrener Straßen im Innenstadtbereich können kurzzeitig Spitzen-Immissionen von 0,5 ppm auftreten, die in Tierversuchen zu Reizungen der Schleimhäute im Atemtrakt und einer erhöhten Anfälligkeit der Bronchien gegenüber infektiösen Erkrankungen geführt haben. Kohlenmonoxid, das bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe entsteht, ist toxisch, weil es den Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen blockiert. Bei länger anhaltenden Konzentration von über 50 ppm können bei empfindlichen Personen Herz-Kreislauf-Beschwerden, Kopfschmerzen und Übelkeit auftreten. Die mittleren Konzentrationen liegen im innerstädtischen Bereich an stark befahrenen Straßen jedoch unterhalb von 5 ppm (RABL 1997). In der Umgebungsluft oxidiert Kohlenmonoxid in kurzer Zeit zu Kohlendioxid.

Schwefeldioxid ist als Reizgase bekannt. Es begünstigt Erkrankungen der Atemwege, tritt aber in nur sehr geringem Maße in Kfz-Abgasen auf. Hohe  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von 400 bis 500 ppm können in den Atemwegen lebensgefährliche Schädigungen hervorrufen (KOLLER 1994).

Von der Gruppe der Aldehyde, die als Zwischenprodukte bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Verlauf der motorischen Verbrennung entstehen, sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein von besonderer Bedeutung. Höhermolekulare Aldehyde sind zwar im Abgas nachweisbar, treten dort aber nur in ppb-Konzentrationen auf. Daher kann eine toxische oder klimarelevante Wirkung ausgeschlossen werden (PRESCHER et al. 1997). Formaldehyd (HCHO) tritt im Abgas mit der höchsten Konzentration auf. Es greift oberhalb der Reizschwelle (0,8 – 1,6 ppm)

die Schleimhäute an und gilt in höheren Konzentrationen als stark mutagen. In den USA ist Formaldehyd als Einzelkomponente im Abgas im Gegensatz zu den anderen Aldehyden, die in einem Summenwert erfasst werden, limitiert.

Bodennahes Ozon wird als sekundärer Schadstoff bezeichnet, weil es nicht direkt emittiert wird, sondern sich erst unter dem Einfluss von Sonneneinstrahlung aus den primären Schadstoffen Stickoxiden, Kohlenmonoxid und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) bildet. Es wird aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit, anders als SO<sub>2</sub>, nicht in den oberen Luftwegen zurückgehalten und dringt weiter in die Lunge ein. Durch seine hohe Reaktivität kommt es beim Auftreffen auf das Lungengewebe zur Schädigung der Zellmembran und kann dort zu Entzündungen führen (UBA 2000a).

Das kanzerogene Potential gasförmiger Abgaskomponenten aus motorischer Verbrennung wird zum überwiegenden Teil durch Benzen, 1,3-Butadien, Formaldehyd und Acetaldehyd bestimmt (BACH et al. 1998). Benzen gelangt überwiegend durch den Kfz-Verkehr in die Umwelt. Es wird entweder über die Verbrennungsabgase, durch Verdunstung aus dem Kraftstoffsystem oder beim Betanken freigesetzt. Die Hälfte des emittierten Benzens stammt direkt aus dem Kraftstoff, während die andere Hälfte erst beim Verbrennungsvorgang gebildet wird (KOLLER & LEDERER 1999). Neben Benzen werden auch andere monoaromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylen von Kraftfahrzeugen emittiert. Eine kanzerogene Wirkung dieser methylierten Benzene wurde bisher nicht nachgewiesen.

Der Verdacht auf eine krebserzeugende Wirkung und der Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) im Grundwasser, überwiegend aus Lecks in Pipelines und Tankstellen, führte im US-Bundesstaat Kalifornien zu einem Verbot ab Ende 2002. Im Gegensatz zu den USA werden in Deutschland wesentlich geringere Mengen und Konzentrationen dieses Stoffes, durch dessen Zusatz der Aromatengehalt im Kraftstoff gesenkt wird, eingesetzt. Das Umweltbundesamt schließt daher ein akutes Umweltrisiko durch den Einsatz von MTBE in Kraftstoffen aus (UBA 2000).

Als charakteristischem Bestandteil des Abgases von Dieselmotoren wird dem Ruß krebserzeugende Wirkung zugeschrieben. Eingeatmete Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 10 µm werden größtenteils im Nasen-Rachenraum abgeschieden, während sehr feine Staubteilchen (< 0,1 µm) tief in den Atemtrakt gelangen. An Rußpartikel sind organische Bestandteile angelagert. Ihr Anteil an der Partikelmasse variiert in einem weiten Bereich und liegt im Mittel bei etwa 30 %. Der Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) ist gering (KOLLER 1994). Im Tierversuch an Ratten wurde eine lungentumor erzeugende Wirkung von Rußpartikeln nachgewiesen. Nach GRIMMER (1992) ist die krebserzeugende Wirkung von Dieselrußextrakten zum größten Teil auf die angelagerten PAK zurückzuführen. PAK mit mehr als drei aromatischen Ringen sind die potentesten Karzinogene und verantwortlich für mehr als 75 % der gesamten Wirkung (GRIMMER 1985; GRIMMER et al. 1991). Ob eine zusätzliche Wirkung von den Rußpartikeln selbst ausgeht, wurde in diesen Untersuchungen nicht geprüft.

Tierversuche an Ratten zeigten vergleichbare Tumorraten nach Inhalation verschiedener Partikel-

arten. Untersucht wurden die Wirkungen von Dieselruß, Titandioxid und reinem Ruß, ohne angelagerte PAK (KLINGENBERG 1995, 102). Der Anteil der angelagerten PAK an der kanzerogenen Wirkung von Dieselmotorenabgasen wird auf höchstens 1 % geschätzt (KOLLER 1994). Es ist demnach noch strittig, ob Masse oder Zahl der Partikel, Oberflächenbeschaffenheit oder chemische Zusammensetzung die entscheidende Rolle bei der krebserzeugenden Wirkung von Dieselruß spielen (UBA 2000). In Deutschland ist der Straßenverkehr mit etwa 13 % an den Emissionen von Partikeln mit einem Durchmesser kleiner als 10 µm beteiligt.

Setzt man das vermutete krebserzeugende Potential der Emissionen eines Diesel-Pkw der 80er Jahre mit 100 % an, so wird das Risiko durch noch folgende Abgasminderungsstufen bis zum Jahr 2005 bei Pkw bereits ohne Partikelfilter auf 11 % sinken. Die krebserzeugende Potenz der Ottomotor-Emissionen liegt um den Faktor 10 niedriger als bei vergleichbaren Diesel-Pkw (UBA 2000).

Mutagen wirksame Substanzen können Veränderungen des genetischen Materials der Zellen verursachen, die auf folgende Generationen vererbt werden. Zur Erfassung des mutagenen Potentials von Substanzen findet der Ames-Test Anwendung. Hierbei werden spezielle Mutanten von Bakterien (*Salmonella typhimurium*), die eine zum Wachsen notwendige Aminosäure nicht mehr selbst synthetisieren können, eingesetzt. Durch Behandlung mit mutagenen Chemikalien können diese Mangelmutanten wieder zurückmutieren und sind damit in der Lage, Kolonien zu bilden. Ein positiver Ames-Test wird auch als Hinweis auf die krebserregende Wirkung einer Substanz gewertet, da die meisten mutagenen Stoffe beim Säuger ebenfalls karzinogen wirken (IFAU 1993). OSTBY et al. (1997) untersuchten organische Extrakte von Dieselpartikeln auf mutagene Aktivität. Die Nitro-PAK sind diesbezüglich von größter Bedeutung, während die Alkane und die PAK-Fraktion keine mutagene Aktivität aufweisen. ENYA et al. (1997) identifizierten 3-Nitrobenzanthron im Dieselabgas, das sich als starkes Mutagen im Ames-Test erwiesen hat. 1-Nitropyren ist der in der größten Menge auftretende Nitro-PAK im Dieselabgas (ROSENKRANZ & MEMELSTEIN 1985). SCHUETZLE et al. (1985) weisen auf den Einfluss der Probenahme bei der Analyse von Nitro-PAK im Abgas hin. Es ist die Bildung von 1-Nitropyren während der Probenahme auf dem Partikelfilter nachgewiesen worden.

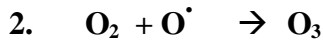
### 2.2.2 Bildung bodennahen Ozons

Bodennahes Ozon wird unter Einwirkung von Sonnenlicht aus Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) gebildet. Auch Kohlenmonoxid (CO) fungiert als Ozonvorläufersubstanz. Aufgrund seiner chemischen Reaktionsträgheit in der Luft ist es für die Bildung bodennahen Ozons weniger bedeutend.

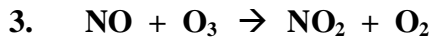
Voraussetzung für die Bildung bodennahen Ozons ist die  $\text{NO}_2$ -Dissoziation durch kurzwelliges Licht ( $\lambda = 300$  bis  $400$  nm) in NO und ein radikalischer Sauerstoffatom:



Das hochreaktive Sauerstoffradikal verbindet sich sofort mit dem molekularen Sauerstoff der Luft zu Ozon:



Fast 90 % der Stickoxide werden als NO emittiert, das in der Atmosphäre zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Hierbei spielt Ozon eine wichtige Rolle:



Die in Ballungsgebieten stattfindende Ozonbildung aus der NO<sub>2</sub>-Photolyse wird durch Reaktion 3 zum Teil kompensiert. Die Ozonbildung und der Ozonabbau stehen bei Abwesenheit anderer Reaktionspartner im Gleichgewicht. Die Anwesenheit flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) und CO bewirkt die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>, ohne dass dabei Ozon verbraucht wird. Das chemische Gleichgewicht wird in Richtung Ozonbildung verschoben. Kohlenwasserstoffe und CO sind zusammen mit OH- und Peroxyradikalen (HO<sub>2</sub>) über zahlreiche Reaktionsschritte an der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> beteiligt. Der Ozonabbau findet über NO (Reaktion 3) oder reaktive Kohlenwasserstoffe statt. Im Gegensatz zur Ozonbildung ist der Abbau lichtunabhängig. In Ballungsgebieten stehen durch fortlaufende Emission permanent NO und VOC zur Verfügung. Diese Tatsache führt zu der paradoxen Situation, dass in Gebieten mit hohen Stickoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen geringere Ozonkonzentrationen auftreten als am Stadtrand oder in ländlichen Gebieten. Die Konzentrationen von NO und O<sub>3</sub> nehmen durch Reaktion 3 mit zunehmender Entfernung vom Emittenten ab, wenn bei fehlender Sonneneinstrahlung die NO<sub>2</sub>-Moleküle nicht photochemisch gespalten werden. NO<sub>2</sub> ist in der Atmosphäre stabiler und kann über weitere Strecken transportiert werden. Somit kann es tagsüber unter Lichteinfluss an emittententfernten Orten zur Ozonbildung beitragen.

Zur Bewertung der Reaktivität einzelner Kohlenwasserstoffe in Bezug auf die Bildung bodennahen Ozons wird der Begriff „Ozonbildungspotential“ verwendet. Zur Ermittlung dieses stoffspezifischen Parameters wird in einer Klimakammer die Ozonmenge bestimmt, die der betreffende Kohlenwasserstoff unter Anwesenheit von Stickoxiden bildet. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist die maximale Reaktivität (MIR – „maximum incremental reactivity“). Die unter Laborbedingungen gebildete Ozonmenge muss nicht mit der in der Umwelt gebildeten Ozonmenge übereinstimmen, weil dort weitere Faktoren wirksam werden. Die Reaktivität von VOC hängt wesentlich von der NO<sub>x</sub>-Verfügbarkeit ab. Bei niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen ist die Reaktivität wesentlich geringer (VON BORSTEL 1997). Die von LOWI & CARTER (1990) entwickelte Reaktivitätsskala gilt als eine der gebräuchlichsten und hat Eingang in die kalifornische Gesetzgebung gefunden. Die Reaktivität ausgewählter Kohlenwasserstoffe gibt Tabelle 2 wieder (CARB 1999).

Tabelle 2: Ozonbildungspotentiale einiger Kohlenwasserstoffe

Alkane	MIR (gO <sub>3</sub> /gVOC)	Ungesättigte Aliphaten	MIR (gO <sub>3</sub> /gVOC)	Aromaten	MIR (gO <sub>3</sub> /gVOC)
Methan	0,0148	1,3-Butadien	10,89	Benzen	0,42
Ethan	0,25	Ethen	7,27	Toluen	2,73
Propan	0,48	Propen	9,40	o-Xylen	6,46
n-Butan	1,02	1-Buten	8,91	Ethylbenzen	2,70
n-Pentan	1,00	1-Penten	6,22	1,3,5-Trimethylbenzen	10,12
n-Hexan	0,98	1-Hexen	4,42	3-Ethyltoluen	7,20
n-Heptan	0,81	1-Hepten	3,48	1,4-Diethylbenzen	6,45
n-Octan	0,61	1-Octen	2,69	1-Methylpropylbenzen	1,89

Weil die Gesamtreaktivität eines Abgases im Wesentlichen durch die Konzentrationen und die Reaktivitäten (MIR-Faktoren) der einzelnen Komponenten bestimmt wird, kann eine Abgaskomponente, die nur in geringen Konzentrationen auftritt aufgrund ihres hohen MIR-Faktors entscheidend zur Gesamtreaktivität beitragen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe weisen eine höhere Reaktivität auf als gesättigte Verbindungen. Demnach nimmt mit zunehmendem Alkananteil das Ozonbildungspotential eines Abgases ab (BACH et al. 1998). Das Abgas von Dieselmotoren weist einen geringeren Alkananteil bei gleichzeitig höherem Anteil ungesättigter Komponenten auf. Dementsprechend besitzt es die höchste spezifische Reaktivität. Absolut betrachtet ist das Ozonbildungspotential von Diesellabgas, aufgrund des im Vergleich zum Abgas eines Ottomotors niedrigeren Kohlenwasserstoffgehaltes aber deutlich geringer (PÜTZ 1998). Tabelle 3 zeigt die ungefähre Zusammensetzung der Kohlenwasserstofffraktion des Abgases von Benzin- und Dieselmotoren (EAA 1999). Methan wird bei der Berechnung der Reaktivität von Automobilabgas nicht berücksichtigt, weil es nur ein sehr geringes Ozonbildungspotential aufweist (LOWI & CARTER 1990).

Tabelle 3: Zusammensetzung der NM-VOC-Fraktion im Abgas von Otto- und Dieselmotoren (Angaben in %)

	Ottomotor vor Katalysator	Ottomotor nach Katalysator	Dieselmotor
Alkane	35,9	46,0	36,0
Ethin	4,5	4,5	4,0
Alkene	16,0	14,2	18,0
Aromaten	39,6	34,5	26,0
Carbonyle	3,0	3,3	14,0
Diene	1,0	0,5	2,0
Summe	100	100	100

Auch biogene Quellen sind über Emissionen flüchtiger Kohlenwasserstoffe und  $\text{NO}_x$  an der Bildung von bodennahem Ozon beteiligt. Neueren Erkenntnissen zufolge wird deren Anteil an der sommerlichen Ozonbildung möglicherweise unterschätzt. Biogene Emissionen aus Laub- und Nadelbäumen erfolgen hauptsächlich in Form von Kohlenwasserstoffen wie Terpenen und Isopren. Stickoxidemissionen werden überwiegend aus überdüngten Böden freigesetzt (UBA 2000a).

### 2.2.3 Klimarelevanz

Der natürliche Treibhauseffekt, der eine mittlere Temperaturerhöhung an der Erdoberfläche von  $33^\circ\text{C}$  bewirkt, hat erst das Leben auf der Erde ermöglicht. Zu den klimawirksamen Spurenstoffen gehören neben Wasserdampf, der für 60 bis 95 % des Treibhauseffektes verantwortlich gemacht wird, auch Kohlendioxid, Methan, Lachgas und Ozon (LENZ & COZZARINI 1998, 10)

Die Emissionen von Treibhausgasen aus anthropogener Tätigkeit haben gegenüber vorindustrieller Zeit deutlich zugenommen. Unter den auch natürlich vorkommenden klimarelevanten Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  gelangen auch ausschließlich vom Menschen produzierte Stoffe wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe in die Umwelt, die eine Verstärkung des natürlichen Treibhauseffektes bewirken.

Der Verbrauch fossiler Energieträger stellt die Hauptursache für die vom Menschen verursachten Emissionen von Treibhausgasen dar. 50 % des „anthropogenen“ Treibhauseffektes werden durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe verursacht (UBA 2000).

$\text{CO}_2$  ist aufgrund der großen emittierten Mengen das weitaus wichtigste Treibhausgas. In Deutschland ist der Anteil der  $\text{CO}_2$ -Emissionen am gesamten Ausstoß von Treibhausgasen größer als 85



%. Obwohl die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Straßenverkehrs zwischen 1990 und 1999 um über 13 % angestiegen sind, gingen sie insgesamt in Deutschland um 15,5 % zurück. Im gleichen Zeitraum stieg das Bruttoinlandsprodukt um 14,1 %. Diese Daten zeigen, dass eine Entkopplung von Wirtschaftswachstum und energiebedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen gelungen ist. (UBA 2000). Die Emissionsminderungen der letzten Jahre sind primär auf die wirtschaftliche Umstrukturierung sowie den verminderten Braunkohleeinsatz in den neuen Ländern zurückzuführen.

Der gegenläufiger Entwicklungstrend im Straßenverkehr hat seine Ursache im zunehmenden Verkehrsaufkommen (UBA 1999). Trotz fahrzeugtechnischer Weiterentwicklung konnte der durchschnittliche Kraftstoffverbrauch je Fahrzeug nur geringfügig verringert werden. Verbrauchten 1990 Pkw mit Benzinmotor durchschnittlich 9 Liter Kraftstoff auf 100 km, waren es 1999 noch 8 Liter. Begründet ist die geringfügige Verbrauchssenkung im Trend zu schwereren und leistungsstärkeren Fahrzeugen. Für das Jahr 2020 wird mit einem durchschnittlichen Verbrauch von 5,9 Litern auf 100 km gerechnet (UBA 2000). Während die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Personenverkehr seit 1991 nahezu konstant geblieben sind, stieg im gleichen Zeitraum der CO<sub>2</sub>-Ausstoß des Güterverkehrs erheblich an (BMVBW 2000).

Neben Kohlendioxid stellen CO, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O die wichtigsten Treibhausgase in Kfz-Emissionen dar (BACH et al. 1998). Die Gesamt-Emissionen von Distickstoffoxid lagen 1996 in Deutschland 228.000 t etwa auf dem Niveau des Jahres 1990. Emissionsminderungen im Bereich der Landwirtschaft durch Verringerung der Tierbestände wurden durch den Zuwachs der Emissionen des Straßenverkehrs kompensiert. Hier verdoppelte sich der N<sub>2</sub>O-Ausstoß zwischen 1990 und 1996 von 11.000 auf 22.000 t (UBA 1998). Das ist auf die Zunahme von Kraftfahrzeugen mit geregelterm 3-Wege-Katalysator zurückzuführen. An der Katalysatoroberfläche werden CO und NO u.a. zu N<sub>2</sub>O umgesetzt.

Die bundesweite Gesamtemission klimawirksamer Gase berechnet als CO<sub>2</sub>-Äquivalente hat zwischen 1990 und 1997 um 13,6 % abgenommen. Dies ist hauptsächlich auf den Rückgang beim Ausstoß von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> zurückzuführen. Demgegenüber hat die Emission von Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>), das als Füllgas für Schallschutzfenster eingesetzt wird, um 46 % zugenommen. Auch die Emissionen an perfluorierten Fluorkohlenwasserstoffen (FKW) und wasserstoffhaltigen Fluorkohlenwasserstoffen (HFKW) sind in dem betrachteten Zeitraum deutlich gestiegen. Die Angaben in Tabelle 4 beziehen sich auf die direkt emittierten Treibhausgase (BMU 1999). Nicht enthalten sind die indirekten Treibhausgase, die wie Ozon erst in der Atmosphäre aus Vorläufer-substanzen gebildet werden.

Tabelle 4: Emissionen direkter Treibhausgase in Deutschland zwischen 1990 und 1997

	Zusammensetzung der CO <sub>2</sub> -Äquivalentemissionen (Angaben in %)		Emissions- entwicklung
	1990	1997	1990-1997
CO <sub>2</sub>	83,83	85,47	- 11,9 %
CH <sub>4</sub>	9,67	7,14	- 36,2 %
N <sub>2</sub> O	5,76	6,40	- 4,0 %
SF <sub>6</sub>	0,32	0,54	+ 46,0 %
Sonstige (FKW, HFKW)	0,41	0,45	+ 488,6 %
<b>insgesamt</b>			- 13,6 %

Die Klimarahmenkonvention, die 1992 in Rio angenommen wurde, bildet die völkerrechtliche Vertragsgrundlage für den internationalen Klimaschutz. Auf der dritten Vertragsstaatenkonferenz 1997 in Kyoto wurde ein Protokoll angenommen, in dem die EU verpflichtet ihre Treibhausgasemissionen im Zeitraum von 2008 bis 2012 gegenüber den Emissionen von 1990 um wenigstens 8 % zu senken. Deutschland muss, nach einer EU-internen Regelung, die Emissionen dieser Verbindungen um 21 % reduzieren.

#### 2.2.4 Säureeinträge in Ökosysteme

Schon im 19. Jahrhundert sind in der Umgebung von Industrieanlagen, vornehmlich von Hüttenwerken, Waldschäden beobachtet worden, die auf SO<sub>2</sub>-haltige Rauchgase zurückgeführt wurden.

Gegen Ende der 1970er Jahre wurden ähnliche Schadsymptome zunächst an Tanne und Fichte beobachtet. Im Gegensatz zu den früheren Rauchschäden traten diese "neuartigen Waldschäden" jedoch großflächig und fernab von Industrieanlagen auf. Die Ergebnisse der Waldschadens- und Waldökosystemforschung haben aufgezeigt, dass die "neuartigen Waldschäden" durch zahlreiche Einflussfaktoren verursacht werden, deren Gewicht sich von Jahr zu Jahr ändern kann. Eine Schlüsselrolle kommt den Schadstoffen aus der Luft, insbesondere Schwefeldioxid, Stickstoffoxide, Ammoniak und Ozon zu.

Durch rasches politisches Handeln, das u.a. zum Einbau von Entschwefelungsvorrichtungen in Großfeuerungsanlagen und Katalysatoren bei Pkw führte, wurden große Fortschritte in der Luftreinhaltung erzielt.

Neben dem Eintrag von Luftschadstoffen wird der Wald aber auch durch natürliche Einflussfaktoren, wie z.B. Insekten, Pilze, Frost, Trockenheit und Sturm belastet. Obwohl das Anfang der 1980er Jahre prognostizierte großflächige "Waldsterben" nicht eingetreten ist, weisen heute immerhin 22 % der Wälder in Deutschland deutliche Schäden auf (BML 1999).

Eine Folge der verstärkten Freisetzung atmosphärischer Schadstoffe ist eine Abnahme des pH-Wertes der feuchten Deposition. Das Regenwasser in Mitteleuropa hätte natürlicherweise aufgrund des atmosphärischen Kohlendioxidgehalts und der in der Luft enthaltenen Spurenstoffe einen pH-Wert von 4,6 bis 5,6. Tatsächlich liegt der pH-Wert des Regenwassers in der Bundesrepublik Deutschland im Mittel zwischen 4,0 und 4,6. Das entspricht einer etwa 40fachen Säuremenge gegenüber natürlichen Verhältnissen (UBA 1999b). Verantwortlich dafür sind die vor allem vom Menschen verursachten Emissionen von Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) (EEA 2000). Diese Stoffe gelangen entweder direkt als trockene oder feuchte Deposition oder nach chemischer Umwandlung als Schwefel- oder Salpetersäure wieder auf die Erdoberfläche zurück. Besonders ausgeprägt ist der Einfluss von Stoffdepositionen in Waldlandschaften, die sich durch eine hohe Filterleistung bezüglich atmosphärischen Depositionen auszeichnen (KRIETER 1991). Der Eintrag von Ammonium, das sich aus der Lösung von Ammoniak in Wasser bildet, bewirkt über Aufnahme in Pflanzen und Einbau als Ammoniumstickstoff eine Freisetzung von Protonen. Nicht von Pflanzen aufgenommenes Nitrat ist in der Bodenlösung mobil und trägt als Anion einer starken Säure zum Basenexport bei (FVA 1999). Der direkte Säureeintrag in den Boden bzw. die Säurebildung durch Nitrifikation wirkt sich negativ auf Ökosysteme aus. Einträge an anorganischem Stickstoff führen im Boden zu Versauerung und Verarmung des Bodens an den Nährstoffen Calcium, Magnesium und Kalium. Das führt bei der Vegetation zu Nährstoffungleichgewichten bzw. Nährstoffmangel. Auf sehr sauren Böden werden die freigesetzten Nährstoffe bis in das Grundwasser ausgetragen. Auf extrem sauren Böden mit einem pH-Wert unter 4,2 können auch Aluminiumionen freigesetzt werden, die vermutlich eine direkte toxische Wirkung auf das Feinwurzelsystem der Bäume ausüben und u.U. bis ins Grundwasser gelangen (KÖLLING 1999). Eine Versauerung des Bodens erhöht insgesamt die Bioverfügbarkeit von Metallen. Die Langzeitanreicherung von Metallen im Oberboden und der Vegetation führt auch zu erhöhten Metallkonzentrationen in Tieren (EAA 1999).

Zwischen 1980 und 1996 gingen die Emissionen der Säurebildner in der EU um 55 % zurück. Die Reduktion ist vorwiegend auf den starken Rückgang der  $\text{SO}_2$ -Emissionen zurückzuführen, die zu einer Abnahme des Eintrags an Sulfat in den Boden geführt haben. Bei den Stickoxid- und Ammoniak-Emissionen hat in diesem Zeitraum keine deutliche Veränderung stattgefunden (EEA 2000). In Deutschland sanken die  $\text{NO}_x$ -Emissionen zwischen 1990 und 2000 um knapp 40 %. Der Anteil des Kfz-Verkehrs an den Gesamtemissionen blieb dabei nahezu konstant bei ca. 46 % (UBA 2000b).

Besonders hoch sind die Einträge versauernder Stoffe in Deutschland in emittentennahen Waldgebieten in Thüringen und Sachsen. Auch auf den empfindlichen Böden im nordwestdeut-

schen Tiefland werden die „Critical Loads“ als Folge hoher Ammoniumstickstoffeinträge aus der Landwirtschaft überschritten (UBA 1999a). Der Begriff „Critical Load“ beschreibt den Wert, bei dessen Überschreitung der Schadstoffeintrag die Abbaurate übersteigt und die Stoffe sich so bis zu einem schädlichen Niveau anreichern können. Es wird dann mit einer Beeinträchtigung oder Schädigung des Ökosystems gerechnet. Die Höhe der tolerierbaren Einträge hängt von den Eigenschaften des betrachteten Ökosystems ab. So gilt z.B. für einen Buchenwald ein anderer Wert als für einen Fichtenwald auf dem gleichen Standort. Sandige Böden reagieren empfindlicher auf Säureeinträge als kalkreiche Lehmböden. 1999 waren in Deutschland die Critical Loads für Säure auf ca. 90 % der Waldfläche überschritten (BML 1999).

Ohne entsprechende Maßnahmen in der Luftreinhaltung, ist von einer weiter fortschreitenden Bodenversauerung in Waldökosystemen auszugehen. Die in die Tiefe fortschreitende Versauerung gefährdet auf pufferschwachen Standorten zudem die Qualität des Grund- und Quellwassers. Aluminium ist toxisch für Fische und stellt ein Gesundheitsrisiko im Trinkwasser dar. Mangan und Eisen, die in sauren Böden ebenfalls bis ins Grundwasser transportiert werden können, verursachen Trübungen, die Probleme bei der Trinkwasseraufbereitung nach sich ziehen. Zudem wird Nitrat in das Grundwasser ausgetragen (FVA 1999). Gelangt Nitrat über das Trinkwasser in den menschlichen Körper, kann es im sauren Magensaft mit sekundären Aminen zu krebserregenden Nitrosaminen reagieren (RÖMPP 1995).

### 2.2.5 Nährstoffeinträge

In Waldökosystemen der gemäßigten Klimazonen im ungestörtem Zustand stellt pflanzenverfügbaren Stickstoff den Mangelfaktor dar, der im Wesentlichen das Biomassewachstum begrenzt. Anthropogene Stickstoffeinträge aus der Luft haben diesen Mangelfaktor zum Überflussfaktor werden lassen (FVA 1999). Stickstoff gelangt hauptsächlich in Form von Stickstoffoxiden oder als Ammoniak in die Atmosphäre. Aus den Stickoxiden kann sich durch Anlagerung von Wasser Nitrat bilden, während sich Ammoniak als Ammonium im Niederschlag löst und in dieser Form deponiert wird. Auf diese Weise wird Stickstoff in pflanzenverfügbarer Form über Niederschläge in Böden und Gewässer eingetragen und trägt dort zur unerwünschten Düngung und Eutrophierung bei. Die „Critical Loads“ für eutrophierenden Stickstoff sind auf über 90 % der deutschen Waldfläche überschritten. Somit besteht auf fast der gesamten Waldfläche das Risiko weiterer Eutrophierung und dadurch von Waldschäden. Eutrophierung durch hohe Ammoniak- und Ammoniumeinträge insbesondere aus der Landwirtschaft, tritt vor allem in Nordwestdeutschland auf (UBA 1999a; BML 1999). Die Eutrophierung von Böden führt zu Veränderungen der Artenzusammensetzung von Fauna und Flora. Pflanzenarten, die sich an nährstoffarme Standorte angepasst haben, werden durch jene Arten verdrängt, die sich auf nährstoffreichen Böden massiv vermehren. Nährstoffarme Biotope mit ihren an diesen Standort angepassten Lebensgemeinschaften werden somit immer seltener (UBA 2000b). Ein Überangebot an pflanzenverfügbarem Stickstoff bewirkt,

dass sich ein Mangel an anderen Nährstoffen einstellt, der zu Nährstoffungleichgewichten in der Pflanzenernährung führen kann.

Mit der Einführung des 3-Wege-Katalysators und dem zunehmenden Einsatz von abgas- und verbrauchsarmen Kraftfahrzeugen konnte im Verkehrsbereich eine deutliche Senkung der Stickoxid-Emissionen erreicht werden. Dennoch stammen von den in Deutschland in die Luft gebrachten Stickoxiden ca. 50 % aus dem Kraftfahrzeugverkehr (UBA 2000b). Die Emissionen von Ammoniak stammen zu 96 % aus der Landwirtschaft, der Anteil des Kfz-Verkehrs zu vernachlässigen. Seit 1980 ist die  $\text{NH}_3$ -Emission in Deutschland um 25 % zurückgegangen, was in einem Rückgang der Tierbestände begründet ist. Neben einer Reduktion der Stickoxidemissionen, sollte besonderes Augenmerk auf die Verringerung der aus landwirtschaftlichen Quellen stammenden Ammoniakemissionen gerichtet werden, da Ammonium etwa zur Hälfte am Stickstoffeintrag in den Waldökosystemen beteiligt ist.

Die Emissionsentwicklung einiger Abgaskomponenten in Deutschland gibt Abbildung 1 wieder. Trotz deutlich gesteigener Kilometerleistungen im motorisierten Individualverkehr und im Straßengüterverkehr sind die Emissionen mit Ausnahme von  $\text{CO}_2$  rückläufig (Daten: UBA 2000b; BMWi 2000).

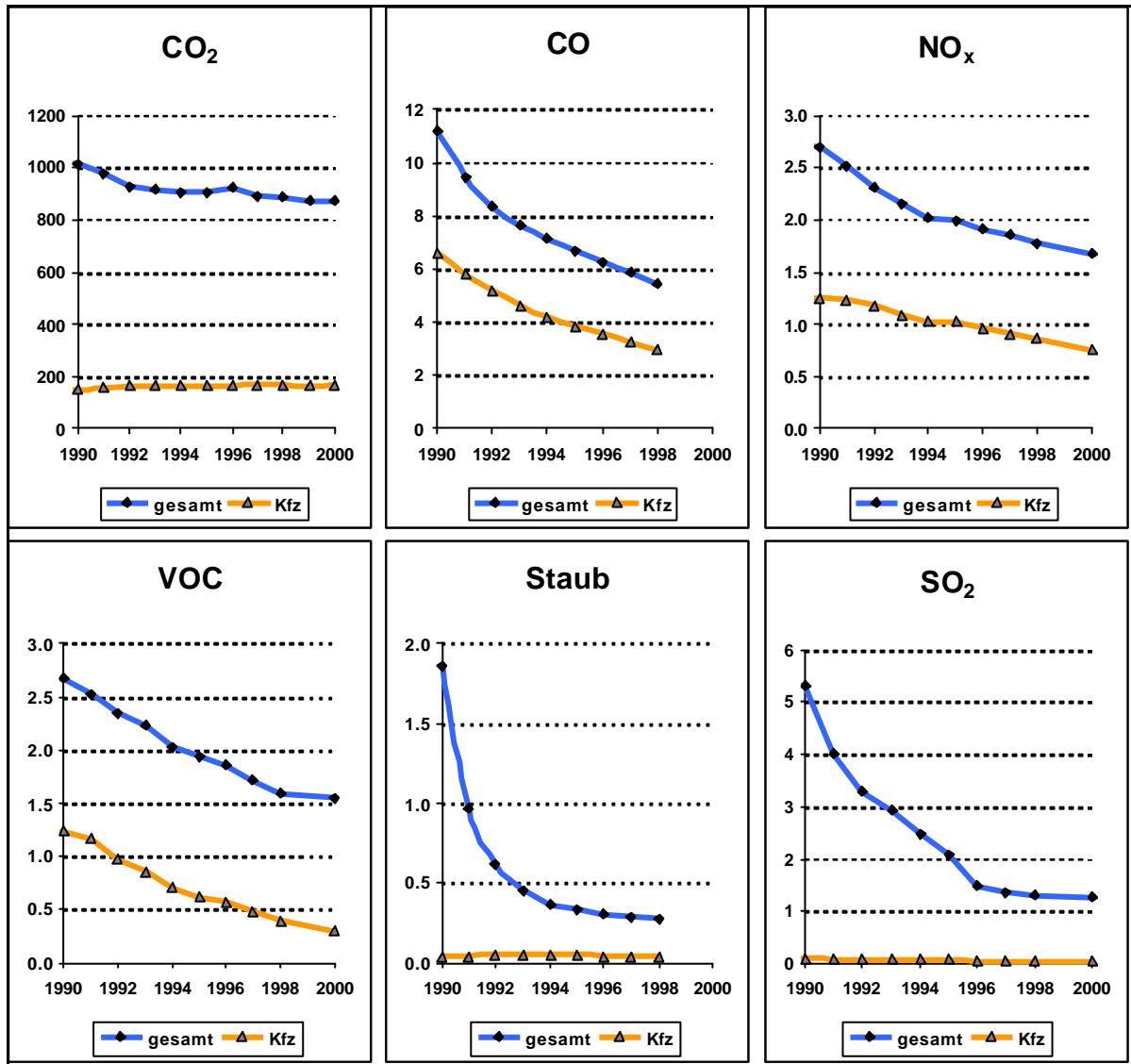


Abbildung 1: Entwicklung der Emissionen in Deutschland (Angaben in Mio. t.)

### 2.3 Gesetzliche Vorgaben für Automobilemissionen

Bedingt durch eine Verschärfung der Smog- und Ozonproblematik in Ballungsgebieten wurden in mehreren Staaten vom Gesetzgeber Bestimmungen für maximal zulässige Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen erlassen. Der US-Bundesstaat Kalifornien übernahm dabei aufgrund der durch geographische und klimatische Bedingungen besonders ausgeprägten Smogsituation eine Vorreiterrolle. 1970 wurde in der Europäischen Gemeinschaft erstmalig eine Richtlinie (70/220/EWG) zur Begrenzung des Schadstoffausstoßes von Kfz mit Ottomotoren und einer zulässigen Gesamtmasse bis 3,5 t erlassen. Seit 1993 müssen nach der Richtlinie 91/441/EWG sämtliche Neuwagen mit Ottomotor mit 3-Wege-Katalysatoren ausgestattet sein. Für Kfz mit Ottomotoren sind die

Emissionen von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen limitiert. Für Diesel-Fahrzeuge existiert zusätzlich ein Grenzwert für die Partikelemissionen.

Zur Ermittlung der Abgasemissionen durchfährt ein Fahrzeug unter definierten Bedingungen einen speziellen Fahrzyklus (siehe Kapitel 3). Das hierbei emittierte Abgas wird auf die gesetzlich limitierten Komponenten untersucht. Folgende Grenzwerte gelten in der EU für Pkw mit Otto- und Dieselmotor:

Tabelle 5: Grenzwerte in der EU für Pkw (Angaben in g/km)

	<b>EURO I</b>	<b>EURO II *)</b>	<b>EURO III **)</b>	<b>EURO IV</b>
<b>gültig ab:</b>	1.7.1992	1.1.1996	1.1.2000	1.1.2005
	<b>Pkw mit Ottomotoren</b>			
<b>CO</b>	2.72	2.20	2.30	1.00
<b>HC + NO<sub>x</sub></b>	0.97	0.50		
<b>HC</b>			0.20	0.10
<b>NO<sub>x</sub></b>			0.15	0.08
	<b>Pkw mit Dieselmotoren</b>			
<b>CO</b>	2.72	1.00	0.64	0.50
<b>HC + NO<sub>x</sub></b>	0.97	0.70	0.56	0.30
<b>HC</b>				
<b>NO<sub>x</sub></b>			0.50	0.25
<b>Partikel</b>	0.14	0.08	0.05	0.025

\*) neuer EU-Fahrzyklus

\*\*) Fahrzyklus geändert: ohne 40 Sekunden Vorlauf; Probenahme ab Motorstart

Abbildung 2 gibt die Entwicklung der Abgasgrenzwerte für das Gebiet der Europäischen Union wieder. Zu beachten ist, dass durch zwischenzeitliche Änderung des Probenahmeverfahrens, des Fahrzyklusses sowie des Kohlenwasserstoffmessverfahrens ein direkter Vergleich der Werte problematisch ist. Seit dem Jahr 2000 ist der Summengrenzwert für Kohlenwasserstoffe und Stickoxide wieder in einzelne Grenzwerte geteilt worden. In Abbildung 2 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ab 2000 die Summe beider Grenzwerte dargestellt. Setzt man das Grenzwertniveau von 1970 in der Europäischen Union gleich 100 Prozent, wird mit Inkrafttreten der EURO IV-Norm 2005 dieses Niveau auf 3 Prozent sinken. Somit produzieren über 30 Pkw mit Ottomotor des Modelljahres 2005 soviel Schadstoffe wie ein Pkw des Modelljahres 1970.

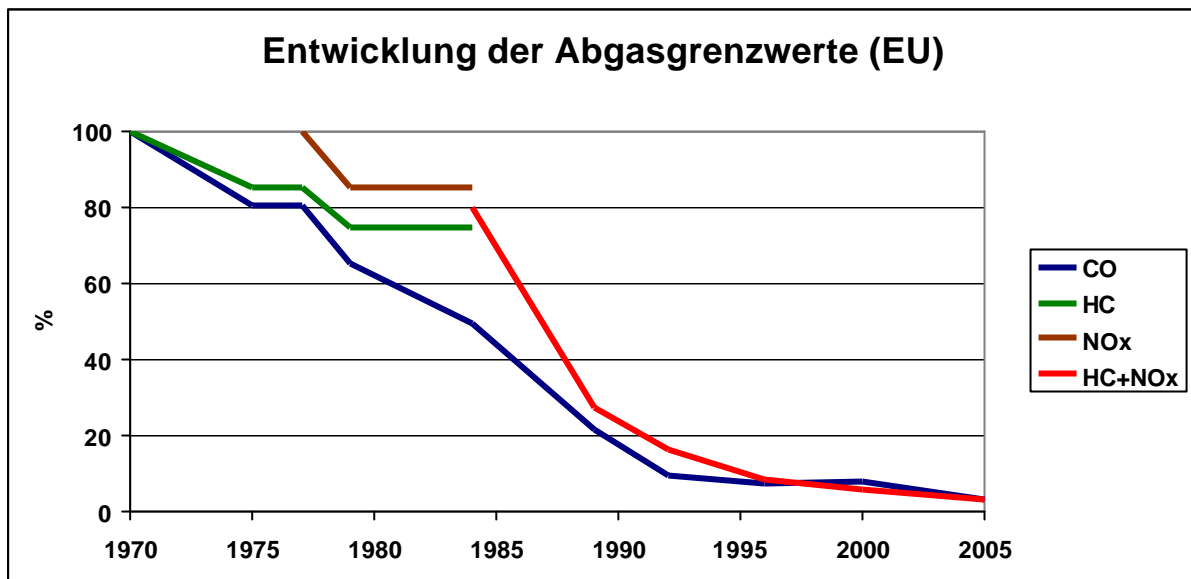


Abbildung 2: Entwicklung der Abgasgrenzwerte in der Europäischen Union für Pkw mit Ottomotor



## 3 Messmethoden zur Abgasuntersuchung

In diesem Kapitel werden zunächst die gesetzlich vorgeschriebene Probenahme sowie die gesetzlich vorgeschriebenen Abgasmessmethoden vorgestellt.

### 3.1 Konventionelle Messmethoden

#### 3.1.1 Prüfstand und Probenahme

Ein Fahrzeug absolviert unter definierten Bedingungen (Temperatur, Luftdruck, Kraftstoff, Fahrzeugkonditionierung) einen speziellen Fahrzyklus. In der Europäischen Union gilt mit Inkrafttreten der EURO3-Norm zu Beginn des Jahres 2000 der Zyklus in Abbildung 3.

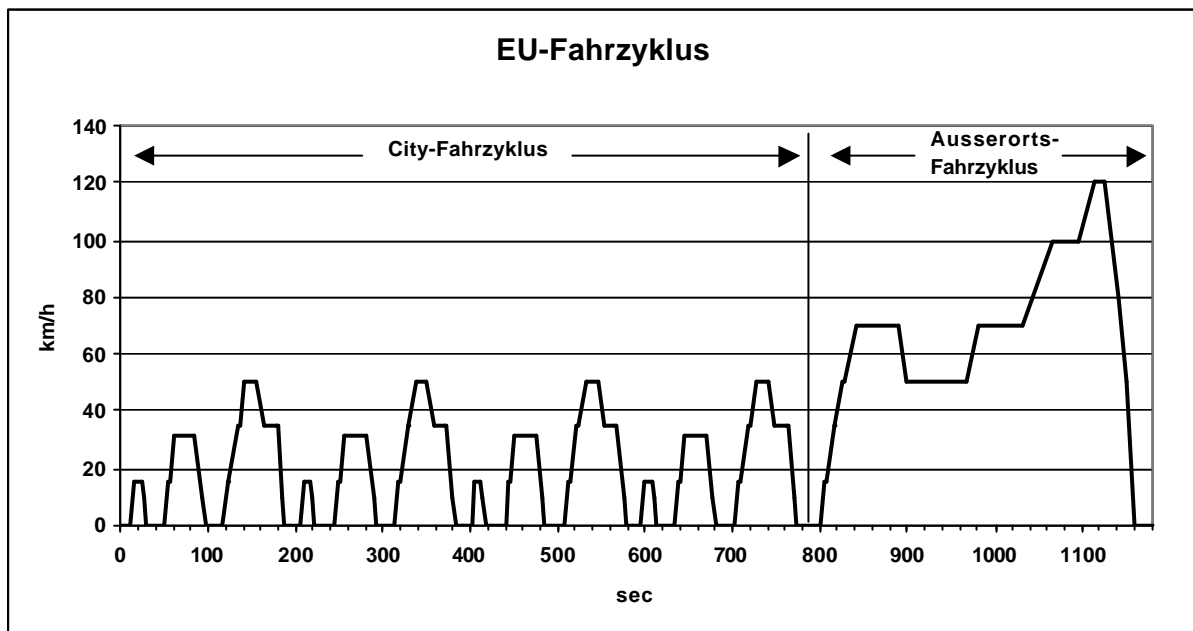


Abbildung 3: Europa-Fahrkurve

Das im Verlauf eines Tests erzeugte Abgas wird beim CVS-Verfahren (CVS = „constant volume sampling“) dem Ansaugstrom eines konstant fördernden Gebläses (z.B. Drehkolbengebläse) zugeführt. Das Gebläse hat eine Förderkapazität, die deutlich über dem maximalen Abgasvolumenstrom des Motors liegt. Die Volumendifferenz zwischen Gebläsekapazität und Abgasmenge wird durch Ansaugen gefilterter Frischluft ausgeglichen. Das Abgas wird demnach abhängig vom Betriebspunkt des Motors in ständig wechselnden Verhältnissen verdünnt. Aus dem Verdünnungstunnel werden mit gleichbleibendem Volumenstrom Proben genommen und in Beuteln gesammelt. Der im Teilstrom enthaltene Abgasanteil ändert sich stets proportional zur Gesamtmenge des unverdünnten Abgases, weil der Gesamtstrom konstant gehalten wird und die zugeführte Frisch-

luftmenge daher umgekehrt proportional zur Rohabgasmenge erfolgt. Auf diesem Wege ist eine repräsentative Probenahme gewährleistet.

Parallel zur Abgasprobenahme wird zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration in einem zweiten Beutel Verdünnungsluft gesammelt. In diesen beiden Integralproben wird die Konzentration der limitierten Abgaskomponenten gemessen. Die Verdünnung des Abgases bietet verglichen mit der früher vorgeschriebenen Total-Probenahme, bei der das gesamte Abgas unverdünnt in entsprechend dimensionierten Beuteln gesammelt wurde, einige Vorteile. Das CVS-Verfahren ist wirklichkeitsnäher, weil durch die Verdünnung eventuelle chemische Veränderungen berücksichtigt werden, die das Abgas nach Verlassen des Auspuffes vollzieht. Zudem wird durch die Verdünnung der Taupunkt des Wassers überschritten, eine Kondensation wird somit vermieden. Zudem wird die Gefahr chemischer Reaktionen verringert. Durch die Verdünnung werden Adsorptionen und Desorptionen im Probenahmesystem reduziert. Eine Verdünnung erfordert jedoch auch empfindlichere Messgeräte. Diesem Sachverhalt kommt durch die sukzessive Absenkung der Grenzwerte immer größere Bedeutung zu. Abbildung 4 zeigt den Aufbau eines Rollenprüfstandes mit CVS-Probenahmesystem und Messtechnik.

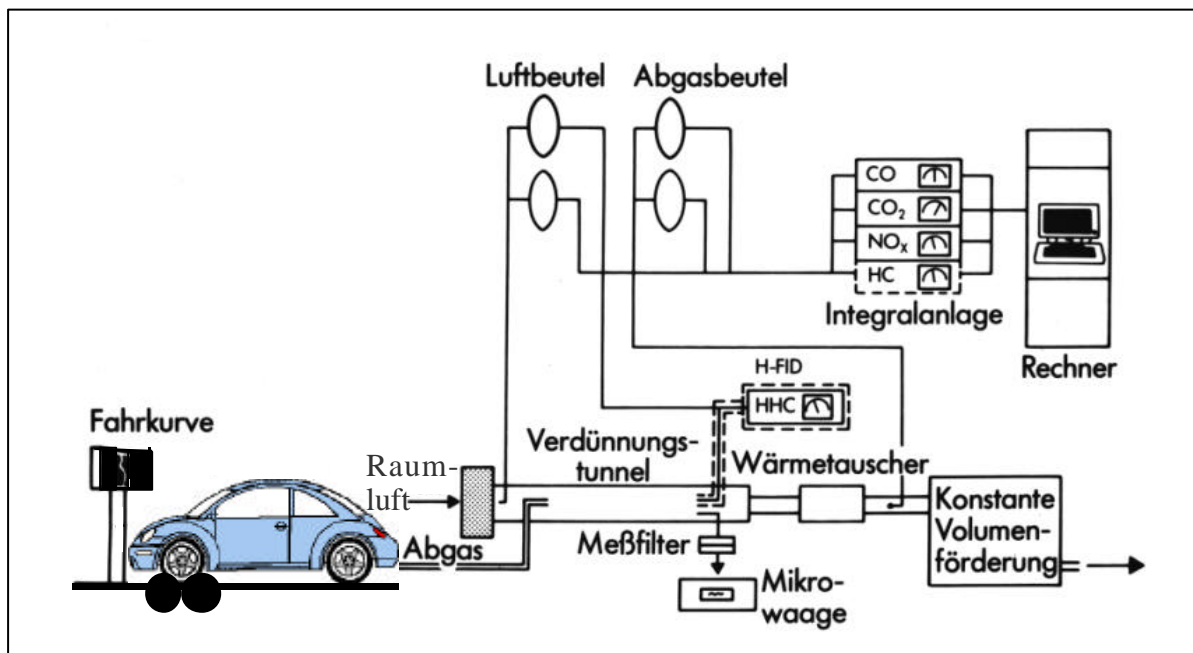


Abbildung 4: Rollenprüfstand mit CVS-Anlage und konventioneller Messtechnik

Aus den Konzentrationen der Abgaskomponenten, dem Gesamtvolumen des verdünnten Abgases über den Testzyklus, der Temperatur, dem Druck und der Feuchte werden die Massenemissionen der Abgaskomponenten berechnet.

### 3.1.2 Konventionelle Messtechnik

Die nachfolgende kurze Darstellung beschränkt sich auf die in der Europäischen Union gesetzlich vorgeschriebenen Messverfahren. Bedingt durch die Abgasprobenahme in Beuteln handelt es sich ausschließlich um Integral-Messungen der limitierten Komponenten CO, NO<sub>x</sub> und dem Summenwert für Kohlenwasserstoffe. Ergänzt werden diese Methoden durch eine für Diesel-Abgasmessungen vorgeschriebene Partikelprobenahme und angeschlossene Bestimmung der Partikelmasse auf einer Analysenwaage.

#### 3.1.2.1 Nichtdispersiver-Infrarot-Detektor (NDIR)

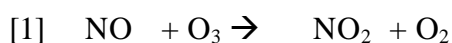
Zur Messung der CO und CO<sub>2</sub>-Konzentration kommt ein NDIR zum Einsatz. Bei diesem Messgerät wird die spezifische Strahlungsabsorption mehratomiger, nichtelementarer Gasmoleküle im infraroten Spektralbereich als Messeffekt genutzt. Eine Strahlungsquelle emittiert eine breitbandige Infrarot-Strahlung. Diese Strahlung fällt durch eine Messküvette und eine Vergleichsküvette, die mit einem Gas gefüllt ist, das in dem interessierenden Spektralbereich keine Strahlung absorbiert. Der Messeffekt beruht darauf, dass das Gas in der Messküvette die Strahlung durch Absorption schwächt, während der andere Strahl die Vergleichsküvette ungeschwächt passiert. Beide Strahlen gelangen in den durch Füllung mit der zu bestimmenden Gaskomponente selektiven wirkenden Detektor. Die Füllungen der beiden Empfängerammern erwärmen sich unterschiedlich stark, wodurch eine Druckdifferenz zwischen den Kammern entsteht. Diese Druckdifferenz kann über die Verformung der Membran zwischen den Kammern, die als Platte eines Kondensators geschaltet ist als Kapazitätsänderung abgelesen werden (HAUSCHULZ et al. 1983).

NDIR-Geräte besitzen keine die Strahlung dispergierenden optischen Komponenten (Monochromatoren), es wird ein relativ breiter Spektralbereich zur Messung verwendet. Die Auswahl des IR-Wellenlängenbereichs erfolgt mit Filtern. Nichtdispersiv arbeitende Messgeräte kommen vor allem dann zur Anwendung, wenn kontinuierliche Gasanalysen auf nur eine oder wenige Komponenten begrenzt sind (SCHWEDT 1995).

Die CO-Messung mit einem NDIR-Analysator in verdünntem Abgas erfordert eine Korrektur der Querempfindlichkeiten. Diese Maßnahme führt zu einer Minderung der Messempfindlichkeit. Ein Messbereich von 30 ppm ist daher als kritisch anzusehen (STAAB 1997).

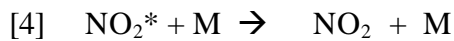
#### 3.1.2.2 Chemolumineszenz-Analysator (CLD)

Das CLD-Messprinzip basiert auf der Spontanreaktion zwischen NO und Ozon in einer Reaktionskammer. Es laufen folgende zwei Reaktionen ab:



Ca. 10 % des gebildeten NO<sub>2</sub> befinden sich nach Reaktion [2] in einem angeregten Elektronenzustand. Diese angeregten NO<sub>2</sub>\*-Moleküle geben beim Übergang in den Grundzustand ihre über-

schüssige Energie spontan in Form einer optisch messbaren Strahlung in einem Spektralbereich von ca. 590 bis 3000 nm ab [3]. Die Intensität der Chemolumineszenzstrahlung ist direkt proportional zur NO-Konzentration.



Der weitaus größte Teil des  $\text{NO}_2^*$  wird jedoch strahlungslos über Stöße mit anderen Molekülen (M) deaktiviert [4]. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein  $\text{NO}_2^*$ -Molekül seine Energie strahlungslos an einen Stoßpartner abgibt, steigt proportional mit dem Absolutdruck. Für eine hohe Lichtausbeute muss daher die Reaktion bei niedrigem Druck ablaufen. Das Ausmaß dieses als „Quenching“ bezeichneten Effektes hängt außer vom Druck auch von der Art des Stoßpartners ab. So „quenchen“ Wasser und Kohlenstoffdioxid beispielsweise die Chemolumineszenz stärker als Stickstoff und Sauerstoff.

Das CLD-Messprinzip diente ursprünglich für die Ozon-Bestimmung, mit NO als Reagenz. Problematisch wirkt sich die Tatsache aus, dass bei diesem Messprinzip nur NO-Anteile erfasst werden. In der Abgasprobe enthaltene  $\text{NO}_2$ -Anteile, die bei der Anwesenheit von Sauerstoff aus dem zu messenden NO entstehen, müssen vor Eintritt in die Reaktionskammer zu NO reduziert werden. Diese Reaktion kann in einem thermischen Konverter oberhalb von 925 K geschehen:



Durch den Einsatz eines Converters wird die Summe von NO und  $\text{NO}_2$  erfasst. Wird gleichzeitig das ursprünglich vorhandene NO direkt, also ohne Konverter bestimmt, kann durch Differenzbildung der  $\text{NO}_2$ -Gehalt ermittelt werden.

Dieser Konverter ist kritisch, da sich sein Wirkungsgrad mit zunehmender Lebensdauer verringert. Regelmäßige Prüfungen sind daher notwendig und gesetzlich vorgeschrieben (KLINGENBERG 1995).

### 3.1.2.3 Flammenionisationsdetektor (FID)

Der Kohlenwasserstoffgehalt im Automobilabgas wird als Summenwert gemessen. Zur Messung dieser Konzentration wird ein Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Dieser Detektortyp wird seit langem in Verbindung mit einer gaschromatographischen Trennung zur Bestimmung organischer Stoffgemische eingesetzt. Im Gegensatz dazu, wird bei Messungen auf dem Prüfstand, das Abgas bei Messungen ohne vorherige Trennung dem Detektor zugeführt. Das FID-Messprinzip beruht auf der Ionisation von Kohlenwasserstoffmolekülen in einer Wasserstoff-Flamme, die zwischen zwei Elektroden brennt. Der genaue Mechanismus der Ionenbildung ist dabei bis heute nicht vollständig geklärt (KLINGENBERG 1995). Die an die Elektroden angelegte Spannung zieht die in der Flamme gebildeten Ionen zur Kathode hin. Dieser Ladungstransport führt zu einem messbaren Strom. Das Signal des FID ist im Wesentlichen der Anzahl der Kohlenstoffatome proportional. Durch die verschiedenen Bindungsformen von Kohlenwasserstoffen ist die Ionisationswahrschein-

lichkeit und damit die Ionenausbeute bzw. der entstehende Messstrom für die einzelne Kohlenwasserstoffart, selbst bei gleichem Kohlenstoffgehalt, unterschiedlich. Dieses stoffspezifische Ansprechverhalten wird durch so genannte „Responsefaktoren“ beschrieben (WANDINGER 1998). Der FID stellt ein Messsystem dar, das mit geringem Aufwand betrieben werden kann.

## 3.2 Modale Messmethoden

Mit der gesetzlich vorgeschriebenen Prozedur werden nur Integralwerte der limitierten Abgaskomponenten über den kompletten Testzyklus ermittelt. Informationen über das Auftreten von Emissionsspitzen einzelner Komponenten bei bestimmten Fahrzuständen werden dabei nicht erhalten.

Für die Entwicklung von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen ist die Ermittlung der Betriebszustände wichtig, bei denen erhöhte Emissionen auftreten, um gezielte Maßnahmen zu deren Reduzierung einzuleiten. Etwa 90 % aller umweltgefährdenden Abgasinhaltsstoffe entstehen in den instationären Motorphasen wie Geschwindigkeitsänderungen und Lastwechseln (FRANZEN et al. 1995). Im Verlauf des Europa-Fahrzyklusses werden etwa 80 % der Kohlenwasserstoffe und des CO in der Kaltstartphase, also etwa den ersten 100 Sekunden, emittiert (GREGORY et al. 1999). Aus diesem Grund wird die Optimierung des instationären Motorbetriebes eine immer größere Rolle spielen. Dazu ist eine Abgasmesstechnik notwendig, die eine zeitliche Auflösung des Konzentrationsverlaufes ermöglicht (FREY et al. 1995).

### 3.2.1 Konventionelle Messverfahren

Die konventionellen Messverfahren CLD, NDIR und FID, die für die Bestimmung der limitierten Abgaskomponenten im verdünnten Abgas eingesetzt werden, sind auch für eine dynamische Messung verwendbar.

Eine schnelle NO-Bestimmung im Automobilabgas unter Verwendung eines CLD-Analysators wurde von BALTISBERGER & RUHM (1994) vorgestellt. Mit diesem System wird eine Zeitauflösung von unter 10 ms erreicht. Durch die kompakte Bauweise ist es auch für den mobilen Einsatz geeignet.

MIYATAKE et al. (1990) entwickelten ein System zur simultanen Messung von CO, CO<sub>2</sub> und einem Kohlenwasserstoffsummenwert. Es beruht auf dem Prinzip eines NDIR-Analysators. Sie erreichen mit diesem System eine T<sub>90</sub>-Zeit von unter 30 ms.

FID-Analysatoren, die eine zeitlich hochaufgelöste Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration erlauben, kommen häufig z.B. bei motornahen Messungen zum Einsatz (u.a. SCHUROV et al. 1996; SEABROOK et al. 1996; NAGEL 1997).

### 3.2.2 Diodenlaser-Spektroskopie

Die Diodenlaser-Spektroskopie nutzt die Absorption der Moleküle im infraroten Spektralbereich. Gemessen wird die Strahlungsabsorption aufgrund ihrer Linienstärke auf den Absorptionslinien im Rotations-Schwingungsspektrum der Moleküle. Als Strahlungsquelle im IR-Bereich dient ein Diodenlaser, der eine schmalbandige Strahlung im nahen Infrarotbereich zwischen 0,5 und 2,5  $\mu\text{m}$  oder im Wellenlängenbereich 3-30  $\mu\text{m}$  (MIR: mittlerer Infrarotbereich) emittiert. Zur Absorptionsmessung im mittleren Infrarotbereich muss der Bleisalz-Laser im Betrieb auf Temperaturen im Bereich 30-60 K gekühlt werden. Um eine Druckverbreiterung der Absorptionslinien zu umgehen, wird die Messzelle im Vakuum bei ca. 50 mbar betrieben. Dadurch kann ein Überlappen der Linien und damit eine Querempfindlichkeit gegen andere Komponenten wie Wasser und  $\text{CO}_2$  vermieden werden. Mit der Diodenlaser-Spektroskopie können Messfrequenzen bis zu 300 Hz realisiert werden (WOLF & TACKE 1989). Aufgrund dessen kommt dieser Messtechnik besondere Bedeutung in Hinblick auf die Untersuchung hochdynamischer Vorgänge zu. Der Einsatz verschiedener Laser ermöglicht die simultane Messung mehrerer Komponenten. WOLF & NITSCHKE (1991) bestimmten NO, CO und  $\text{CO}_2$  bei stationären und dynamischen Betriebszuständen im Abgas von Otto- und Dieselmotoren. Die Ergebnisse standen in guter Übereinstimmung zu den mit konventionellen Messmethoden ermittelten Konzentrationen. Die Nachweisgrenzen liegen in der Größenordnung von hundert ppm. LACH et al. (1989) setzten ein Spektrometer mit sechs Laserdioden ein, das neben CO,  $\text{CO}_2$ , NO und  $\text{NO}_2$  auch eine dynamische Messung der nichtlimitierten Komponenten Formaldehyd und Methanol ermöglicht. Die Ergebnisse stimmten mit denen konventioneller Verfahren gut überein.

THIEL et al. (1994) bewerten die Kombination von IR-Diodenlaser-Spektroskopie und schnellem FID als sehr gut geeignet zur Optimierung des instationären Motormanagements. Wird die Absorption der Moleküle im nahen Infrarotbereich (NIR) zur Messung genutzt, kann der Laser bei Raumtemperatur betrieben werden. Zudem macht sich die Druckverbreiterung der Absorptionslinien in diesem Wellenlängenbereich nicht so stark bemerkbar. Es können demnach auch Messungen unter Atmosphärendruck im optischen System durchgeführt werden. Diesen Vorteilen gegenüber den Diodenlasern, die die Strahlungsabsorption im mittleren Infrarotbereich nutzen, stehen aber auch Nachteile gegenüber. Es gibt relativ wenige Moleküle, die Strahlung im nahen Infrarotbereich absorbieren. Zu diesen Komponenten zählen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Die dafür einsetzbaren Diodenlaser sind wesentlich günstiger als Bleisalz-Diodenlaser. Diodenlaser für den mittleren Infrarotbereich, die auch eine Bestimmung von CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  ermöglichen, sind hingegen teurer. Diodenlaser-Systeme, die auf der Absorption im mittleren Infrarotbereich basieren, sind universeller einsetzbar und erreichen eine höhere Empfindlichkeit, während die NIR-Systeme aufgrund des einfacheren Aufbaus günstiger sind (BECHARA et al. 1994).

### 3.2.3 FTIR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie nutzt die Absorption der Photonenenergie zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen. Bedingung für die Anregung ist, dass die Schwingung mit einer Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden ist. Bei symmetrischen Molekülen wie  $H_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  tritt keine Änderung des Dipolmoments und deshalb auch keine Absorption von infraroter Strahlung auf. Diese Komponenten sind einer infrarotspektroskopischen Bestimmung nicht zugänglich.

Durch die Energieaufnahme führen Moleküle Valenz- und/oder Deformationsschwingungen aus. Die Lage und Intensität der Absorptionsbanden hängt von den im Molekül enthaltenen Atomen und Bindungen ab. So absorbieren Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, wie sie in Alkenen vorkommen, in einem anderen Bereich als Dreifachbindungen in Alkinen. CO-Doppelbindungen zeigen ein anderes Absorptionsverhalten als NO-Doppelbindungen. Die Absorptionsbanden einfacher Moleküle zeigen bei höherer Auflösung eine Feinstruktur. Ein Beispiel dafür ist die Absorption des CO-Moleküls in Abbildung 5.

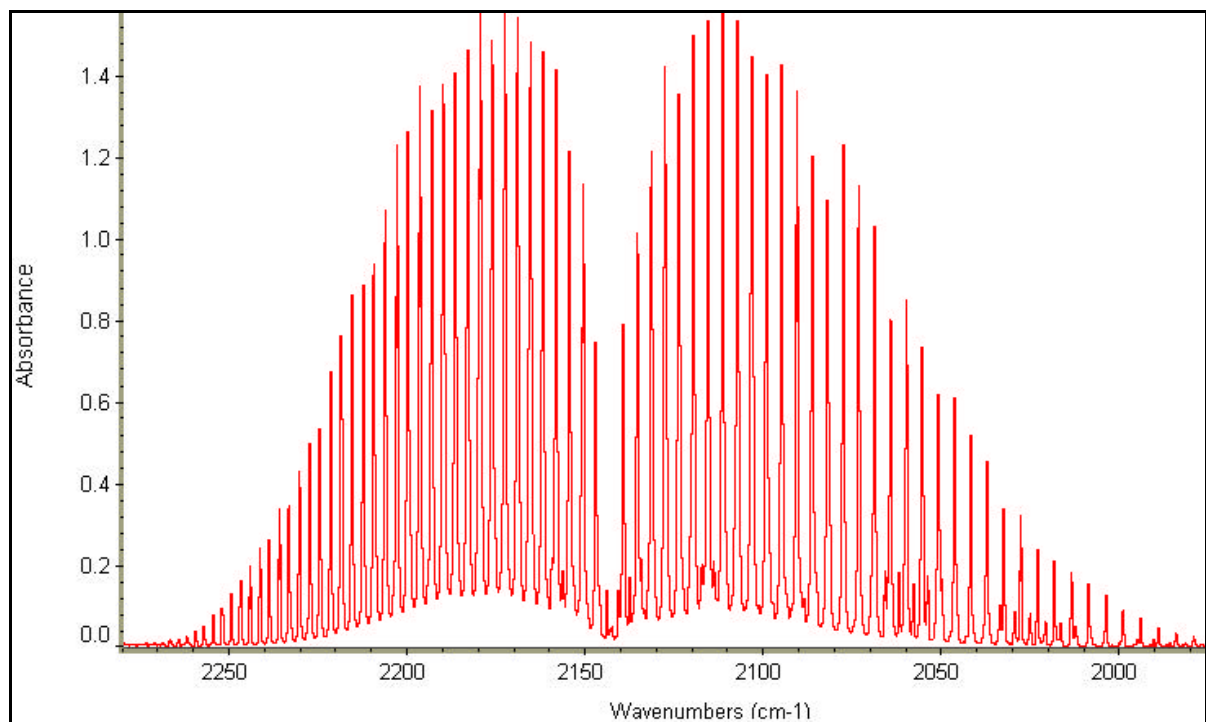


Abbildung 5: IR-Absorptionsspektrum von Kohlenstoffmonoxid

In komplexen Gasgemischen, wie es Automobilabgas darstellt, treten trotz des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens zahlreicher Komponenten Überlappungen der Spektren auf. Besonders störend wirkt sich die breitbandige Überlappung durch Wasserbanden aus. Es treten zudem Überlagerungen der Spektren zahlreicher Kohlenwasserstoff-Komponenten auf. Während das Spektrum von Methan eine ähnliche Feinstruktur wie die des CO-Moleküls aufweist, bewirkt der komplizierte Molekülaufbau höherer Kohlenwasserstoffe durch hohes Trägheitsmoment eine

Verbreiterung der Rotationslinien. Die Absorptionsbanden der verschiedenen Moleküle bilden dadurch ein Quasi-Kontinuum, so dass sie nicht mehr voneinander zu differenzieren sind (KLINGENBERG 1995). Abbildung 6 zeigt das Absorptionsspektrum des Abgases eines Ottomotors in der Kaltstartphase. Die charakteristischen Absorptionsbanden des in dieser Phase in hohen Konzentrationen auftretenden CO sind deutlich ausgeprägt im Wellenzahlbereich zwischen 2000 und 2250  $\text{cm}^{-1}$ . Gut zu erkennen sind im Abgasspektrum auch die starken Absorptionsbanden von  $\text{CO}_2$ . Sie befinden sich im Wellenzahlbereich um 2350  $\text{cm}^{-1}$ . Die starken Banden bei Wellenzahl 3000  $\text{cm}^{-1}$  werden durch die Absorption zahlreicher Kohlenwasserstoffe hervorgerufen.

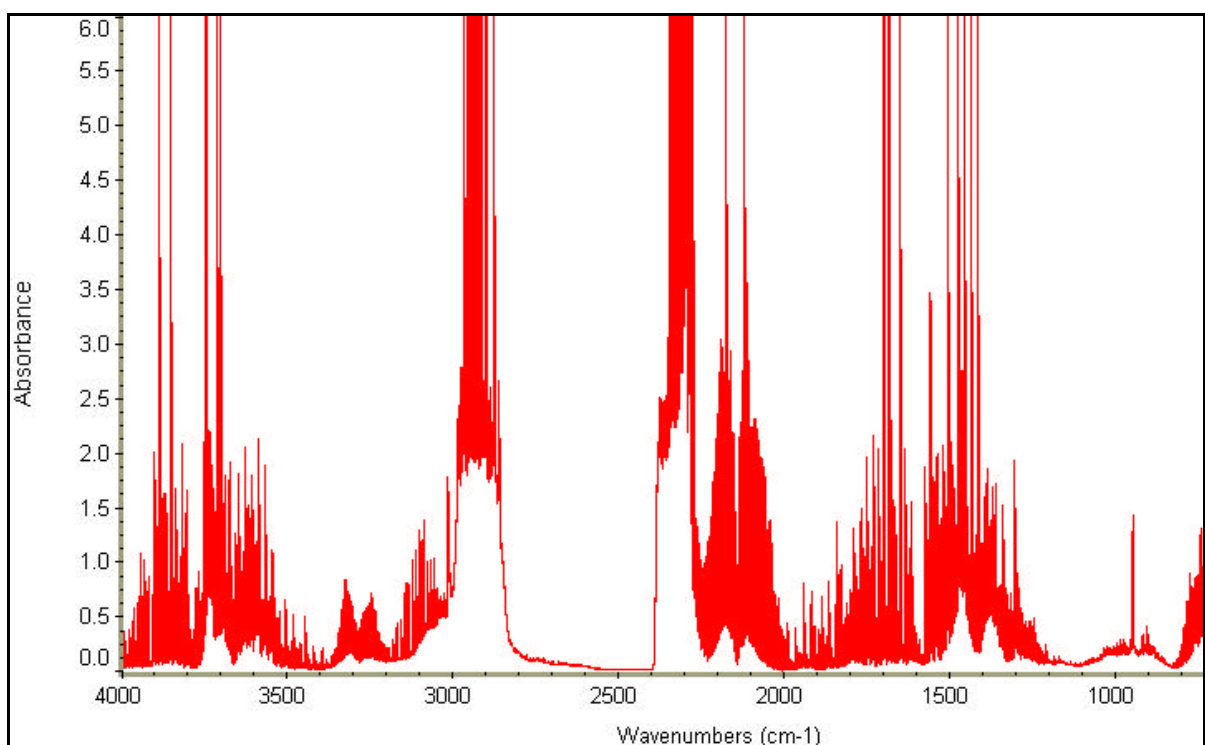


Abbildung 6: IR-Spektrum des Abgases eines Ottomotors

## Aufbau

Die von einer Lichtquelle emittierte Infrarotstrahlung wird durch Spiegel fokussiert und gelangt in ein Michelson-Interferometer. Ein Strahlteiler lenkt einen Teil der Strahlung auf einen feststehenden und den anderen Teil auf einen mit konstanter Geschwindigkeit längs bewegten Spiegel. Die zurückgeworfenen Strahlen werden zu 50 % zurück in Richtung Lichtquelle geworfen. Die anderen 50 % der Strahlung verlassen das Interferometer und überlagern sich. Abhängig von der Position des beweglichen Spiegels besitzen beide Teilbündel eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz. Die das Interferometer verlassende Strahlung durchstrahlt die mit Messgas gefüllte Küvette. Dort absorbiert jede Gaskomponente charakteristische Wellenlängen durch Infrarotabsorption. Die einfallende Strahlung wird also auf bestimmten Wellenlängen geschwächt. Anschließend gelangen die IR-



Strahlen auf einen Detektor und erzeugen dort ein Interferogramm, welches die Strahlungsintensität über den Weg des beweglichen Spiegels darstellt. Die Schwächung der Strahlung in der Gaszelle kann für jede Komponente durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden.

Die Interferogramme enthalten die gesamte Strahlungsabsorption der Probe nach Wellenlänge und Intensität als Fourier-Summe aller Spektrallinien. Die Interferogramme werden digitalisiert und einer Fourier-Transformation unterzogen. Als Ergebnis erhält man das Absorptionsspektrum der Probe in der Gaszelle. Um nur die durch Abgaskomponenten verursachten Absorptionen zu erhalten, wird die Gaszelle in regelmäßigen Abständen mit wasserfreier, gereinigter Luft gespült und dabei ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Im Messbetrieb wird von allen Spektren dieses Hintergrundspektrum subtrahiert. Für jede Komponente sind die Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen, in einer Bibliothek gespeichert, und daraus eine Kalibrierfunktion abgeleitet worden. Die Quantifizierung erfolgt fortlaufend, die Konzentrationsverläufe der gemessenen Komponenten können online am Monitor verfolgt werden.

Zusätzlich zum zur Messung genutzten infraroten Licht wird der Strahl eines Lasers in den Strahlengang eingespiegelt. Dieses Licht wird nach dem Interferometer aus dem Strahlengang ausgeblendet und einem separaten Detektor zugeführt. Durch die gute Definiertheit und hohe Konstanz der Laser-Wellenlänge kann aus der erzeugten monochromatischen Interferenz die Spiegelposition sehr genau bestimmt werden.

### **Einsatz der FTIR-Spektroskopie in der Abgasanalytik**

HELLER et al. (1990) analysierten mittels FTIR-Spektroskopie die Konzentrationen von 19 Komponenten im Abgas mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde. Die Ergebnisse der Messung für CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, Formaldehyd und den Summenwert für Kohlenwasserstoffe stimmten gut mit den Werten überein, die mit konventionellen Messverfahren erhalten wurden. ARAI (1993) stellte bei seiner Untersuchung Minderbefunde bei der FTIR-Messung von CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> verglichen mit NDIR- und CLD-Ergebnissen fest. Zurückgeführt wird das auf den zu geringen Probenvolumenstrom, der über langsame Ansprechzeiten des Systems in einer niedrigeren mittleren Konzentration resultiert.

Mittels FTIR lassen sich nach WAGNER & WYSZYNSKI (1996) im Rohabgas Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd bestimmen. Die Nachweisgrenzen liegen bei 5 ppm, 30 ppm bzw. 25 ppm.

BARONICK et al. (1998) stellten ein System zur Erfassung der Massenemissionen von bis zu 30 Komponenten im Abgas vor. Es basiert auf einem FTIR-Spektrometer mit einer Zeitauflösung von 1 sec und einem Volumensstromsensor.

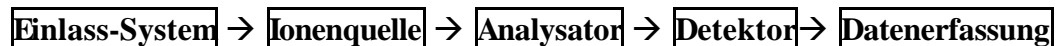
JETTER et al. (2000) setzen ein FTIR-System zur on-board-Analyse ein. Erfasst werden NO<sub>x</sub>, CO und ein Summenwert für Kohlenwasserstoffe bei einer Zeitauflösung von 2 Sekunden. Die

Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Messdaten konventioneller Analysatoren. Der Wassereinfluss wird durch Trocknung des Messgases eliminiert. Die Trocknung führt jedoch zu Minderbefunden bei Ammoniak, Alkoholen und Ketonen. ADACHI et al. (1997) weisen auf die einfache Bedienung von FTIR-Geräten hin, die mit derjenigen konventioneller Analysatoren vergleichbar ist. Mittels FTIR-Spektroskopie sind jedoch nur niedrigere Kohlenwasserstoffe zuverlässig messbar, da lediglich Moleküle mit weniger als 7 Atomen ausgeprägte Absorptionslinien besitzen (FEHL & WAGNER 1996). Einige höhere Kohlenwasserstoffe, die vor allem wegen ihres Ozonbildungspotentials interessant sind, können nur mit sehr großem Kalibrier- und Auswerteaufwand gemessen werden (FEHL & WAGNER 1996).

### 3.2.4 Massenspektrometrie

Ein Massenspektrometer erzeugt aus einer Probe gasförmige Ionen, die nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) getrennt werden. Ionen sind positiv oder negativ geladene Atome, Atomgruppen oder Moleküle. Mit einem Massenspektrometer können sowohl positive als auch negative Ionen untersucht werden. Die Untersuchung der Kationen hat jedoch die weitaus größte Bedeutung (BUDZIKIEWICZ 1992, 3).

Massenspektrometer sind üblicherweise aus folgenden Komponenten aufgebaut:



Um positive Ionen zu bilden, ist ein Energiebetrag notwendig, der als Ionisierungsenergie (IE) bezeichnet wird. Als erste Ionisierungsenergie bezeichnet man jene, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital eines neutralen Teilchens im elektronischen Grundzustand zu entfernen. Die Einheit ist Elektronenvolt (eV).

Bei den in Verbindung mit einem Massenspektrometer eingesetzten Ionisierungsverfahren wird in diesem und im nächsten Kapitel vorwiegend auf die Ionisation durch Elektronenstoß (EI) und die chemische Ionisation (CI) eingegangen, die im Verlauf dieser Arbeit zum Einsatz kommen.

#### 3.2.4.1 Ionisierungsverfahren

Nachfolgend werden diejenigen Ionisierungsmethoden vorgestellt, die in der Literatur häufig in Zusammenhang mit der zeitaufgelösten Analyse von Automobilabgasen beschrieben werden.

##### 1) Elektronenstoß-Ionisierung (EI)

Bei diesem Ionisierungsmechanismus werden aus neutralen Atomen oder Molekülen positive Ionen durch Elektronenstoß gebildet. Die dazu notwendigen Elektronen werden von einer Glühkathode (Filament) emittiert. Zwischen Kathode und Anode wird meist eine Potentialdifferenz von 70 V

angelegt. Die Energie der Elektronen beträgt demnach 70 eV. Treten diese Elektronen mit ungeladenen Molekülen in Wechselwirkung, führt das, neben anderen Reaktionen (siehe unten), zur Abspaltung eines Elektrons aus der Hülle des Probemoleküls. Die zur Ionisierung organischer Moleküle notwendige Energie ist dazu vergleichsweise niedrig und liegt meist unterhalb von 15 eV. Die einheitlich hohe Ionisierungsenergie aller MS-Geräte im EI-Betrieb von 70 eV wurde unter den Aspekten Ionenausbeute und Vergleichbarkeit der erzielten Massenspektren festgelegt. Bei der Elektronenstoß-Ionisierung mit 70 eV ist das Ausmaß der Fragmentierung bei den meisten organischen Verbindungen unabhängig von der Bauart der Ionenquelle. Somit ist für den Aufbau von EI-Spektrenbibliotheken die Vergleichbarkeit der erzeugten Massenspektren sichergestellt. Bis auf wenige Substanzen (Aromaten und deren Derivate, PCBs, Dioxine) ist im EI-Spektrum das Molekülion  $[M]^+$  nicht dominant und geht aufgrund seiner geringen Intensität meist im Rauschen unter (HÜBSCHMANN 1996). Um bei Ionisation durch Elektronenstoß die Fragmentierung von Probenmolekülen zu vermindern, kann mit Ionisierungsenergien von unter 20 eV gearbeitet werden. Die Ionenausbeute ist dann jedoch gering und die Spektren sind weniger gut reproduzierbar. Um bei Analyse komplexer Gemische intensive Molekülionenpeaks zu erhalten, ist die chemische Ionisierung vorzuziehen (HÜBSCHMANN 1996).

Neben der Produktion einfach positiv geladener Ionen treten folgende Nebeneffekte bei der Ionisation durch Elektronenstoß auf

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| a) Bildung negativ geladener Ionen                    | $AB + e^- \rightarrow AB^-$    |
| b) Bildung mehrfach positiv geladener Ionen z.B. $AB$ | $\rightarrow AB^{++} + 2 e^-$  |
| c) Ionenpaarbildung:                                  | $AB \rightarrow A^+ + B^-$     |
| d) Fragmentierung:                                    | $AB \rightarrow A^+ + B + e^-$ |
|   | $AB + e^- \rightarrow A^- + B$ |

Negative Ionen entstehen bei EI mit etwa 1000 mal geringerer Wahrscheinlichkeit als einfach positiv geladene Ionen (GRUBER 1998).

## 2) Chemische Ionisierung (CI)

Der Begriff der chemischen Ionisierung (CI) umfasst im Gegensatz zur EI alle „weichen“ Ionisierungstechniken, die unter Beteiligung eines Reaktandgases und dessen Reaktand-Ionen über eine exotherme chemische Reaktion in der Gasphase ablaufen (HÜBSCHMANN 1996, 145). Die chemische Ionisation wurde von MUNSON & FIELD (1966) vorgestellt und hat sich seitdem zu einer weit verbreiteten Ionisierungsmethode entwickelt. Im Vergleich zur Elektronenstoß-Ionisation mit 70 eV wird bei der chemischen Ionisierung erheblich weniger Energie zur Ionisierung des Analytmoleküls aufgewendet. Daher weisen CI-Spektren im Vergleich zu EI-Spektren weniger oder keine Fragmente auf. Die chemische Ionisation kann bei verschiedenen Drücken im Reaktionsraum durchgeführt werden. Die Spanne reicht vom Hochvakuum bis zum Atmosphärendruck. Eine nähere Erläuterung dieser Ionisierungsmethode erfolgt in Kapitel 4.

## 3) Laserinduzierte Ionisierung (LAMS)

Zahlreiche Untersuchungen von Automobilabgas wurden in Verbindung mit einem „Time-of-Flight“-Analysator (TOF) durchgeführt. Dieser Ionisierungsmechanismus beruht auf der resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation. Sie nutzt den Effekt, dass Laserlicht bei einer geeigneten komponentenspezifischen Wellenlänge im Vakuum-UV (100 bis 200 nm) einen Zwischenzustand im Zielmolekül erzeugt. Moleküle, die sich in diesem Zwischenzustand befinden, können weitere Energie absorbieren und schließlich ionisiert werden. Diese Methode ist infolgedessen äußerst selektiv. Zudem lassen sich bei einer Messfrequenz bis zu 50 Hz hohe Ionenausbeuten erzielen, die Nachweisgrenzen bis in den ppb-Bereich ermöglichen. Infolge der hohen Selektivität ist die LAMS nur eingeschränkt multikomponentenfähig.

### 3.2.4.2 Analysatoren

In einem Massenspektrometer hat der Analysator die Aufgabe, Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) zu trennen. Analysatoren, die in der Massenspektrometrie eingesetzt werden basieren auf vielfältigen physikalischen Prinzipien:

**Quadrupol-Massenfilter** sind die heute am häufigsten eingesetzten Analysatoren in niederauflösenden Massenspektrometern. Sie zeichnen sich durch ihren vergleichsweise einfachen Aufbau und die damit verbundenen niedrigen Gerätekosten aus (MILLER & DENTON 1986). Der Massenfilter besteht aus vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben, von denen kreuzweise jeweils zwei miteinander leitend verbunden sind. An jedes Paar gegenüberliegender Elektroden ist eine Gleichspannung angelegt, die von einer hochfrequenten Wechselfeldspannung überlagert wird. Im Quadrupol werden die Ionen durch das Hochfrequenzfeld zu Schwingungen angeregt, die massenabhängig sind. Lediglich für Ionen mit ausgewählten Masse-zu-Ladungsverhältnissen bleibt die

Schwingungsamplitude so klein, dass sie den Analysator passieren können. Alle anderen Ionen können keine stabile Bahn durch das Quadrupolfeld beschreiben, prallen gegen die Metallstäbe und werden dort entladen.

**Sektorfeld-Geräte** sind die ältesten Massenspektrometer-Typen. Ein monoenergetischer Ionenstrahl durchläuft ein magnetisches Sektorfeld. Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen werden unterschiedlich stark abgelenkt. Durch Änderung der Beschleunigungsspannung vor dem Magnetfeld bei konstantem Magnetfeld oder durch Änderung des Magnetfeldes bei konstanter Beschleunigungsspannung lässt sich ein Massenspektrum erzeugen. Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnissen weisen u.U. bei Eintritt in die Beschleunigungsstrecke unterschiedliche Geschwindigkeiten auf. Mit dieser Geschwindigkeitsdifferenz werden sie im Magnetfeld verschieden stark abgelenkt, was zu einer Verbreiterung des Ionenstrahls führt. Mit Hilfe eines vorgeschalteten elektrostatischen Sektorfeldes kann der Ionenstrahl fokussiert werden. Das bewirkt eine Angleichung der unterschiedlichen Ionenrichtungen und -geschwindigkeiten. Ein derart ausgestattetes System wird als doppelt fokussierend bezeichnet. Online-Massenspektrometer, die in der Prozessanalytik Anwendung finden, sind üblicherweise mit einem Quadrupol oder magnetischen Sektorfeld ausgestattet (WALSH & LAPACK 1995).

In **Flugzeitmassenspektrometern** werden die Ionen nicht im eigentlichen Sinne nach ihren Massen getrennt. Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch einen kurzen Spannungstoß beschleunigt. Auf der nachgeschalteten feldfreien Flugstrecke werden sie durch ihre massenabhängige Flugzeit unterschieden. Durch eine gepulste Ionisierungsmethode wird die notwendige definierte Startzeit der Ionen aus der Quelle erreicht. Leichte Ionen erreichen den Detektor am Ende der Driftstrecke früher als schwere Ionen. Der Massenbereich dieser Analysatoren ist unbegrenzt. Zudem lassen sich sehr hohe Messfrequenzen realisieren. Im Gegensatz zu scannenden Analysatoren wie den Quadrupol-Analysatoren wird in jedem Messzyklus ein komplettes Spektrum der Probe erzeugt.

**Ion-Trap-Massenspektrometer** zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit aus. Ionen werden in einen Quadrupol-Ionenspeicher (Trap) gebracht. Die Gleich- und Wechsellspannungspotentiale werden gescannt, um sukzessive Masse-zu-Ladungsverhältnisse aus der Trap in den Detektor zu leiten. Die Ion-Trap-Geräte gehören zu den niederauflösenden Massenspektrometern und zeichnen sich durch eine kompakte Bauweise und einen sehr schmalen dynamischen Bereich aus. Durch die Möglichkeit Ionen zu speichern und anzureichern, kann das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung verbessert werden. Das Ion-Trap-MS findet vorwiegend Einsatz in der Kombination mit einer gaschromatographischen Trennung.

**Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometer (ICR-MS)** verwenden zur Massenanalyse ein Cyclotron, in dem Ionen in einem Magnetfeld mit niedrigen kinetischen Energien angeregt werden. Die Ionen bewegen sich auf Kreisbahnen zwischen zwei parallelen Platten und erzeugen dort einen sinusförmigen Strom. Die Frequenz dieses Stroms hängt ausschließlich vom Masse-zu-Ladungsverhältnis der Ionen und von der Magnetfeldstärke ab (MCLAFFERTY & TURECEK 1995, 11). Die Amplitude wird durch die Anzahl der Ladungen im Cyclotron bestimmt. Ein Gemisch von Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen induziert zahlreiche Frequenzen. Unterzieht man die Signale einer Fourier-Transformation, erhält man ein Massenspektrum, das die Verhältnisse von Masse-zu-Ladung und die Intensitäten enthält. Von allen Massenspektrometern lassen sich mit diesem Analysatortyp bei eingeschränktem dynamischen Bereich die höchsten Auflösungen erzielen.

### 3.2.4.3 Detektoren

#### 1) Faraday-Detektor

Der Faraday-Detektor ist traditionell der am häufigsten eingesetzte Detektor in der Prozess-Massenspektrometrie. Er beinhaltet einen kleinen Metallbecher und wird deswegen auch als „Faraday-Cup“ bezeichnet. Treffen positive Ionen auf diese Detektoroberfläche, bewirkt das einen Elektronenfluss in den Detektor, der die positive Ladung ausgleicht. Die Elektronenbewegung wird als Stromfluss erfasst. Er liegt üblicherweise im Bereich von  $10^{-14}$  bis  $10^{-9}$  A. Aufgrund des geringen Stroms, ist eine hohe Verstärkung des Signals notwendig. Die Zeitkonstante des Verstärkers liegt im Bereich von 0,1 sec. Das führt dazu, dass der Faraday-Empfänger ein relativ langsamer Detektor ist. Stromstärken unterhalb von  $10^{-14}$  A bereiten Schwierigkeiten. Das beschränkt die Empfindlichkeit der Messung. Bei Verwendung eines Faraday-Detektors liegt die Nachweisgrenze bei ungefähr 10 ppm (WALSH & LAPACK 1995).

#### 2) Multiplier

Zahlreichen Detektoren liegt das Prinzip der Elektronen-Vervielfachung zugrunde. Ionen treffen auf eine metallische Oberfläche und schlagen dort Elektronen heraus. In einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) werden diese Elektronen zu einer gegenüberliegenden Dynode, die ein positiveres Potential aufweist, beschleunigt. Der Detektor enthält meist mehr als 10 hintereinandergeschaltete Dynoden. Jedes Elektron schlägt aus der nachgeschalteten Dynode 3-10 Elektronen heraus. Dadurch wird eine Signalverstärkung bis zu  $10^6$  erreicht. Ein SEV ist ein schneller Detektor und kann Veränderungen im Bereich von  $10^{-9}$  sec erfassen. Der SEV ist nicht so stabil wie ein Faraday-Empfänger. Mit der Zeit altern die Dynoden durch die hochenergetischen Elektroneneinschläge. Der sukzessive Abbau der elektronenemittierenden Oberfläche führt zu einer Drift der Kalibrierung (WALSH & LAPACK 1995). Weitere Detektoren, die auf dem Prinzip der Ver-

vielfachung von Sekundärelektronen beruhen, sind das „Channeltron“ und die „Microchannel plates“ (VAN BRAMER 1998).

### 3.2.4.4 Massenspektrometrie in der dynamischen Abgasanalytik

#### a) Ionisierung durch Elektronenstoß

AKIYAMA et al. (1994) bestimmten Methanol im Abgas mit einem hochauflösenden Massenspektrometer. Bei einer Zeitauflösung von 1 Sekunde wird eine Nachweisgrenze von 0,1 ppm erreicht. MATZ et al. (1996) führten bei einer Messfrequenz von 1 Hz eine online-Aromatenbestimmung mit einer Nachweisgrenze im ppm-Bereich durch. Sie verwendeten ein Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoß-Quelle und Membran-Einlass-System. MATZ et al. (1999) entwickelten ein kompaktes Magnet-Sektorfeld-MS mit Elektronenstoßquelle und CCD-Kamera als Detektor. Es wird eine Zeitauflösung von 50 Hz erreicht. Im Abgas wurde der Konzentrationsverlauf einiger Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Einheitsauflösung lässt sich bis 50 amu verwirklichen. Bei höheren Massen kommt es aufgrund des verwendeten Detektors zu Überlappungen der Signale.

LEHRLE et al. (1995) analysierten online einige Komponenten im Abgas eines Ottomotors mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoßquelle. Im unteren Massenbereich ist in aller Regel keine selektive Messung möglich, weil mehrere Komponenten die gleiche Masse aufweisen. So ist die Masse 76 charakteristisch für zahlreiche substituierte Monoaromaten. Es wird empfohlen, vor einer online-Messung im Abgas zunächst eine GC-MS-Analyse durchzuführen. Nur wenn die Zusammensetzung annähernd bekannt ist, können bei der zeitaufgelösten Messung den Massenspuren mit einiger Sicherheit einzelne Komponenten bzw. Komponentengruppen zugeordnet werden.

#### b) chemische Ionisierung

Die chemische Ionisierung wird seit einigen Jahren verstärkt bei der massenspektrometrischen Analyse von Verbrennungsabgasen eingesetzt.

VON CARLOWITZ et al. (1990) untersuchten die Entstehung von  $H_2S$  am 3-Wege-Katalysator. Sie setzten Xenon als Primärgas ein. ERKFELD et al. (1999) bestimmten mit CI-MS  $H_2S$ , COS und  $SO_2$  im Abgas während der Regeneration eines  $DeNO_x$ -Katalysators. DEARTH et al. (1997) verwendeten ein Ion-Trap-MS zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Automobilabgas. Sie setzten NO als Reaktandgas ein und erreichten mit ihrem System eine Messfrequenz von 3 Hz bei Nachweisgrenzen im ppb-Bereich. LINDINGER et al. (1991) berichteten von einer Empfindlichkeit bis in den Bereich von 100 ppb bei der online-Analyse von Sauerstoff, Formaldehyd und einiger weiterer Kohlenwasserstoffe im Automobilabgas. Als Primärgase wurden Xenon und Krypton verwendet. AKASHI et al. (1998) untersuchten Querempfindlichkeiten bei der Analyse

realen Abgases mittels CI-MS. Sie verglichen die Ergebnisse dynamischer Messungen von Benzen, Toluol und 1,3-Butadien, die durch ein FTIR-Spektrometer bestimmt wurden, mit den Ergebnissen der CI-MS-Analyse. HEEB et al. (1999) untersuchten die Umsetzung von Benzen, Toluol und C2-Benzolen am 3-Wege-Katalysator.

### c) **Laserionisation**

FREY et al. (1994) führten eine Bestimmung von NO, Benzen, Toluol und Xylen im stationären und dynamischen Motorbetrieb durch. Die Nachweisgrenze liegt im Bereich von 1 ppm. NAGEL et al. (1996) setzten die Laser-Massenspektrometrie zur dynamischen Aldehyd-Bestimmung im Abgas ein. PÜFFEL & BOESL (1999) stellten eine Methode zur Ölverbrauchsbestimmung an stationären Motorbetriebspunkten vor. Als Tracer-Komponente wurde dem Motoröl Pyren zugegeben, das den Verbrennungsprozess durchläuft, ohne selbst oxidiert zu werden.

### **3.2.5 Potential von FTIR und CI-MS in der Abgasanalytik**

Auf die Notwendigkeit einer zeitaufgelösten Messung wird von zahlreichen Autoren hingewiesen (u.a. WOLF & NITZSCHKE 1991, DEARTH & KORNISKI 1994, KLINGENBERG 1995, NAGEL 1997, AKASHI et al. 1998). Eine Bewertung des Potentials der Multikomponentenmessmethoden FTIR und CI-MS in Hinblick auf die Untersuchung dynamischer Vorgänge im Abgas von Verbrennungsmotoren fällt z.T. unterschiedlich aus. In der online-Abgasmessung von Aldehyden werden vor allen der FTIR- und der Massenspektrometrie die größten Potentiale eingeräumt (WAGNER & WYSZYNSKI 1996). STAAB (1997) bewertet die FTIR-Analysatoren gegenüber Massenspektrometern als geeigneter für den Routinebetrieb.

RAUCH et al. (1994) bescheinigen der FTIR-Spektrometrie zwar erste Erfolge, sind jedoch der Ansicht, dass diese Methode an die Grenzen ihrer Möglichkeiten stößt, sobald in komplexen Gasgemischen ein signifikanter Wasser- und CO<sub>2</sub>-Gehalt vorliegt. Zudem sei eine Verwendung von Detektoren notwendig, die einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff bedürfen.

NAGEL (1997) sieht die Stärken der IR-Spektroskopie im Nachweis leichter Alkane und Alkene. FTIR sei prinzipiell in der Lage, kleine Moleküle mit bis etwa 6 Atomen zu erfassen und ist somit für den Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht geeignet. Durch die Ansprechzeiten der FTIR zwischen 1 und 30 sec, ist sie nur bedingt für die Untersuchung dynamischer realer Verbrennungsvorgänge geeignet.

AKASHI et al. (1998) sehen die Messung von Stickstoffverbindungen und leichten Kohlenwasserstoffen als Haupteinsatzgebiet der FTIR-Analytik. Durch fehlende Empfindlichkeit und Probleme mit der Querempfindlichkeit ist sie hingegen für die Analytik sehr geringer Konzentrationen von



schwereren Kohlenwasserstoffen und zahlreicher weiterer umweltgefährdender Stoffe nicht geeignet.

BUCHHOLZ et al. (1999) weisen darauf hin, dass die Erfassung langkettiger Kohlenwasserstoffe mittels CI-MS problematisch ist. Das Massenspektrum von Dodekan beispielsweise, das bei Ionisation durch Quecksilber-Ionen erzeugt wird, entspricht weitgehend dem, das von Massenspektrometern mit EI-Ionisation erhalten wird.

SHORE & deVRIES (1992) bewerten sowohl FTIR als auch CI-MS als geeignete Verfahren für die online-Analyse von Abgas. Bei der Untersuchung von verdünntem Abgas mittels CI-MS stellten sie Interferenzen bei der Bestimmung von Ethen fest. Die Ergebnisse der Bestimmung von Ethen, Ethen, Propen und Formaldehyd durch FTIR und eine gaschromatographische Analyse zeigten eine hohe Übereinstimmung.

GREGORY et al. (1999) schätzen beide Analysemethoden in Hinblick auf die Analyse von Stickstoff- und Schwefelverbindungen sowie von Kohlenwasserstoffspezies als äußerst leistungsfähig ein.

## 4 Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung

Das Prinzip der chemischen Ionisierung wurde zuerst von MUNSON & FIELD (1966) beschrieben und stellt eine Alternative zur klassischen Ionisierung durch Elektronenstoß dar. Es beruht auf Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen den im großen Überschuss vorliegenden Reaktandgasionen und den ungeladenen Molekülen der Messkomponente. Die Ionisierung der Reaktandgasatome oder -moleküle erfolgt über Elektronenstoß in einer geschlossenen Ionenquelle.

Die Bildung von Sekundärionen über die chemische Ionisierung erfolgt dann über verschiedene Reaktionsmechanismen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden. Über die Wahl des Reaktandgases kann Einfluss auf den dominierenden Ionisierungsmechanismus genommen werden (HUNT 1973).

Im Vergleich zu Massenspektren, die durch Elektronenstoß-Ionisierung bei 70 eV erzeugt werden, weisen die durch chemische Ionisierung erzeugten Spektren in der Regel weniger Fragmente auf. Eine Verminderung der Elektronenenergie bei der EI auf unter 20 eV führt zwar zu einer weniger ausgeprägten Fragmentierung, zieht aber auch eine geringere Empfindlichkeit sowie eine schlechtere Reproduzierbarkeit der EI-Spektren nach sich. Dieses Verfahren zur Gemischanalytik mit geringen Elektronenenergien hat an Bedeutung verloren, da dasselbe Ziel einfacher mit chemischer Ionisierung zu erreichen ist (BUDZIKIEWICZ 1992, 17).

Neben der verminderten Fragmentierung ist bei CI nicht nur ein starkes Signal auf den Quasimolekül-ionen  $[M-H]^+$  und  $[M+H]^+$  zu erkennen, sondern häufig auch auf der Molekülmasse. Im Gegensatz dazu sind bei der EI meist keine oder nur sehr schwache Molekülpeaks im Spektrum zu sehen. CI-Spektren sind daher verglichen mit EI-Spektren häufig geeigneter zur Strukturaufklärung von Molekülen und zur Analyse von Gemischen (MUNSON & FIELD 1966).

Die meisten Untersuchungen mit chemischer Ionisierung werden bei Reaktandgasdrücken von 1 mbar in der Reaktionskammer durchgeführt. Das Probengas weist demgegenüber nur einen Partialdruck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mbar auf. Das Reaktandgas wird durch Elektronenstoß in einer geschlossenen EI-Quelle ionisiert. Bei hohen Drücken im mbar-Bereich haben Elektronen mit einer Energie von 70 eV nur eine geringe Reichweite. Deshalb werden hierzu höhere Elektronenenergien von bis zu 400 eV (HARRISON 1992, 50) verwendet.

Bei dieser „klassischen“ CI treten durch den hohen Druck Sekundärreaktionen auf. Diese Tatsache macht eine Quantifizierung in Gemischen ohne vorherige Trennung der Komponenten nahezu unmöglich.

Wird die chemische Ionisierung bei Drücken von unter  $10^{-4}$  mbar durchgeführt und findet die Erzeugung der Primärionen in einer separaten Ionisierungskammer mit Elektronenenergien von ca. 20 eV statt, wird häufig von Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie, kurz IMR-MS, gesprochen. Die Ionenquelle, in der die Primärionen aus den Reaktandgasatomen oder -molekülen

gebildet werden, unterscheidet sich in ihrer Bauart nur geringfügig von konventionellen EI-Quellen. Die Primärionen treffen mit niedriger kinetischer Energie in der Reaktionskammer mit den Messgasmolekülen zusammen. Unter diesen Bedingungen treten hohe Reaktionsraten auf (RAUCH et al. 1994), die die Grundlage für eine empfindliche Bestimmung sind.

Bei Drücken von unter  $10^{-4}$  mbar beträgt die mittlere Weglänge der Ionen und Moleküle einige Meter. Daher herrschen Einzelstoßbedingungen zwischen Primärionen und Probenmolekülen (LINDINGER et al. 1993). Die Gefahr von Sekundärreaktionen wird dadurch stark reduziert. Bei der Analyse komplexer Gasgemische mittels IMR-MS ist die Wahl eines geeigneten Reaktandgas bzw. Reaktandgasgemisches entscheidend.

Eine Erhöhung des Druckes in der Kollisionszelle bis in den Bereich des Atmosphärendruckes, wie sie bei APCI-Quellen („atmospheric pressure chemical ionization“) angewendet wird, erhöht die Empfindlichkeit des Systems. Ein Massenspektrometer mit einer APCI-Quelle wird als hochempfindlicher Detektor überwiegend in Kombination mit einer gas- oder flüssigkeitschromatographischen Trennung eingesetzt (HARRISON 1992, 53).

DEARTH & KORNISKI (1994) setzten diese Ionenquelle auch für eine online-Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Automobilabgas ein.

Die Sensitivität der CI-Methode hängt von der Reaktionsrate zwischen Reaktandion und Probenmolekül ab. Die Einheit für diesen Parameter ist  $\text{cm}^3/\text{Molekül} \cdot \text{sec}$ . Nur wenn die Reaktion mit hoher Geschwindigkeit abläuft, wird eine hohe Sekundärionenausbeute erhalten (HARRISON 1992, 8). Die Reaktionsraten für Reaktionen mit einer hohen Sekundärionenausbeute liegen im Bereich von  $10^{-9}$   $\text{cm}^3/\text{Molekül} \cdot \text{sec}$ . Bei Reaktionsraten  $< 10^{-12}$   $\text{cm}^3/\text{Molekül} \cdot \text{sec}$  ist die Sekundärionenausbeute gering.

Für zahlreiche Ionen-Molekül-Reaktionen sind diese Reaktionsraten experimentell ermittelt worden. Eine Zusammenstellung solcher Reaktionsraten findet sich z.B. bei IKAZOE et al. (1987). Für einige im Hinblick auf die vorliegende Untersuchung interessante Reaktionen sind die Reaktionsraten im Anhang wiedergegeben.

Für schnell ablaufende Ionen-Molekül-Reaktionen liegt die Reaktionsrate im Bereich von  $10^{-9}$   $\text{cm}^3/\text{Molekül} \cdot \text{sec}$ . Für Produktionen, die aus Umsetzungen mit hoher Reaktionsrate hervorgehen, kann eine hohe Empfindlichkeit bei der massenspektrometrischen Bestimmung erwartet werden.

Die Reaktionsraten sind jedoch stark von den Versuchsbedingungen abhängig. Findet die Reaktion unter Atmosphärendruck statt, nimmt die Reaktionsrate im Vergleich zur CI bei mittlerem Druck von 1 mbar, zu. Weitere Einflussgrößen sind die Temperatur und die kinetische Energie der Ionen (IKAZOE et al. 1987).

## 4.1 Reaktionsmechanismen bei der chemischen Ionisierung

An dieser Stelle wird nur die Bildung positiver Ionen durch CI behandelt. Zur Bildung negativer Ionen sei auf die ausführliche Darstellung von HARRISON (1992) verwiesen.

### Begriffe

Die Bildung von Kationen setzt voraus, dass Elektronen aus dem Atomverbund entfernt werden können. Hierzu muss eine Ionisierungsenergie (IE) aufgebracht werden. Die Ionisierungsenergienstufen der Atome bezeichnet man als Ionisierungspotentiale. Sie werden in Elektronenvolt (eV) angegeben.

Die Mindestenergie, die zur Bildung eines bestimmten Ions aus einem Molekül benötigt wird, bezeichnet man als dessen Auftrittspotential (AP) oder Auftrittenergie (AE). Die Auftrittenergie des Molekülions entspricht demnach seiner Ionisierungsenergie. Die Werte für die Auftrittenergie sind abhängig vom Ionisierungsverfahren (LINDHOLM 1972).

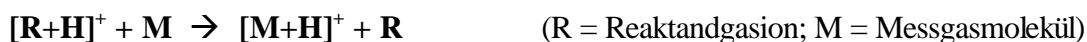
Die Rekombinationsenergie (RE) ist definiert als der Energiebetrag, der bei Gasphasenreaktion  $M^+ + e^- \rightarrow M$  freigesetzt wird.

Die Protonenaffinität (PA) ist der bei einer Protonierungsreaktion freiwerdende Energiebetrag.

Für die Bildung von Kationen sind im Wesentlichen vier Reaktionstypen verantwortlich (HÜBSCHMANN 1996, 151):

### 4.1.1 Protonenübertragung

Die Protonierungsreaktion ist die in der chemischen Ionisierung am häufigsten genutzte Umsetzung. Sie führt zur Bildung des Quasimolekülions  $[M+H]^+$ .



Als protonierende Reaktandgase dienen üblicherweise Methan, Wasser, Methanol, iso-Butan oder Ammoniak (HÜBSCHMANN 1996, 151). Damit eine Ionisierung durch Protonenübertragung abläuft, muss die Protonenaffinität des Probenmoleküls höher sein als die des Primärions. Um eine möglichst selektive Ionisierung der Probenmoleküle zu erreichen, sollte das Ionisierungspotential der Reaktandgase im Bereich desjenigen der zu analysierenden Komponenten liegen. Von den oben angeführten Reaktandgasen besitzt Methan die höchste Ionisierungsenergie (12,6 eV). Liegt die Protonenaffinität des Probenmoleküls über der des Primärions, ist die Reaktion der Protonenübertragung exotherm und die Reaktionsgeschwindigkeit i.d.R. hoch. Es hat den Anschein, dass der größte Teil der Exothermizität im protonierten Molekül  $[M+H]^+$  verbleibt. Folglich lässt sich das Ausmaß der Fragmentierung des Probenmoleküls durch die Wahl des Reaktandgases kontrollieren (HARRISON 1993).

### 4.1.2 Hydrid-Abstraktion

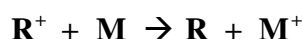
Bei dieser Reaktion wird ein Hydrid (H) vom Probenmolekül auf das Reaktandgasion übertragen.



Dieser Vorgang kann u.a. bei der Verwendung von Methan als Reaktandgas zur Ionisierung höherer Kohlenwasserstoffe beobachtet werden (MUNSON & FIELD 1966). Auch bei Ionisierung durch  $[\text{NO}]^+$ -Ionen tritt in einigen Fällen  $\text{H}^-$ -Abspaltung auf. Wird  $[\text{CF}_3]^+$  als Primäriion eingesetzt, wird bei Alkanen eine H-Abspaltung beobachtet. Es wird vermutet, dass  $[\text{CF}_3]^+$  ein effektives Primäriion hinsichtlich dieses Ionisierungsvorgangs darstellt. Es wurde bislang kein spezifisches Reaktionssystem entwickelt, in dem der Mechanismus der Hydrid-Abspaltung dominiert bzw. als einzige Ionisierungsreaktion auftritt (HARRISON 1992, 82).

### 4.1.3 Ladungsaustausch

Die Wechselwirkung eines positiven Ions mit einem neutralen Molekül kann zu einem Ladungsaustausch nach folgender Reaktion führen:



Das nicht fragmentierte Molekülion  $[\text{M}]^+$  ist durch das ungepaarte Elektron von radikalischer Natur (HÜBSCHMANN 1996). Diese Reaktion ist exotherm, wenn die Rekombinationsenergie des Reaktandions  $\text{R}^+$  größer ist als die Ionisierungsenergie des Neutralmoleküls  $\text{M}$ . Bei mehratomigen Molekülen scheint die Exothermizität der Ladungsaustauschreaktion vorwiegend als innere Energie des Produktions  $\text{M}^+$  zu verbleiben (HARRISON 1992, 13). Ist diese innere Energie groß genug, tritt Fragmentierung auf. Die beobachteten Fragmentierungsreaktionen sind dieselben, die auch bei Elektronenstoß-Ionisierung beobachtet werden. Der Unterschied ist, dass Molekülionen, die durch Elektronenstoß gebildet werden, eine Verteilung von inneren Energien aufweisen, während die innere Energie der durch Ladungsaustausch gebildeten Molekülionen von der Exothermizität der Ladungsaustauschreaktion bestimmt wird. Damit weist die innere Energie einen diskreten Betrag auf bzw. bewegt sich in einem schmalen Energiebereich, wenn das Reaktandion mehr als eine Rekombinationsenergie aufweist.

Weil die Exothermizität der Ladungsaustauschreaktion von der Rekombinationsenergie des Reaktandions und der Ionisierungsenergie des entstehenden Molekülions abhängt, können durch verschiedene Reaktandgase die inneren Energien variiert werden. Das Massenspektrum, das durch Ladungsaustauschreaktionen gebildet wird hängt somit stark von der Rekombinationsenergie des Reaktandgases ab.

Selektive Ionisierung durch Ladungsaustausch wurde u.a. von SUBBA RAO & FENSELAU (1978) demonstriert. Sie verwendeten  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  als Reaktandion, um Ester ungesättigter Fettsäuren in Gegenwart von Estern gesättigter Fettsäuren selektiv zu ionisieren. Untersuchungen mit Xenon und Krypton als Primärgase zeigten, dass Ladungsaustauschreaktionen in vielen Fällen nicht-dissoziativ sind.  $\text{Kr}^+$ -Ionen reagieren mit  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  über eine einfache Ladungsaustausch-Reaktion (LAGG et al. 1994).

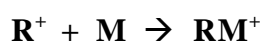
Die Reaktion von zahlreichen Kohlenwasserstoffen mit  $\text{Kr}^+$ - und  $\text{Xe}^+$ -Ionen hingegen führt häufig zur Fragmentierung. Eine Differenz von 2 eV in den Ionisierungspotentialen von Primärionen und Probenmolekül ist dafür ausreichend. Die meisten Kohlenwasserstoffe weisen ein Ionisierungspotential von unter 10 eV auf und fragmentieren deshalb bei der Verwendung von Xenon (IP: 12,1 eV) und Krypton (IP: 14,0 eV) als Primärgas. Die Fragmentmuster sind jedoch häufig wesentlich einfacher als die von EI hervorgerufenen (LAGG et al. 1994).

Durch die Wahl des Reaktandgases lässt sich steuern, ob lediglich das Molekülion im Spektrum erscheint, oder ob und in welchem Ausmaß Fragmentierungen auftreten.

Ionisierung durch Ladungsübertragung findet in der Gemischanalytik Anwendung, um Substanzen mit niedrigem Ionisierungspotential zu ionisieren. Sie wird aber bei fast allen Ionisierungsprozessen als Nebenreaktion beobachtet (HÜBSCHMANN 1996).

#### 4.1.4 Anlagerungsreaktionen

Falls sich der Übergangskomplex von Reaktandgasion und Neutralmolekül nicht dissoziiert, wird das Anlagerungsprodukt im Spektrum sichtbar:



Ein verstärktes Auftreten von Anlagerungen wird bei beabsichtigten Protonierungsreaktionen beobachtet, bei denen die Unterschiede der Protonenaffinität der beteiligten Komponenten gering ist. Ein hoher Reaktandgasdruck in der Kollisionszelle begünstigt diesen Effekt durch Kollisionsstabilisierung. Daher werden Anlagerungsreaktionen in der CI verstärkt bei Atmosphärendruck beobachtet, während sie Drücken bei um 1 mbar nur eine untergeordnete Rolle spielen (HARRISON 1992, 22).

## 4.2 Reaktandgase in der CI-MS

Die Art des durch chemische Ionisierung erzeugten Spektrums hängt von der Art der Ionen-Molekül-Reaktion ab, durch die die Probe ionisiert wird. Durch die Verwendung verschiedener Reaktandgase können unterschiedliche strukturelle Informationen erhalten werden (HUNT 1973).

Im Folgenden werden einige Reaktandgase, die in der CI-Massenspektrometrie eingesetzt werden, vorgestellt. Nach HÜBSCHMANN (1996, 157ff.) werden Methan, Methanol, Isobutan, Wasser und Ammoniak am häufigsten verwendet.

Eine Aufstellung selten verwendeter Reaktandgase für die chemische Ionisierung findet sich bei VAIRAMANI et al. (1990).

### 4.2.1 Organische Gase

**Methan** ist eines der am besten untersuchten Reaktandgase in der CI-Massenspektrometrie. In der Elektronenstoß-Quelle laufen bei 1 mbar nach der Bildung von  $\text{CH}_4^+$ -Ionen Reaktionen zwischen diesen Primärionen ab. Sie führen zur Bildung von  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_5^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , die als eigentliche Reaktandionen anschließend für eine Ionisierung der Probenmoleküle sorgen (BUDZIKIEWICZ 1992, 18).

Das dominierende Signal im CI-Massenspektrum wird durch  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen gebildet. Von untergeordneter Bedeutung sind die Anlagerungsprodukte  $[\text{M}+\text{CH}_5]^+$  und  $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (HÜBSCHMANN 1996, 151).

MUNSON & FIELD (1966) benutzten Methan als Reaktandgas, um Unterschiede im Fragmentierungsverhalten höherer Kohlenwasserstoffe bei EI- und CI-Ionisierung zu demonstrieren.

**Methanol** wird ausschließlich für Protonierungsreaktionen eingesetzt. Durch seine mittlere Protonenaffinität wird durch dieses Reaktandgas ein weites Spektrum von Verbindungsklassen erfasst. Dies ist mit einer geringen Selektivität verbunden (HÜBSCHMANN 1996, 159).

Auf dem Gebiet der chemischen Ionisierung ist **i-Butan** schon seit Jahren als Reaktandgas bekannt. Es weist eine hohe Selektivität auf. Fragmentierungen treten nur in geringem Maß auf. Das dominierende Signal im Spektrum wird von  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen gebildet.

Die CI-Spektren von **n-Hexan** und **n-Octan** ähneln den Spektren, die durch i-Butan erzeugt werden. Eine Verwendung dieser n-Alkane birgt in den meisten Fällen keinen Vorteil gegenüber dem Einsatz von i-Butan (YU & FIELD 1974).

**Benzen** ist ein selektives Reaktandgas mit einem Ionisierungspotential (9,25 eV), das im Mittelfeld der Ionisierungspotentiale der meisten organischen Moleküle liegt. Protonentransfer findet nur bei Komponenten statt, für die die Protonierung exotherm und die Ladungsaustauschreaktion endotherm ist (ALLGOOD et al. 1990). Bei Komponenten, bei denen beide Reaktionen exotherm sind, findet überwiegend Ladungsaustausch statt.

Bei einem Quellendruck von 0,6 mbar und einer Temperatur von 200°C werden vorwiegend  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ -Ionen gebildet. Das Signal mit der zweithöchsten Intensität liegt bei 155 amu und wird durch  $[\text{C}_6\text{H}_6^*\text{C}_6\text{H}_5]^+$ -Ionen hervorgerufen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität dieses Peaks ab. Die Protonenaffinitäten der meisten organischen Moleküle liegen unterhalb derjenigen des Benzenions, so dass keine Protonierung zu erwarten ist. Darüber hinaus konnten auch keine Anlagerungsreaktionen beobachtet werden (SUBBA RAO & FENSELAU 1978).

### 4.2.2 Anorganische Gase

**Wasser** ist durch eine hohe Umsatzrate zu  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Ionen und seine geringe Protonenaffinität als Reaktandgas für viele Verbindungen geeignet.  $\text{H}_3\text{O}^+$  reagiert nicht mit den natürlichen Luftin-

haltsstoffen und ist daher besonders für die Analyse von Spurengasen und VOCs in Luftproben geeignet (LINDINGER et al. 1998).  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagieren nicht mit  $\text{N}_2$  (PA: 5,12 eV),  $\text{O}_2$  (4,38 eV), Ar (3,84 eV) und  $\text{CO}_2$  (5,68 eV), weil deren Protonenaffinitäten kleiner sind als die von  $\text{H}_2\text{O}$  (7,22 eV) (LAGG et al. 1994). Ein weiterer Vorteil der Verwendung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Primärionen besteht darin, dass zahlreiche Protonierungsprozesse nicht-dissoziativ sind, so dass lediglich eine Produktionsart für jede Probenkomponente auftritt. Die niedrige Rekombinationsenergie von  $\text{H}_3\text{O}^+$  (6,37 eV) verhindert eine Ladungsaustauschreaktion zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und zahlreichen Kohlenwasserstoffen oder anderen kleinen organischen Molekülen (LAGG et al. 1994).

**Ammoniak** wird aufgrund seines niedrigen Ionisierungspotentials und seiner hohen Protonenaffinität als „weiches“ Reaktandgas bezeichnet. Durch den Einsatz von Ammoniak wird eine hohe Selektivität erreicht. Fragmentierungsreaktionen haben nur eine untergeordnete Bedeutung (HUNT 1973). Im Spektrum dominiert das  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ion. Daneben kann mit geringer Intensität das Addukt  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  auftreten.

In der Reaktandgasquelle werden bei einem Druck von 1 mbar folgende Ionen erzeugt: 18 amu ( $\text{NH}_4^+$ ), 35 amu ( $[\text{NH}_3]_2\text{H}^+$ ) und 52 amu ( $[\text{NH}_3]_3\text{H}^+$ ). Gegenüber organischen Molekülen können diese Ionen als Elektrophil oder schwache Brönstedt-Säure fungieren. Der Einsatz von Ammoniak als Reaktandgas ermöglicht die Identifizierung funktioneller Gruppen, die selektive Ionisierung basischer Komponenten in komplexen Gasgemischen und die Bestimmung der Molekülmassen von Komponenten mit mehr als einer Hydroxy-Gruppe. Alkane, Alkene, Alkohole, Ether und Nitro-Komponenten reagieren nicht mit  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, solange das Reaktandgas-Probenmolekül-Verhältnis, wie üblicherweise in der CI-Massenspektrometrie, 100 zu 1 beträgt (HUNT 1973).

**Stickstoffmonoxid** ist ein häufig eingesetztes Reaktandgas in der CI-Massenspektrometrie. Mit NO ist eine Identifizierung funktioneller Gruppen in organischen Molekülen möglich. Bei einem Quellendruck von ca. 1 mbar entstehen überwiegend  $\text{NO}^+$ -Ionen, die in der Lage sind, organische Moleküle durch Elektronentransfer oder Hydrid- bzw. Hydroxydabspaltung zu ionisieren (HUNT 1973). Neben diesen Reaktionen kann auch eine Anlagerung von  $\text{NO}^+$ -Ionen an die Probenmoleküle stattfinden. Deshalb stellt das Addukt  $[\text{M}+30]^+$  den Basispeak im Massenspektrum von Ketonen, Estern und Carbonsäuren dar.

Das Auftreten von  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen im Massenspektrum wird auf das Vorhandensein von Wasser zurückgeführt. NO-Massenspektren von Aldehyden und Ethern zeigen  $[\text{M}-\text{H}]^+$  als stärksten Peak (HUNT & RYAN 1972).

90 % der durch Elektronenstoß gebildeten Primärionen sind  $\text{NO}^+$ -Ionen. Die restlichen 10 % bestehen aus den Adduktionen  $[\text{NO}^*\text{NO}]^+$  und  $[\text{NO}^*\text{H}_2\text{O}]^+$ . Neben einem Elektronenübergang wird auch eine Hydrid- oder Hydroxydabspaltung beim Probenmolekül beobachtet. Unter EI- und CI( $\text{CH}_4$ )-Bedingungen tritt starke Fragmentierung bei verzweigt-kettigen Alkanen auf. Bei EI tritt oft kein Molekülionenpeak auf. Im Gegensatz zu  $\text{CH}_4$  als Reaktandgas ist die Hydridabspaltung von Alkanen durch NO nur leicht exotherm und die innere Energie der resultierenden  $[\text{M}-1]^+$ -



Ionen für eine Fragmentierung zu niedrig. Mit NO als Primärgas machen die Sekundärionen  $[M-1]^+$ ,  $[M-3]^+$  und  $[M-2+NO]^+$  bei den meisten verzweigten Kohlenwasserstoffen etwa 90 % des gesamten Ionenstroms aus (HUNT & HARVEY 1975).

POLLEY & MUNSON (1983) setzten **Distickstoffoxid** als Reaktandgas für die Ionisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen ein. Das höhere Ionisierungspotential von  $N_2O$  führt im Vergleich zur Verwendung von NO zu einer stärkeren Fragmentierung der Probenmoleküle.

**Carbonylsulfid:** HARRISON (1984) verwendete COS als CI-Reaktandgas. Im Gegensatz zur Elektronenstoß-Ionisierung bei 70 eV traten hierbei deutliche Unterschiede im Fragmentierungsmuster von  $C_5H_{10}$ -Isomeren auf. Lediglich 2-Penten und 2-Methyl-1-Buten zeigten ein identisches, durch Ladungsaustausch hervorgerufenes Massenspektrum.

**Edelgase:** Mit Edelgasen als Reaktandgase für die chemische Ionisierung wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Mit Ausnahme von Helium treten die einfach positiv geladenen Edelgasionen in zwei spin-Zuständen auf. Die Energie-Differenz zwischen beiden Zuständen ist bei  $Ne^+$  ( $\Delta E = 0,10$  eV) und  $Ar^+$  ( $\Delta E = 0,18$  eV) gering. Bei  $Kr^+$  und  $Xe^+$  betragen die Energie-Differenzen 0,67 eV bzw. 1,31 eV.

TOSI et al. (1995) untersuchten die Ladungsaustauschreaktion zwischen Argonionen und Methanmolekülen. Die Kollisionsenergien wurden dabei in einem Bereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis 4 eV variiert. Das Ausmaß der Fragmentierung des Methanmoleküls hing dabei von dem spin-Zustand der Argonionen ab, jedoch nicht von der Kollisionsenergie. Auch bei der Ionisierung von Methanmolekülen durch Kryptonionen wurde nur ein geringer Einfluss der Kollisionsenergie auf die Fragmentierung beobachtet (TOSI et al. 1996).

ADAMS et al. (1980) wiesen darauf hin, dass in Niederdruck-Elektronenstoßquellen ( $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  mbar) bei Verwendung von Xenon und Krypton stets einfach positiv geladene Ionen in beiden spin-Zuständen gebildet werden. Aufgrund dessen werden  $CH_4$  (IP: 12,7 eV) und  $N_2O$  (IP: 12,9 eV) auch bei Verwendung von Xenon als Reaktandgas ionisiert. Das geschieht über  $Xe^+$ -Ionen im  $^2P_{1/2}$ -Zustand (IP: 13,4 eV).  $Xe$ -Ionen im niedrigeren energetischen spin-Zustand  $^2P_{3/2}$  (IP: 12,1 eV) sind hingegen nicht in der Lage,  $CH_4$ - und  $N_2O$ -Moleküle zu ionisieren.

Der Einsatz von Xenon und Krypton zur selektiven Ionisierung von Komponenten in Gasgemischen wurde häufig beschrieben (u.a. LINDINGER et al. 1993; TEGTMEYER et al. 1993; RAUCH et al. 1994; AKASHI et al. 1998). Bei Verwendung von Krypton als Reaktandgas kann die CO-Konzentration in Gegenwart hoher Stickstoffkonzentrationen bestimmt werden, obwohl beide Komponenten die gleiche Molekülmasse aufweisen. CO-Moleküle werden durch Kryptonionen ionisiert, während mit Stickstoffmolekülen aufgrund ihres hohen Ionisierungspotentials von über 15 eV kein Ladungsaustausch stattfindet.

**Quecksilber** wird als Reaktandgas bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen und einigen anorganischen Verbindungen mit niedrigem Ionisierungspotential eingesetzt. Die Ionisierung findet vorwiegend über Ladungsaustauschreaktionen statt. Mit Quecksilber können in der CI-MS sehr empfind-

---

liche Messungen in komplexen Gasgemischen, wie es das Abgas von Verbrennungsmotoren darstellt, durchgeführt werden (VILLINGER et al. 1996, AKASHI et al. 1998).

## 5 Eigene Untersuchungen

### 5.1 Material

#### 5.1.1 CI/EI-Massenspektrometer

Als Grundlage für diese Untersuchung dient ein CI-Massenspektrometer der Firma ATOMIKA (IMR-MS 1500), das von der Firma InProcessInstruments (IPI) aufgrund zahlreicher Schwächen bezüglich Stabilität und Empfindlichkeit neu aufgebaut wurde. Lediglich die Ionenoptik des ursprünglichen Massenspektrometers ist in wesentlichen Teilen erhalten geblieben.

Der Analysator wurde komplett neu konstruiert und gefertigt. Er wird nun über drei Turbomolekularpumpen differentiell gepumpt (Reaktandgasquelle, Oktopol-Kollisionszelle, Quadrupol-Analysator). Diese Anordnung erlaubt es, in der Primärionenquelle einen höheren Druck als in der Kollisionszelle einzustellen und so eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen. Zudem kann eine Rückströmung von Messgas in die Reaktandgasquelle unterbunden werden. Die Ansprechzeit (T90) des Massenspektrometers liegt unterhalb von 100 ms.

#### Probenahme

Als Probenahmeleitung wurde sowohl eine beheizte Teflonleitung (i.D. 6,0 mm; 5 m Länge) als auch eine Edelstahlleitung (i.D. 1,2 mm; 5 m Länge) mit „fused silica“-Beschichtung eingesetzt. Als Messgaspumpe diente eine mit Druckluft betriebene Saugstrahlpumpe. Durch Variation des Eingangsdruckes der Pumpe kann der Probenvolumenstrom bis zu maximal 3 L/min stufenlos geregelt werden. Als Filter wurden vor der Messgasleitung Sintermetall-Filter der Firma Swagelok mit 0,5 bis 7,0  $\mu\text{m}$  mittlerer Porenweite verwendet.

#### Gaseinlass

Der Gaseinlass des Massenspektrometers ist druckgeregelt und beheizt. Über ein Regelventil wird der Druck im ersten Schritt auf ein Niveau im Millibarbereich gesenkt. Dann strömt das Gas über eine Kapillare in die Kollisionszelle. Bei diesem Schritt wird der Druck um ca. 5 Größenordnungen auf  $10^{-5}$  mbar reduziert.

#### Primärionenquelle

Die Erzeugung der Reaktandgasionen erfolgt in einer geschlossenen Elektronenstoß-Ionenquelle. Das Reaktandgas bzw. -gasgemisch strömt beständig aus einem Vorratsbehälter über eine Kapillare in die Quelle. Abhängig vom Druck im Reaktandgasbehälter, der über den Druckminderer der Reaktandgasdruckflasche geregelt wird, stellt sich ein entsprechendes Druckniveau in der Ionenquelle ein. Je höher der Druck ist, umso mehr Reaktandgasionen werden gebildet und stehen für die Ionen-Molekül-Reaktionen zur Verfügung.

Die Elektronen, die vom Filament emittiert werden, weisen eine Energie von 22 eV auf. Bei dieser Elektronenenergie ist die Ionisierung des Reaktandgases gewährleistet, ohne dass angeregte Zustände von Primärionen erzeugt werden.

### **Primärionenfilter**

Die Primärionen werden über ein Linsensystem aus der Quelle extrahiert und in Richtung des Primärionenfilters beschleunigt. Als Filter für die Primärionen dient ein magnetischer Massenfilter. Die Wahl der Primärionensorte, die die Kollisionszelle erreichen sollen, findet über die Variation der Spannung statt, mit der die Ionen in Richtung des Magneten beschleunigt werden. Die Zeit, die für einen Wechsel der Primärionensorte über die Regelung der Beschleunigungsspannung benötigt wird, liegt im Millisekundenbereich.

### **Ionisationskammer**

Die Primärionen gelangen über ein Linsensystem in die Kollisionszelle. Hier findet die chemische Ionisierung der Messgasmoleküle durch die Primärionen statt. Die Reaktionszone befindet sich einem hochfrequenten elektrischen Feld innerhalb eines Oktopol-Stabsystems, das ein Auseinanderstreben der gleichsinnig geladenen Ionen verhindert. Der Arbeitsdruck ist im Bereich von ca.  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  mbar stufenlos regelbar.

### **Elektronenstoßquelle**

Neben dem CI-Modus steht auch die Option der Elektronenstoß-Ionisation des Messgases zur Verfügung. Im EI-Modus ist die Primärionenquelle ausgeschaltet. Das Druckniveau in der Elektronenstoßquelle entspricht demjenigen in der Oktopol-Kammer. Über eine Regelung des Messgasstromes in diese Kammer wird der gewünschte Druck eingestellt.

### **Quadrupol-Massenfilter**

Ein Linsensystem extrahiert die Ionen aus der Reaktionskammer in den Quadrupol-Massenfilter. In diesem Analysator werden bei ca.  $10^{-6}$  mbar die Sekundärionen nach ihrem Verhältnis von Masse-zu-Ladung getrennt. Der eingesetzte Quadrupol-Massenfilter hat einen Arbeitsbereich von 1 bis 500 Masseneinheiten.

### **Detektoren**

Als Detektoren stehen wahlweise ein Faraday-Empfänger für hohe Ionenströme und ein Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) für niedrige Ionenströme zur Verfügung. Die Kombination von SEV und Faraday-Detektor in einem Gerät erlaubt Messungen von Komponenten mit Konzentrationen von 100 % bis in den sub-ppm-Bereich.

Abbildung 7 gibt den Weg der Ionen in CI-Modus wieder. In Abbildung 8 ist der Ionenweg im EI-Modus dargestellt.

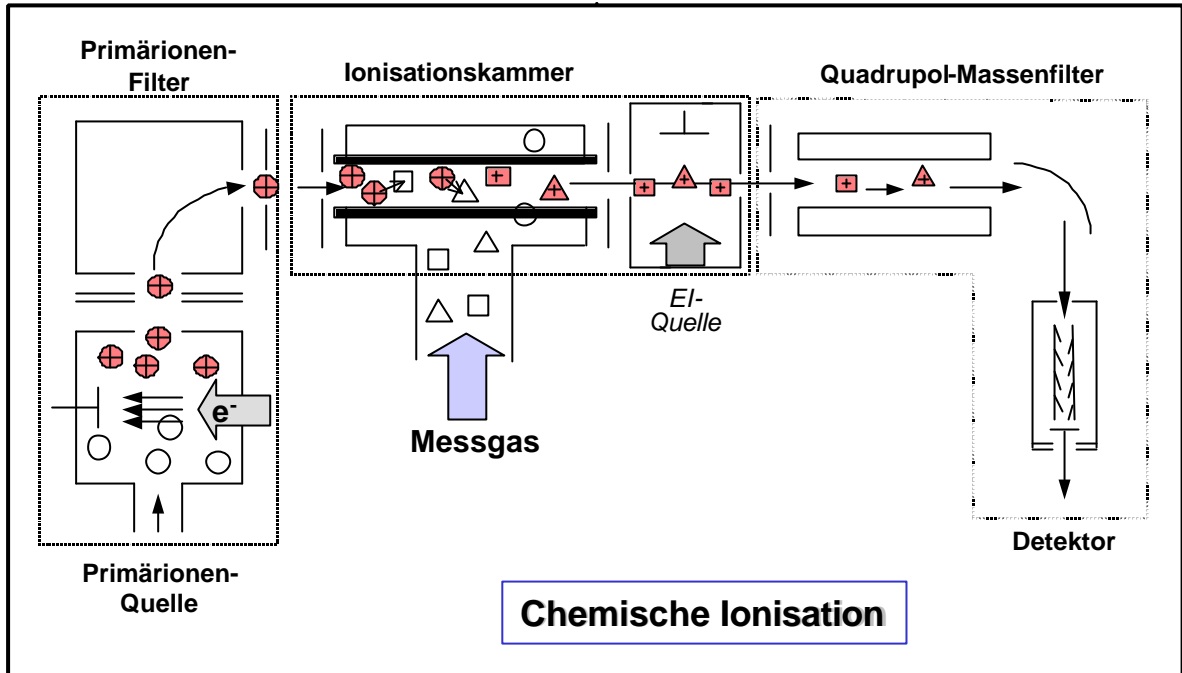


Abbildung 7: Ionenweg im CI-Modus

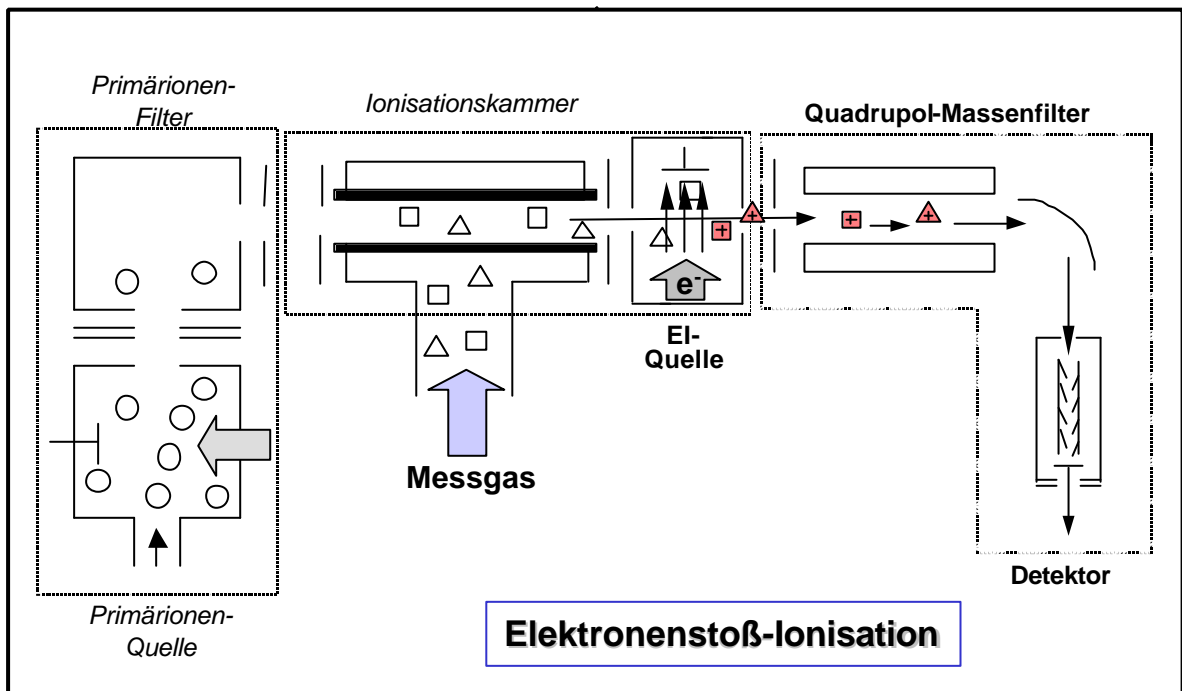


Abbildung 8: Ionenweg im EI-Modus

### 5.1.2 FTIR-Spektrometer

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte FTIR-Spektrometer basiert auf einem „MAGNA 860 E.S.P.“ der Firma NICOLET.

- Als IR-Lichtquelle dient ein „Globar“ aus Siliziumcarbid.
- Das Michelson-Interferometer besteht aus einem halbdurchlässigen Spiegel, der als Strahlungsteiler fungiert, sowie einem festen und einem beweglichen Spiegel.
- Ein Helium-Neon-Laser (632,8 nm) wird zur Kontrolle der Spiegelbewegung eingesetzt.
- Die spektrale Auflösung beträgt 0,5 Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ).
- Über die gesamte Testlänge wird eine zeitliche Auflösung von 590 ms erreicht.
- Die Gaszelle weist ein Volumen von 200 mL bei einer optischen Weglänge von 2 m auf.
- Der Volumenstrom des Messgases beträgt 12 L/min. Als Probenahmeleitung dient eine 10 m lange beheizte Teflonleitung mit einem inneren Durchmesser von 6 mm. Das gesamte Probenahmesystem wird auf 180°C geheizt, um eine Kondensation von Wasser und höher siedenden Komponenten zu vermeiden.
- Als Detektor wird ein „Mercury-Cadmium-Telluride“ (MCT) -Detektor eingesetzt, der im Betrieb mit flüssigem Stickstoff auf ca.  $-190^{\circ}\text{C}$  gekühlt wird. Der Arbeitsbereich dieses Detektors liegt bei dieser Temperatur zwischen 40 und 6000  $\text{cm}^{-1}$ .
- Die implementierte Methode ermöglicht die quantitative simultane Bestimmung von 25 Komponenten.
- Die Fourier-Transformation und die Quantifizierung werden nach Ende der Messwertaufnahme durchgeführt.

### 5.1.3 Gasmischung und -befeuchtung

Zur Untersuchung und Quantifizierung des Einflusses der Hauptverbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid auf die Signalintensitäten anderer Komponenten, wurde ein Aufbau aus zwei Massenflussreglern (MFR), einem Gasteiler und einer Verdampfungseinheit zusammengestellt, der in Abbildung 9 dargestellt ist.

Im Gasteiler wird Kohlendioxid (ca. 30 %) mit Stickstoff gemischt. In zehn Stufen lassen sich Gasmischungen von 100 % Stickstoff bis zu 30 %  $\text{CO}_2$  und 70 % Stickstoff herstellen.

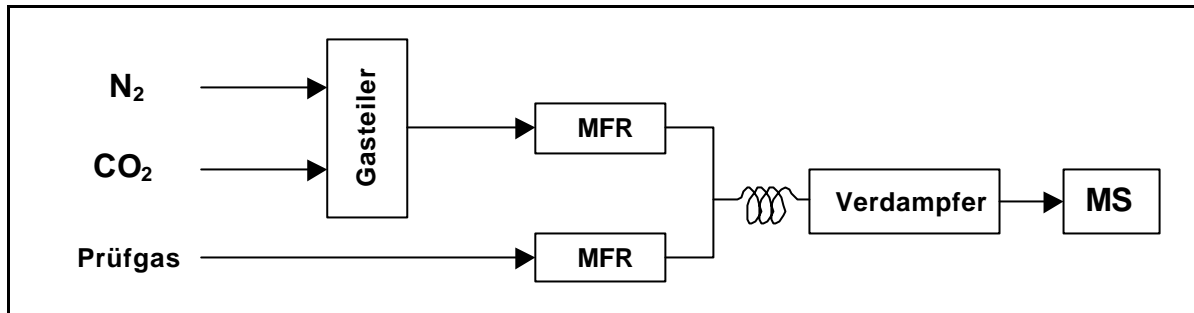


Abbildung 9: Aufbau zum Mischen und Befeuchten von Prüfgas

Das Prüfgas enthält die Komponente, auf die der Einfluss von Wasser und Kohlendioxid untersucht werden soll. Der Volumenstrom des Prüfgesetzes wird über einen Massenflussregler (MKS, max. 5 L/min) auf 2 L/min eingestellt.

Die verwendeten Massenflussregler basieren auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeit. Daher ist der Volumenstrom der Massenflussregler gasartabhängig.

Die verwendeten Prüf gases weisen, mit Ausnahme von Kohlendioxid, Konzentrationen von weniger als 1000 ppm (in Stickstoff) auf. Auf eine Korrektur der Anzeige der mit Stickstoff kalibrierten Massenflussregler kann in diesen Fällen verzichtet werden.

Über einen zweiten Massenflussregler gleicher Bauart wird der Volumenstrom des Kohlendioxid-Stickstoff-Gemisches auf 2 L/min eingestellt. Die Gasströme, die die Massenflussregler verlassen, werden über ein T-Stück mit nachfolgender Mischstrecke vereinigt. Dieses Gasgemisch gelangt schließlich in die Verdampfungseinheit.

Der verwendete transportable Prüf gasgenerator „Hovacal“ der Firma IAS stellt Gasgemische mit definiertem Feuchtegrad her. Das System arbeitet nach dem Prinzip der dynamischen Verdampfung von Flüssigkeit unter Zumischung von Trägergas. Über eine Schlauchpumpe, wird die Flüssigkeit in einen auf 170°C beheizten Verdampfer gefördert.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Gasgemisch gelangt als Trägergas in den Verdampfer. Der Flüssigkeitsverbrauch wird mit Hilfe einer Analysenwaage gravimetrisch bestimmt. Die Wasserdampfkonzentration wird aus dem Trägergasvolumenstrom und der Flüssigkeitsmenge berechnet und online auf dem Computer ausgegeben.

Das erzeugte Gasgemisch wird dann durch eine auf 180°C beheizte Leitung zum Massenspektrometer transportiert. Mit diesem Aufbau wurden Prüf gases mit Wasserkonzentrationen von 0 bis 30 % und Kohlendioxidkonzentrationen von 0 bis 15 % hergestellt.

#### 5.1.4 Prüf- und Reaktandgase

Die verwendeten Prüfgase und Prüfgasgemische wurden in der Abteilung EASZ der Volkswagen AG hergestellt. Als Trägergas diente Stickstoff bzw. synthetische Luft.

Für die Komponenten Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid und Propan wurden gravimetrisch Primärgase hergestellt. Die Absicherung erfolgte über zertifizierte NIST-Referenzgase. Mit den Primärgasen wurden die Analysatoren kalibriert.

Die eingesetzten Prüfgase wurden manometrisch hergestellt und direkt mit den Primärgasen abgesichert. Die Genauigkeit der Prüfgaskonzentration liegt in der Regel bei  $\pm 1\%$ .

Die Herstellung weiterer Kohlenwasserstoffkomponenten erfolgte ebenfalls gravimetrisch. Die Ausgangssubstanzen wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und wiesen Reinheiten von  $> 99,5\%$  auf. Die Kontrolle der Kohlenwasserstoffprüfgase erfolgte über FID-Analyse mit Propan als Kalibriergas.

Die ausgewählten Kohlenwasserstoffkomponenten stellen die Hauptkomponenten dieser Fraktion im Verbrennungsabgas von Ottomotoren dar. Eine Auflistung der verwendeten Prüfgase mit einigen chemisch-physikalischen Daten der Komponenten ist im Anhang zu finden.

Als Reaktandgase wurden folgende Gase und Gasgemische von der Firma Messer eingesetzt:

- 1) Stickstoffmonoxid (Reinheit 2.5)
- 2) Propan (Reinheit 4.5)
- 3) Ethen (Reinheit 4.5)
- 4) Xenon-Krypton-Gemisch (50 : 50 Vol.-%; Reinheit 4.8)
- 5) Xenon-Krypton-Ethen-Gemisch (32,7 : 33,0 : 34,3 Vol.-%)



## 5.2 Methoden

### 5.2.1 Erprobung von Reaktandgasen

Bei der chemischen Ionisierung von Gasgemischen wird durch das eingesetzte Reaktandgas bestimmt, welche Komponenten ionisiert werden. Zudem kann das Ausmaß der Fragmentierung größerer Moleküle über die Wahl des Reaktandgases beeinflusst werden.

Bei der online-Analyse von Automobilabgas mittels CI-MS werden für die Bestimmung von Komponenten mit Ionisierungspotentialen von 12 eV und höher vorwiegend Xenon und Krypton eingesetzt. Der Einsatz von Xenon und Krypton als Reaktandgase in der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung wurde in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (z.B. AKASHI et al. 1998).

Auch das in dieser Untersuchung eingesetzte CI-Massenspektrometer ist standardmäßig mit einem Xenon/Krypton-Reaktandgasgemisch ausgestattet. Für eine Bestimmung von Komponenten mit einem niedrigeren Ionisierungspotential, wie es bei fast sämtlichen Kohlenwasserstoffen der Fall ist, wird ein weiteres Reaktandgas mit einem Ionisierungspotential unter 12 eV benötigt.

In kommerziell erhältlichen CI-Massenspektrometern zur Gemischanalytik von Gasen kommt zu diesem Zweck bislang Quecksilber (AKASHI et al. 1998) oder Trifluoriodomethan (WANKE & VEHLW 1997) zum Einsatz.

Mit Quecksilber wird zwar eine hohe Empfindlichkeit erreicht, jedoch erfordert dieses bei Raumtemperatur flüssige Metall eine beheizte Reaktandgaszuführung. Es kann nicht ohne zusätzlichen Aufwand mit Xenon und/oder Krypton in einem Gemisch in die Reaktandgasquelle eingebracht werden. Bei der Verwendung von Quecksilber kann demnach die vorhandene Reaktandgasumschaltung nur eingeschränkt genutzt werden.

Trifluoriodomethan, mit dem das verwendete Massenspektrometer vor dem Umbau ausgerüstet war, sollte ebenfalls nicht als Reaktandgas eingesetzt werden, weil es neben einer geringen Empfindlichkeit des Systems auch zu einer Kontamination des Analysators geführt hat.

Die Auswahl der Primärionenart erfolgt bei dem eingesetzten System über eine Variation der Beschleunigungsspannung vor dem magnetischen Sektorfeld. Um eine quantitative Trennung der Primärionenarten im Magnetfeld zu erreichen, müssen sich die Molekülmassen der Reaktandgase deutlich unterscheiden. Weitere Voraussetzungen sind neben einer geringen Toxizität die Mischbarkeit mit Xenon und Krypton bei Raumtemperatur, damit zur Reaktandgasversorgung lediglich eine Druckgasflasche benötigt wird.

Von den bei Raumtemperatur gasförmigen Verbindungen mit Ionisierungspotentialen um 10 eV sind nur wenige Komponenten als Reaktandgas geeignet. Von den Kohlenwasserstoffen kommen nur diejenigen mit einem geringen Molekulgewicht in Frage. Höhere Kohlenwasserstoffe weisen in

der Regel zwar ein niedrigeres Ionisierungspotential als kleinere Moleküle auf, ihre Siedepunkte liegen jedoch oberhalb der Raumtemperatur. Des weiteren neigen sie bei der Ionisierung mit Elektronenstoß zur Fragmentierung, was u.U. die Bestimmung anderer Komponenten erschwert oder sogar verhindert. Aus diesen Gründen scheidet ein Reaktandgas mit einer Molekülmasse oberhalb derer von Krypton und Xenon aus.

Von den organischen Komponenten werden Versuche mit Propan und Ethen als Reaktandgase durchgeführt. Deren Ionisierungspotentiale mit 10,9 bzw. 10,5 deutlich unterhalb dessen von Xenon (12,1) liegen. In der Literatur finden sich nur wenige Informationen über den Einsatz dieser Komponenten als Reaktandgase für die CI.

Die Reaktionsraten die von IKAZOE et al. (1987) für Reaktionen von Ethen- und Propanionen mit einigen organischen Komponenten veröffentlicht wurden, und die auch im Anhang dieser Arbeit angegeben sind, weisen Werte von  $10^{-10}$  bis  $10^{-9}$   $\text{cm}^3/\text{Molekül}\cdot\text{sec}$  auf. Für eine Bestimmung dieser Komponenten ist daher mit einer hohen Empfindlichkeit zu rechnen.

Über den Einsatz von Stickstoffmonoxid als CI-Reaktandgas zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Automobilabgas wurde u.a. von DEARTH & KORNISKI (1994) berichtet. Das Ionisierungspotential von NO beträgt 9,3 eV. Es weist ein Molekülgewicht von 30 und einen Siedepunkt von  $-152^\circ\text{C}$  auf. Aufgrund dieser Eigenschaften ist Stickstoffmonoxid, abgesehen seiner hohen Toxizität, als Reaktandgas für diese Arbeit geeignet.

Die Reaktandgase Ethen, Propan und Stickstoffmonoxid stehen als Einkomponenten-Gase zur Verfügung. Um die Eignung als CI-Reaktandgas für die Analyse von Abgas zu überprüfen, werden die folgenden Aspekte untersucht.

- 1) Aufnahme des Hintergrundspektrums: Für die Untersuchung eines komplexen Gasgemisches ist es erforderlich, dass das Reaktandgas ein linienarmes Massenspektrum erzeugt. Auf den Massensignalen die von den Reaktandgasen hervorgerufen werden, ist keine empfindliche Messung einer anderen Komponente möglich.
- 2) Überprüfung der Signalintensitäten die ausgewählte Komponenten auf ihren Molekülmassen erzeugen. Für eine empfindliche Bestimmung sind hohe Signalintensitäten erforderlich.
- 3) Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens der monoaromatischen Verbindungen Benzen, Toluol und Xylen. Für eine differenzierte Bestimmung von Komponenten im Abgas ist es notwendig, eine Fragmentierung der Moleküle weitestgehend zu vermeiden.

## 5.2.2 Aufnahme von Massenspektren

Zur Untersuchung des Ionisierungs- und Fragmentierungsverhaltens der über 50 Einzelkomponenten, werden von jeder Komponente CI- und EI-Massenspektren aufgenommen.

Für die chemische Ionisierung wird das 3-Komponenten-Reaktandgasgemisch aus Xenon, Krypton und Ethen eingesetzt. In der Primärionenquelle wird ein Druck von  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar eingestellt. In der Kollisionskammer herrscht ein Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Im EI-Modus werden Massenspektren bei 20 eV und bei 70 eV aufgenommen. Die Primärionenquelle ist hierbei ausgeschaltet. Der Druck in der Kollisionskammer wird auf  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar erhöht, um auch bei einer Elektronenenergie von 20 eV eine ausreichend Empfindlichkeit zu erhalten.

Die Aufnahme der Spektren findet im Massenbereich von 1 bis 200 amu statt. Es wird mit einer Verweilzeit von 1 sec/amu gescannt.

Weil auch die nicht entladenen Reaktandgasionen im Massenspektrum auftreten, wird ein Hintergrundspektrum mit Stickstoff aufgenommen und von jedem Prüfgasspektrum subtrahiert.

Neben Art und Ausmaß der Fragmentierung werden auch Informationen zur Empfindlichkeit der Bestimmung unter den jeweiligen Ionisierungsbedingungen erhalten.

Die aufgenommenen Massenspektren dienen als Grundlage für die im nächsten Abschnitt beschriebene Untersuchung der Massenüberlagerung.

Zusätzlich zu den Massenspektren der Einzelkomponenten werden Massenspektren des Abgases eines Otto- und eines Dieselmotors vor und nach Katalysator aufgenommen. In Verbindung mit den Spektren der Einzelkomponenten werden dadurch erste Informationen über die Zusammensetzung der Abgasmatrix erhalten.

### 5.2.3 Untersuchungen der Querempfindlichkeiten

Bei der Ionisierung neutraler Moleküle durch Ionen-Molekül-Reaktion kommt es teilweise zu einer gegenseitigen Beeinflussung der zu messenden Komponenten. Das bedeutet, dass die Messung die Zielkomponente durch die Anwesenheit anderer Komponenten beeinflusst und zum Teil sogar verhindert wird. Die Beeinflussung der Intensität des Messsignals kann sowohl positiv als auch negativ sein.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Ursachen der sogenannten „Querempfindlichkeit“ betrachtet. Interferenzen durch Massenüberlagerungen und Ionisierungsinterferenzen.

### 5.2.3.1 Massenüberlagerung

Eine Möglichkeit der Beeinflussung des Messsignals besteht in einer Überlagerung der Signale auf der Messmasse. Diese „Masseninterferenz“ kann dadurch hervorgerufen werden, dass die Störkomponente dieselbe Molekülmasse und ein ähnliches Ionisierungspotential aufweist wie die zu messende Komponente. Als Beispiel sei die Bestimmung von Distickstoffoxid in Anwesenheit von Kohlendioxid genannt. Zusätzlich kann eine Überlagerungen eines Molekülions durch Fragmentionen anderer Komponenten auftreten.

Zur systematischen Untersuchung von Massenüberlagerungen, wird die Zusammensetzung der Abgasmatrix abgeschätzt, die in erster Näherung den Konzentrationsverhältnissen im Abgas von Verbrennungsmotoren entspricht.

In Tabelle 6 sind die Konzentrationen der Komponenten wiedergegeben, die als Grundlage für die Analyse der Masseninterferenzen dienen.

Tabelle 6: Zusammensetzung der simulierten Abgasmatrix

	Konzentration		Konzentration
<b>H<sub>2</sub>O</b>	10 %	<b>NO<sub>2</sub></b>	10 ppm
<b>CO<sub>2</sub></b>	10 %	<b>COS</b>	10 ppm
<b>O<sub>2</sub></b>	1000 ppm	<b>SO<sub>2</sub></b>	10 ppm
<b>CO</b>	100 ppm	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b>	10 ppm
<b>NO</b>	100 ppm	<b>MTBE</b>	10 ppm
<b>H<sub>2</sub></b>	100 ppm	<b>Alkene C2-C8</b>	10 ppm
<b>CH<sub>4</sub></b>	20 ppm	<b>Alkane C2-C8</b>	10 ppm
<b>NH<sub>3</sub></b>	10 ppm	<b>Carbonyle</b>	10 ppm
<b>H<sub>2</sub>S</b>	10 ppm	<b>Alkohole</b>	10 ppm
<b>N<sub>2</sub>O</b>	10 ppm	<b>Aromaten</b>	10 ppm

Die Massenspektren der einzelnen Komponenten, die unter den verschiedenen Ionisierungsbedingungen aufgenommen wurden, werden in den angegebenen Konzentrationen kombiniert.

Diese Untersuchung führt zur Erkenntnis, welche Komponenten im jeweiligen Ionisierungsmodus störungsfrei gemessen werden können bzw. welche Einflüsse durch die Anwesenheit anderer Komponenten zu erwarten sind.

### 5.2.3.2 Ionisierungsinterferenzen

Neben Stickstoff treten die Hauptverbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser im mittleren Prozentbereich im Abgas auf. Im Abgas von Motoren, die mit magerem Gemisch betrieben werden (z.B. Dieselmotoren), können zudem hohe Sauerstoffgehalte auftreten.

Die hohen Stickstoffgehalte bereiten bei der chemischen Ionisierung keine Probleme, weil Stickstoff aufgrund seines hohen Ionisierungspotentials durch die eingesetzten Reaktandgase nicht ionisiert wird.

Anders verhält es sich mit Kohlendioxid und Wasser, die sowohl von Xenon- als auch von Kryptonionen ionisiert werden.

Untersucht werden soll, inwieweit die Anwesenheit hoher Wasser- und Kohlendioxidkonzentrationen einen Einfluss auf die Ionisierungsbedingungen in der Kollisionskammer und damit auf das Ionisierungsverhalten anderer Komponenten, die vorwiegend in Konzentrationen im ppm-Bereich im Abgas auftreten, hat.

Mit dem oben beschriebenen Aufbau zum Mischen und Befeuchten von Gasen, werden im Messgas Kohlendioxidkonzentrationen von 0 bis 15 % und Wasserkonzentrationen von 0 bis 20 Vol.-% eingestellt.

Tritt eine Beeinflussung der Signalintensitäten der Messkomponenten durch die Anwesenheit hoher Konzentrationen von Wasser und/oder Kohlendioxid auf die Signalintensität einiger Komponenten auf, sollen aus den Messungen Funktionen abgeleitet werden, die eine Korrektur dieser Querempfindlichkeiten erlauben.

#### **5.2.4 Abgasmessungen auf dem Rollenprüfstand**

Auf einem Rollenprüfstand werden Abgasmessungen von Fahrzeugen mit Otto- und Dieselmotor durchgeführt. Als Messgerät steht neben dem CI/EI-Massenspektrometer ein FTIR-Spektrometer zur Verfügung.

Die Untersuchungen zur Massenüberlagerung haben Informationen darüber geliefert, bei welchen Komponenten mit einer Überlagerung des Molekülionensignals durch Molekülionen oder Fragmente anderer Abgaskomponenten zu rechnen ist. Weiterhin wurden Hinweise darüber erhalten, welche Komponente unter geeigneten Ionisierungsbedingungen differenziert bestimmt werden kann, bzw. für welche Komponentengruppen die Bestimmung eines Summenwertes möglich ist. Diese Ergebnisse, die aus der Kombination der Massenspektren von Einzelkomponenten in abgasähnlicher Zusammensetzung erhalten wurden, werden nun durch Messungen in realem Abgas überprüft.

Diese Messungen sollen zudem Aufschluss darüber geben, inwieweit die vorher untersuchten Einflüsse der Hauptverbrennungsprodukte auf die Signalintensität der Messkomponenten erkannt und korrigiert worden sind.

Eine hohes Maß an Übereinstimmung in den Konzentrationsverläufen von Komponenten, die sowohl vom Massenspektrometer als auch vom FTIR-Spektrometer bestimmt werden können, ist

ein Beleg dafür, dass die bei der massenspektrometrischen Messung auftretenden Querempfindlichkeiten erfolgreich korrigiert worden sind.

Schließlich sollen die Messungen auf dem Rollenprüfstand Aufschluss darüber geben, ob für die Messung limitierter und nicht-limitierter Komponenten der Einsatz einer Messmethode ausreichend ist, oder ob eine Kombination von MS und FTIR notwendig ist.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Erprobung von Reaktandgasen

#### 6.1.1 Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

Propan als Reaktandgas wurde mit einer Elektronenenergie von 21 eV ionisiert. Der Druck in der Reaktandgasquelle betrug  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Der Hintergrund zeigt folgendes Massenspektrum.

Tabelle 7: Massenspektrum von Propan

amu	in % vom Basispeak	amu	in % vom Basispeak
27	1,35	41	87,29
28	67,40	42	82,87
29	51,60	43	100,00
30	2,15	44	90,06
39	15,97	45	43,09
40	25,19		

Propan zeigt ein fragmentreiches EI-Spektrum u.a. mit Peaks bei 28, 30, 42 und 44 amu. Diese Tatsache erschwert oder verhindert die Bestimmung von Komponenten mit diesen Molekülmassen wie z.B. Ethen, Ethan, NO, Propen und Propan.

Wie in Tabelle 8 dargestellt, lassen sich Kohlenwasserstoffe mit Propan als Reaktandgas recht empfindlich auf ihrer Molekülmasse bestimmen. Durch eine Erhöhung des Druckes in der Reaktandgasquelle könnte die Empfindlichkeit weiter gesteigert werden.

Tabelle 8: Empfindlichkeiten einiger Komponenten bei Verwendung von Propan als Reaktandgas

	amu	IE (eV)	cps/ppm
Sauerstoff	32	12,1	0,2
1-Penten	70	9,5	248,4
n-Pentan	72	10,3	108,7
Benzen	78	9,2	191,1
Toluen	92	8,8	90,6
Xylen	106	8,4 – 8,6	63,7

Das niedrige Ionisierungspotential von Propan (10,9 eV) führt zu einer schonenden Ionisierung der Probenmoleküle. Eine Fragmentierung der untersuchten Kohlenwasserstoffe wird weitgehend unterdrückt. Durch die im Vergleich zu den BTX-Aromaten niedrige Protonenaffinität des Pro-

pans, tritt, wie Tabelle 9 zeigt, das Quasimolekülion  $[M+H]^+$  dieser Komponenten im Spektrum mit hoher Intensität auf.

Tabelle 9: Propan-Massenspektren von Benzen, Toluol und Xylen

	M-CH <sub>3</sub>	M-H	M	M+H
<b>Benzen</b>	--	0,5 %	100 %	25,5 %
<b>Toluol</b>	--	6,6 %	100 %	48,7 %
<b>Xylen</b>	1,6 %	9,7 %	100 %	52,9 %

Propan stellt für die untersuchten Komponenten ein geeignetes Reaktandgas dar. Problematisch ist jedoch sein Fragmentierungsverhalten bei der Elektronenstoß-Ionisierung mit 21 eV, das zu starken Hintergrundsignalen zwischen 27 und 45 amu führt.

### 6.1.2 Stickstoffmonoxid (NO)

Die Versuche mit 100 % NO als Reaktandgas führten nach wenigen Stunden zum Ausfall eines Filaments in der Reaktandgasquelle. Anschließend wurde der Filamentstrom (von 0,1 auf 0,03 mA) gesenkt und der Reaktandgasdruck auf  $4,0 \cdot 10^{-7}$  mbar herabgesetzt. Dadurch konnte der Ausfall des zweiten Filaments verhindert werden. Der verringerte Reaktandgasdruck und der herabgesetzte Filamentstrom bewirkten eine stark verringerte Empfindlichkeit. Daher wurde der Druck in der Kollisionszelle von  $1,0 \cdot 10^{-5}$  auf  $2,0 \cdot 10^{-5}$  mbar erhöht. Unter diesen Bedingungen wurden die in Tabelle 10 wiedergegebenen Empfindlichkeiten auf der Masse des Molekülions ( $M^+$ ) erzielt.

Tabelle 10: Empfindlichkeiten einiger Komponenten bei Verwendung von NO als Reaktandgas

	amu	IE (eV)	cps/ppm
<b>Ammoniak</b>	17	10,07	18,2
<b>Schwefelwasserstoff</b>	34	10,46	24,1
<b>1,3-Butadien</b>	54	9,07	96,4
<b>i-Buten</b>	56	9,22	114,7
<b>Aceton</b>	58	9,70	22,5
<b>Benzen</b>	78	9,24	45,8
<b>Toluol</b>	92	8,83	21,9
<b>Xylen</b>	106	8,44-8,56	14,1

Komponenten, deren Ionisierungspotential nahe dem des NO (9,26 eV) liegt, zeigten eine befriedigende Empfindlichkeit. Bei Komponenten mit Ionisierungspotentialen außerhalb dieses Bereiches fällt die Empfindlichkeit deutlich ab. Im Vergleich zu Messungen mit dem Reaktandgas Propan zeigen die durch NO erzeugten Massenspektren der BTX-Aromaten (Tabelle 11) die verstärkte



Fragmentierung der Xylenmoleküle bei gleichzeitig geringerer Signalintensität der Quasimolekülionen  $[M+H]^+$ .

Tabelle 11: NO-Massenspektren von Benzen, Toluol und Xylen

	M-CH <sub>3</sub>	M-H	M	M+H
<b>Benzen</b>	--	2,5 %	100 %	6,9 %
<b>Toluol</b>	--	2,0 %	100 %	6,3 %
<b>Xylen</b>	16,0 %	1,0 %	100 %	5,9 %

Problematisch ist der Einsatz von NO als Reaktandgas durch die zu erwartende geringe Lebensdauer der Filamente. Somit stellte Stickstoffmonoxid im Rahmen dieser Untersuchung kein geeignetes Reaktandgas dar.

### 6.1.3 Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Im Gegensatz zu Propan weist das Ethen-Molekül durch seine Doppelbindung eine höhere Stabilität auf. Es wird durch Elektronenstoß-Ionisierung mit einer Elektronenergie von 21 eV nicht fragmentiert. Neben dem Massenspektrum, das Ethen als Hintergrund hervorruft, sind in der folgenden Tabelle die Ethen-Isotope mit ihrer Verteilung wiedergegeben:

Tabelle 12: Massenspektrum und Isotopenverteilung von Ethen

amu	Ion	in % vom Basispeak	Isotopenverteilung	Isotope
25	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	0,06		
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	29,18		
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	35,22		
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100,00	100,00	2* <sup>12</sup> C, 4* <sup>1</sup> H
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,20	2,30	<sup>12</sup> C, <sup>13</sup> C, 4* <sup>1</sup> H
30	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,02	0,01	2* <sup>13</sup> C, 4* <sup>1</sup> H
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	< 0,01		
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	< 0,01		
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	< 0,01		
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	< 0,01		

Aus dem Massenspektrum geht hervor, dass die C=C-Bindung nicht aufgebrochen wird. Es treten jedoch Deprotonierung und in geringem Maße auch Anlagerungen auf.

Die starken Signale im Massenbereich von 26 bis 29 amu verhindern eine Bestimmung von Komponenten, die in diesem Bereich Molekülpeaks aufweisen. Stickstoffmonoxid liegt mit seiner

Molekülmasse von 30 amu auf einem schwachen Ionenpeak des Ethen-Massenpektrums. Eine Bestimmung dieser gesetzlich limitierten Komponente ist demnach möglich. In der folgenden Tabelle sind die Empfindlichkeiten für einige Komponenten wiedergegeben.

Tabelle 13: Empfindlichkeiten einiger Komponenten bei Verwendung von Ethen als Reaktandgas

	amu	IE (eV)	cps/ppm
<b>Ammoniak</b>	17	10,07	765
<b>Stickstoffmonoxid</b>	30	9,26	559
<b>Schwefelwasserstoff</b>	34	10,46	1309
<b>Propen</b>	42	9,73	5005
<b>1,3-Butadien</b>	54	9,07	4100
<b>i-Buten</b>	56	9,22	3241
<b>Benzen</b>	78	9,24	1373
<b>Toluen</b>	92	8,83	665
<b>Xylen</b>	106	8,44-8,56	331

Aus Tabelle 13 gehen die hohen Empfindlichkeiten hervor, die mit Ethen als Reaktandgas für zahlreiche Komponenten mit Ionisierungsenergien unterhalb von 10,5 eV, dem Ionisierungspotential des Ethens, zu erreichen sind. Selbst Komponenten, deren Ionisationsenergie deutlich niedriger ist als die des Ethens, können mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden.

Im Vergleich zu den Spektren, die für die BTX-Aromaten mit Propan als Reaktandgas erhalten werden, weisen Toluen und Xylen bei Verwendung von Ethen eine deutliche Fragmentierung auf. Dennoch stellen, wie aus Tabelle 14 zu entnehmen ist, die Molekülionen die intensivsten Signale im Spektrum dar.

Tabelle 14: Ethen-Massenspektren von Benzen, Toluen und Xylen

	M-CH <sub>3</sub>	M-H	M	M+H
<b>Benzen</b>	--	1,8 %	100 %	12,6 %
<b>Toluen</b>	1,6 %	12,3 %	100 %	12,8 %
<b>Xylen</b>	31,2 %	5,0 %	100 %	13,2 %

Neben der Ladungsaustauschreaktion tritt auch eine Protonierung der Aromaten auf und führt zur Bildung von Quasimolekülionen [M+H]<sup>+</sup>. Die Protonierung ist nicht so ausgeprägt wie bei Verwendung von Propan, weil die Ethen eine höhere Protonenaffinität aufweist.

Von den untersuchten Reaktandgasen hat sich Ethen als das geeignetste im Hinblick auf die Bestimmung von Komponenten mit niedriger Ionisationsenergie erwiesen.

## 6.2 Auswertung der Massenspektren

### 6.2.1 Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten

In diesem Abschnitt wird auf das Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten einiger Verbindungen unter CI- und EI-Bedingungen eingegangen. Die Massenspektren weiterer Verbindungen sind im Anhang zu finden.

Im CI-Modus treten bei der Verwendung von Ethen als Reaktandgas Signale mit hohen Intensitäten auf den Massen 26 bis 29 auf. Dieser Bereich wurde deshalb bei der Aufnahme der Massenspektren übersprungen. Aus diesem Grund treten in den CI-Massenspektren, die mit Ethen als Reaktandgas erzeugt werden, dort keine Signale auf.

Im EI-Modus mit 20 und 70 eV erzeugt Stickstoff Signale mit hoher Intensität auf Masse 28, die eine Messung anderer Komponenten auf dieser Masse verhindern. In den EI-Spektren mit 70 eV tritt zusätzlich das Stickstoffisotop mit der Masse 29 ( $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ) mit Intensitäten von einigen Mio cps auf. Um den Detektor zu schonen wurden im EI-Modus mit 20 und 70 eV bei der Aufnahme der Massenspektren die Masse 28 und bei 70 eV zusätzlich die Masse 29 übersprungen.

#### 6.2.1.1 Anorganische Verbindungen

##### Ammoniak

Ammoniak weist ein Ionisierungspotential von 10,1 eV und eine Protonenaffinität von 853,6 kJ/mol auf.

- Die im Vergleich zu Ethen hohe Protonenaffinität von  $\text{NH}_3$  führt dazu, dass bei Einsatz von Ethen als Reaktandgas der Basispeak im Spektrum durch die Quasimolekülonen  $[\text{M}+\text{H}]^+$  gebildet wird.
- Mit Xenon und Krypton findet Ionisierung durch Ladungsaustausch statt. Das führt zu einem starken Signal auf dem Molekülion.
- Im Elektronenstoß-Modus tritt bei 20 eV ein deutliches Signal durch  $[\text{M}-\text{H}]^+$ -Ionen auf. Für die Erzeugung dieser Ionen wird nach NIST (2000) eine Elektronenenergie von 15,0 bis 15,7 eV benötigt.
- Bei einer Elektronenenergie von 70 eV treten zusätzlich Signale auf den Massen 14 und 15 auf, die durch  $[\text{N}]^+$ - und  $[\text{NH}]^+$ -Ionen gebildet werden.

Abbildung 10 gibt die Massenspektren von Ammoniak unter den jeweiligen Ionisierungsbedingungen wieder.

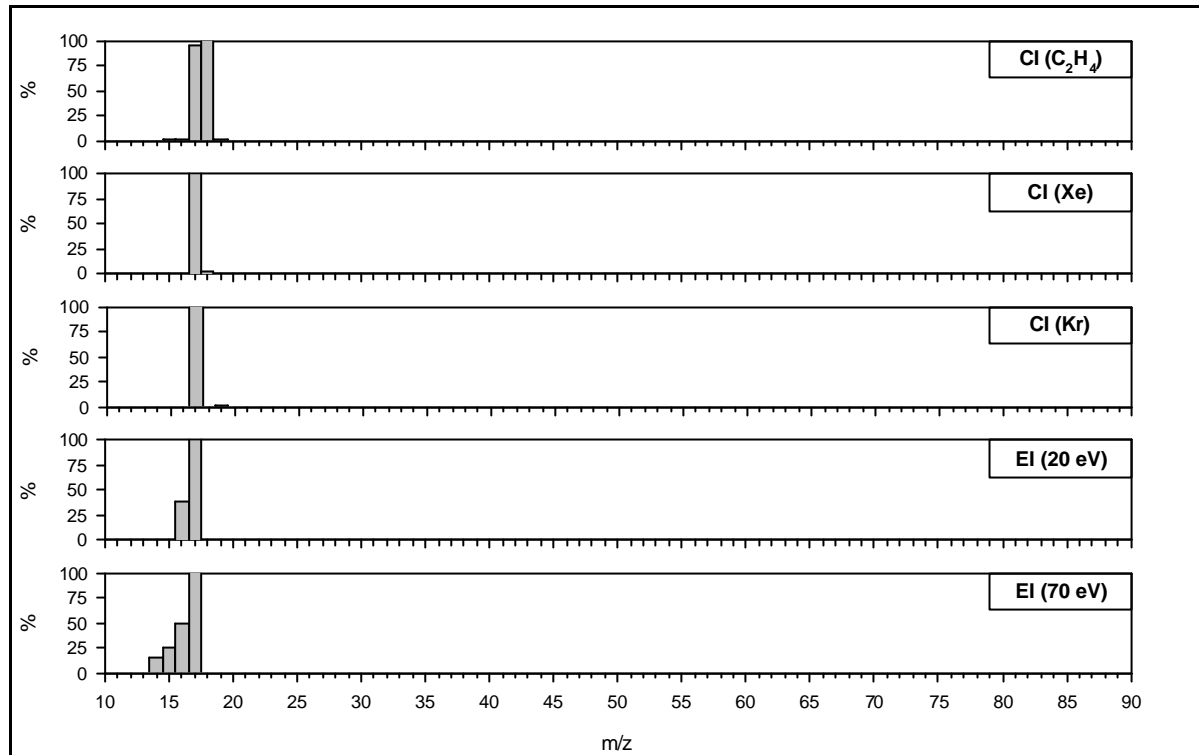


Abbildung 10: CI- und EI-Massenspektren von Ammoniak

## Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid weist ein Ionisierungspotential von 9,3 eV und eine Protonenaffinität von 531,8 kJ/mol auf.

- Aufgrund der niedrigen Protonenaffinität findet auch im CI-Modus bei Verwendung von Ethen keine Protonierung statt. Die Ionisierung erfolgt über Ladungsaustausch.
- Aus Abbildung 11 geht hervor, dass Stickstoffmonoxidmoleküle durch Xenon- und Kryptonionen nur in geringem Maße ionisiert wird. Die Basispeaks dieser Massenspektren werden durch Hintergrundsignale von Ethen gebildet, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind.
- Bei Elektronenstoß-Ionisierung mit 20 und 70 eV tritt das NO-Molekülion als Basissignal im Spektrum auf.
- Bei einer Elektronenenergie von 70 eV wird die Auftrettsenergie der [N]<sup>+</sup>-Ionen von ca. 21 eV überschritten, so dass ein Signal bei 14 amu auftritt.

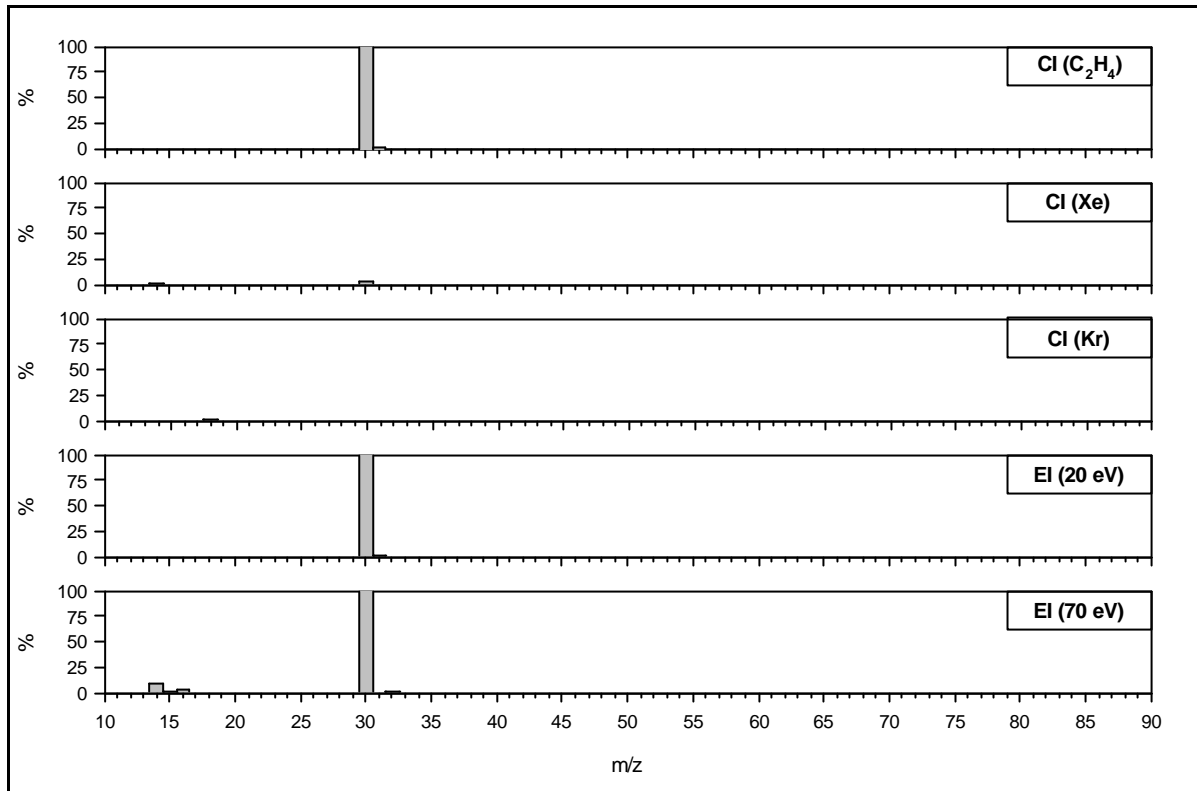


Abbildung 11: CI- und EI-Massenspektren von Stickstoffmonoxid

## Schwefeldioxid

Das Ionisierungspotential von Schwefeldioxid beträgt 12,3 eV. Die Protonenaffinität von Schwefeldioxid (672,3 kJ/mol) ist mit der des Ethens vergleichbar.

- Wird Schwefeldioxid von Ethenionen ionisiert, wird der Basispeak von  $[M+H]^+$ -Ionen gebildet.
- Das Molekülion  $[M]^+$  tritt aufgrund des im Vergleich zu  $SO_2$  niedrigeren Ionisierungspotentials von Ethen nur mit geringer Intensität im Spektrum auf.
- Xenon- und Kryptonionen ionisieren  $SO_2$ -Moleküle über Ladungsaustausch. Die CI-Massenspektren, die von Xenon- und Kryptonionen erzeugt werden, spiegeln die Isotopenverteilung des Schwefeldioxids wieder (Abbildung 12).
- Im EI-Modus treten im Massenspektrum zusätzlich Signale bei 32 und 48 amu auf. Diese werden von  $S^+$ - und  $O_2^+$ - bzw.  $SO^+$ -Ionen erzeugt. Die Auftretensenergien für diese Ionen betragen 16,5 bis 17,5 eV.
- Bei einer Elektronenenergie von 70 eV führen  $O^+$ -Ionen (AE: 20,6 bis 23,5 eV) zu einem Signal bei 16 amu.

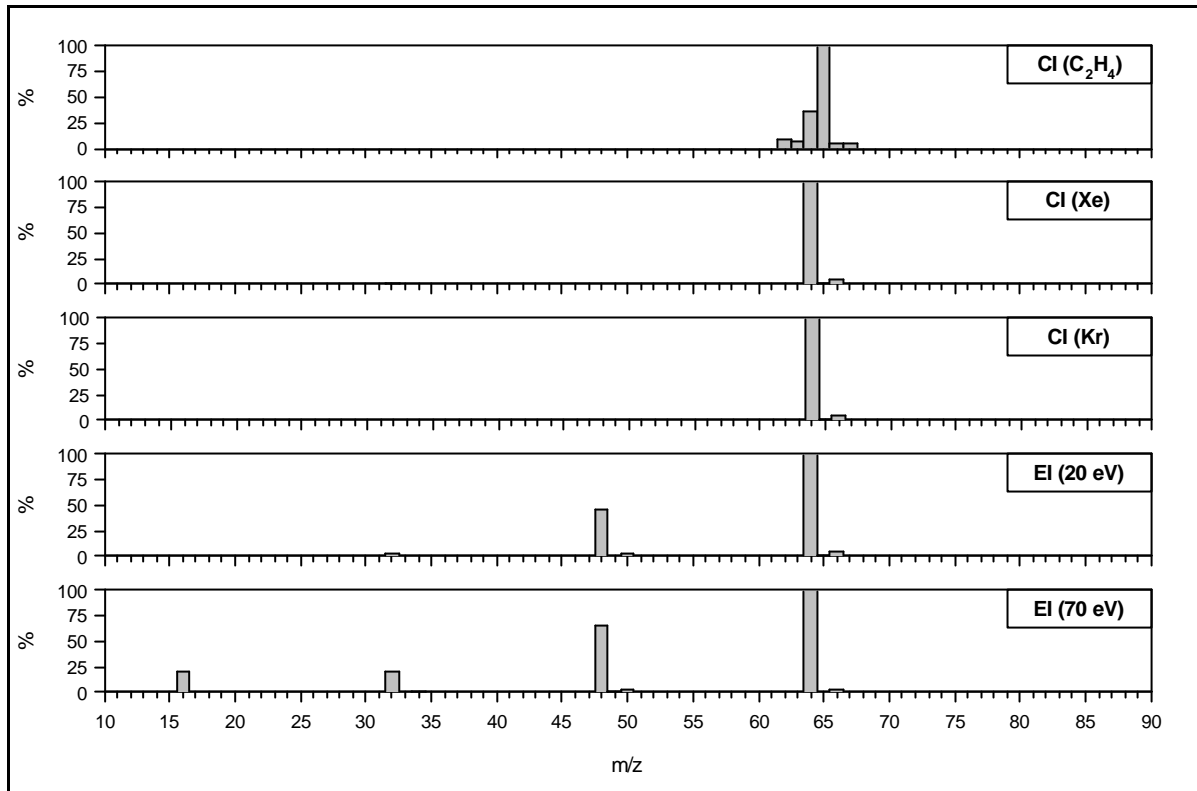


Abbildung 12: CI- und EI-Massenspektren von Schwefeldioxid

### 6.2.1.2 Organische Verbindungen

Von den untersuchten organischen Komponenten wird in diesem Abschnitt am Beispiel von n- und i-Octan das Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten der langkettigen und verzweigten Alkane im CI- und EI-Modus dargestellt. Das Ionisierungsverhalten der langkettigen Alkene wird exemplarisch am 1-Penten, das der alkylierten monoaromatischen Verbindungen am Beispiel von Benzen erläutert.

Für die Ionisierung durch Elektronenstoß gelten nach MCLAFFERTY & TURECEK (1995, 50) folgende Aussagen: Die Stabilität des Moleküls kann im Allgemeinen an der Intensität des Molekulationenpeaks abgelesen werden. Mit zunehmender Zahl an Mehrfachbindungen und Ringen im Molekül wächst auch die Intensität von  $[M]^+$ . Mit wachsender Kettenlänge bis zu acht Kohlenstoffatomen nimmt die Intensität des Molekulationensignals dagegen ab, steigt aber bei längeren unverzweigten Ketten wieder an. Eine Kettenverzweigung verringert die Stabilität und damit die Intensität des Molekulationensignals beträchtlich.

### Alkane

In Abbildung 13 sind die Massenspektren von i-Octan bei unterschiedlichen Ionisierungsbedingungen dargestellt.

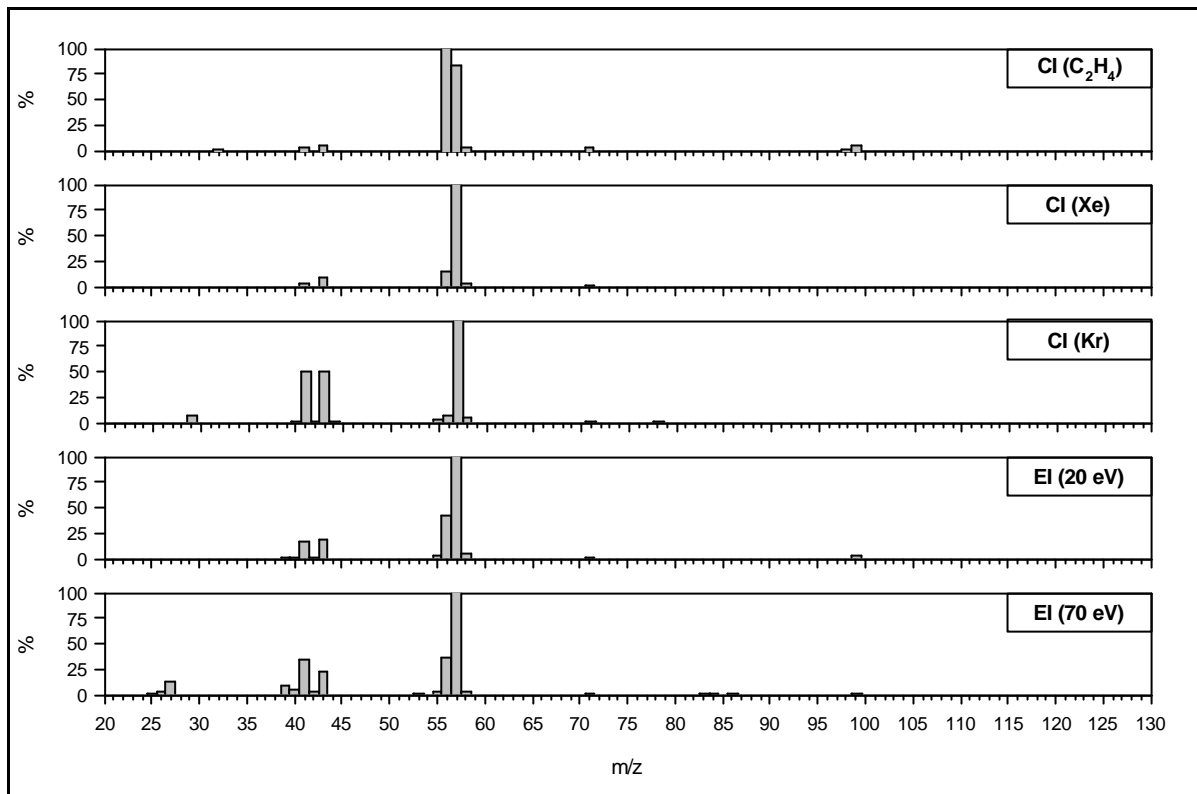


Abbildung 13: CI- und EI-Massenspektren von i-Octan

- Sowohl im CI- als auch im EI-Modus tritt kein Signal auf der Molekülmasse von i-Octan (114 amu) auf.
- Bei chemischer Ionisierung mit Ethen als Reaktandgas und bei Elektronenstoß-Ionisierung ist ein Signal bei 99 amu zu erkennen, das durch  $[M-CH_3]^+$ -Ionen hervorgerufen wird.
- Der Basispeak wird, mit Ausnahme der CI mit Ethen, durch  $[C_4H_9]^+$ -Ionen gebildet.
- Die Massenspektren von n-Octan, die in Abbildung 14 dargestellt sind, unterscheiden sich von den i-Octan-Spektren. Im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas wird ein deutliches Signal auf der Molekülmasse erhalten.
- Der Basispeak in den n-Octan-Massenspektren wird, mit Ausnahme der CI mit Ethen, durch  $[C_3H_7]^+$ -Ionen (43 amu) gebildet.

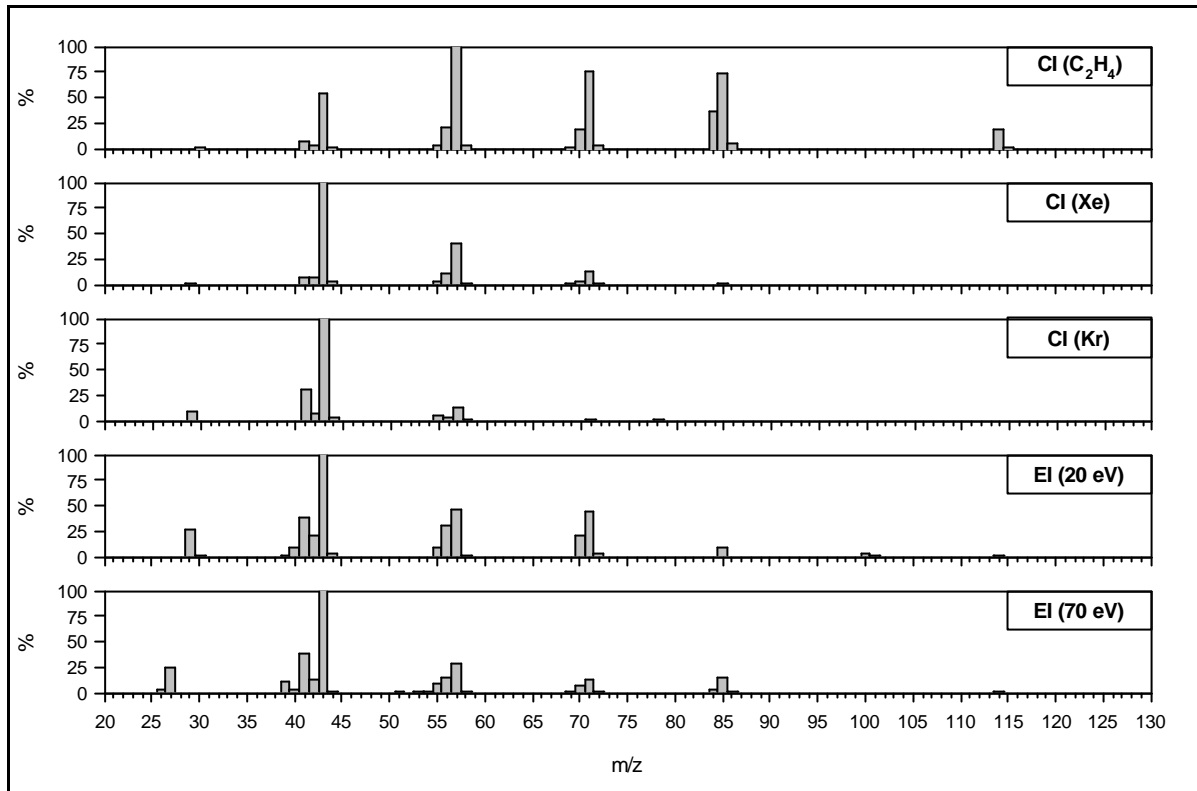


Abbildung 14: CI- und EI-Massenspektren von n-Octan

- Auch bei chemischer Ionisierung ist eine deutliche Fragmentierung von langkettigen und verzweigten Alkanen zu erkennen.
- In den Massenspektren von n-Octan tritt sowohl bei Elektronenstoß- als auch bei chemischer Ionisierung zunächst die Abspaltungen einer CH<sub>3</sub>-Gruppe auf.
- Die nachfolgenden Abspaltungen, die zu Massenverlusten von 14 amu führen, bestehen aus CH<sub>2</sub>-Gruppen.
- Wie aus den Massenspektren von n-Alkanen im Anhang zu ersehen ist, nimmt die Ähnlichkeit von EI- und CI-Spektren mit steigender Kettenlänge zu.



## Alkene

Aus Massenspektren von 1-Penten, die in Abbildung 15 dargestellt sind, geht hervor, dass nur im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas das Molekülion den Basispeak im Spektrum bildet.

- Unter allen anderen Ionisierungsbedingungen ist das Signal der  $[C_3H_6]^+$ -Ionen auf Masse 42 das stärkste im Massenspektrum.

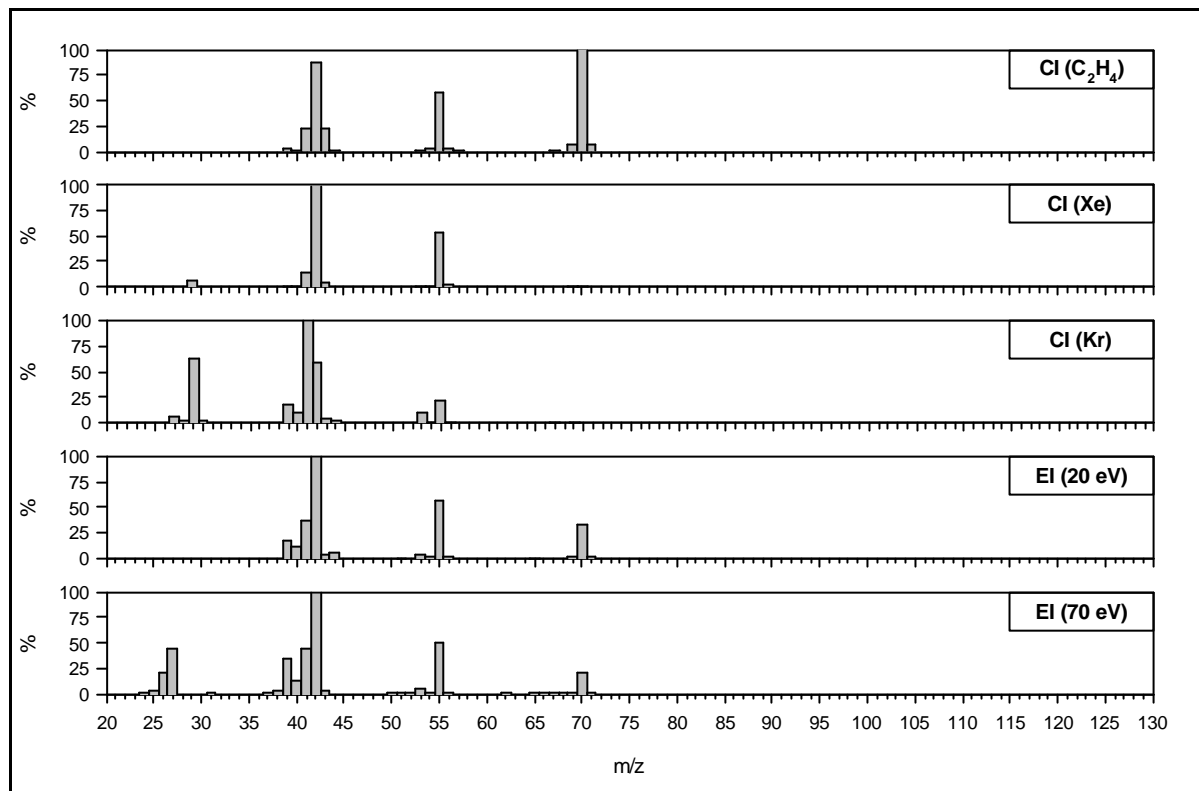


Abbildung 15: CI- und EI-Massenspektren von 1-Penten

- In den Massenspektren der langkettigen Alkene mit vier bis acht Kohlenstoffatomen tritt in den CI-Spektren, die mit Xenon und Krypton als Reaktandgas erzeugt werden, kein Signal auf der Molekülmasse auf.
- Bei Alkenen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen bilden  $[M]^+$ -Ionen, selbst bei Verwendung von Ethen als Reaktandgas, nicht mehr den Basispeak im Spektrum (siehe Anhang).

## Benzen

Benzen weist ein Ionisierungspotential von 9,2 eV und eine Protonenaffinität 750,4 kJ/mol auf.

- Die hohe Protonenaffinität von Benzen führt im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas zu einem Auftreten von  $[M+H]^+$ -Ionen auf der Masse 79. Unter den anderen Ionisierungsbedingungen entspricht die Signalintensität bei 79 amu der Isotopenverteilung des Benzens.
- Das Benzenmolekül weist aufgrund seiner aromatischen Struktur eine hohe Stabilität auf. Deshalb bilden die Molekülonen selbst im EI-Modus mit einer Elektronenenergie von 70 eV den Basispeak im Spektrum.
- Das Signal mit der höchsten Intensität im CI-Spektrum mit Krypton als Reaktandgas wird durch  $[M-H]^+$ -Ionen gebildet. Auf der Molekülmasse des Benzens tritt eine Überlagerung durch ein Kryptonisotop auf.

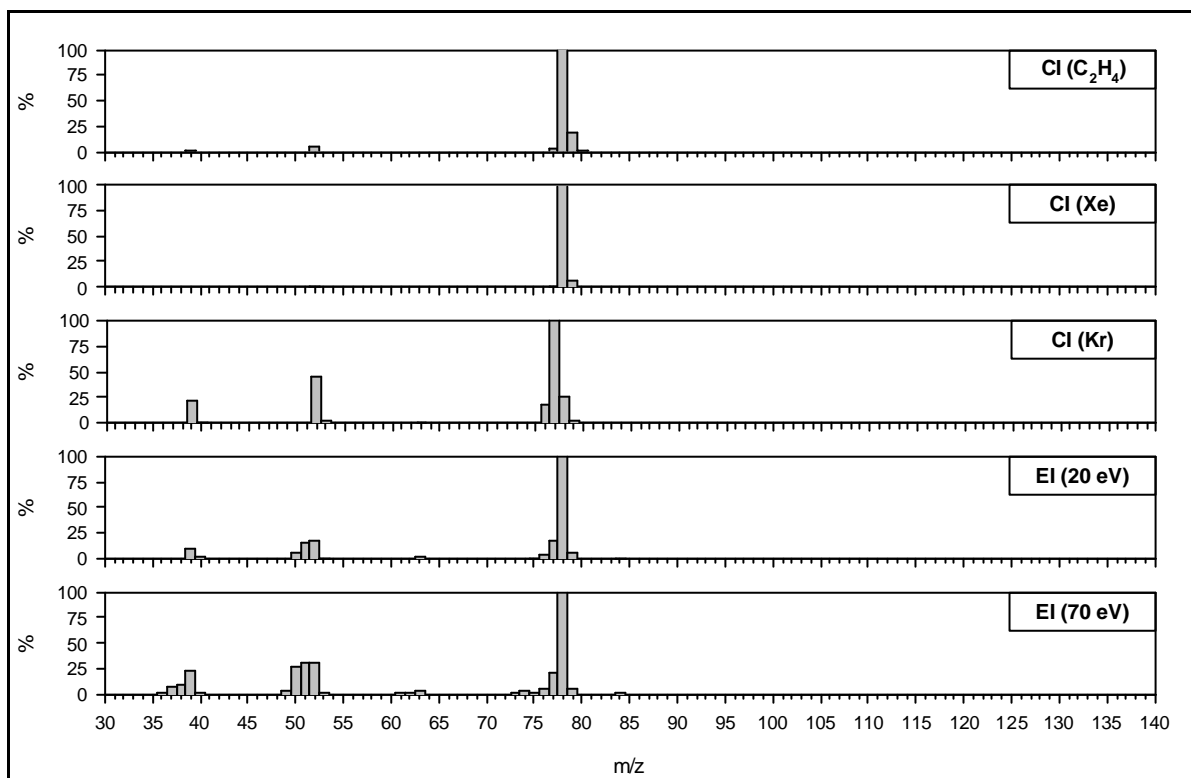


Abbildung 16: CI- und EI-Massenspektren von Benzen

- Die Aufttrittenergie von  $[C_4H_4]^+$ -Ionen aus Benzenmolekülen wird nach NIST (2000) bei Elektronenstoß-Ionisierung mit 13,9 bis 14,5 eV angegeben. Ethenionen, die eine Rekombinationsenergie von 10,5 eV aufweisen, dürften demnach, vorausgesetzt es wird bei der Ionisierung keine Translationsenergie übertragen, nicht in der Lage sein,  $[C_4H_4]^+$ -Ionen aus Benzenmolekülen zu bilden. Wie aus Abbildung 16 hervorgeht, tritt im CI-Massenspektrum bei Verwendung von Ethen als Reaktandgas bei 52 amu jedoch ein Signal auf. Werte für die

Auftrittsenergie, die mit Elektronenstoß-Ionisierung ermittelt wurden, sind also nur bedingt auf die Vorgänge bei chemischer Ionisierung übertragbar.

- Wie aus Abbildung 16 hervorgeht, tritt in den CI-Massenspektren, die durch Krypton- und Ethenionen erzeugt werden, zusätzlich ein Signal bei 39 amu auf. Hervorgerufen wird es durch  $[C_3H_3]^+$ -Ionen, für die LINDHOLM (1972) bei Ionisierung durch Ladungsaustausch eine Auftrittsenergie von 14,2 eV angibt.

In Tabelle 15 sind die Signalintensitäten einiger Verbindungen wiedergegeben, die bei der Messung auf der Molekülmasse unter den jeweiligen Ionisierungsbedingungen erzielt werden. Zusätzlich zu den Messkomponenten sind auch die Reaktandgase mit ihren Ionisierungsenergien angegeben.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der chemischen Ionisierung die höchsten Signalintensitäten erzielt werden, wenn die Ionisierungsenergie der Messkomponente knapp unterhalb derjenigen des Reaktandgases liegt. So zeigen die Komponenten mit Ionisierungsenergien zwischen 12,3 und 14,0 eV die höchsten Signalintensitäten auf dem Molekülion beim Einsatz von Krypton als Reaktandgas. Komponenten mit Ionisierungsenergien zwischen 10,9 und 12,1 eV lassen sich am empfindlichsten mit Xenon als Reaktandgas bestimmen. Bei Komponenten mit Ionisierungsenergien unterhalb von 10,5 eV ist für eine empfindliche Bestimmung auf dem Molekülion der Einsatz von Ethen als Reaktandgas notwendig.

Im EI-Modus sind die Signalintensitäten bei einer Elektronenenergie von 70 eV deutlich höher als bei der Ionisierung mit 20 eV. Zugleich nimmt auch das Ausmaß der Fragmentierung der Messgasmoleküle zu.

Wasserstoff lässt sich ausschließlich durch Elektronenstoß ionisieren.

Die empfindliche Messung von Kohlenmonoxid wird im EI-Modus durch die Anwesenheit hoher Stickstoffkonzentrationen verhindert.

Tabelle 15: Signalintensitäten in cps/ppm bei Bestimmung auf der Molekülmasse

	g/mol	IE (eV) <sup>*)</sup>	CI			EI	
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Xe	Kr	20 eV	70 eV
H <sub>2</sub>	2	15,4	0	0	0	34	591
<b>Krypton</b>		14,0					
CO	28	14,0	**)	11	341	***)	***)
CO <sub>2</sub>	44	13,8	32	1	1190	74	1440
N <sub>2</sub> O	44	12,9	0	135	255	132	1501
CH <sub>4</sub>	16	12,6	1	177	700	124	3427
H <sub>2</sub> O	18	12,6	19	55	405	89	1866
SO <sub>2</sub>	64	12,3	12	230	1074	107	868
<b>Xenon</b>		12,1					
O <sub>2</sub>	32	12,1	3	96	13	45	1013
Ethan	30	11,5	35	131	14	30	376
Ethin	26	11,4	**)	567	0	32	1929
COS	60	11,2	290	542	74	176	1495
Propan	44	10,9	218	134	8	43	350
<b>Ethen</b>		10,5					
H <sub>2</sub> S	34	10,5	622	500	116	142	1273
n-Butan	58	10,5	254	62	17	34	233
n-Pentan	72	10,3	316	7	2	30	151
2-Methylbutan	72	10,3	396	8	0	12	95
Cyclopentan	70	10,3	370	7	2	58	524
NH <sub>3</sub>	17	10,1	626	459	378	38	718
n-Hexan	86	10,1	310	9	0	33	230
n-Heptan	100	9,9	150	7	0	18	110
n-Octan	114	9,8	85	1	0	0	50
Propen	42	9,7	1802	181	40	71	889
1-Buten	56	9,6	1321	118	40	86	604
1-Penten	70	9,5	857	26	5	54	411
1-Hexen	84	9,4	198	12	0	60	300
1-Octen	112	9,4	65	2	1	6	27
NO	30	9,3	309	5	1	96	1508
<b>Benzen</b>	78	9,2	1420	1450	**)	221	1815
1,3-Butadien	54	9,1	1529	63	62	117	939
Toluen	92	8,8	832	249	98	118	805
Xylen	106	8,5	497	13	16	68	458
Trimethylbenzen	120	8,3	240	4	5	59	403

\*) Ionisierungsenergien von Xenon und Krypton im <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Zustand

\*\*) Überlagerung durch Hintergrundsignale der Reaktandgasionen

\*\*\*) Überlagerung der Molekülionensignale durch Stickstoffionen

## 6.2.2 CI-Massenspektrum der Abgasmatrix

Um einen Überblick über die Zusammensetzung der Abgasmatrix zu erhalten, wurde zunächst ein Massenbereich von 10 bis 200 amu gescannt. Komponenten, die Molekülmassen von über 60 aufweisen, gehören fast ausschließlich der Kohlenwasserstofffraktion an. Um Informationen über die höchsten zu erwartenden Massen zu erhalten, wurde zur Erzeugung der Abgasmassenspektren Ethen als Reaktandgas eingesetzt.

Vor Beginn der Messung wurde das jeweilige Fahrzeug auf dem Rollenprüfstand warmgefahren. Der Katalysator hat dementsprechend seine Betriebstemperatur erreicht. Das Scannen des Abgasspektrums fand im Motorleerlauf statt. Unter diesen Bedingungen sind im Spektrum niedrige Signalintensitäten bei den Kohlenwasserstoffen zu erwarten, weil erhöhte Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen vorwiegend in der Kaltstartphase sowie bei Lastwechseln auftreten.

### 6.2.2.1 Abgas eines Ottomotors

Das Abgas-Massenspektrum eines Ottomotors ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Um auch die mit zunehmender Molekülmasse schwächeren Signalintensitäten darstellen zu können, ist die Größenachse logarithmisch skaliert. Im Leerlauf wird bei  $m/z$  149 das Signal mit der höchsten Masse detektiert.

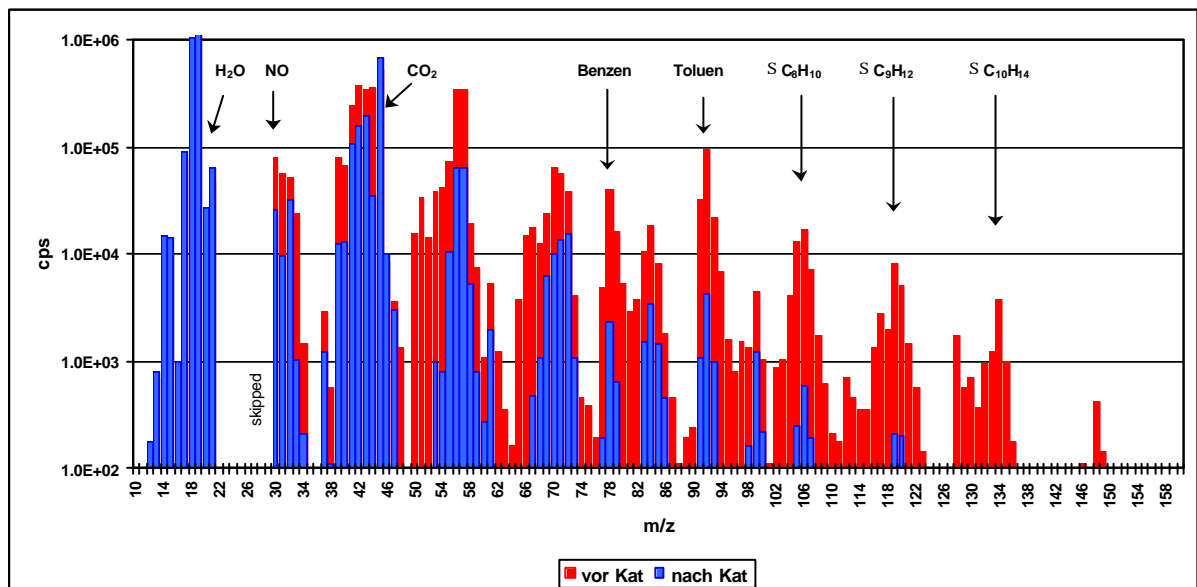


Abbildung 17: CI-Massenspektrum des Abgases eines Ottomotors (Leerlauf)

Aufgrund der zuvor durchgeführten Untersuchungen der Massenspektren der Einzelkomponenten können nun einige Massensignale den Komponenten zugeordnet werden. Deutlich zu erkennen sind die starken Signale im Massenbereich 17 bis 21. Sie sind auf ionisierte, protonierte und deprotonierte Wassermoleküle zurückzuführen. Diese Signale treten nach dem Katalysator in höheren Intensitäten als vor dem Katalysator auf. Das ist auf die Oxidation von Kohlenwasser-

stoffen auf der Katalysatoroberfläche zu  $\text{CO}_2$  und Wasser zurückzuführen. Folgerichtig sind auch die Signalintensitäten von Kohlendioxid nach dem Katalysator höher als vor dem Katalysator. Die markierten Massensignale können mit großer Wahrscheinlichkeit den monoaromatischen Komponenten zugeordnet werden, weil, wie die Untersuchungen des Fragmentierungsverhaltens ergeben haben, keine der anderen untersuchten Kohlenwasserstoffe auf diesen Massen Signale erzeugen.

Im gesamten Massenbereich oberhalb von 50 amu, der überwiegend durch Kohlenwasserstoffkomponenten gebildet wird, ist ein deutlich niedrigeres Intensitätsniveau der Massensignale nach dem Katalysator als vor dem Katalysator festzustellen. Die Massen 26 bis 29 wurden zur Schonung des Detektors nicht gescannt, weil hier starke Signale durch Reaktandgasen auftreten.

### 6.2.2.2 Abgas eines Dieselmotors

Im Vergleich zum Ottomotor emittiert ein Dieselmotor geringere Kohlenwasserstoffmengen. Diese Tatsache spiegelt sich in Abbildung 18 wider. Das Auftreten höherer Kohlenwasserstoffe, die charakteristisch für Emissionen von Dieselmotoren sind, kann hier nicht beobachtet werden. Der Grund dafür kann das niedrigere Konzentrationsniveau dieser Komponenten bei betriebswarmem Oxidationskatalysator und/oder die Absorption dieser hochsiedenden Verbindungen im Probenahmesystem sein.

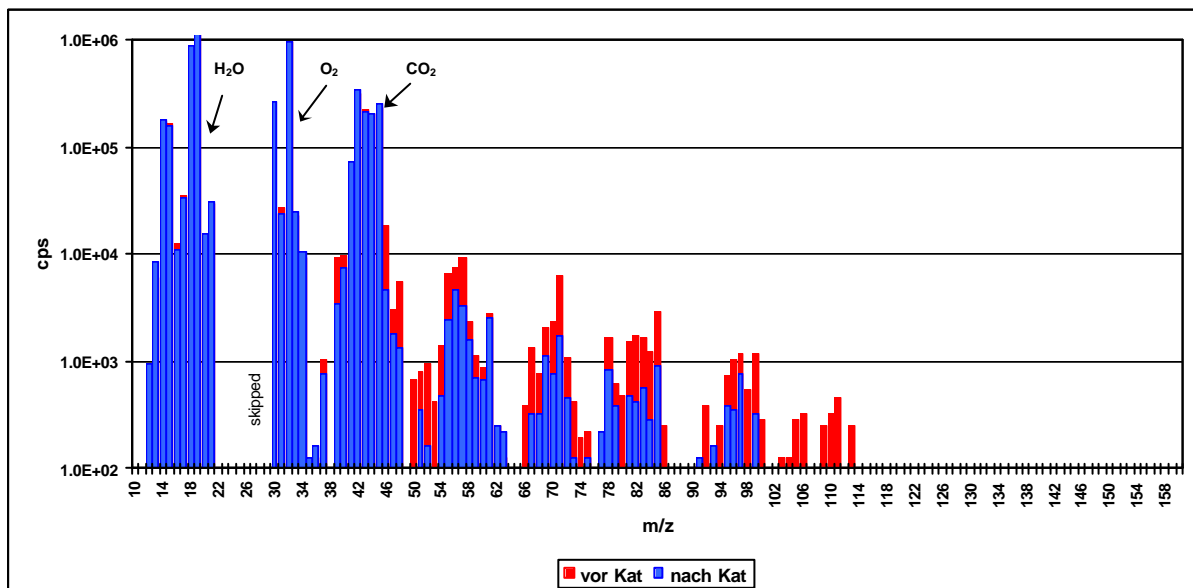


Abbildung 18: CI-Massenspektrum des Abgases eines Dieselmotors (Leerlauf)

Im Gegensatz zum ottomotorischen Abgas treten keine monoaromatischen Komponenten auf, weil die Siedepunkte dieser Verbindungen überwiegend unterhalb des Siedebereiches des Dieseldieselkraftstoffs (170 bis  $270^\circ\text{C}$ ) liegen.

Im Unterschied zu Ottomotoren mit geregelter 3-Wege-Katalysator werden Dieselmotoren im Sauerstoffüberschuss betrieben. Daher tritt ein deutliches Signal bei 32 amu, der Molekülmasse des Sauerstoffs, auf.

### 6.2.3 Querempfindlichkeiten bei MS-Messungen

Im Verlauf der ersten Parallelmessungen von Abgas, die mit CI-Massenspektrometer und FTIR-Spektrometer am Rollenprüfstand durchgeführt wurden, stimmten die mit Hilfe der beiden Methoden ermittelten Konzentrationsverläufe zahlreicher Komponenten in hohem Maße überein.

Einige Komponenten wiesen jedoch auch z.T. erhebliche Differenzen in den Konzentrationsniveaus auf. Besonders ausgeprägt waren die Unterschiede bei Methan, Propen, Kohlendioxid und Schwefeldioxid. Die Konzentrationen von Methan, Kohlendioxid und Schwefeldioxid lagen bei der massenspektrometrischen Bestimmung, verglichen mit der FTIR-Messung, um etwa die Hälfte niedriger. Die Konzentration von Propen hingegen war bei der CI-MS-Messung doppelt so hoch.

Die FTIR-Messung wird bei der Kohlendioxid-Bestimmung anhand von Messungen mit NDIR überprüft. Es ist deshalb davon auszugehen, dass bei der Messung dieser Komponente ein Minderbefund auf Seiten der massenspektrometrischen Bestimmung vorliegt.

Um die Gründe für diese Mehr- bzw. Minderbefunde zu ermitteln, wurde eine systematische Untersuchung des Einflusses anderer Komponenten auf das Signal der Messkomponente durchgeführt. Dazu wurden von über 50 Komponenten die Massenspektren im CI- und EI-Modus aufgenommen, sowie der Einfluss der Hauptverbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid auf die Signalintensitäten untersucht.

### 6.2.4 Masseninterferenzen

Automobilabgas stellt ein komplexes Gemisch zahlreicher Komponenten dar. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die Wahl des geeigneten Reaktandgases bei der chemischen Ionisierung - verglichen mit der Ionisierung durch Elektronenstoß - eine Fragmentierung der Probenmoleküle vermindert oder sogar vollständig vermieden werden kann. Das gilt zumindest für kleinere Moleküle. Bei höheren Kohlenwasserstoffen tritt jedoch eine z.T. sehr ausgeprägte Fragmentierung auf. So ähnelt ein mit Quecksilber als Primärgas erzeugtes CI-Massenspektrum von n-Dodekan einem durch Elektronenstoß-Ionisation erzeugten Massenspektrum (BUCHHOLZ et al. 1999). Die auftretenden Fragmente können die Molekülionen leichter Komponenten überlagern und so zu einem Mehrbefund bei deren Konzentrationsbestimmung führen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt, die die Analyse der kombinierten Massenspektren der Komponenten, in abgasähnlichen Konzentrationen (Tabelle 6), ergeben hat.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Massenspektren von anorganischen Komponenten, Alkanen, Alkenen sowie aromatischen Verbindungen getrennt dargestellt.

#### 6.2.4.1 Anorganische Komponenten

##### a) CI mit Ethen als Reaktandgas

Das durch chemische Ionisierung mit Ethenionen erzeugte Massenspektrum anorganischer Komponenten, das in Abbildung 19 dargestellt ist, weist folgende Merkmale auf:

- Bei der Messung von Ammoniakionen auf der Molekülmasse (17 amu), tritt eine Überlagerung durch  $[\text{OH}]^+$ -Ionen, die aus den Wassermolekülen gebildet werden, auf. Die hohe Protonenaffinität von  $\text{NH}_3$  führt dazu, dass  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen mit hoher Intensität bei 18 amu auftreten.
- Die Signalintensitäten auf 18 und 19 amu bei einer Wasserkonzentration vom 10 % liegen im Bereich der Detektorsättigung. Eine Wasserbestimmung kann daher nur auf Masse 20 erfolgen.
- Das Stickstoffmonoxidsignal (30 amu) wird durch  $[\text{NO}]^+$ -Ionen überlagert, die bei der Ionisierung aus  $\text{NO}_2$ -Molekülen entstehen. Bei höheren  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen, wie sie z.B. im Abgas von Dieselmotoren auftreten können, ist dann eine Korrektur des NO-Signals notwendig.
- Eine Bestimmung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxidsulfid wird nicht durch die Anwesenheit anderer anorganischer Komponenten beeinflusst.
- Schwefeldioxid weist ein deutlich höheres Ionisierungspotential als Ethen auf. Eine Ionisierung durch Ladungstausch findet daher nur in geringem Maße statt. Da Schwefeldioxid eine vergleichbare Protonenaffinität wie Ethen besitzt, findet eine Protonierung der Schwefeldioxidmoleküle unter Bildung von  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen (65 amu) statt.
- Wasserstoff und Distickstoffoxid werden aufgrund ihrer hohen Ionisierungspotentiale und ihrer im Vergleich zu Ethen niedrigeren Protonenaffinitäten nicht ionisiert.



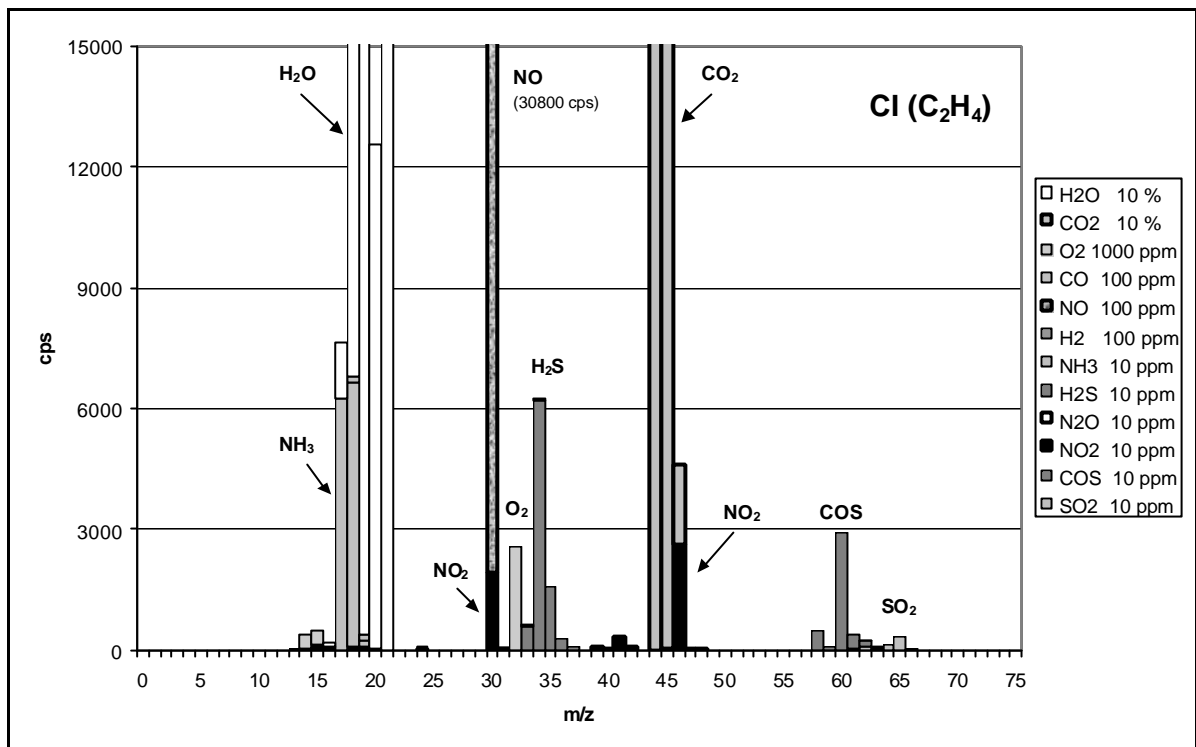


Abbildung 19: CI-Massenspektrum anorganischer Komponenten mit Ethen als Reaktandgas

## b) CI mit Xenon als Reaktandgas

Aus dem durch Xenon erzeugten Massenspektrum anorganischer Komponenten (Abbildung 20) können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Es tritt eine starke Überlagerung des Ammoniaksignals auf Masse 17 durch deprotonierte Wassermoleküle auf.
- Aufgrund des großen Unterschiedes in den Ionisierungspotentialen von Xenon und Stickstoffmonoxid, ist die Ausbeute an  $[\text{NO}]^+$ -Ionen gering.
- Kohlenmonoxid wird in Folge seines hohen Ionisierungspotentials nicht ionisiert.
- Sauerstoff wird deutlich effektiver durch Xenon- als durch Ethenionen ionisiert.
- Das Molekülionensignal von Schwefelwasserstoff (34 amu) wird durch das Sauerstoffisotop  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  überlagert. Eine Sauerstoffkonzentration von 1000 ppm verursacht auf der Masse 34 ein Signal, das die Anwesenheit von 1 ppm Schwefelwasserstoff vortäuscht.
- Distickstoffoxidmoleküle werden durch Xenonionen ionisiert. Das Molekülionensignal wird jedoch durch das in 1000fach höherer Konzentration vorliegende Kohlendioxid überlagert.

- Die Fragmentierung von Stickstoffdioxid ist ähnlich ausgeprägt wie bei der Verwendung von Ethen.
- Kohlenoxidsulfid weist mit ca. 600 cps/ppm eine hohe Signalintensität auf der Molekülmasse (60 amu) auf.
- Schwefeldioxid wird, anders als bei CI mit Ethen, durch Ladungsaustausch ionisiert. Deshalb befindet sich das intensivste Signal auf der Molekülmasse (64 amu).

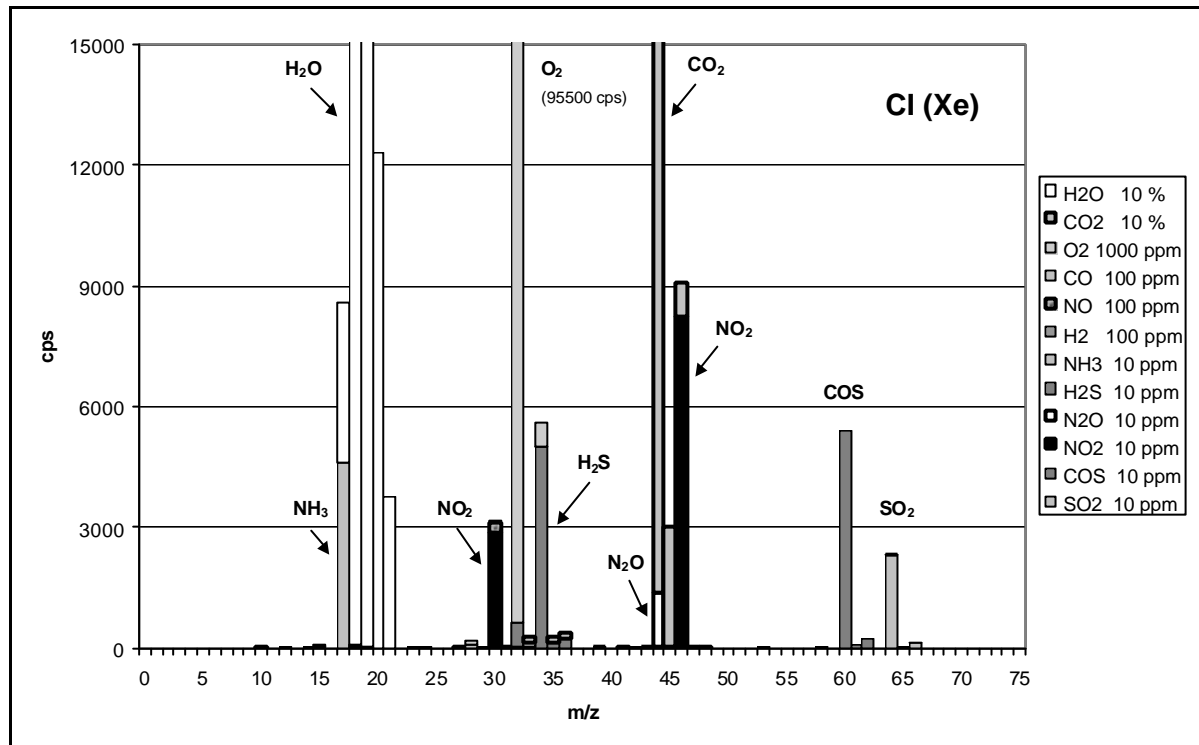


Abbildung 20: CI-Massenspektrum anorganischer Komponenten mit Xenon als Reaktandgas

### c) CI mit Krypton als Reaktandgas

- Wird Krypton als Reaktandgas eingesetzt, zeigt das CI-Massenspektrum anorganischer Komponenten die in Abbildung 21 dargestellte Struktur.
- Im Unterschied zur Verwendung von Ethen- oder Xenon als Reaktandgas, wird Kohlenmonoxid (28 amu) durch Kryptonionen ionisiert. Die große Differenz der Ionisierungspotentiale von Krypton und Stickstoffmonoxid von etwa 5 eV bewirkt, dass die Reaktionsrate für die Ionisierung der Stickstoffmoleküle durch Kryptonionen sehr niedrig ist. Aus diesem Grund tritt nur ein Signal mit geringer Intensität durch Stickstoffmonoxidionen auf.
- Bei der Verwendung von Krypton als Reaktandgas unterliegen einige Komponenten einer deutlichen Fragmentierung. Das gilt vor allem für Wasser-, Schwefelwasserstoff- und Stickstoffdioxidmoleküle.

- Die mit hoher Intensität auftretenden  $[\text{OH}]^+$ -Ionen, die aus Wassermolekülen gebildet werden, überlagern das Molekülionensignal von Ammoniak.
- Das Schwefelwasserstoffsignal mit der höchsten Intensität wird von  $[\text{S}]^+$ -Ionen auf 32 amu gebildet. Dort findet eine Überlagerung durch Sauerstoffionen statt.
- Distickstoffoxid wird, wie bei der Verwendung von Xenon als Reaktandgas, durch Kohlendioxid überlagert.
- Die Intensität des Kohlenoxidsulfidsignals ist im Vergleich zu Ethen und Xenon als Reaktandgas wesentlich geringer.
- Es tritt ein Schwefeldioxidsignal mit hoher Intensität auf. Eine Bestimmung von Schwefeldioxid sollte demnach durch den Einsatz von Krypton als Reaktandgas mit hoher Empfindlichkeit möglich sein.

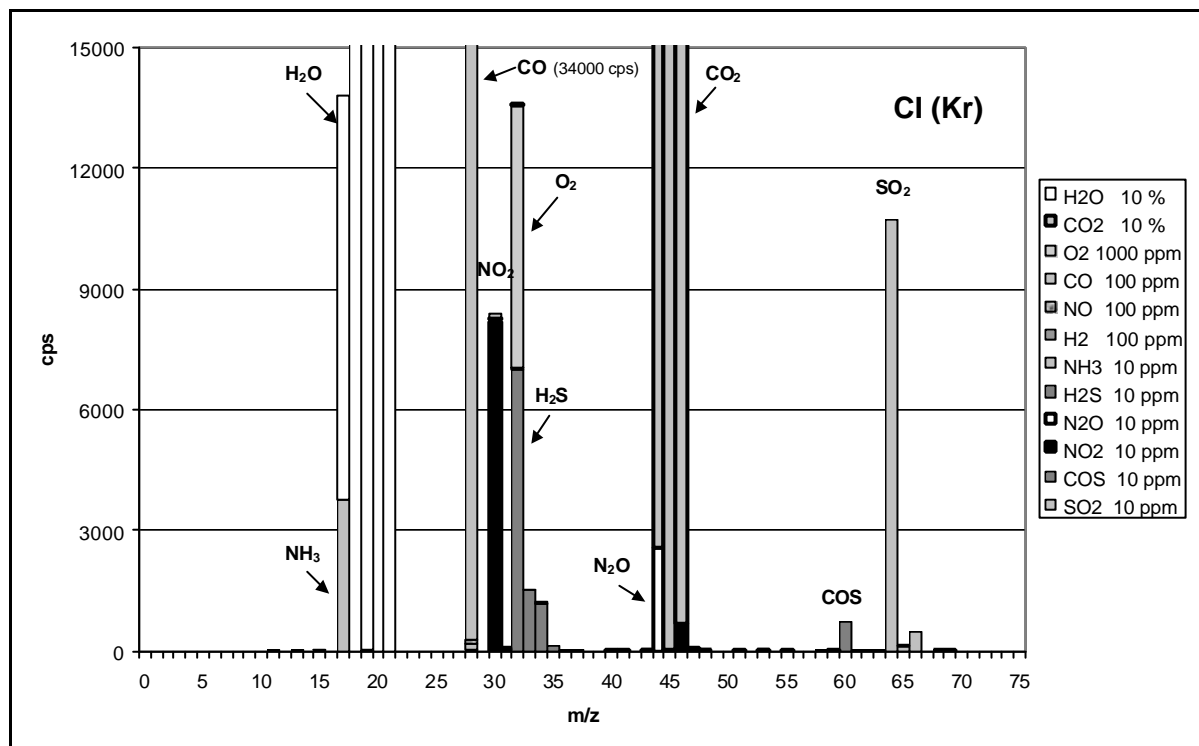


Abbildung 21: CI-Massenspektrum anorganischer Komponenten mit Krypton als Reaktandgas

#### d) Elektronenstoß-Ionisierung mit 20 eV

- Im Unterschied zur CI findet durch EI mit einer Elektronenenergie von 20 eV eine Ionisierung der Wasserstoffmoleküle statt. Auf der Molekülmasse des Wasserstoffs (2 amu) tritt, wie aus Abbildung 22 hervorgeht, keine Überlagerung durch Fragmente aus anderen anorganischen Komponenten auf.
- Auf Masse 16 tritt ein Signal von  $O^+$ -Ionen auf. Sie werden in diesem Gemisch bei Elektronenenergien von 18 bis 29 eV (NIST 2000) vorwiegend aus Sauerstoff- und Wassermolekülen gebildet.
- Eine Bestimmung von Ammoniak ist nicht möglich, weil eine Überlagerung auf der Molekülmasse (17 amu) durch  $OH^+$ -Ionen, die aus Wassermolekülen stammen, stattfindet.
- Eine Bestimmung von Distickstoffoxid und Stickstoffdioxid wird durch die Anwesenheit hoher Kohlendioxidkonzentrationen verhindert. Stickstoffmonoxid, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenoxidsulfid und Schwefeldioxid werden, wenn überhaupt, auf ihren Molekülmassen nur geringfügig durch andere Komponenten überlagert.
- Für die meisten Komponenten wird im EI-Modus mit 20 eV eine geringere Empfindlichkeit erzielt als im CI-Modus.

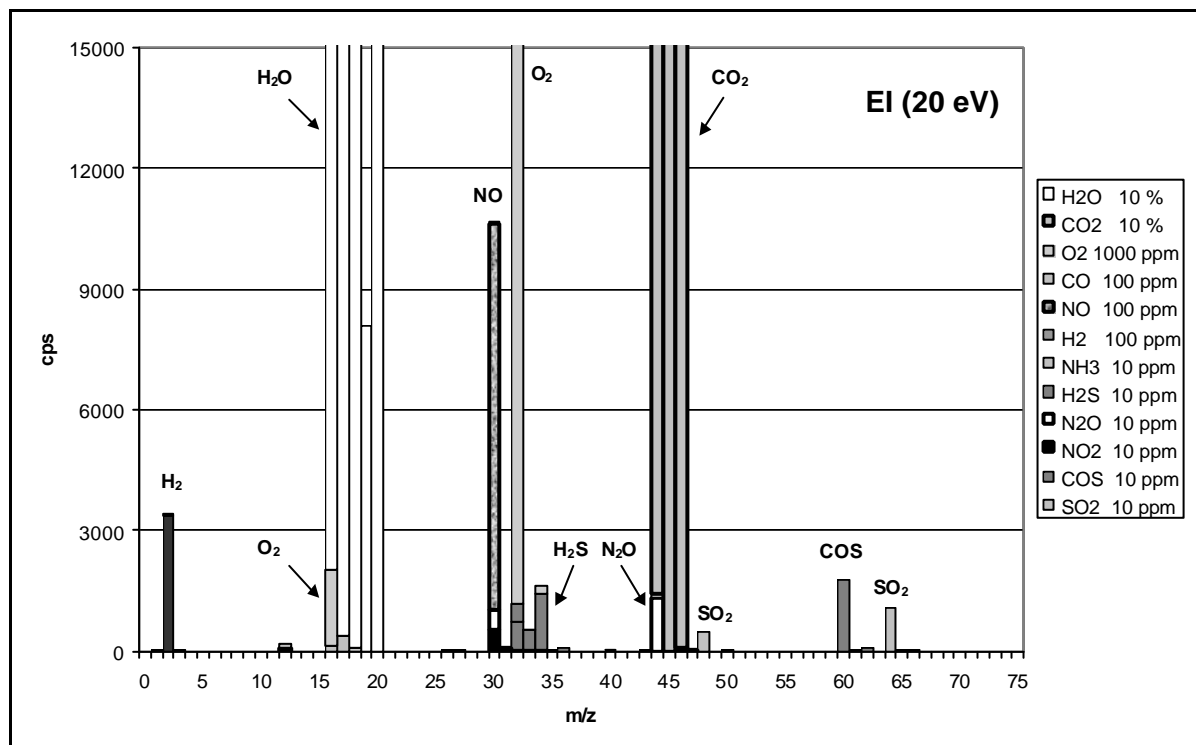


Abbildung 22: EI-Massenspektrum (20 eV) anorganischer Komponenten

### e) Elektronenstoß-Ionisierung mit 70 eV

- Im Vergleich zur EI mit einer Elektronenenergie von 20 eV tritt bei EI mit 70 eV eine deutliche Überlagerung des Wasserstoffsignals durch Abspaltung von  $[H_2]^+$ -Ionen aus Wassermolekülen auf. Die Auftrittsenergie für diese Fragmentierung beträgt 20,7 eV (NIST 2000).
- Auf Masse 12 ist, im Gegensatz zur EI mit 20 eV, ein Signal mit hoher Intensität zu erkennen, das von  $[C]^+$ -Ionen hervorgerufen wird, die vorwiegend aus  $CO_2$ -Molekülen stammen (AE: ~25 eV).
- Aus Stickstoffmonoxidmolekülen werden  $[N]^+$ -Ionen gebildet, die, wie aus Abbildung 23 hervorgeht, ein Signal bei 14 amu erzeugen.
- Verglichen mit EI bei 20 eV ist die Überlagerung des Schwefelwasserstoffsignals durch das Sauerstoffisotop  $^{16}O^{18}O$  ausgeprägter. Darüber hinaus besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den Massenspektren anorganischer Komponenten, die mit Elektronenenergien von 20 und 70 eV aufgenommen wurden.

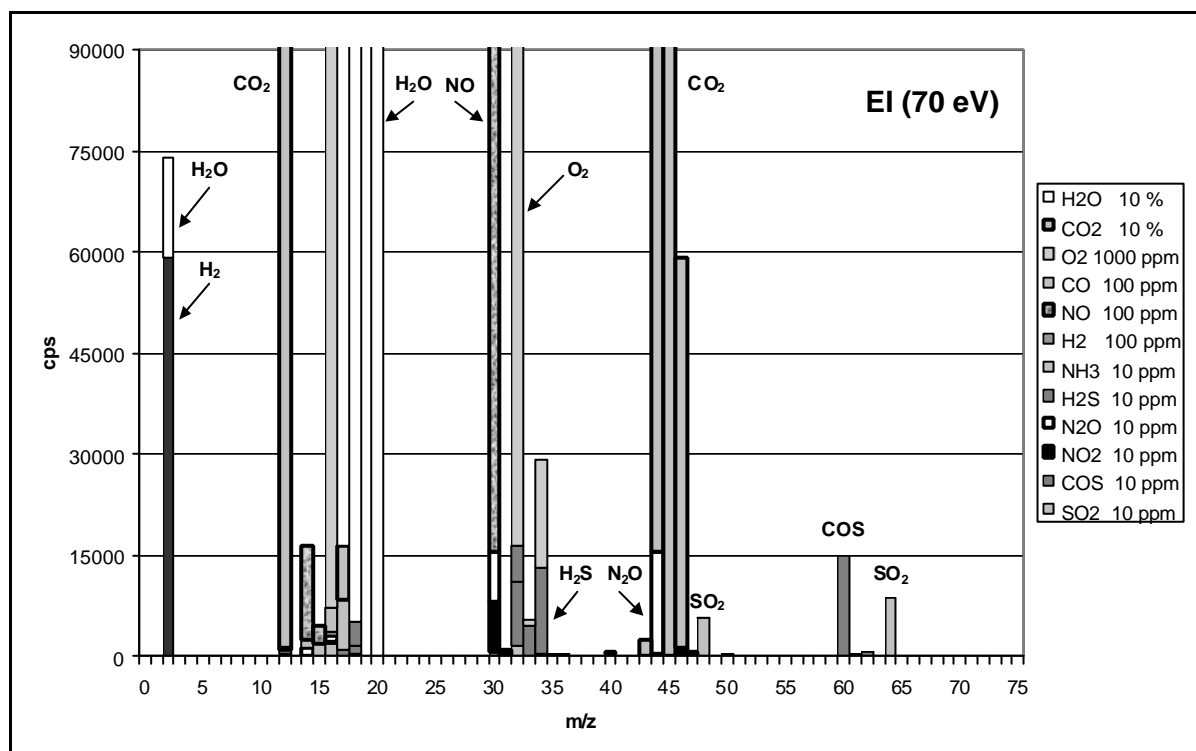


Abbildung 23: EI-Massenspektrum (70 eV) anorganischer Komponenten

- Eine Senkung der Elektronenenergie im EI-Modus von 70 auf 20 eV führt bei den untersuchten anorganischen Komponenten nur zu einer geringfügigen Verminderung der Fragmentierung bei gleichzeitig deutlich verminderter Empfindlichkeit.

### 6.2.4.2 Alkane

Die Massenspektren der Alkane, die mit Elektronenstoß-Ionisierung bzw. im CI-Modus mit Krypton als Reaktandgas erzeugt worden sind, finden sich im Anhang.

- Methan kann im CI-Modus mit Xenon oder Krypton als Reaktandgas bestimmt werden. Die höchste Empfindlichkeit wird mit Krypton auf der Molekülmasse des Methans (16 amu) erzielt. Eine Überlagerung durch andere Komponenten findet unter diesen Ionisierungsbedingungen nicht statt. Das Elektron, das zur Bildung eines  $\text{CH}_4^+$ -Ions aus dem Methanmolekül entfernt werden muss, stammt aus einer der CH-Bindungen (MACLAFFERTY & TURECEK 1995, 38).
- Ethan wird unabhängig vom Ionisierungsverfahren durch die Komponenten Formaldehyd, Stickstoffmonoxid sowie dem NO-Fragment aus Stickstoffdioxidmolekülen überlagert. Eine differenzierte Bestimmung dieser Komponente ist in dieser Matrix nicht möglich.
- Die kombinierten Massenspektren der n-Alkane mit drei und mehr Kohlenstoffatomen weisen unter sämtlichen Ionisierungsbedingungen die höchsten Signalintensitäten auf der Masse 43 auf.

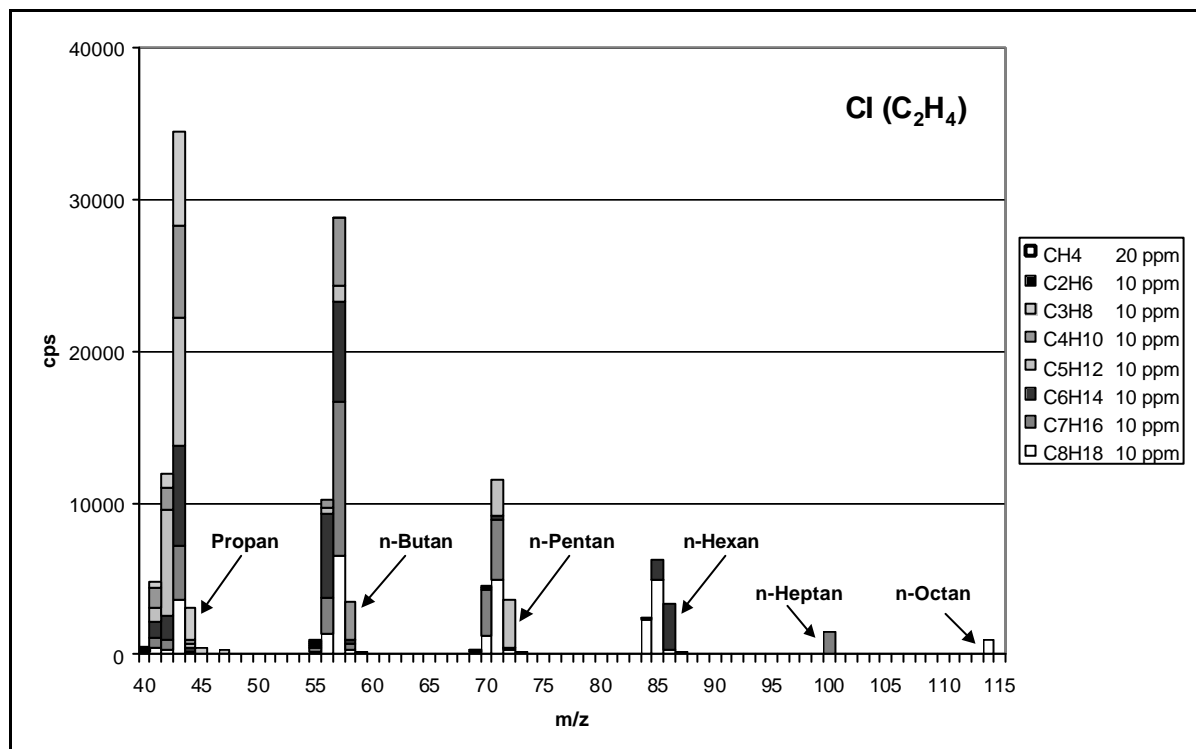


Abbildung 24: CI-Massenspektrum von Alkanen mit Ethen als Reaktandgas

- Im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas und im EI-Modus sind die Molekülonen im Spektrum zu erkennen (Abbildung 24). Bei der Ionisierung durch Elektronenstoß werden sie jedoch durch Fragmente von höheren Alkanen, Alkenen und Aromaten überlagert.
- Eine Bestimmung von Propan ist im Abgas nicht möglich, weil die massegleichen Komponenten Acetaldehyd und Kohlendioxid, auch im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas, ebenfalls auf der Masse 44 ein Signal erzeugen. Zudem treten Überlagerungen durch Alken- und Alkanfragmente auf.
- Das Auftreten von Alken- und Alkanfragmenten auf Masse 58 verhindert eine differenzierte Bestimmung von n-Butan.
- Die Überlagerung des Pentansignals auf Masse 72 ist im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas gering. Lediglich Fragmente höherer Alkane beeinflussen die Messung.
- Die Überlagerungen auf den Molekülmassen von n-Hexan (86 amu), n-Heptan (100 amu) und n-Octan (114 amu) sind in der gewählten Gasmatrix gering. Das Auftreten höherer Konzentrationen von Alkanen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen kann eine stärkere Überlagerung auf diesen Massen bewirken.

In Abbildung 25 ist das CI-Massenspektrum der n-Alkane mit Xenon als Reaktandgas dargestellt.

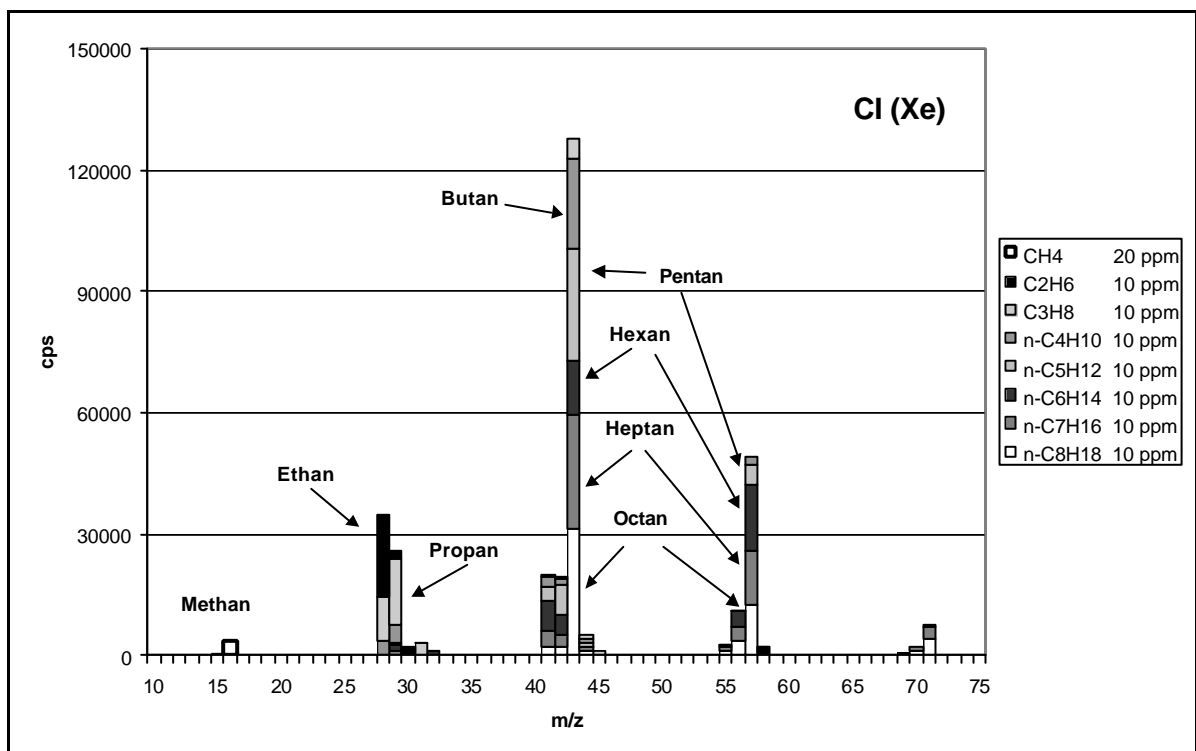


Abbildung 25: CI-Massenspektrum von Alkanen mit Xenon als Reaktandgas

- Die intensivsten Signale in den Spektren der n-Alkane mit drei bis acht Kohlenstoffatomen werden durch  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ -Ionen bei 43 amu gebildet.
- Das zweithöchste Signal, das durch Fragmente langkettiger Alkane mit mehr als drei Kohlenstoffatomen hervorgerufen wird, befindet sich bei 57 amu und wird von  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ -Ionen gebildet.
- Die Bestimmung eines Summenwertes für Alkane mit mehr als drei Kohlenstoffatomen kann im CI-Modus mit Xenon als Reaktandgas auf Masse 57 erfolgen. Überlagerungen durch Fragmente anderer Komponenten sind bei diesem Ionisierungsverfahren gering.

### 6.2.4.3 Alkene

Die Massenspektren für die Alkene mit bis zu acht Kohlenstoffatomen zeigen folgende Charakteristika:

- Im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas treten die Molekülionen der Alkene im Gegensatz zu den n-Alkanen mit geringerer Intensität auf (Abbildung 26).

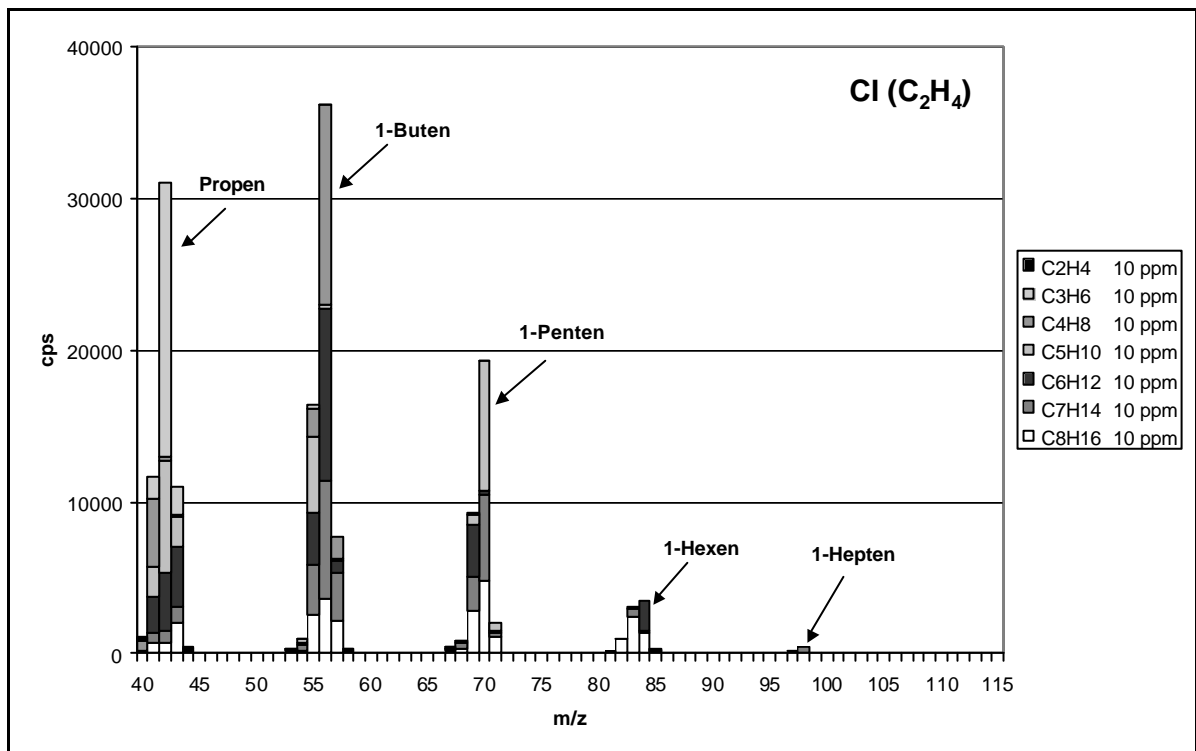


Abbildung 26: CI-Massenspektrum von Alkenen mit Ethen als Reaktandgas



- Ethen kann in Form von  $[C_2H_2]^+$ -Ionen mit Krypton als Reaktandgas bestimmt werden. Es findet keine Überlagerung durch Ethin statt, weil diese Komponente nicht durch Kryptonionen ionisiert wird.
- Auf den Massen der Alkenmolekülonen findet unabhängig vom Ionisierungsverfahren eine Überlagerung durch Alken- und Alkanfragmente statt. Eine differenzierte Bestimmung von Alkenen im Abgas ist deshalb, mit Ausnahme von Ethen, nicht möglich.
- Die Massenspektren der Alkene mit drei bis acht Kohlenstoffatomen zeigen, mit Ausnahme der CI mit Ethen, die höchsten Signale auf den Massen 41 und 55, die von  $[C_3H_5]^+$ - bzw.  $[C_4H_7]^+$ -Ionen gebildet werden.

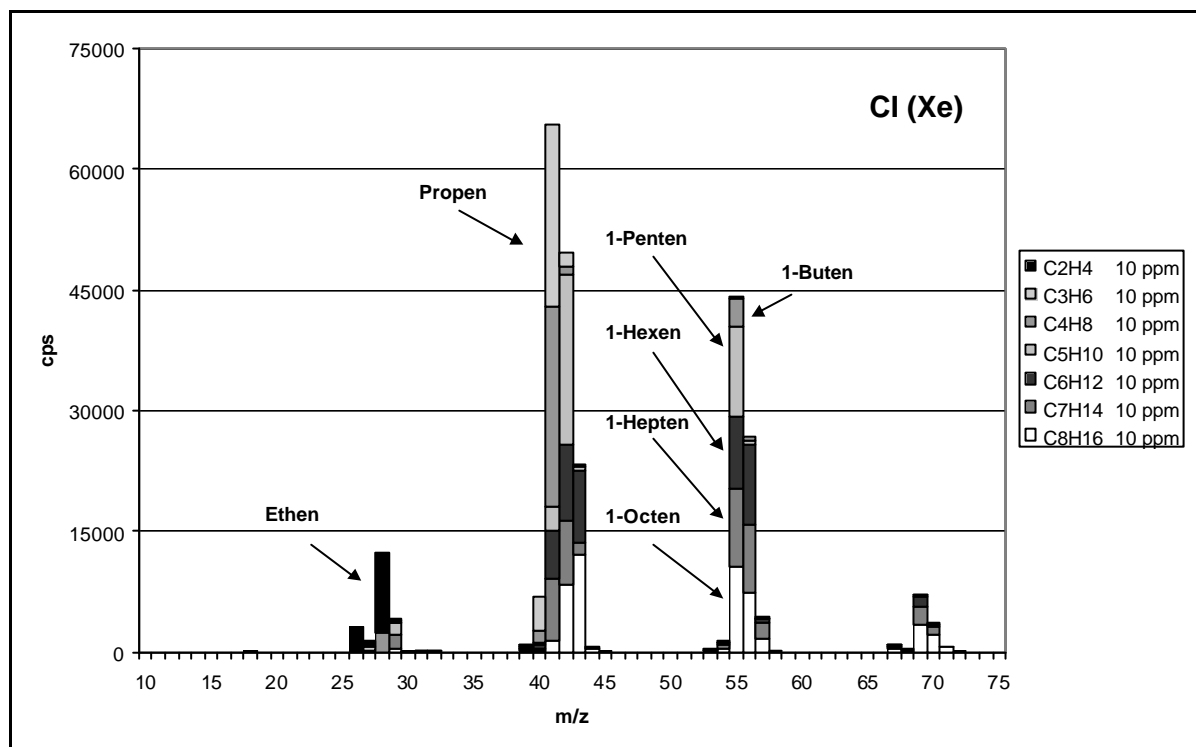


Abbildung 27: CI-Massenspektrum von Alkenen mit Xenon als Reaktandgas

- Im CI-Modus mit Xenon als Reaktandgas (Abbildung 27) kann eine Bestimmung des Summenwertes für Alkene mit mehr als vier Kohlenstoffatomen auf der Masse 55 erfolgen. Überlagerungen durch Fragmente anderer Komponenten sind bei diesem Ionisierungsverfahren gering.

#### 6.2.4.4 Monoaromatische Komponenten

Die Massenspektren monoaromatischer Komponenten, die im CI-Modus mit Xenon und Krypton als Reaktandgase und im EI-Modus erhalten werden, sind im Anhang zu finden.

Folgende Aussagen können über das Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten der untersuchten monoaromatischen Komponenten getroffen werden:

- Die Fragmentierung monoaromatischer Komponenten ist bei chemischer Ionisierung mit Ethen als Reaktandgas am geringsten.
- Aus Abbildung 28 geht hervor, dass bei Messung von Benzen und Toluol die Überlagerung durch Fragmente anderer Monoaromaten gering ist. Auch die untersuchten Alkane und Alkene bilden keine Fragmente auf den Massen 78 und 92. Eine differenzierte Bestimmung dieser beiden Komponenten ist deshalb möglich.
- Auf Masse 106 treten die Molekülionensignale von Xylen und Ethylbenzen mit vergleichbaren Intensitäten auf. Überlagerungen durch Fragmente anderer Kohlenwasserstoffverbindungen treten nicht auf. Das Signal auf Masse 106 kann deshalb als Summenwert für die alkylierten Monoaromaten mit der Summenformel  $C_8H_{10}$  verwendet werden.

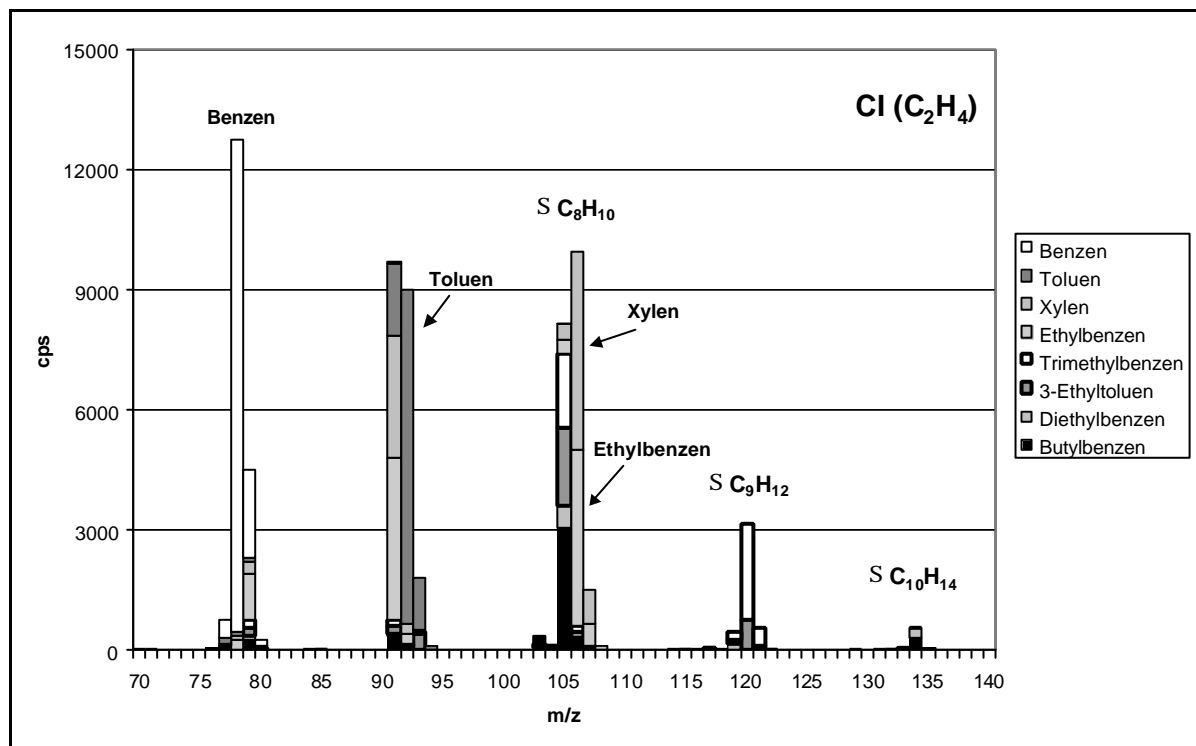


Abbildung 28: CI-Massenspektrum monoaromatischer Verbindungen mit Ethen als Reaktandgas

- 1,2,4-Trimethylbenzen und 3-Ethyltoluen erzeugen mit ihren Molekülonen Signale auf der Masse 120. Diese Masse kann für die Bestimmung des Summenwertes für  $C_9H_{12}$ -Monoaromaten herangezogen werden.
- Die CI-Spektren von 1,4-Diethylbenzen und sec-Butylbenzen zeigen mit Ethen als Reaktandgas Signale auf den Molekülmassen dieser Komponenten von 134 amu.
- Die von ADACHI et al. (1998) veröffentlichten Massenspektren monoaromatischer Verbindungen, die durch chemische Ionisierung mit Quecksilber als Reaktandgas erzeugt wurden, zeigen einen nahezu identischen Aufbau.
- Wird Xenon als Reaktandgas eingesetzt, ist die differenzierte Bestimmung von Benzen auf der Masse 78 möglich. Die Überlagerung durch Fragmente anderer Monoaromaten ist vernachlässigbar.
- Die Benzenbestimmung mit Krypton als Reaktandgas wird durch das Kryptonisotop auf der Masse 78 gestört. Eine Benzenbestimmung kann auf dem  $[M-H]^+$ -Ion des Benzens erfolgen, sie wird nur geringfügig von Fragmenten anderer Komponenten überlagert .
- Im EI-Modus sind die Überlagerungen des Benzensignals stärker ausgeprägt. Die Fragmente der alkylierten Monoaromaten erzeugen in der Summe ca. 15 bis 20 % der Signalintensität des Benzens.

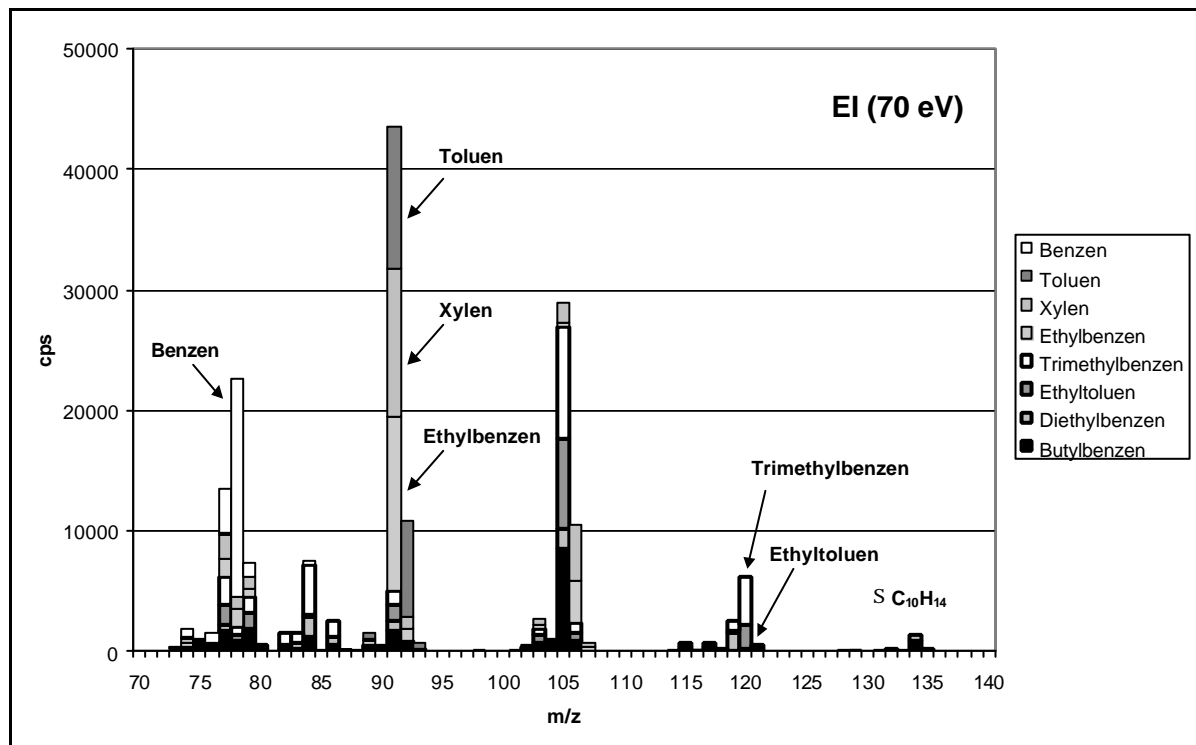


Abbildung 29: EI-Massenspektrum (70 eV) monoaromatischer Komponenten

- Die Signale auf der Masse 91 werden bei Elektronenstoß-Ionisierung durch starke Signale des deprotonierten Toluens und  $[M-CH_3]^+$ -Ionen von Xylen und Ethylbenzen dominiert (Abbildung 29).
- Eine Messung des Summenwertes von  $C_9H_{12}$ -Aromaten und des Summenwertes von  $C_{10}H_{14}$ -Aromaten kann im EI-Modus auf den Massen 120 bzw. 134 erfolgen.

#### 6.2.4.5 Weitere organische Komponenten

**Ethin:** Im CI-Modus findet eine Ionisierung von Ethinmolekülen durch Xenonionen statt. Bei Anwesenheit von Ethen tritt eine Überlagerung auf der Molekülmasse des Ethins (26 amu) auf. Zur Korrektur kann Ethen auf Masse 26 als  $[C_2H_2]^+$  mit Krypton bestimmt werden. Ethin wird von Krypton nicht ionisiert und kann deshalb die Ethenmessung nicht beeinflussen.

**1,3-Butadien:** Das Butadienmolekül fragmentiert in geringem Maße auch bei der Ionisierung mit Ethen. Der Basispeak im CI-Spektrum mit Ethen als Reaktandgas wird durch das Signal auf der Molekülmasse 54 gebildet. Mit Xenon als Reaktandgas stellt das  $[C_3H_3]^+$ -Fragment auf Masse 39 den Basispeak im Spektrum dar. Überlagerungen durch Fragmente anderer Komponenten treten vorwiegend durch Alkene auf. Eine weitgehend querempfindlichkeitsfreie Messung von Butadien kann mit Xenon auf Masse 39 oder mit Ethen auf Masse 54 erfolgen.

**MTBE:** Es wird unabhängig von den Ionisierungsbedingungen kein Molekülionensignal erhalten. Der Basispeak im Spektrum wird unter allen Bedingungen von  $[M-CH_3]^+$ -Ionen auf der Masse 73 gebildet. Eine Überlagerung durch Fragmente anderer Komponenten wurde nicht beobachtet. Eine MTBE-Bestimmung sollte im CI-Modus mit Ethen oder Xenon als Reaktandgas erfolgen, weil hierbei die höchsten Signalintensitäten erzielt werden.

**Alkohole:** Aus der Gruppe der Alkohole wurde das Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten von Methanol und Ethanol untersucht. Die Massenspektren dieser Komponenten befinden sich Anhang.

Eine Bestimmung von Methanol kann im CI-Modus mit Xenon als Reaktandgas auf der Masse 31, der Masse der Quasimolekülionen  $[M-H]^+$  erfolgen. Es tritt eine Überlagerung durch Ethanolfragmente auf, die korrigiert werden muss.

Ethanol kann im CI-Modus mit Ethen als Reaktandgas auf dem Signal der Quasimolekülionen  $[M+H]^+$  (47 amu) detektiert werden. Eine Überlagerung durch Fragmente anderer Komponenten wurde nicht beobachtet.

**Aldehyde:** Aus der Gruppe der Aldehyde wurde das Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten von Formaldehyd und Acetaldehyd untersucht. Eine Bestimmung von Formaldehyd wird vorwiegend durch die Überlagerung durch die massegleichen Komponenten Stickstoffmonoxid und Ethan gestört.

Eine Bestimmung von Acetaldehyd ist nicht möglich. Es weist die gleiche Molekülmasse wie das in hohen Konzentrationen auftretende Kohlendioxid auf und wird durch dessen starke Ionensignale überlagert.

## 6.2.5 Ionisierungsinterferenzen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Masseninterferenzen führen generell zu einer Erhöhung des Messsignals. Bei ersten Abgasmessungen traten jedoch, verglichen mit den FTIR-Ergebnissen, bei einigen Komponenten auch Minderbefunde auf.

Ursache für die Verringerung der Signalintensitäten einiger Komponenten ist der Einfluss des Wassergehaltes. Lediglich bei der Messung von Ammoniak tritt eine Signalerhöhung durch den Wassereinfluss auf. Dieser Effekt beruht auf einer Massenüberlagerung der Ammoniakionen auf Masse 17 durch  $[\text{OH}]^+$ -Ionen, die beim Ionisierungsprozess aus den Wassermolekülen gebildet werden.

Das Ausmaß des Wassereinflusses ist im CI-Modus vom eingesetzten Reaktandgas abhängig. Am stärksten ist der Einfluss auf die Signalintensitäten bei der Verwendung von Krypton.

Die wichtigsten Gründe für diesen Einfluss sind:

- a) Verringerung der Primärionenintensitäten bei hohen Wassergehalten
- b) Protonierung der Messgasmoleküle
- c) Sekundärreaktionen von ionisierten Wassermolekülen mit neutralen Molekülen der Messkomponente

Der ausgeprägte Einfluss des Wassergehaltes auf die Ionenintensität der Zielkomponente bei der Verwendung von Krypton als Reaktandgas ist auf die hohen Reaktionsraten bei der Ionisierung von Wassermolekülen durch Kryptonionen zurückzuführen.

Bei einer Wasserkonzentration des Messgases von 14 Vol.-% verringert sich, durch den Ladungstausch mit Wassermolekülen, die Primärionenintensität von Krypton um etwa den gleichen Prozentsatz. Damit stehen für die Ionisierung weiterer Probenmoleküle weniger Primärionen zur Verfügung. Die Anwesenheit von Wasser führt deshalb bei Einsatz von Krypton als Reaktandgas zu einer unspezifischen Erniedrigung der Signalintensitäten.

Der Wassereinfluss ist bei Verwendung von Ethen als Reaktandgas am geringsten. Die Gründe hierfür sind die bei den gewählten Geräteeinstellungen höheren Primärionenströme und die im Vergleich zu Kryptonionen niedrigeren Umsetzungsraten von Ethenionen mit Wassermolekülen. Das kann an den geringeren Signalintensitäten von Wasser abgelesen werden (siehe Tabelle 15).

Ein weiterer Grund für den geringen Wassereinfluss bei Einsatz von Ethen ist die hohe Protonenaffinität des Ethens. Sie liegt nur geringfügig unterhalb der Protonenaffinität der Wassermoleküle. Messgasmoleküle, die höhere Protonenaffinitäten als Ethenionen aufweisen, werden daher teilweise schon bei trockenem Prüfgas protoniert. Ein Zusatz von Wasser verstärkt das Ausmaß der Protonierung nur geringfügig.

Vorausgesetzt, die Druckbedingungen in der Reaktandgasquelle sind gleich, gilt, dass durch die Verwendung eines Reaktandgasgemisches die Anzahl an Primärionen, die die Kollisionszelle erreichen, geringer ist als bei Verwendung eines Einkomponenten-Reaktandgases. Für eine Verringerung des Wassereinflusses ist es notwendig, das Angebot an Primärionen zu erhöhen. Dieses Ziel kann auf zwei Wegen erreicht werden:

- a) Erhöhung des Druckes in der Reaktandgasquelle.
- b) Verwendung eines Einkomponenten-Reaktandgases. Diese Maßnahme führt allerdings zu einer Einschränkung der Multikomponentenfähigkeit des Systems.

Neben einer Reduzierung von Primärionen kann ein hoher Wassergehalt des Messgases auch über eine Protonierung der Probenmoleküle signalerniedrigend wirken.

In Abbildung 30 ist der Wassereinfluss auf die Signalintensitäten von Schwefelwasserstoff bei der Verwendung von Xenon als Reaktandgas dargestellt. Die Protonenaffinität von Schwefelwasserstoff ist größer als diejenige der Wassermoleküle. In Anwesenheit von Wasser findet eine Signalabschwächung auf der Molekülmasse (34 amu) statt, die vorwiegend auf die Protonierung der Schwefelwasserstoffmoleküle zurückzuführen ist. Die Verringerung der Signalintensität auf der Molekülmasse ist mit einem Anstieg der Signalintensität der  $[M+H]^+$ -Ionen verbunden.

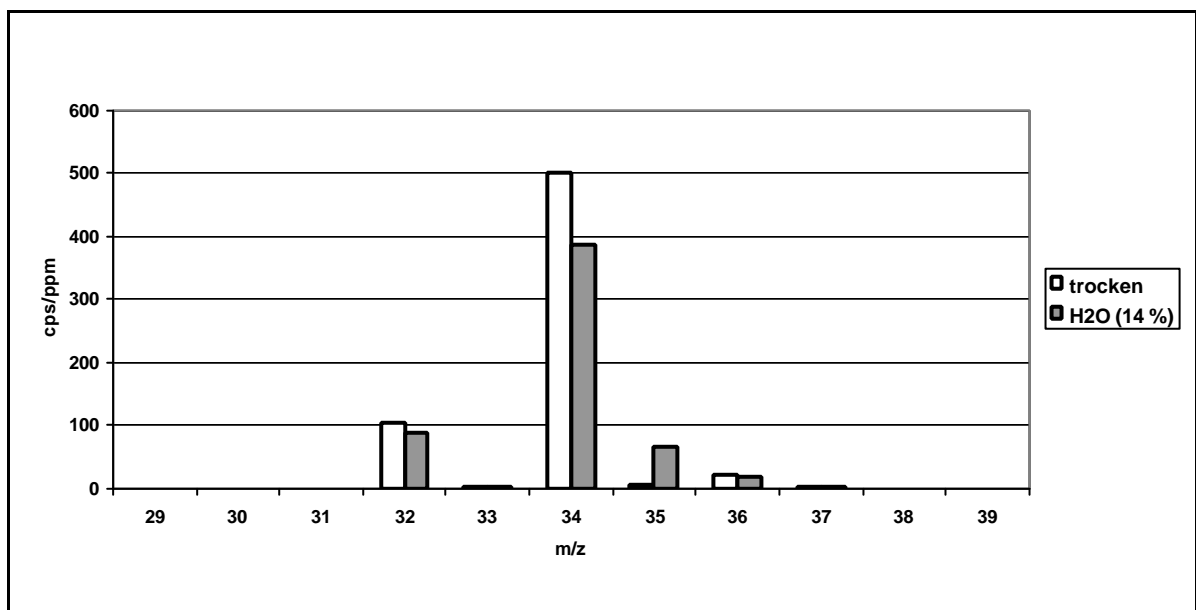


Abbildung 30: Signalintensitäten von  $H_2S$  bei trockenem und feuchtem Prüfgas (Cl: Xe)

Bei den eingestellten Druckverhältnissen von  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mbar in der Kollisionszelle beträgt die mittlere freie Weglänge der Ionen einige Meter. Deshalb sollten keine Sekundärreaktionen zwischen Messgasionen und neutralen Messgasmolekülen auftreten. Ein Vergleich der CI-Massenspektren mit Krypton als Reaktandgas zeigte bei einigen Komponenten jedoch einen

deutlichen Unterschied zwischen trockenem und feuchtem Prüfgas. Besonders ausgeprägt ist dieser Unterschied bei Komponenten mit einem niedrigen Ionisierungspotential.

Bei trockenem Prüfgas werden z.B. Stickstoffmonoxidmoleküle durch Kryptonionen praktisch nicht ionisiert. Im feuchten Prüfgas hingegen tritt ein Signal von ca. 30 cps/ppm auf Masse 30, der Molekülmasse von Stickstoffmonoxid, auf. Der gleiche Effekt ist in weit geringerem Ausmaß auch bei der Verwendung von Xenon als Reaktandgas zu beobachten. Im trockenem Prüfgas kann eine Ionisierung der NO-Moleküle lediglich über Ladungsaustausch mit Xenon- bzw. Kryptonionen erfolgen. Die Reaktionsraten für diese Umsetzungen sind mit  $< 1,0 \cdot 10^{-12}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>\*sec (IKAZOE et al. 1987) jedoch äußerst gering. Wenn bei feuchtem Prüfgas dennoch ein Signal der Molekülionen erhalten wird, muss die Ionisierung der NO-Moleküle auf einem anderen Weg erfolgen.

Bei der Ionisierung von Wassermolekülen durch Krypton- bzw. Xenonionen entstehen vorwiegend [H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>-Ionen. Die Reaktionsrate von Kryptonionen mit Wassermolekülen beträgt nach IKAZOE et al. (1987)  $1,19 \cdot 10^{-9}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>\*sec. Für die Umsetzung von Wassermolekülen mit Xenonionen wurde in der Literatur keine Angabe gefunden. Aufgrund der niedrigeren Signalintensität des [H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>-Signals bei Verwendung von Xenon als Reaktandgas dürfte die Reaktionsrate jedoch deutlich niedriger sein.

Bei Ionisierung von feuchtem NO-Prüfgas werden demnach bei Einsatz von Krypton mehr Wasserionen gebildet als beim Einsatz von Xenon als Reaktandgas. Gleichzeitig ist das NO-Signal ebenfalls höher. Die Reaktionsrate für die Umsetzung von NO-Molekülen mit ionisierten Wassermolekülen beträgt zwischen  $3,2$  und  $5,9 \cdot 10^{-10}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>\*sec (IKAZOE et al. 1987). Diese, verglichen mit den Reaktionsraten zwischen NO-Molekülen und Krypton- bzw. Xenonionen, hohe Reaktionsrate führt zu einer Ionisierung der NO-Moleküle über [H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>-Ionen und somit zu einem Molekülionensignal bei feuchtem NO-Prüfgas.

Dieser Einfluss des Wassers auf die Signalintensitäten von Komponenten mit niedrigem Ionisierungspotential kann beim Einsatz von Krypton als Reaktandgas auch bei den Komponenten H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> und COS beobachtet werden.

Dass diese Sekundärreaktionen trotz des niedrigen Druckes in der Kollisionszelle auftreten, könnte durch das Oktopol-Feld verursacht werden, das eine Konzentrierung der Ionen bewirkt. Die Leistungsfähigkeit des CI-MS wird durch die Sekundärreaktionen nicht beeinträchtigt, weil die Molekülmassen (34, 46 und 60 amu) der oben angeführten Komponenten bei Verwendung von Krypton als Reaktandgas nicht zur Messung benutzt werden.

Bei Einsatz von Krypton als Reaktandgas tritt neben dem Wassereinfluss auch ein Einfluss des Kohlendioxids bei der Messung von Methan und Schwefeldioxid auf. Kohlendioxid führt zu einer Erhöhung der Signalintensitäten beider Komponenten.



Der Einfluss von Kohlendioxid ist ebenfalls bei der Verwendung von Krypton als Reaktandgas besonders ausgeprägt. Eine Erklärung könnte sein, dass Kohlendioxid aufgrund seines hohen Ionisierungspotentials, welches zu hohen Umsetzungsraten mit Kryptonionen führt, Ionenraten mit hoher Intensität aufweist. Diese Kohlendioxidionen fungieren vermutlich ihrerseits als Stoßpartner gegenüber den neutralen Methan- und Schwefeldioxidmolekülen. Diese beiden Komponenten weisen Ionisierungspotentiale auf, die knapp unterhalb des Ionisierungspotentials des Kohlendioxids liegen.

Werden Methan und Schwefeldioxid durch Xenonionen ionisiert, ist kein Einfluss des Kohlendioxids festzustellen. Der Grund dafür ist vermutlich die geringe Ausbeute an Kohlendioxidionen bei Einsatz von Xenon. In Abbildung 31 sind die Einflüsse von Wasser und Kohlendioxid am Beispiel der Signalintensitäten von Schwefeldioxid dargestellt. Ein Faktor  $< 1$  weist auf eine Signalerniedrigung hin, während bei einem Faktor  $> 1$  eine Signalerhöhung auftritt.

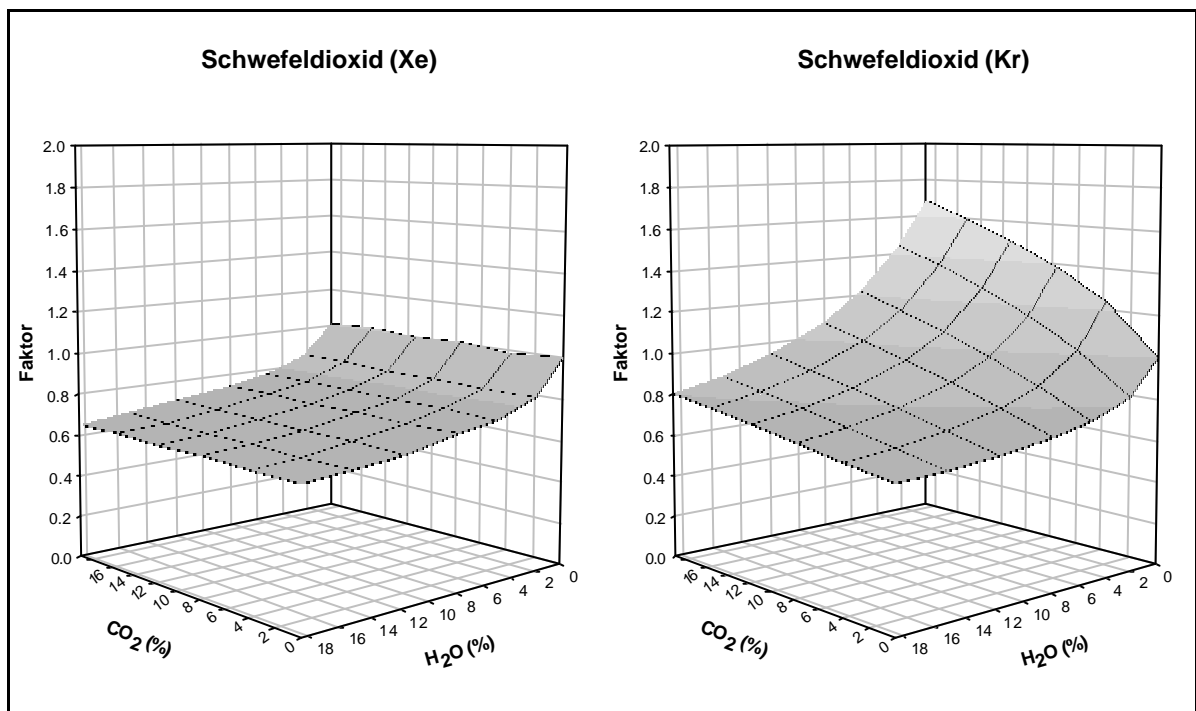


Abbildung 31: Einfluss von  $H_2O$  und  $CO_2$  auf die  $SO_2$ -Signalintensitäten

Die Erhöhung der Signalintensität durch Kohlendioxid auf die Schwefeldioxidbestimmung mit Krypton als Reaktandgas macht sich bei trockenem Prüfgas stark bemerkbar. Im Automobilabgas tritt diese Situation in der Kaltstartphase auf, wenn das Wasser in der kalten Abgasanlage kondensiert. Oberhalb einer Wasserkonzentration von 10 Vol.-% wird diese Signalerhöhung durch den signalerniedrigenden Wassereinfluss überkompensiert.

In Tabelle 16 ist der Einfluss von Wasser und Kohlendioxid auf die Signalintensität einiger Komponenten zusammengestellt. Bei der Verwendung von Ethen als Reaktandgas tritt bei der Bestimmung von Ammoniak, Kohlendioxid und Ethanol ein Wassereinfluss auf, der korrigiert werden

muss. Bei der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen wurde kein Wassereinfluss beobachtet.

Tabelle 16: Einfluss von Wasser und Kohlendioxid auf die Signalintensität

Komponente	Reaktandgas	Messmasse	Ion	H <sub>2</sub> O-Einfluss	CO <sub>2</sub> -Einfluss
CH <sub>4</sub>	Xe	16	[M] <sup>+</sup>	-	-
	Kr	16	[M] <sup>+</sup>	-	+
NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	17	[M] <sup>+</sup>	+	0
	Xe	17	[M] <sup>+</sup>	+	0
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	20	[M] <sup>+</sup> -Isotop	/	0
	Xe	20	[M] <sup>+</sup> -Isotop	/	0
NO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30	[M] <sup>+</sup>	0	0
CH <sub>3</sub> OH	Xe	31	[M-H] <sup>+</sup>	0	0
O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	32	[M] <sup>+</sup>	0	0
	Xe	33	[M] <sup>+</sup> -Isotop	0	0
	Xe	34	[M] <sup>+</sup> -Isotop	0	0
H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	34	[M] <sup>+</sup>	-	0
	Xe	34	[M] <sup>+</sup>	-	0
CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	45	[M+H] <sup>+</sup>	-	/
NO <sub>2</sub>	Xe	46	[M] <sup>+</sup>	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	47	[M+H] <sup>+</sup>	+	0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	54	[M] <sup>+</sup>	0	0
	Xe	39	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	0	0
COS	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	60	[M] <sup>+</sup>	0	0
	Xe	60	[M] <sup>+</sup>	-	0
SO <sub>2</sub>	Xe	64	[M] <sup>+</sup>	-	0
	Kr	64	[M] <sup>+</sup>	-	+
n-, i-Pentan	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	72	[M] <sup>+</sup>	0	0
MTBE	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	73	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	0	0
	Xe	73	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	0	0
Benzen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	78	[M] <sup>+</sup>	0	0
	Xe	78	[M] <sup>+</sup>	0	0
Toluen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	92	[M] <sup>+</sup>	0	0
i-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	99	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	0	0
Ethylbenzen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	106	[M] <sup>+</sup>	0	0
Xylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	106	[M] <sup>+</sup>	0	0
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	114	[M] <sup>+</sup>	0	0
Trimethylbenzen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	120	[M] <sup>+</sup>	0	0

- 0 kein Einfluss
- Verringerung der Signalintensität
- + Erhöhung der Signalintensität

### 6.3 Messungen auf dem Rollenprüfstand

Im Anschluss an die systematischen Untersuchungen von Massen- und Ionisierungsinterferenzen wurden Messungen im unverdünnten Abgas durchgeführt.

Als Vergleichsverfahren wird ein FTIR-Spektrometer eingesetzt, dessen Ergebnisse in Hinblick auf die Messung limitierter Komponenten mit konventionellen Messmethoden abgesichert werden.

Ein hohes Maß an Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden ist ein Hinweis dafür, dass die wichtigsten Querempfindlichkeiten bei der massenspektrometrischen Bestimmung identifiziert und korrigiert wurden.

Für einige Komponenten, die mit dem Massenspektrometer erfasst werden können, steht kein dynamisches Vergleichsmessverfahren zur Verfügung. Bei diesen Messungen wird auf Untersuchungen aus der Literatur zurückgegriffen, um auf diesem Weg die Plausibilität der Messwerte zu überprüfen.

Als beheizte Probenahmeleitung wurde sowohl eine Teflonleitung (i.D. 6 mm) als auch eine Edelstahlleitung mit „fused silica“-Beschichtung (i.D. 1,6 mm) eingesetzt.

Trotz des unterschiedlichen inneren Durchmessers und der damit verbundenen unterschiedlichen Gaslaufzeiten, wurde kein Einfluss auf die Dynamik der Messungen festgestellt .

### 6.3.1 Bestimmung von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid

Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid gehören zu den gesetzlich limitierten Komponenten. Während es für CO einen Einzelgrenzwert gibt, sind die Emissionen von NO im Rahmen des  $\text{NO}_x$ -Summenwertes gesetzlich beschränkt.

Die dynamische Erfassung beider Komponenten mittels FTIR ist mit Nachweisgrenzen im ppm-Bereich möglich. Die Absicherung der FTIR-Ergebnisse erfolgt über die konventionelle Messtechnik NDIR bzw. CLD.

Die CO-Messung mit dem Massenspektrometer erfolgt unter Verwendung von Krypton als Reaktandgas auf der Molekülmasse des Kohlenmonoxids (28 amu). CO weist dieselbe Molekülmasse wie das Reaktandgas Ethen auf. Ethen erzeugt ein Hintergrundsignal, dessen Intensität eine Wasserabhängigkeit aufweist. Bei hohen CO-Gehalten ist diese Störung vernachlässigbar. Für eine empfindliche CO-Bestimmung im ppm-Bereich ist die Verwendung eines Reaktandgasgemisches ohne Ethen vorzuziehen.

Der Verlauf der CO-Emissionen im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator ist in Abbildung 32 dargestellt. Es besteht eine gute Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe zwischen der FTIR- und der MS-Messung.

Die CO-Messung des Massenspektrometers weist trotz gleicher Zeitauflösung beider Messmethoden eine höhere Dynamik auf.

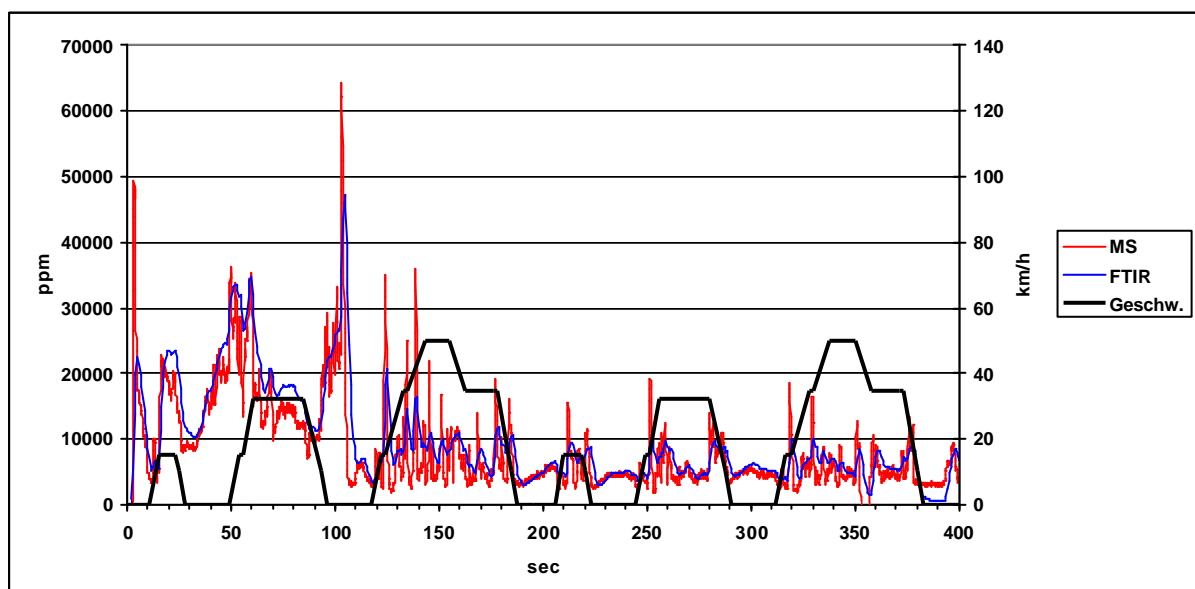


Abbildung 32: CO-Messung im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator

Aus Abbildung 33 geht hervor, dass auch bei der Messung von NO die Konzentrationsverläufe, die mit beiden Messmethoden erzielt werden, sehr gut übereinstimmen. Deutlich zu erkennen sind

die hohen NO-Konzentrationen, die in den Beschleunigungsphasen im Abgas vor Katalysator auftreten.

Im Gegensatz zur CO-Bestimmung übt Wasser auf die NO-Messung keinen Einfluss aus. Lediglich beim Auftreten höherer NO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Abgas findet eine Überlagerung des NO-Signals durch NO<sub>2</sub>-Fragmente statt. 10 ppm NO<sub>2</sub> führen zu einem NO-Mehrfbefund von ca. 4 ppm.

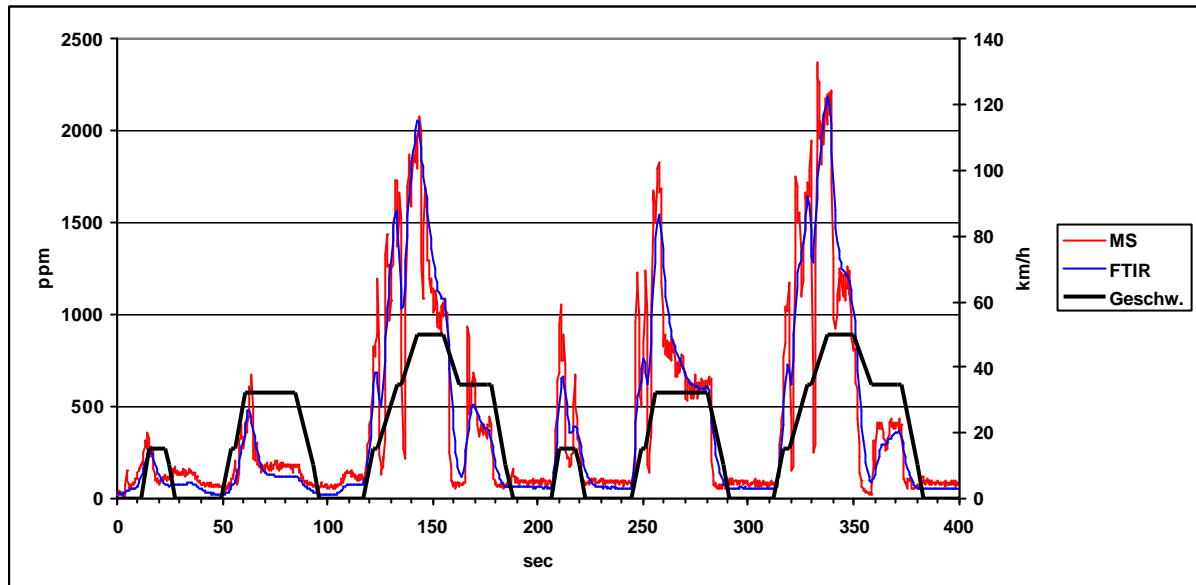


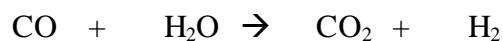
Abbildung 33: NO-Messung im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator

Ein Einfluss durch Kohlenwasserstofffragmente ist in dieser Messung nicht zu erkennen. Der Signalverlauf der MS-Messung weist eine deutlich höhere Dynamik auf. Das führt verglichen mit dem vom FTIR bestimmten Konzentrationsverlauf zu höheren Konzentrationsspitzen und einem schnelleren Signalabfall.

### 6.3.2 Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnis

Zur Untersuchung von Stoffumsetzungen an Katalysatoren müssen die Konzentrationen der beteiligten Komponenten bekannt sein. An einigen Reaktionen am 3-Wege-Katalysator ist Wasserstoff beteiligt. Die Bestimmung dieser Komponente im motorischen Abgas ist jedoch schwierig (KIRCHNER 1997).

Die H<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas von Ottomotoren vor dem Katalysator hängt mit der CO-Konzentration über die Wassergas-Shiftreaktion zusammen:



Die CO-Konvertierung stellt eine exotherme Reaktion dar. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit abnehmender Temperatur nach rechts. Eine quantitative Ausbeute wäre bei Raumtemperatur zu erwarten (HOLLEMAN & WIBERG 1985, 256).

Nach KIRCHNER (1997) kann die Wasserstoffkonzentration im Abgas eines Ottomotors, unter der Voraussetzung, dass Gleichgewicht für die Wassergas-Shiftreaktion vorliegt, über die Kohlenmonoxidkonzentration abgeschätzt werden. Danach beträgt die H<sub>2</sub>-Konzentration vor Katalysator etwa 1/3 der Konzentration an Kohlenmonoxid.

Die in Abbildung 34 dargestellte Messung des Konzentrationsverlaufes von Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Abgas eines Ottomotors vor dem Katalysator bestätigt diese Annahme. Die Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid verlaufen parallel. Die Konzentration an Kohlenmonoxid beträgt etwa das Dreifache der Wasserstoffkonzentration.

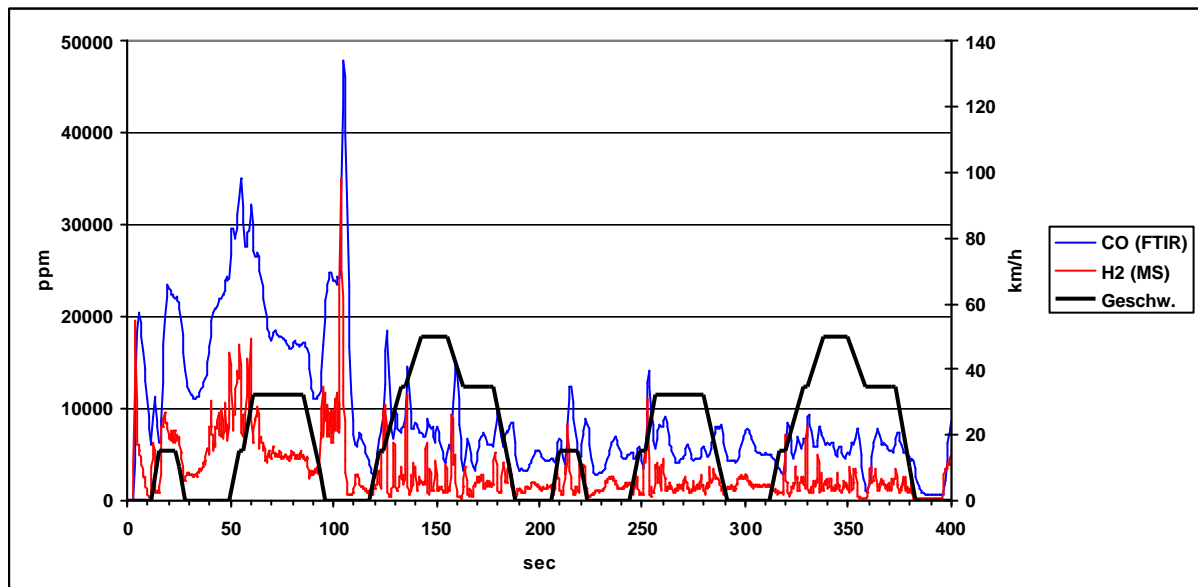


Abbildung 34: H<sub>2</sub> und CO im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator

In der Kaltstartphase treten nach dem Katalysator Wasserstoff und Kohlenmonoxid in den gleichen Konzentrationen auf wie vor dem Katalysator. Am betriebswarmen Katalysator wird Kohlenmonoxid effektiver als Wasserstoff umgesetzt. Das führt dazu, dass nach der Kaltstartphase die Konzentration an Wasserstoff im Abgas nach Katalysator höher ist als die an Kohlenmonoxid (Abbildung 35).

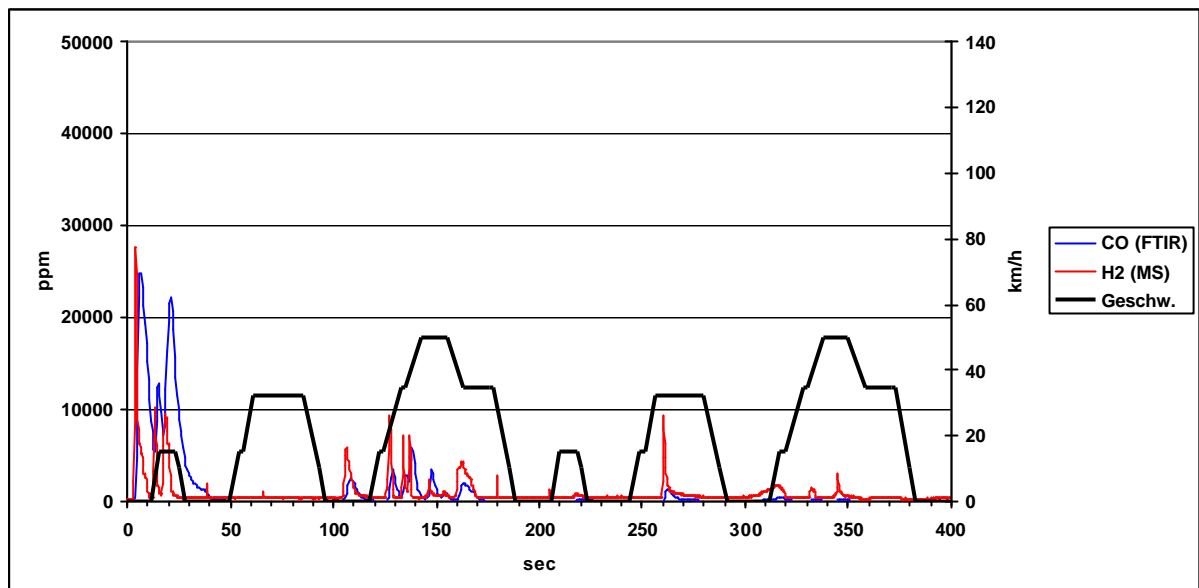


Abbildung 35: H<sub>2</sub> und CO im Abgas eines Ottomotors nach Katalysator

Zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration wurde für diese Versuche die Elektronenstoß-Quelle (70 eV) des Massenspektrometers eingesetzt.

Dieses Vorgehen verhindert eine gleichzeitige Erfassung von Kohlenmonoxid, weil die Masse 28 vom Stickstoffsignal dominiert wird. Aus diesem Grund wurde Kohlenmonoxid mittels FTIR bestimmt.

### 6.3.3 Schwefelmessungen im Abgas nach NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator

Der Einsatz des CI-Massenspektrometers erlaubt eine dynamische Messung der Schwefelkomponenten H<sub>2</sub>S, COS und SO<sub>2</sub>.

Ein Fahrzeug mit verschwefeltem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator wurde auf dem Rollenprüfstand bei einer Katalysatortemperatur von ca. 620°C einem Mager-Fett-Zyklus unterzogen. Die Länge den Fettphasen betrug 15 Sekunden, die der Magerphasen 30 Sekunden.

Auf den Abbildungen 35 und 36 sind die Ergebnisse der Entschwefelungsversuche dargestellt. Das Kraftstoff-Luft-Verhältnis betrug in den Magerphasen 1,05. In den Regenerationsphasen wurde ein  $\lambda$ -Wert von 0,995 bzw. 0,95 eingestellt. Bei nur leicht fettem Gemisch ( $\lambda = 0,995$ ) liegt die COS-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Die H<sub>2</sub>S-Konzentration erreicht in dieser Phase maximal 3 ppm. Unter diesen Bedingungen wird der an der Katalysatoroberfläche angelagerte Schwefel vorwiegend als Schwefeldioxid freigesetzt.

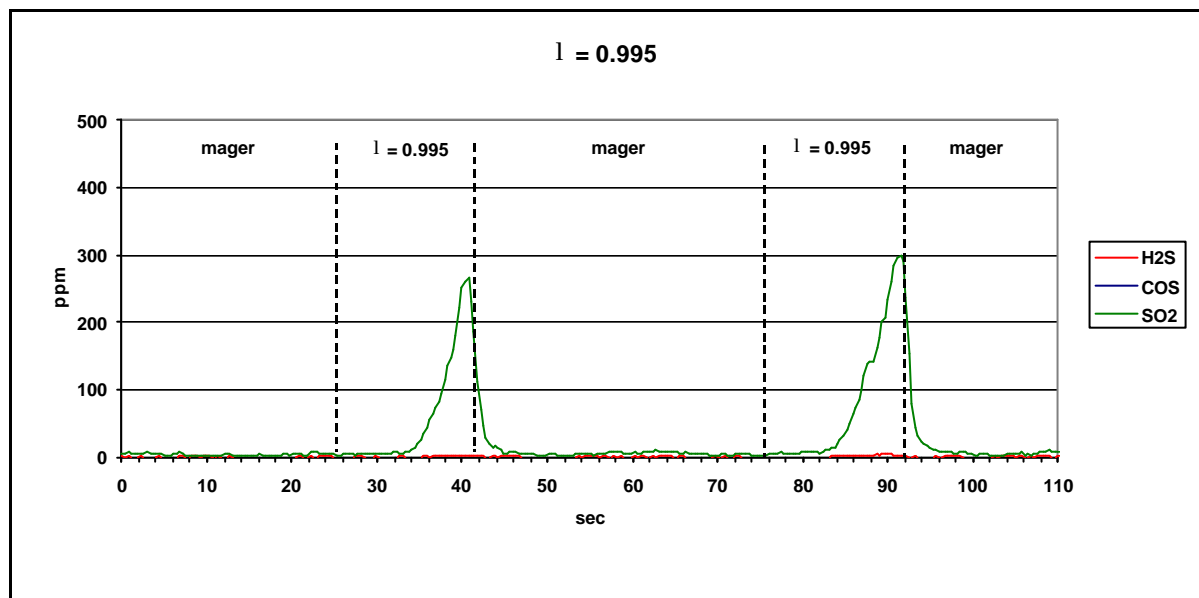


Abbildung 36: Schwefelverbindungen im Abgas nach NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator ( $\lambda = 0,995$ )

Bei einer stärkeren Anfechtung des Gemisches ( $\lambda = 0,95$ ) steigt in den Fettphase zunächst die Schwefeldioxidkonzentration an (Abbildung 37). Mit einem Zeitversatz von 5 sec beginnt dann die Freisetzung von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxidsulfid. Die Konzentrationen dieser beiden Komponenten erreichen maximal 300 bzw. 50 ppm. Auch bei starker Verdünnung des Abgases ist hierbei mit einer Geruchsbelästigung durch Schwefelwasserstoff zu rechnen.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangten auch QUISSEK et al. (1998), die Synthesegasexperimente mit NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren durchführten. Bei der Regeneration des Katalysators traten bei  $\lambda = 0,95$  Schwefelwasserstoffkonzentrationen von über 400 ppm auf, während bei  $\lambda = 0,98$  keine H<sub>2</sub>S-Freisetzung beobachtet wurde. Die ausgetragenen Schwefelmengen pro Zeiteinheit bei



Werten knapp unter  $\lambda = 1$  waren zwar geringer als die bei stärkerer Gemischanfettung. Jedoch fand der Schwefelaustrag überwiegend in Form von Schwefeldioxid statt.

Auch ERKFELDT et al. (1999) zogen aus ihren Synthesegasexperimenten den Schluss, dass eine Regeneration des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators bei hohen Temperaturen und fettem Gemisch zwar möglich ist, eine effiziente Entschwefelung jedoch immer mit der Emission bedeutender Mengen an Schwefelwasserstoff verbunden sei.

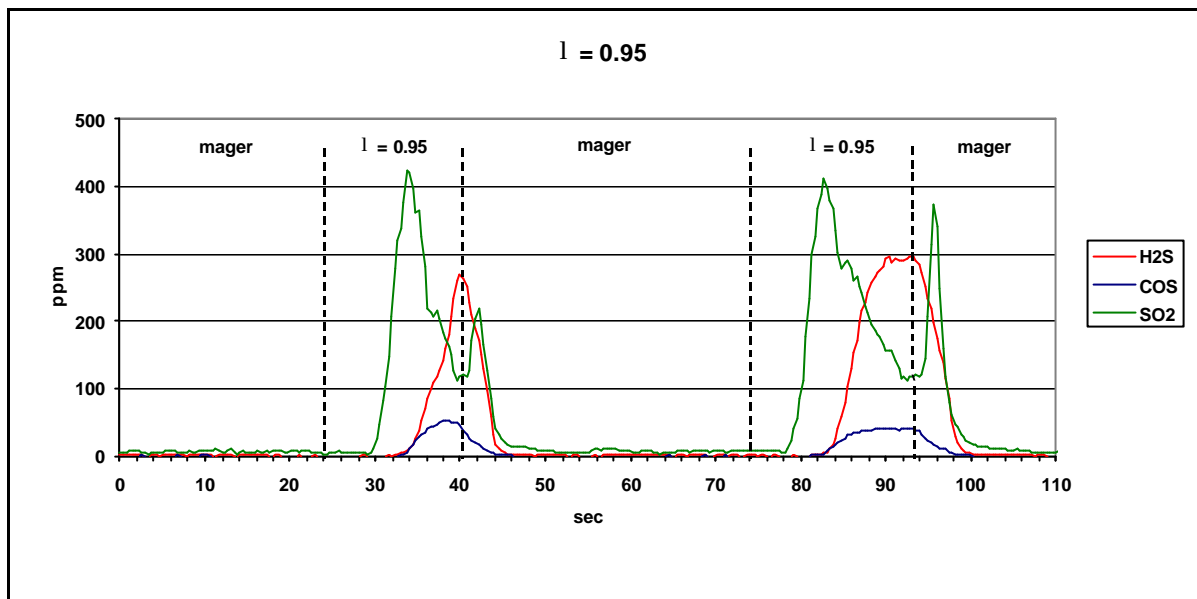


Abbildung 37: Schwefelverbindungen im Abgas nach  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator ( $\lambda = 0,95$ )

In der Literatur wird auch über die Entschwefelung von 3-Wege-Katalysatoren beim Übergang von magerem zu fettem Gemisch berichtet. Dabei traten die Konzentrationsspitzen von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  und  $\text{SO}_2$  im Abgas deutlich zeitlich versetzt auf (SCHUBERT et al. 1996). Demgegenüber konnte in den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen zur Entschwefelung von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren (Abbildung 37) kein ausgeprägter zeitlicher Versatz zwischen den Konzentrationsverläufen von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COS}$  beobachtet werden.

### 6.3.4 Messung von Alkenen und Alkanen

Bezüglich der Bildung bodennahen Ozons unterscheiden sich Alkene und Alkane deutlich. Alkene zeichnen sich durch eine mehrfach höhere Reaktivität als die gesättigten Kohlenwasserstoffe aus, die die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül aufweisen. Deshalb erscheint eine getrennte Bestimmung dieser Komponentengruppen sinnvoll.

Die Auswertung der Massenspektren ergab, dass bei Einsatz von Xenon als Reaktandgas das stärkste Signal von Alkenen mit mehr als drei Kohlenstoffatomen im Molekül bei 55 amu liegt. Dieses Signal kann somit in erster Näherung als Summenwert für Alkene betrachtet werden.

Alkane mit mehr als drei Kohlenstoffatomen zeigen ein starkes Signal bei 57 amu. Auf Masse 55 treten Signale mit geringer Intensität auf, die die Alkenbestimmung lediglich geringfügig beeinflussen.

Untersucht wurde das Abgas von Otto- und Dieselmotoren auf ihren Alkan- und Alkengehalt. In Abbildung 38 ist der Konzentrationsverlauf von Alkanen und Alkenen im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator dargestellt. Die Kalibrierung für den Alkansummenwert wurde mit n-Pentan durchgeführt. Die Alkenkonzentration bezieht sich auf 1-Penten. Deutlich zu erkennen ist die durchweg höhere Konzentration der Alkane.

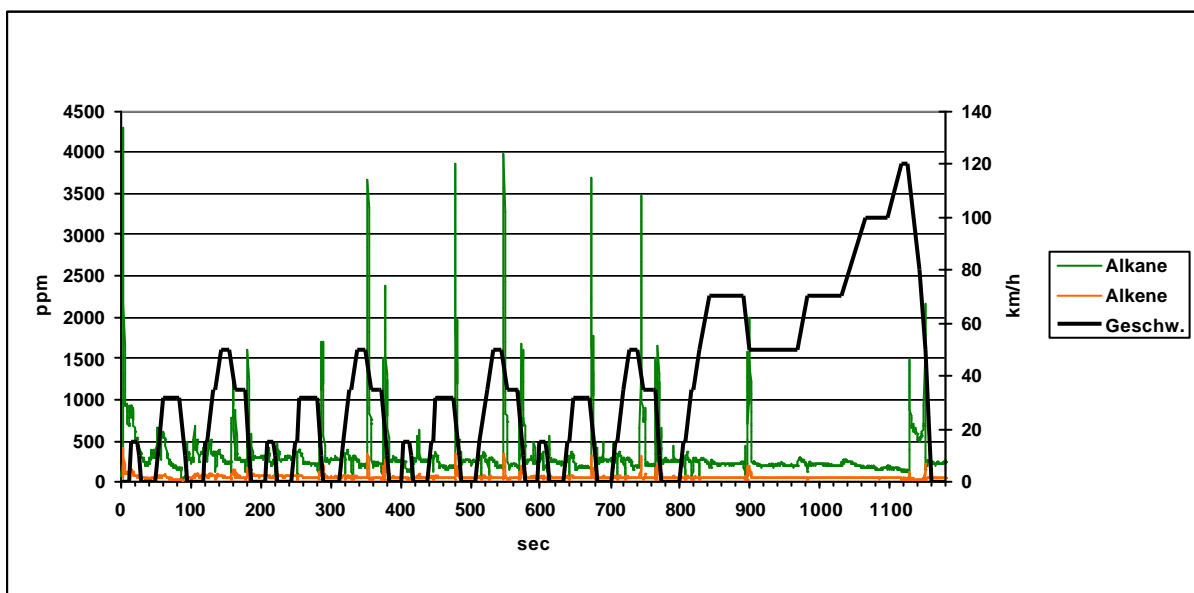


Abbildung 38: Alkane und Alkene im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator

Dieselabgas weist im Gegensatz zum Abgas von Ottomotoren höhermolekulare Kohlenwasserstoffe auf. Die Kalibrierung des Alkansummenwertes für Dieselmotoren wurde mit n-Octan durchgeführt. Der Summenwert für die Alkene wurde mit 1-Octen kalibriert. Verglichen mit dem Abgas von Ottomotoren weist Dieselmotorenabgas einen geringeren Gehalt an Kohlenwasserstoffen auf. Zudem ist der relative Alkenanteil höher als im Ottomotorenabgas (MOUSSIOPOULOS

et al. 1989, 36). Diese Verhältnisse werden durch die Messung, die in Abbildung 39 dargestellt ist, bestätigt. Das Konzentrationsniveau der Kohlenwasserstoffe im Dieselmotorenabgas vor Katalysator beträgt nur etwa 10 % von dem des Ottomotorenabgases. Zudem werden Alkene und Alkane in vergleichbaren Konzentrationen emittiert, während im Abgas von Ottomotoren die Alkane dominieren.

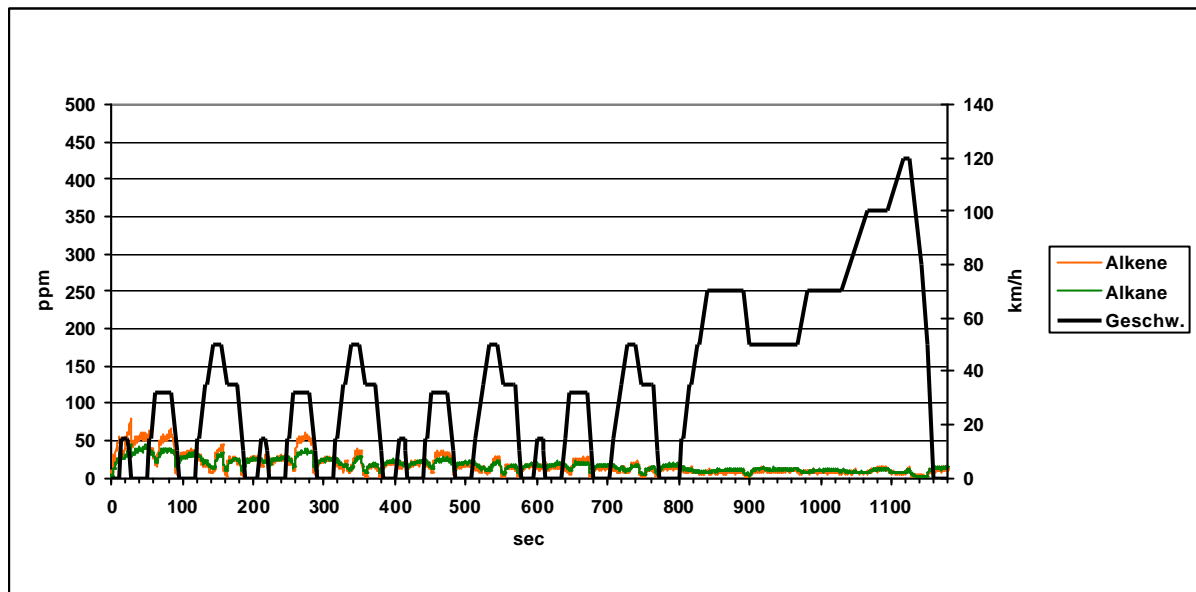


Abbildung 39: Alkane und Alkene im Abgas eines Dieselmotors vor Katalysator

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit dem CI-Massenspektrometer, bei Einsatz von Xenon als Reaktandgas, in erster Näherung eine Bestimmung der Summenwerte von Alkenen und Alkanen mit mehr als drei C-Atomen im Molekül möglich ist.

### 6.3.5 Empfindliche Bestimmung von 1,3-Butadien

1,3-Butadien weist ein krebserregendes Potential und eine hohe Reaktivität in Hinblick auf die Bildung bodennahen Ozons auf. Aufgrund dessen ist eine selektive und empfindliche Erfassung dieser Komponente im Automobilabgas notwendig.

Die Messung mit dem Massenspektrometer erfolgte auf der Molekülmasse des Butadiens (54 amu). Als Reaktandgas wurde Ethen verwendet. Die Untersuchungen zur Querempfindlichkeit ergaben, dass Massenüberlagerungen durch andere Abgaskomponenten vernachlässigbar sind. Zudem üben die Hauptverbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid keinen Einfluss auf die Signalintensität von Butadien aus.

In Abbildung 40 ist der Verlauf der Butadien-Konzentration im Abgas eines Ottomotors nach Katalysator dargestellt.

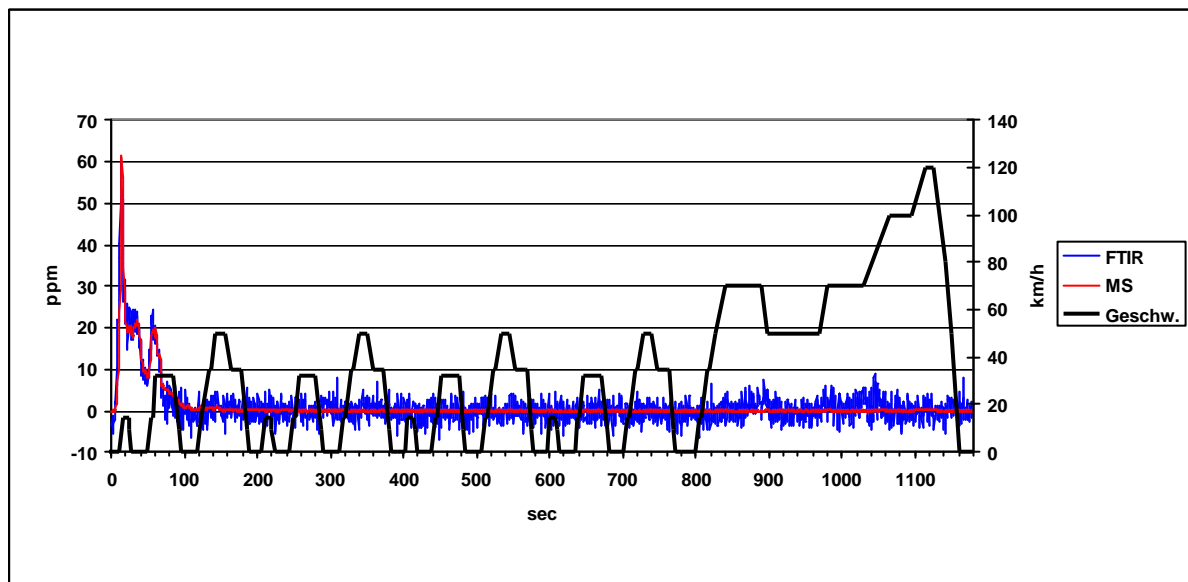


Abbildung 40: 1,3-Butadien im Abgas eines Ottomotors nach Katalysator

In der Startphase des Motors werden bis zu 61 ppm Butadien emittiert. In diesen ersten hundert Sekunden des Tests weisen die Konzentrationsverläufe der MS- und FTIR-Messungen ein hohes Maß an Übereinstimmung auf.

Nachdem der Katalysator seine Betriebstemperatur erreicht hat, fällt die Butadien-Konzentration im Abgas stark ab. Das Signal der FTIR-Messung bewegt sich dann in einem Bereich von  $-5$  ppm bis  $+5$  ppm. Die vom Massenspektrometer erfasste Konzentration liegt bis zum Testende unterhalb von  $0,5$  ppm.

Aus Abbildung 41 geht die hohe Empfindlichkeit bei der Butadien-Bestimmung im Abgas mittels MS hervor. Zwischen Sekunde 150 und 1100 bewegt sich das Konzentrationsniveau in einem Bereich von  $\pm 0,1$  ppm um den Nullpunkt. Nach ca. 1120 sec ist eine Butadien-Konzentration von

0,4 ppm erkennbar. In dieser Testphase wird kurzzeitig auf eine Geschwindigkeit von 120 km/h beschleunigt.

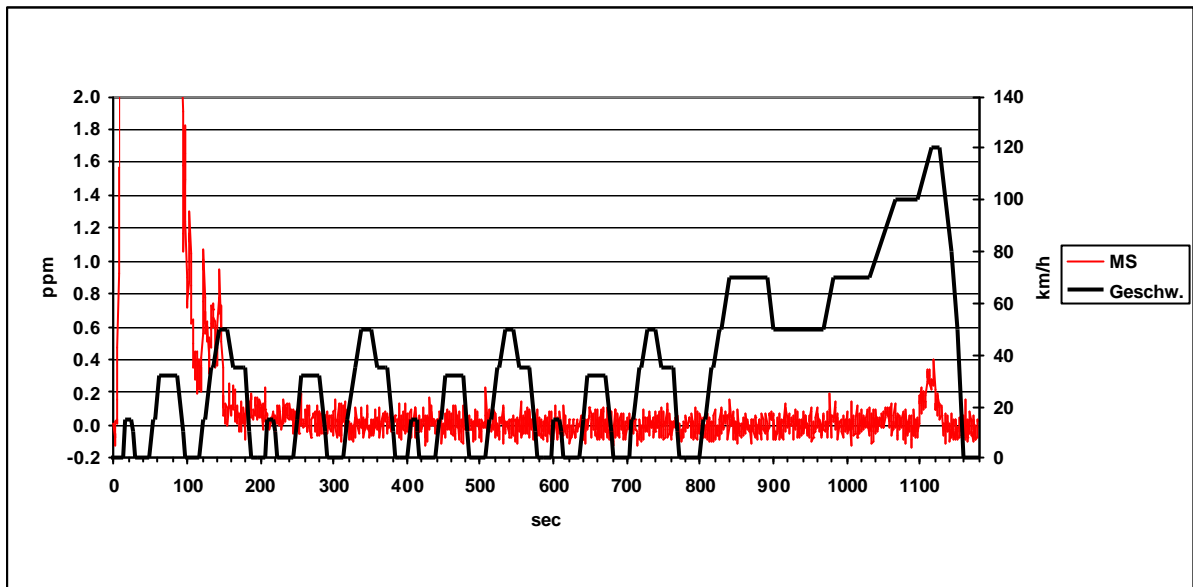


Abbildung 41: Butadienbestimmung mittels CI-MS im Abgas eines Ottomotors nach Katalysator

Bei höheren Butadien-Konzentrationen weisen die Ergebnisse der massenspektrometrischen und IR-spektrometrischen Bestimmung eine sehr gute Übereinstimmung auf. Für eine empfindliche Messung von Butadien im sub-ppm-Bereich ist der Einsatz des Massenspektrometers notwendig.

### 6.3.6 Differenzierte Messung von Aromaten

Von den im motorischen Abgas auftretenden monoaromatischen Verbindungen weist Benzen eine krebserzeugende Wirkung auf. In Hinblick auf die Bildung bodennahen Ozons sind aus dieser Stoffgruppe die alkylierten Verbindungen wie Toluol und Xylen von besonderer Bedeutung. Aufgrund dessen ist eine differenzierte Bestimmung monoaromatischer Verbindungen notwendig.

Wie die Untersuchungen zur Massenüberlagerung ergeben haben, ist mit dem Massenspektrometer eine differenzierte Bestimmung von Benzen und Toluol im Abgas möglich.

In Abbildung 42 ist die hohe Empfindlichkeit der Benzenbestimmung mittels CI-MS bei Verwendung von Ethen als Reaktandgas dargestellt. Nachdem der Katalysator seine Betriebstemperatur erreicht hat, treten Benzenkonzentrationen über 0,1 ppm nur noch in den Beschleunigungsphasen auf.

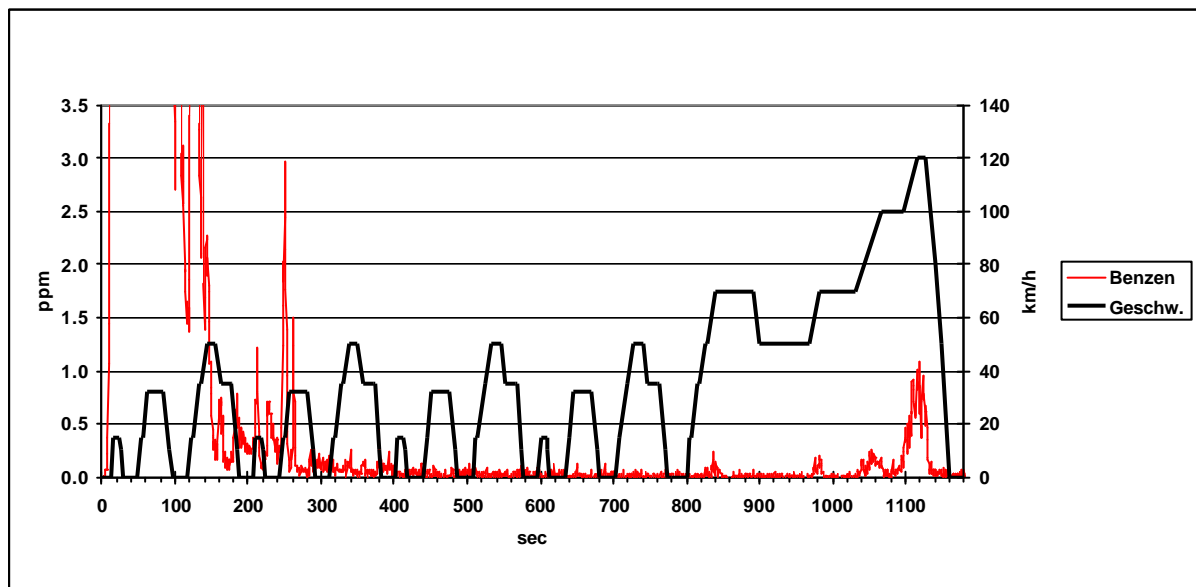


Abbildung 42: Benzenbestimmung mittels CI-MS im Abgas eines Ottomotors nach Katalysator

Neben den Einzelkomponenten Benzen und Toluol lässt sich ein Summenwert für die  $C_8H_{10}$ -Verbindungen Ethylbenzen und Xylen sowie Summenwerte für die alkylierten monoaromatischen Verbindungen mit den Summenformeln  $C_9H_{12}$  und  $C_{10}H_{14}$  bestimmen. Werden diese Werte wiederum zu einem Summenwert für monoaromatische Verbindungen zusammengefasst, steht dieser, wie aus Abbildung 43 hervorgeht, in guter Übereinstimmung mit dem Aromatensummenwert, der mit dem FTIR erfasst wird.

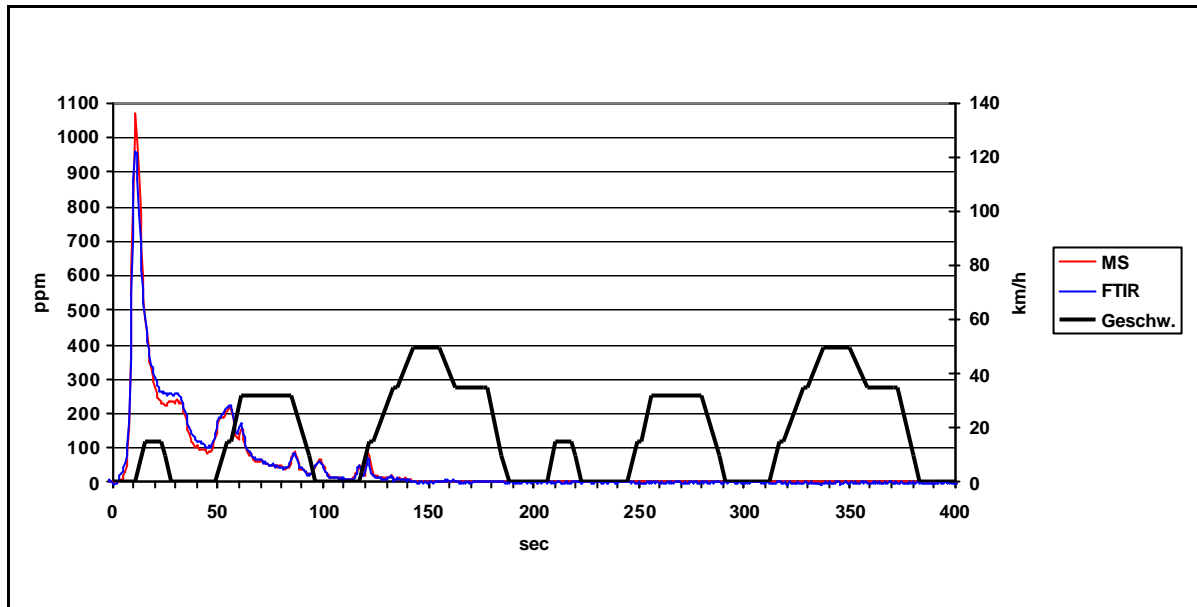


Abbildung 43: Bestimmung des Summenwertes für monoaromatische Komponenten im Abgas eines Ottomotors nach Katalysator

Die Möglichkeit zur differenzierten Bestimmung von Monoaromaten kann auch für Untersuchungen zur Umsetzung dieser Verbindungen am Katalysator genutzt werden.

Wie aus Abbildung 44 hervorgeht, kehrt sich das Verhältnis der Konzentrationen von Benzen zu Toluol im Abgas beim Durchgang durch den Katalysator um.

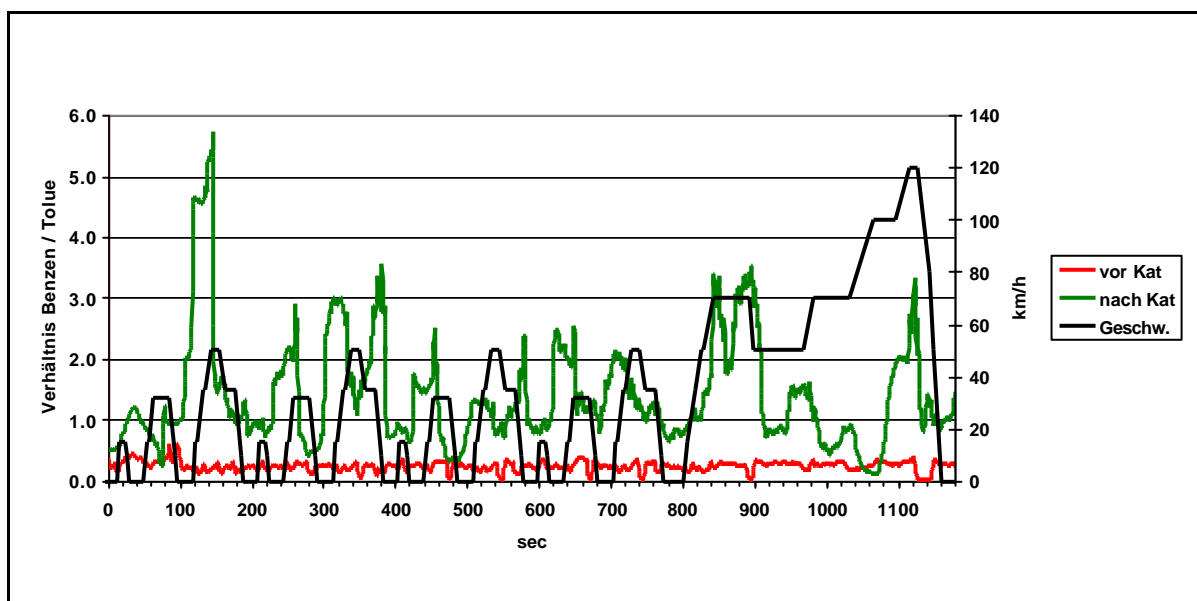


Abbildung 44: Benzen-Toluen-Verhältnis im Abgas eines Ottomotors vor und nach Katalysator

Vor dem Katalysator ist die Toluolkonzentration durchgehend höher als die Benzenkonzentration. Dieses Verhältnis herrscht nach dem Katalysator nur in der Kaltstartphase, also den ersten 50

Sekunden des Tests. Danach liegt die Benzenkonzentration bis zum Testende über der des Toluens. Die Konzentrationen beider Komponenten werden jedoch durch den Katalysator deutlich gesenkt. Nach Erreichen der Betriebstemperatur des Katalysators beträgt die mittlere Konzentration von Benzen 0,06 ppm und die des Toluens ca. 0,05 ppm. Vor dem Katalysator werden im Mittel 14 bzw. 60 ppm gemessen.

Wie in Abbildung 45 dargestellt, ändert sich auch das Verhältnis von Benzen zur Summe der  $C_8H_{10}$ -Aromaten, die mit Xylen kalibriert wurden, beim Durchgang des Abgases durch den Katalysator. Verglichen mit dem Benzen-Toluen-Verhältnis ist diese Änderung jedoch nicht so ausgeprägt.

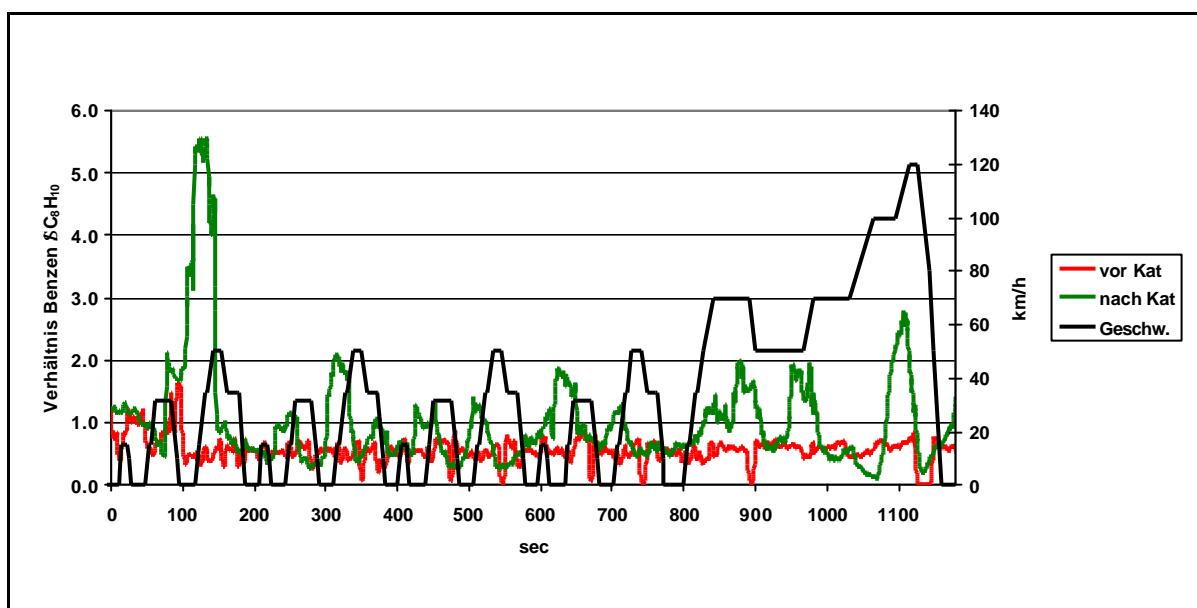


Abbildung 45: Benzen- $\Sigma C_8H_{10}$ -Verhältnis im Abgas eines Ottomotors vor und nach Katalysator

Die mittlere Konzentration der  $C_8H_{10}$ -Aromaten über den Testzyklus wird durch Oxidation an der Katalysatoroberfläche von 30 ppm auf 0,06 ppm gesenkt.

In der Untersuchung von HEEB et al. (1999) wurde ebenfalls eine Umkehrung der Konzentrationsverhältnisse von Benzen zu Toluol und Benzen zu Xylen am 3-Wege-Katalysator beobachtet. Die Autoren vermuteten, dass die relative Anreicherung von Benzen im Abgas beim Durchgang durch den Katalysator ihre Ursache in der bevorzugten Umsetzung alkylierter Aromaten an der Katalysatoroberfläche hat. Sie schlossen jedoch nicht aus, dass auch eine katalytisch bevorzugte Bildung von Benzen für diesen Effekt verantwortlich ist.

In Abbildung 46 ist das Konzentrationsverhältnis von Benzen zu der Summe der  $C_9H_{12}$ -Aromaten, mit 1,2,4-Trimethylbenzen als Kalibrierkomponente, dargestellt. Bei dieser Messung tritt eine Umkehrung der Konzentrationsverhältnisse in die andere Richtung auf. Vor Katalysator treten Benzen und die  $C_9H_{12}$ -Aromaten etwa in gleichen Konzentrationen auf. Nach dem Katalysator tritt



Benzen in niedrigeren Konzentrationen als die  $C_9H_{12}$ -Aromaten auf. Die verglichen mit Benzen bevorzugte Umsetzung alkylierter Komponenten durch den Katalysator wurde in diesen Versuchen nicht bei  $C_9H_{12}$ -Aromaten beobachtet.

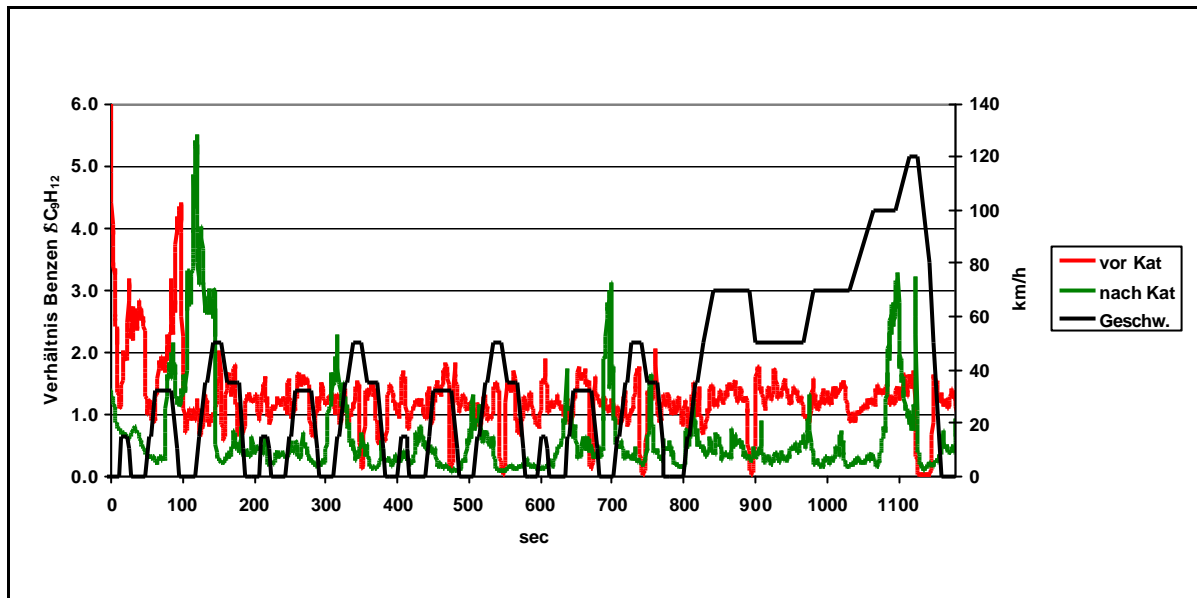


Abbildung 46: Benzen- $\Sigma C_9H_{12}$ -Verhältnis im Abgas eines Ottomotors vor und nach Katalysator

### 6.3.7 Bestimmung eines Summenwertes für Kohlenwasserstoffe

Zur Bestimmung des Summenwertes für Kohlenwasserstoffe im Abgas wird i.d.R. ein FID eingesetzt. Dieses Messprinzip berücksichtigt nicht die unterschiedlichen Responsefaktoren der Kohlenwasserstoffkomponenten, sondern bezieht das Ergebnis auf die Kalibrierkomponente Propan.

Die exakte Bestimmung eines Summenparameters für Kohlenwasserstoffe mittels MS würde die differenzierte Messung aller im Abgas auftretenden Kohlenwasserstoffe erfordern. Aufgrund von Massenüberlagerungen ist dieses Ziel jedoch nicht zu erreichen. Um in erster Näherung einen Summenwert für Kohlenwasserstoffe bilden zu können, müssen die Hauptkomponenten dieser Fraktion erfasst werden.

Aus folgenden Komponenten wird ein Summenwert für Kohlenwasserstoffe gebildet: Methan,  $\Sigma$  Alkane,  $\Sigma$  Alkene, Butadien, Benzen, Toluol,  $\Sigma C_8H_{10}$ ,  $\Sigma C_9H_{12}$ ,  $\Sigma C_{10}H_{14}$ . Die Summenwerte für Alkane und Alkene beinhalten Verbindungen, die vier und mehr Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen.

Der Summenwert aus der MS-Messung wird mit den Ergebnissen der FTIR-Messung verglichen, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kohlenwasserstoffmessung mittels FID stehen. In Abbildung 47 ist die Messung des Kohlenwasserstoffsummenwertes im Abgas eines Ottomotors vor Katalysator dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Konzentrationsspitzen, die in den Phasen der Schubabschaltung auftreten.

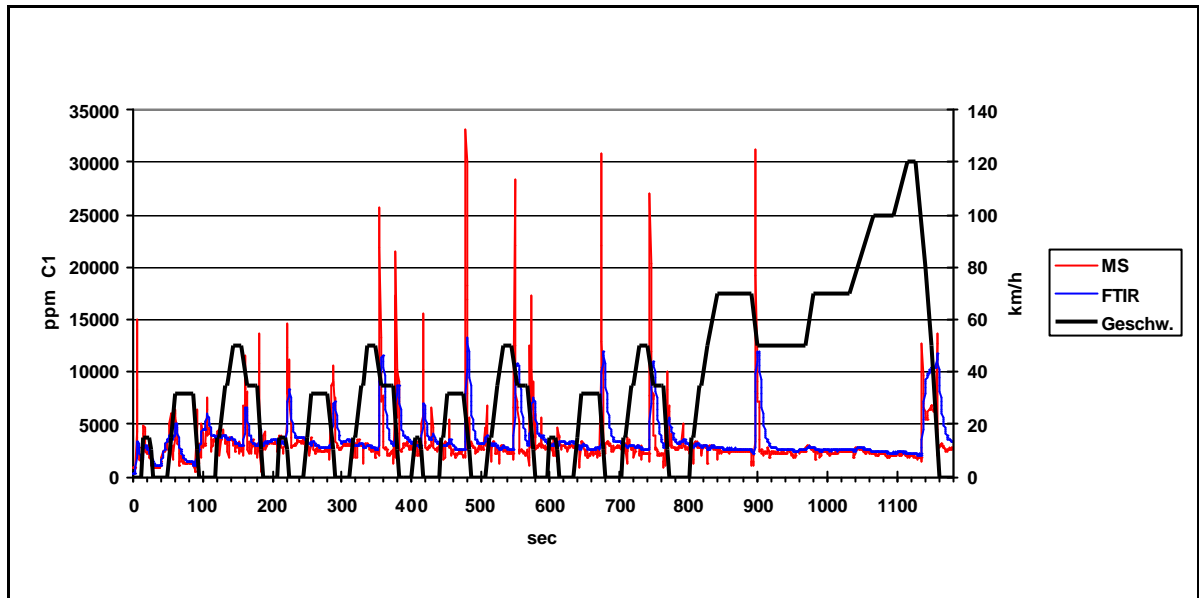


Abbildung 47: Summenwert für Kohlenwasserstoffe (C1) im ottomotorischen Abgas vor Katalysator

Aus dieser Messung geht hervor, dass sich mit dem Massenspektrometer aus der Messung von neun Einzel- bzw. Summenkomponenten in erster Näherung ein Gesamtwert für Kohlenwasserstoffe im ottomotorischen Abgas bestimmen lässt, der in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FTIR-Messung steht.

## 6.4 Mit MS und FTIR bestimmbare Abgaskomponenten

Tabelle 17 gibt die Komponenten wieder, die mittels Massenspektrometrie und FTIR-Spektrometrie dynamisch im Abgas bestimmt werden können. Die Elektronenstoß-Ionisierung wird bei 70 eV durchgeführt.

Tabelle 17: Komponentenliste von MS und FTIR für Abgasmessungen von Otto- und Dieselmotoren

Komponente	Formel	CI-MS	EI-MS	FTIR
Wasserstoff	H <sub>2</sub>		+	
Methan	CH <sub>4</sub>	+		+
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	+		+
Wasser	H <sub>2</sub> O	+	+	+
Ethin	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+		+
Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+		+
Kohlenmonoxid	CO	+		+
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			+
Formaldehyd	HCHO			+
Stickstoffmonoxid	NO	+		+
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	+		+
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	+	+	
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	+		
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			+
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> CHO			+
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	+	+	+
Distickstoffoxid	N <sub>2</sub> O			+
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+		+
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	+		+
1,3-Butadien	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+		+
Kohlenoxidsulfid	COS	+		+
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	+		+
S n-, i-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	+		+
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+		
MTBE	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	+		+
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	+		
i-Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	+		
n-Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	+		
S Alkane (>C3)	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	+		+
S Alkene (>C3)	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	+		
S BTXE-Aromaten	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )C <sub>n</sub> H <sub>2n (n=0.1.2)</sub>	+		+
S C2-Benzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	+		
S C3-Benzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	+		
S C4-Benzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	+		
S C5-Benzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	+		

## 7 Zusammenfassung

Der überwiegende Teil der limitierten Abgaskomponenten Kohlenmonoxid, Stickoxide und Kohlenwasserstoffe von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor wird in der Kaltstartphase und den instationären Betriebszuständen emittiert. Aufgrund der fortschreitenden Absenkung des Grenzwertniveaus für Kfz-Emissionen kommt deshalb der Optimierung dieser Fahrzustände immer größere Bedeutung zu.

Die zur Ermittlung der Emission limitierter Komponenten vorgeschriebenen integralen Messverfahren geben keinen Aufschluss über den Zeitpunkt der Entstehung erhöhter Schadstoffemissionen. Sie können bei niedrigen Grenzwerten daher nur einen begrenzten Beitrag zur Optimierung von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen leisten. Zukünftige Messsysteme müssen über eine Messfrequenz von 1 Hz und höher verfügen und zudem multikomponentenfähig sein.

Die FTIR-Spektrometrie wurde in den letzten Jahren zu einer Routinemessmethode an den Prüfständen entwickelt. Mit dieser Methode können ca. 20 Komponenten simultan mit einer Zeitauflösung im Bereich von 1 sec im Abgas bestimmt werden. Im Hinblick auf den empfindlichen Nachweis höherer Kohlenwasserstoffe sind dieser Methode jedoch Grenzen gesetzt. Zudem ist eine Bestimmung homoatomiger Moleküle wie Wasserstoff und Sauerstoff nicht möglich. Für die im Hinblick auf die Entwicklung von  $\text{NO}_x$ -Speicheratalysatoren wichtige Messung von Schwefelwasserstoff im Abgas kann die FTIR-Spektrometrie ebenfalls nicht eingesetzt werden. Daraus lässt sich der Bedarf nach einer multikomponentenfähigen Messmethode ableiten, die nicht auf der Absorption infraroter Strahlung basiert.

In jüngster Zeit findet Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung (CI-MS) als dynamisches online-Messverfahren Anwendung am Motor- und Rollenprüfstand. Diese Analysemethode ermöglicht die differenzierte Erfassung zahlreicher Komponenten im Rohabgas. Im Vergleich zur FTIR-Spektrometrie können auch höhere Kohlenwasserstoffe mit Nachweisgrenzen im sub-ppm-Bereich bestimmt werden. Für diese Komponenten, die sich durch ein niedriges Ionisierungspotential auszeichnen, werden in kommerziellen CI-Massen-spektrometern bislang Quecksilber oder Trifluoriodomethan als Reaktandgase eingesetzt. Quecksilber ermöglicht eine sehr empfindliche Messung im ppb-Bereich, ist bei Raumtemperatur jedoch nicht mit anderen Primärgasen mischbar. Zudem weist es eine hohe Toxizität auf.  $\text{CF}_3\text{I}$  führt zu unbefriedigenden Empfindlichkeiten und bei häufigem Einsatz zu einer Kontamination des Analysators.

Das in dieser Untersuchung eingesetzte Massenspektrometer ist werkseitig mit einem Reaktandgasgemisch aus Xenon und Krypton ausgestattet. Damit ist die fragmentierungsfreie Ionisierung einiger anorganischer Komponenten, die in der Regel höhere Ionisierungspotentiale als organische Komponenten aufweisen, möglich.

Vorrangige Ziele der vorliegenden Arbeit waren eine Ausweitung des Anwendungsbereichs des Systems auch auf Kohlenwasserstoffkomponenten und anorganische Verbindungen mit niedrigen

Ionisierungspotentialen und eine Abschätzung des Potentials dieser Messmethode bezüglich der dynamischen Erfassung limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas vorzunehmen.

Im ersten Schritt wurden Untersuchungen mit verschiedenen Reaktandgasen durchgeführt. Folgende Kriterien muss ein geeignetes Reaktandgas erfüllen: Um eine quantitative Trennung der Primärionensorten im magnetischen Sektorfeld zu erreichen, müssen sich die Molekülmassen der Reaktandgase im Gasgemisch deutlich voneinander unterscheiden. Das gesuchte Reaktandgas muss bei Raumtemperatur gasförmig vorliegen und mit Xenon und Krypton mischbar sein. Zudem sollten die Gasmoleküle nicht fragmentieren und ein Ionisierungspotential im Bereich von 10 eV aufweisen. Diese Voraussetzungen erfüllen u.a. einige leichte Kohlenwasserstoffe. Als anorganisches Reaktandgas kommt Stickstoffmonoxid in Betracht. Für die Versuche wurden Propan, Ethen und NO als Reaktandgase eingesetzt und die Empfindlichkeiten und das Fragmentierungsverhalten einiger Komponenten bei Ionisierung mit den jeweiligen Primärionen untersucht.

Ethen erwies sich als am besten geeignet für die Bestimmung zahlreicher Komponenten mit niedrigem Ionisierungspotential und/oder hoher Protonenaffinität. Zudem gelingt mit diesem Reaktandgas eine sehr empfindliche Bestimmung ( $< 1$  ppm) zahlreicher Kohlenwasserstoffe. Weiterhin weist es kein gesundheitsgefährdendes Potential auf.

Im zweiten Schritt fand eine Untersuchung der Querempfindlichkeiten statt. Erste Abgasmessungen, die parallel mit CI-MS und FTIR durchgeführt wurden, deuteten auf Querempfindlichkeiten einiger Komponenten bei der massenspektrometrischen Bestimmung hin. Es traten sowohl Mehr- als auch Minderbefunde im Vergleich mit dem über konventionelle Messmethoden abgesicherten FTIR-Verfahren auf. Daraufhin wurden systematische Untersuchungen zur Aufklärung von Massenüberlagerungen sowie von Einflüssen der Hauptverbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid auf die Signalintensität der Messkomponenten durchgeführt. Nach Korrektur dieser Querempfindlichkeiten zeigten die Parallelmessungen von Massenspektrometer und FTIR-Spektrometer eine hohe Übereinstimmung in den Konzentrationsverläufen.

Abschließend wurde eine Liste derjenigen Komponenten erarbeitet, die mittels Massenspektrometer bzw. FTIR-Spektrometer im otto- und dieselmotorischen Abgas dynamisch bestimmt werden können. Mit dem CI-Massenspektrometer gelingt im dynamischen Prüfstandsbetrieb keine Bestimmung von Distickstoffoxid, weil es die gleiche Molekülmasse wie das in hoher Konzentration im Abgas auftretende Kohlendioxid aufweist und dessen Signal aufgrund eines vergleichbaren Ionisierungsverhaltens vollständig überlagert wird. Mit FTIR-Spektrometrie ist eine dynamische Bestimmung von Distickstoffoxid hingegen möglich. Die Bestimmung von Formaldehyd mittels CI-MS wird durch Anwesenheit von NO im Abgas gestört. Auch für die Erfassung dieser Komponente ist ein FTIR-Spektrometer besser geeignet.

Aufgrund der unterschiedlichen Toxizitäten und Ozonbildungspotentiale zahlreicher Kohlenwasserstoffe ist die differenzierte Erfassung dieser Komponenten sinnvoll. Die Nachweisgrenzen für zahlreiche Kohlenwasserstoffe im Rohabgas liegen bei massenspektrometrischer Bestimmung in

der Regel im sub-ppm-Bereich.

CI-MS ermöglicht zudem eine dynamische Bestimmung von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff, die u.a. in Hinblick auf die Entwicklung von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren bedeutsam ist. Das eingesetzte Massenspektrometer beinhaltet zusätzlich eine Elektronenstoß-Quelle. Die Untersuchung von Rohabgas hat ergeben, dass in diesem Modus aufgrund von Massentüberlagerungen neben Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid keine weiteren Komponenten selektiv im Abgas bestimmt werden können.

Mit dem Massenspektrometer können bei Messzeiten von 20 ms pro Masse und fortlaufender Umschaltung zwischen drei Reaktandgasen 22 Komponenten in knapp 0,6 Sekunden bestimmt werden. Bei der Messung von einer Komponente wird eine Messfrequenz von ca. 50 Hz erreicht.

Der Einsatz der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung am Motoren- und Rollenprüfstand ermöglicht eine empfindliche, zeitlich hoch aufgelöste Bestimmung zahlreicher limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas. Die Kombination mit einem FTIR-Spektrometer stellt ein wertvolles Werkzeug bei der Entwicklung von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen dar. Die FTIR-Analytik weist Vorteile bezüglich der Stabilität der Kalibrierung auf, während die Stärken der Massenspektrometrie auf den Gebieten Empfindlichkeit und Dynamik liegen. Die Kombination beider Analysemethoden ermöglicht neben einer gegenseitigen Absicherung dynamischer Messergebnisse im realen Abgas zudem die Erfassung von über 30 Einzelkomponenten in dieser komplexen Matrix.

## 8 Literatur

- Adachi, M.; Inoue, K.; Yamagishi, Y.; Ishida, K. (1997): Discussion of Operating Parameters and Analysis Capability for a Fourier Transform Infrared Emission Analyzer. SAE Technical Paper 971018.
- Adams, N.G.; Smith, D.; Alge, E. (1980): Reactions of the  $^2P_{3/2}$  and  $^2P_{1/2}$  doublet ground states of  $Kr^+$  and  $Xe^+$  at 300 K. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **13**, 3235-3246.
- Akasaka, Y.; Sakurai, Y. (1998): Effects of Fuel Properties on Exhaust Emission from DI Diesel Engine. *JSME Int. J. B* **41**, 13-18.
- Akashi, K.; Inoue, K.; Adachi, M.; Ishida, K.; Villinger, J.; Federer, W.; Dornauer, A. (1998): Utilization of a Soft Ionization Mass Spectrometer for Ultra High Sensitivity and Fast Response Emission Measurements. SAE Technical Paper 980046.
- Akiyama, K.; Kawabata, S.; Sakamoto, K. (1994): Continuous measurement of automotive exhaust methanol by means of high resolution mass spectrometry. *Bunseki Kagaku* **43**, 67-69.
- Arai, M. (1993): Continuous Analysis of Vehicle Exhaust Gas by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Anal. Sci.* **9**, 77-82.
- Bach, C.; Heeb, N.; Mattrel, P.; Mohr, M. (1998): Wirkungsorientierte Bewertung von Automobilabgasen. *MTZ* **59**, S.716-722.
- Baltisberger, S; Ruhm, K. (1994): Fast NO Measuring Device for Internal Combustion Engines. SAE Technical Paper 940962.
- Baronick, J.; Heller, B.; Lach, G.; Luf, H. (1998): Modal Measurement of Raw Exhaust Volume and Mass Emissions by SESAM. SAE Technical Paper 980047.
- Baronick, J.; Heller, B.; Lach, G.; Ramacher, B. (2000): Impact of Sulfur in Gasoline on Nitrous Oxide and Other Exhaust Gas Components. SAE Technical Paper 2000-01-0857.
- Bartley, G.; Bykowski, B.; Welstand, S.; Lax, D. (1999): Effects of Catalyst Formulation on Vehicle Emissions with Respect to Gasoline Fuel Sulfur Level. SAE Technical Paper 1999-01-3675.
- Bassi, D.; Tosi, P.; Schlögl, R. (1998): Ion-molecule-reaction mass spectrometer for on-line gas analysis. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 114-122.
- Baumbach, G. (1993): Verkehrsbedingte Schadstoffbelastung in Städten und an Autobahnen. *Staub Reinhalt. Luft* **53**, 267-274.
- Bechara, J.; Karecki, D.R.; Mackay, G.I.; Schiff, H.I.; Nadler, S. (1994): Chemical Analysis of Gases with Tunable Diode Lasers. SAE Technical Paper 940824.

- BML (1999): Waldzustandsbericht 1999. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Berlin. Online in Internet: URL: [http://www.bml.de/wald\\_forst-waldzustandsbericht\\_1999/index.htm](http://www.bml.de/wald_forst-waldzustandsbericht_1999/index.htm) [Stand 13.11.2000].
- BMVMW (2000): Verkehrsbericht 2000. Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen. 77 Seiten, Berlin. Online im Internet: URL: [http://www.baunetz.de/bmvbw-verkehr/download/v\\_bericht\\_1.pdf](http://www.baunetz.de/bmvbw-verkehr/download/v_bericht_1.pdf) [Stand 22.11.2000].
- BMWi (2000): Zahlen und Fakten: Energiedaten 2000. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Bonn, 70 Seiten.
- BMU (1999): Treibhausgasinventare für die Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1990 bis 1998. Jahresbericht der Bundesregierung 1999 an das Sekretariat der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen, 10 Seiten. Online im Internet: URL: <http://www.bmu.de/download/dateien/treibhaus.exe> [Stand 25.08.2000].
- Buchholz, F.; Schmitzer, S.; Walz, C. (1999): Einsatz der CI-MS-Meßtechnik an einer Modellgasanlage. Technischer Bericht im BMBF-Forschungsvorhaben: Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch. Förderkennzeichen 19 K 9728 0, 19.01.1999, 11 Seiten.
- Budzikiewicz, Herbert (1992): Massenspektrometrie: Eine Einführung. 3. Aufl., Weinheim, 179 Seiten.
- CARB (1999): California non-methane organic gas test procedures. Low-Emission Vehicle Regulations and Test Procedures. California Environmental Protection Agency, Air Resources Board. Online im Internet: URL: <http://www.arb.ca.gov/msprog/levprog/cleandoc/nmogtps.pdf> [Stand 19.06.2000].
- Dearth, M.A.; Korniski, T.J. (1994): Nitric Oxide-Assisted Atmospheric Pressure Corona Discharge Ionization for the Analysis of Automobile Hydrocarbon Emission Species. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **5**, 1107-1114.
- Dearth, M.A.; Asano, K.G.; Hart, K.J.; Buchanan, M.V.; Goeringer, D.E.; McLuckey, S.A. (1997): Nitric Oxide Chemical Ionization Ion Trap Mass Spectrometry for the Determination of Automotive Exhaust Constituents. *Anal. Chem.* **69**, 5121-5129.
- Dzidic, I.; Carroll, D.I.; Stillwell, R.N.; Horning, E.C. (1976): Comparison of Positive Ions Formed in Nickel-63 and Corona Discharge Ion Sources Using Nitrogen, Argon, Isobutane, Ammonia and Nitric Oxide as Reagents in Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **48**, 1763-1767.
- EEA (1999): Atmospheric Emission Inventory Guidebook, 2. Auflage, European Environment Agency. Kapitel 7: Road Transport. Online im Internet: URL: <http://themes.eea.eu.int/binary/g-group7.pdf> [Stand 07.09.2000].
- EEA (2000): Environmental signals 2000. European Environment Agency. EEA regular indicator report, Kopenhagen, 108 Seiten.



- Enya, T.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Hirayama, T.; Hisamatsu, Y. (1997): 3-Nitrobenzanthrone, a Powerful Bacterial Mutagen and Suspected Human Carcinogen Found in Diesel Exhaust and Airborne Particulates. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2772-2776.
- EPEFE (1996): European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies - Report. ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) & EUROPIA (European Petroleum Industry Association). 800 Seiten.
- Erkfeld, S.; Larsson, M.; Hedblom, H.; Skoglundh, M. (1999): Sulphur Poisoning and Regeneration of NO<sub>x</sub> Trap Catalyst for Direct Injected Gasoline Engines. SAE Technical Paper 1999-01-3504.
- Fehl, G.; Wagner, C. (1996): FTIR-Abgasmesstechnik. FVV-Abschlußbericht zum Vorhaben Nr. 560: Untersuchungen der Eignung von FTIR-Abgasanalysatoren zur Erfassung von limitierten und nicht-limitierten Abgaskomponenten in stationärem und dynamischem Betrieb, 95 Seiten.
- FEV (1999): Influence of the sulfur content in fuel on the fuel consumption and pollutant emissions of vehicles with gasoline and diesel engines. FEV-Motorentchnik, Aachen, 54 Seiten.
- Franzen, J.; Frey, R.; Nagel, H. (1995): Fast Monitoring of Motor Exhaust Components by Resonant Multi-Photon Ionisation and Time-of-flight Mass Spectrometry. *J. Mol. Struct.* **347**, 143-152.
- Frey, R.; Nagel, H.; Franzen, J.; Betzold, H.; Ulke, W.; Boesl, U. (1994): Fast Multicomponent Exhaust Gas Analyzer for Dynamic Exhaust Measurements. SAE Technical Paper 940826.
- Frey, R.; Nagel, H.; Franzen, J.; Betzold, H.; Ulke, W.; Boesl, U. (1995): Dynamische Abgasmessungen mit einem Laser-Massenspektrometer. *MTZ* **56**, 608-613.
- FVA (1999). Neuartige Waldschäden - Monitoring, Bodenzustand und Kompensationsmöglichkeiten. Positionspapier. Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg. 32 Seiten. Online im Internet: URL: <http://fva.forst.uni-freiburg.de/posipap.htm> [Stand 23.11.2000].
- Gairing, M.; Schäfer, A.; Naber, D.; Lange, W.W.; Graupner, O.; Stradling, R. (1997): Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. *MTZ* **58**, 528-536.
- Gregory, D.; Brett, S.; Ketcher, D.; Marshall, R.; Adachi, M. (1999): Automotive Catalyst Development Using FT-IR Spectroscopy and Mass Spectrometry. *JSAE Spring Convention Proceedings* **40**, 9-12.
- Grimmer, G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAH als Umweltcarcinogene. *Erdöl Kohle Erdgas P.* **38**, 310-314.
- Grimmer, G.; Brune, H.; Dettbarn, G.; Jacob, J.; Misfeld, J.; Mohr, U.; Naujack, K.-W.; Timm, J.; Wenzel-Hartung, R. (1991): Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Fresen. J. Anal. Chem.* **339**, 792-795.
- Grimmer, G. (1992): Eintrag, Monitoring und Bewertung der kanzerogenen Umweltbelastung durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. *GIT Fachz. Lab.* **36**, 12-21.

- Gruber, L. (1998): Massenspektrometrie - Gerätetypen des IVV für die organische Analytik. Fraunhofer-Gesellschaft, Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung. Online im Internet: URL: <http://www.ivv.fhg.de/ms/ms-einfuehrung.html> [Stand 07.04.2000].
- Hansel, A.; Jordan, A.; Warneke, C.; Holzinger, R.; Wisthaler, A.; Lindinger, W. (1999): Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv. *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, 332-336.
- Harrison, A.G. (1984): Charge Exchange Mass Spectrometry. In: Ionic Processes in the Gas Phase. Almoester Ferreira (Hrsg.), 23-40. Dordrecht, 374 Seiten.
- Harrison, A.G. (1992): Chemical Ionization Mass Spectrometry. 2. Auflage, Boca Raton, 208 Seiten.
- Harrison, A.G. (1993): Chemical ionization. *J. Chim. Phys.* **90**, 1411-1432.
- Hasenclever, H.-C.; Schneider, M. (1999): DeNO<sub>x</sub> am Otto-DI-Motor. Laboruntersuchungen Teil II und Motorprüfstandsuntersuchungen. FVV-Abschlussbericht zum Vorhaben Nr. 664: Beurteilung der NO<sub>x</sub>-Konversion mittels kontinuierlich arbeitender DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren bzw. NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren an einem Otto-DI-Motor und Feststellung der limitierten und nichtlimitierten Emissionen, 131 Seiten.
- Hauschulz, G.; Heich, H.-J.; Leisen, P.; Raschke, J.; Waldeyer, H.; Winckler, J. (1983): Emissions- und Immissionsmeßtechnik im Verkehrswesen. Köln, 440 Seiten.
- Heeb, N.V.; Forss, A.-M.; Bach C. (1999): Fast and quantitative measurement of benzene, toluene and C<sub>2</sub>-benzenes in automotive exhaust during transient engine operation with and without catalytic exhaust gas treatment. *Atmos. Environ.* **33**, 205-215.
- Heller, B.; Klingenberg, H.; Lach, G.; Winckler, J. (1990): Performance of a New System for Emission Sampling and Measurement. SAE Technical Paper 900275.
- Hochhauser, A.M.; Benson, J.D.; Burns, V.; Gorse, R.A.; Koehl, W.J.; Painter, L.J.; Rippon, B.H.; Reuter, R.M.; Rutherford, J.A. (1991): The Effect of Aromatics, MTBE, Olefins and T<sub>90</sub> on Mass Exhaust Emissions from Current and Older Vehicles – The Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program. SAE Technical Paper 912322.
- Holleman, A.F.; Wiberg, N. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Berlin; New York, 1453 Seiten.
- Hübschmann, H.-J. (1996): Handbuch der GC/MS: Grundlagen und Anwendung. Weinheim, 586 Seiten.
- Hunt, D.F.; Ryan, J.F. (1972): Chemical Ionization Mass Spectrometry Studies – Nitric Oxide as a Reagent Gas. *J.C.S. Chem. Comm.* **445**, 820-821.
- Hunt, D.F. (1973): Reagent Gases for Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Adv. Mass Spectrom.* **6**, 517-522.

- Hunt, D.F.; Harvey, T.M. (1975): Nitric Oxide Chemical Ionization Mass Spectra of Alkanes. *Anal. Chem.* **47**, 1965-1969.
- IFAU (1993): Das Umweltlexikon. Institut für angewandte Umweltforschung. Online im Internet: URL: [http://www.katalyse.de/umweltlexikon/daten/ames\\_test.html](http://www.katalyse.de/umweltlexikon/daten/ames_test.html) [Stand 07.12.2000].
- Jetter, J.; Maeshiro, S.; Hacho, S.; Klebba, R. (2000): Development of an On-Board Analyzer for use on Advanced Low Emission Vehicles. SAE Technical Paper 2000-01-1140.
- Kerminen V.-M.; Mäkelä, T.E.; Ojanen, C.H.; Hillamo, R.E.; Vilhunen, J.K.; Rantanen, L.; Haver, N.; von Bohlen, A.; Klockow, D. (1997): Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel Car. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1883-1889.
- Kirchner, T. (1997): Experimentelle Untersuchungen und dynamische Simulation der Autoabgaskatalyse zur Verbesserung des Kaltstartverhaltens. Fortschrittberichte VDI Nr. 331, Düsseldorf, 206 Seiten.
- Klingenberg, H. (1995): Automobil-Meßtechnik, Band C: Abgasmeßtechnik, Berlin; Heidelberg, 387 Seiten.
- Koller, U. (1994): Dieselmotor-Emissionen - Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. Online im Internet: URL: <http://www.bayern.de/stmlu/umwberat/ubbdie.htm> [Stand 12.06.2000].
- Koller, U.; Lederer, C. (1999): Benzol - „Umwelt und Gesundheit“. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. Online im Internet: URL: <http://www.bayern.de/stmlu/umwberat/ubbben.htm> [Stand 25.09.2000].
- Krieter, M. (1991): Wasserkreislauf und Saure Niederschläge. *GR* **43**, 326-333.
- Krüger, M.; Lüders, M.; Lüers, B.; Kaufmann, R.; Koch, W.; Kauffeldt, T. (1997): Einfluß der Abgasnachbehandlung auf die Eigenschaften der Partikel im Abgas von Fahrzeug-Dieselmotoren. *MTZ* **58**, 442-447.
- Lach, G.; Luf, H.; Winckler, J. (1989): Functional testing of a multicomponent Diode Laser Spectrometer (DIOLA) in comparison with the conventional technology. Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers. International Symposium 1988, Freiburg.
- Lagg, A.; Taucher, J.; Hansel, A.; Lindinger, W. (1994): Applications of proton transfer reactions to gas analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* **134**, 55-66.
- Lehrle, R.; West, H.; Wyszynski, M. (1995): On-line mass spectrometric characterization of hydrocarbons in engine exhaust gases. *Proc. Instn. Mech. Engrs.* **209**, 307-324.
- Lenz, H.P.; Cozzarini, C. (1998): Emission und Luftqualität. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12 Nr. 365, Düsseldorf, 124 Seiten.

- Lepperhoff, G.; Hühwohl, G. (1994): Verminderung der Abgasemission von Dieselmotoren durch Partikelfilter und Abgaskatalysatoren. *MTZ* **55**, 694-707.
- Lindholm, E. (1972): Mass Spectra and Appearance Potentials Studied by Use of Charge Exchange in a Tandem Mass Spectrometer. in: *Ion-Molecule-Reactions*, Hrsg.: J.L. Franklin, New York, S.457-484.
- Lindinger, W.; Leiter, K.; Andriello (1991): Industrielle Multikomponenten-Gasanalyse. *Chemie-Technik* **20(7)**, 22-25.
- Lindinger, W.; Hirber, J.; Paretzke, H. (1993): An ion/molecule-reaction mass spectrometer used for on-line trace gas analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* **129**, 79-88.
- Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A. (1998): 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. *Int. J. Mass Spectrom.* **173**, 191-241.
- Lowi, A.; Carter, W.P.L. (1990): A Method for Evaluating the Atmospheric Ozone Impact of Actual Vehicle Emissions. SAE Technical Paper 900710.
- MacLafferty, F.W.; Turecek, F. (1995): Interpretation von Massenspektren. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 380 Seiten.
- Malosse, C.; Einhorn, J. (1990): Nitric Oxide Chemical Ionization Mass Spectrometry of Long-Chain Unsaturated Alcohols, Acetates, and Aldehydes. *Anal. Chem.* **62**, 287-293.
- Matz, G.; Walte, A.; Münchmeyer, W.; Rikeit; H.-E. (1996): Measurement of Aromatic Compounds in Automobile Exhaust Gases with Membrane Inlet Mass Spectrometry Equipped with an On-Line-Probe and an Automatic Tenax-Sampler. SAE Technical Paper 961004,.
- Matz, G.; Liebram, A. (1999): Kompaktes, nicht-scannendes Magnet-Massenspektrometer zur zeitlich hochaufgelösten Analyse von Gasgemischen. *Tech. Mess.* **66**, 263-268.
- Miller, P.E.; Denton, M.B. (1986): The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts. *J. Chem. Educ.* **63**, 617-622.
- Møller, M.; Hagen, I.; Ramdahl, T. (1985): Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air. *Mutat. Res.* **157**, 149-156.
- Moussiopoulos, N.; Oehler, W.; Zellner, K. (1989): Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung. Berlin; Heidelberg,. 134 Seiten.
- Munson, M.S.B.; Field, F.H. (1966): Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2621-2630.
- Miyatake, K.; Ishida, K.; Kohsaka, H.; Harvey, N. (1990): Fast Response NDIR for Real-Time Exhaust Measurement. SAE Technical Paper 900501.

- Nagel, H.; Frey, R., Boesl, U. (1996): On-Line Analysis of Formaldehyde and Acetaldehyde in Non-Stationary Engine Operation Using Laser Mass Spectrometry. SAE Technical Paper 961084.
- Nagel, H. (1997): Lasermassenspektrometrie molekularer Spurenstoffe: On-line Analyse dynamischer Prozesse und katalytischer Umsetzungen im Abgas von Verbrennungsmotoren. Verlag UTZ, München, 240 Seiten. Zugl.: Dissertation Techn. Univ. München 1997.
- Neumann, K.-H.; Schürmann, D.; Kohoutek, P.; Beyersdorf, J.; Hartung, A.; Nagel, C.; Schulze, J. (1999): Unregulated Exhaust Gas Components of Modern Diesel Passenger Cars. SAE Technical Paper 1999-01-0514.
- NIST (2000): Chemistry Webbook: National Institute of Standards and Technology. NIST Standard Reference Database Number 69 - February 2000 Release. Online im Internet: URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm> [Stand 25.09.2000].
- Ostby, L.; Engen, S.; Melbye, A.; Eide, I. (1997): Mutagenicity testing of organic extracts of diesel exhaust particles after fractionation and recombination. *Arch. Toxicol.* **71**, 314-319.
- Polach, W. (1975): Der Kraftstoffeinfluß auf die Schadstoffemission von Motoren mit unterschiedlichen Verbrennungsverfahren. *MTZ* **36**, 274-279.
- Polley, C.W.; Munson, B. (1983): Nitrous Oxide as Reagent Gas for Positive Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **55**, 754-757.
- Prescher, K.; Stieper, K.; Groth, K.; Stanev, A.; Lange, J.; Berndt, S. (1997): Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. *MTZ* **58**, 318-325.
- Püffel, P.K.; Boesl, U. (1999): Zeitaufgelöste Ölverbrauchsmessung mit Lasermassenspektrometrie. *VDI-Berichte* **1470**, 215-230.
- Pungs, A.; Bäcker, H.; Lepperhoff, G. (1996): Untersuchungen zur innermotorischen Rußoxidation unter dieselmotorischen Bedingungen. *MTZ* **57**, 620-624.
- Pütz, R. (1998): Weitere NO<sub>x</sub>-Absenkung bei Dieselmotoren - Innermotorische Maßnahmen und Abgasnachbehandlung. *Nahverkehr* **16**, 12-17.
- Quissek, F.; König, A.; Abthoff, J.; Dorsch, H.; Krömer, G.; Sebbeße, W.; Stanski, U. (1998): Einfluß des Schwefelgehalts im Kraftstoff auf das Abgasemissionsverhalten von Pkw. 19. Internationales Wiener Motorensymposium. VDI-Fortschrittbericht Reihe 12, Band 348, 225-246.
- Rabl, P. (1997): Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs. Bayerisches Amt für Umweltschutz. Online im Internet: URL: <http://www.bayern.de/LFU/luft/kurzinfo/abgase.htm> [Stand 17.10.2000].
- Rauch, W.; Tegtmeyer, U.; Schlögl, R. (1994): Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie (IMR-MS): Methode zur differenzierten on-line Analytik komplexer Gasgemische. *GIT Fachz. Lab.* **38**, 93-98.

- Rauscher, M.; Remmels, W.; Schönfeld, D. (1996): Einfluß der geschichteten Einspritzung auf die Stickoxidemission. *MTZ* **57**, 124-130.
- Remmels, W.; Velji, A. (1996): Einfluß der Abgasrückführung auf die Rußoxidation. *MTZ* **57**, 144-152.
- Römpp (1995): Chemie-Lexikon. Hrsg.: Falbe J.; Regitz, M. . 9. Aufl.; Stuttgart: Thieme.
- Rosenkranz, H.S.; Memelstein, R. (1985): The Mutagenic and Carcinogenic Properties of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: White, C.M., (Hrsg.): Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Heidelberg, 267-297.
- Schubert, H.; Hertle, H.; Rühle, Th.; Werner, H.; Schlögl, R. (1996): IMR-MS Massenspektroskopie – eine Methode zur Analyse komplexer Emissionsgase. *VDI-Berichte* **1257**, 133-141.
- Schuetzle, D.; Jensen, T.E. (1985): Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Nitro-PAH) by Mass Spectrometry. In: White, C.M., ed.: Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Heidelberg, 121-167.
- Schulz, H.; De Melo, G.B.; Ousmanov, F. (1999): Volatile Organic Compounds and Particulates as Components of Diesel Engine Exhaust Gas. *Combust. Flame* **118**, 179-190.
- Schurov, S.; Summers, T.; Collings, N. (1996): Time Resolved Measurement of Cold Start HC Concentration Using the Fast FID. SAE Technical Paper 961926.
- Schwedt, Georg (1995): Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis. Stuttgart; New York, 442 Seiten.
- Seabrook, J.; Nightingale, C.; Richardson, S.H. (1996): The Effect of Engine Variables on Hydrocarbon Emissions – An Investigation with Statistical Experiment Design and Fast Response FID Measurements. SAE Technical Paper 961951.
- Shore, P.R.; deVries, R.S. (1992): On-Line Hydrocarbon Speciation Using FTIR and CI-MS. SAE Technical Paper 922246.
- Spanel, P.; Pavlik, M.; Smith, D. (1995): Reactions of  $H_3O^+$  and  $OH^-$  ions with some organic molecules; applications to trace gas analysis in air. *Int. J. Mass Spectrom.* **145**, 177-186.
- Staab, J. (1997): Automobil-Abgasanalytik bei niedrigen Grenzwerten. *MTZ* **58**, 168-172.
- Subba Rao, S.C.; Fenselau, C. (1978): Evaluation of Benzene as a Charge Exchange Reagent. *Anal. Chem.* **50**, 511-515.
- Tegtmeyer, U.; Weiss, H.P.; Schlögl, R. (1993): Gas analysis by IMR-MS: a comparison to conventional mass spectrometry. *Fresen. J. Anal. Chem.* **347**, 263-268.
- Tokiwa, H.; Sera, N.; Nakashima, A.; Nakashima, K.; Nakanishi, Y.; Shigematu, N. (1994): Mutagenic and Carcinogenic Significance and the Possible Induction of Lung Cancer by Nitro Aromatic Hydrocarbons in Particulate Pollutants. *Environ. Health Persp.* **102**, 107-110.

- Tosi, P.; Cappelletti, D.; Dmitriev, O.; Giordani, S.; Bassi, D.; Latimer, D.R.; Smith, M.A. (1995): Dissociative Charge Transfer of Argon Ions with Methane Molecules from Ultralow to Superthermal Collision Energies. *J. Phys. Chem.* **99**, 15538-15543.
- Tosi, P.; Delvai, C.; Bassi, D.; Dmitriev, O.; Cappelletti, D.; Vecchiocattivi, F. (1996): Charge transfer of krypton ions with methane molecules from thermal energy to 10 eV. *Chem. Phys.* **209**, 227-233.
- UBA (1999a): Umweltdaten Deutschland 1998. Umweltbundesamt; Statistisches Bundesamt, Berlin.
- UBA (1999b): Saure Niederschläge / Saurer Regen. Version vom 1.6.1999. Online im Internet: URL: <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/saure-niederschlaege.htm> [Stand 30.10.2000].
- UBA (2000): Jahresbericht 1999, Jahresberichte 1996-1999, Schriftenreihe: Jahresbericht : Fachberichte, Presseinfos, Videos / Umweltbundesamt ; 2000.
- UBA (2000a): Hintergrundinformation: Sommersmog. Umweltbundesamt, Mai 2000, 21 Seiten. Online im Internet: URL: <http://umweltdaten.de/down-d/ssmog.pdf> [Stand 30.10.2000].
- UBA (2000b): Umwelt Deutschland. Umweltbundesamt und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Online im Internet: URL: <http://www.umwelt-deutschland.de> [Stand 03.11.2000].
- Vairamani, M.; Mirza, U.A.; Srinivas, R. (1990): Unusual positive ion reagents in chemical ionization mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **9**, 235-258.
- van Bramer, S.E. (1998): An Introduction to Mass Spectrometry. Widener University, 02.09.1998. Online in Internet: URL: <http://www.science.widener.edu/svb/massspec/massspec.pdf> [Stand 04.07.2000].
- Villinger, J.; Federer, W.; Dornauer, A.; Weissnicht, A.; Hönig, M.; Mayr, T. (1996): Dynamic Monitoring of Differentiated Hydrocarbons in Direct Engine Exhaust: A Versatile Tool in Engine Development. SAE Technical Paper 960063.
- Volkswagen (1988): Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten. Forschung und Entwicklung, Volkswagen AG, 128 Seiten.
- von Borstel, R. (1997): Analyse ausgewählter Emissionen von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 143 Seiten.
- von Carlowitz, F.J.; Henk, H.G.; Gagneret, P.H. (1990): Use of a Mass Spectrometer to Continuously Monitor H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> in Automotive Exhaust. SAE Technical Paper 900272.
- Wagner, T.; Wyszynski, M.L. (1996): Aldehydes and ketones in engine exhaust emissions - a review. *Proc. Instn. Mech. Engrs. D* **210**, 109-122.
- Walsh, M.R.; LaPack, M.A. (1995): On-line measurements using mass spectrometry. *ISA T.* **34**, 67-85.

- Wandinger, H. (1998): Kalibrierung von Flammenionisationsdetektoren (FID) bei der Messung von Mehrkomponentengemischen. *WLB* **10**, 51-53.
- Wanke, T.; Vehlow, J. (1997): IMR-MS on-line-measurement in the exhaust gas of a municipal solid waste incineration pilot plant (TAMARA). *Chemosphere* **34**, 345-355.
- Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R.W. (1997): Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. 2. Auflage, Berlin; Heidelberg, 278 Seiten.
- Willke, T.; Tegtmeyer, U.; Weiss, J. (1996): IMR-MS zur Spurengasanalytik in der Landwirtschaft. *GIT Fachz. Lab.* **40**, 192-196.
- Wolf, H.; Tacke, M. (1989): Entwicklung einer schnellen Abgasmeßtechnik zur Untersuchung des Abgasemissionsverhaltens von Verbrennungsmotoren im instationären Betrieb, FVV-Abschlußbericht zum Vorhaben Nr. 387: „Dynamische Abgasmeßtechnik I“, 31 Seiten.
- Wolf, H.; Nitzschke, E. (1991): Instationäres Abgasmeßverfahren mit hoher zeitlicher Auflösung: Motorische Messungen und Verfahrensweiterentwicklung. FVV-Abschlußbericht zum Vorhaben Nr. 449: „Dynamische Abgasmeßtechnik II“, 51 Seiten.
- Yu, T.Y.; Field, F.H. (1974): Chemical Ionization Mass Spectrometry – n-Hexane and n-Octane as Reactants. *Org. Mass Spectrom.* **8**, 267-277.



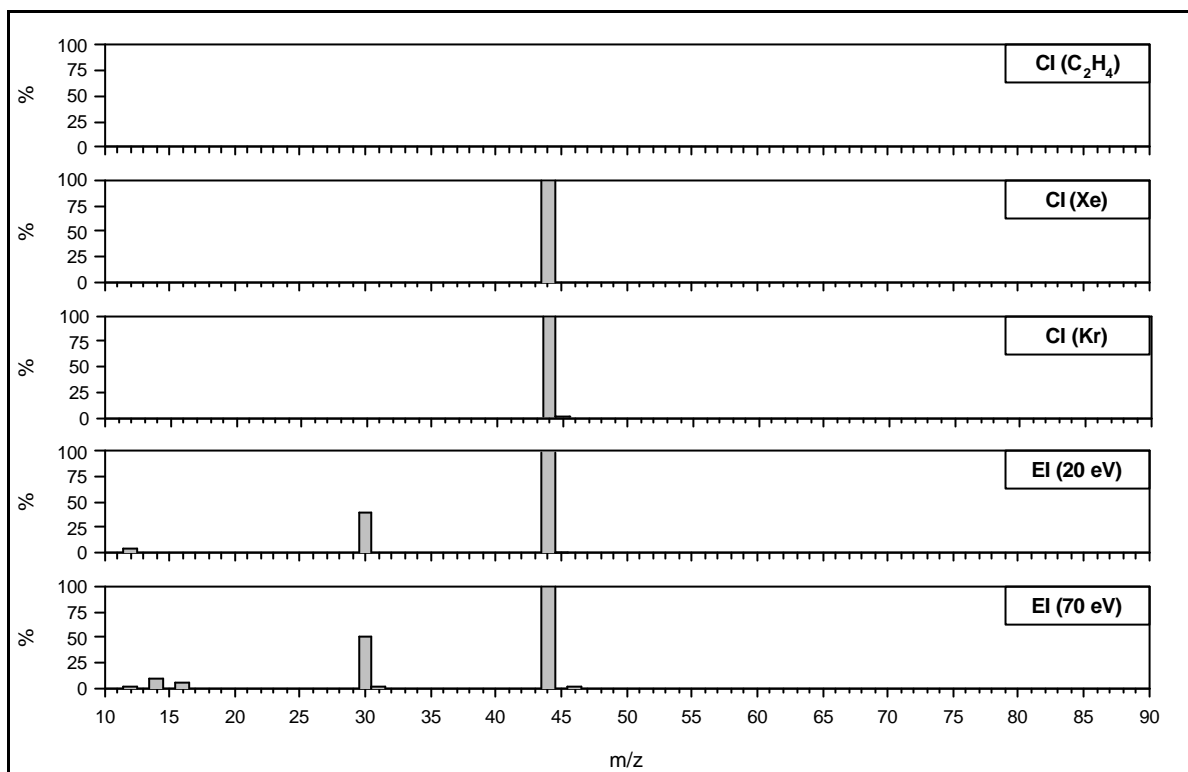
## **9 Anhang**

### **9.1 Abbildungen**

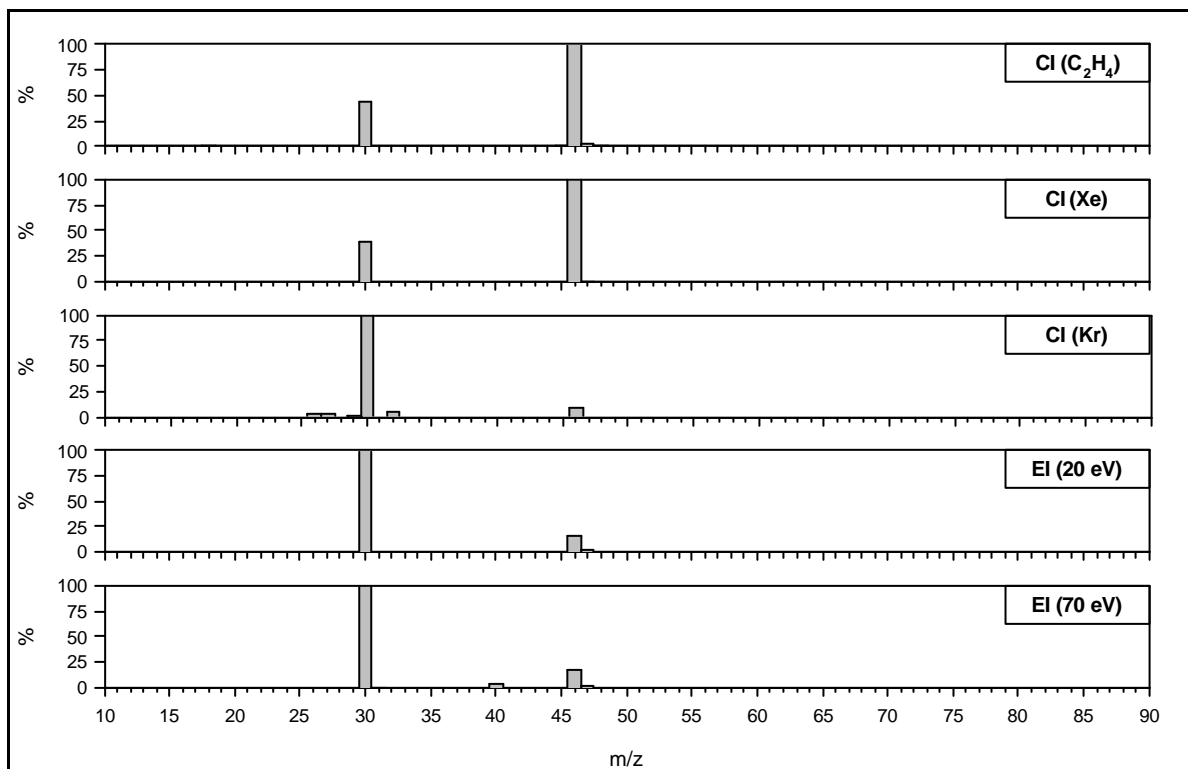
#### **9.1.1 Massenspektren einzelner Verbindungen**

### 9.1.1.1 Stickstoffverbindungen

#### Distickstoffoxid ( $N_2O$ )

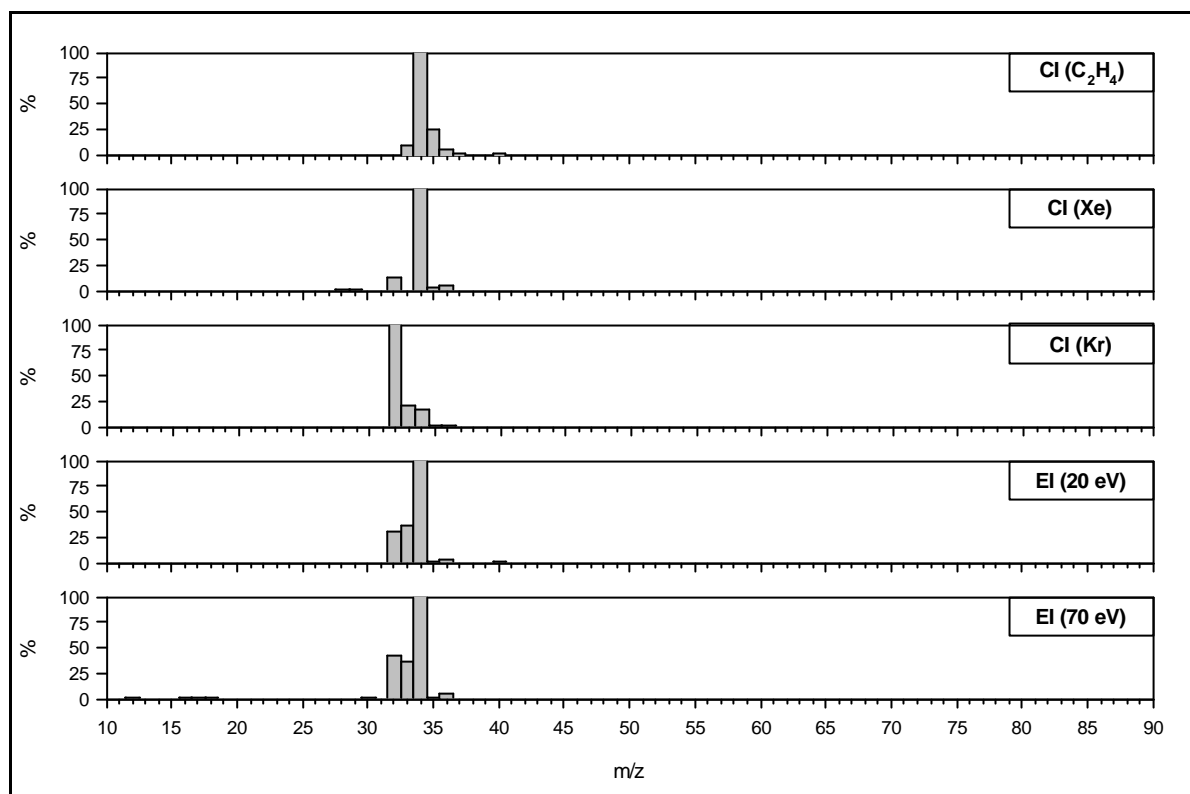


#### Stickstoffdioxid ( $NO_2$ )

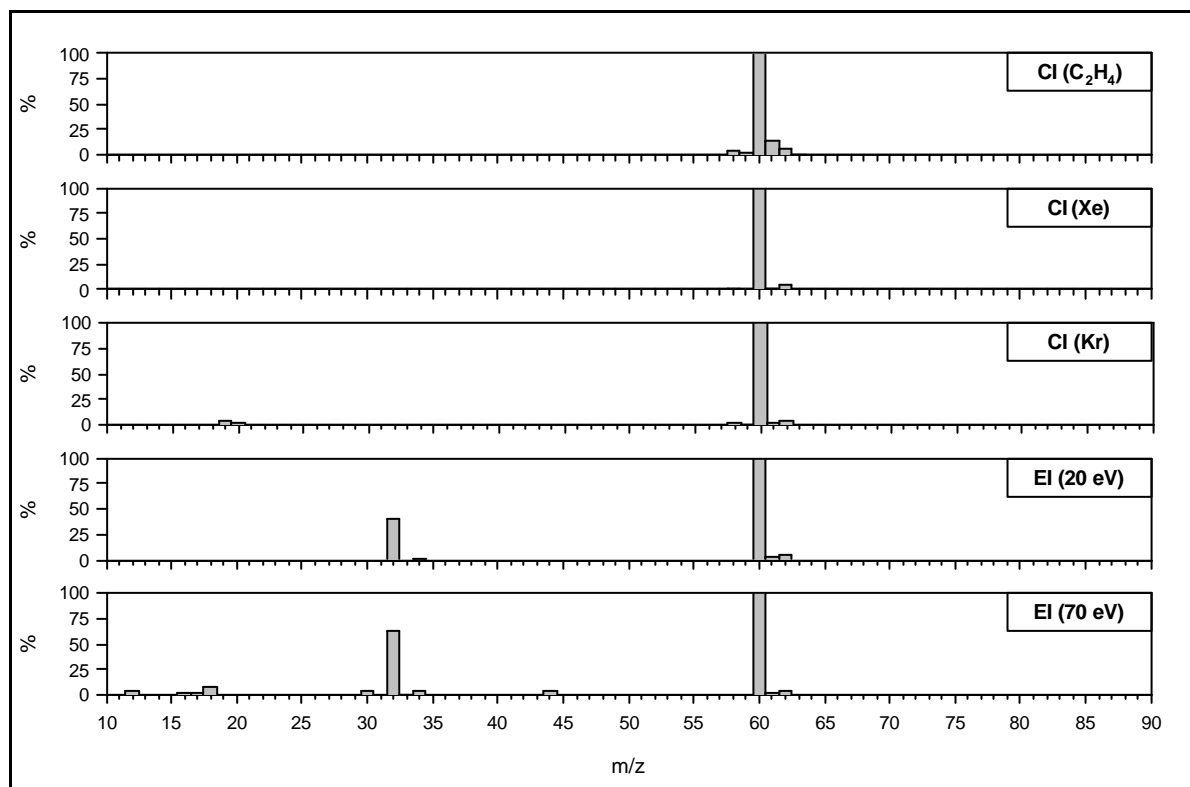


### 9.1.1.2 Schwefelverbindungen

#### Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ )

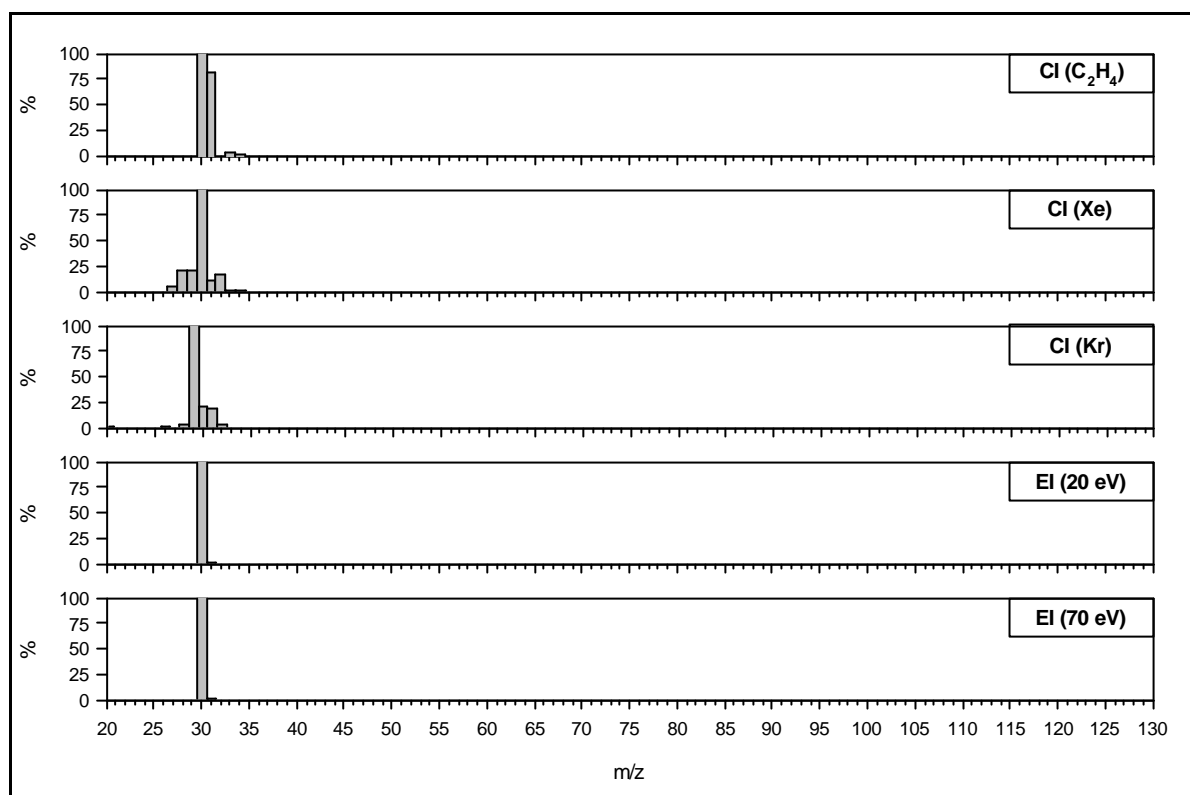


#### Kohlenoxidsulfid (COS)

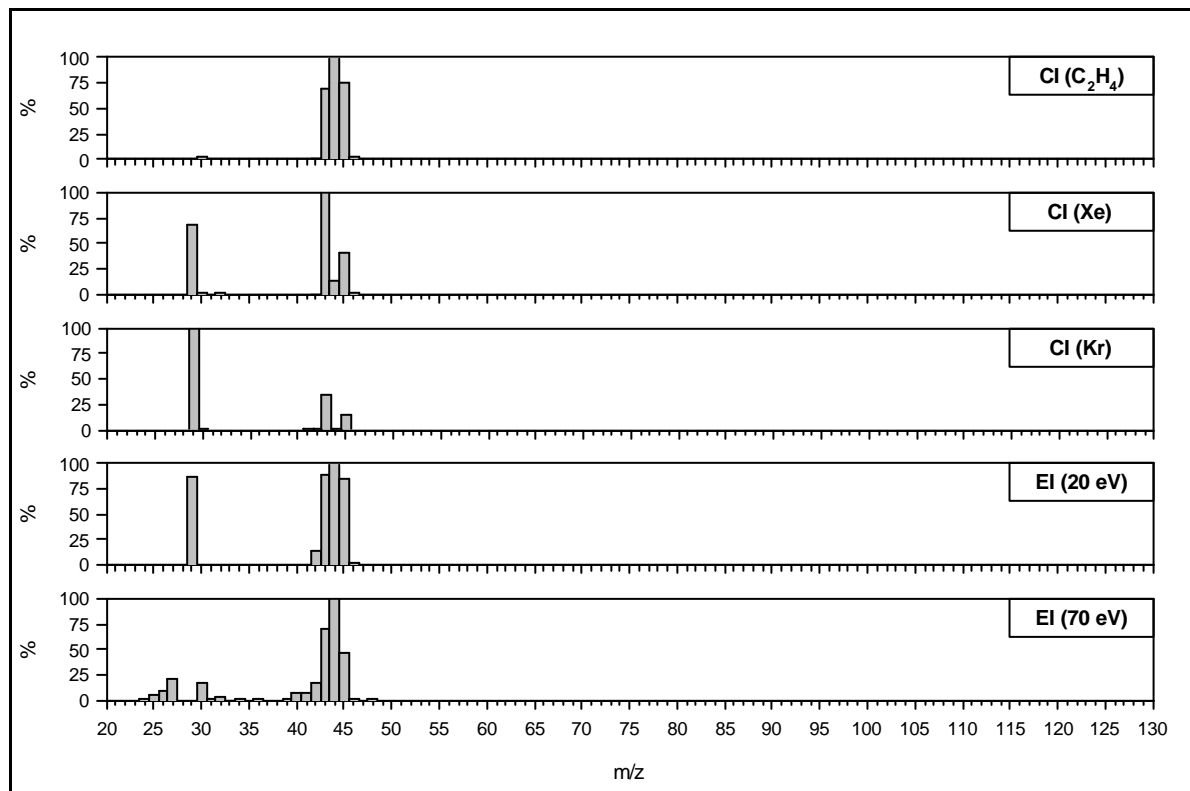


### 9.1.1.3 Aldehyde

#### Formaldehyd (HCHO)

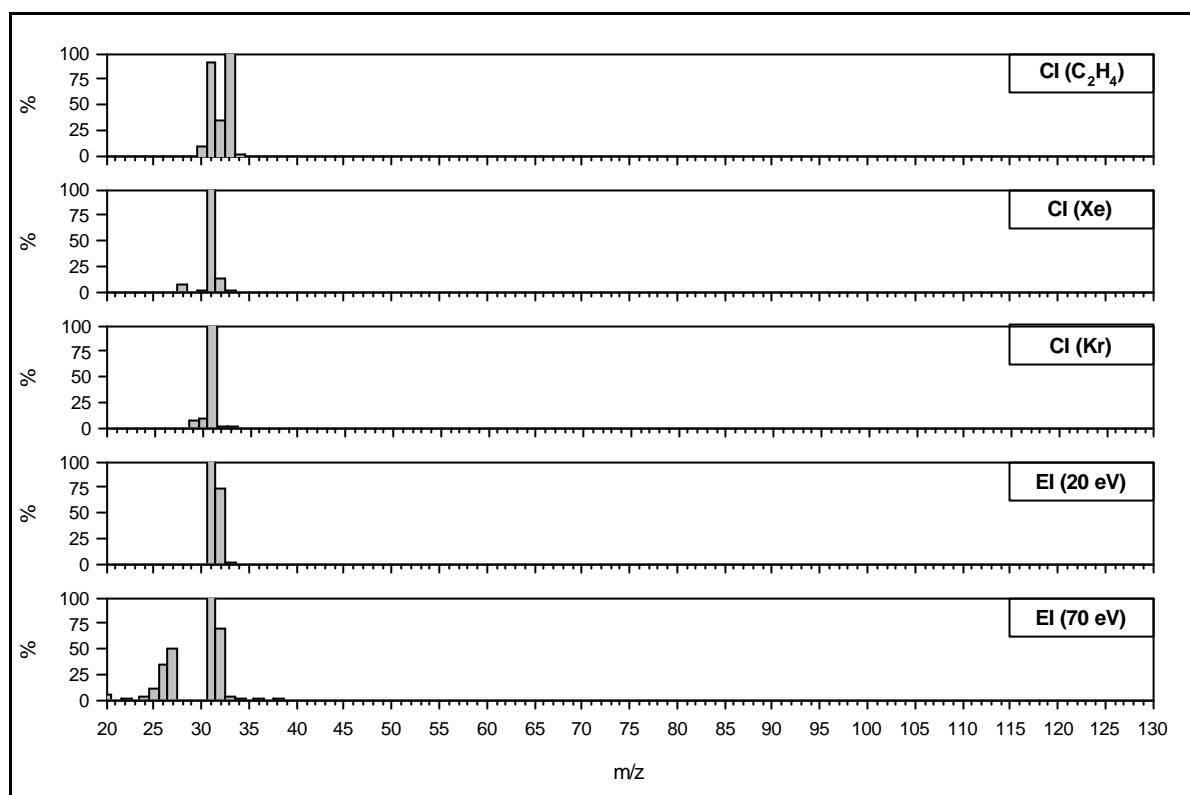


#### Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO)

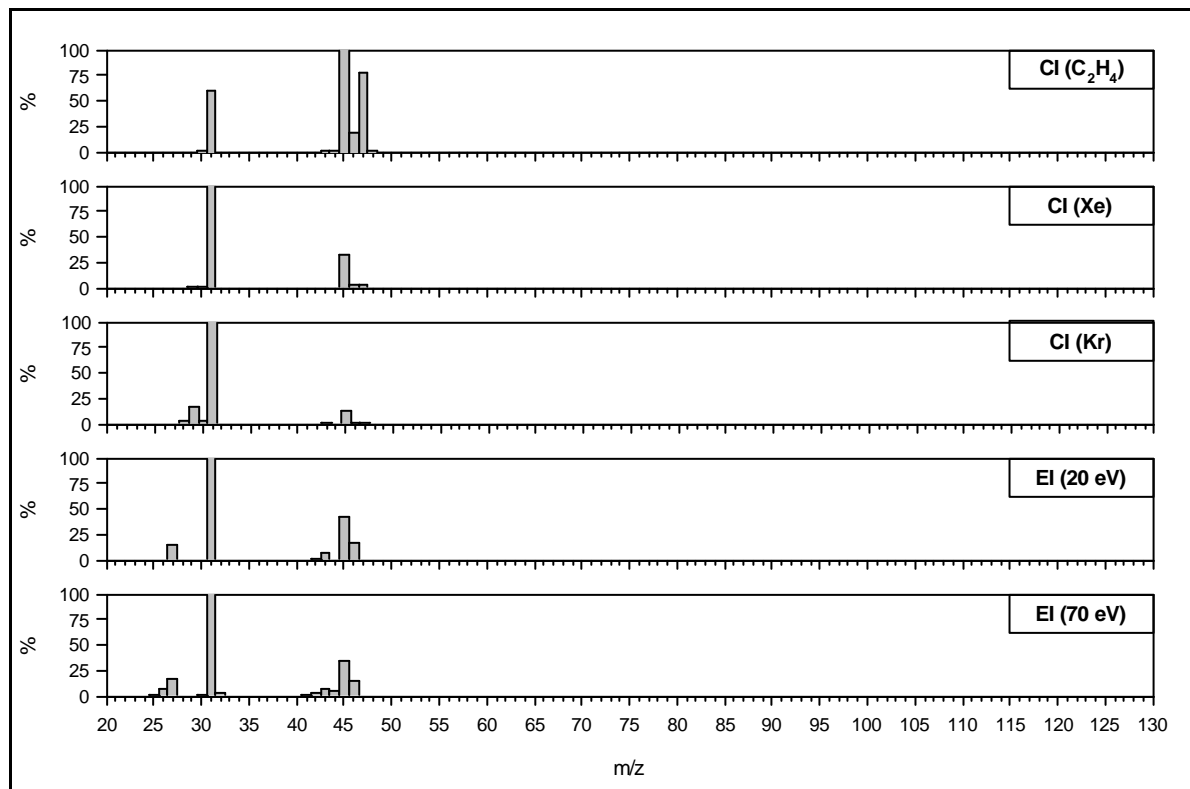


### 9.1.1.4 Alkohole

#### Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

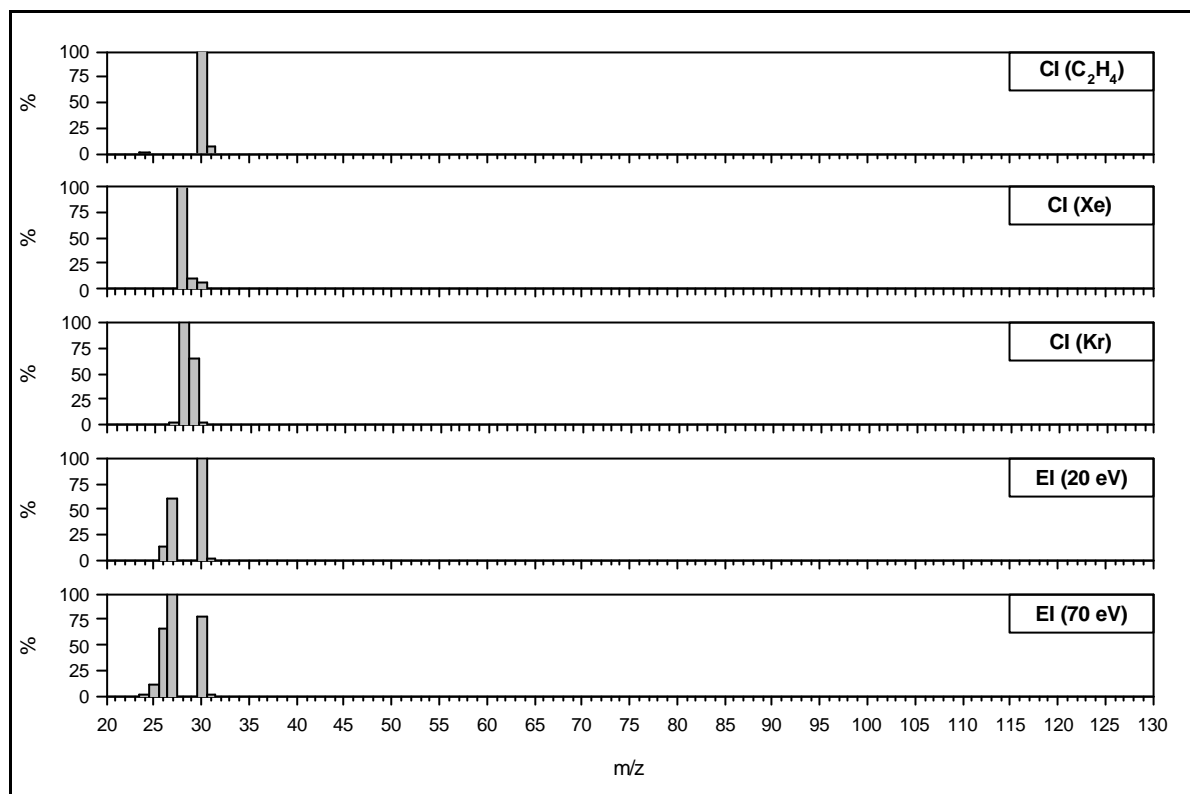


#### Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

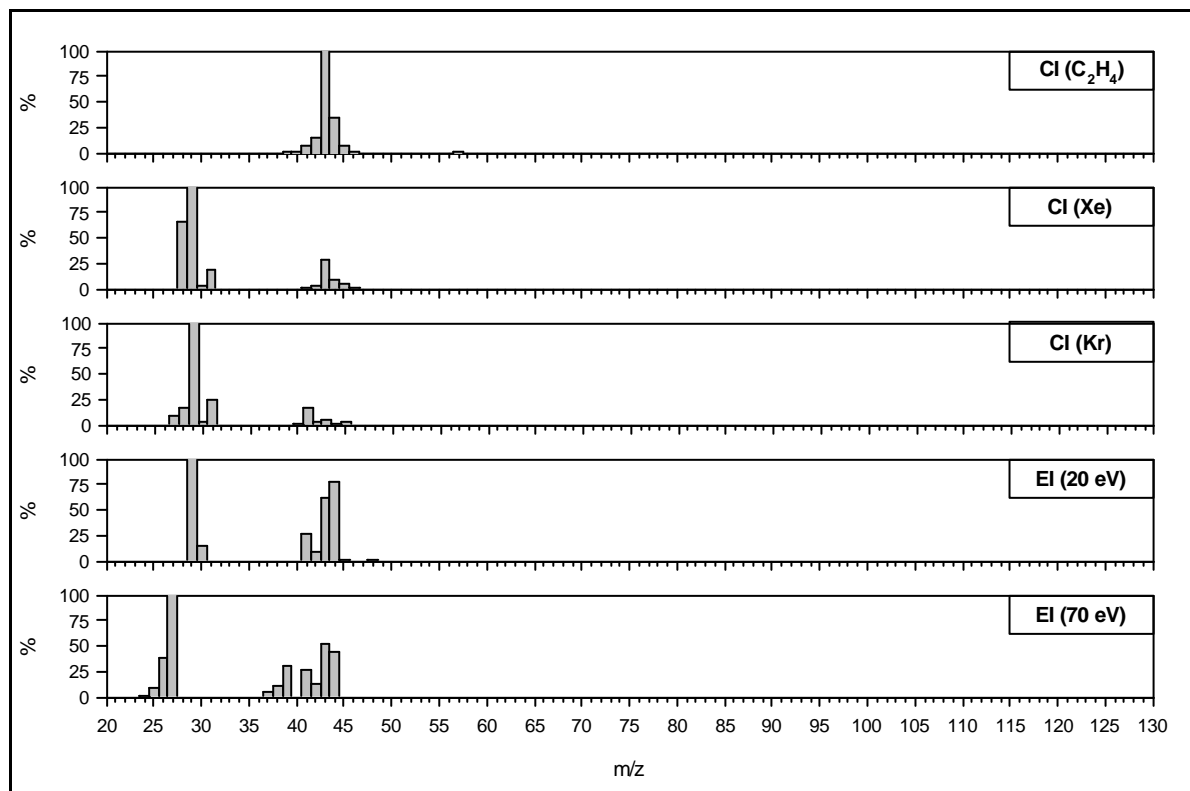


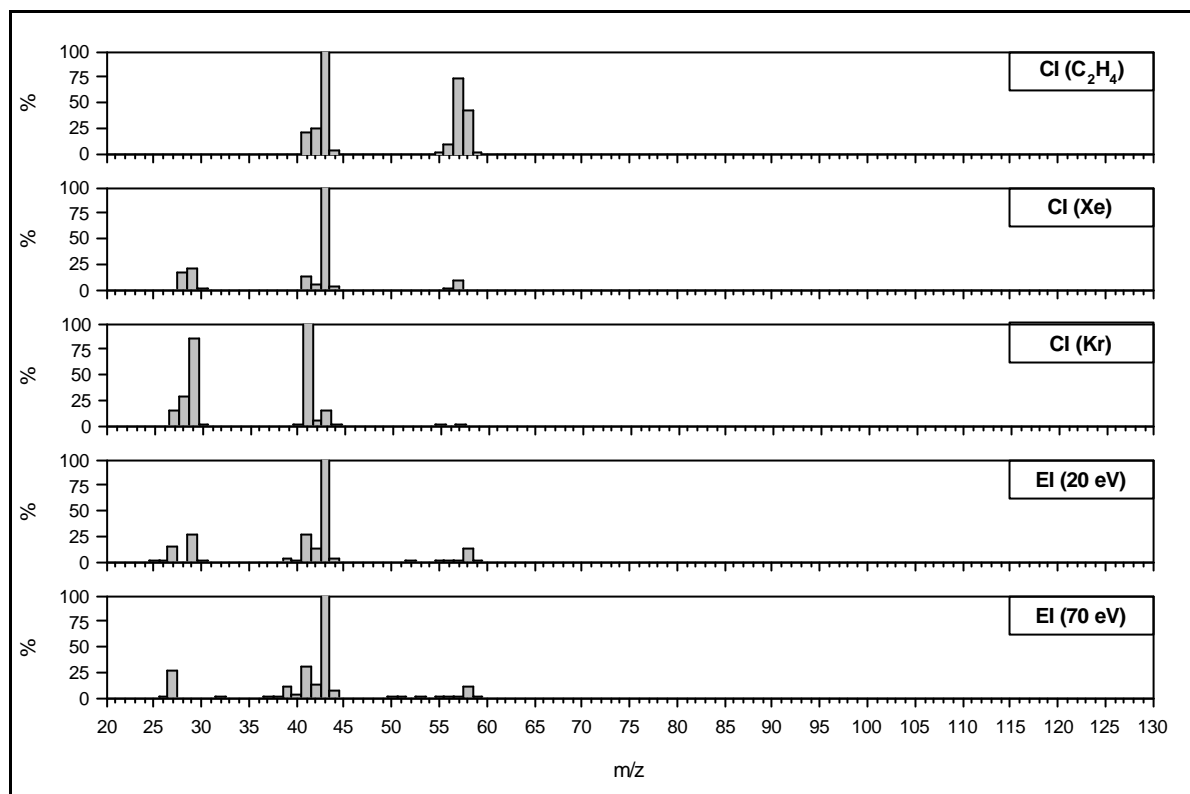
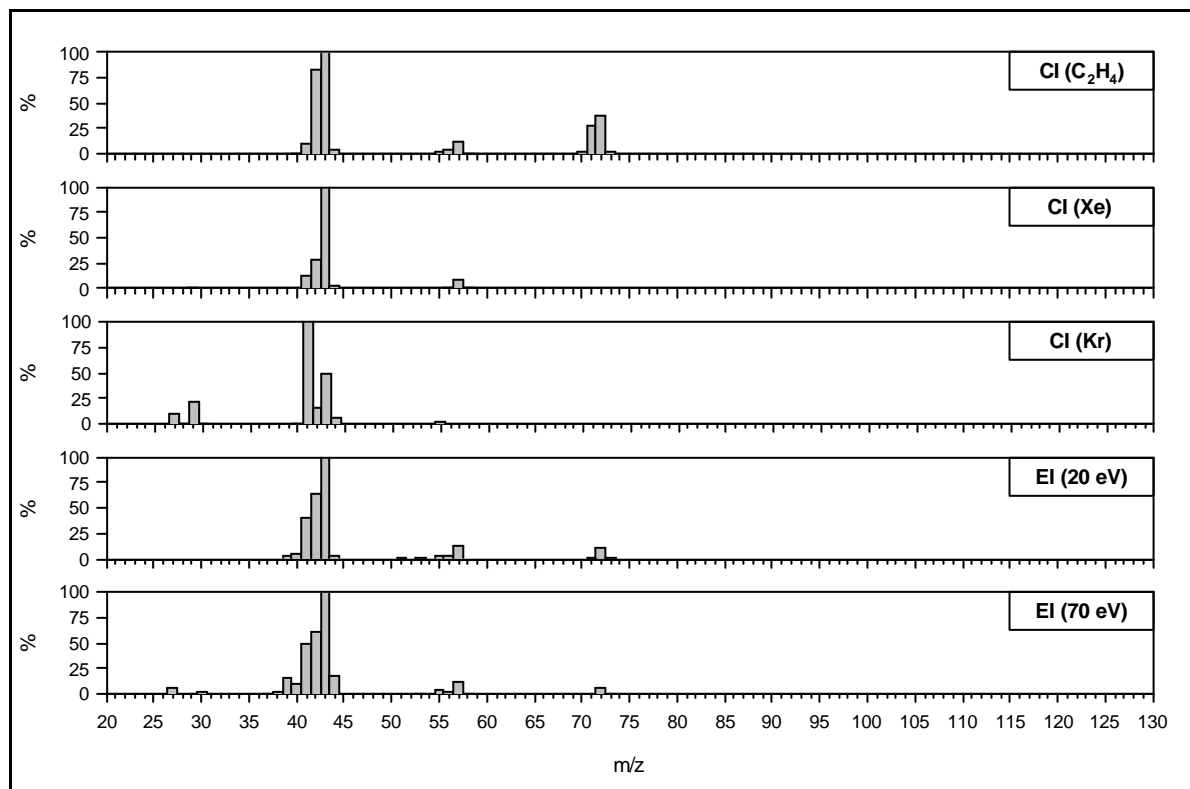
### 9.1.1.5 Alkane

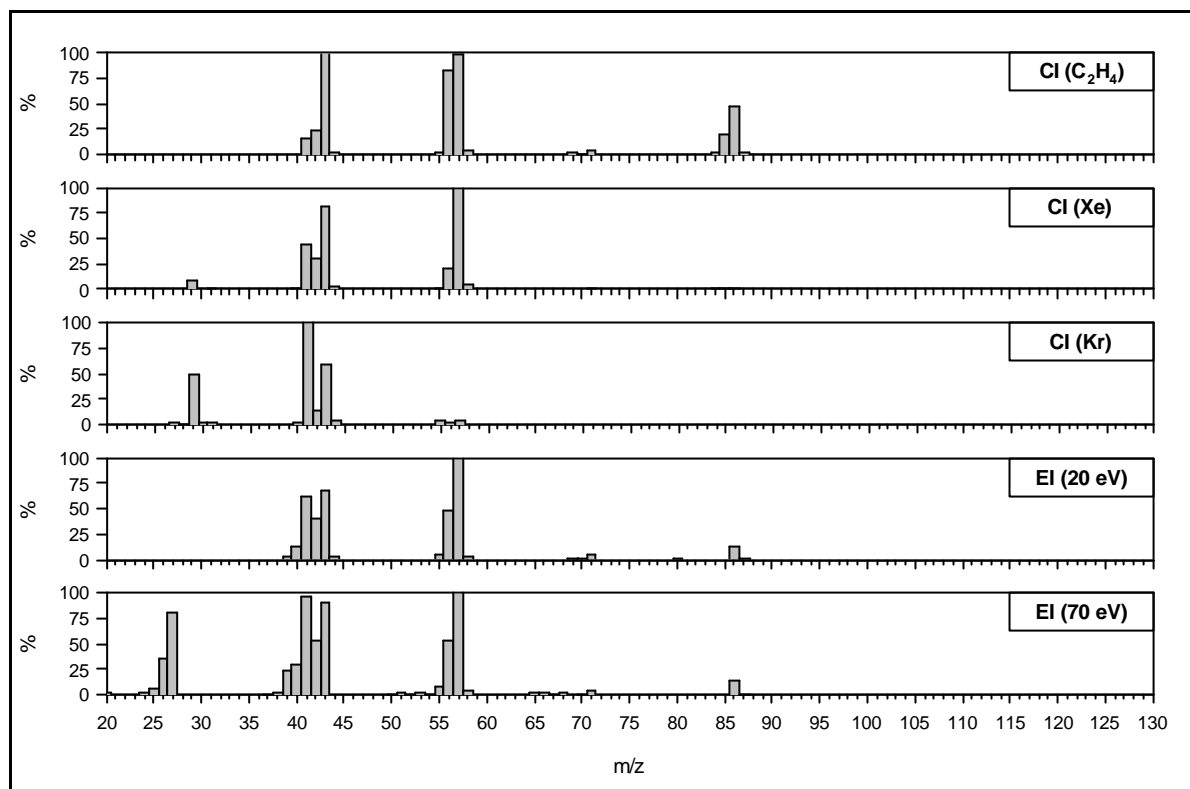
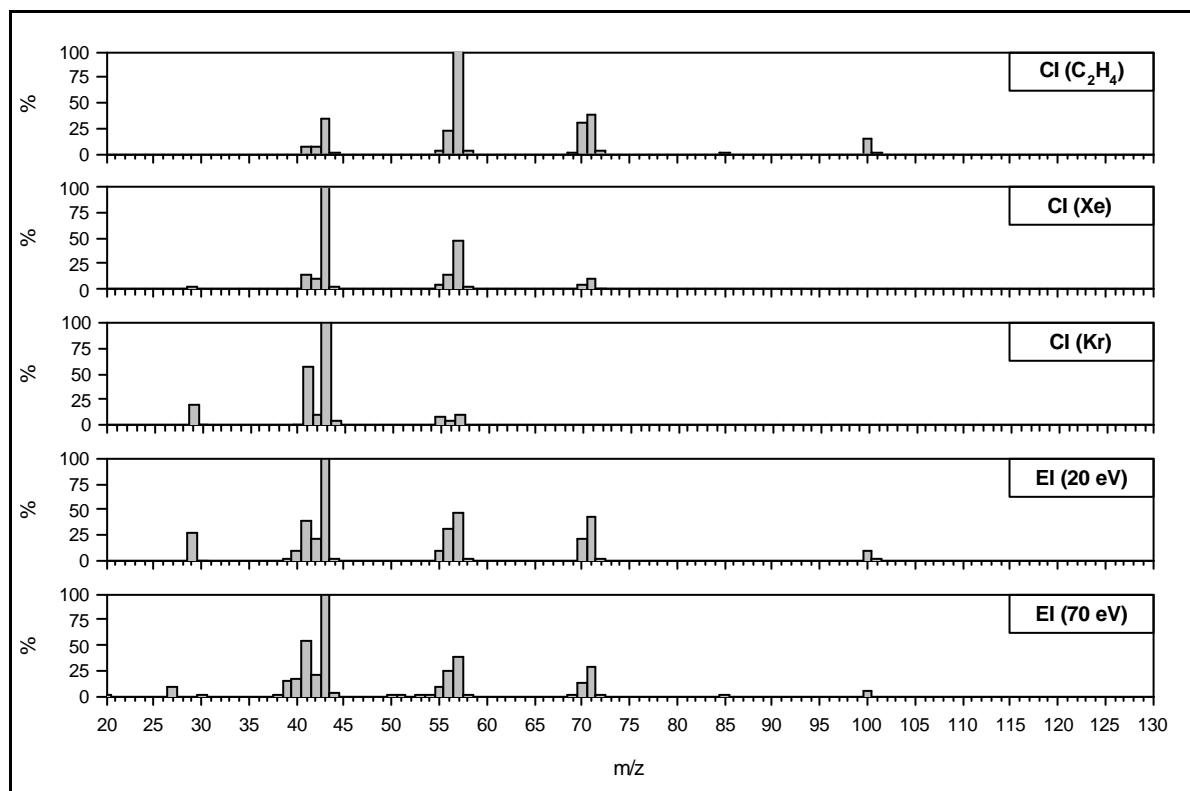
#### Ethan ( $C_2H_6$ )



#### Propan ( $C_3H_8$ )



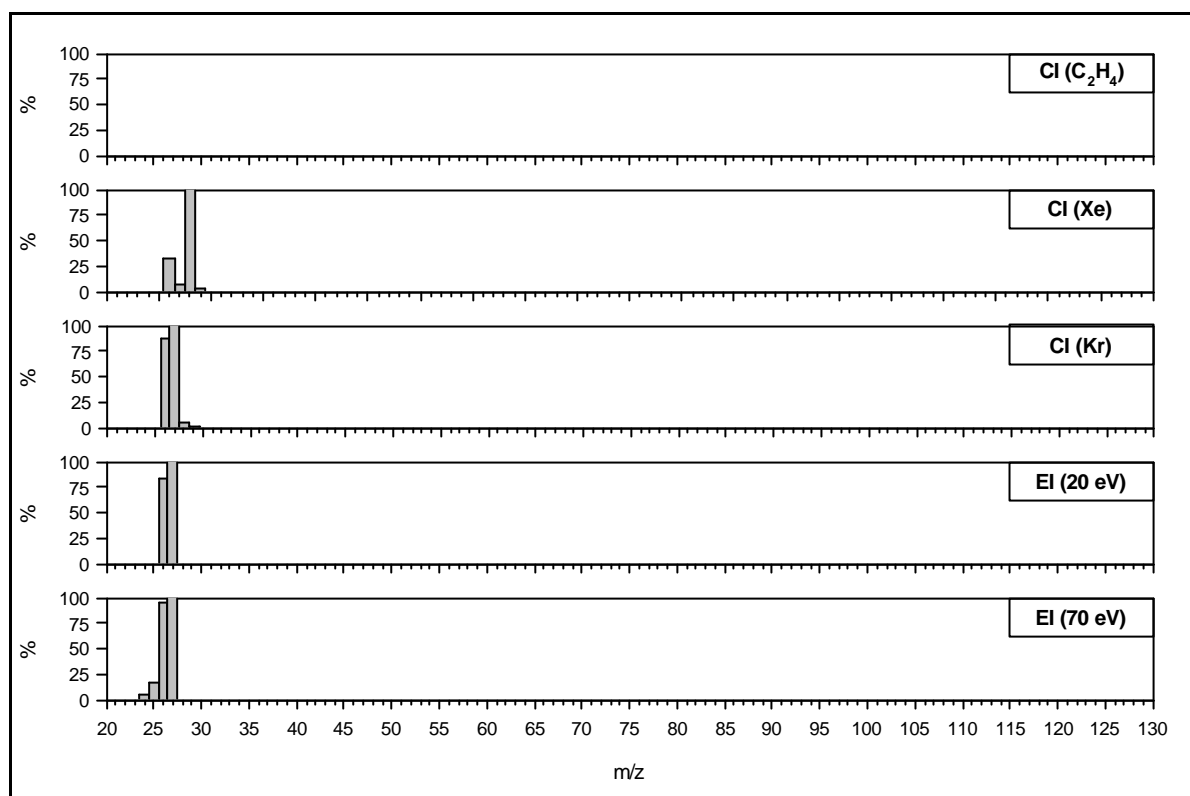
**n-Butan (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)****n-Pentan (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)**

**n-Hexan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)****n-Heptan (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)**

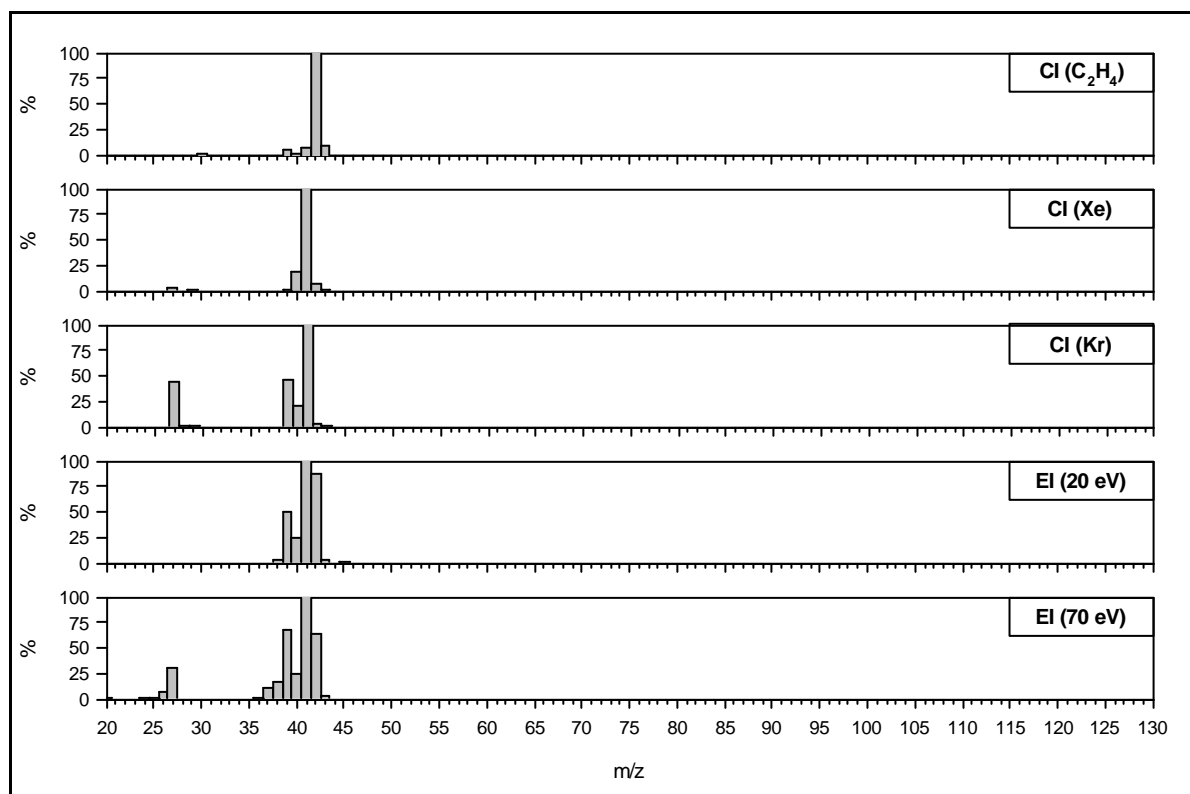


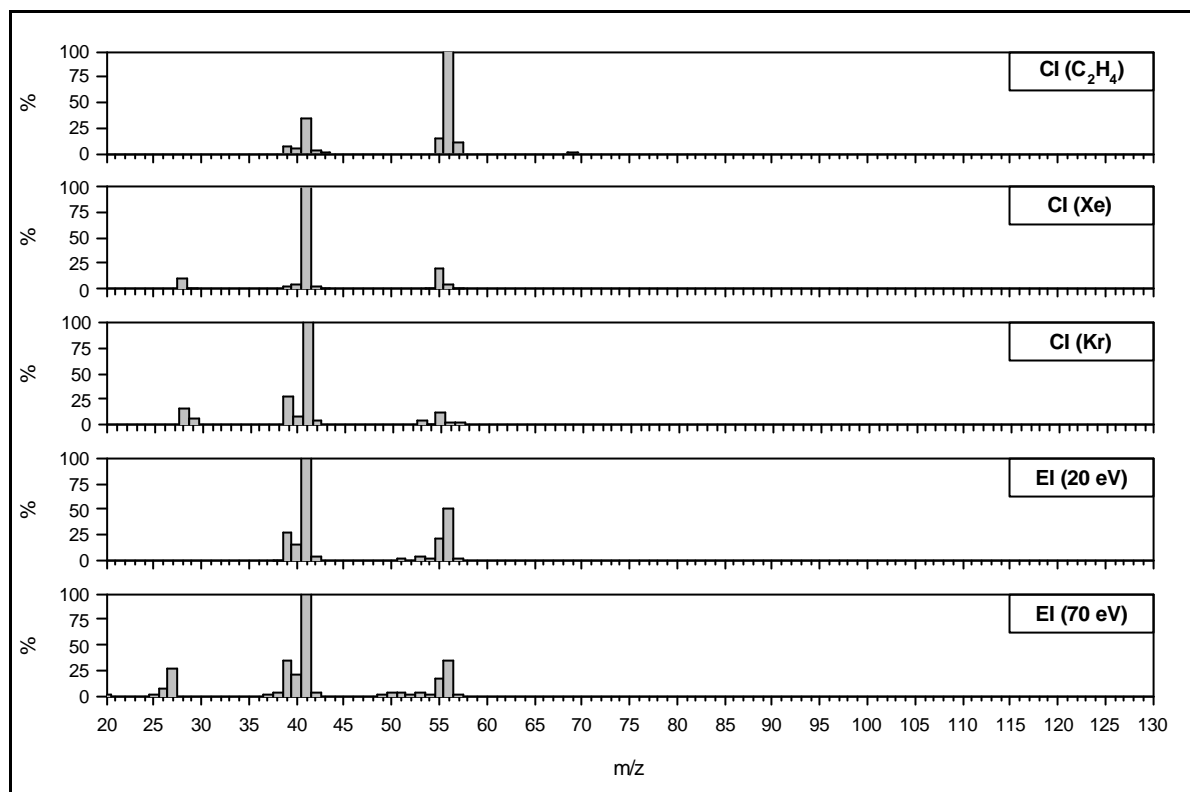
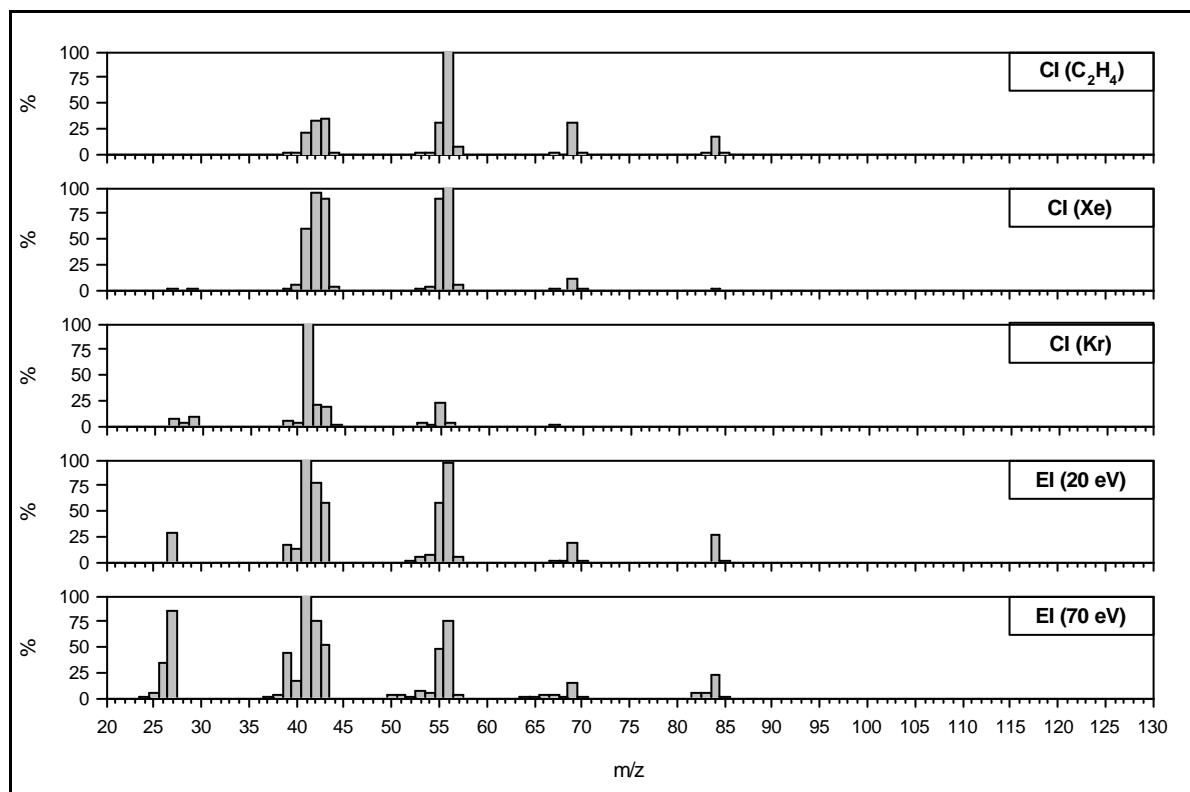
### 9.1.1.6 Alkene

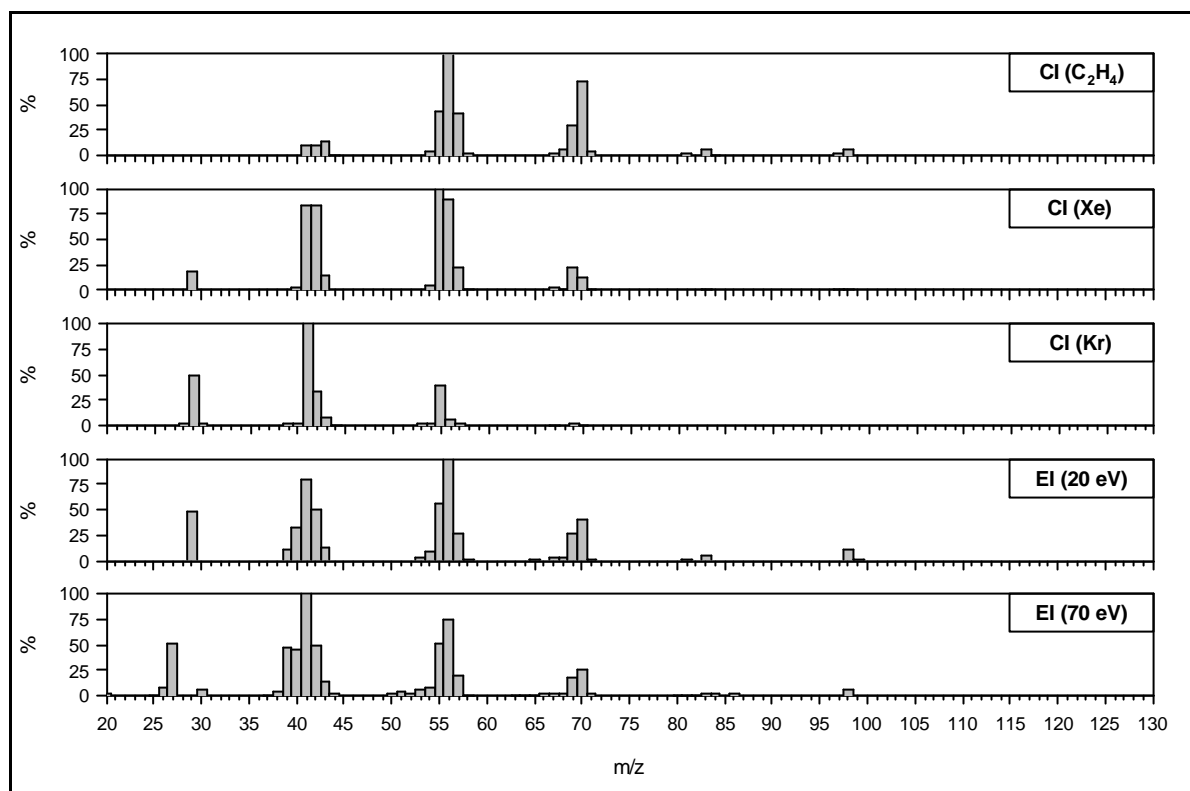
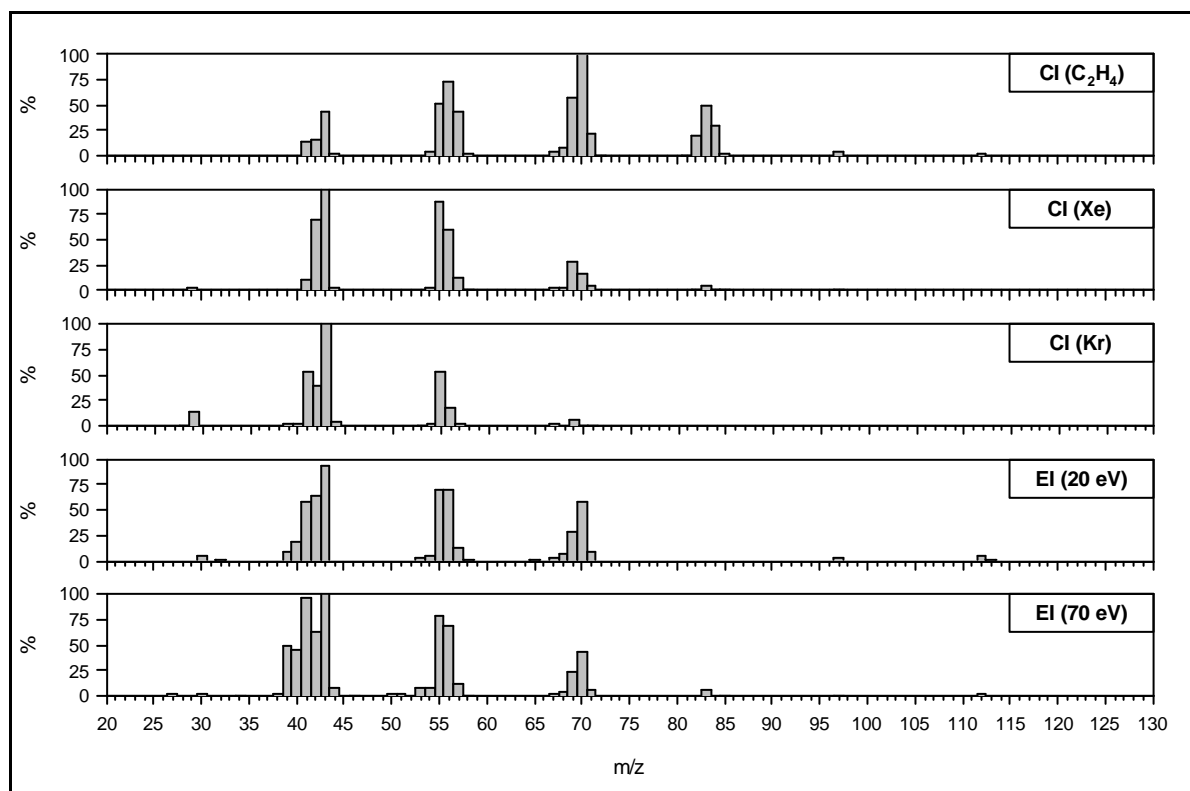
#### Ethen ( $C_2H_4$ )



#### Propen ( $C_3H_6$ )

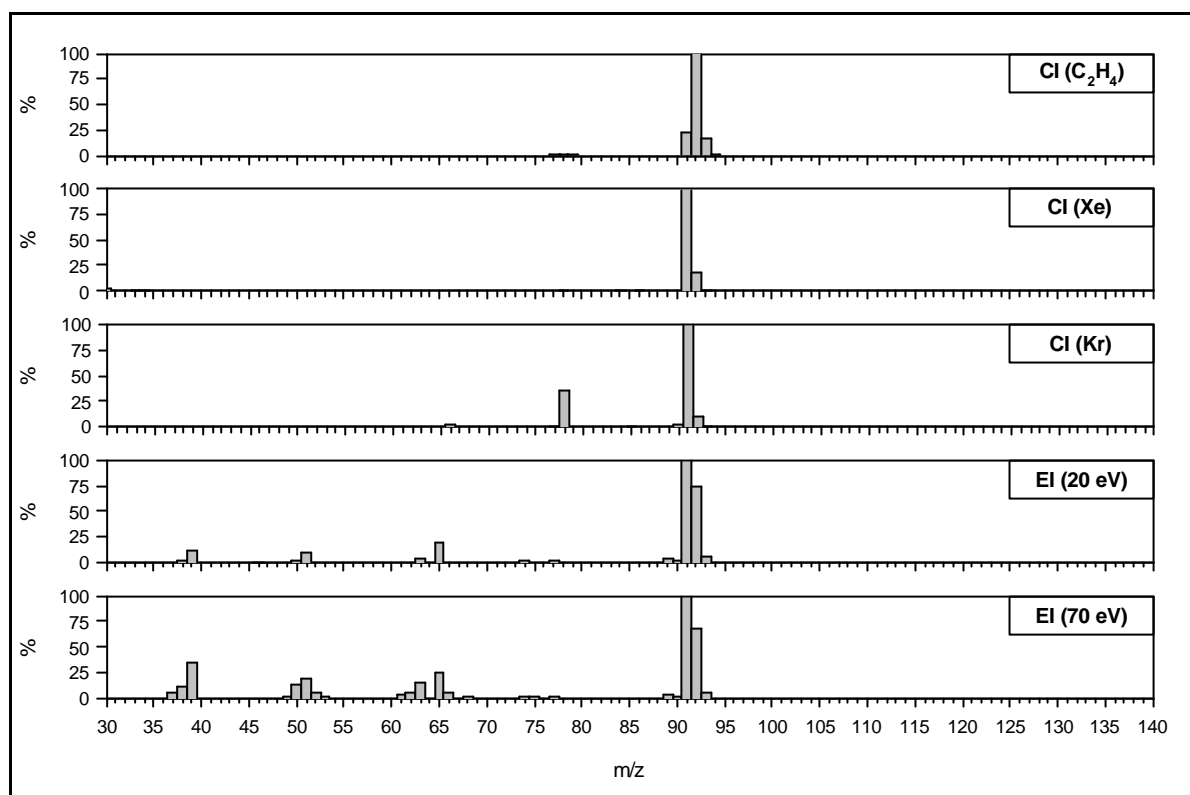


**1-Buten ( $C_4H_8$ )****1-Hexen ( $C_6H_{12}$ )**

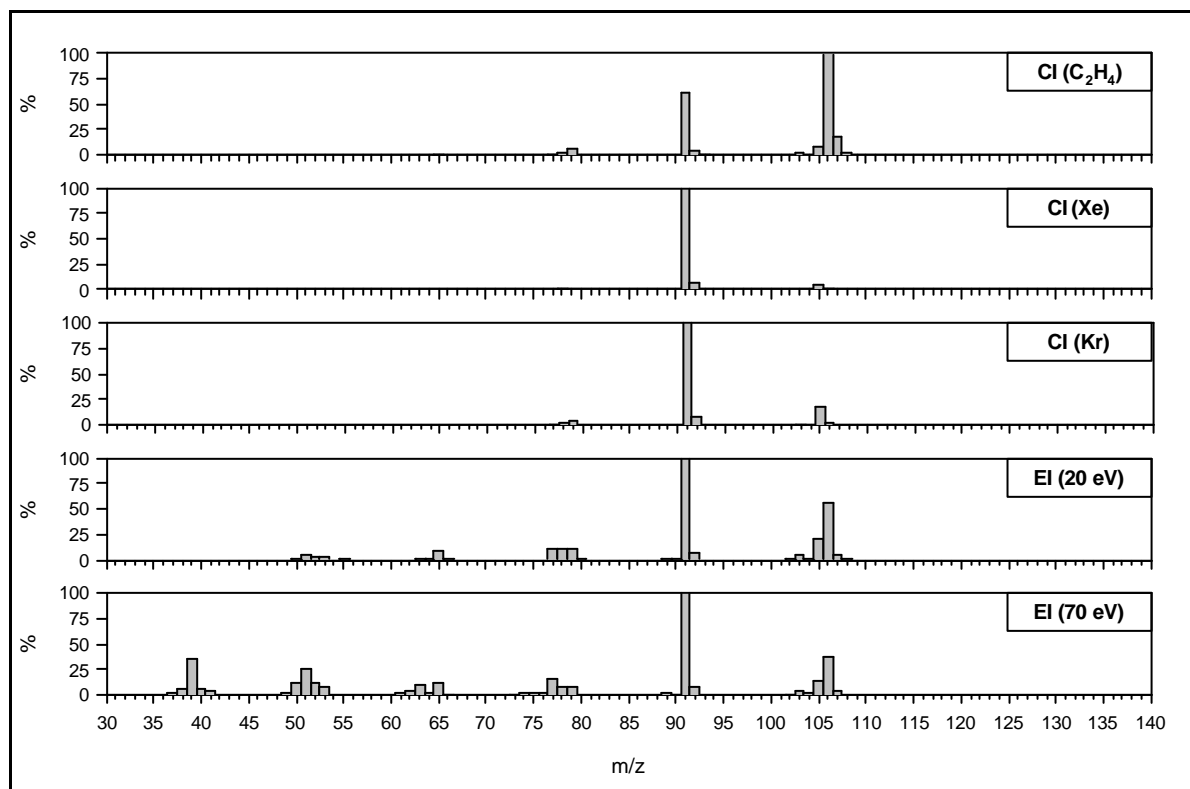
**1-Hepten (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>)****1-Octen (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>)**

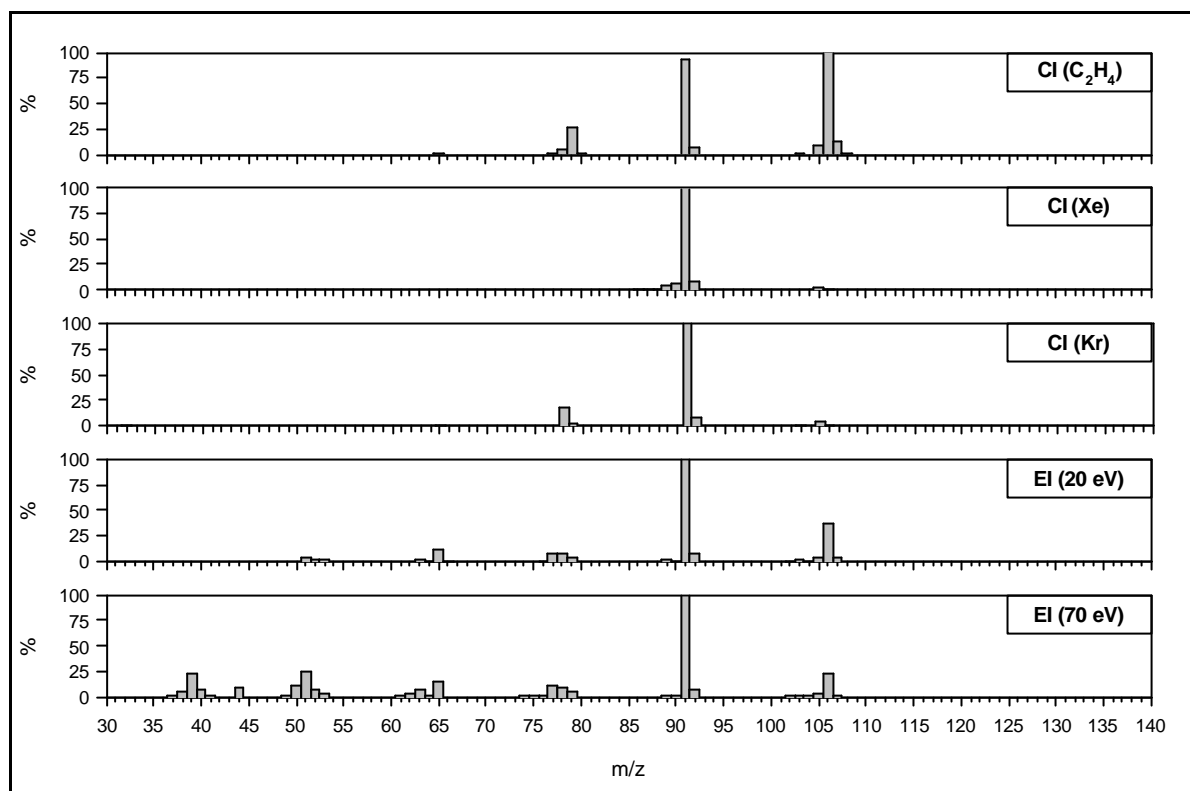
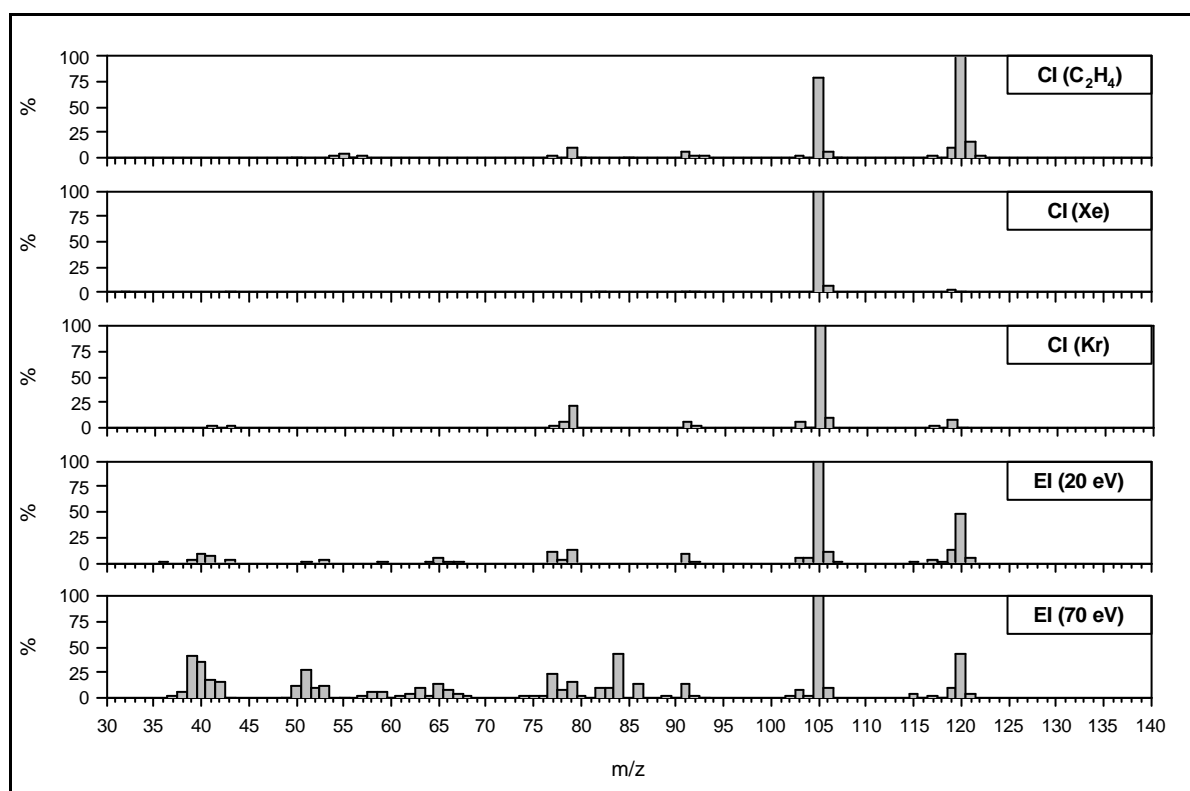
### 9.1.1.7 Aromaten

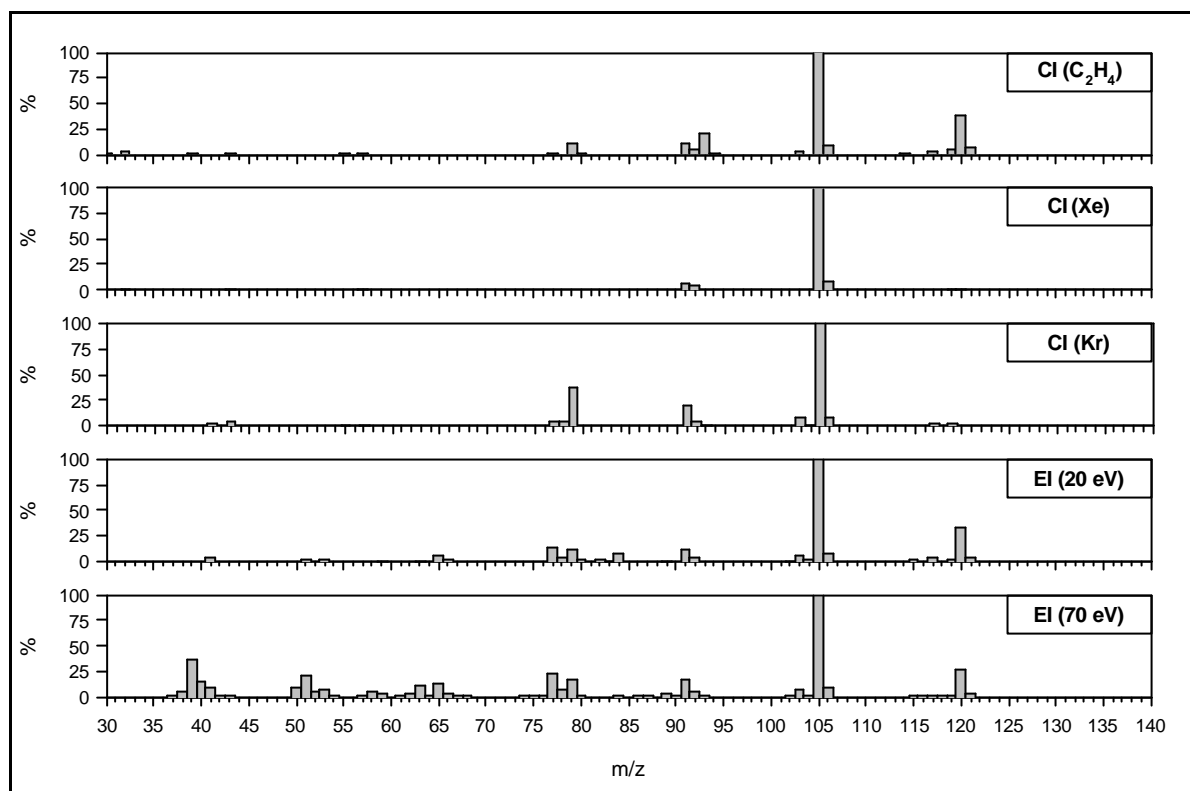
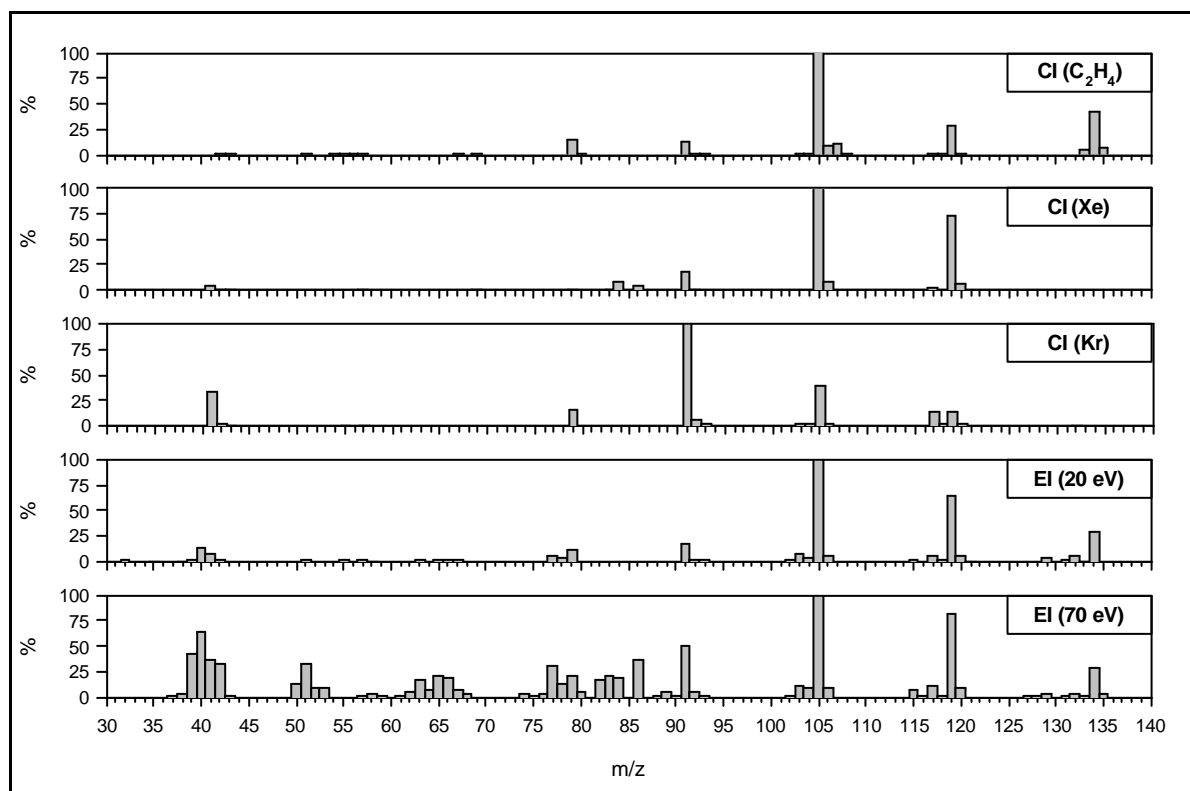
#### Toluen ( $C_7H_8$ )



#### Xylen ( $C_8H_{10}$ )

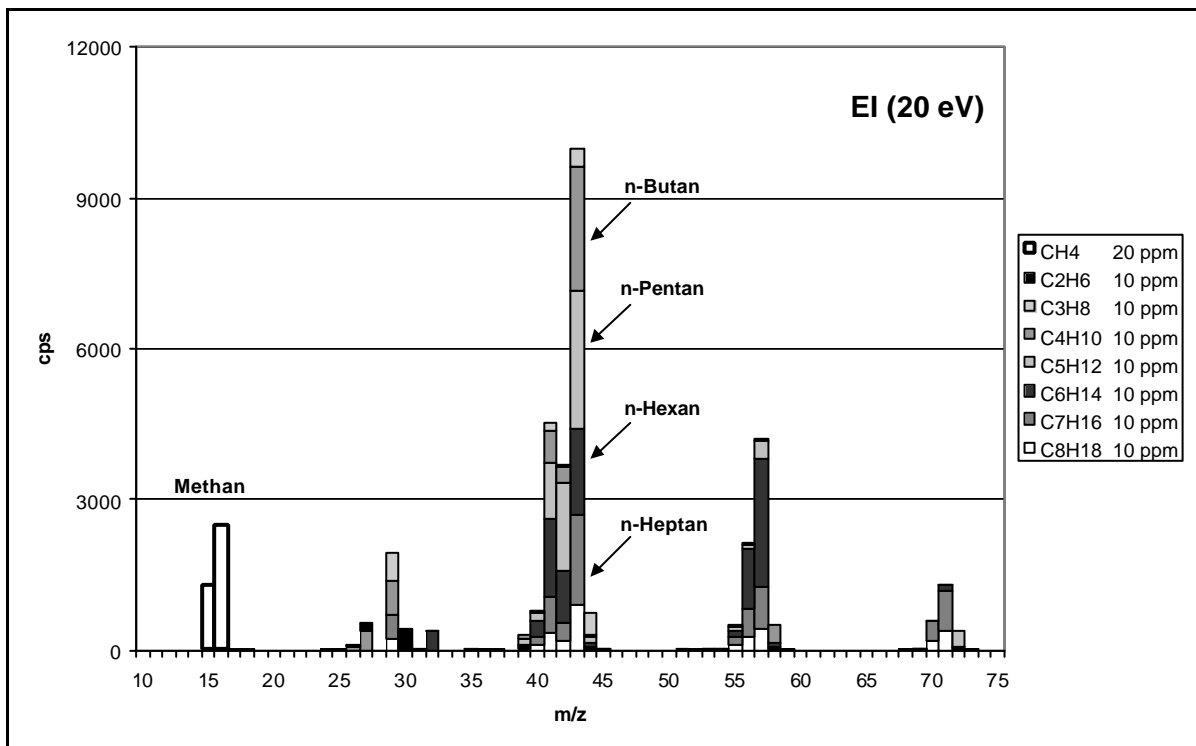
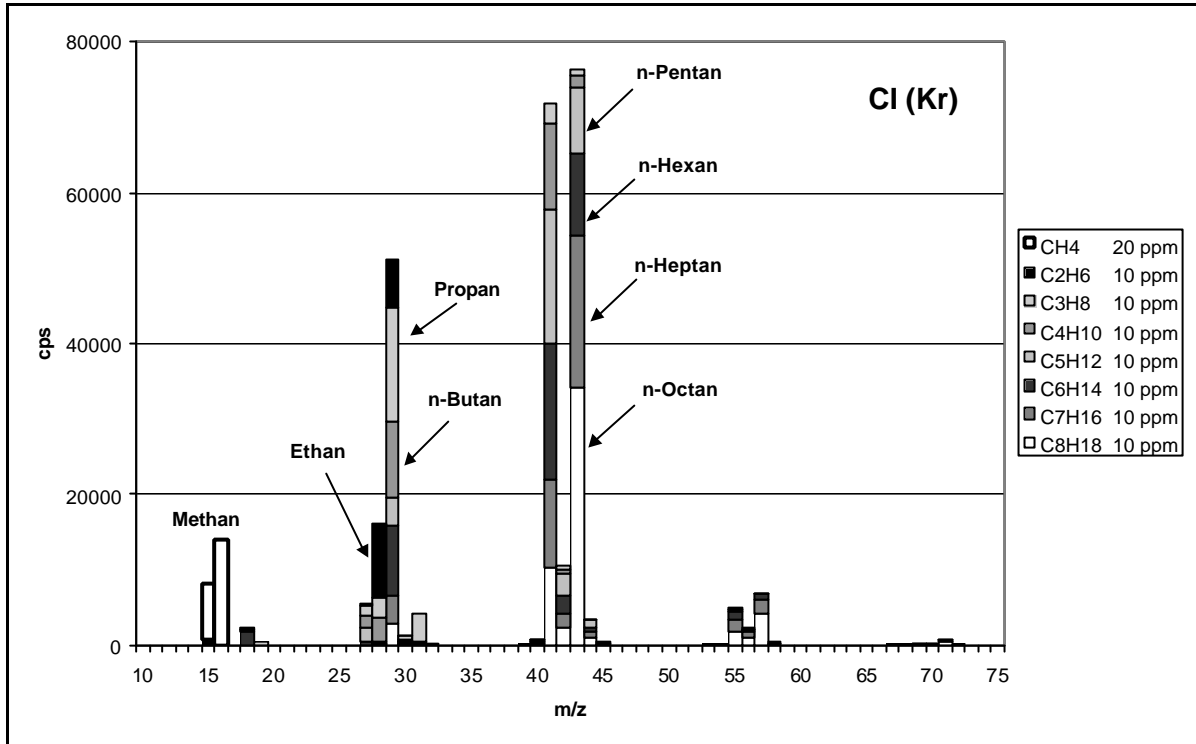


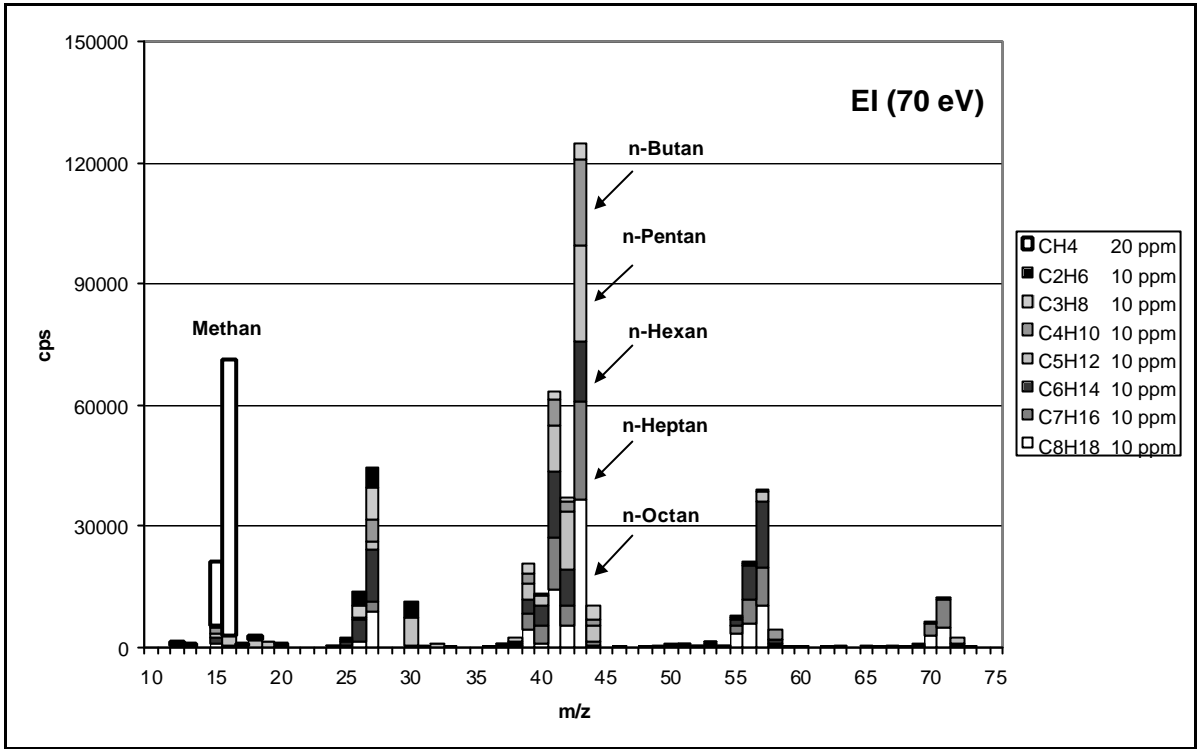
**Ethylbenzen ( $C_8H_{10}$ )****1,2,4-Trimethylbenzen ( $C_9H_{12}$ )**

**3-Ethyltoluen ( $C_9H_{12}$ )****1,4-Diethylbenzen ( $C_{10}H_{14}$ )**

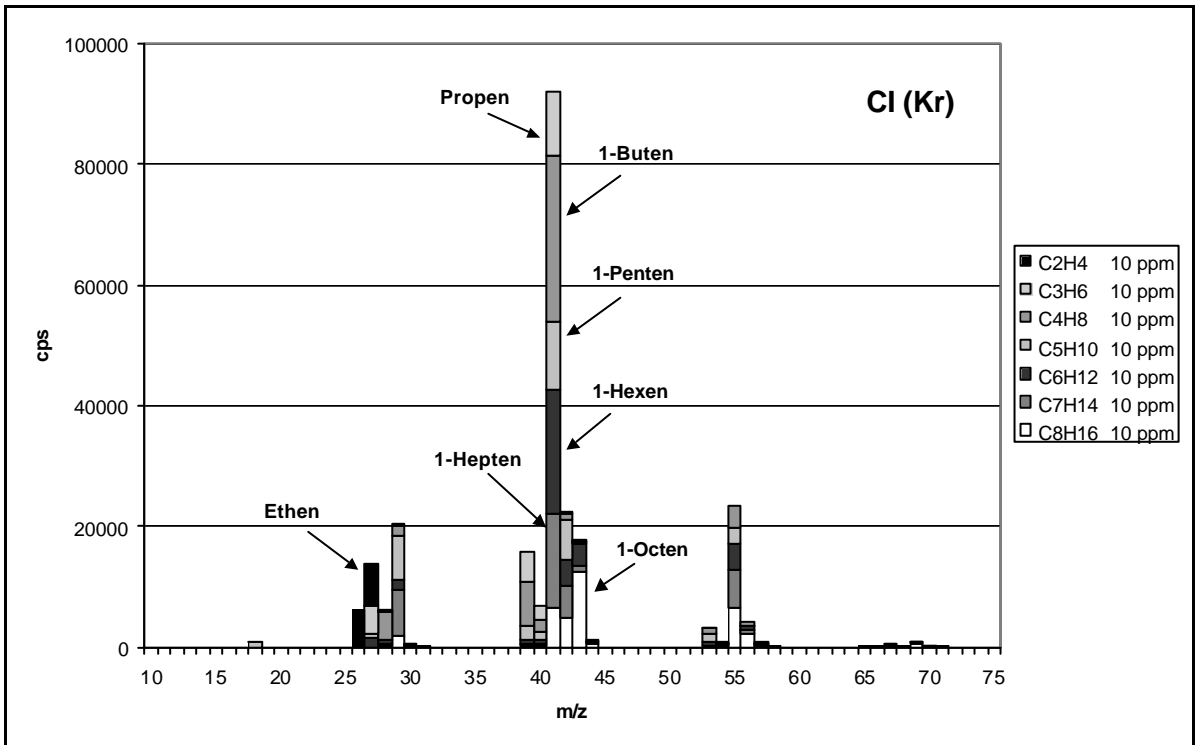
## 9.1.2 Massenspektren von Komponentengemischen

### 9.1.2.1 Alkane

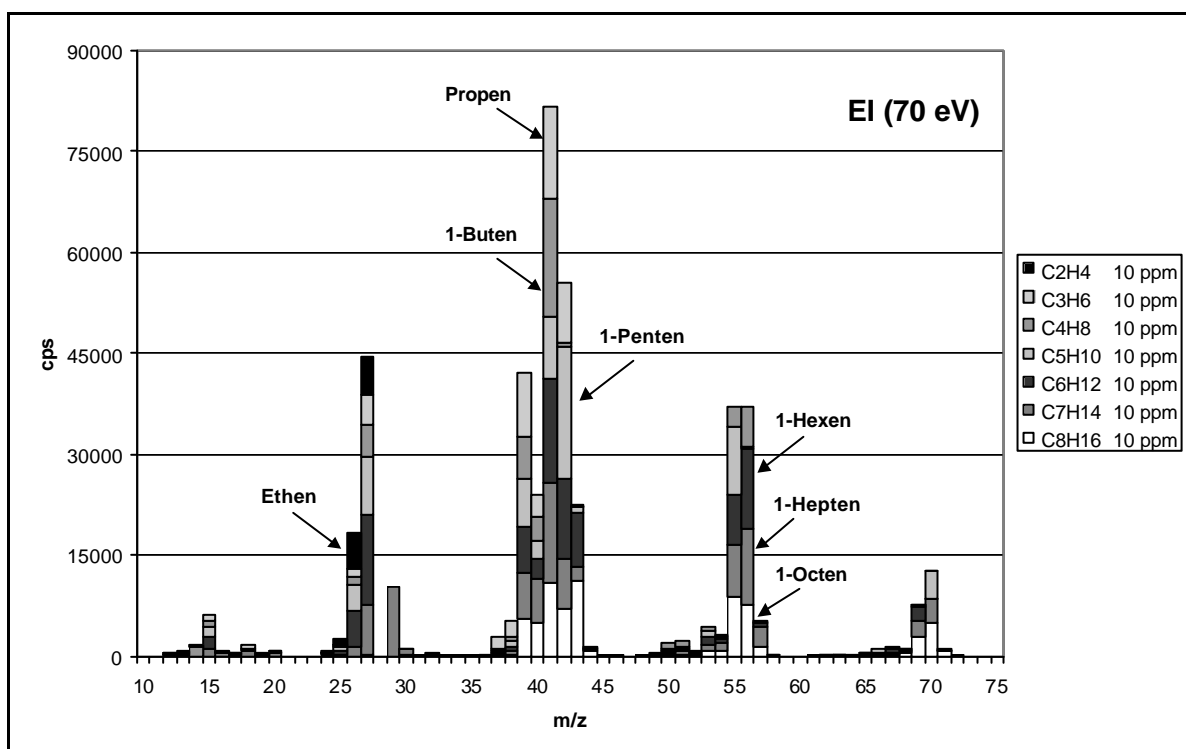
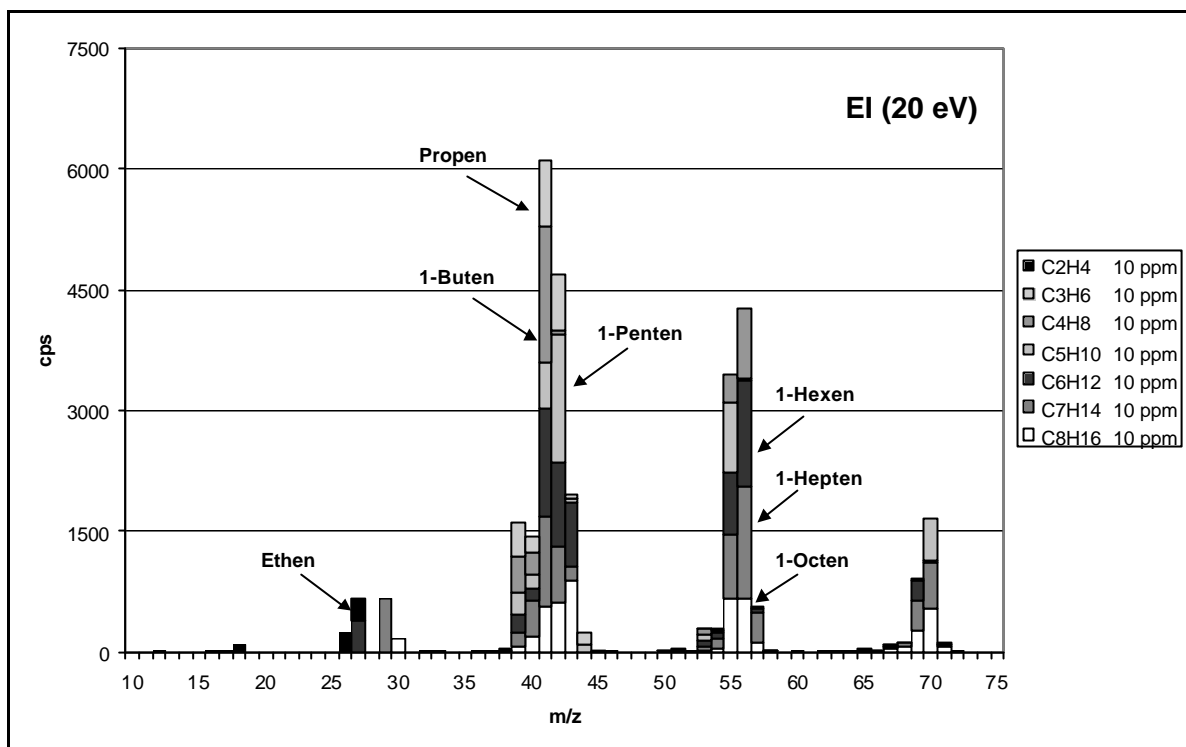




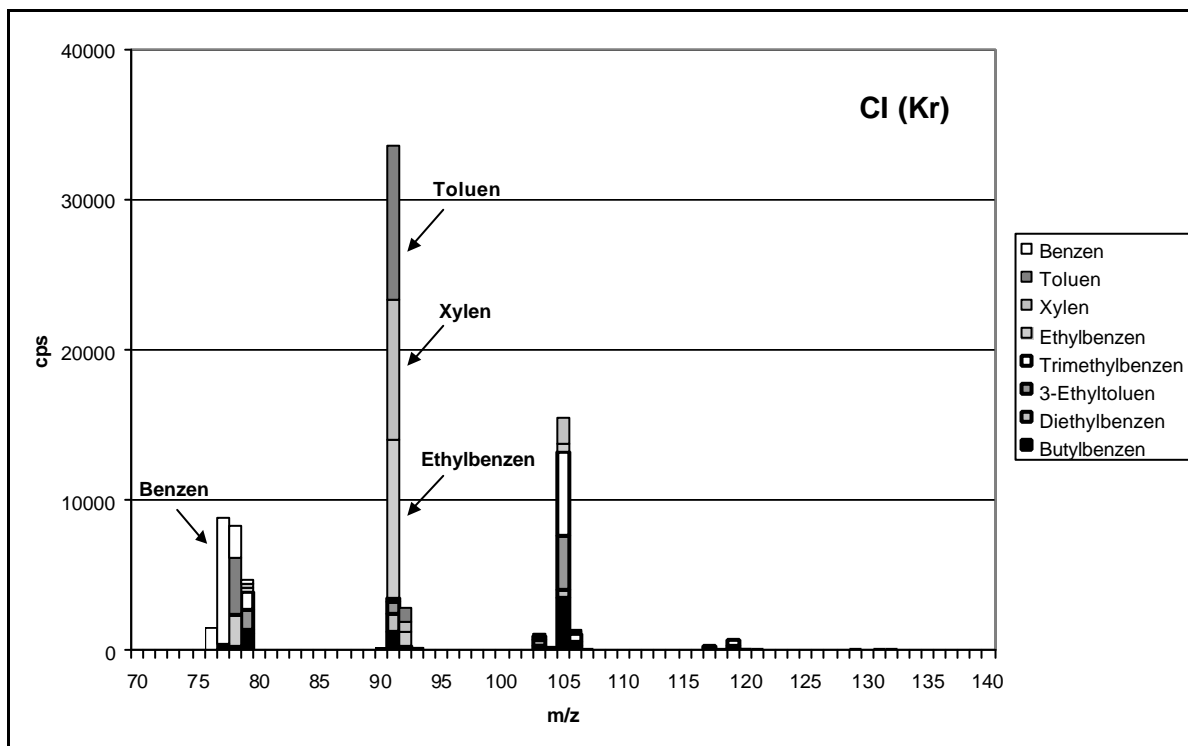
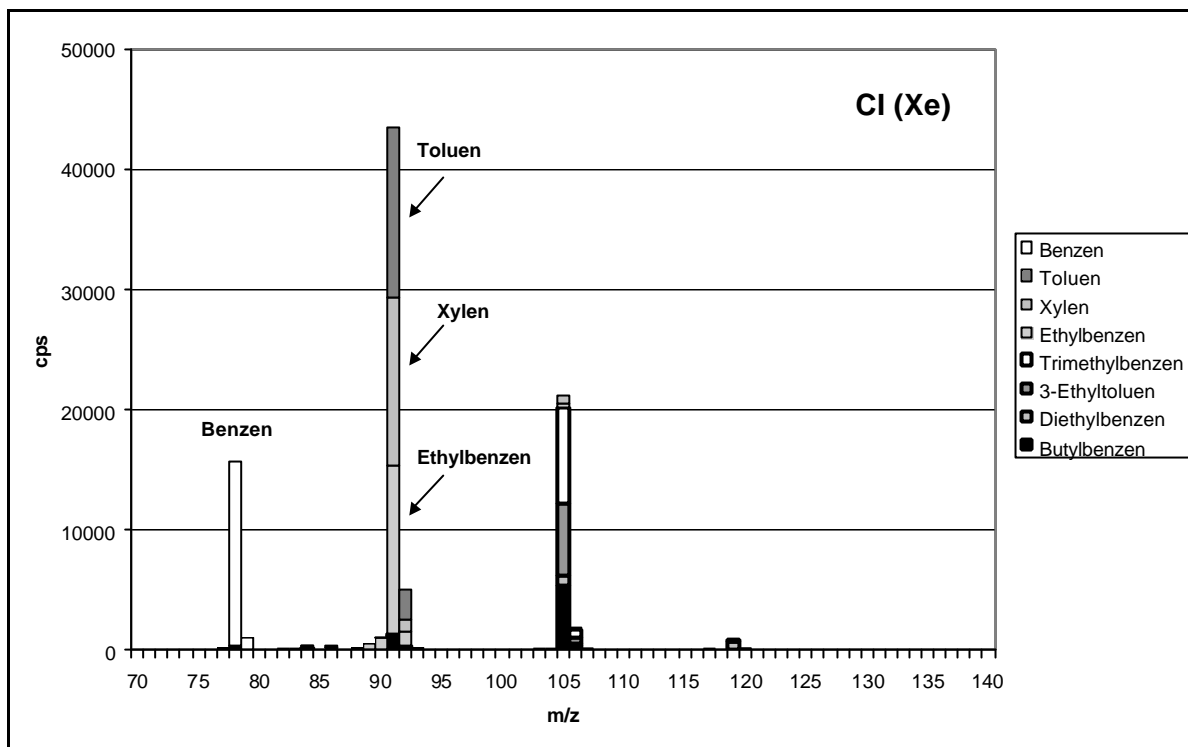
**9.1.2.2 Alkene**

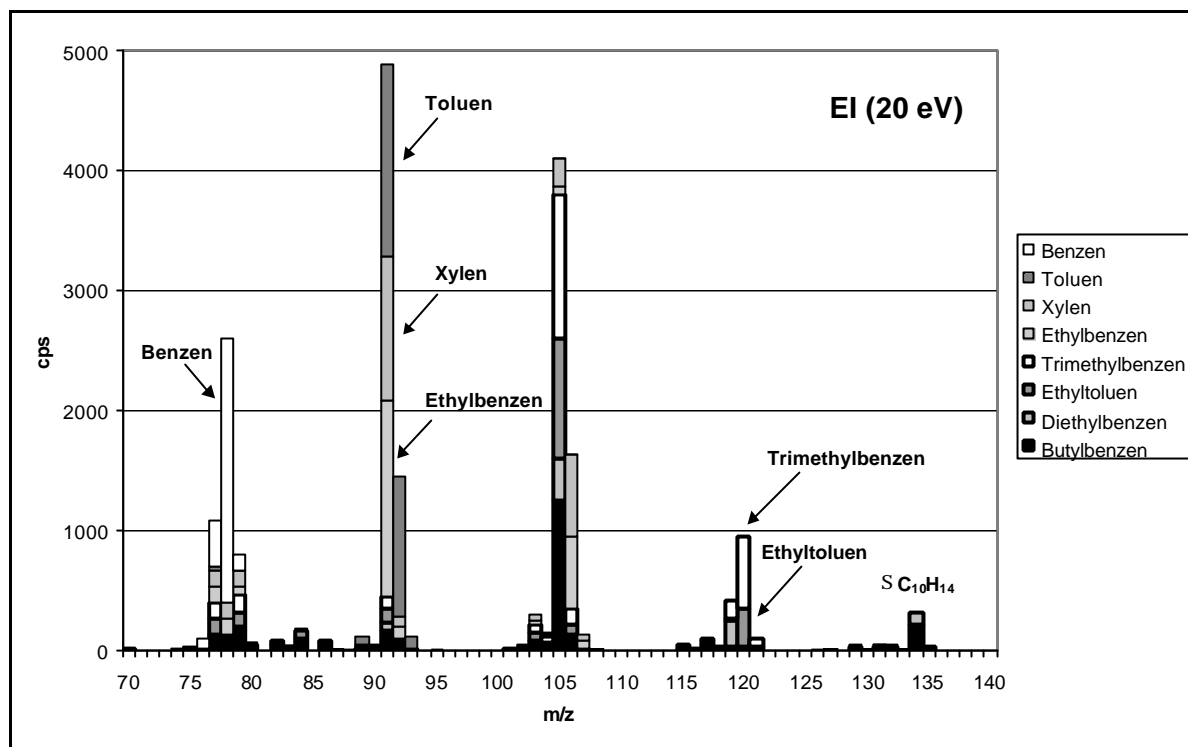






9.1.2.3 Aromaten





## 9.2 Tabellen

### 9.2.1 Chemisch-physikalische Daten der untersuchten Komponenten

Komponente	Formel	Masse	IE (eV)	PA <sup>1)</sup> (kJ/mol)	Siedepunkt (°C)
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	2	15,4	423,7	-253
Methan	CH <sub>4</sub>	16	12,6	705,0	-161
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17	10,1	853,6	-33
Wasser	H <sub>2</sub> O	18	12,6	691,0	100
Ethin	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	11,4	641,4	-84
Stickstoff	N <sub>2</sub>	28	15,6	494,9	-196
Kohlenmonoxid	CO	28	14,0	594,0	-192
Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	10,5	680,5	-104
Stickstoffmonoxid	NO	30	9,3	531,8	-152
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	30	10,9	712,9	-19
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	11,5	596,3	-88
Methanol	CH <sub>4</sub> O	32	10,8	754,3	65
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	32	12,1	423,7	-183
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	34	10,5	705,0	-60
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	9,7	751,6	-48
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	44	13,8	540,5	-79
Distickstoffoxid	N <sub>2</sub> O	44	12,9	575,2	-89
Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO	44	10,2	768,5	21
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	10,9	625,7	-42
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	46	9,6	591,0	21
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	10,5	776,4	78
1,3-Butadien	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54	9,1	795,5	-4
1-Buten	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	9,6	--	-4
i-Buten	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	9,2	802,1	-5
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	9,7	812,0	56
n-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	10,5	--	-1
Kohlenoxidsulfid	COS	60	11,2	628,5	-50
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	64	12,3	672,3	-10
Cyclopentan	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	10,3	--	49
1-Penten	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	9,5	--	30

Komponente	Formel	Masse	IE (eV)	PA (kJ/mol)	Siedepunkt (°C)
n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	10,3	--	36
2-Methylbutan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	10,3	--	28
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	9,2	750,4	80
1-Hexen	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	9,4	805,2	63
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	10,1	--	69
2-Methylpentan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	10,0	--	60
Methyl-tert.-butylether	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	9,3	841,6	55
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	8,8	784,0	111
1-Hepten	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	9,3	--	94
2,2-Dimethylpentan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	--	--	79
n-Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	9,9	--	99
o-, m-, p-Xylen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	8,4 - 8,6	794,4 – 812,0	137 - 140
Ethylbenzen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	8,8	788,0	136
1-Octen	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	9,4	--	122
2,2,4-Trimethylpentan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	9,9	--	99
n-Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	9,8	--	126
1,2,4-Trimethylbenzen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	8,3	--	168
1-Ethyl-3-Methylbenzen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	8,7	--	159
1,4-Diethylbenzen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	8,4	--	184
1-Methylpropylbenzen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	8,7	--	173
n-Dodekan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	--	--	217

Daten: NIST (2000); RÖMPP (1995)

## 9.2.2 Reaktionsraten positiver Ionen mit Neutralmolekülen

Primär- ion	Neutral- molekül	Produkte	Reaktionsrate ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Info	Quelle
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{O}^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$2.1 - 3.5 \cdot 10^{-9}$		1), 2)
	$\text{CO}$	keine Reaktion			3)
	$\text{CO}_2$	keine Reaktion			3)
	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$6.3 \pm 1.6 \cdot 10^{-11}$		1)
	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$		2)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$2.8 \pm 0.7 \cdot 10^{-9}$		1), 2), 3)
	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_7^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$1.5 - 1.7 \cdot 10^{-9}$		1), 3)
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_3\text{S}^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$1.4 - 2.3 \cdot 10^{-9}$		1), 3)
	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$2.6 \cdot 10^{-9}$		3)
	$\text{NO}$	$\text{NO}^+$ ; $\text{H}_3\text{O}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$		1)
	Benzen	$\text{C}_6\text{H}_7^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$		2)
	Toluen	$\text{C}_7\text{H}_9^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$		2)
	Xylen	$\text{C}_8\text{H}_{11}^+$ ; $\text{H}_2\text{O}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$		3)
$\text{CO}_2^+$	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4^+$ ; $\text{CO}_2$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		1)
	$\text{CO}$	$\text{CO}^+$ ; $\text{CO}_2$	$1.9 \cdot 10^{-12}$		1)
	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2^+$ ; $\text{CO}_2$	$1.3 - 1.8 \cdot 10^{-9}$		1)
$\text{Kr}^+$	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4^+$ (65 %), $\text{CH}_3^+$ (35 %), Kr	$1.2 \cdot 10^{-9}$	k.A.	1)
		$\text{CH}_4^+$ ; Kr	$1.03 \cdot 10^{-9}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{3/2}$ , $^2\text{P}_{1/2}$ )	1)
	$\text{CO}$	$\text{CO}^+$ ; Kr	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{3/2}$ )	1)
			$2.8 \cdot 10^{-11}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{1/2}$ )	1)
	$\text{COS}$	$\text{COS}^+$ ; Kr	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{3/2}$ )	1)
			$9.6 \cdot 10^{-11}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{1/2}$ )	1)
	$\text{H}_2$	$\text{H}_2^+$ ; Kr	$< 2.0 \cdot 10^{-12}$		1)
		$\text{HKr}^+$ ; H	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{3/2}$ )	1)
			$1.5 \cdot 10^{-10}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{1/2}$ )	1)
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}^+$ ; Kr	$1.19 \cdot 10^{-9}$		1)
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3^+$ ; Kr	$8.0 \cdot 10^{-10}$		1)	
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S}^+$ (35 %), $\text{KrH}^+$ (35 %), $\text{S}^+$ (30 %)	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{3/2}$ )	4)	
	$\text{S}^+$ (45 %), $\text{SH}^+$ (35 %), $\text{KrH}^+$ (20 %)	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}_{1/2}$ )	4)	

<b>Kr<sup>+</sup></b>	NO	NO <sup>+</sup> ; Kr	<1.0*10 <sup>-12</sup>	Kr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	1)
	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ; Kr	4.0*10 <sup>-10</sup>	Kr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	1)
		N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ; Kr	1.5*10 <sup>-11</sup>	Kr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	1)
		N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ; Kr	1.0*10 <sup>-10</sup>		1)
	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; Kr	3.0*10 <sup>-11</sup>		1)
	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; Kr	6.3*10 <sup>-10</sup>	Kr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	1)
<b>Xe<sup>+</sup></b>	H <sub>2</sub>	HXe <sup>+</sup> ; H	<5.0*10 <sup>-12</sup>		1)
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; Xe	9.0*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	4)
			8.3*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	
	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ; Xe	1.8*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	4)
	NO	NO <sup>+</sup> ; Xe	<1.0*10 <sup>-12</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	1)
		O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; Xe	1.1*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	
	O <sub>2</sub>		1.0*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	4)
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup> ; Xe	9.9*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	4)
	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ; Xe	6.3*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	4)
		endotherm	--	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	4)
	COS	COS <sup>+</sup> ; Xe	8.7*10 <sup>-10</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	
			2.0*10 <sup>-11</sup>	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	4)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	CH <sub>4</sub>	k.A.	<1.0*10 <sup>-13</sup>		1)
		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ; CH <sub>3</sub> (80 %)			
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ; H (20 %)	7.9*10 <sup>-10</sup>		1)
	NO	NO <sup>+</sup> ; weitere Produkte	3.6 ± 0.4*10 <sup>-10</sup>		1)
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ; C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ; C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	4.3*10 <sup>-11</sup>		1)
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	k.A.	5.3 - 9.0*10 <sup>-10</sup>		1)
	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	k.A.	2.05 ± 0.12*10 <sup>-9</sup>		1)
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	k.A.	1.14 ± 0.13*10 <sup>-9</sup>		1)
	H <sub>2</sub>	k.A.	<4.0*10 <sup>-14</sup>		1)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup></b>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	1.29 ± 0.1*10 <sup>-9</sup>		1)
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	1.17 ± 0.1*10 <sup>-9</sup>		1)
	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1.4*10 <sup>-9</sup>		1)
	NO	NO <sup>+</sup>	3.9*10 <sup>-10</sup>		1)
	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ; HO <sub>2</sub>	3.3 ± 0.6*10 <sup>-11</sup>		1)
<b>NO<sup>+</sup></b>	H <sub>2</sub>	k.A.	<1.0*10 <sup>-13</sup>		1)

NO <sup>+</sup>	CO	CO <sup>+</sup> ; NO	$7.2 \pm 2.2 \cdot 10^{-10}$		1)
	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; NO	$1.1 \pm 0.3 \cdot 10^{-9}$		1)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> ; HNO	$8.0 \cdot 10^{-10}$		1)
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$<1.0 \cdot 10^{-13}$		1)
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$<2.0 \cdot 10^{-12}$		1)
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$<5.0 \cdot 10^{-12}$		1)
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$7.8 \cdot 10^{-10}$		1)
	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$4.0 \cdot 10^{-11}$ - $1.85 \cdot 10^{-10}$		1)
	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$4.7 - 10.0 \cdot 10^{-11}$		1)
	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup> ; HNO	$4.3 - 5.9 \cdot 10^{-10}$		1)

Daten:

- 1) IKEZOE et al. 1987
- 2) SPANEL et al. 1995
- 3) LINDINGER et al. 1998
- 4) ADAMS et al. 1980.

k.A. = keine Angabe