

**Fakultät für Physik und Astronomie**  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit  
im Studiengang Physik  
vorgelegt von  
**Christian Muschik**  
aus Miltenberg  
2007



**Bildung atmosphärischer gasförmiger Schwefelsäure in  
Natur und Technik: elektrische Entladungen und  
Dieselkraftfahrzeuge**

Die Diplomarbeit wurde von Christian Muschik ausgeführt am  
Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg  
Bereich Atmosphärenphysik  
unter der Betreuung von  
Herrn Prof. Dr. Frank Arnold



## **Bildung atmosphärischer gasförmiger Schwefelsäure in Natur und Technik: elektrische Entladungen und Dieselmotorkraftfahrzeuge**

Verschiedene Vorgänge in Natur und Technik bilden gasförmige Schwefelsäure, das wichtigste atmosphärische Aerosolvorläufergas. Dieses konnte erstmals als Produkt atmosphärischer Hochspannungsentladungen nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurden vergleichende Messungen von gasförmiger Schwefelsäure und weiteren in atmosphärischen Hochspannungsentladungen entstehenden Spurengasen unternommen. Insbesondere wurde hier die Bildung der Spurengase Schwefel- und Salpetersäure verglichen. Ein weiterer Teil der Arbeit behandelt die Entstehung gasförmiger Schwefelsäure im Abgas eines modernen LKW-Dieselmotors mit Abgasnachbehandlung. Zur Messung gasförmiger Schwefelsäure wurde in beiden Fällen die in unserer Arbeitsgruppe entwickelte chemische Ionisations-Massenspektrometrie angewandt.

---

## **Generation of atmospheric gaseous sulfuric acid in nature and technology: electric discharges and diesel vehicles**

Several procedures in nature and technology generate gaseous sulfuric acid, being the most important aerosol precursor gas. This was detected for the first time in atmospheric high voltage discharges. Moreover, comparative measurements of gaseous sulfuric acid and further trace gases emerging in high voltage atmospheric discharges were undertaken. Particularly the formation of the trace gases sulfuric and nitric acid was compared here. Another part of this work deals with the formation of gaseous sulfuric acid in the exhaust of a modern truck diesel engine with exhaust aftertreatment. For the measurement of gaseous sulfuric acid the chemical Ionization Mass Spectrometry that was developed by our group was applied in both cases.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Atmosphärische gasförmige Schwefelsäure . . . . .	5
2.1.1. Quellen und Senken . . . . .	5
2.1.2. Bedeutung für Klima und Umwelt . . . . .	9
2.2. Elektrische Entladungen in der Atmosphäre . . . . .	14
2.2.1. Stoßentladungen . . . . .	15
2.2.2. Hochspannungsentladung mit Gleich- und Wechselspannung . . .	18
2.3. Dieselmotorenemission . . . . .	20
<b>3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)</b>	<b>23</b>
3.1. Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR) . . . . .	23
3.1.1. Theorie . . . . .	23
3.1.2. Anwendung . . . . .	25
3.2. Ionenfallen-Massenspektrometer . . . . .	28
<b>4. Messkampagnen</b>	<b>33</b>
4.1. Kampagne „LIGHTNING“ . . . . .	33
4.1.1. Motivation . . . . .	33
4.1.2. Messparameter . . . . .	33
4.1.3. Messaufbau . . . . .	34
4.2. Kampagne „DIESEL-ABGAS“ . . . . .	37
4.2.1. Motivation . . . . .	37
4.2.2. Messparameter . . . . .	38
4.2.3. Messaufbau . . . . .	38
<b>5. Auswertung der Messdaten</b>	<b>43</b>
5.1. Nachweisempfindlichkeit des Ionenfallen-Massenspektrometers . . . . .	43
5.2. Eichfaktor zur Berechnung der Schwefelsäurekonzentration . . . . .	44
5.2.1. Prinzip der Eichung . . . . .	44
5.2.2. Durchführung der Eichung . . . . .	46

5.2.3. Korrekturen . . . . .	47
5.3. Fehlerbetrachtung . . . . .	49
<b>6. Ergebnisse</b>	<b>53</b>
6.1. Gasförmige Schwefelsäure produziert durch Entladungen unterschiedlichen Typs . . . . .	53
6.1.1. Blitzstoß . . . . .	53
6.1.2. AC-Lichtbogen . . . . .	54
6.1.3. Korona . . . . .	56
6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase . . . . .	59
6.2.1. Theoretische Betrachtungen . . . . .	59
6.2.2. Blitzstoß . . . . .	64
6.2.3. Korona . . . . .	65
6.3. Emission gasförmiger Schwefelsäure durch moderne Diesel-Motoren . . . .	68
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>73</b>
7.1. Messkampagne „LIGHTNING“ . . . . .	73
7.2. Messkampagne „DIESEL-ABGAS“ . . . . .	74
<b>A. Appendix</b>	<b>77</b>
A.1. Messprogramm der Kampagne „LIGHTNING“ . . . . .	77
A.2. Graphen: Gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Entladungstypen . . . . .	80
A.3. EU-Abgasrichtlinien . . . . .	88
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>91</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Veranschaulichung des Einflusses von Aerosolen auf den Strahlungshalt der Erde . . . . .	12
2.2. Typischer Verlauf von Schaltstoßspannung und Blitzstoßspannung . . .	16
2.3. Hochspannungskaskade der HVH zur Erzeugung von Wechselspannung .	19
3.1. Schema der Ionenmolekülreaktion . . . . .	25
3.2. Erzeugung von Eduktionen mittels radioaktivem Präparat oder SIQ . .	27
3.3. Ionenfallen-Massenspektrometer . . . . .	29
3.4. Baugruppen des Ionenfallen-Massenspektrometers . . . . .	30
4.1. Versuchsaufbau in der Hochvolthalle der TU München . . . . .	34
4.2. Schema des Aufbaus der Messapparaturen im Inneren des Messcontainers bei der Kampagne „LIGHTNING“ . . . . .	35
4.3. Schema des Messaufbau am Teststand bei MAN . . . . .	39
4.4. Messpunkte des Europäischen Stationärszyklus . . . . .	41
5.1. Aufbau zur Kalibration . . . . .	45
6.1. Bildung von gasförmiger Schwefelsäure in Blitzstößen . . . . .	54
6.2. Bildung von gasförmiger Schwefelsäure in AC-Entladungen . . . . .	55
6.3. Bildung von gasförmiger Schwefelsäure in AC-Korona-Entladungen mit langer Anstehzeit . . . . .	57
6.4. Bildung von gasförmiger Schwefelsäure in AC-Korona-Entladungen . . .	58
6.5. Bildung von gasförmiger Schwefelsäure in DC-Korona-Entladungen . . .	59
6.6. Schema der Säurebildung durch OH . . . . .	60
6.7. Volumenmischungsverhältnis im thermodynamischen Gleichgewicht einiger Molekülsorten in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	63
6.8. Vergleich der Säureproduktion bei Blitzstößen . . . . .	65
6.9. Vergleich der Säureproduktion bei AC-Korona-Entladungen . . . . .	66
6.10. Vergleich der Säureproduktion bei DC-Korona-Entladungen . . . . .	67
6.11. $\text{NO}_y$ , NO und deren Differenz bei DC-Korona-Entladungen . . . . .	67
6.12. Typische CIMS-Spektren für die Diesellabmessung . . . . .	69

6.13. Stoßfragmentierung des negativen Ions mit der Masse 195 amu . . . . .	71
A.1. LIGHTNING: Versuche 11 bis 14 . . . . .	80
A.2. LIGHTNING: Versuche 15 und 16 . . . . .	81
A.3. LIGHTNING: Versuche 17 und 18 . . . . .	81
A.4. LIGHTNING: Versuch 19 . . . . .	82
A.5. LIGHTNING: Versuche 20 bis 22 . . . . .	83
A.6. LIGHTNING: Versuch 23 . . . . .	83
A.7. LIGHTNING: Versuche 24 . . . . .	84
A.8. LIGHTNING: Versuch 25 . . . . .	84
A.9. LIGHTNING: Versuch 26 . . . . .	85
A.10.LIGHTNING: Versuche 27 bis 32 . . . . .	85
A.11.LIGHTNING: Versuche 34 und 35 . . . . .	86
A.12.LIGHTNING: Versuche 36 und 37 . . . . .	86
A.13.LIGHTNING: Versuche 38 und 39 . . . . .	87
A.14.Kennlinie von Dieselmotorenemissionen bzgl. $\text{NO}_x$ und PM . . . . .	89

# Tabellenverzeichnis

2.1. Globale anthropogene Schwefelemission . . . . .	7
3.1. Für den Nachweis gasförmiger Schwefelsäure nach ACIMS wichtige Linien	28
3.2. Elektrische Spannungswerte für die Elektroden des ITMS . . . . .	31
4.1. Gemessene Stoffe bei der Kampagne „LIGHTNING“ . . . . .	33
4.2. Gemessene Stoffe bei der Kampagne „DIESEL-ABGAS“ . . . . .	38
5.1. Messpunkte bei der Schwefelsäurekalibration. . . . .	46
A.1. Messprogramm während der Kampagne „LIGHTNING“ . . . . .	78
A.2. Abgasgrenzwerte für ESC und ELR-Prüfung . . . . .	88

## *Tabellenverzeichnis*

# 1. Einleitung

Gasförmige Schwefelsäure spielt in Zusammenhang mit der Bildung atmosphärischer Aerosolpartikel und deren Wirkung auf den Strahlungshaushalt der Erde trotz ihres geringen Vorkommens eine wichtige Rolle. Ziel der vorliegenden Arbeit war, deren unterschiedliche Entstehungsprozesse in Messkampagnen am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München und an einem Teststand der Firma *MAN*<sup>1)</sup> *Nutzfahrzeuge* in Nürnberg zu untersuchen.

Gewitterblitze sind ein beeindruckendes Naturphänomen und seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Studien. Neben der Untersuchung dieser Entladungen als elektrisches Phänomen interessieren auch Effekte auf die Atmosphärenchemie. Bislang ist hier vor allem die Bildung von Stickoxiden eingehend untersucht worden. Auch unsere Arbeitsgruppe Atmosphärische Spurenstoffe am Max-Planck-Institut für Kernphysik (MPI-K) in Heidelberg hat in Kooperation mit dem Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR) in Oberpfaffenhofen bei fluggestützten Messungen Forschung auf diesem Gebiet unternommen. Dabei waren in den aufgenommenen Massenspektren eines Fluges, bei dem ein Blitz in das Forschungsflugzeug einschlug, deutliche Signaturen von Säuren (v.a. Salpetrige Säure) zu erkennen. Daraus entstand das Vorhaben, die Bildung von Säuren in Entladungen in der Atmosphäre genauer zu untersuchen. Dazu wurde eine Messkampagne („LIGHTNING“) am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München durchgeführt, wo Hochspannungsgasentladungen in atmosphärischer Luft kontrolliert und in großer Zahl durchgeführt werden konnten. Die Spurengaskonzentrationen der in der vorliegenden Arbeit behandelten gasförmigen Schwefelsäure erfordern eine hochempfindliche und selektive Messmethode zum Nachweis. Diese Eigenschaften vereinigt die eingesetzte chemische Ionisations-Massenspektrometrie. Neben Blitzstoßentladungen, die reale Blitze simulieren sollten, wurden auch Hochspannungsentladungen mit Gleich- und Wechselstrom untersucht.

Gasförmige Schwefelsäure wurde als Folge der OH-Bildung elektrischer Entladungen in der Atmosphäre nachgewiesen. Qualitativ zeigen die Spektren deutlich eine Signatur der Entladungen mit gemessenen Konzentrationen weit über dem Hintergrund. Bedingt durch den Aufbau kann zwar keine Aussage über die absolute Produktionsrate von

---

<sup>1)</sup>Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg. Ein Abkürzungsverzeichnis befindet sich auf Seite 91.

## 1. Einleitung

$\text{H}_2\text{SO}_4$  in elektrischen Entladungen gemacht, dafür aber relativ zu weiteren gemessenen Stoffen verglichen werden. Im Rahmen der Arbeit wurde im speziellen ein Vergleich zwischen der Bildung von Schwefelsäure und Salpetersäure in elektrischen Entladungen angestellt. Die stark mit der Hallenluft verdünnten Konzentrationen der gasförmigen Schwefelsäure lagen im Bereich atmosphärischer Konzentrationen unter Einfluss der OH-Bildung durch solare Strahlung.

Spurengasbildung in der oberen Atmosphäre durch Blitze kann bezüglich klimarelevanter Fragen Aufschluss geben. Wichtig ist hier die Betrachtung der Eigenschaften der entstehenden Säuren als Aerosolbildner. Vor allem gasförmige Schwefelsäure als eine Quelle für Nukleationsprozesse und deren Zusammenspiel mit anderen Spurengasen wie z.B. die ebenfalls untersuchte Salpetersäure oder Ammoniak ist hier von Bedeutung. Die Auswirkungen der Aerosole auf das Klima der Erde ist nach wie vor wissenschaftlich unzureichend verstanden und daher Thema intensiver Forschung. Daneben ist die Untersuchung von Spurengasbildung durch Entladungen, wie sie in technischen Anlagen vorkommen, in Bezug auf wirtschaftliche Aspekte interessant. In Folge von Koronaentladungen an Hochspannungsmasten zum Beispiel wurde Korrosion von Isolatoren beobachtet. Die Bildung von Säuren ist möglicherweise dafür verantwortlich.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Bildung von gasförmiger Schwefelsäure durch Diesel-Kfz-Motoren. Diese entsteht durch die Verbrennung von Schwefelkomponenten, die in Treibstoff und Schmieröl enthalten sind. Die Abgasnachbehandlung in modernen Dieselmotoren mit Oxidationskatalysator (OXICAT) und Partikelfilter (CDPF, coated diesel particulate filter) entfernt effektiv Stickoxide und Ruß aus dem Abgas. Die Kehrseite der Medaille ist die Bildung von Schwefelsäure als Folge der  $\text{SO}_2$ -Oxidation zu  $\text{SO}_3$  im Oxidationskatalysator. Dies wurde von unserer Arbeitsgruppe bereits untersucht [ARNOLD et al. 2006, SCHUCK 2006]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten diesbezüglich weitere und genauere Untersuchungen an einem LKW-Dieselmotoren-Prüfstand stattfinden.

Zum Nachweis der gasförmigen Schwefelsäure im Abgas des Dieselmotors wurde wiederum die chemische Ionisations-Massenspektrometrie eingesetzt. Verluste der Schwefelsäure, z.B. durch Kondensation oder vor allem Einlagerung in Bauteile (Verdünnungsstufen und Transferleitung) zwischen Entnahmestelle und Nachweisgerät, wie sie in vorigen Messungen auftraten, sollten möglichst gering gehalten werden. Dazu wurde ein neuer Aufbau mit kurzer, beheizbarer und komplett aus Edelstahl bestehender Transferleitung entworfen.

Hohe Konzentrationen gasförmiger Schwefelsäure konnten als Folge moderner Dieselabgasnachbehandlung nachgewiesen werden.

Die Messungen sind vor allem aufgrund von gesundheitlichen Aspekten interessant.

Partikel, die durch gasförmige Schwefelsäure gebildet wurden oder an denen sich diese angelagert hat, können über die Atemwege je nach Größe unterschiedlich tief in die Lunge gelangen. Zwar gibt es seitens der Europäischen Union Grenzwerte der maximalen Partikelemission von Dieselmotoren, allerdings begrenzen diese nur die Masse der ausgestoßenen Partikel, zu der die durch gasförmige Schwefelsäure gebildeten Nanopartikel kaum beitragen.

Das folgende Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich grundlegend mit der gasförmigen Schwefelsäure. In engem Zusammenhang damit wird die Bildung von Aerosolen und deren Bedeutung für Klima und Umwelt angesprochen. Darüber hinaus behandelt Kapitel 2 die Grundlagen von Hochspannungs-Gasentladungen, wie sie im Rahmen der Arbeit an der TU München durchgeführt wurden. Abschließend werden Verbrennungsprozesse in Dieselmotoren und die Möglichkeiten der Abgasnachbehandlung angesprochen.

Im Kapitel 3 wird die chemische Ionisations-Massenspektrometrie als Messmethode vorgestellt, speziell für die Messung der gasförmigen Schwefelsäure während der behandelten Messkampagnen.

Diese werden in Kapitel 4 beschrieben. Motivation, Messparameter, der technische Aufbau und die Durchführung der Messkampagnen „LIGHTNING“ und „DIESEL-ABGAS“ sind hier aufgeführt.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Messkampagne „LIGHTNING“ und deren Umfeld. Daher sind in Kapitel 5 die diagnostischen Untersuchungen des eingesetzten Messgeräts in Zusammenspiel mit der Auswertung der gewonnenen Daten aufgeführt. Dazu gehörten die Bestimmung eines Eichfaktors für den verwendeten Aufbau und eine Fehlerbetrachtung.

Ergebnisse sind in Kapitel 6 zusammengetragen. Hauptaugenmerk liegt hier auf der Bildung gasförmiger Schwefelsäure als Folge von Entladungen unterschiedlichen Typs. Daneben wird ein Vergleich zu der ebenfalls gemessenen Salpetersäure aufgestellt unter dem Gesichtspunkt der Bildung beider Säuren aus dem gemeinsamen Edukt OH aus der Entladung. Für die Dieselabgasmessungen (MAN 2007) werden vorläufige Ergebnisse qualitativ angesprochen. Die Daten werden für geplante Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe noch intensiv untersucht.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert mit Ausblick auf zukünftige Aufgaben und Messkampagnen.

## 1. Einleitung



## 2. Grundlagen

### 2.1. Atmosphärische gasförmige Schwefelsäure

Mit typischen Konzentrationen von  $10^5$  bis  $10^7$  Molekülen/cm<sup>3</sup> in der Atmosphäre<sup>1)</sup> zählt Schwefelsäure zu den Ultrapurengasen und spielt als Aerosolbildner im Klimasystem der Erde eine wichtige Rolle. Im folgenden Abschnitt werden die Bildung und Senken atmosphärischer gasförmiger Schwefelsäure behandelt. Aufgrund des niedrigen Sättigungsdampfdruckes von gasförmiger Schwefelsäure kondensiert diese leicht auf vorhandenen Aerosolen und trägt zum Partikelwachstum bei. Zudem können sich – bei niedriger Konzentration bereits vorhandener Partikel – hohe Übersättigungen der Gasphasen-Schwefelsäure einstellen, die zur Neubildung von Partikeln durch Nukleation führen. Gasphasen-Schwefelsäure ist in der Atmosphäre also ein wichtiger Aerosolvorläufer. Daher wird in Abschnitt 2.1.2 die Bedeutung von Aerosolpartikeln für Klima und Umwelt angeführt.

#### 2.1.1. Quellen und Senken

Die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure aus Schwefeldioxid in Gegenwart von OH-Radikalen und Wasserdampf wurde im Jahre 1983 von [STOCKWELL und CALVERT 1983] wie folgt vorgeschlagen:



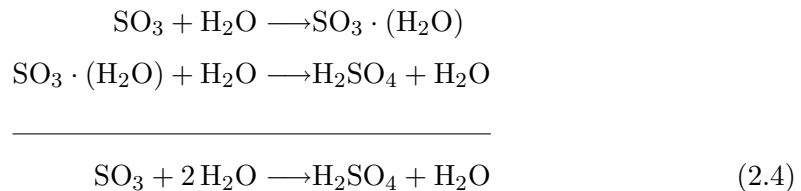
[REINER und ARNOLD 1993, REINER und ARNOLD 1994] untersuchten am Max-Planck-Institut für Kernphysik dieses Reaktionsschema (den sogenannten Stockwell-Calvert Mechanismus) und wiesen erstmals experimentell die Bildung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Reaktion (2.3) nach. Mittels CIMS-Methode (vgl. Abschnitt 3) wurde mit steigen-

---

<sup>1)</sup>Vergleiche Bodenmessungen von gasförmiger Schwefelsäure am MPI-K: [AUFMHOFF 2004]. Dies entspricht etwa einer Molfraktion von 4–400 fmol/mol (femto =  $10^{-15}$ ), bzw. ppq (parts per quadrillion, „Teile pro Billiarde“) bei Normalbedingungen: Temperatur = 293.15 K, Druck = 1013 hPa.

## 2. Grundlagen

der Feuchte eine exponentielle Abnahme von  $\text{SO}_3$  beobachtet und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Produkt bestätigt. Der Ratenkoeffizient für (2.3) wurde auf  $k \approx 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Der genaue Ablauf dieses Schritts ist allerdings noch nicht komplett verstanden. Man nimmt an, dass die Gasphasenreaktion die aufeinanderfolgende Reaktion von 2 Wassermolekülen beinhaltet ( [LOVEJOY et al. 1996], zitiert in [BRASSEUR et al. 1999]). Es besteht die Möglichkeit der Schwefelsäurebildung mit diesen 2 Wassermolekülen über einen angeregten Zwischenkomplex:



oder mittels eines Wasserdimers:



[REINER und ARNOLD 1994]

Nimmt man in Reaktion (2.1) für das OH-Radikal (zur Mittagszeit) typische atmosphärische Konzentrationen von  $5\text{--}10 \cdot 10^6 \text{ Molekülen} \cdot \text{cm}^{-3}$  an (siehe unten), beträgt die Lebensdauer von  $\text{SO}_2$  bezüglich der ratenlimitierenden Reaktion (2.1) etwa eine Woche.

Schwefel gelangt hauptsächlich durch anthropogenen Eintrag von  $\text{SO}_2$  in die Atmosphäre. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe trägt hier etwa zu 72% bei. Etwa 2% wird durch die Verbrennung von Biomasse eingetragen. Phytoplankton stellt mit etwa 19% die größte natürliche Quelle der Schwefelemission dar (Emission von Dimethylsulfid).  $\text{SO}_2$  aus Vulkaneruptionen trägt etwa 7% bei. Global beträgt die anthropogene Emission  $66.8\text{--}92.4 \text{ Tg S a}^{-1}$  und zusammen mit natürlichen Quellen  $91.7\text{--}125.5 \text{ Tg S a}^{-1}$  (Alle Zahlen aus [HAYWOOD und BOUCHER 2000, SOLOMON et al. 2007], Tg = Teragramm.  $1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g} = 1 \text{ Million Tonnen}$ ).

Gebäudeschäden durch sauren Regen, Materialschäden (Korrosion in Verbrennungsmotoren) und die Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch Luftverschmutzung („Smog“) waren Anlass zur Reduzierung des Schwefelgehalts in Brennstoffen und Einführung industrieller Methoden, wie zum Beispiel Rauchgasentschwefelung. In der Tat führte technischer Fortschritt in der Reduzierung von schwefelbasierter Verschmutzung seit einiger Zeit zu rückläufigen  $\text{SO}_2$  Emissionen (2.7% pro Jahr seit 1990, laut der aktuellsten  $\text{SO}_2$ -Emissionsstudie von [STERN 2005], **Tabelle 2.1**). Dieser Rückgang äußert

Jahr	Emission in Tg S/a
1980	72.8
1985	71.3
1990	72.3
1995	62.1
2000	55.2

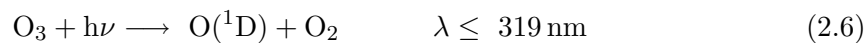
**Tabelle 2.1.:** Globale anthropogene Schwefelemission (in Form von SO<sub>2</sub>) nach [STERN 2005]. Die Emissionswerte sind seit den 90er-Jahren rückläufig.

sich gemeinsam mit einer regionalen Verschiebung der Emissionen von den USA, Europa, Russland, dem Nordatlantik und Teilen von Afrika zu Südostasien und Gebieten um Indien und dem pazifischen Ozean. Während die anthropogenen Emissionen auf der Nordhalbkugel in den Jahren 1980–2000 von 64 auf 43 Tg S a<sup>-1</sup> gefallen sind, stiegen diese auf der Südhalbkugel von 9 auf 12 Tg S a<sup>-1</sup> ([STERN 2005] und dort verlinkte Datensätze).

Der Reaktionspartner von SO<sub>2</sub> in Gleichung (2.1) ist OH. Das Hydroxylradikal ist der wichtigste Vertreter der troposphärischen<sup>2)</sup> Chemie und spielt dort eine Schlüsselrolle. OH-Radikale in der Atmosphäre reagieren dort mit vielen Spurengasen und spielen daher eine wichtige Rolle [SEINFELD und PANDIS 1998]. Die Lebensdauer vieler Gase ist durch die Reaktion mit OH bestimmt.

OH-Radikale entstehen in der Troposphäre durch folgende Prozesse [SEINFELD und PANDIS 1998]:

**Photolyse von Ozon:** Mit Strahlung der Wellenlänge  $\lambda \leq 319$  nm kann Ozon nach Reaktion (2.6) photolysiert werden, wobei ein O-Atom im angeregten Singulett-D-Zustand entsteht (metastabil, da Übergang in O(<sup>3</sup>P) verboten). Während davon die meisten durch Kollision in den Grundzustand übergehen (Reaktion (2.8)) reagiert ein kleiner Teil mit Wasserdampf (Volumenmischungsverhältnis etwa 1% in der Troposphäre) und bildet durch Reaktion (2.7) zwei Hydroxylradikale.



Der Ratenkoeffizient der Reaktion (2.8) mit N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> als Stoßpartner M ist etwa eine Größenordnung kleiner als jener von Reaktion (2.7). Daher entstehen

<sup>2)</sup>Troposphäre von griech. τροπή, „Wendung, Kehre“ Als Troposphäre bezeichnet man den „Bereich abnehmender Temperatur zwischen der Erdoberfläche und der Schicht minimaler Temperatur“ ([ROEDEL 2000], Definition über die Temperatur)

## 2. Grundlagen

in Folge einer Photolyse nach Reaktion (2.6) in etwa 0.2 OH-Radikale [SEINFELD und PANDIS 1998].

**Photolyse von Salpetriger Säure:** In städtischen Gebieten über Nacht gebildete salpetrige Säure (HONO) kann tagsüber durch Strahlung der Wellenlängen  $\lambda \leq 400$  nm nach Reaktion (2.9) photolysiert werden ([CALVERT et al. 1994], zitiert in [SEINFELD und PANDIS 1998]).



Diese OH-Quelle kann in den frühen Morgenstunden dominant werden, wenn sich nachts viel HONO akkumuliert hat. Die Lebensdauer von HONO bezüglich Reaktion (2.9) beträgt zwischen 10 min (Mittagssonne) und 1 h (morgens) [SEINFELD und PANDIS 1998].

**Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO:** HO<sub>2</sub> – das zum Beispiel durch Photolyse von Carbonylverbindungen (speziell Formaldehyd) entsteht – reagiert wie folgt mit NO:



Ein Vergleich dieser 3 Mechanismen findet sich in [SEINFELD und PANDIS 1998].

Die troposphärische Lebensdauer von OH beträgt aufgrund der hohen Reaktivität nur einige Sekunden oder weniger [BRASSEUR et al. 1999]. Allerdings wird OH bei der Reaktion mit Spurengasen in katalytischen Zyklen häufig wieder zurückgebildet. Dies geschieht zum Beispiel bei Reaktion (2.8) in Folge von Reaktion (2.2). Die Rückbildung von HO<sub>2</sub> zu OH dauert nach [BRASSEUR et al. 1999] etwa 100 s. Bei aktiver Photochemie führt dies zu nahezu Gleichgewichtskonzentrationen des OH-Radikals von einigen 10<sup>6</sup> Molekülen·cm<sup>-3</sup> [SEINFELD und PANDIS 1998]. Aufgrund der fehlenden Einstrahlung stoppt nachts die OH-Radikal-Chemie konsequenterweise.

Hauptsenke von gasförmiger Schwefelsäure in der Atmosphäre ist die Kondensation auf bereits vorhandenen Aerosolpartikeln. Der Sättigungsdampfdruck von Schwefelsäure ist sehr niedrig ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  Torr<sup>3)</sup> bei T=23°C, mit Unsicherheiten von  $-0.8 \cdot 10^{-5}$  Torr und  $+1.2 \cdot 10^{-5}$  Torr [ROEDEL 1979, ROEDEL 1980]). Gasförmige Schwefelsäure spielt daher auch bei der Partikelneubildung durch Nukleation eine große Rolle, obgleich monomolekulare homogene Nukleation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so hohe Übersättigungen fordern, dass sie in der Atmosphäre kaum stattfinden. Entscheidend sind hier binäre (H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und ternäre Nukleationen (zusammen mit Ammoniak) [KULMALA 2003].

---

<sup>3)</sup>3.3·10<sup>-5</sup> hPa

Zum Beispiel sinkt in einem Schwefelsäure–Wasser Gemisch mit 20% Massenanteil des Wassers der ohnehin schon niedrige Sättigungsdampfdruck von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch einmal um etwa 2 Größenordnungen [ROEDEL 2000]. In Gegenwart von Ionen läuft die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Nukleation von polarisierbaren Molekülen sehr viel schneller ab. Diese so genannte Ionen-induzierte Nukleation ist der dominante Nukleationsprozess in oberer Troposphäre und Stratosphäre. Clusterionen sind gegenüber elektrisch neutralen Clustern gleicher Größe und Zusammensetzung stabiler und die Wirkungsquerschnitte für deren Ionen-Molekülreaktionen sind hoch. Gerade gasförmige Schwefelsäure wird von (negativen) Ionen effektiv aufgenommen, welche dadurch stark anwachsen können [WILHELM et al. 2004, SOROKIN et al. 2006]. Der Einfluss von Galaktischer Kosmischer Strahlung auf Ionen-induzierte Nukleation ist Gegenstand aktueller Forschung. In einem Pilotexperiment „CLOUD“<sup>4)</sup> wurde im Herbst 2006 am CERN bei Genf Nukleation in einer „Wolkenkammer“ untersucht und von unserer Arbeitsgruppe (auch durch meine Person) durch die Messung von gasförmiger Schwefelsäure unterstützt.

Die Senke für Aerosolpartikel ist trockene (Absinken) und nasse Deposition (Ausregnen, Auswaschen).

### 2.1.2. Bedeutung für Klima und Umwelt

Im Folgenden werden verschiedene Wirkungen von Schwefelsäure in der Atmosphäre erläutert.

Unmittelbar sichtbar wird die Wirkung von Schwefelsäure inkooperiert in Regentropfen. Gebäudeschäden, Saurer Regen, Versauerung der Böden und das damit verbundene Waldsterben sind dessen Folge. Schwefelsäure, die sich bei Inversionswetterlagen in Nebeltröpfchen bildet, ist Bestandteil von gesundheitsschädlichem Smog<sup>5)</sup>, der mitunter sehr niedrige pH-Werte aufweist.

Wie oben beschrieben, ist gasförmige Schwefelsäure ein wichtiger Aerosolvorläufer. Die durch Nukleation in der Atmosphäre gebildeten Aerosole werden auch Sekundäraerosole genannt. Als Primäraerosol bezeichnet man hingegen direkt in die Atmosphäre eingetragene Partikel. Ein natürlicher Hauptbestandteil davon ist Seesalz, das aus zerplatzenden Wasserbläschen an der Meeresoberfläche austritt („Seesalzspray“, [ROEDEL 2000]). Aufgewirbelter Mineralstaub ist die natürliche Hauptquelle über den Kontinenten. Daneben tragen Vulkanismus, Brände und organische Materialien (z.B. Pollen) zum natürlichen Primäraerosoleintrag bei [UBA 2005]. Die anthropogene Aerosolemis-

---

<sup>4)</sup>Cosmics Leaving OUtdoor Droplets

<sup>5)</sup>Smog aus den englischen Wörtern „smoke“ und „fog“ abgeleiteter Begriff, der das Vorhandensein von Schadstoffen in sicht- und gesundheitsbeeinträchtigenden Konzentrationen angibt. Auch „London-Smog“ nach einem besonders verheerenden Smogereignis in London im Winter 1952, in Folge dessen mehrere tausend Menschen an Atemwegserkrankung starben.

## 2. Grundlagen

sion beträgt nach [ROEDEL 2000] 0.3–0.4 Gt pro Jahr. Etwa ein Drittel davon stellt die direkte Emission von Stäuben dar. Der Hauptteil aber ( $\frac{2}{3}$ ) entsteht durch Gasreaktionen mit nachfolgender Kondensation. Der natürliche Aerosoleintrag (etwa 2 bis 2.5 Gt pro Jahr) hingegen ist zu zwei Dritteln dominiert von den direkten Partikelemissionen (alle Zahlen aus [ROEDEL 2000]).

Im folgenden wird daher die Bedeutung von Aerosolen für Klima und Umwelt diskutiert. Aerosole in der Atmosphäre wirken sich direkt und indirekt auf den Strahlungshaushalt der Erde aus: Durch Absorption und Streuung von solarer und infraroter Strahlung beeinflussen sie den Strahlungsantrieb direkt. Außerdem ändern Aerosole Bildung und Eigenschaften von Wolken, was indirekt wiederum eine Änderung im Strahlungshaushalt verursacht. Die verursachten Effekte sind aufgrund hoher Variabilität von Größe und Teilchenzahlkonzentration sowie komplizierter Einflüsse in Wolkenprozessen schwer zu quantifizieren. Insgesamt wirken Aerosole aber strahlungskühlend. Aufgrund der kurzen atmosphärischen Lebensdauer kann dies jedoch nicht als Langzeit-Offset betrachtet werden [PENNER et al. 2001]. Die Effekte sind im Einzelnen:

**Streuung und Absorption (direkter Effekt):** Solare Strahlung wird von Aerosolen absorbiert und an diesen gestreut. Hierbei spielt der Aerosoltyp und die Größenverteilung der Aerosole eine große Rolle.  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Aerosole absorbieren Licht nur sehr wenig, im Gegensatz zu beispielsweise Rußteilchen [HAYWOOD und BOUCHER 2000]. Aerosole im Submikrometerbereich streuen mehr Licht pro Masseneinheit und haben überdies eine längere atmosphärische Lebensdauer als größere Partikel [PENNER et al. 2001].

**Wolken-Albedo-Effekt (1. indirekter Effekt):** In mit Aerosolpartikeln verschmutzter Luft bilden sich verstärkt Wolken mit kleineren Tröpfchengrößen. Aerosole dienen hier als Wolkenkondensationskeime (CCN, Cloud-Condensation-Nuclei). Durch die steigende optische Dichte steigt auch das Rückstreuvermögen der Wolken und bringt einen kühlenden Effekt mit sich [TWOMEY 1974, ACKERMAN et al. 2004, PENNER 2004]. Nach [CHARLSON 1999] führt die Rückstreuung des Sonnenlichts durch Sulfataerosol über verschmutzten Industriegebieten zu einem regional kühlenden Effekt von sogar  $5\text{--}10 \text{ W/m}^2$  (!).<sup>6)</sup>

**Wolken-Lebensdauer-Effekt (2. indirekter Effekt):** Berechnungen zufolge hat der oben beschriebene Effekt überdies eine Unterdrückung des Niederschlags zur Folge. Daraus folgt eine höhere Lebensdauer in aerosolverschmutzter Luft gebildeter Wolken und deren höherer Wassergehalt ([RAMANATHAN et al. 2001], [ALBRECHT 1989], zitiert in [ACKERMAN et al. 2004]) sowie das Wachstum von

<sup>6)</sup>zum Vergleich: Der zusätzliche Strahlungsantrieb durch  $\text{CO}_2$  entspricht  $+1.66 \pm 0.17 \text{ W/m}^2$  [SOLOMON et al. 2007]. Die Solarkonstante (bzw. solare Irradianz) beträgt  $342 \text{ W/m}^2$ .

(kälteren) Wolken in größere Höhen ([PINCUS und BAKER 1994], zitiert in [HAYWOOD und BOUCHER 2000]). Da Niederschlag die Hauptsenke für Aerosole ist, wäre durch diesen Effekt die Lebensdauer atmosphärischer Aerosole erhöht. Allerdings gibt es nach [RAMANATHAN et al. 2001] bislang keine verlässlichen Beobachtungen von erhöhter Wolkenlebensdauer aufgrund des 2. indirekten Effekts.

Die obigen Effekte sind in **Abbildung 2.1** veranschaulicht. In welchem Maße Aerosole und insbesondere Sulfataerosole die durch Treibhausgase erzeugte Klimaerwärmung insgesamt maskiert haben ist noch nicht genau bekannt [PENNER et al. 2001]. Trotz Modellrechnungen und Fortschritten im Verständnis von makro- und mikrophysikalischen Wolkenprozessen bleiben nach wie vor viele Unklarheiten. Weitere Effekte müssen berücksichtigt werden, wie z.B. der Einfluss von Luftverschmutzung auf die Bildung von Eisparkeln in hoch gelegenen Wolken, die mehr thermische Energie absorbieren, als solare Strahlung reflektieren [PENNER 2004] [SOLOMON et al. 2007]. In der Strahlungsbilanz ebenfalls nicht berücksichtigt (da vor allem den hydrologischen Kreislauf betreffend) ist ein sogenannter (lokaler) semi-direkter Effekt, nach dem durch die Absorption von thermischer Strahlung durch die Aerosole, die Temperatur in der Troposphäre steigt, was deren relative Feuchte und Stabilität und damit Wolkenbildung und -lebensdauer beeinflusst [ACKERMAN et al. 2000, SOLOMON et al. 2007]. Dieser Effekt würde lokal zu einer Erwärmung der Luftmassen führen. Die Absorption solarer Strahlung durch „braune Wolken“ (mit Ruß aus Verbrennung fossiler Brennstoffe oder Biomasse verschmutzt) wird in einer aktuellen Veröffentlichung für einen Temperaturanstieg über dem Himalaya und dem damit verbundenen Abschmelzen der dortigen Gletscher verantwortlich gemacht [RAMANATHAN et al. 2007]. Die Auswirkungen sind zudem verschieden je nach Lage (kontinental oder maritim). Nach [FAN et al. 2007] spielt die Auswirkung von Aerosolen auf Konvektion eher in feuchten maritimen Gebieten mit relativ sauberer Luft eine Rolle als in stark verschmutzter Luft.

Dennoch: für den Strahlungsantrieb durch den Cloud-Albedo-Effekt wird im aktuellen IPCC-Report<sup>7)</sup> ein bester Schätzwert von  $-0.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  angegeben und der Grad des wissenschaftlichen Verständnis auf „niedrig“ heraufgestuft. Modellrechnungen sagen überdies voraus, dass für steigende Treibhausgasemissionen und bessere Luftqualität die Erdoberflächen-Lufttemperatur steigen würde. [BRASSEUR und ROECKNER 2005] sprechen hier von einer Erwärmung um 0.8 K in weniger als 10 Jahren für den Fall, dass das anthropogen erzeugte Sulfataerosol komplett aus der Atmosphäre entfernt würde.

---

<sup>7)</sup>Intergovernmental Panel on Climate Change, [SOLOMON et al. 2007]

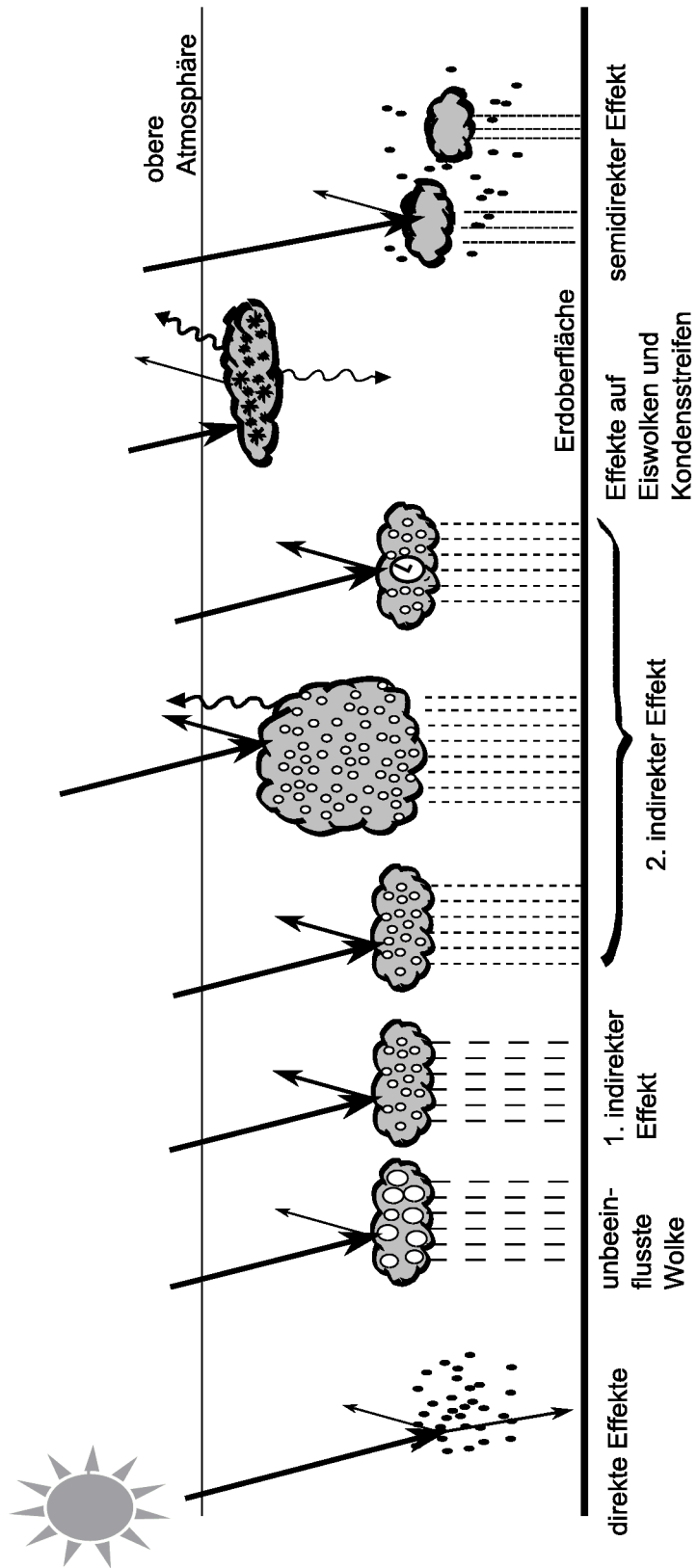


Abbildung 2.1.



◀**Abbildung 2.1:** Veranschaulichung des Einflusses von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt der Erde (Vorlage der Abbildung aus [HAYWOOD und BOUCHER 2000, SOLOMON et al. 2007]). Aerosole anthropogenen Ursprungs beeinflussen den Strahlungshaushalt der Erde auf vielfältige Weise. Neben dem direkten Effekt der Streuung von eingestrahlem Sonnenlicht, wirken Aerosole auch indirekt durch Wolkenprozesse auf den Strahlungshaushalt ein. Die Abbildung zeigt den Unterschied zwischen Wolken in Luft mit natürlichem Aerosolaufkommen (unbeeinflusste Wolke) und den Effekten durch verstärkten Aerosoleintrag. Dieser kann Tröpfchengröße, Wolkenbildung -höhe und -lebensdauer sowie Niederschlagswahrscheinlichkeit beeinflussen. Nach [TWOMEY 1974] steigt dann die optische Dichte und damit das Rückstreuvermögen (1. indirekter Effekt, angedeutet durch dickeren Pfeil bei der Rückstreuung). Durch kleinere Tröpfchengrößen (im Schema durch kleinere Kreise angedeutet) wird Nieselregen tendenziell unterdrückt, so dass Wassergehalt und Ausdehnung und Höhe, sowie Lebensdauer (angedeutet durch das  $\ominus$ -symbol) der Wolken steigen können (2. indirekter Effekt). Darüber hinaus werden Effekte auf Eiswolken oder Kondensstreifen (sog. Ship-Tracks oder durch Luftverkehr erzeugt) diskutiert. Aerosol in großen Höhen kann die Bildung von Eispartikeln in Zirruswolken forcieren, die gegenüber Flüssigwasser veränderte Absorptions- (auch bzgl. terrestrischer IR-Strahlung), Streu-, und Niederschlagseigenschaften besitzen. Auch hier spielt die Zusammensetzung der unlöslichen Kondensationskeime eine Rolle [SOLOMON et al. 2007]. Als semi-direkten Effekt nimmt man die Wolkenauflösung aufgrund der Aufheizung der Atmosphäre durch Aerosole mit hohem Absorptionsvermögen und der unterdrückten Konvektion (als Quelle für Feuchtigkeit) an [ACKERMAN et al. 2000].

Auf ganz natürliche Weise wird der kühlende Effekt von Sulfataerosolteilchen besonders am Beispiel von Vulkanausbrüchen deutlich. El Chichón 1982 und Mount Pinatubo 1991 beförderten große Mengen  $\text{SO}_2$  direkt in die Stratosphäre (7 bzw. 20 Mt<sup>8</sup>). Photochemisch wird  $\text{SO}_2$  dort in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgesetzt (und  $\text{HNO}_3$  aus reaktiven Stickstoffkomponenten gebildet: [ARNOLD et al. 1990]), woraus schließlich Sulfataerosole entstehen, die dort nur sehr langsam sedimentieren und deren Verweilzeit in der Größenordnung der Zeitskala des Austausches Stratosphäre-Troposphäre liegt (Umwälzzeit etwa 1–2 Jahre). Ein in-situ-Nachweis von Schwefelsäure in stratosphärischen Aerosolpartikeln wurde erstmals von [ARNOLD et al. 1998] durch ballongestützte Messungen erbracht. Nach beiden Ausbrüchen wurde im darauffolgenden Jahr eine durchschnittliche Abkühlung um 0.5 K an der Erdoberfläche beobachtet (siehe [CRUTZEN 2006]). Überdies gibt es Ideen diesen Effekt zu nutzen, um der globalen Erderwärmung entgegenzuwirken. Großtechnischer Eintrag von Schwefel in die Stratosphäre ist eine Idee, die im Rahmen des so genannten „Climate Engineering“ unter anderem von dem Nobelpreisträger Paul Crutzen entwickelt wurde [CRUTZEN 2006] und aktuell diskutiert

---

<sup>8</sup>)Zahlen aus TOMS Volcanic Emission Group website <http://toms.umbc.edu/>

## 2. Grundlagen

wird, z.B. in „Science“ [KERR 2006].

Für den Menschen haben Aerosole überdies eine Bedeutung was gesundheitliche Aspekte angeht. Befinden sich Aerosole in bodennahen Luftschichten, können sie über die Atemwege in den menschlichen Körper gelangen und damit auch Schadstoffe in die Lunge transportieren. Beeinträchtigung der Atemwege und zunehmende Atemwegserkrankungen sind die Folge. Je kleiner die Partikel sind, desto tiefer können sie in die Lunge eindringen. In diesem Zusammenhang hat die EU strenge Grenzwerte festgelegt für „Teilchen, die einen gröbenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$  eine Abscheidewirksamkeit von 50% hat“ – so genannte PM10 (Amtliche Definition aus der Richtlinie 1999/30/EG: [EU-Rat 1999]). Die Belastung durch den „Feinstaub“ ist vor allem in Städten besonders groß, wo die von der EU zugelassen Grenzwerte oft überschritten werden. Studien zufolge gibt es allerdings – im Gegensatz zu früheren Annahmen – keinen Schwellenwert unter dem keine Gesundheitsgefahr ausgeht [UBA 2005]. Das bedeutet, dass neben den akut gefährlichen Konzentrationsspitzen der Staubhintergrund einen wesentlichen Anteil zur Gesamtwirkung beiträgt. Daher ist die das Einhalten von Jahresmittelwerten gegenüber Tagesmittelwerten aus gesundheitlichen Aspekten wichtiger. Seit dem 1. Januar 2005 ist ein Tagesmittelwert (Jahresmittelwert) für PM10 von  $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) einzuhalten. Pro Jahr sind 35 Überschreitungen zulässig.

Partikelemission und die Folgen dieser „Feinstaub-Belastung“ war jüngst Stoff für viele Diskussionen auch in den Medien.

### 2.2. Elektrische Entladungen in der Atmosphäre

Zielsetzung der Messkampagne an der TU München war die Messung von Spurengasen in elektrischen Entladungen unterschiedlichen Typs, welche im Folgenden vorgestellt werden. Zur Erzeugung der unterschiedlichen Entladungsformen standen in der dortigen Hochvolthalle (HVH) des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Generator „AEG-SG 11,1/3000“ in 12-stufiger Schaltung (Summenladespannung 3MV, siehe auch in **Abbildung 4.1**) und die 3-stufige Hochspannungskaskade (**Abbildung 2.3**), Erzeugung von Gleich- und Wechselspannung) zur Verfügung. Eine ausführliche Beschreibung der technischen Gegebenheiten im Labor HVH, der Stoßspannungsanlage sowie der 1.4 MV-Gleichspannungs- und 1.2 MV Wechselspannungsprüfanlage findet sich in [PRINZ 1965].

### 2.2.1. Stoßentladungen

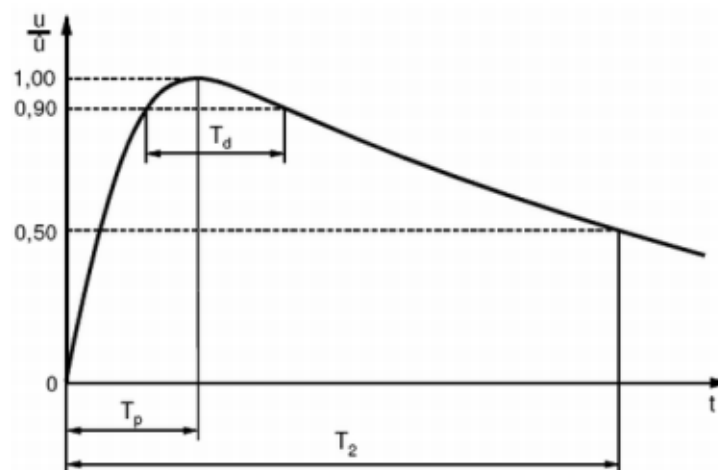
#### Schalt- und Blitzstoß im Labor

Entladungen mit einem Spannungsverlauf wie in **Abbildung 2.2** nennt man Stoßentladungen. Charakteristisch ist der relativ schnelle Anstieg (Stirn) und ein flacherer Abfall (Rücken). Die Größen hierfür sind in der Hochspannungsprüftechnik genormt. Man unterscheidet aus messtechnischen Gründen beim Spannungsverlauf einer Stoßentladung zwischen „Blitzstoß“ (**Abbildung 2.2(b)**), in der angelsächsischen Literatur auch „LI“ für „Lightning Impulse) und „Schaltstoß“ (**Abbildung 2.2(a)** „SI“, „Switching Impulse“). Die Stirn- und Rückenhalbwertszeit ist beim Blitzstoß sehr viel kürzer als beim Schaltstoß.

Stoßentladungen wurden bei der Messkampagne „LIGHTNING“ (siehe Seite 33) mit dem Stoßgenerator der Hochvolthalle durchgeführt. Dieser funktioniert nach dem Prinzip eines Marx-Generators, bei dem durch Kurzschluss der Zündfunkenstrecken der einzelnen Stufen die Stoßkapazitäten schlagartig in Reihe geschaltet werden. Die Belastungskapazität lädt sich dadurch schnell auf, und entlädt sich dann langsamer über Dämpfungs- und Entladewiderstand. Durch Variation der Dämpfungs- und Entladewiderstände des Stoßgenerators konnten die unterschiedlichen Spannungsverläufe des Schalt- und Blitzstoßes realisiert werden. Die jeweiligen Widerstände (siehe unten) sind für Schaltstöße höher gewählt.

Vorliegende 12-stufige Beschaltung des Stoßgenerators lieferte in beiden Fällen eine Gesamtkapazität von 11.1 nF (die Stoßkapazität einer Stufe betrug 133.3 nF). Zur Erzeugung der genormten Schaltstoßspannung wurden die Widerstände wie folgt gewählt: Dämpfungswiderstand  $R_d = 8 \text{ k}\Omega$  und Entladewiderstand  $R_e = 24 \text{ k}\Omega$ . Daraus ergibt sich für Scheitelzeit  $T_p = 250 \mu\text{s}$  ( $\pm 20\%$ ) und Rückenhalbwertszeit  $T_2 = 2500 \mu\text{s}$  ( $\pm 60\%$ ). Typische Durchschlagsspannungen lagen hier bei 200 kV (relativ unabhängig von der angelegten Spannung, sondern durch Geometrie bestimmt). Die Durchschlagströme betragen um die 1500 A. Die Durchschlagszeit  $T_d$  (Zeit in der die Spannung höher als 90% der Scheitelspannung ist, vgl. **Abbildung 2.2(a)**) wurde auf Werte zwischen  $10 \mu\text{s}$  und  $50 \mu\text{s}$  bestimmt. Im Falle der Blitzstoßspannung waren die Werte wie folgt:  $R_d = 108 \Omega$ ,  $R_e = 890 \Omega$ . Stirnzeit  $T_1 = 1.2 \mu\text{s}$  ( $\pm 30\%$ ) und Rückenhalbwertszeit  $T_2 = 50 \mu\text{s}$  ( $\pm 20\%$ ). Hier traten höhere Durchschlagsspannungen auf, stellenweise  $> 1 \text{ MV}$ . Die Durchschlagszeit war hier  $< 1 \mu\text{s}$  und damit wesentlich kürzer als im Falle des Schaltstoßes. 3000 A war ein typischer Betrag für den Durchschlagstrom (Alle Zahlenwerte aus [LEDERLE 2007a]).

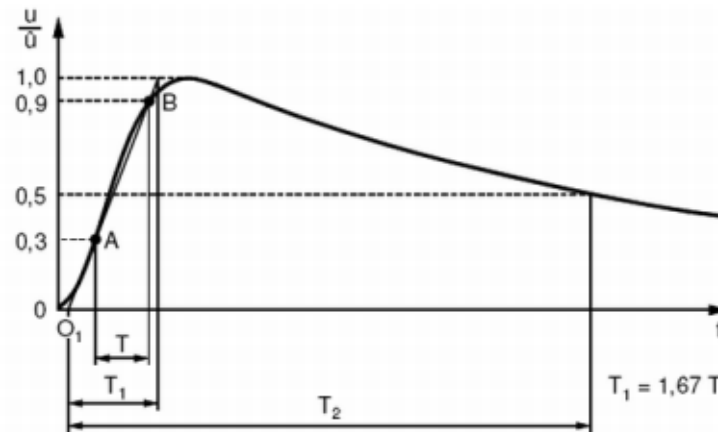
## 2. Grundlagen



(a) Schaltstoßspannung

$T_p$	Scheitelzeit (time to peak)
hier ist: $T_2$	Rückenhalfwertszeit (time to half value)
$T_d$	Scheiteldauer (time above 90%)

Die Spannung  $u$  beim Schaltstoß steigt schnell auf den Scheitelwert  $\hat{u}$  an (Stirn) und fällt danach flacher ab (Spannungsrücken). Genormte Werte hierfür sind  $T_p = 250 \mu s$  und  $T_2 = 2500 \mu s$ .



(b) Blitzstoßspannung

$O_1$	Stoßbeginn (virtual origin)
hier ist: $T_1$	Stirnzeit (front time)
$T_2$	Rückenhalfwertszeit (time to half value)

Beim Blitzstoß ist die Anstiegszeit sehr viel kürzer als beim Schaltstoß. Als Stirnzeit  $T_1$  ist das 1.67-fache der Zeit festgelegt, in der die Spannung zwischen den Werten  $0.3 \hat{u}$  (Punkt A) und  $0.9 \hat{u}$  (Punkt B) liegt. Die Extrapolation der so genannten „Stirngeraden“, die A und B verbindet auf  $\hat{u} = 0$  ist der virtuelle Stoßbeginn. Genormte Werte hierfür sind  $T_1 = 1.2 \mu s$  und  $T_2 = 50 \mu s$ .

**Abbildung 2.2.:** Typischer Verlauf von Schaltstoßspannung (oben) und Blitzstoßspannung (unten) (Kurven aus [LEDERLE 2007a]).

### Blitze in der Natur

In der Natur sind die Kenngrößen eines Blitzes weit höher. Der gewöhnlichste Wolke-Erde Blitz ist jener, der sich aus einer im unteren Bereich negativen geladenen Wolke entlädt. Dieser dauert insgesamt 200–300 ms und besteht aus 3–5 Hauptentladungen (Erster Durchschlag :  $70\text{--}80 \mu\text{s}$  = Zeit bis zur Hälfte des Scheitelwerts, weitere etwa halb so lange, 60 ms zwischen den Entladungen.) Für das menschliche Auge sind die Einzelentladungen in der Regel nicht aufzulösen, aber durch ein „flackern“ erkennbar. Die Spannung des Leitblitzes ist von der Größenordnung 50 MV und die Entladeströme des Durchschlages („return stroke“) sind von der Größenordnung 30 kA (Median). Der Gasdruck im Entladungskanal, der typischerweise einen Radius von nur 1–2 cm hat, steigt auf die Größenordnung von 10 Atmosphären oder mehr, was durch schnelle Expansion eine enorme Druckwelle erzeugt, die als Donner akustisch in Erscheinung tritt [RAKOV und UMAN 2003].

Trotz der frühen Erforschung der Natur der Blitze bereits im Jahre 1752 durch den englischen Wissenschaftler und Politiker Benjamin Franklin sind bis heute die genauen Abläufe bei der Entstehung von Blitzen nicht bekannt. In einfachen Modellen stellen Gewitterwolken Tripole dar, die in einer „Sandwich-Struktur“ oben positiv, in der Mitte negativ (jeweils einige 10 C) und unten wiederum positiv (geringere Raumladung als obige, etwa 10 C) geladen sind [RAKOV und UMAN 2003]. Man geht heute davon aus, dass der dominierende Mechanismus der Elektrifizierung von Wolken die Reibung von in diesen koexistierenden Eisteilchen, Regentropfen und Graupel beinhaltet. Daneben gibt es Theorien, die Konvektion von Ladungen aus externen Quellen als Ursache für die Elektrifizierung von Wolken sehen [RAKOV und UMAN 2003].

Gewitterwolken entstehen durch das Aufsteigen von warmer feuchter Luft und anschließender Kondensation und erreichen dabei Höhen bis etwa 20 km (in den Tropen). In den oberen Schichten der Wolke bilden sich aufgrund der niedrigen Temperaturen Eiskristalle. Diese schweben zusammen mit unterkühlten Wassertröpfchen in der Luft oder werden von Aufwinden nach oben befördert, während schwerere Graupelteilchen nach unten sedimentieren. Nach der Theorie des Graupel-Eis-Mechanismus tauschen die Graupelteilchen dabei mit den in der Wolke vorliegenden Eiskristallen Ladung aus, und zwar unterschiedlich je nach Temperatur. [JAYARATNE et al. 1983] untersuchten dieses Verhalten in Laborexperimenten mit einem beweglichen Stab in einer Mischung aus unterkühlten Wassertröpfchen und Eiskristallen. Das Vorzeichen und die Größe des Ladungstransfers ist demnach abhängig von einer Reihe von Größen wie Temperatur, relative Geschwindigkeit, Flüssigwassergehalt, Größe der Eiskristalle und sowohl deren als auch der Reinheit der Graupelteilchen. Es gibt interessanterweise einen Temperaturpunkt (im Bereich von ca.  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ ), bei der sich das Vorzeichen des

## 2. Grundlagen

Ladungstransfers umkehrt („Umkehrtemperatur“). Bei niedrigeren Temperaturen und damit in größeren Höhen laden sich die Graupelteilchen beim Stoß mit den Eiskristallen negativ auf, bei höheren Temperaturen hingegen, also in den unteren Bereichen der Gewitterwolke, positiv. Die Grenze zwischen diesen Regionen liegt nach [RAKOV und UMAN 2003] bei ca. 6 km Höhe. Die Sedimentation der Graupelteilchen in untere Bereiche der Wolke bewirkt die Ladungstrennung. Die Ergebnisse von [JAYARATNE et al. 1983] würden auch erklären, warum Gewitterwolken in unteren Bereichen eine positive Raumladung besitzen. Allerdings gibt es auch für diesen Punkt noch Ungewissheiten. Denkbar wäre auch die Ausbildung einer positiven Raumladung im unteren Bereich der Wolke durch Konvektion von Ladungsträgern, die in Koronaentladungen (siehe 2.2.2) am Boden entstehen [CHAUZY und SOULA 1999].

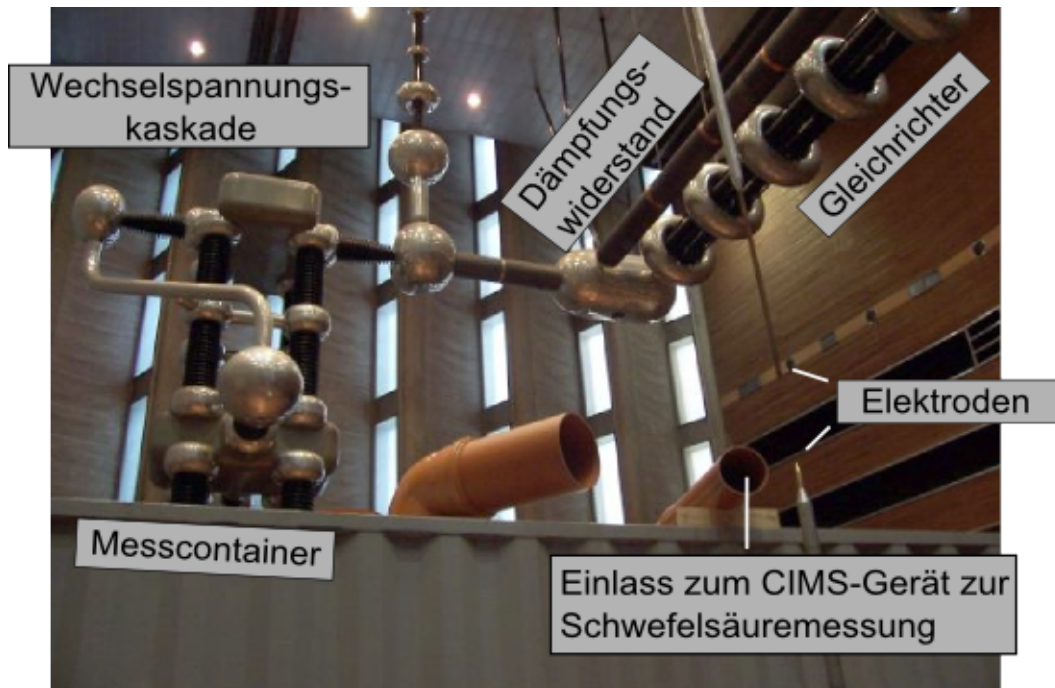
Der gewöhnlichste Wolke-Erde-Blitz entlädt sich aus der Region der negativen Raumladung in Richtung positivem Erdboden. Auch die Initiierung einer Blitzentladung an sich ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Die erreichten Potenzialdifferenzen zwischen Wolke und Erde reichen für einen konventionellen Durchschlag nicht aus. Nach den Ballonmessungen von [STOLZENBURG et al. 2007] betragen typische elektrische Felder zeitlich kurz vor Blitzen  $300\text{--}450\text{ kV m}^{-1}$  (umgerechnet auf 1 atm), während die benötigte Durchbruchfeldstärke etwa eine Größenordnung höher ist. Verschiedene Mechanismen werden zur Erklärung dieser Diskrepanz diskutiert. Zum Einen könnten lokale Verstärkungen der elektrischen Felder in der Umgebung von Hydrometeoren<sup>9)</sup> Durchbruchfeldstärken erreichen. Allerdings genügt dies nach [SOLOMON et al. 2001] nicht für die Initiierung eines Blitzes. Zum Anderen gibt es die „runaway electron“-Theorie ([GUREVICH et al. 1992], zitiert in [DWYER 2007, STOLZENBURG et al. 2007]) nach der es zu einer Elektronenlawine von hoch energetischen Elektronen (0.3 MeV bis 1 MeV, zum Beispiel aus kosmischer oder terrestrischer ionisierender Strahlung) durch das elektrische Feld der Gewitterwolke kommen könnte. Diese Theorie ist konsistent mit der Beobachtung von charakteristischer Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlung, die der Ausbildung von Leitblitzen zugeordnet werden ([MOORE et al. 2001], zitiert in [RAKOV und UMAN 2003]) und erfreut sich großer Popularität in der Erklärung zur Entstehung von Blitzen.

### 2.2.2. Hochspannungsentladung mit Gleich- und Wechselspannung

Hohe Wechselspannungen mit der Frequenz 50 Hz konnten mit der Kaskade in der Hochvolthalle (**Abbildung 2.3**) erzeugt werden. Die Versuche mit Gleichspannung liefen ebenfalls über die Kaskade ab, die dann in Einweg-Gleichrichterschaltung betrie-

---

<sup>9)</sup>Kondensierte Wasserpartikel in der Atmosphäre einer ausreichenden Größe, die Niederschlag ermöglicht. (Nach IUPAC Gold Book <http://goldbook.iupac.org/H02903.html> [IUPAC 2006])



**Abbildung 2.3.:** Hochspannungskaskade der HVH zur Erzeugung von Wechselspannung. Für die Versuche mit Gleichspannung wurde der Dämpfungswiderstand nach oben gezogen.

ben wurde. Folgende Entladungstypen waren im Messprogramm<sup>10)</sup> enthalten:

**Wechselspannungsentladung oder Bogenentladung:** Die erzeugte Spannung ist gerade so hoch gewählt, dass es zum Durchschlag zwischen den Elektroden kommt. Zu beobachten ist ein heller Hauptkanal „Lichtbogen“, der für einige Sekunden ansteht und von einem lauten Prasseln begleitet wird. Zudem gibt es kleine Teilkanäle der Entladung. Es fließen relativ kleine Ströme. Lichtbögen sind selbständige Entladungen, bei der die zum Stromtransport notwendigen Ladungsträger in der Entladungsstrecke vorwiegend durch Thermoionisation vom Lichtbogen selbst erzeugt werden (an den Elektroden durch Thermo- und Oberflächenemission). In der Elektrotechnik kommt es in verschiedensten Situationen zu (z.T. unerwünschten) Lichtbögen. Neben Durch- und Überschlägen beim Überschreiten der elektrischen Festigkeit sind hier auch Schaltvorgänge (Schaltlichtbögen, Vor- und Abreißzündung) zu nennen.

Steigert man die Spannung der Bogenentladung noch zusätzlich, kann sich durch die überschüssige Energie ein sogenannter **Flammbogen** ausbilden. Der Hauptentladungskanal wird von der erhitzten Luft dann nach oben getrieben, ohne dass

<sup>10)</sup>Das vollständige Messprogramm der Kampagne „LIGHTNING“ befindet sich im Appendix auf Seite 78 der vorliegenden Arbeit

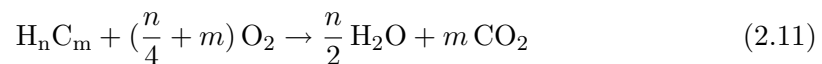
## 2. Grundlagen

die Entladung abreißt. Akustisch wird der Flammbogen durch ein lautes „Brizzeln“ begleitet. Durch die höheren Spannungen fließen hier auch etwas höhere Ströme.

**Koronaentladung (Gleich- und Wechselspannung):** Die Spannung zwischen den Elektroden bleibt unter der Schwelle zum Durchschlag, aber es kommt in stark inhomogenen Feldern zur Teilentladung beim Überschreiten der kritischen Feldstärke. Zu beobachten ist bei höheren Spannungswerten ein Leuchten an der Spitze, wo die Luft am stärksten ionisiert wird, begleitet von einem leisen Knistern, das bei niederen Spannungen mitunter jenseits der Hörschwelle liegt. Koronaentladungen werden in der Technik vielfältig benutzt (z.B. Fotokopierer, Partikelentfernung aus Klimaanlage). Daneben treten sie aber auch unerwünscht, z.B. an Hochspannungsfreileitungen auf.

### 2.3. Dieselmotorenemission

Dieselmotorkraftstoff besteht hauptsächlich aus Alkanen, Cycloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Deren Verbrennung im Dieselmotor erfolgt mit angesaugtem Luftsauerstoff nach folgendem Reaktionsschema:



Daneben wird der im Dieseltreibstoff und Motorenöl vorhandene (organische) Schwefel zu  $\text{SO}_2$  aufoxidiert. Im Abgas von Dieselmotoren liegen aufgrund von unvollständigen Verbrennungsprozessen jedoch noch eine Reihe von weiteren Produkten neben Kohlendioxid, Wasser und Schwefeldioxid vor. Darunter fallen neben unverbrannten und nur zum Teil oxidierten Kohlenwasserstoffen auch CO sowie Partikel und Stickoxide. Deren Entstehung hängt einerseits von der Höhe der Reaktionstemperatur und andererseits von der Sauerstoffkonzentration ab. Diese wird charakterisiert durch die Luftzahl  $\lambda$ , welche das Massenverhältnis des vorliegenden Gemisches Kraftstoff – Luft zum stöchiometrisch optimalen Gemisch angibt. Ein solches ist für Reaktion (2.11) 14.7 kg Luft pro Kilogramm Kraftstoff [BAUNACH et al. 2006]. Für Werte darüber, also  $\lambda > 1$  spricht man von einem mageren Gemisch, für  $\lambda < 1$  von einem fetten Gemisch. Die „saubere“ Verbrennung von Kraftstoff (es entstehen nur reaktionsträge Inertgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ ) kann nur bei  $\lambda = 1$  erfolgen [BAUNACH et al. 2006].

Im Gegensatz zum Otto-Motor wird beim Dieselmotor der Kraftstoff in den Hubraum eingespritzt, wo er schnell zündet. Es liegt dann ein inhomogenes Gemisch vor mit sowohl fetten als auch mageren Bereichen. In den fetten Bereichen tritt aufgrund der unverbrannten Kohlenwasserstoffe verstärkt Rußbildung auf, während in den Bereichen



mit Sauerstoffüberschuss die Verbrennungstemperatur höher ist und  $\text{NO}_x$  entsteht. Ein Ansatzpunkt für die Schadstoffminderung in Dieselabgasen ist daher die Art und Weise der Kraftstoffeinspritzung. Neben der Erhöhung des Einspritzdrucks, um kleinere Kraftstofftröpfchen und höhere Turbulenz im Brennraum zu erreichen gibt es in modernen Dieselmotoren mit Common-Rail-Technologie<sup>11)</sup> auch Vor- (v.a. Verminderung des Verbrennungsgeräuschs, Erzeugen höherer Turbulenz) und Nacheinspritzung (v.a. Nachverbrennung von Ruß im Brennraum) [ROTHE 2006]. Zur Verminderung der  $\text{NO}_x$ -Emission wird der angesaugten Luft ein Teil des Abgases zugeführt (Abgasrückführung). Dadurch werden niedrigere Verbrennungstemperaturen erreicht (höhere spezifische Wärmekapazität von Abgas und Luft, geringerer relativer Sauerstoffanteil), was die Stickoxidbildung mindert, auf der anderen Seite aber die Rußbildung erhöht [ROTHE 2006].

Es besteht also ein Konflikt Rußbildung– $\text{NO}_x$ -Bildung, aufgrund dessen die Motorischen Parameter (Raildruck, Einspritzung und Abgasrückführung) eine Reduzierung der Schadstoffe nur insofern bewirken können, dass die Emission den Grenzen der Euro III-Norm<sup>12)</sup> gerecht wird. Um die aktuelle Euro IV-Norm zu erreichen, muss zusätzlich Abgasnachbehandlung erfolgen [BAUNACH et al. 2006] (siehe dazu auch Schema im Anhang: **Abbildung A.14**).

Aufgrund des Sauerstoffüberschusses bei der Verbrennung im Dieselmotor unterscheidet sich die Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren vom 3-Wege-Katalysator, wie er für gewöhnliche Otto-Motoren eingesetzt wird. Dort werden Stickoxide mittels Reaktion



reduziert. Im Gegensatz dazu wird in Dieselabgasnachbehandlungssystemen mit Oxidationskatalysator (OXICAT)  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  oxidiert, welches dann nach den Reaktionen:



als Oxidationsmittel für Ruß dient (z.B. [LIU et al. 2002]). Die Notwendigkeit der Verbrennung von Rußpartikeln entsteht aus dem Problem der Rußeinlagerung in die mechanischen Filter. Diese bestehen aus porösen Keramiken, an deren Oberflächen sich

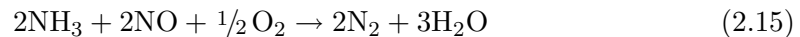
<sup>11)</sup>Eine an die Hochdruckpumpe angeschlossene „gemeinsame Schiene“ (Common Rail), die alle Zylinder des Motors mit Kraftstoff versorgt erlaubt die Trennung von Druckerzeugung und Einspritzvorgang. Die Einspritzung des unter hohem Druck (bis zu 1600 bar) stehenden Kraftstoffs wird durch die Motorelektronik gesteuert.

<sup>12)</sup>Die Bedeutung der EU-Abgasrichtlinien finden sich im Anhang auf Seite 88

## 2. Grundlagen

Ruß absetzt. Ein effektiver Betrieb erfordert die Entfernung der eingelagerten Rußpartikel. Oxidationskatalysatoren als Beschichtung der Filter oder als separates Modul können dies bewerkstelligen. Mit der Kombination aus Rußpartikelfilter und OXICAT können EURO IV-Abgasrichtlinien eingehalten werden. Durch Oxidation des oben genannten Produkts  $\text{SO}_2$  tritt allerdings bedingt durch den OXICAT eine verstärkte  $\text{SO}_3$ -Bildung auf. Dadurch wird zum Einen die Oxidationskapazität des OXICAT verringert (Vergiftung des Katalysators, z.B. in [SETIABUDI et al. 2002]), was sich wiederum negativ auf die Effizienz der Rußentfernung auswirkt. Zum Anderen reagiert  $\text{SO}_3$  nach (2.3) in Anwesenheit von Wasserdampf (auch Verbrennungsprodukt) sehr schnell zu Schwefelsäure. Dies ist im hinreichend abgekühlten Abgas möglich, wenn der Zwischenkomplex  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw. das Wasserdimer  $(\text{H}_2\text{O})_2$  nicht sofort wieder thermisch dissoziiert wird (Vergleiche dazu auch das Schema in **Abbildung 6.6**). Die gasförmige Schwefelsäure bildet sich daher unter Umständen erst im Nachlauf des Dieselpartikelfilters. Sulfate, die sich darüber hinaus aus Öladditivkomponenten wie Kalzium- oder Zinkverbindungen und Schwefelsäure bilden, können langfristig zum Verstopfen der Partikelfilter führen [ROTHE 2006]. Die unerwünschten Effekte des Schwefels in Kraftstoffen führte zu dessen drastischer Senkung. Obergrenzen sind durch das Europäische Parlament gesetzlich festgelegt (siehe Anhang, Seite 88).

Eine weitere Möglichkeit der Emissionsminderung ist das Einspritzen eines Additivs in den Abgasstrom, welches selbst bei Sauerstoffüberschuss  $\text{NO}_x$  in selektiven katalytischen Prozessen (SCR, Selective Catalytic Reaction) reduziert. Bisher ist dies nur mit Ammoniak (Gleichung (2.15)) an einem Reduktionskatalysator gelungen [ROTHE 2006].



Diesem Reduktionskatalysator ist ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet, der überschüssiges  $\text{NH}_3$  in Stickstoff und Wasserdampf umwandelt. Die Anwendung dieses Prinzips erfolgt z.B. durch Hydrolyse von wässriger Harnstofflösung (Handelsname „Ad-Blue“), zugeführt durch einen separaten Tank. Neben eines Hydrolysekatalysators für die Harnstofflösung wird ein weiterer Oxidationskatalysator eingesetzt, der durch die Bildung von  $\text{NO}_2$  die Hydrolyse zu  $\text{NH}_3$  beschleunigt [ROTHE 2006].

In der Entwicklung ist überdies ein De $\text{NO}_x$ -System, das Ammoniak selbst aus in einem nachgeschalteten Katalysator eingespeichertem  $\text{NO}_x$  erzeugt und sich dadurch den zusätzlichen Tank spart [Honda 2006].

# 3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)

Der Nachweis von Spurengasen im allgemeinen und gasförmiger Schwefelsäure im speziellen erfordert eine sehr empfindliche und selektive Messmethode. Für diese Zwecke wurde in der Arbeitsgruppe Atmosphärische Spurenstoffe am MPI-K die ACIMS-Methode entwickelt (vgl. [ARNOLD und HAUCK 1985, KNOP und ARNOLD 1985]). Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR, nächster Abschnitt) sorgen für den Ladungstransfer auf die neutralen Spurengase, so dass diese im Ionenfallen-Spektrometer (ITMS, Abschnitt 3.2) nachgewiesen werden können. Die in der vorliegenden Arbeit behandelte gasförmige Schwefelsäure kann mit dieser Methode bereits ab Molekülkonzentrationen von wenigen  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen werden [UECKER 2002, AUFMHOFF 2004, FIEDLER et al. 2005].

## 3.1. Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR)

### 3.1.1. Theorie

Die durchgeführten Messungen basieren auf Ionenmolekül-Reaktionen wie sie in [ARNOLD und FABIAN 1980] vorgeschlagen wurden. Stoffe mit permanenten oder induzierten Dipolmomenten reagieren sehr effektiv mit Ionen. Typische Ratenkoeffizienten, die mit der gaskinetischen Kollisionsrate vergleichbar sind ( $\approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , [SEINFELD und PANDIS 1998]), erlauben hier den Nachweis von Spurengasen, die nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen.

Im bimolekularen Fall kann besagte Ionenmolekülreaktion wie folgt beschrieben werden:



$E^\pm$  = Eduktion,  $X$  = Spurengas,

$P^\pm$  = Produktion und  $Y$  = neutrales Produkt.

### 3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)

Die Reaktionsrate von (3.1) hängt ab von den Konzentrationen der Edukte und des Spurengases sowie dem Reaktionskoeffizienten  $k$ , der wiederum von äußeren Bedingungen abhängt. Es ergibt sich folgende Differenzialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [E^\pm] &= - \frac{d}{dt} [P^\pm] = -k \cdot [E^\pm][X] \\ \Leftrightarrow [X] dt &= - \frac{1}{k} \frac{d[E^\pm]}{[E^\pm]} \end{aligned} \quad (3.2)$$

(3.2) integriert führt zu:

$$[X](t) = \frac{1}{kt} \ln \frac{[E^\pm](t=0)}{[E^\pm](t)} \quad (3.3)$$

mit  $[E^\pm](t) = [E^\pm](t=0) - [P^\pm](t)$  aus der Annahme, dass nur eine Art von Produktionen entsteht und keine Rückreaktion statt findet, ergibt sich die sogenannte **ACIMS-Formel** (3.4).

$$[X] = \frac{1}{k \cdot t} \ln \left( 1 + \frac{[P^\pm]}{[E^\pm]} \right) \quad (3.4)$$

ACIMS steht für aktive chemische Ionisations-Massenspektrometrie, wobei das „aktiv“ für die Verwendung einer Ionenquelle steht (siehe Anwendung im nächsten Abschnitt). Werden hingegen natürliche Ionen („passiv“) nachgewiesen spricht man von „PACIMS“. Eine allgemeinere formelle Betrachtung für den Fall mit Rückreaktion findet sich in [AUFMHOFF 2004]. Die Rückreaktion beim Schwefelsäurenachweis in der vorliegenden Arbeit ist allerdings sehr langsam, so dass die allgemeine Formel in (3.4) übergeht.

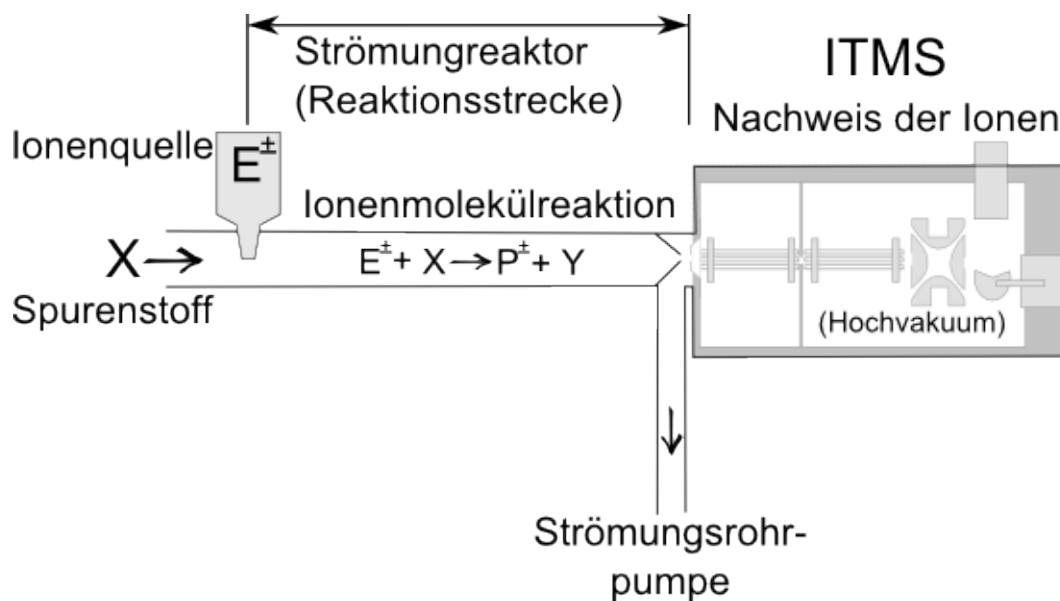
Des Weiteren reagiert im allgemeinen Fall das Eduktion mit verschiedenen Spurengasen  $X_i$  und es entstehen mehrere Produkte  $P_i$ :



Zur Berechnung der Konzentrationen  $[X_i]$  kann dann die **Parallel-ACIMS-Formel** (Gleichung (3.6)) herangezogen werden.:

$$[X_i] = \frac{1}{k \cdot t} \cdot \frac{[P_i^\pm]}{\sum_{j=1}^n [P_j^\pm]} \cdot \ln \left( 1 + \frac{\sum_{j=1}^n [P_j^\pm]}{[E^\pm]} \right) \quad (3.6)$$

Eine Herleitung hierfür findet sich in [WOLLNY 1998].



**Abbildung 3.1.:** Schema der Ionenmolekülreaktion. Das zu messende Spurengas  $X$  reagiert im Strömungsreaktor (Strecke Ionenquelle–Frontplatte des Spektrometers) mit den durch die Ionenquelle erzeugten Eduktionen  $E^\pm$ . Das durch Ionenmolekülreaktion entstandene Produkt  $P^\pm$  kann im Ionenfallenspektrometer fokussiert, eingefangen und anschließend ausgelesen werden, während das neutrale Produkt  $Y$  nicht nachgewiesen wird. Für eine definierte Strömungsgeschwindigkeit und damit Ionenverweildauer (Zeit für die Reaktion im Strömungsreaktor) sorgt eine Strömungsröhrempumpe, die den Vorraum des Spektrometers evakuiert, an dem der Strömungsreaktor mit kritischer Düse angeschlossen ist.

### 3.1.2. Anwendung

Obige Theorie findet u.a. im Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure ihre Anwendung. Ionenmolekülreaktion und Ionenmassenspektrometrie (siehe nächster Abschnitt) sind Grundlage der aktiven chemischen-Ionisations Massenspektrometrie (ACIMS).

**Abbildung 3.1** zeigt den typischen Aufbau für CIMS-Messungen. Über eine Strömungsröhrempumpe wird die Luft durch einen Einlass angesaugt und gelangt dann zur Ionenquelle. Dort finden Ionen-Molekülreaktionen der angesaugten Gase mit den künstlich erzeugten Eduktionen statt. Ionen werden bei der ACIMS-Methode mittels SIQ (Strömungskanalionenquelle, **Abbildung 3.2(b)**) OIQ (offene Ionenquelle, Entladung direkt im Strömungsrohr) oder mittels radioaktivem Präparat (**Abbildung 3.2(a)**) erzeugt. Die Zeit, die für die Reaktion zur Verfügung steht (Ionenverweildauer), hängt vom Gasfluss im Strömungsreaktor (Strecke Ionenquelle–Frontplatte, typischerweise im Dezimeterbereich) ab. Von diesem wird nur ein kleiner Teil entnommen und im Ionenfallen-Massenspektrometer analysiert. Die Messungen im Rahmen der Kampagne LIGHTNING wurden mit radioaktivem Präparat als Ionenquelle durchgeführt. Bei

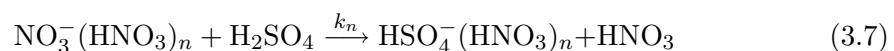
### 3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)

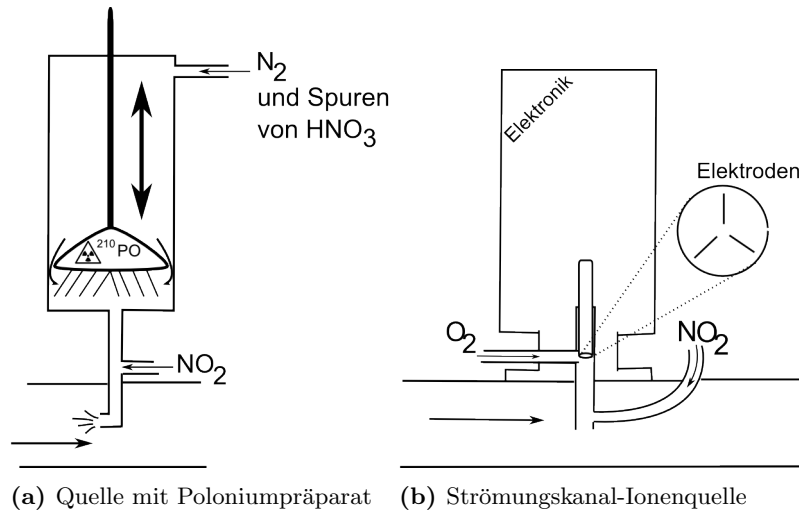
diesem Aufbau befand sich die kritische Düse zur Regelung des Flusses im Strömungsreaktor an dessen Ende. Das heißt, dass im Strömungsreaktor Außendruck herrschte. Die oben erwähnte Ionenverweildauer lag bei einigen zehntel Sekunden.

Die radioaktive Quelle befindet sich in einem Edelstahlzylinder mit 40 mm Durchmesser („KF-40“) und wird umspült von reinem Stickstoff (5.0), der Spuren von  $\text{HNO}_3$  aus einem Permeationsröhrchen enthält (Größenordnung  $1 \mu\text{mol/mol}$ ). Das Prinzip einer Permeationsquelle ist das durch eine permeable Membran gasförmige Austreten einer in flüssiger Form gespeicherten Substanz. Dafür wurde bei den angesprochenen Messungen ein Permeationsofen mit Temperatur- und Ofenflussreglung (Fluss durch die Kammer in der sich die Permeationsquelle befindet) benutzt. Damit konnte die temperaturabhängige Austrittsrate des  $\text{HNO}_3$ -Gases konstant gehalten werden. Der Abstand Präparat–Boden des Zylinders lässt sich variieren, so dass durch die  $\alpha$ -Strahlung möglichst viele Ionen erzeugt werden ohne wieder zu rekombinieren. Die Reichweite von  $\alpha$ -Strahlung beträgt in atmosphärischer Luft nur wenige cm. Durch Ionen-Molekül-Reaktionen mit dem zugeleiteten  $\text{NO}_2$  entstehen die Eduktionen  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ ). Das  $\text{NO}_2$  hat darüber hinaus eine weitere wichtige Bedeutung, weil es mit durch die Quelle produzierten Radikalen ( $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ) reagiert und diese tilgt (so genanntes „quenchen“). Die Verwendung eines radioaktiven Präparats hat in dieser Hinsicht den Vorteil, dass es weniger solcher Radikale produziert als die eingesetzten Strömungskanal-Ionenquellen. Das erzeugte Spektrum ist damit sauberer, wobei die Ionenausbeute allerdings geringer – und damit die benötigte Integrationszeit höher ausfällt. Genaueres hierzu findet sich in [HANKE 1999]. Die SIQ, die Ionen durch hochfrequente Glimmentladungen im eigenen Strömungskanal – gespült mit  $\text{O}_2$  – erzeugt, ist hier effektiver auf Kosten eines höheren Untergrundes an unerwünschten Reaktionen. Die in der SIQ statt findenden Reaktionen sind genauer in [SPEIDEL 2005] beschrieben. Im Falle des Aufbaus mit SIQ befindet sich die kritische Düse am vorderen Ende des Einlasses, so dass im Strömungsreaktor Unterdruck herrscht (Größenordnung 100 mbar). Damit verkürzt sich die Ionenverweildauer entsprechend.

Beide Methoden wurden im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit eingesetzt. Bei den Messungen der Kampagne „LIGHTNING“ (Abschnitt 4.1) sowie der nachfolgenden Eichung (Abschnitt 5) wurde mittels des  $\alpha$ -Strahlers  $^{210}\text{Po}$  ionisiert. Der Aufbau am Dieselmotor-Teststand bei MAN wurde mit der SIQ realisiert, da Gasphasenschwefelsäure in viel höheren als atmosphärischen Konzentrationen erwartet werden konnte.

Der Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure basiert auf deren Reaktion mit dem von der Ionenquelle erzeugten Edukt  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ ):



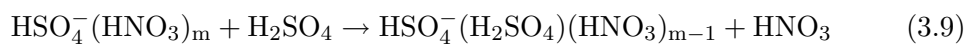


**Abbildung 3.2.:** Erzeugung von Eduktionen mittels radioaktivem Präparat (a) oder SIQ (b). Als Trägergas wird im Falle der radioaktiven Quelle reiner Stickstoff mit Spuren von  $\text{HNO}_3$  aus einem Permeationsofen verwendet. Der Abstand des  $^{210}\text{Po}$ -Präparats zum Boden des Zylinders ist variabel, womit sich eine optimale Ionenausbeute einstellen lässt (Die Reichweite von  $\alpha$ -Strahlung in Luft bei Atmosphärendruck ist ca. 3.8 cm). Im Falle der SIQ wird Sauerstoff als Trägergas verwendet.  $\text{NO}_2$  dient in beiden Fällen zum quenchen der Radikale.

Zur Messung von gasförmiger Schwefelsäure in der Atmosphäre wurde diese Reaktion von [ARNOLD und FABIAN 1980] eingeführt. Der  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$ -Cluster ist sehr stabil und nur die hohe Gasphasensäurestärke von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erlaubt hier eine Reaktion. Damit ist eine hohe Selektivität gewährleistet. Die Ratenkoeffizienten wurden von [VIGGIANO et al. 1997] gemessen und betragen für 300 K:

$$k_{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n} = \begin{cases} 2.32 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} & \text{für } n=0, \\ 1.86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} & \text{für } n=1, \\ 1.72 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} & \text{für } n=2. \end{cases} \quad (3.8)$$

Relative Fehler belaufen sich hier auf Werte zwischen  $\pm 10\%$  und  $\pm 15\%$ . Die Reaktionen sind unabhängig von der Hydratisierung der Eduktionen  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_h$  ([TANNER und EISELE 1995], zitiert in [VIGGIANO et al. 1997]). Bei ausreichend hohen Konzentrationen gasförmiger Schwefelsäure kann des Weiteren eine Anlagerung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an das Produkt von (3.7) statt finden. Dies geschieht durch Ligandentausch:



### 3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)

Massenlinie	Eduktion	Massenlinie	Produktion
62	$\text{NO}_3^-$	97	$\text{HSO}_4^-$
125	$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$	160	$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$
188	$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$	195	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$
(a) Eduktlinien		223	$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$
		258	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3)$
		(b) Produktlinien	

**Tabelle 3.1.:** Für den Nachweis gasförmiger Schwefelsäure nach ACIMS wichtige Linien.

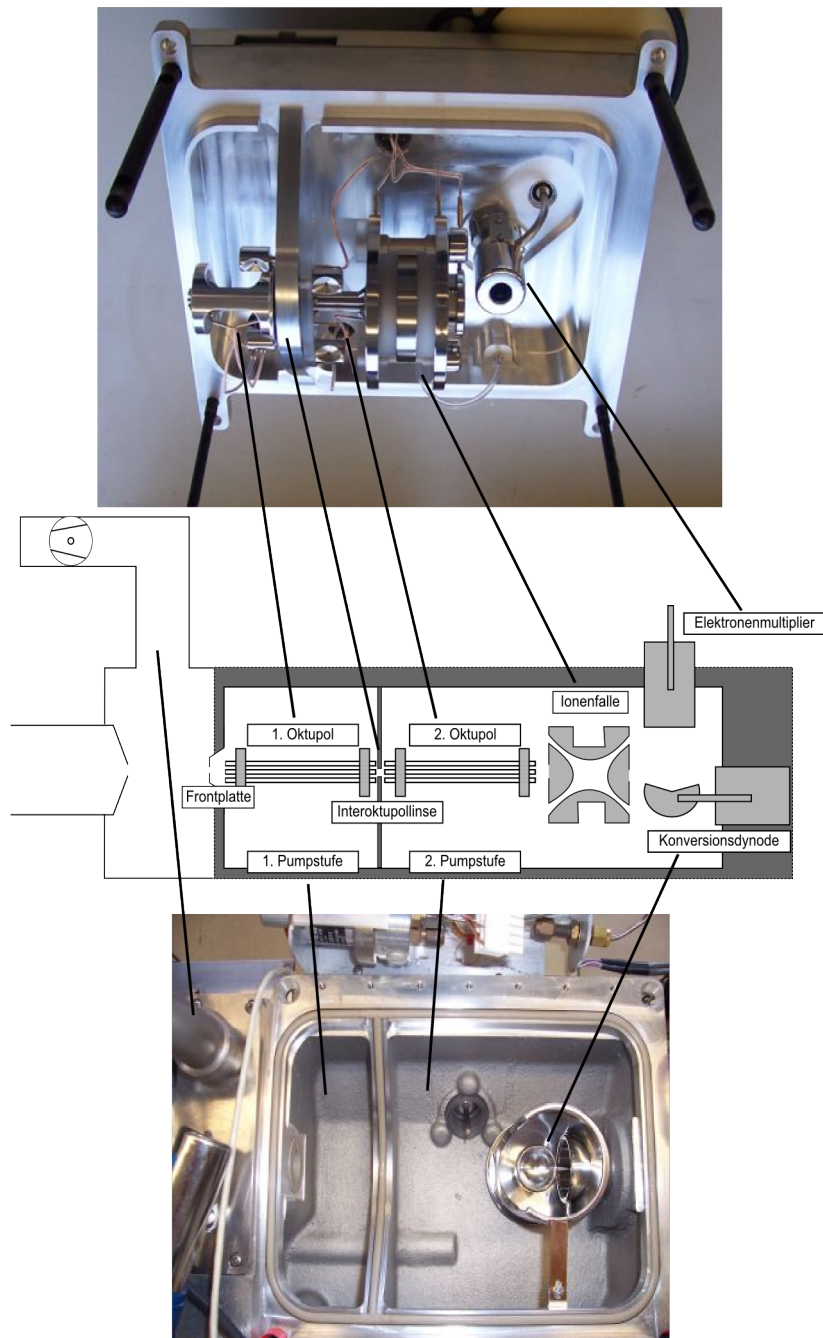
Für die Quantifizierung der Schwefelsäurekonzentration kommen die in **Tabelle 3.1** aufgeführten Massenlinien in Betracht. Der für unsere Zwecke wichtigste Fall ist (3.7) mit  $n=1$ , also dem Produkt  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$  mit der Masse  $m=160$  amu.

Es sei hier vorweggenommen, dass Spektren, die an der TU München unter Einfluss von Entladungen entstanden sind, die Linie 160 als dominante Produktlinie hatten. Weitere Linien konnten vernachlässigt werden. Bei den Abgasmessungen der Kampagne „DIESEL“ hingegen ergaben sich so hohe  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen, dass zum Teil die Linie 195 ( $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ) dominierte. Hier trat also auch Reaktion (3.9) mit  $m=1$  auf (siehe dazu auch Fragmentierung der Massenlinie 195: **Abbildung 6.13**).

### 3.2. Ionenfallen-Massenspektrometer

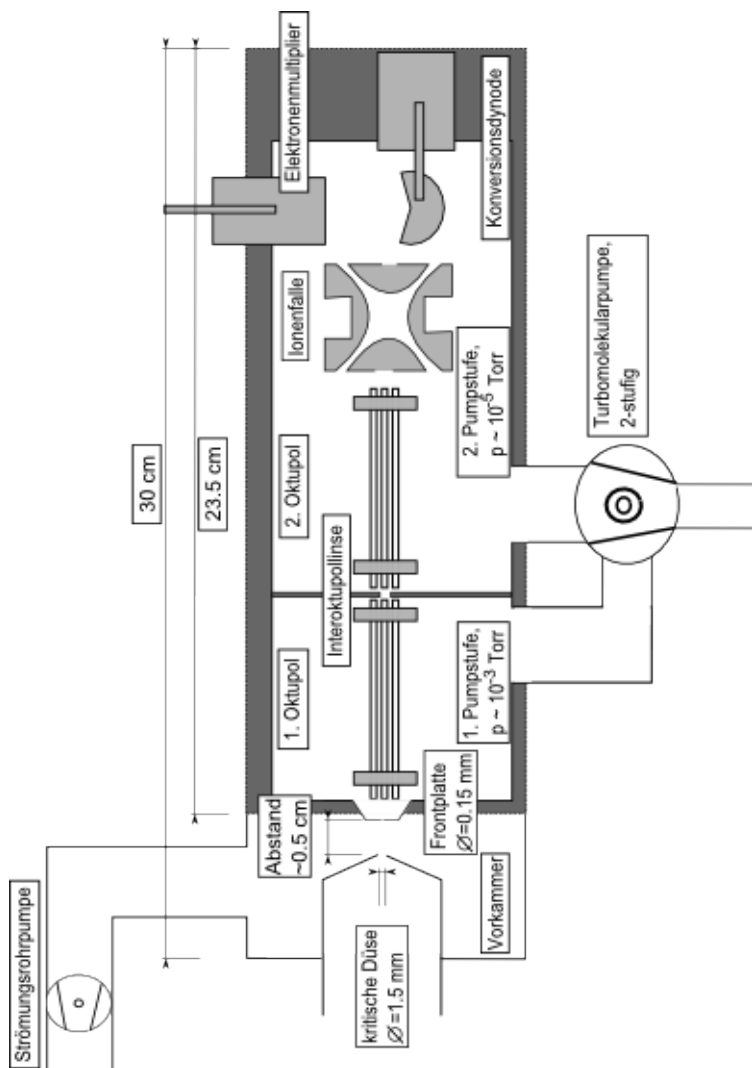
Durch ein Ionenfallen-Massenspektrometer (Ion-Trap-Mass-Spectrometer (ITMS)) werden die im vorigen Abschnitt beschriebenen Ionen nachgewiesen. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete ITMS ist ein kommerzielles Gerät der Firma *Thermo Finnigan*, das allerdings für die chemische Analyse von flüssigen Proben konzipiert wurde. Gerade für den Einsatz im Forschungsflugzeug sind daher einige Umbauten erforderlich. Zum Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure nach der CIMS Methode wurde das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Laborgerät (**Abbildungen 3.3** und **3.4**) ebenfalls entsprechend in unserer Gruppe umgebaut.





**Abbildung 3.3.:** Ionenfallen-Massenspektrometer. Schema und Bilder der einzelnen Bau-  
gruppen und deren Anordnung. Die Schematische Abbildung wird auf Seite 30 genauer  
abgebildet und beschrieben.

### 3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)



**Abbildung 3.4.:** Aufbau des Ionenfallen-Massenspektrometers. Schematisch für den Fall der Messung mit Atmosphärendruck im Strömungsreaktor. Der Gasstrom, der durch die kritische Düse konstant gehalten wird, passiert diese und gelangt in die Vorkammer, wo ein kleiner Teil davon durch die Frontplatte in das Spektrometer gesaugt wird. Das Spektrometer selbst ist 2-stufig durch eine Turbomolekularpumpe (TMP) bepumpt. Die eingesaugten Ionen werden mittels Oktupolen und Zwischenlinse fokussiert und in der Ionenfalle gesammelt. Der Nachweis erfolgt durch massenspezifisches Austreten der Ionen aus der Falle zur Hochspannungskonversionsdynode, die Sekundärelektronen emittiert. Die Elektronenflüsse am Elektronenvervielfacher werden an den Rechner des ITMS übertragen.

Bauteil	angelegte Spannung [V]
Sampling Electrode	-1.75
Multipole RF DAC	940
Multipole 1 offset	3.5
Multipole Lens	8.01
Multipole 2 offset	10

**Tabelle 3.2.:** Elektrische Spannungswerte für die Frontelektrode und die fokussierende Optik des ITMS. Diese Werte werden in einem so genannten „Tunefile“ auf dem Rechner abgespeichert, der das ITMS ansteuert. Für die Messkampagne „LIGHTNING“ und die anschließende Kalibration wurde das selbe Tunefile verwendet.

Das Einlasssystem wurde ersetzt, so dass die in unserer Gruppe verwendeten KF40 Edelstahlrohre/Ventile passend angeflanscht werden können. Außerdem wurde eine Frontplatte mit einem Durchmesser von 0.15 mm eingesetzt, die als kritische Düse fungiert und auf ein elektrisches Potenzial von einigen Volt gelegt werden kann (für den Nachweis von positiven/negativen Ionen optimierbar, siehe unten). Diese Frontplatte trennt Vorkammer und Spektrometer. Die Messung gasförmiger Schwefelsäure findet zunächst bei Außendruck statt. Die Luft gelangt dann durch eine weitere kritische Düse in besagte Vorkammer, die mittels der sog. Strömungsrohrpumpe evakuiert wird. Das Spektrometer selbst wird von einer Turbomolekularpumpe in zwei Stufen bepumpt (Saugvermögen für  $N_2$  am Hochvakuumanschluss:  $S = 200 \text{ ls}^{-1}$ ), mit Drücken der Größenordnung  $10^{-3}$  Torr (1. Pumpstufe) und  $10^{-5}$  Torr (2. Pumpstufe) ( $1 \text{ Torr} \approx 1.3 \text{ mbar}$ ). Über die Frontplatte gelangen die Ionen in den Spektrometerraum. Dort werden die Ionen mittels der Oktupole und der Zwischenlinse fokussiert und erreichen die Ionenfalle, wo sie gesammelt werden. Ausgelesen werden die Ionen mittels Konversionsdynode, die Sekundärelektronen emittiert, welche dann von einem Elektronenmultiplier detektiert werden. Dieser gibt die relative Intensität an den Rechner des ITMS weiter. Diese Zahl für die einzelnen Massenlinien wird im Folgenden als „Zählrate“ bezeichnet.

Die elektrischen Spannungen, die an den verschiedenen Elektroden anliegen lässt sich mit Hilfe der Software *LCQ-Tune* optimieren. Beim semi-automatischen „Tunen“ wird ein vorgegebener Spannungsbereich für ein einzelnes Bauteil durchgeföhren und der Wert angenommen, der für eine vorgegebene Massenlinie die optimale Zählrate hervorbringt. Im Vorfeld der Kampagne „LIGHTNING“ wurde auf diese Weise der Nachweis des Produktions  $HSO_4^-$  ( $HNO_3$ ) ( $m = 160 \text{ amu}$ ) optimiert. Die einzelnen Spannungswerte finden sich in **Tabelle 3.2**. Das „Tunen“ hatte den Vorteil, dass die Zählrate dieser Massenlinie maximiert wurde und damit die Schwankung geringer und die Nachweisgrenze besser ausfiel. Allerdings war die Nachweisempfindlichkeit gerade für Ionen kleinerer Massen dafür beeinträchtigt. Dies ist ein Punkt, der bei der Auswertung der Zählraten mit berücksichtigt werden muss (siehe Abschnitt 5.1).

### 3. Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS)

Die Ionen werden bei dieser Methode also nicht kontinuierlich gemessen, sondern in einer Falle gesammelt und anschließend ausgelesen. Bei der Ionenfalle selbst handelt es sich um eine gewöhnliche Paul-Falle (benannt nach dem Erfinder Wolfgang Paul), die leicht modifiziert ihre Anwendung findet (liegender Zustand, keine Gleichspannung, Wechselspannung nur an der Ringelektrode, Details siehe [AUFMHOFF 2004]). Der Eintritt der Ionen in die Falle wird realisiert durch die Interoktupollinse, deren Spannung zu gegebener Zeit sich so verändert, dass sie die Falle für weitere Ionen sperrt. Dies wird mittels festgelegter Injektionszeit „injection time“ und AGC („Automatic Gain Control“) geregelt. Die Verwendung des AGC lässt eine vorher festgelegte Gesamt-Ionenzahl in der Falle nicht überschreiten. Dies ist sinnvoll, weil es bei zu vielen fokussierten Ionen zu Raumladungseffekten in der Falle kommt. Coulombkräfte ändern die Ionentrajektorien und verschlechtern damit die Massenauflösung. Dieser Effekt wird ab  $10^5$  bis  $10^6$  Ionen in der Falle relevant ([AUFMHOFF 2004] und dort aufgeführte Referenzen).

Zur Verbesserung der Zählratenstatistik können weiterhin einzelne Massenspektren aufaddiert und darüber gemittelt werden. Eine Abfrage („Scan“) besteht bei der CIMS-Methode in der Regel aus mehreren so genannten „Mikroscans“. Die Integrationszeit für einen Datenpunkt ergibt sich dann in etwa aus der manuell eingestellten maximalen Sammelzeit bzw. der Zeit zum Erreichen der laut AGC festgelegten Ionenzahl plus der Auslesezeit mal der Anzahl der Mikroscans. Der Druck in der Falle ist in etwa 2 Größenordnungen höher als im übrigen Spektrometerraum. Der Grund ist das Einleiten von Helium direkt in die Falle, was folgende Vorteile mit sich bringt: Zum Einen verlieren die in der Falle gesammelten Ionen einen Großteil ihrer kinetischen Energie beim Stoß mit den He-Atomen. Das Helium hat hier also einen bremsenden Effekt, der das Sammeln in der Mitte der Falle begünstigt. Zum anderen werden durch diese Stöße schwach gebundene Liganden abgestreift, insbesondere Wassermoleküle. Durch die damit verbundene Unterdrückung der Hydrate lassen sich die Produktionen besser bestimmen. Nebenbei hat hier der „Überdruck“ in der Falle den positiven Nebeneffekt, dass unerwünschte Gasteilchen aus dem umgebenden Spektrometerraum wie z.B. Wassermoleküle nicht in die Falle eindringen [AUFMHOFF 2004]. Im so genannten Fragmentierungsmodus des Geräts werden die Heliumstöße bewusst ausgenutzt: Hier lassen sich unbekannte Massenlinien genauer charakterisieren indem man die „unbekannten Ionen“ anregt und mittels Stößen in Fragmente zerlegt. Diese Fragmentierungsstudien waren vor allem im Zuge der Kampagne „DIESEL-ABGAS“ wichtig (vgl. Abschnitt 6.3).

## 4. Messkampagnen

### 4.1. Kampagne „LIGHTNING“

#### 4.1.1. Motivation

Zielsetzung der Kampagne „LIGHTNING“ war die Messung von Spurengasen erzeugt durch elektrische Entladungen unterschiedlichen Typs. Die Bildung von Stickoxiden und Ozon in Blitzen wurde schon mehrfach wissenschaftlich untersucht. Aus Beobachtungen von (unter anderem) HONO in Spektren von fluggestützten Messungen in der Nähe von Gewitterwolken, die von unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden (Messkampagne SCOUT, Ende 2005), entstand das Interesse an der Untersuchung der Bildung von Säuren initiiert durch OH-Radikale in Blitzen. Mit dem Institut für Hochspannungs- und Anlagentechnik an der TU München wurde ein Forschungspartner gefunden, der für diese Zwecke in der dortigen Hochvolthalle Entladungen verschiedenen Typs, Stärke und Frequenz erzeugen kann.

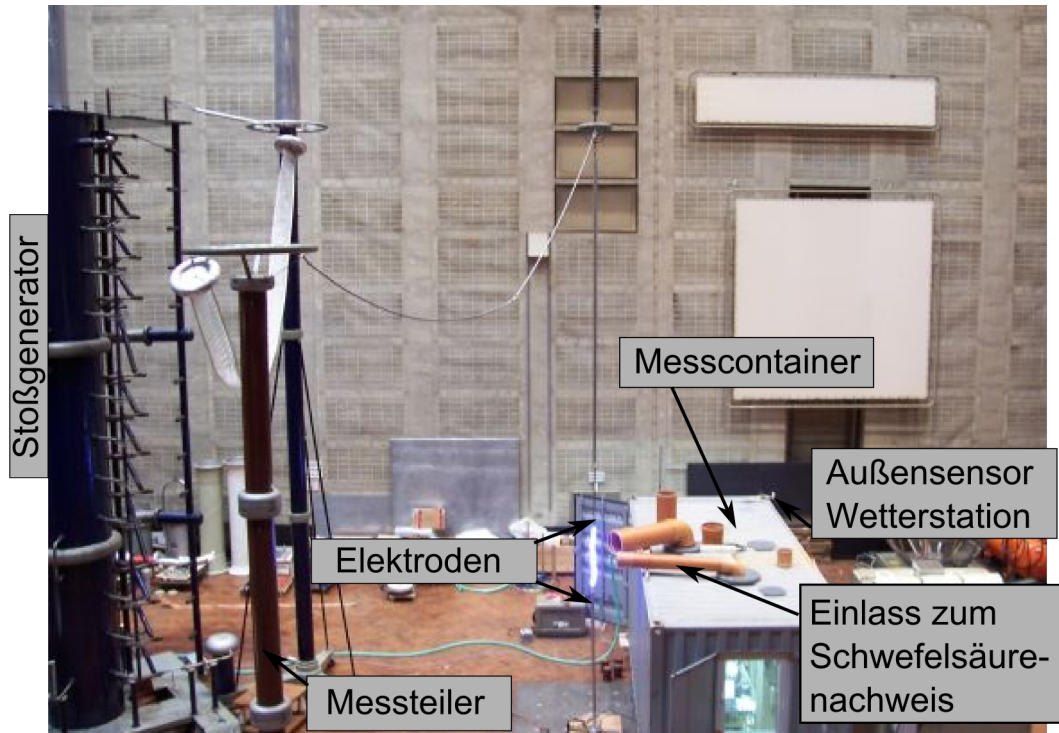
#### 4.1.2. Messparameter

**Tabelle 4.1** gibt eine Übersicht über die bei der Kampagne „LIGHTNING“ gemessenen Stoffe. Die Säuren wurden mit der CIMS-Methode gemessen, in unterschiedlich guter Zeitauflösung. Für die Schwefelsäuremessung wurde diese ab Versuch 19 von 80 s auf 40 s verbessert. Die Integrationszeit resultierte aus einer Sammelzeit von maximal 8 s und 5 Mikroskans (zuvor 10) für jeden Datenpunkt (vgl. Abschnitt 3.2). Aufgenommen wurde der Massenbereich  $m = 50 \text{ amu} - 300 \text{ amu}$ .  $\text{NO}_y$  ist der Begriff für alle

Spurenstoff	Messmethode	Integrationszeit	Institution
$\text{H}_2\text{SO}_4$	CIMS	40 s (80 s)	MPI-K / DLR
$\text{HNO}_3$ , $\text{SO}_2$ , HONO, $\text{HNO}_4$	CIMS	1 s	MPI-K / DLR
$\text{NO}_y, \text{NO}$	Chemilumineszenz	1 s	DLR
$\text{O}_3$	UV-Absorption	10 s	DLR

**Tabelle 4.1.:** Gemessene Stoffe bei der Kampagne „LIGHTNING“. Erläuterungen im Text.

#### 4. Messkampagnen

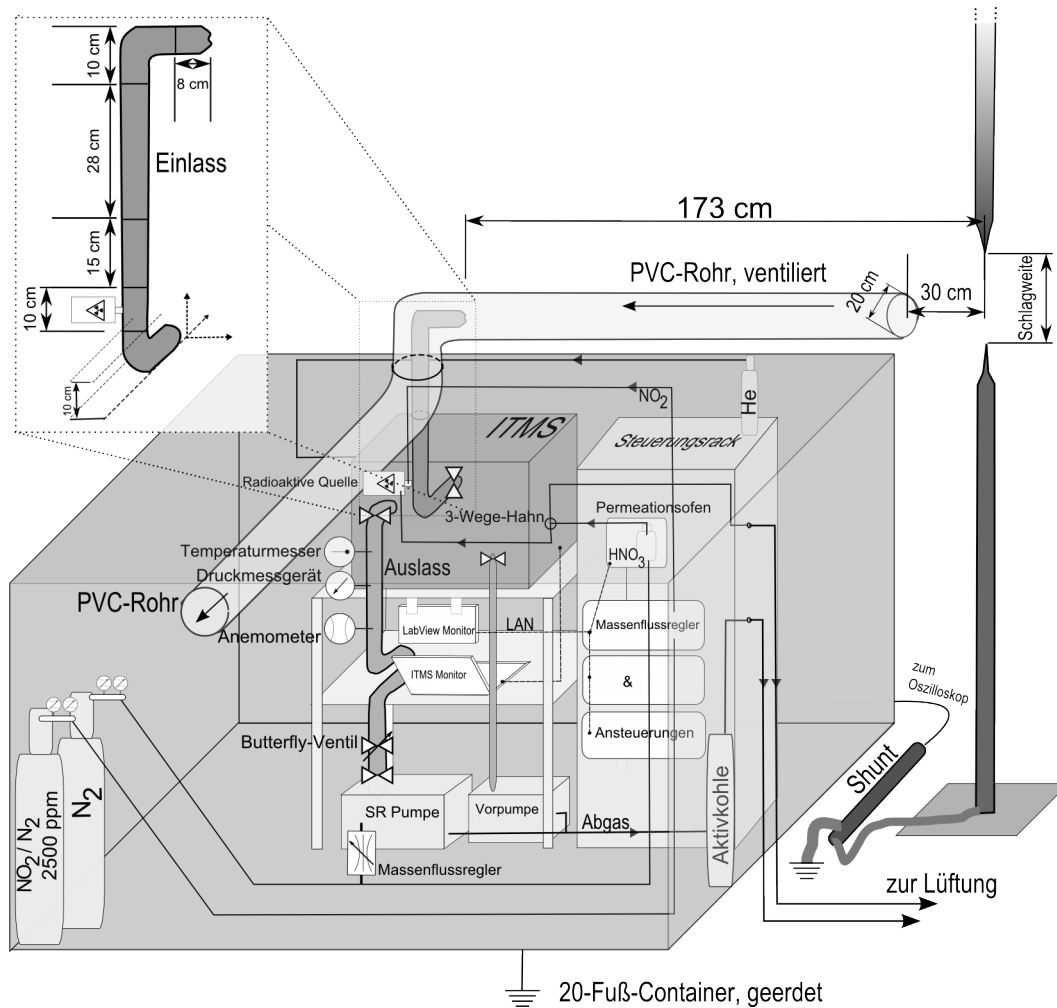


**Abbildung 4.1.:** Versuchsaufbau in der Hochvolthalle der TU München. Das Foto zeigt die Spurengasmessung während einer Blitzstoßentladung (Belichtungszeit: 1 s).

reaktiven Stickstoffverbindungen, hauptsächlich  $\text{NO}_x$  ( $x=1,2$ ),  $\text{HNO}_i$  ( $i=2,3,4$ ), Peroxiacetylnitrat und andere Nitrate. Zur  $\text{NO}_y$ -Messung wurde ein Au-Konverter eingesetzt (Reduktion zu NO).

##### 4.1.3. Messaufbau

Für den Aufbau im Labor HVH des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik der TU München wurde der 20-Fuß-Messcontainer verwendet, der zuvor in unserer Arbeitsgruppe für die Kampagne MAP (Marine Aerosol Production) konzipiert und eingerichtet wurde (näheres dazu in [JURKAT 2007]). Neben einem neuen Einlasssystem (siehe **Abbildung 4.2**) waren aus sicherheitstechnischen Gründen einige Umbauten erforderlich. So musste das Fenster sowie der Eingang mit einem Gitter versehen werden (Einschlagschutz nach dem Prinzip des Faradayschen Käfigs). Außerdem wurden dort und an der Dachluke Unterbrecherkontakte angebracht, so dass ein Öffnen dieser Ausgänge den sofortigen Abbruch des Experiments bewirkt hätte. Der Container selbst wurde geerdet. Durch diese Maßnahmen war es den Experimentatoren möglich sich auch während der Versuche im Container aufzuhalten, die Spektren direkt zu beobachten und gegebenenfalls Modifikationen am Gerät vorzunehmen. Ein weiterer



**Abbildung 4.2.:** Schema des Aufbaus der Messapparatur im Inneren des Messcontainers bei der Kampagne „LIGHTNING“ (stark vereinfacht, nicht maßstabsgetreu). Die Luft, die mit den Entladungen im Kontakt stand, wurde über PVC-Rohre angesaugt und gelangte durch das Containerdach über den Edelstahl einlass zum Strömungsreaktor des ITMS, wo gasförmige Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

#### 4. Messkampagnen

Vorteil der Verwendung dieses Containers war die relativ kurze Zeit zwischen Ankunft und erstem Experiment, da die Aufbauten im Inneren des Containers (s.unten) zum größten Teil bereits in Heidelberg vorbereitet/-montiert werden konnten.

Schalt- und Blitzstoßspannung wurden mittels Stoßgenerator (AEG SG 11, 1/3000) erzeugt, Wechselspannung mittels Hochspannungskaskade der Hochvolthalle (HVH) (Kaskade siehe **Abbildung 2.3**). Zur Stoßspannungsmessung wurde der ohmsch-kapazitive Messteiler MWB RCT 2000 in 3-stufiger Beschaltung verwendet. Der Wechselstrom wurde von Wissenschaftlern der TU München mit einem Messgerät MU11 der Firma *High Volt* gemessen. Die Kaskade konnte zudem in Einweg-Gleichrichterschaltung betrieben werden (siehe **Abbildung 2.3**). Dann wurde die Prüfspannung mit Hilfe des Gleichspannungsmessgeräts DMI 551 ermittelt. Entladeströme zeichnete im Falle der Stoßspannung ein Oszilloskop auf, das hinter einen Shunt geschaltet war. Im Falle des Wechselstroms erfolgte die Strommessung über das Erdstrommesssystem der Kaskade. Die Anlagen wurden von einem Pult in ausreichendem Sicherheitsabstand durch Kollegen der TU München gesteuert.

Die Luft, in der die Entladung statt fand, wurde mittels einer Ansaugvorrichtung über PVC-Rohre (Durchmesser der Zuleitung für die Schwefelsäuremessung = 20 cm) zum Einlasskegel des Geräts geleitet. Der Volumenfluss der Ansaugvorrichtung betrug in etwa  $1000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Daraus folgt, dass die angesaugte Luft nach ca. 0.2 Sekunden den Einlasskegel des CIMS-Geräts erreichte.

Der Aufbau im Inneren des Containers ist **Abbildung 4.2** zu entnehmen. Der Einlass selbst bestand aus Edelstahl-KF-40 Rohren mit den in der Abbildung angegebenen Maßen. Ein Teil der Gase, die über das PVC-Rohr vor den Einlass gelangten, wurden dort in das Strömungsrohr eingesaugt. Durch eine kritische Düse zwischen Vorkammer und Strömungsrohr war ein konstanter Fluss – erzeugt durch die Strömungsrohrpumpe – gewährleistet (vergleiche **Abbildung 3.1**). Die Reaktionsstrecke für die im Abschnitt 3.1.2 beschriebene Ionenmolekülreaktion (radioaktive Quelle–Frontplatte) betrug 26 cm. Aufgrund der Kurve direkt nach der Quelle, kann man nicht von einer laminaren Strömung ausgehen. Die Gasgeschwindigkeit und daraus resultierend die Ionenverweildauer (die von den Ionen für diese Strecke benötigte Zeit) wurde mit  $0.8 \text{ s}$  ( $\pm 10\%$ ) aus der Aufzeichnung des Flügelradanemometers<sup>1)</sup> im Abgas (Teil des Strömungssystems nach der Vorkammer) abgeschätzt. Ionisiert wurde mittels eines radioaktiven Präparats ( $^{210}\text{Po}$ ,  $\alpha$ -Strahler, Aktivität 185 MBq am 1.3.06). Umspült von 3 slm  $\text{N}_2$  mit Spuren von  $\text{HNO}_3$  aus dem Permeationsofen, erzeugt es die Eduktionen  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ ) (näheres dazu in 3.1.2 und **Abbildung 3.2**) Das zusätzlich zugeführte  $\text{NO}_2$  (Molfraktion 2500 ppm in  $\text{N}_2$ ) diente zum tilgen („quenchen“) der durch die Quelle

---

<sup>1)</sup>Windmesser



erzeugten Radikale (siehe Abschnitt 3.1.2). Helium wurde dem ITMS zugeführt, um die Ionen in der Falle zu bremsen bzw. Liganden abzustreifen (genaueres dazu in 3.2). Die entstandenen Spektren wurden auf einem Notebook aufgezeichnet. Im Steuerungsrack, das neben dem CIMS-Gerät stand, befand sich neben Permeationsofen, Ansteuerungen und Massenflussreglern (für die zugeleiteten Gase) ein weiterer Rechner, welcher deren Analogdaten und zusätzlich Anemometer, Abgastemperatur und -druck aufzeichnete. Ein dritter Rechner nahm mittels kommerzieller Wetterstation (WM 918, *Huger Electronics*) Innentemperatur (Container) und mittels Außensensor (**Abbildung 4.1**) Hallentemperatur und Außendruck auf. Die Systemuhren der eingesetzten Rechner wurden täglich synchronisiert.

Zwischen den Experimenten mit Hochspannungsentladungen wurde zusätzlich der Untergrund des Schwefelsäure-CIMS-Geräts bestimmt. Theoretisch bezeichnet man dies als jene Spektren, die ohne Aufnahme des zu messenden Spurengases entstehen, also chemische Ionisations-Massenspektrometrie von gefilterter Luft. Dies konnte während der Kampagne nur begrenzt realisiert werden. Dazu wurde das vorderste Stück am Einlass siehe (**Abbildung 4.2**) mit einem gleichen Bauteil ersetzt, vor dem zusätzlich 16 Lagen Filterpapier gespannt waren. Die Untergrundmessung wurde also mit von Partikeln und leicht kondensierbaren Spurengasen gefilterter Laborluft durchgeführt.

Das zweite CIMS-Gerät und weiteres Zubehör sowie die Geräte der Wissenschaftler des Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrums wurden ebenfalls in diesem Container eingebaut (nicht abgebildet).

## 4.2. Kampagne „DIESEL-ABGAS“

### 4.2.1. Motivation

Die Charakterisierung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren ist sowohl vom klimatischen, als auch vom gesundheitlichen Gesichtspunkt ein wichtiges und derzeit hoch aktuelles Thema. Sowohl die Debatte um den Klimawandel durch verstärkten CO<sub>2</sub>-Ausstoß der Industrienationen als auch die Gesundheitsgefährdung durch so genannten „Feinstaub“ werden weitläufig diskutiert. Das Ziel der Kampagne „DIESEL-ABGAS“ war die Messung von Spurengasen und insbesondere Schwefelsäure als Produkt von Verbrennungsprozessen und moderner Abgasnachbehandlung eines LKW-Diesel-Motors. Unsere Arbeitsgruppe „atmosphärische Spurenstoffe“ am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg hat diesbezüglich (siehe [SCHUCK 2006]) und bei Messungen von PKW-Abgas [ARNOLD et al. 2006] schon erste ergebnisreiche Messungen unternommen. Deren Bestätigung und genauere Quantifizierung war, neben der Untersuchung eines neuen Abgasnachbehandlungssystems, Ziel der Kampagne. Diese

#### 4. Messkampagnen

Spurenstoff	Messmethode	Integrationszeit	Institution
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CIMS	ca. 7 s	MPI-K/DLR
NO <sub>y</sub> , NO	Chemilumineszenz	1 s	DLR
CH <sub>2</sub> O	Hantzsch-Reaktion, Fluoreszenz	> 1 min	DLR
Sulfat-Aerosol	Filter	15 min	MAN
Aerosolgröße, -konzentration	SMPS <sup>a</sup> ,CPC <sup>b</sup>	> 30 s	MAN

**Tabelle 4.2.:** Gemessene Stoffe bei der Kampagne „DIESEL-ABGAS“ (u.a.). Die in (ESC-)Motorentests zu untersuchenden Stoffe wurden ebenfalls seitens MAN gemessen. Erläuterungen im Text.

<sup>a</sup>Scanning Mobility Particle Sizer

<sup>b</sup>Condensation Particle Counter

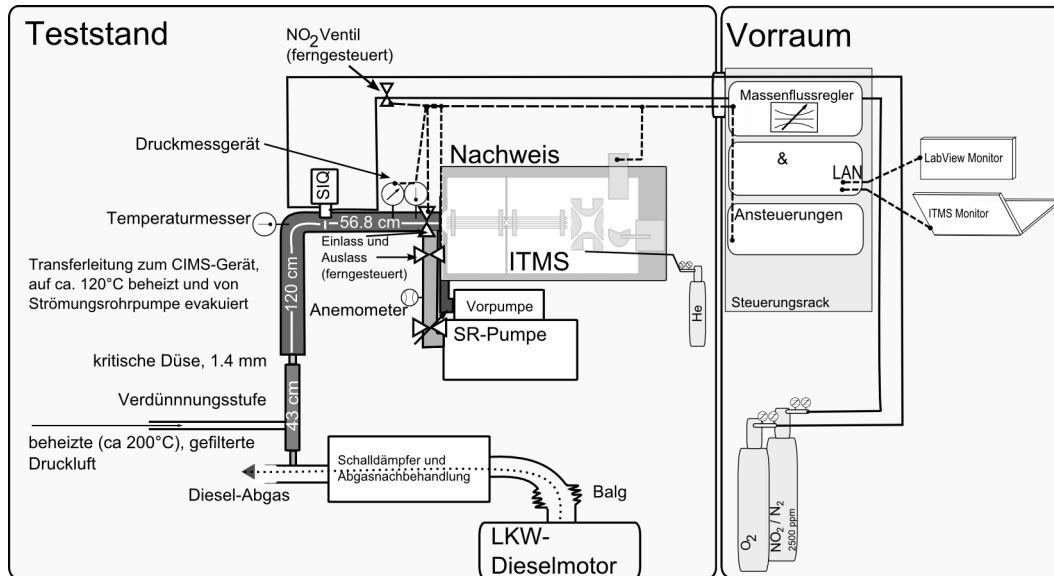
fand, wie schon im Jahr zuvor, an einem Dieselmotoren-Teststand der Firma *MAN Nutzfahrzeuge* in Nürnberg statt.

#### 4.2.2. Messparameter

**Tabelle 4.2** zeigt die bei der Kampagne „DIESEL-ABGAS“ gemessenen Stoffe. Gasförmige Schwefelsäure wurde wiederum mit dem selben ITMS gemessen, wie es auch schon bei der vorigen Kampagne „LIGHTNING“ und für diagnostische Untersuchungen zwischen den beiden Kampagnen eingesetzt wurde. Das Betreiben mit einer SIQ (**Abbildung 3.2(b)**) anstatt mit einer radioaktiven Quelle war trotz des höheren Untergrunds in den Spektren aufgrund der hohen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration im Abgas möglich. Die höhere Ionenausbeute der SIQ erlaubte eine sehr viel bessere Zeitauflösung als bei den Messungen mit radioaktivem Präparat. Als maximale Sammelzeit wurden 0.28 s gewählt, was bei Integration über 25 Mikroskans pro Messpunkt eine Zeitauflösung von (maximal) 7 Sekunden ergibt. Aufgenommen wurde in der Regel der Massenbereich  $m = 50 \text{ amu} - 310 \text{ amu}$ . Zwischendurch gab es allerdings Abgasuntersuchungen mit ACIMS und PACIMS in welchen Massenlinien bis zu 1000 amu betrachtet wurden.

#### 4.2.3. Messaufbau

Wichtigste Randbedingung für den Aufbau des CIMS-Geräts am Teststand bei MAN war die Verwendung eines möglichst kurzen und beheizbaren Einlasses aus Edelstahl. Damit sollten die Verluste der Gasphasenschwefelsäure, wie sie bei der vorherigen Messkampagne an diesem Teststand auftraten und in [SCHUCK 2006] beschrieben sind, minimiert werden. Das CIMS-Gerät wurde daher in unmittelbarer Nähe des Dieselabgasrohres aufgebaut, so dass eine etwa 120 cm lange Transferleitung ausreichte (siehe **Ab-**



**Abbildung 4.3.:** Schema des Messaufbaus am Teststand bei MAN (stark vereinfacht, nicht maßstabsgetreu). Zum Nachweis der gasförmigen Schwefelsäure diente das selbe ITMS, das auch schon bei der Messkampagne „LIGHTNING“ zum Einsatz kam. Dieses sowie Ventile und Heizungen konnten von außen über das Steuerungsrack im Vorraum angesteuert und überwacht werden. Die Bedeutung der einzelnen Komponenten wird im Text erläutert.

**Abbildung 4.3).** Bei den Messungen mit zusätzlicher Verdünnungsstufe (siehe unten) verkürzte sich die Transferleitung entsprechend um ca. 34 cm. Die Transferleitung und der Strömungsreaktor (56.8 cm lang) selbst bestanden komplett aus KF-40 Edelstahlrohren, welche an das CIMS-Gerät (selbes Spektrometer wie bei der Messkampagne „LIGHTNING“) geflanscht wurden. Auf Teflonleitungen wurde dieses Mal komplett verzichtet. In den Vorraum des Teststandes wurde ein Steuerungsrack aufgestellt, von dem sich das ITMS mittels Notebook überwachen und bedienen lässt. Ein- und Auslassventil sowie ein Ventil für die  $\text{NO}_2$  Zufuhr konnten ebenfalls von außen geöffnet und geschlossen werden. Des Weiteren waren in diesem Rack Massenflussregler und Ansteuerungen für die Heizung der Edelstahlrohre sowie der SIQ untergebracht. Ein weiterer Rechner zeichnete die Gasflüsse durch die Massenflussregler und die Temperaturen des Gases an verschiedenen Stellen des Strömungsrohres auf. Zwischen Abgasrohr und Transferleitung wurde eine (an zwei Messtagen sogar zwei) Verdünnungsstufe eingebaut, um die hohen Schwefelsäurekonzentrationen im Abgas so zu verdünnen, dass die von der SIQ erzeugten Eduktionen in ausreichender Zahl für eine Reaktion mit den Schwefelsäuremolekülen zur Verfügung stehen. Die verwendete Verdünnungsstufe wurde mit beheizter, gefilterter Druckluft gespeist und sorgte für ein Verhältnis Abgas:Gesamtfluss = 1:10 (1:100). Sowohl Verdünnungsstufe als auch Transferleitung und

#### 4. Messkampagnen

Strömungsreaktor wurden beheizt. Um ein Kondensieren der gasförmigen Schwefelsäure zu verhindern, wurde eine Temperatur von 120°C gewählt. Aufgrund des Betriebes der Strömungskanalionenquelle (SIQ) bei Unterdruck (in unserem Fall etwa 100 mbar), wurde die kritische Düse (Durchmesser 1.4 mm) vor der Transferleitung eingebaut (im Gegensatz zum Aufbau bei der Kampagne „LIGHTNING“).

Der am Teststand installierte Motor ist ein LKW-Dieselmotor (Modell D2066 LF31, CommonRail-Diesel, 6 Zylinder, 10.5l Hubraum, 324kW (440 PS), 2100 Nm). Zwischen diesem und der Stelle der Abgasentnahme wurden während der Messkampagne verschiedene Abgasnachbehandlungssysteme eingesetzt (OXICAT & beschichteter Dieselpartikelfilter, nur OXICAT, ohne Abgasnachbehandlung, vgl. Abschnitt 2.3). Die Abgasnachbehandlungssysteme befanden sich in einem für LKW üblichen Schalldämpfer. Zwischen diesem und dem Motor selbst wurde ein Balg eingebaut, so dass der Motor von dem Abgassystem schwingungsentkoppelt war. Dies war eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung der starren KF-40-Rohre vor dem CIMS-Gerät (Schwingungen hätten die verwendeten Schellen und damit die Vakuumdichtungen lockern können).

Für den Betrieb des Motors wurden Lastpunkte gewählt, wie sie für Diesel-LKW-Motorentests von der Europäischen Union gesetzlich vorgeschrieben sind. Die Parameter des so genannten Europäischen Stationärszyklus (ESC) können **Abbildung 4.4** entnommen werden. Die Messungen beschränkten sich dabei auf die Laststufen bei höchster Drehzahl, also die Punkte 10 bis 13.

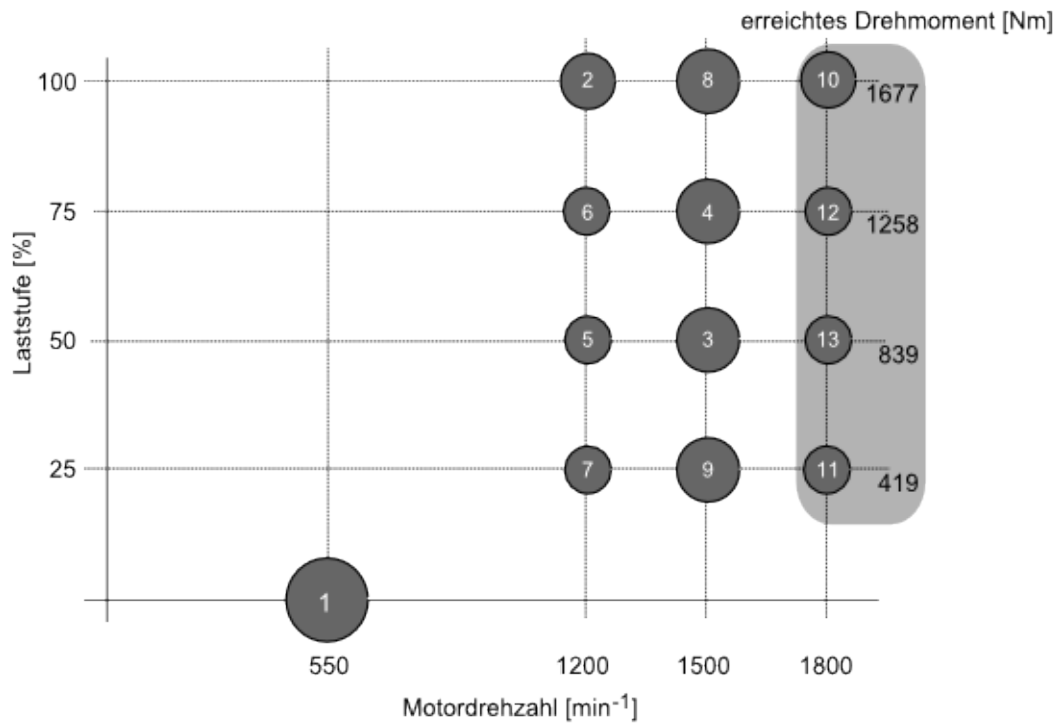
Der verwendete Dieselmotorkraftstoff enthielt 7 ppm<sup>2)</sup> Schwefel und entsprach damit bereits den Vorschriften des Europäischen Parlaments, nach denen ab 1. Januar 2009 Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von weniger als 10 ppm Schwefel („schwefelfreier“ Kraftstoff) verbindlich wird [EP 2003].

Für die Untergrundmessung wurde seitens MAN beheizte, gefilterte Druckluft bereitgestellt. Deren Schlauch wurde für diese Zwecke unter Verwendung eines Druckausgleichs direkt vor die kritische Düse montiert. Die Druckluft wurde auf etwa 200°C beheizt.

Die Messgeräte, die von MAN und DLR eingesetzt wurden (in 4.3 nicht abgebildet) entnahmen Abgasproben an einer Stelle etwas hinter der Entnahmestelle für das Schwefelsäure-CIMS-Gerät.

---

<sup>2)</sup>hier: Massenanteil, also 7 mg/kg



**Abbildung 4.4.:** Messpunkte beim für LKW-Dieselmotorentests vorgeschriebenen europäischen Stationärszyklus. Die verschiedenen Punkte werden je 120 Sekunden in der Reihenfolge der Zahlen durchgeföhren, mit jeweils 240 Sekunden Pause dazwischen. Die unterschiedliche Größe der Kreise deutet die Wichtigkeit bei der Gesamtauswertung an. Bei der Messkampagne „DIESEL-ABGAS“ 2007 wurden die Messungen an den Punkten 10 bis 13 vorgenommen. Die für diese Punkte erreichten Drehzahlen des Motortyps D2066 LF31 stehen daneben. Abbildung nach [EP 2000, SCHUCK 2006].

#### 4. Messkampagnen

## 5. Auswertung der Messdaten

Zur Auswertung der Messdaten waren eine Reihe von diagnostischen Untersuchungen notwendig. Im Nachlauf der Kampagne „LIGHTNING“ erfolgte eine genaue Eichung des CIMS-Gerätes unter der Berücksichtigung der Gegebenheiten beim Experiment. Zur Auswertung der aufgenommenen Daten wurde die verminderte Nachweisempfindlichkeit („Diskriminierung“) der Masselinie  $m = 125$  amu (Abschnitt 5.1) und der Eichfaktor für den speziellen Aufbau bestimmt (Abschnitt 5.2). Unter Berücksichtigung von Korrekturen (Abschnitt 5.2.3) ergibt sich dann für die Auswertung eine einfache Formel (5.10). Der darauf folgende Abschnitt (5.3) befasst sich mit einer Fehlerabschätzung für die Schwefelsäurewerte. Mit dieser Methode löst man elegant die Probleme, die sich bei der Berechnung alleine nach ACIMS (3.4) ergeben würden: Unsicherheit der Transmission der Gase durch das Strömungssystem und der Ionenverweildauer sowie des Ratenkoeffizienten.

### 5.1. Nachweisempfindlichkeit des Ionenfallen-Massenspektrometers

Das sogenannte „Tunen“ auf eine bestimmte Masselinie (vgl. Abschnitt 3) beeinflusst die Nachweisempfindlichkeit und damit die Zählrate anderer Masselinien („Diskriminierung“). Gerade in den unteren Massebereichen machte sich dies bemerkbar. Für die durchgeführten Schwefelsäuremessungen wurde ein Tunefile<sup>1)</sup> verwendet, dessen Spannungswerte (siehe **Tabelle 3.2**) die Zählrate der Produktmasselinie  $m = 160$  amu maximierte. Die Masselinie des Edukts hingegen wurde in den aufgenommenen Spektren „diskriminiert“ (geringere Empfindlichkeit). Dadurch wurde das Zählratenverhältnis aus Produkt ( $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$ ,  $m = 160$  amu) und Edukt ( $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ ,  $m = 125$  amu) überschätzt. Vor der eigentlichen Auswertung der Zählratenverhältnisse müssen diese also zunächst korrigiert werden. Ein Korrekturfaktor konnte im Rahmen der Eichung bestimmt werden.

Theoretisch ist – unter konstanten Bedingungen – die Gesamtzählrate konstant. Der Ansatz zur Bestimmung der Diskriminierung war daher Untergrundspektren (UG) mit

---

<sup>1)</sup>Aus dem Optimierungsprozess gewonnene Datei für den Rechner des ITMS, zur Vorgabe von Spannungswerten für die Ionenoptik.

## 5. Auswertung der Messdaten

Eichspektren (Spek) zu vergleichen. Über den Ansatz

$$\begin{aligned} & (\text{„Zählrate 125 UG“}) \cdot \text{„Diskriminierung } x\text{“} = \\ & (\text{„Zählrate 125 Spek“}) \cdot \text{„Diskriminierung } x\text{“} \\ & + (\text{„Zählrate 160 Spek“}) - (\text{„Zählrate 160 UG“}) \end{aligned}$$

berechnet sich die Diskriminierung  $x$  aus:

$$x = \frac{\text{„160 Spek“} - \text{„160 UG“}}{\text{„125 UG“} - \text{„125 Spek“}} \quad (5.1)$$

Für die Bestimmung von  $x$  wurden 31 Schwefelsäurespektren (Sammelzeit maximal 8 s, 5 microscans) unter konstanten Bedingungen aufgenommen. Da die Zählraten statistischen Schwankungen unterworfen sind und man nach obiger Rechnung im Nenner 2 große Zahlen voneinander abziehen muss, wurde ein Untergrundspektrum von hoher Genauigkeit aufgenommen (Integration über ca. 13 min: Sammelzeit max 8 s, 100 microscans). Die Auswertung der Daten ergab:

$$x = 2.2 \pm 0.6 \quad (5.2)$$

Dies bedeutet, dass das Ionenfallen-MS auf der Eduktlinie mit  $m = 125$  amu bei dem verwendeten Tunefile nur etwa halb so empfindlich war, wie auf der Produktlinie mit  $m = 160$  amu(!).

## 5.2. Eichfaktor zur Berechnung der Schwefelsäurekonzentration

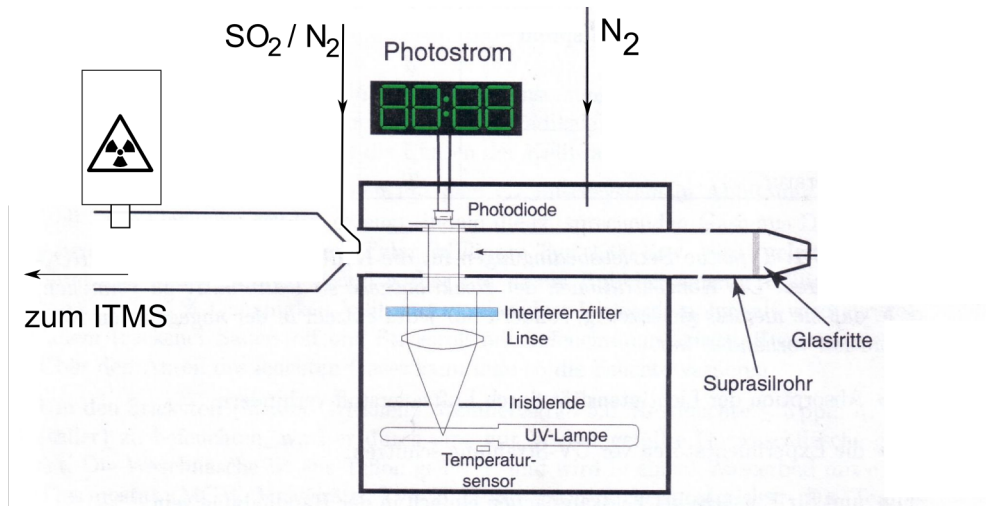
### 5.2.1. Prinzip der Eichung

Das Prinzip der Eichung ist folgendes: Erzeugung einer definierten Menge an Schwefelsäureteilchen vor dem verwendeten Einlasssystem und dadurch Bestimmung eines Eichfaktors, so dass von einem Zählratenverhältnis sofort auf eine Teilchenzahlkonzentration geschlossen werden kann. Die für die Eichung verwendete Kalibrationsquelle (**Abbildung 5.1**) wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Jörg Reimann am MPI-K entwickelt und gebaut (siehe [REIMANN 2000]).

Mittels Photolyse von Wasserdampf werden OH-Radikale erzeugt, die dann mit (im Überschuss) zugegebenem  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagieren. Die Eichquelle erzeugt OH-Radikale mit typischen Teilchenzahlkonzentrationen von  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ . Über einen Massenflussregler (Mass-Flow-Controller, MFC) wurde aus einer Gasflasche 0.8 slm (Standard-



## 5.2. Eichfaktor zur Berechnung der Schwefelsäurekonzentration



**Abbildung 5.1.:** Aufbau bei der Kalibration im Nachfeld der Messkampagne „LIGHTNING“. Abbildung aus [REIMANN 2000] (modifiziert). Mittels UV-Lampe wird Wasserdampf photolysiert und eine definierte Menge an OH-Radikalen erzeugt, die mit zugegebenem Schwefeldioxid (2000 ppm  $\text{SO}_2$  in  $\text{N}_2$ ) zu Schwefelsäure reagieren.

Liter pro Minute) eines  $\text{SO}_2/\text{N}_2$ -Gemisches (Molfraktion 2000 ppm) in das Strömungsrohr geleitet (siehe **Abbildung 5.1**). Aus dem Fluss im Strömungsrohr und dem Retentionskoeffizienten für die Reaktion von OH mit  $\text{SO}_2$  lässt sich diesbezüglich eine Lebensdauer der erzeugten OH-Radikale von  $\tau_{\text{OH}} < 1\text{ms}$  abschätzen. Man kann also annehmen, dass bei diesen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen jedes OH-Radikal sofort reagiert. Mit einer Variation des  $\text{SO}_2$ -Flusses wurde dies zu Beginn der Eichung zusätzlich sichergestellt. Da jedes OH-Radikal zu genau einem Schwefelsäuremolekül reagiert, kann man über die Bestimmung der OH-Produktionsrate der Eichquelle 1:1 auf die gebildete Schwefelsäure schließen. Die dafür im Folgenden verwendete Formeln sind [REIMANN 2000] entnommen. Dort findet sich auch eine detailliertere Beschreibung der Vorgänge und Herleitung der Formeln.

Ein Rohr aus synthetischem Quarzglas (*Heraeus Suprasil*) wird bei der Kalibration verwendet. Dieses ist durchlässig für UV-Strahlung und lang genug, um einen laminaren Fluss sicherzustellen (wichtig zur Erzeugung eines ausgeprägten Strömungsprofils, insbesondere zur Bestimmung von  $\tau$ , s.u.). Von einem Nullluftgenerator erzeugte und durch Gaswaschflaschen befeuchtete Luft gelangt über MFCs in dieses Suprasilrohr. Die relative Feuchte kann mittels Taupunktspiegel (*DewTrak 200* der Firma *Edge-Tech*) bestimmt werden. Innerhalb des – ansonsten komplett gegen äußeren Einfluss von UV-Licht abgeschirmten – Suprasilrohres gelangt befeuchtete Luft in die Kalibrationsquelle. Die Luft ist an dieser – und nur an dieser – Stelle der Strahlung einer UV-Lampe (Niederdruck Quecksilberdampfampe) ausgesetzt. Das Gehäuse der Ka-

## 5. Auswertung der Messdaten

Messreihe	Taupunkt der Luft im Suprasilrohr
1	-23°C
2	-15°C
3	-11°C
4	-8°C
5	-6°C

**Tabelle 5.1.:** Messpunkte bei der Schwefelsäurekalibration.

librationsquelle wird durchgängig mit Stickstoff gespült, um Luftsauerstoff, der das UV-Licht absorbieren würde, zu verdrängen. Die Kühlung der UV-Lampe ist dabei ein positiver Nebeneffekt.

Die durch die Bestrahlung erzeugten OH-Radikale:



genügen der Gleichung

$$[\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}]_0 \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{OH}} \Psi \tau \quad (5.4)$$

mit

$[\text{H}_2\text{O}]_0$	Wasserdampfkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	Absorptionsquerschnitt von Wasser bei 184.9 nm [ $\text{cm}^2$ ]
$\Phi_{\text{OH}}$	Quantenausbeute für die OH-Bildung
$\Psi$	Quantenfluss bei 184.9 nm [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
$\tau$	Bestrahlungszeit

### 5.2.2. Durchführung der Eichung

Eine Eichung nach diesem Prinzip wurde am MPI-K in Heidelberg im Nachlauf der Messkampagne „LIGHTNING“ durchgeführt. Dazu wurde im Labor das CIMS-Gerät mit selben Einlasssystem (vgl. **Abbildung 4.2**) aufgebaut, mit der Modifikation, dass es aus Platzgründen in horizontaler Lage angeflanscht wurde. Aufnahme von Schwefelsäurespektren und Untergrund erfolgte bei 5 verschiedenen Feuchten. Die zugehörigen Taupunkte finden sich in **Tabelle 5.1**.

Die letzte Einstellung diente zudem zur Bestimmung der Diskriminierung (siehe Abschnitt 5.1).

Über Gleichung (5.4) wurde die OH-Konzentration bestimmt und somit auf die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration geschlossen. Das gemessene Zählratenverhältnis  $R$  wurde zuvor untergrundkorrigiert und die Diskriminierung  $x = 2.2$  der Massenlinie 125 amu

## 5.2. Eichfaktor zur Berechnung der Schwefelsäurekonzentration

berücksichtigt. Die Mittelung der 5 Ergebnisse aus den verschiedenen Einstellungen nach **Tabelle 5.1** führte zum Eichfaktor

$$EF = \frac{[\text{OH}]}{\ln(1 + R)} = (8.5 \pm 1.2) \cdot 10^8 \frac{\#}{\text{cm}^3} . \quad (5.5)$$

### 5.2.3. Korrekturen

Um den Eichfaktor, wie er bei obiger Kalibration bestimmt wurde, auf die Messung übertragen zu können, müssen einige Korrekturen berücksichtigt werden. Folgendes geht in die Auswertung der Messdaten von der Kampagne an der TU München ein:

**Verdünnung:** Bei der Eichung wird im Unterschied zur eigentlichen Messung die angesaugte Luft mit dem oben beschriebenen  $\text{N}_2/\text{SO}_2$ -Gemisch verdünnt. Das bedeutet, dass  $R_{\text{Eichung}} < R_{\text{Messung}}$  ist und führt damit zu einer Überschätzung des Eichfaktors. Zugeführte 0.8 slm  $\text{SO}_2$  ergeben eine Korrektur um den Faktor 0.94. Daraus folgt für den Eichfaktor der Kalibration:  $EF_{\text{cal}} = (8.0 \pm 1.1) \frac{\#}{\text{cm}^3}$ .

**Änderung der Ionenverweildauer:** Da der Eichfaktor antiproportional zur Ionenverweildauer und diese wiederum antiproportional zum Fluss (in Strömungsrohrlitern) durch den Strömungsreaktor ist, muss eine Korrektur des Flusses durch geänderte äußere Bedingungen erfolgen. Nach [WUTZ et al. 1992] beträgt das kritische Saugvermögen (zwischen Strömungsreaktor und Strömungsrohrpumpe befand sich eine kritische Düse des Durchmessers 1.5 mm, siehe **Abbildung 3.4**):

$$S^* = A_{\text{min}} \cdot \sqrt{\frac{T_K}{293}} \cdot 20 \text{ in l} \cdot \text{s}^{-1}, \quad (5.6)$$

Minimaler Querschnitt der Düse  $A_{\text{min}}$  in  $\text{cm}^2$ ,

Gastemperatur an der kritischen Düse  $T_K$  in  $K$

Das bedeutet für den Fluss in Standard-Liter pro Minute (slm) bei verwendetem Aufbau:

$$\chi[\text{slm}] = 254 \cdot s \cdot d^2[\text{cm}^2] \cdot p[\text{hPa}] \cdot \frac{1}{\sqrt{293 T_K}} \quad (5.7)$$

$p$  = Druck im Strömungsrohr,  $d$  = Durchmesser der kritischen Düse

$s$  ist hier der so genannte Einschnürfaktor. Dieser berücksichtigt Grenzschichteffekte an den Wänden der Öffnung, wo nicht überall die kritische Geschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit) erreicht wird. Für die verwendete kritische Düse gilt  $s \approx 1$ .

## 5. Auswertung der Messdaten

Der Vorteil der Verwendung einer kritischen Düse ist die Einstellung eines konstanten Flusses  $Q$  (in Strömungsrohrlitern) unabhängig vom Vordruck bei ausreichend großem Druckgradienten. Dieser hängt nach Formel (5.6) nur von der Temperatur der Luft ab und zwar:  $Q \propto \sqrt{T}$ . Daraus folgt für den Eichfaktor ( $EF$ ) für unterschiedliche Temperaturen im Strömungsrohr ( $SR$ ) bei Experiment ( $exp$ ) und Eichung im Labor ( $cal$ ):

$$EF_{exp} = \sqrt{\frac{T_{SR,exp}}{T_{SR,cal}}} \cdot EF_{SR,cal} \quad (5.8)$$

**Umrechnung auf Außenbedingungen:** Da sich die Luft im Messcontainer (Seite 34) aufgrund der elektrischen Leistung der eingebauten Geräte stark aufgeheizt hat, muss davon ausgegangen werden, dass die Temperatur der Luft im Strömungsreaktor höher war, als die ursprünglich Eingesaugte. Die tatsächliche Teilchenkonzentration der gebildeten gasförmigen Schwefelsäure ( $GSA$ ) muss daher die Außentemperatur berücksichtigen. Die Korrektur des Eichfaktors beinhaltet deshalb eine Umrechnung der Form:

$$[GSA] \propto \frac{T_{SR,exp}}{T_{au\ddot{a}u\ddot{e}n,exp}} \quad (5.9)$$

Da im Strömungsreaktor Außendruck herrschte, erfolgte keine Druckkorrektur. Man kann in guter Näherung davon ausgehen, dass Wandverluste von Messung und Eichung sich nicht unterscheiden. Eine Korrektur diesbezüglich wurde daher nicht vorgenommen.

Mit obigen Betrachtungen wurde die Konzentration der Schwefelsäure im Experiment wie folgt bestimmt:

$$[GSA] = EF_{exp} \ln(1 + R) \quad (5.10)$$

mit:

$$EF_{exp} = \frac{T_{SR,exp}^{3/2}}{\sqrt{T_{SR,cal}} \cdot T_{au\ddot{a}u\ddot{e}n,exp}} \cdot EF_{cal} \quad (5.11)$$

sowie

$$EF_{cal} = (8.0 \pm 1.1) \frac{\#}{cm^3} \quad (5.12)$$

und dem mit der Diskriminierung  $x$  korrigiertem Zählratenverhältnis

$$R = \frac{\text{„}m = 160 \text{ amu“}}{\text{„}m = 125 \text{ amu“} \cdot x}. \quad (5.13)$$

Für die Kalibration typische Laborbedingungen waren  $p_{cal} = 984 \text{ mbar}$  und  $T_{cal} = 296 \text{ K}$ .

### 5.3. Fehlerbetrachtung

Die nach Gleichung (5.10) ermittelten Werte sind mit folgenden Fehlern behaftet:

**Unsicherheit der OH-Konzentration** Die nach (5.4) bestimmte OH-Konzentration bei der Kalibration im Nachfeld der Messkampagne „LIGHTNING“ ist mit einem systematischen Fehler behaftet. Dieser ergibt sich aus den Unsicherheit der einzelnen Faktoren und beträgt relativ  $\pm 22.8\%$ . Eine genaue Fehlerbetrachtung diesbezüglich findet sich in [REIMANN 2000].

**Diskriminierung** Die Diskriminierung konnte auf  $\pm 27\%$  genau bestimmt werden (vgl. (5.2)). Die Zählraten aus den Rohdaten bei der Eichung und der eigentlichen Messung wurden diesbezüglich korrigiert. Betrachtet man die Gleichungen (5.5) (korrigierte Zählrate im Nenner) und (5.10) (korrigierte Zählrate im Zähler), wird ersichtlich, dass durch die 2-fache Korrektur der Zählraten der Fehler durch die Diskriminierung zum großen Teil kompensiert wird. Hierbei muss aber beachtet werden, dass bei der Kalibration zum größten Teil sehr viel höhere Zählraten auftraten, als beim Experiment. Das (korrigierte) Zählratenverhältnis von  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$  zu  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$  ( $m = 160 \text{ amu}$  zu  $m = 125 \text{ amu}$ ) beläuft sich bei der Eichung im Durchschnitt auf  $R_{cal} = 13\%$  (je nach Feuchte auch höher oder niedriger). Die Größe des Fehlers durch die Diskriminierung geht je nach Größe der Abweichung von  $R$  im Experiment zu besagten  $13\%$  ein (siehe Formel (5.15)).

**Unsicherheit von Temperatur und Druck** Bei der Bestimmung der Temperatur im Strömungsreaktor gab es Unsicherheiten. Es herrschte ein großer Gradient zwischen der Temperatur der Außenluft (in der das Experiment statt fand) und der Temperatur im Messcontainer. Durch die Abwärme der Geräte erhöhte sich diese im Laufe des Tages stark und es kam zu Differenzen zwischen Außen- und Innentemperatur von bis zu  $15^\circ\text{C}$  (!). Der Strömungsreaktor, der sich im Inneren des Containers befand (vgl. **Abbildung 4.2**), wurde somit unfreiwillig beheizt. Im Strömungsreaktor selbst befand sich kein Temperaturfühler, daher wurde die Temperatur des aufgenommenen Gases über die vorliegenden Daten

## 5. Auswertung der Messdaten

von Abgas-, Innen- und Außentemperatur abgeschätzt. Inwieweit das durchströmende Gas die Temperatur des Rohrsystems angenommen hat ist unklar. Eine Fehlerbetrachtung ergab, dass die abgeschätzte Temperatur zur Berechnung der Schwefelsäurekonzentration somit einem relativen Fehler von  $\pm 4\%$  unterliegt. Der Außendruck und die Außentemperatur konnten mittels einer mobilen Wetterstation (siehe Messapparaturaufbau in Abschnitt 4.1.3) genau bestimmt werden.

**Statistische Fehler der Zählrate** Statistische Fehler entstehen beim Auslesen des Signals. Generell ist bei einer Zählratenstatistik mit  $N$  Ereignissen die Varianz  $\sigma^2 = N$ , also  $\sigma = \sqrt{N}$ . Allerdings werden bei der verwendeten Ionenfallen-CIMS Methode die vom Elektronenmultiplier kommenden Signale von einem Elektrometer gemessen und als relative Ionenintensität angegeben. Eine Bestimmung des statistischen Fehlers der „Zählrate“ ist daher nicht so einfach. Gerade kleine Ionenflüsse in der Nähe des Untergrundes können hohe relative Fehler aufweisen. Eine genauere Charakterisierung wäre hier in Zukunft erstrebenswert. Für die Auswertung der Daten wurde wie folgt vorgegangen: Der statistische Fehler des Eichfaktors wurde aus der Standardabweichung der errechneten Einzelwerte bestimmt ( $\pm 13.8\%$ , vgl. (5.5)). In alle Messwerte geht zudem eine Unsicherheit in Höhe der halben Nachweisgrenze ein. Die Nachweisgrenze selbst wurde festgesetzt auf die 2-fache Standardabweichung der Untergrundmessreihe zwischen den Experimenten.

Obige Betrachtungen zusammengefasst, ergibt sich ein vom Zählratenverhältnis  $R$  (vgl. ACIMS-Formel (3.4)) abhängiger relativer Fehler. Für Messpunkte  $t$  oberhalb der Nachweisgrenze wurde er näherungsweise wie folgt berechnet:

$$\frac{\Delta GSA}{GSA}[t] = \sqrt{\left(\frac{\Delta OH}{OH}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Diskr.}{Diskr.}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta EF}{EF}\right)^2 + \left(0.5 \frac{NWG[t]}{GSA[t]}\right)^2} \quad (5.14)$$

mit obigen Daten:

$$\frac{\Delta GSA}{GSA}[t] = \sqrt{0.23^2 + \left(\frac{0.13 - R}{(1 + R) \cdot 1.13} \cdot 0.27\right)^2 + 0.04^2 + 0.12^2 + \left(0.5 \frac{NWG[t]}{GSA[t]}\right)^2} \quad (5.15)$$

Hierbei wird von typischen Zählratenverhältnissen von  $R_{cal} = 0.13$  bei der Eichung ausgegangen. Dass statistische Fehler sich teilweise kompensieren können, wurde hier-

bei durch die quadratische Addition berücksichtigt. Wie man leicht sieht, dominieren die Fehler aus der Bestimmung der OH-Konzentration und die statistischen Fehler der Zählrate. Die restlichen Unsicherheiten sind im Vergleich dazu vernachlässigbar klein. Es ergeben sich Fehler zwischen  $\pm 26\%$  (für hohe Schwefelsäurewerte) und  $\pm 56\%$  (für Werte knapp über der Nachweisgrenze). Im Durchschnitt sind die Messwerte mit einem Fehler von  $\pm 32\%$  behaftet.

Wie oben angesprochen, ergibt sich aus der Verwendung des Eichfaktors der Vorteil, dass Unsicherheiten des Ratenkoeffizienten, der Ionenverweildauer, der Diskriminierung (zumindest nicht in dem Maße) und der Transmission durch das Strömungssystem nicht mit einfließen, wie im Falle der Berechnung nach ACIMS. Gerade die Transmission wäre hier ein Faktor, der im Falle der Gasphasenschwefelsäure berücksichtigt werden muss. Diese kann von Oberflächen durch Adsorption und Kondensation gut aufgenommen und auch wieder abgegeben werden. Daher ist die Verwendung von möglichst kurzen Einlassen mit großem Durchmesser vorteilhaft. Bei der Kalibration wurde der selbe Einlass verwendet, wie er auch bei der Messkampagne „LIGHTNING“ zum Einsatz kam um etwa gleiche Wandverluste in beiden Fällen zu haben.

## 5. Auswertung der Messdaten



## 6. Ergebnisse

### 6.1. Gasförmige Schwefelsäure produziert durch Entladungen unterschiedlichen Typs

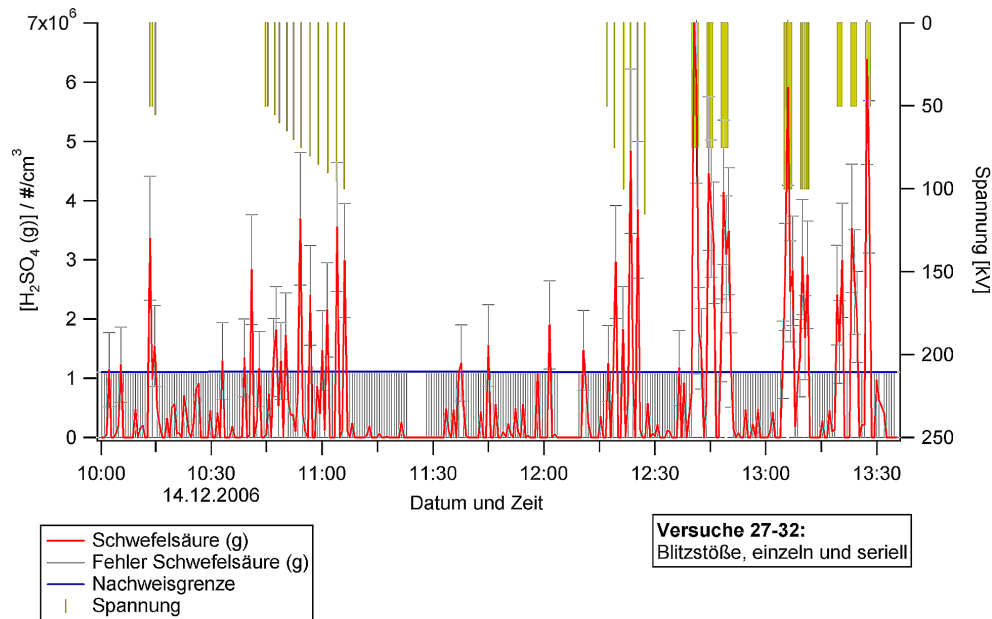
Entladungen, wie sie in Natur und Technik vorkommen, können durch Erzeugung von OH-Radikalen die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure initiieren. Dies wurde bei der Messkampagne „LIGHTNING“ in der Hochvolthalle der TU München für verschiedene Typen von elektrischen Hochspannungsentladungen erstmals nachgewiesen. In diesem Abschnitt werden die durch die CIMS-Methode bestimmten Ergebnisse für gasförmige Schwefelsäure dargestellt. Es folgen für die Entladungstypen Blitzstoß, Lichtbogen und Korona (AC und DC) typische Spektren. Das komplette Messprogramm und zugehörige Graphen befindet sich im Appendix dieser Arbeit.

#### 6.1.1. Blitzstoß

Ergebnisse der Bestimmung von gasförmiger Schwefelsäure in Folge von Blitzstoßentladungen finden sich in **Abbildung 6.1**. Peakwerte der Konzentration reichen hier bis einige  $10^6$  Moleküle  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>. Wie aus **Abbildung 2.2(b)** zu entnehmen, liegt die für Blitzstoßentladungen typische Zeitskala bei einigen Mikrosekunden. Die Schwefelsäuredaten hingegen, die im Folgenden gezeigt werden, wurden mit einer Integrationszeit von  $\approx$  40 Sekunden aufgenommen. Unweigerlich wurde hier ein Großteil Hallenluft und nur ein kleiner Teil der Luft, die tatsächlich mit dem Blitz in Kontakt stand, durch den Einlass der CIMS-Apparatur aufgenommen. Dennoch sind die Werte für gasförmige Schwefelsäure – produziert durch Blitzstoßentladung – für Spektren, in denen eine Entladung statt gefunden hat, deutlich über der Hintergrundkonzentration. Daraus wird ersichtlich, dass die eigentliche Konzentration der Gasphasenschwefelsäure in der direkten Umgebung der Entladung um ein vielfaches höher gewesen sein muss.

Entladungen sind in den folgenden Graphen als einzelne Striche kenntlich gemacht. Schnelle Folgen von Blitzstoßentladungen erscheinen in der graphischen Darstellung zum Teil als breiterer Strich. In der Anmerkung zu den Graphen ist dann beschrieben, um wie viele Einzelblitze es sich handelte. Die Spannung der Blitze ist für Stoßspannungen durchgehend als angelegte Spannung pro Stufe aufgetragen. Der Stoßgenerator

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.1.:** Gasförmige Schwefelsäure produziert durch Blitzstöße. Elektrodengeometrie: Spitze-Spitze, Schlagweite = 90 cm. Die Spannung (pro Stufe) der Entladung ist nach unten aufgetragen. Jeder Strich entspricht einem Blitzstoß. (Schnelle Folgen von 5 Entladungen (die letzten drei Serien) können in dieser Darstellung nicht aufgelöst werden und erscheinen als breiter Strich)

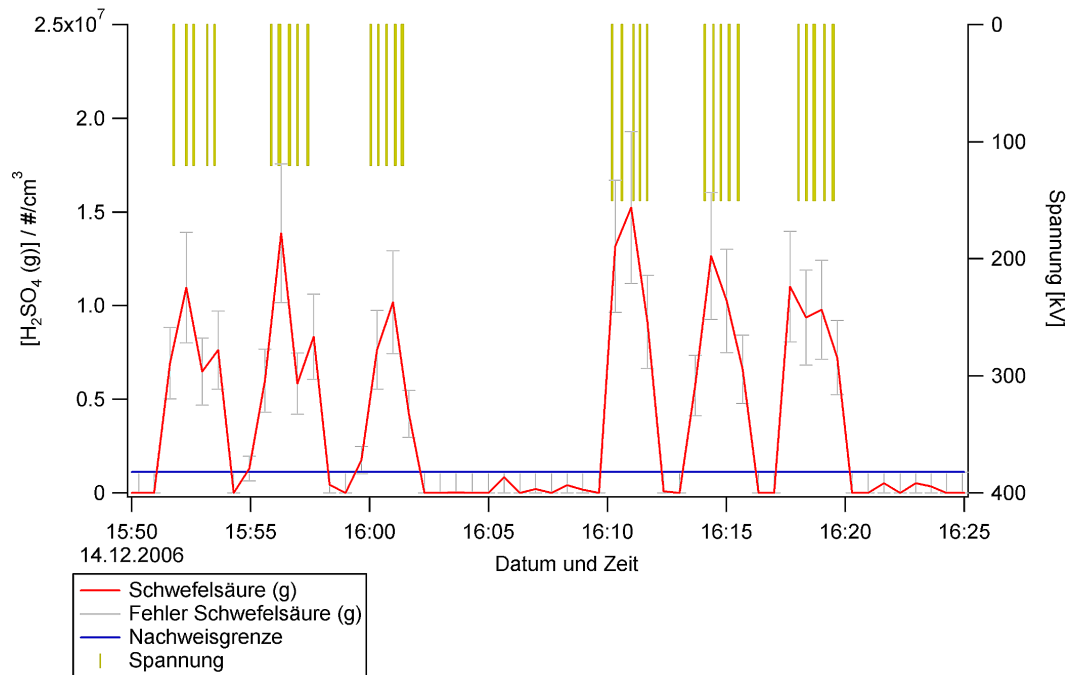
wurde in 12-stufiger Beschaltung eingesetzt. Von dem Spannungsverlauf, der von äußeren Faktoren mit beeinflusst wird, wurde pro Versuch immer nur jener des letzten Durchschlags von den Kollegen der TU München aufgezeichnet. Eine Zuordnung von exakten Spannungswerten zu jeder einzelnen Entladung ist daher nicht möglich. Stoßentladungen sind stromstark. Bei den durchgeführten Blitzstößen flossen Ströme der Größenordnung 2500–3000 Ampère. Durchschlagsspannung und -strom sind in **Tabelle A.1** im Anhang aufgeführt.

### 6.1.2. AC-Lichtbogen

Lichtbogenentladungen wurden mittels der Wechselspannungskaskade der HVH erzeugt (**Abbildung 2.3**). Damit war es möglich, die Entladung für ca. 3 Sekunden anstehen zu lassen. Der Effektivwert der Durchschlagsspannung lag in der Versuchsanordnung (Elektrodengeometrie: Spitze-Spitze, Schlagweiten um 50 cm) bei 120–150 kV. Es flossen im Entladungskanal nur kleine Ströme (Größenordnung 0.1–1.0 A).

Beim Analysieren der aufgenommenen Spektren stellte die Wechselspannungsentladung ein Sonderfall dar. Hier gab es bei den „Blitz“-Spektren der Schwefelsäure-CIMS-Apparatur einen signifikanten Einbruch der Eduktlinie ( $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ ), der nicht durch

6.1. Gasförmige Schwefelsäure produziert durch Entladungen unterschiedlichen Typs



**Abbildung 6.2.:** Wechselladung (Lichtbogen). Geometrie: Spitze-Spitze. Durchschlagsspannung ca. 130 bzw. 150 kV. Maximaler Durchschlagstrom 130 mA. Hier wurde die Abhängigkeit der Spurengasbildung von verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Verwendet wurden Messing (drei Fünfer-Serien von Durchschlägen) und Aluminium (die 2. drei Fünfer-Serien). Näheres wird im Text beschrieben.

## 6. Ergebnisse

den Anstieg von  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{HNO}_3$ ) bzw. anderen Produkt-Ionen im beobachteten Massenbereich ( $m=50\text{--}300$  amu für Schwefelsäuremessung) erklärt werden konnte. Ähnliches wurde bei dem anderen CIMS-Gerät ( $\text{SO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ -Messung) beobachtet. Grund hierfür könnte die Bildung eines oder mehrerer Produkte sein, deren Masse außerhalb des bei der Messung beobachteten Massebereichs lag. Es besteht auch die Möglichkeit, dass sich bei dieser Form der Entladung Aerosole im starken Maße gebildet haben oder von den Elektroden abgelöst wurden. Eduktionen können sich an Aerosole anlagern und sind dann nicht mehr als solche nachweisbar.

Zur Untersuchung der Desorption von Spurenstoffen aus den Elektrodenmaterialien wurden für die verschiedenen Entladungstypen jeweils Aluminium- und Messingelektroden eingesetzt. Signifikante Unterschiede wurden hier allerdings nicht beobachtet. Die zugehörigen Spektren für den Fall des Lichtbogens finden sich in **Abbildung 6.2**. In beiden Fällen (Aluminium und Messing) bewegt sich die gebildete gasförmige Schwefelsäure im Bereich von  $10^7$  Molekülen pro Kubikzentimeter. (Die Durchschlagsspannung war für den Versuch mit der Aluminiumelektrode etwas höher. In diesem Aufbau war die Schlagweite auch etwas größer als bei dem gleichen Experiment mit Messingelektroden.) Auch bei den weiteren gemessenen Spurenstoffen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  sowie  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_y$ ) konnte hier kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

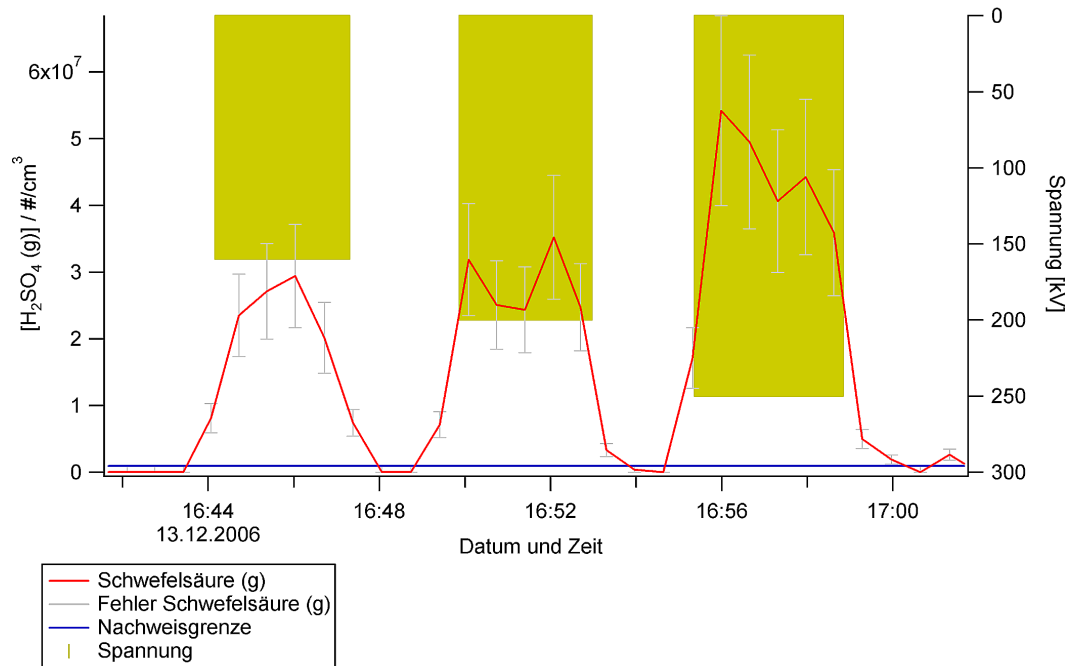
### 6.1.3. Korona

In stark inhomogenen Anordnungen für eine Entladung können sich beim Anlegen der Spannung Ladungsträger vermehren, ohne dabei die kritische Verstärkung zu erreichen. Im Gebiet der höchsten Feldstärke treten dann selbständige Entladungen – so genannte Koronaentladungen – auf. In Experimenten wurde diese ebenfalls mit der Wechselspannungskaskade und einer „Spitze-Platte“-Anordnung realisiert. Diese Form der Entladung hatte im Experiment eine beliebige Anstehzeit. Daraus ergibt sich für die Schwefelsäurespektren der Vorteil, dass hier über die relativ lange Integrationszeit von 40 Sekunden kontinuierlich Spurenstoffe gebildet werden können. 2 Modi sind verfügbar. Zusätzlich zur AC-Korona über die Wechselspannungskaskade konnte unter Hinzunahme eines Einweggleichrichters (vgl. **Abbildung 2.3**) und Glättungskondensators eine Gleichspannungskorona (DC-Korona) erzeugt werden.

#### AC-Korona

In einem Versuch, dessen Ergebnis in **Abbildung 6.3** zu sehen ist, wurde die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure in AC-Koronaentladungen untersucht. Hier wurde die Zeit der Beanspruchung bewusst so lange gewählt, dass mehrere Spektren der Schwefelsäure-CIMS-Apparatur komplett innerhalb der Zeit der Beanspruchung liegen.

## 6.1. Gasförmige Schwefelsäure produziert durch Entladungen unterschiedlichen Typs



**Abbildung 6.3.:** Teilentladung (AC-Korona). Anstehzeit: 3 min, Pause: 2 min. Spannungen 150 kV, 200 kV und 250 kV. Geometrie: Spitze-Spitze. Schlagweite: 90 cm. Mehrere aufgenommene Spektren mit 40 Sekunden Integrationszeit liegen komplett innerhalb der Zeit der Beanspruchung.

Die gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen betragen – steigend mit der Spannung – einige  $10^7$  Moleküle pro Kubikzentimeter.

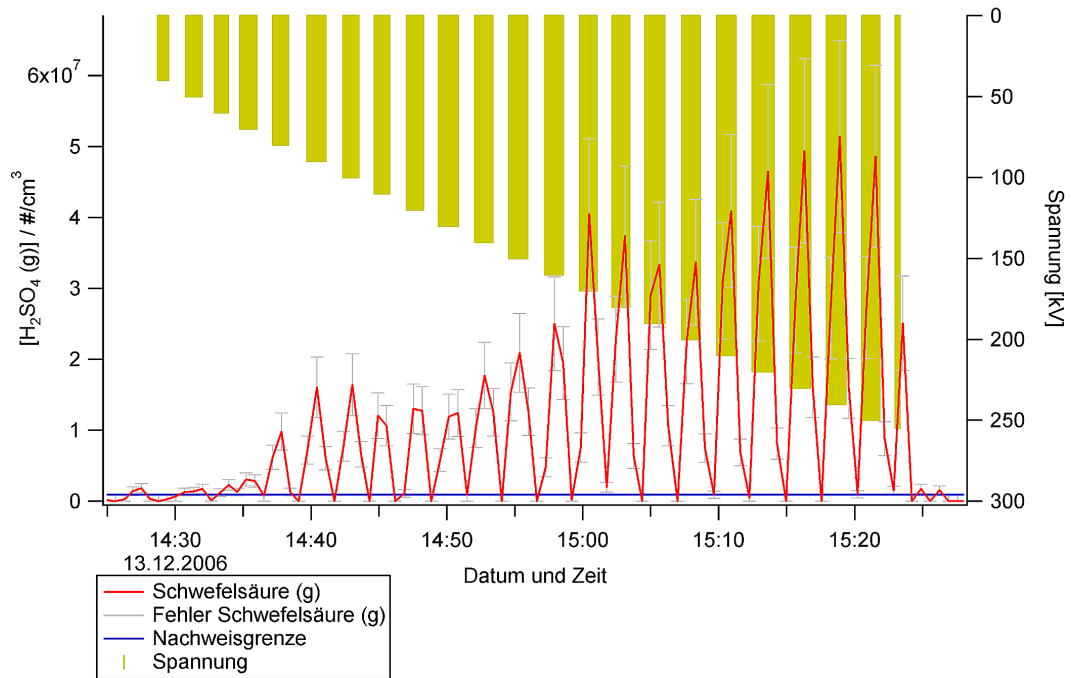
Ein weiterer Versuch befasste sich genauer mit der Abhängigkeit Spurenstoffbildung von der angelegten Spannung (**Abbildung 6.4**). Beginnend mit Koronaentladungen bei 40 kV und die Spannung sukzessive um 10 kV erhöhend, wurde bis zum Durchschlag (255 kV, letzter dünner Balken im Graphen) gemessen. Als wichtige Spannungswerte sind zudem die folgenden zu nennen: Ab 80 kV konnte man die Teilentladungen auch akustisch vernehmen. Ab 110 kV angelegter Spannung setzten sogenannte optische Teilentladungen ein (blaues Leuchten an der oberen Elektrode).

### DC-Korona

Der Spannungsteigerungsversuch aus **Abbildung 6.4** wurde mit Gleichspannung (positive Spitze) erneut durchgeführt (siehe **Abbildung 6.5**). Die Anstehzeit der Entladung und die Pausen waren hier 1.5 min. Alle anderen Voraussetzungen waren gleich.

Im Vergleich zum Wechselspannungsfall ergeben sich einige Unterschiede. Zum Einen kam es erst später zum akustischen Einsatz der Teilentladungen (180 kV), die optische Erscheinung der Entladung wurde nicht beobachtet. Während bei der AC-Korona bei

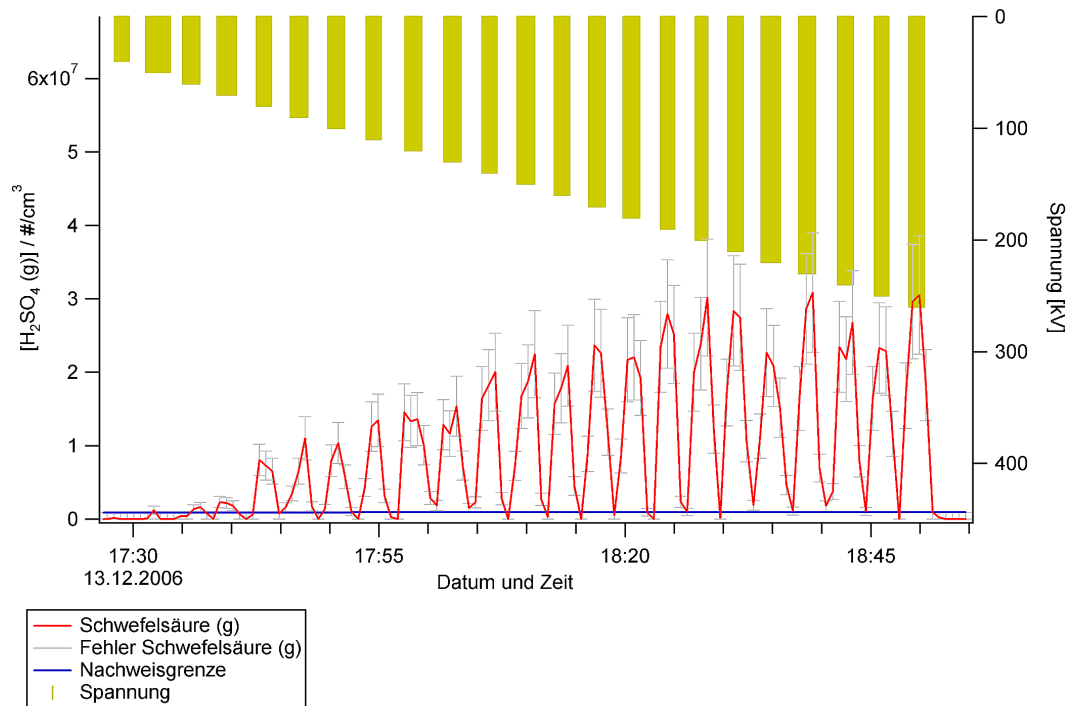
## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.4.:** Teilentladung (AC-Korona). Anstehzeit 1 min, Pause: 1 min. Restliche Bedingungen wie in **Abbildung 6.3**. Hier wurde die Abhängigkeit der Schwefelsäurebildung von der angelegten Spannung untersucht.

ca. 255 kV die Durchschlaggrenze erreicht war, kam es hier selbst bei der letzten Einstellung mit 260 kV angelegter Spannung nicht zum Durchschlag. Zum Anderen wurde hier weniger gasförmige Schwefelsäure gemessen als im AC-Fall. Deren Anstieg ist für hohe Spannungswerte hier nicht mehr so ausgeprägt, es deutet sich hingegen eine Sättigung bei Werten von  $2\text{--}3 \cdot 10^7$  Molekülen/cm<sup>3</sup> an. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Ausbildung einer positiven Raumladungswolke um die Elektrodenspitze. Negative Ladungsträger werden von der Spitze angezogen und erzeugen in ihrer Nähe durch Stoßionisation positive Ionen. Die Anode wird dadurch abgeschirmt und wirkt wie eine vergrößerte Elektrode. Die erzeugten positiven Ionen gelangen aufgrund ihrer Trägheit nur sehr langsam zur Kathode und behindern weitere Ionisation in der Nähe der Spitze [LEDERLE 2007b]. Der Unterschied zum AC-Fall, der bei der Schwefelsäuremessung noch relativ klein ist, macht sich sehr viel stärker bei der Bildung von HNO<sub>3</sub> bemerkbar (siehe Vergleich in Abschnitt 6.2.3).

## 6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase



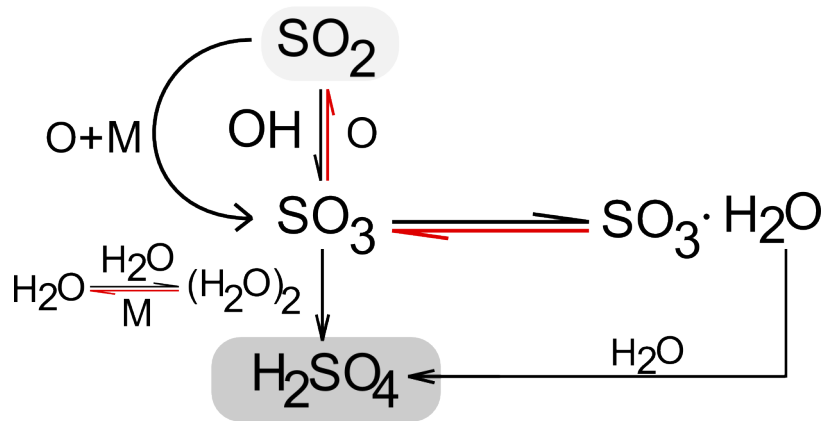
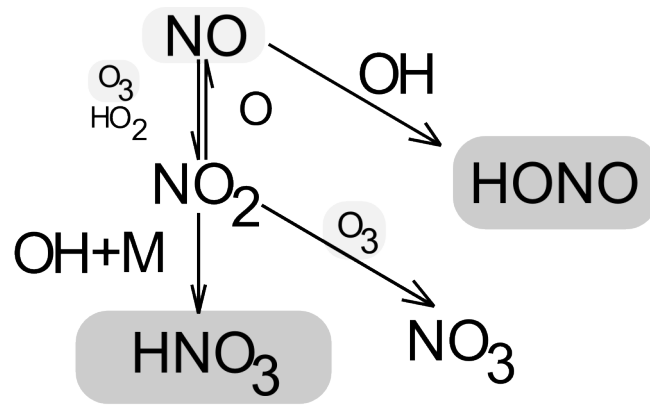
**Abbildung 6.5.:** Teilentladung (DC-Korona). Bedingungen wie in **Abbildung 6.4.** Es wird im Vergleich zur Wechsellspannungskorona weniger Schwefelsäure gebildet.

## 6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase

Wie im vorigen Abschnitt bereits beschrieben, konnten im Rahmen dieser Messkampagne nur die durch Hallenluft stark verdünnten Konzentrationen der in den Experimenten gebildeten Spurengase gemessen werden. Eine genaue Quantifizierung der im einzelnen gebildeten Säuren ist schwer möglich. Allerdings gibt es die Möglichkeit die Bildung der Spurengase miteinander zu vergleichen. Dieser Abschnitt beschäftigt sich daher mit einer vergleichenden Betrachtung der bei der Kampagne „LIGHTNING“ gemessenen Spurengase (**Tabelle 4.1**), insbesondere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ .

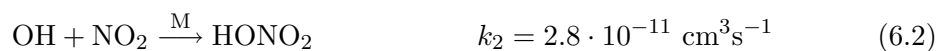
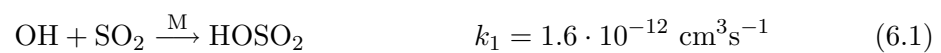
### 6.2.1. Theoretische Betrachtungen

Die zugrundeliegende Idee ist die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  aus dem durch die Entladung entstehenden OH-Radikal. **Abbildung 6.6** zeigt stark vereinfacht das Schema der Reaktion von Stickoxiden bzw. Schwefeldioxid mittels OH zu den jeweiligen Säuren. Prinzipiell können diese in der Entladung auch durch das Verdampfen von in der Laborluft vorhandenen Sulfat- oder Nitrataerosolen entstehen. Der gleichzeitige



**Abbildung 6.6.:** Stark vereinfachte Schemata der Bildung von Säuren durch Entladungen. Grau unterlegte Verbindungen wurden bei der Kampagne „LIGHTNING“ gemessen. Rote Reaktionspfeile deuten starke Temperaturabhängigkeit an.

Nachweis von HONO hingegen ist ein starkes Indiz für die Bildung von OH durch die Entladung, da HONO eine sehr kurze Lebensdauer hat (siehe Reaktion (2.9) auf Seite 8. HONO wird bereits durch Licht der Wellenlänge  $\lambda = 400 \text{ nm}$  photolysiert). Für den Vergleich werden folgende Reaktionen von OH betrachtet:



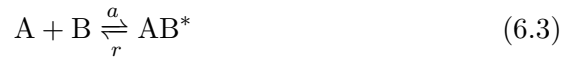
Die Ratenkoeffizienten in den Gleichungen (6.2) und (6.1) sind aus [SANDER et al. 2006] entnommen und gültig bei 300 K. Über die Temperaturverhältnisse in den Entla-



## 6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase

dungen des Experiments kann leider keine Aussage gemacht werden. Allerdings kühlt die Luft, in der die Entladung statt findet, in kürzester Zeit wieder ab (siehe unten). Die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit behandeln das gebildete OH, das bei Labortemperatur mit dem vorliegenden bzw. gebildeten SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> reagiert hat. Die Reaktion (6.1) ist der limitierende Schritt bei der Schwefelsäureproduktion (vgl. Stockwell-Calvert-Mechanismus, Seite 5) und wird daher für den Vergleich der Säureproduktion herangezogen.

Betrachtet man die Ratengleichungen für Reaktionen der Art:



in Pseudo-Gleichgewichts-Näherung, wobei AB\* das angeregte Molekül und M den Stoßpartner angibt, so ist die Produktionsrate für AB:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_a k_r [A][B][M]}{k_s [M] + k_r} \quad (6.5)$$

( [SEINFELD und PANDIS 1998], eckige Klammern stehen hier für Konzentrationen). Für die Reaktionen (6.1) und (6.2) ergeben sich dann unter der Annahme, dass  $k_r \ll k_s [M]$

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_{\infty, SO_2}(T) [SO_2][OH] \quad (6.6)$$

und

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = k_{\infty, NO_2}(T) [NO_2][OH] \quad (6.7)$$

mit den jeweiligen (temperaturabhängigen) Ratenkoeffizienten für die Annahme einer Reaktion 2. Ordnung. Bildet man das Verhältnis aus (6.6) und (6.7), so kürzt sich die unbekannte Konzentration der OH-Radikale heraus.

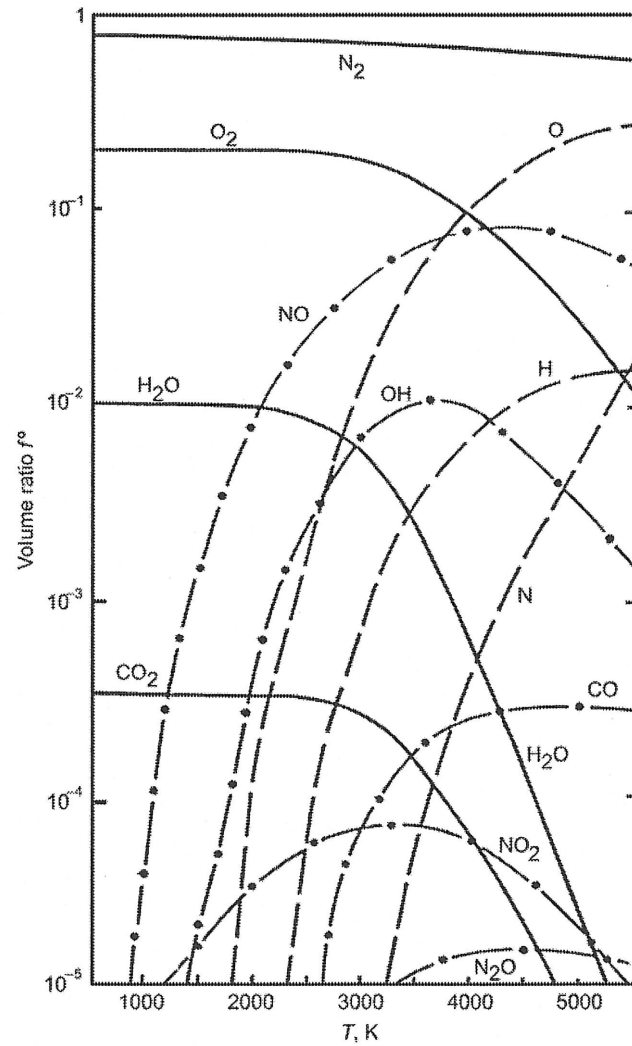
Anzumerken ist, dass die Schwefelsäureproduktion bei hohen Temperaturen weit weniger effektiv ist als bei niedrigen. Zum Einen läuft der Schritt SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur sehr eingeschränkt ab, da der angeregte Zwischenkomplex SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (vgl. Schwefelsäurebildung in Gleichung (2.4) auf Seite 6) thermisch instabil ist. Zum Anderen nimmt die Rückreaktion von SO<sub>3</sub>  $\xrightarrow{O}$  SO<sub>2</sub> stark mit der Temperatur zu. Der Ratenkoeffizient bewegt sich hier über mehrere Größenordnungen ( $\approx 10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$  bei Raumtemperatur bis  $\approx 10^{-13} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$  bei 1000 K, [YILMAZ et al. 2006] gibt für den Bereich 1000–1400 K den Ratenkoeffizienten mit  $k(T) = 7.8 \cdot 10^{11} \exp(-3065/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an). Bei höheren Temperaturen wird die Rückbildung von SO<sub>3</sub> zu SO<sub>2</sub> also begünstigt. Dies wird in **Abbil-**

## 6. Ergebnisse

**dung 6.6** durch die roten Reaktionspfeile angedeutet. Die Rückbildung  $\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{O}\cdot} \text{NO}$  ist hingegen nur schwach temperaturabhängig. Der sehr hohe Ratenkoeffizient der Größenordnung  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (nahe der Stoßrate) sinkt bei steigender Temperatur aufgrund der weniger vorhandenen Stoßpartnern. Daraus folgt, dass unter Annahme dieser Voraussetzungen die Bildung von  $\text{HNO}_3$  bei hohen Temperaturen eher begünstigt ist, als die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Abbildung 6.7** zeigt das Volumenmischungsverhältnis einiger Spezies in beheizter troposphärischer Luft verschiedener Temperaturen. Es wird deutlich, dass das Volumenmischungsverhältnis (im Gleichgewichtszustand) von O jenes von OH ab einer Temperatur zwischen 2500 und 3000 K übersteigt. Sauerstoff liegt hier als einatomiges Radikal vor. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts mit sinkender Temperatur stark ansteigt. Dies führt zum so genannten „einfrieren“ eines Gleichgewichtszustands. NO hat beispielsweise sein Maximum von 10% Volumenmischungsverhältnis bei etwa 4000 K. Die Verlustreaktionen von NO (zum Beispiel mit O, N oder NO selbst) zum Einstellen des thermochemischen Gleichgewichts bei niedrigeren Temperaturen werden allerdings auch langsamer. Während sich dieses bei 4000 K in Mikrosekunden einstellt, wird es bei 2500 K erst nach Millisekunden und bei 2000 K erst nach einer Sekunde erreicht. Bei 1000 K stellt sich das Gleichgewicht sogar erst nach  $10^3$  Jahren ein [CHAMEIDES 1986]. Ein Blitz kühlt rasch ab. Nach der Schockwellentheorie führt die dissipierte Energie im Blitz zu einer Schockwelle, deren Expansion das Gasgemisch innerhalb von Millisekunden bis einige zehn Millisekunden von typischerweise 30000 K auf 3000 K abkühlen lässt [PICONE et al. 1981].

6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase



**Abbildung 6.7.:** Temperaturabhängigkeit des Volumenmischungsverhältnisses im thermodynamischen Gleichgewicht ( $f_0$ ) für einige Molekülsorten in geheizter troposphärischer Luft. Grafik aus [RAKOV und UMAN 2003].

## 6. Ergebnisse

Es wird im Folgenden also das Verhältnis der Produktsäuren

$$\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{HNO}_3]} \quad (6.8)$$

mit

$$\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{NO}_2]} \quad (6.9)$$

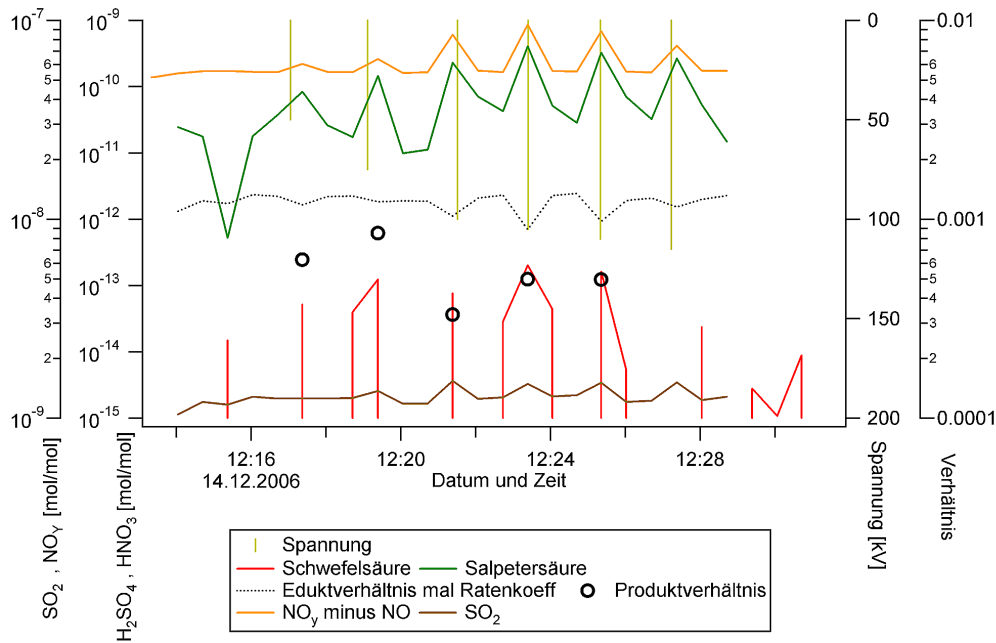
als Verhältnis der Edukte, gewichtet mit dem jeweiligen Ratenkoeffizienten, verglichen. Für die Auswertung mussten natürlich die unterschiedlich guten Zeitaufösungen (s. **Tabelle 4.1**) berücksichtigt werden. Für den Vergleich wurden die zusätzlichen Daten über die Zeitskala der Schwefelsäuredaten integriert. Des Weiteren wurde zur Bildung des Produktsäurenverhältnisses nur die durch die Entladung entstandene Salpetersäure betrachtet, der Hallenhintergrund von  $\text{HNO}_3$  also abgezogen. Der benötigte Parameter  $\text{NO}_2$  wurde bestimmt aus der Differenz von  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}$ , was in grober Näherung  $\text{NO}_2$  entspricht, da  $\text{NO}_x$  hier der Hauptbestandteil von  $\text{NO}_y$  ist (Die Molfraktionen von  $\text{HNO}_3$  waren hier sehr viel geringer.)

### 6.2.2. Blitzstoß

**Abbildung 6.8** zeigt die Kurve für das Eduktverhältnis (Term (6.9)) und Punkte für das Verhältnis der Peakwerte (Term (6.8)) als Vergleich im Blitzstoß. Hier war der zeitliche Abstand der einzelnen Entladungen groß genug, um diese auch mit dem CIMS-Gerät für die Schwefelsäuremessung aufzulösen. Im Gegensatz dazu gab es auch Versuche mit schnellen Blitzstoß-Serien, bei denen durch oben genannte Integration über die Zeitskala der Schwefelsäure die Auflösung der einzelnen Blitze in den Spektren der anderen Messparameter verloren ging. Im Mittel lag der Wert für das Verhältnis  $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HNO}_3]$  mit  $5 \cdot 10^{-4}$  etwas unter dem Verhältnis  $k_1 k_2 \cdot [\text{SO}_2]/[\text{NO}_2] = 8 \cdot 10^{-4}$ .

Gerade bei Blitzstößen (aber auch bei der AC-Koronaentladung) war ein Anstieg der  $\text{SO}_2$ -Konzentration zum Zeitpunkt der Entladungen auffällig. Die Möglichkeit des Desorbierens von Spurengasen aus dem Elektrodenmaterial konnte, wie oben schon beschrieben, als Ursache ausgeschlossen werden. Eine Quelle für  $\text{SO}_2$  ist möglicherweise das schlagartige Verdampfen von Sulfataerosol durch die Temperaturen des Blitzes. Auch  $\text{SF}_6$  könnte hier eine Rolle spielen. Dieses wird bei den Hochspannungsversuchen aufgrund seiner hohen Durchschlagfestigkeit als Isolationsgas verwendet. Ein Zahlenwert für die in der HVH während den Experimenten vorliegende Molfraktion gibt es leider nicht. Da  $\text{SF}_6$  schwerer als Luft ist und sich deshalb am Boden akkumulieren und den Sauerstoff verdrängen kann, gibt es zwar aus Sicherheitsgründen für die Hochvol-

## 6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase



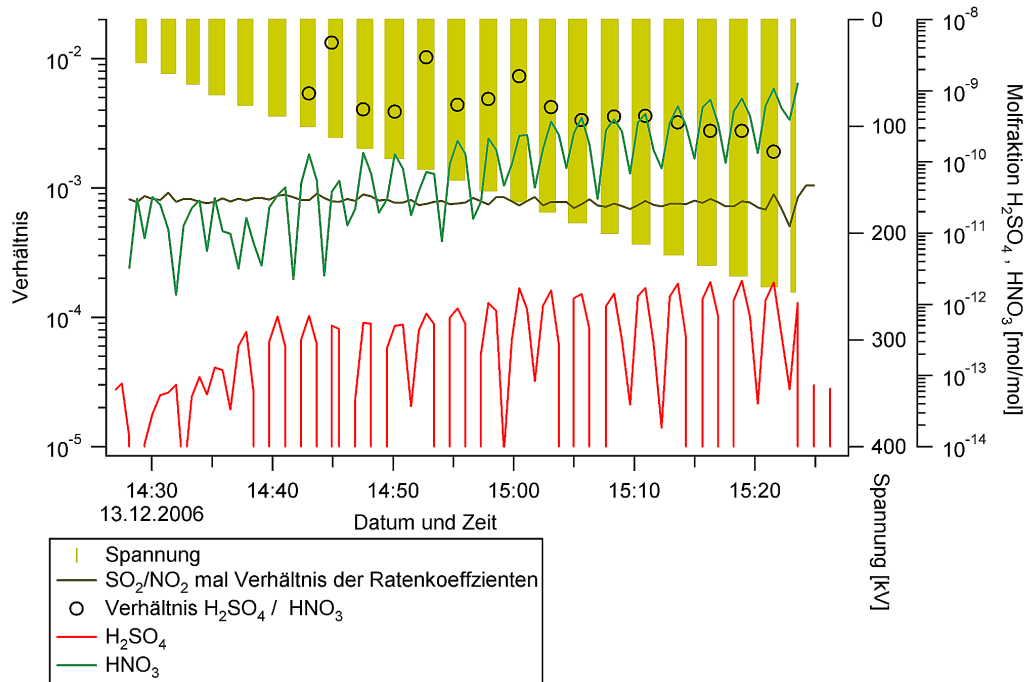
**Abbildung 6.8.:** Blitzstöße, steigende Spannung pro Stufe. Vergleich der Produktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegenüber  $\text{HNO}_3$ . Das Verhältnis der Edukte mit den Ratenkoeffizient bzgl. OH gewichtet beträgt etwa 1‰. Das Verhältnis der Produkte (Schwefelsäure zu Salpetersäure) liegt etwas darunter.

thalle eine permanente  $\text{SF}_6$ -Messung. Allerdings ist diese für höhere (für den Menschen gefährliche) Werte ausgelegt und im unteren Bereich nicht kalibriert. Dennoch kann davon man ausgehen, dass die Molfraktion von  $\text{SF}_6$  in der Laborluft zwischen 8 und 30 ppb betragen hat. Eine genauere Bestimmung wäre für zukünftige Messkampagnen erstrebenswert (siehe Diskussion). Eine Möglichkeit der  $\text{SO}_2$ -Bildung aus  $\text{SF}_6$  bei Koronaentladungen mit negativer Spitze wurde von [VAN BRUNT und HERRON 1994] untersucht und wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

### 6.2.3. Korona

Interessante Ergebnisse wurden bei den Wechselladungen (Koronaentladungen) erzielt. Aus den **Abbildungen 6.9** (Wechselladung) und **6.10** (Gleichspannung) wird ersichtlich, dass bei dieser Form der Entladung die Bildung der Schwefelsäure „bevorzugt“ wurde. Möglicherweise spielen hier die niedrigeren Temperaturverhältnisse eine Rolle. Wie oben erwähnt, steigt die Produktion der Schwefelsäure empfindlich mit sinkender Temperatur. Bei dem Versuch mit Gleichspannung wird das noch sehr viel deutlicher. Hier blieb – bei nur leicht verminderter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Produktion (im Vergleich zum Wechselladungsfall) – die  $\text{HNO}_3$ -Produktion nahezu aus. Das Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  lag hier in der Anstehzeit der Teilentladungen daher sogar im

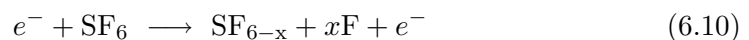
## 6. Ergebnisse



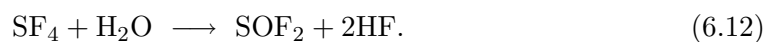
**Abbildung 6.9.:** AC-Korona, Spannungssteigerung. Vergleich der Produktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegenüber  $\text{HNO}_3$ . Das Verhältnis liegt im %-Bereich und ist höher als das Verhältnis der Edukte gewichtet mit den Ratenkoeffizienten bezüglich der Reaktion mit OH.

Prozentbereich und damit eine Größenordnung höher als bei der Wechselfspannungskorona.

$\text{SO}_2$  trat hier nur im AC-Fall und bei höheren Spannungen auf. Nach [VAN BRUNT und HERRON 1994] kann  $\text{SO}_2$  bei negativen Korona-Entladungen in  $\text{SF}_6$  neben einer Reihe von weiteren Produkten (z.B.  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOF}_4$ ) entstehen. Initiiert durch Elektronenstoßdissoziation



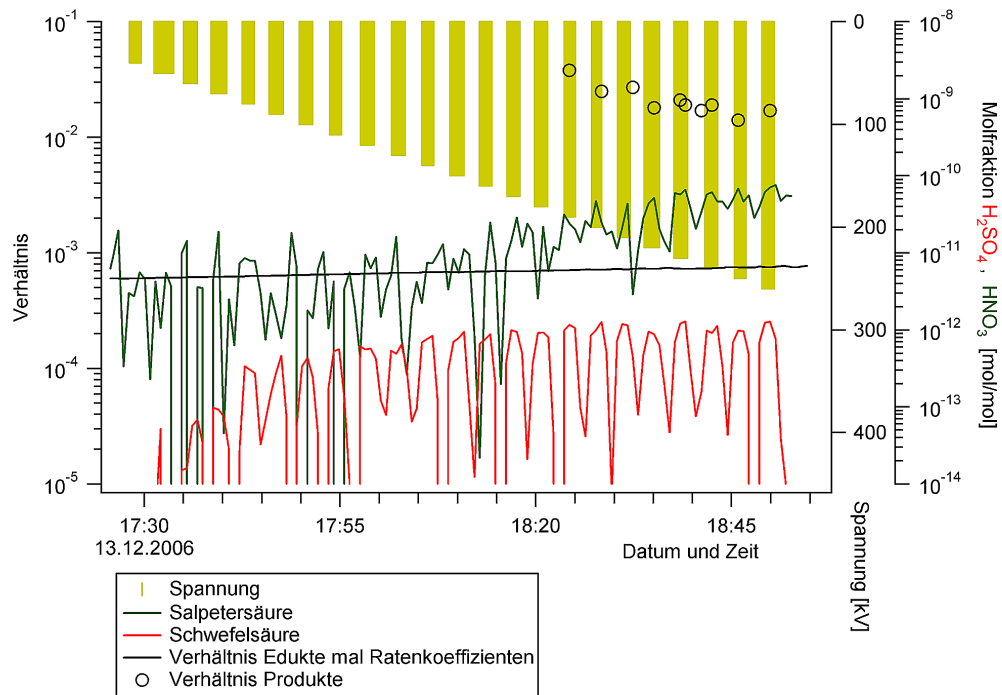
entstehen in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  die Produkte  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SOF}_2$ :



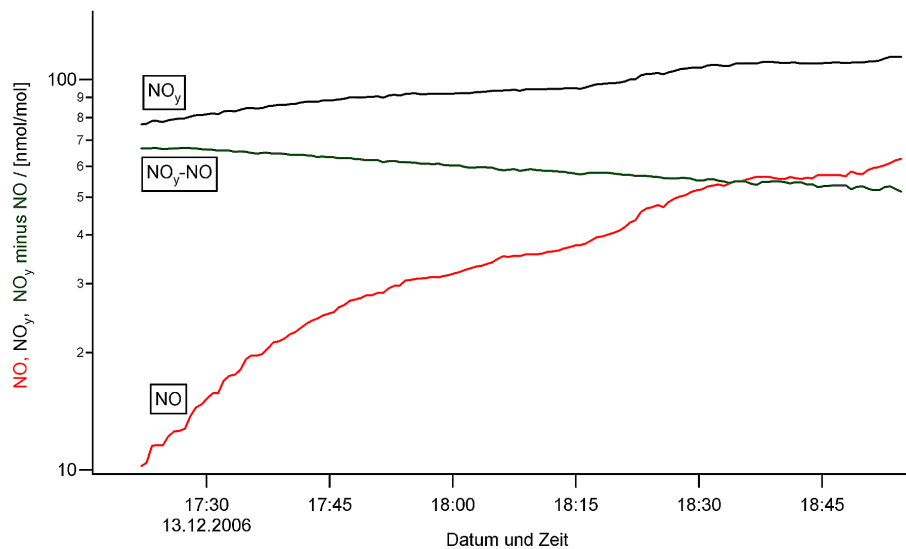
Die Bildung von  $\text{SO}_2$  ist über die Hydrolyse von  $\text{SOF}_2$



6.2. Vergleichende Betrachtung in atmosphärischen Entladungen entstehender Spurengase



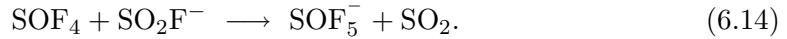
**Abbildung 6.10.:** DC-Korona, Spannungssteigerung. Vergleich der Produktion von  $H_2SO_4$  gegenüber  $HNO_3$ . Das Verhältnis liegt im hier im %-Bereich und ist weitaus höher als das Verhältnis der Edukte gewichtet mit den Ratenkoeffizienten bezüglich der Reaktion mit OH.



**Abbildung 6.11.:** DC-Korona, Spannungssteigerung. Molfraktionen von  $NO_y$ ,  $NO$  und deren Differenz. Eine „Blitzstruktur“ ist hier nicht erkennbar.

## 6. Ergebnisse

möglich, wobei dieser Reaktionsschritt nur sehr langsam von statten geht. (Ratenkoeffizient bei 300 K:  $k=1.2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , [VAN BRUNT und HERRON 1994]) Möglich ist auch eine sehr schnelle Ionenmolekülreaktion von  $\text{SOF}_4$  mit  $\text{SO}_2\text{F}^-$  (6.14) in Regionen, in welchen die Elektronenenergien ein Anlagern erlauben.



Ein Hinweis auf die Bildung von  $\text{SO}_2$  aus  $\text{SF}_6$  könnte der Nachweis von HF sein. Diese Säure wird durch die obigen Prozesse ebenfalls gebildet. Allerdings ist aus den vorliegenden Spektren keine HF-Bestimmung möglich.

Während die  $\text{SO}_2$ -Molfraktion über das Experiment mit der Gleichspannungskorona hinweg keinen Anstieg über den Hallenhintergrund von 700 ppt aufwies, waren die weiteren gemessenen Parameter  $\text{NO}_y$  und NO auffällig (**Abbildung 6.11**). Eine „Blitzstruktur“ war hier nicht erkennbar. Es kam hingegen zu einer steten „Anreicherung“ der Molfraktion von 80 ppb auf 110 ppb ( $\text{NO}_y$ ) bzw. 10 ppb auf 60 ppb (NO). Der Grund dafür ist nicht ganz klar. Möglicherweise waren die während der Entladung produzierten Stickstoffoxidverbindungen im hohen Hallenhintergrund nicht mehr erkennbar. Des Weiteren waren in diesem Experiment die Phasen der Belastung und Pause (nominal je 1.5 min) nicht so scharf zu trennen, da zur Erzeugung der Gleichspannung neben der Gleichrichterschaltung ein Glättungskondensator eingesetzt wurde, dessen Entladevorgang auch noch zu Beginn der Pausen Spannung anliegen ließ [LEDERLE 2007b].

### 6.3. Emission gasförmiger Schwefelsäure durch moderne Diesel-Motoren

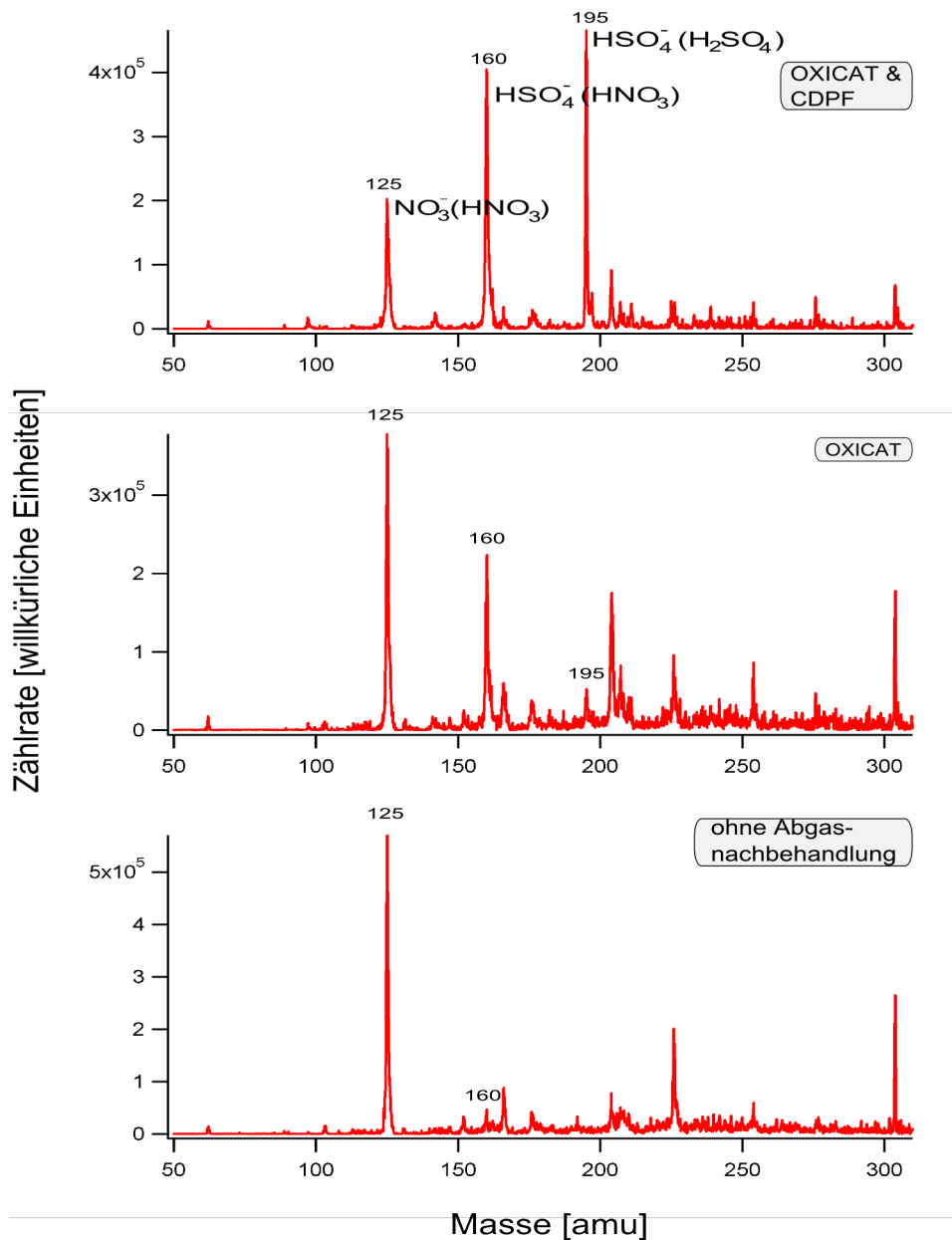
Gasförmige Schwefelsäure wurde in hohen Konzentrationen im Abgas eines modernen Dieselmotors an einem Teststand der Firma *MAN Nutzfahrzeuge* nachgewiesen.

Die Emission gasförmiger Schwefelsäure ist abhängig von der Motorlast. Die Abhängigkeit der Emission von der Art der Abgasnachbehandlung bei konstanter Last ist in **Abbildung 6.12** qualitativ dargestellt.

Die Spektren zeigen Momentaufnahmen der Schwefelsäuremessung bei festgehaltenen Motorparametern 75% Laststufe und 1800  $\text{U}/\text{min}$  für den Fall OXICAT und CDPF, nur OXICAT und ohne Abgasnachbehandlung. Wie zuvor schon erwähnt, wurde im Motor „schwefelfreier“ Dieselkraftstoff ( $7 \text{ mg}/\text{kg}$ ) verbrannt. Es wird deutlich, dass die moderne Abgasnachbehandlung mit Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure begünstigt. Auch ohne Abgasnachbehandlung wird gasförmige Schwefelsäure nachgewiesen (als Produkt von CIMS:  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{HNO}_3$ ))



### 6.3. Emission gasförmiger Schwefelsäure durch moderne Diesel-Motoren



**Abbildung 6.12.:** Typische CIMS-Spektren für die Dieselabgasmessung. Alle Spektren zeigen eine Aufnahme bei ESC Punkt 12 (d.h. 75% Last bei 1800 U/min). Am meisten gasförmige Schwefelsäure wurde bei der Kombination OXICAT und Dieselpartikelfilter gemessen. Es bildet sich hier ein Schwefelsäurekomplex der Masse 195 amu, der die Spektren zum Teil dominiert (oben). Bei der Abgasnachbehandlung alleine mit OXICAT ist  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$  mit der Masse 160 amu dominierendes Produkt (mittleres Bild). Bei der Aufnahme des unteren Spektrums wurde der Schalldämpfer mit Abgasnachbehandlung entfernt und durch ein einfaches Abgasrohr ersetzt. Die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure geht hier drastisch zurück. Auffällig sind weitere Linien, wie z.B. Ionen der Masse 204 amu (vor allem bei der Behandlung mit OXICAT), 166 amu, 226 amu und 304 amu. Deren genaue Zusammensetzung und Zusammenhang mit der gasförmigen Schwefelsäure wird in unserer Gruppe aktuell untersucht.

## 6. Ergebnisse

allerdings in sehr viel kleineren Konzentrationen.

Im Gegensatz zur Messkampagne „LIGHTNING“ war hier zur Quantifizierung keine Eichung nach dem im Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Prinzip möglich (hoher Untergrund durch Reaktion des überschüssigen  $\text{SO}_2$  mit den Radikalen der SIQ, zu geringe OH-Konzentrationen durch die Eichquelle). Diagnostische Untersuchungen, mit deren Hilfe eine genaue Quantifizierung der gemessenen Konzentrationen möglich sein wird, sind seitens unserer Gruppe momentan in Arbeit. Dazu gehören Experimente zur Bestimmung der Ionenverweildauer, der Massendiskriminierung und der Wandverluste im eingesetzten Strömungssystem.

Neben der Entstehung des Produktions  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$  (mit der Masse  $m = 160$  amu) durch Ionenmolekülreaktion im Strömungsreaktor (vgl. Reaktion (3.7)) konnte im Experiment vor allem bei Abgasnachbehandlung mit OXICAT und CDPF auch eine Folgereaktion (Ligandentausch) mit einem weiteren Schwefelsäuremolekül statt finden und  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$  bilden (Masse  $m = 195$  amu , Reaktion (3.9)). Um dies zu überprüfen, wurde die mitunter dominierende Massenlinie 195 im so genannten Fragmentierungsmodus des ITMS (siehe Abschnitt 3.2) in seine Bestandteile  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt (**Abbildung 6.13**).

**Abbildung 6.13:** Stoßfragmentierung des negativen Ions mit der Masse 195 amu. Aufgrund hoher Konzentrationen gasförmiger Schwefelsäure im Abgas des Dieselmotors bildeten sich durch Ligandentauschreaktionen im Strömungsreaktor  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Ionen. Dies konnte durch den Fragmentiermodus des ITMS gezeigt werden (vgl. Abschnitt 3.2). Die in der Ionenfalle gesammelten  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Ionen wurden durch Stöße mit dem in die Falle zugeleiteten Helium in Fragmente zerlegt. Die Stoßenergie wurde im Experiment sukzessive erhöht. Die Abbildung zeigt 3 dafür typische Spektren in chronologischer Reihenfolge. Zum Zeitpunkt  $t=t_1$  sind die  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Ionen noch stabil. Bei  $t=t_2$  werden zum Teil Schwefelsäuremoleküle abgespalten und  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen der Masse 97 amu nachgewiesen (die Schwefelsäuremoleküle aufgrund der fehlenden Ladung nicht). Ebenfalls erkennbar ist eine kleine Linie von Ionen der Masse 177 amu. Zur deren Verdeutlichung wurde in das Spektrum zum Zeitpunkt  $t=t_2$  in y-Richtung gezoomt (Bild mit Lupensymbol, man beachte die Zählrate). Diese Linie tritt im Fragmentierungsmodus durch Abspaltung eines Wassermoleküls ( $m = 18$  amu) von  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$  auf. Zum Zeitpunkt  $t=t_3$  ist die Stoßenergie so hoch, dass nahezu alle  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Ionen zerlegt werden. (Spektren aufgenommen unter der Bedingung: ESC-Punkt 10 (Motor in Volllast), Abgasnachbehandlung mit OXICAT und CDPF, Verdünnung Abgas:beheizte Druckluft = 1:10)

6.3. Emission gasförmiger Schwefelsäure durch moderne Diesel-Motoren

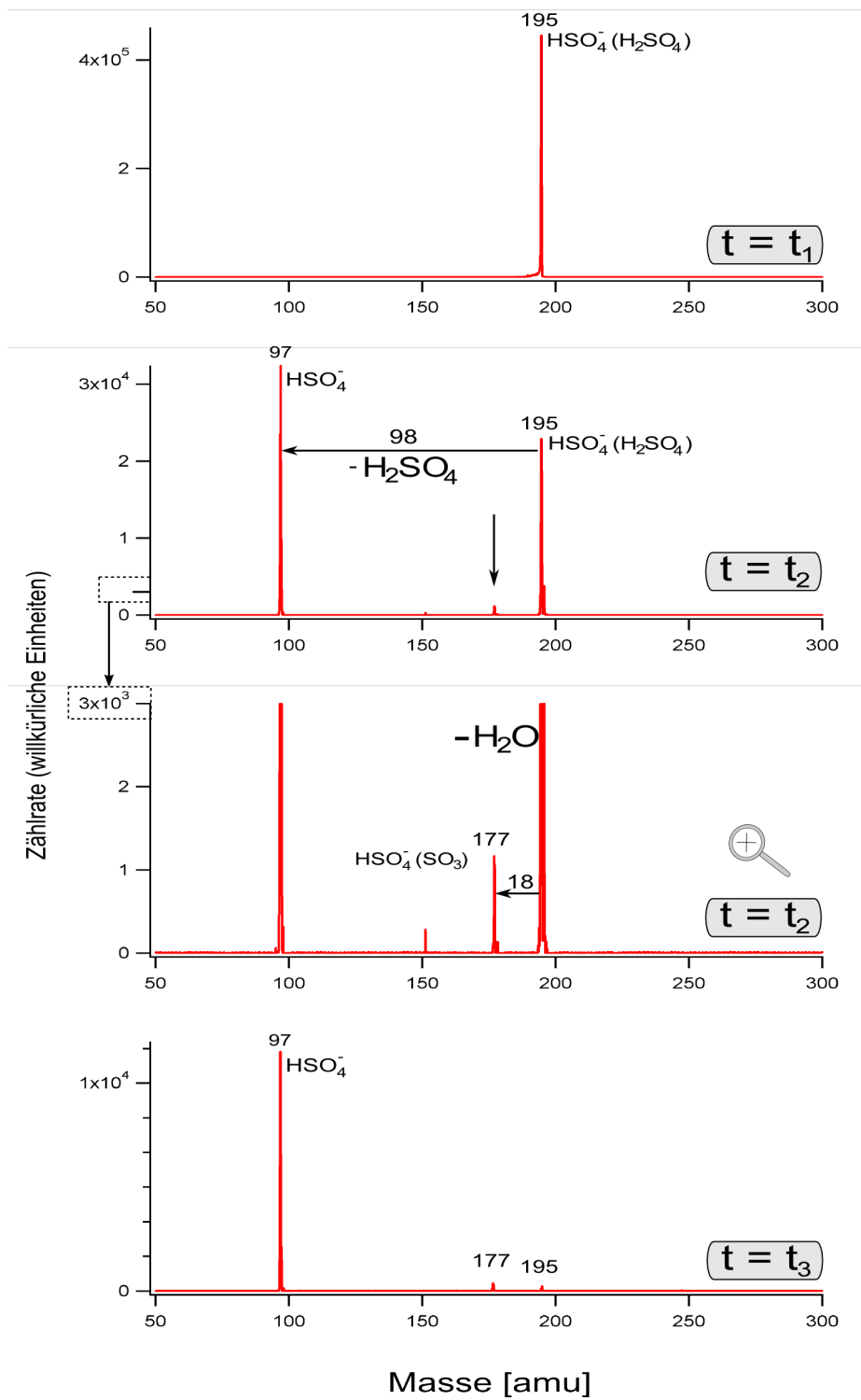


Abbildung 6.13.

## 6. Ergebnisse

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1. Messkampagne „LIGHTNING“

Im Rahmen der Kampagne „LIGHTNING“ wurde erfolgreich gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Gasentladungen nachgewiesen. Die massenspektrometrische Bestimmung von Spurenstoffen als Produkt von Hochspannungsentladungen war für unsere Forschungsgruppe „Neuland“. Darüber hinaus ist speziell das Untersuchen der Bildung der Säuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  aus OH-Radikalen in diesem Rahmen bislang einzigartig. Die relativ kurze Kampagne „LIGHTNING“ (4 Messtage) lieferte allerdings über die Ergebnisse hinaus Einblicke, die weitere Forschung auf diesem Gebiet durchaus interessant machen.

Entladungen unterschiedlichen Typs und Strom-/Spannungsparameter lieferten unterschiedliche Ergebnisse in der Schwefelsäureproduktion. Beim Betrachten der Ergebnisse ist allerdings folgender Sachverhalt zu berücksichtigen: Die Kurvenverläufe sind, was Produktion von Spurenstoffe direkt im Blitz angeht, in erster Linie qualitativer Natur. Eine Quantifizierung der Absolutwerte ist in diesem Rahmen schwer möglich. Für eine quantitative Betrachtung kommt nur ein Vergleich der gemessenen Daten in Betracht, so wie er im Abschnitt 6.2 auf Seite 59 diskutiert wurde. Neben der Luft, die im direkten Kontakt mit der Entladung stand, wurde sowohl räumlich, als auch zeitlich (Integrationszeit für ein Schwefelsäurespektrum gleich 40, an den ersten beiden Tagen sogar 80 Sekunden!) ein Großteil Umgebungsluft mit eingesaugt und gemessen. Eine Quantifizierung der Verdünnung der produzierten Spurengase ist nachträglich nicht möglich. Für zukünftige Messungen wäre es daher erstrebenswert, die Entladungen in einem definierten Volumen ablaufen zu lassen. Man könnte auch einen Spurenstoff messen, dessen Produktionsrate in der elektrischen Entladung genau bekannt ist. Durch den Einsatz eines solchen Tracers wäre die Verdünnung genauer zu charakterisieren. Des Weiteren gab es für die beiden eingesetzten CIMS-Geräte verschiedene Einlässe (vgl. **Abbildung 4.2**). Die Strömungsverhältnisse davor sind nicht bekannt. Es besteht die Möglichkeit, dass das Gebläse des Versorgers des anderen CIMS-Geräts die Schwefelsäurespektren beeinflusst hat. Für den Vergleich der Ergebnisse (Abschnitt 6.2) wurde allerdings von dem Idealfall ausgegangen, dass die Mischung Spurengase–Umgebungsluft für beide Einlässe gleich war.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Bei den Entladungen wurden  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen der Größenordnung  $10^7$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  gemessen. Diese sind von der Größenordnung vergleichbar mit troposphärischen Konzentrationen unter Einfluss von UV-Strahlung. Die Schwefeldioxidwerte sind in der oberen Troposphäre allerdings typischerweise eine Größenordnung niedriger als jene in der Hochvolthalle der TU München.  $\text{SO}_2$  mit einer Molfraktion von 1 ppb im Hallenhintergrund ist für Stadtluft im Winter dennoch ein relativ niedriger Wert. Es stellt sich nach wie vor die Frage, woher das in den Entladungen entstandene  $\text{SO}_2$  kam. Die Möglichkeit dessen Entstehung aus dem Isolationsgas  $\text{SF}_6$ , wie in Abschnitt 6.2.2 besprochen, sollte weiter untersucht werden. Durch Blitze in der Atmosphäre wäre die Spaltung des sonst in der Troposphäre inerten Gases OCS als schwefelhaltiger Ausgangsstoff denkbar. In der Tat wurden im Vorfeld der Kampagne „LIGHTNING“ Überlegungen angestellt, dies in den Experimenten zu untersuchen. Für weitere Messreihen auf diesem Gebiet könnte man folgende Punkte berücksichtigen: Quantitative Messungen von Spurengasen könnten mittels Entladung in einem definierten Volumen oder der Messung der Verdünnung eines „Tracers“ realisiert werden. Gerade in Hinblick auf Ionen-induzierte Nukleation in der Atmosphäre wären in Entladung entstehende Ionen ein weiterer interessanter Messparameter, der in zukünftigen Untersuchungen mittels PACIMS gemessen werden könnte. Darüber hinaus wäre eine präzise Messung des Schutzgases  $\text{SF}_6$  in der Hallenluft aufschlussreich. Als Messmethode wäre dabei ebenfalls die CIMS Methode denkbar. Zur Ionisation des sehr reaktionsträgen Gases  $\text{SF}_6$  müsste der Strömungsreaktor mit einer offenen Ionenquelle betrieben werden oder das angesaugte Gas direkt in den Strömungskanal der Quellenentladung geleitet werden.

### 7.2. Messkampagne „DIESEL-ABGAS“

Die Messkampagne „DIESEL-ABGAS“ an einem LKW-Dieselmotorenteststand der Firma *MAN Nutzfahrzeuge* in Nürnberg im Februar/März 2007 führte wesentlich weiter als ähnliche Messungen ([SCHUCK 2006, ARNOLD et al. 2006]) unserer Arbeitsgruppe im Jahr zuvor. Der Einsatz von Oxidationskatalysatoren als Dieselabgasnachbehandlung fördert die Oxidation von Schwefelkomponenten im Dieselmotorkraftstoff. Daraus folgt die Emission gasförmiger Schwefelsäure. Im Vergleich zu den Messungen des Jahres 2006 konnte der Schwefelsäurenachweis durch ein neues, stark verbessertes Einlasssystem sehr deutlich präzisiert werden. Für eine genaue Quantifizierung der gemessenen GSA-Konzentrationen sind allerdings weitere diagnostische Untersuchungen (direkte Messung der Ionenverweildauer, Bestimmung der Wandverluste und genaue Charakterisierung der Nachweisempfindlichkeit des ITMS) nötig und werden im Moment am MPI-K durchgeführt.

Weitere Messkampagnen auf dem Gebiet der Emission von Dieselmotoren sind in Planung. Diese könnten noch folgende Messparameter berücksichtigen: Hinsichtlich der Nukleation der entstehenden gasförmigen Schwefelsäure wäre auch hier eine Messung von Ionen im Abgas mittels PACIMS interessant. In dieser Hinsicht könnte auch der Fall der Abgasnachbehandlung in selektiven katalytischen Reaktionen mit Ammoniak untersucht werden, da auch Ammoniak in der Atmosphäre zum Partikelwachstum beiträgt. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, kondensierbare Gase im Dieselabgas spezieller zu untersuchen, auch im Hinblick auf gesundheitliche Aspekte.

## *7. Zusammenfassung und Ausblick*



# A. Appendix

## A.1. Messprogramm der Kampagne „LIGHTNING“

**Tabelle A.1** gibt das komplette Messprogramm der Kampagne „LIGHTNING“ wieder. Entladungstypen sind in Abschnitt 2.2 dieser Arbeit beschrieben. Die Spannung ist im Falle von Schalt- und Blitzstoß die pro Stufe angelegte Spannung (12 stufige Beschaltung des Stoßgenerators). Die Klammer dahinter gibt die tatsächliche Durchschlagsspannung des letzten Blitzes der Messreihe an, der Durchschlagstrom ist der maximale Absolutwert ebenfalls der letzten Entladung. „Messprogramm“ gibt hier die Anzahl der Durchschläge, bzw. die Anstehzeit bei Gleich- und Wechselladungen an. Zur Erläuterung der Integrationszeit sei auf Abschnitt 3.2 hingewiesen. Die Schlagweite ist der Abstand der Elektroden (vgl. **Abbildung 4.2**). Sp-Sp = Spitze-Spitze, Sp-Pl = Spitze-Platte.

Tabelle A.1.1.: Messprogramm während der Kampagne „LIGHTNING“. Erläuterungen siehe Text.

Tag	Zeit	Versuchs- nr.	Entladung	Spannung [kV]	Durch- schlag- strom [A]	Mess- programm	Inte- grations- zeit [s]	Schlag- weite [cm]	Geometrie	Elektroden- material	Bemerkung
Montag 11.12.2006	15:23	1	Schaltstoß	40 (180)	1250	1	80	30	Sp-Sp	Messing	Testblitz
	15:34-15:35	2		40 (180)	1230	5	80	30	Sp-Sp	Messing	
	15:52	3		60 (215)	1470	1	40	30	Sp-Sp	Messing	einfacher Durchschlag
	15:52-16:17	4	Schaltstoß	100,140,180 (210)	1660	je 1	40	30	Sp-Sp	Messing	Steigerung
	16:31	5		154 (215)	1690	1	80	30	Sp-Sp	Messing	einfacher Durchschlag
Dienstag 12.12.2006	16:31-17:05	6	Schaltstoß	120 (200)	1470	40	80	30	Sp-Sp	Messing	
	9:35-9:38	7		121 (200)	1590	4	80	30	Sp-Sp	Messing	
	9:55-9:56	8		122 (230)	1277	2	80	30	Sp-Sp	Messing	
	11:50	9	Blitzstoß	200 (1390)	2950	1	80	30	Sp-Sp	Messing	Testblitz
	11:50-11:53	9		200 (1725)	3010	11	80	30	Sp-Sp	Messing	
	13:06-13:08	10	AC-Lichtbogen	127	0.12	1	80	41	Sp-Sp	Messing	Kaskade, Testblitz
	13:38	11		127	0.12	1	80	41	Sp-Sp	Messing	
	13:47-13:49	12		126	0.13	5, 20s Takt	80	41	Sp-Sp	Messing	
	14:00-14:03	13		123	0.13	5, 1 min Pause, 5	80	41	Sp-Sp	Messing	
	14:36-14:43	14		128	0.13	3x5, 1.5 min Pause Erhöhung bis Durchschlag	80	41	Sp-Sp	Messing	Test der Durchschlags- spannung (hier 296kV)
	15:04	15	AC-Korona	280		3x 1 min, mit 1 min Pause	80	100	Sp-Sp	Messing	
	15:05-15:11	15		280		5 x ~1 min, mit 1 min Pause	80	100	Sp-Sp	Messing	
	15:32-15:41	16		280		4 x 10 s, mit 1 min Pause	80	100	Sp-Sp	Messing	
15:58-16:02	17	AC-Flammenbogen	450	0.8	1x 14 s	80	100	Sp-Sp	Messing	einfacher Durchschlag	
16:25	18		450			80	100	Sp-Sp	Messing		

A.1. Messprogramm der Kampagne „LIGHTNING“

	09:56			120					40	42	Sp-Sp	Messing	
Mittwoch 13.12.2006	10:16-10:24	19	AC-Lichtbogen	119	0.13	2 3x5, 2 min Pause	40	42	40	42	Sp-Sp	Messing	Elektroden höher gesetzt
	10:52-11:04	20		200		5x1 min, 2 min Pause	40	100	40	100	Sp-Sp	Messing	Test der Durchschlagsspannung
	11:19			140			40	50	40	50	Sp-Sp	Messing	
	11:21-11:34	21		140		5x1 min, 2 min Pause	40	50	40	50	Sp-Sp	Messing	
	11:43-11:57	22	AC-Korona	140		5x1 min, 2 min Pause	40	50	40	50	Sp-Sp	Messing	ohne Einlassverlängerung bei anderem Einlasssystem
	14:05-14:19	23		190		5x1 min, 2 min Pause	40	90	40	90	Sp-PI	Messing	
	14:28-15:23	24		40 bis 260, 10 Inkrement		1 min, 1 min Pause	40	90	40	90	Sp-PI	Messing	
	16:44	25		150,200,250		3 min, 2 min Pause	40	90	40	90	Sp-PI	Messing	
	17:28-18:50	26		40 bis 260, 10 Inkrement		1.5 min, 1.5 min Pause	40	90	40	90	Sp-PI	Messing	Kaskade und Gleichrichter Kein Durchschlag
	10:13-10:14	27	DC-Korona	50 und 55 (560)	1205	3	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	Test wg Umbau
Donnerstag 14.12.2006	10:45-11:06	28		50 bis 100 Inkrement (814)	3250	1, 1 min Pause	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	
	12:16-12:28	29		50,75,100, 105,110,115 (934)	2470	1, 1 min Pause	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	Überschlag auf Messcontainer
	12:40-12:49	30		75 (685)	2950	3x5, 2 min Pause	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	
	13:04-13:12	31	Blitzstoß	100 (862)	2591	2x5, 2 min Pause	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	Überschlag auf Messcontainer
	13:20-13:28	32		50 (515)	2109	3x5	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	
	13:35	33					40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	Versuch einer Stoßspannungskorona
	13:57-14:00	34		65 bis 75 (660)	2590	5	40	93	40	93	Sp-Sp	Aluminium	Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektroden
	14:09-14:13			75 bis 55 (590)	2470	9	40	93	40	93	Sp-Sp	Aluminium	
	14:25-14:29	35		65 (610)	2410	2x5	40	90	40	90	Sp-Sp	Messing	
	15:51	36	AC-Lichtbogen	121-130	0.13	3x5, 1 min Pause	40	42	40	42	Sp-Sp	Messing	etwas höhere Durchschlagsspannung als 36
16:10	37		150-155	0.13	3x5, 1 min Pause	40	45	40	45	Sp-Sp	Aluminium		
16:40-16:53	38	AC-Korona	100 bis 200 20 Inkrement		1 min, 1 min Pause	40	90	40	90	Sp-PI	Aluminium		
17:01-17:14	39		100 bis 200 20 Inkrement		1 min, 1 min Pause	40	90	40	90	Sp-PI	Messing		

## A.2. Graphen: Gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Entladungstypen

Die Werte für gasförmige Schwefelsäure lagen in den Versuche 1–10 (Schaltstoß und Blitzstoß) unterhalb der Nachweisgrenze, weshalb diese Graphen hier nicht aufgeführt sind. Bei einer Integrationszeit von 80 Sekunden konnten nur für Wechselspannungs-entladungen Strukturen beobachtet werden:

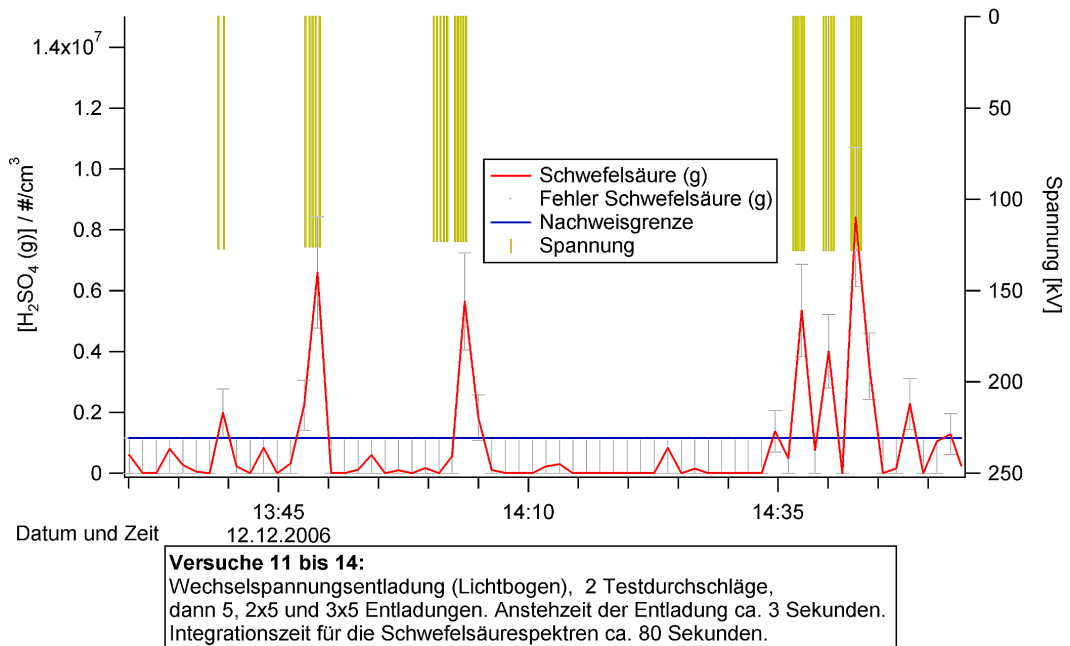


Abbildung A.1.

A.2. Graphen: Gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Entladungstypen

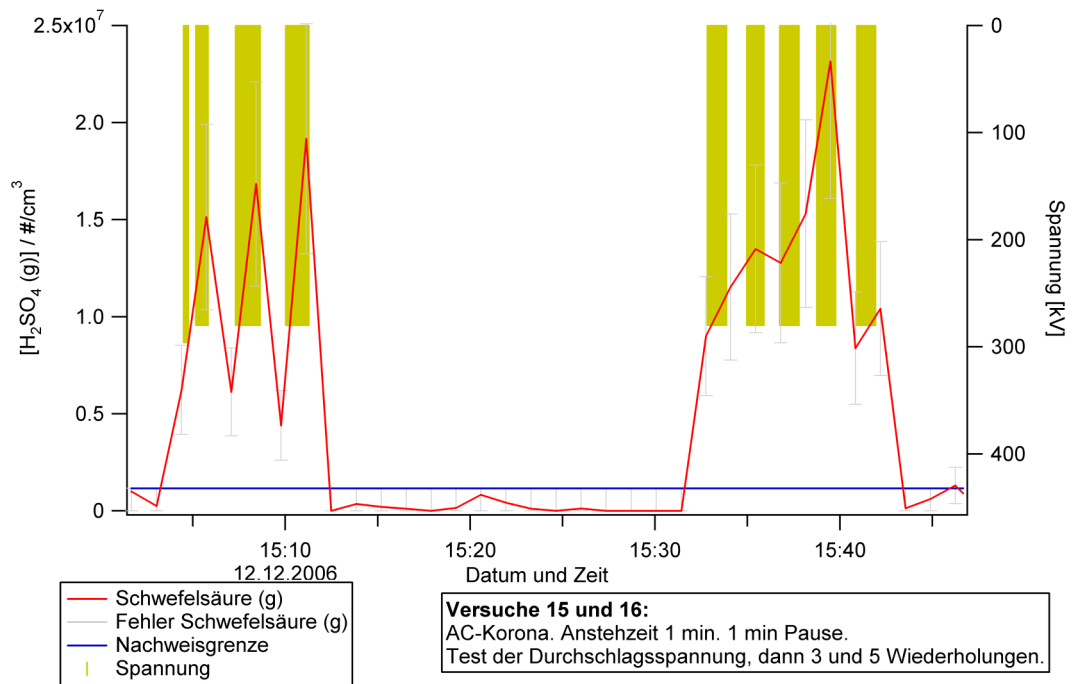


Abbildung A.2.

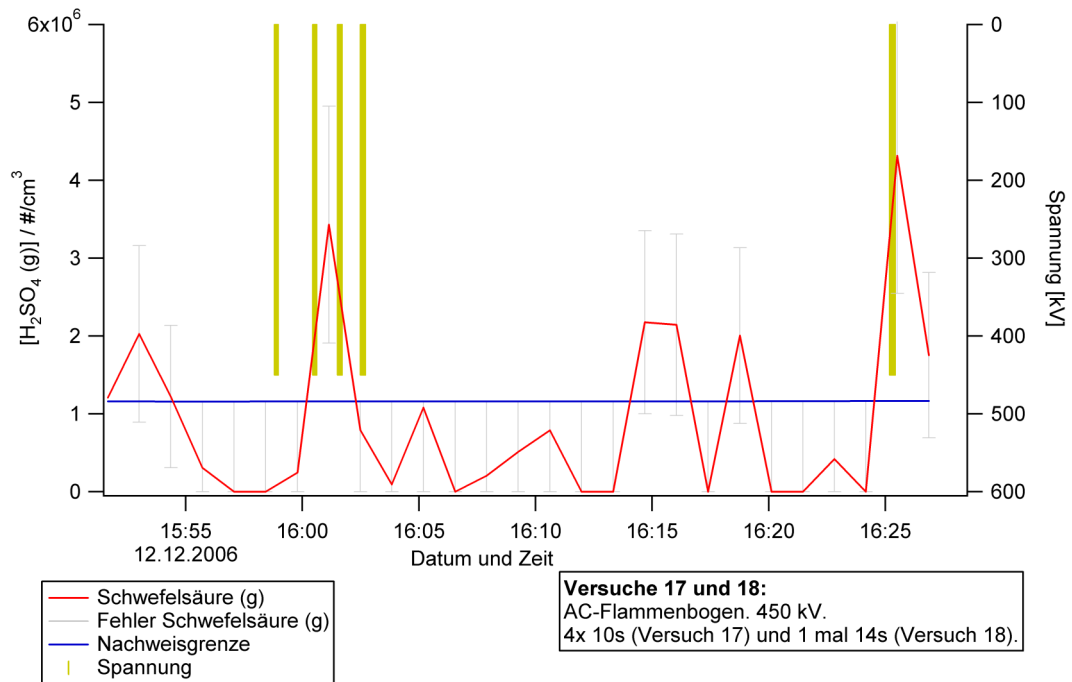


Abbildung A.3.

## A. Appendix

Eine Reinigung des Einlasses und eine Ultraschallreinigung der Frontplatte verbesserte die Zählrate merklich, wodurch eine Halbierung der Integrationszeit möglich wurde (ab Versuch 19).

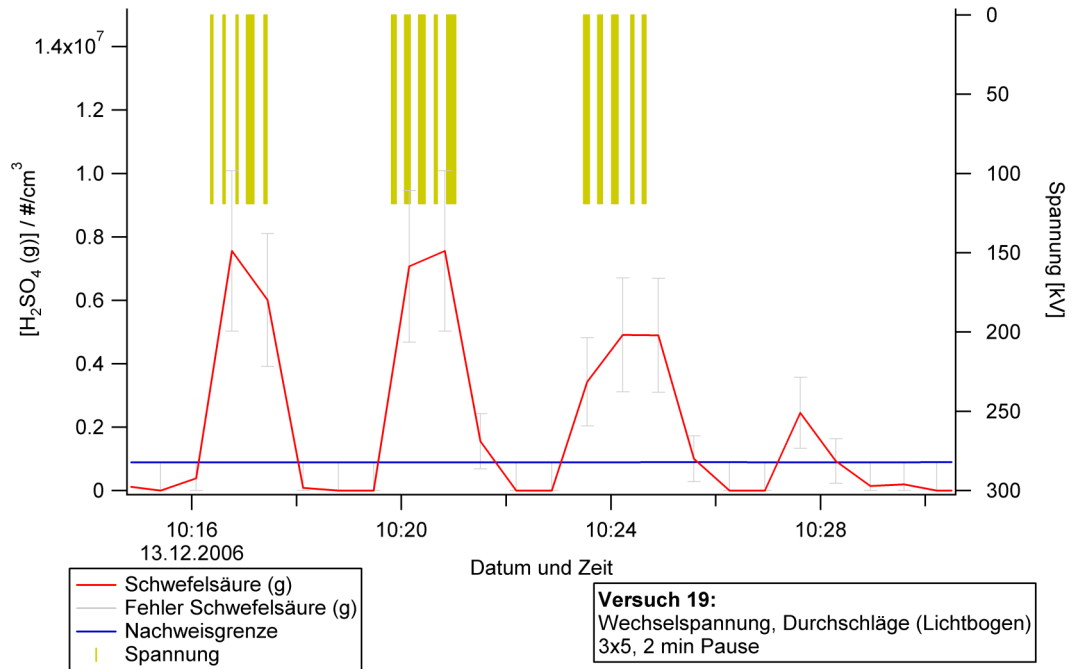


Abbildung A.4.

A.2. Graphen: Gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Entladungstypen

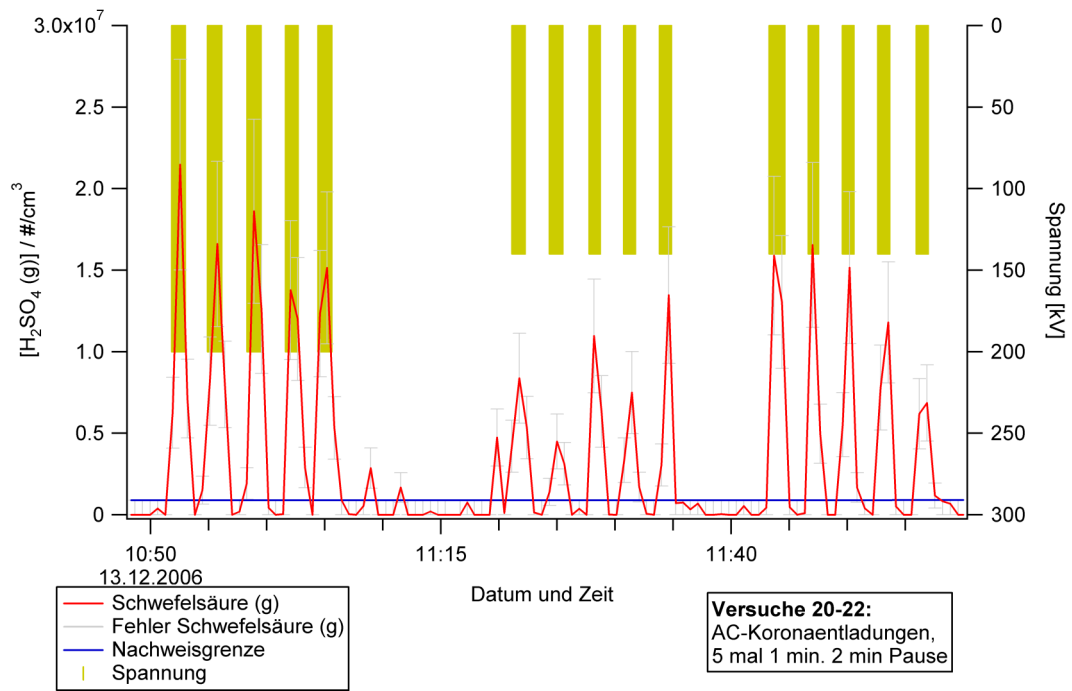


Abbildung A.5.

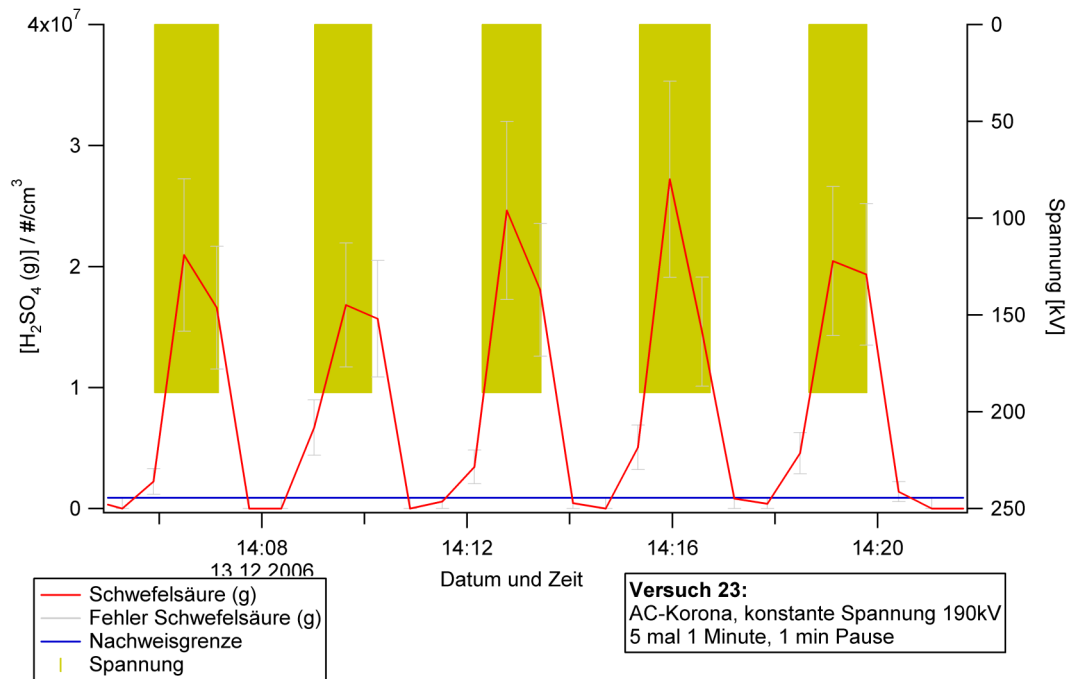


Abbildung A.6.

A. Appendix

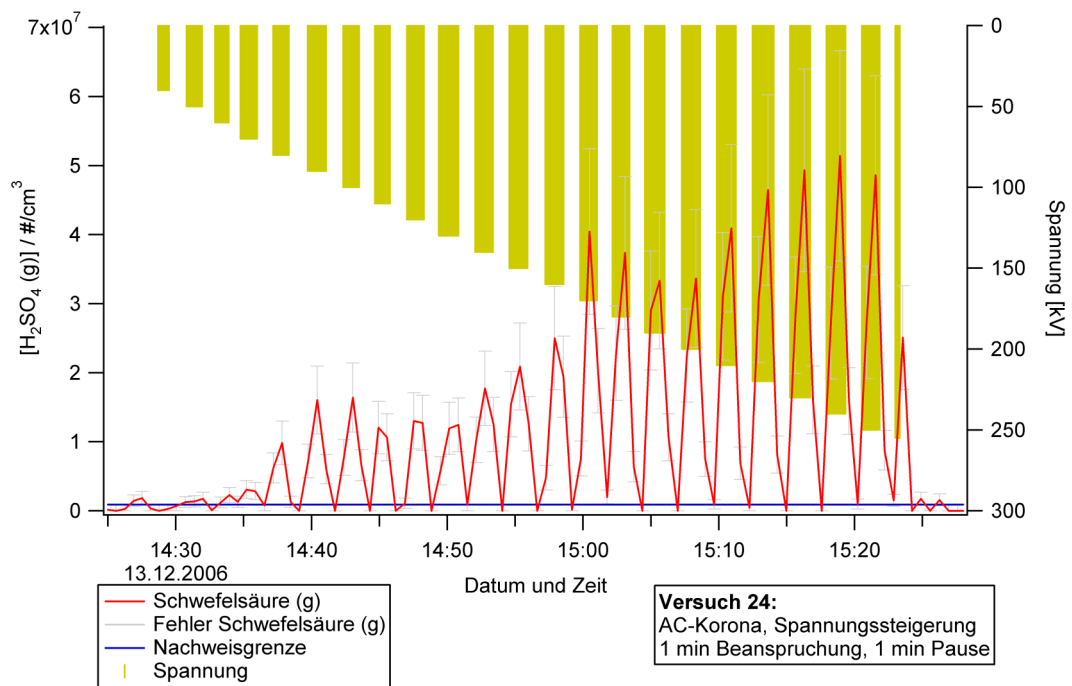


Abbildung A.7.

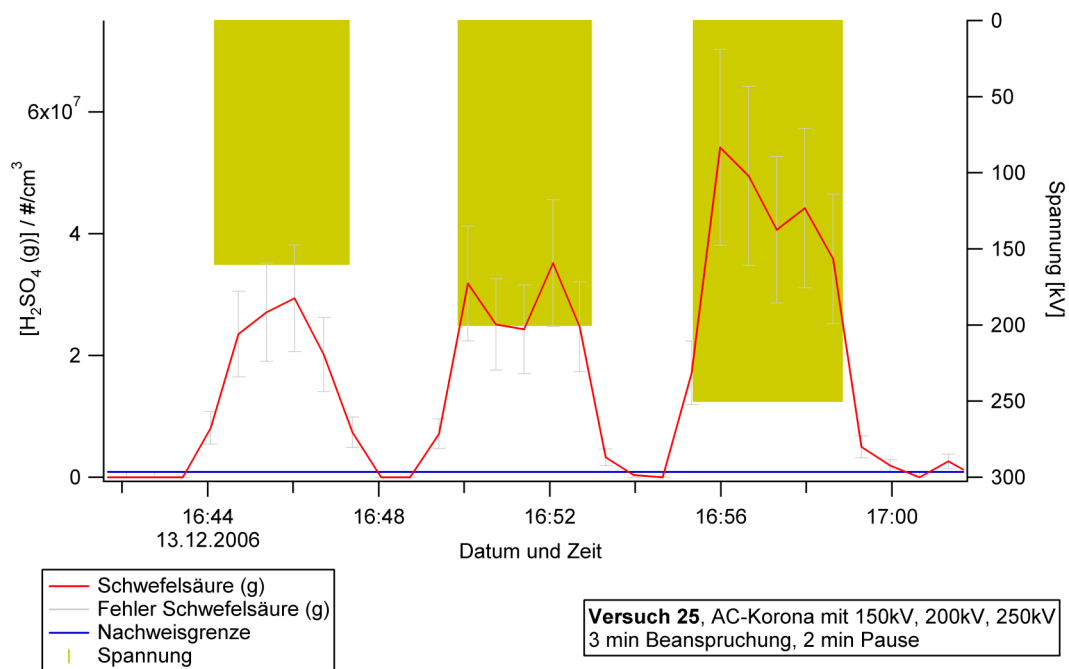


Abbildung A.8.



A.2. Graphen: Gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Entladungstypen

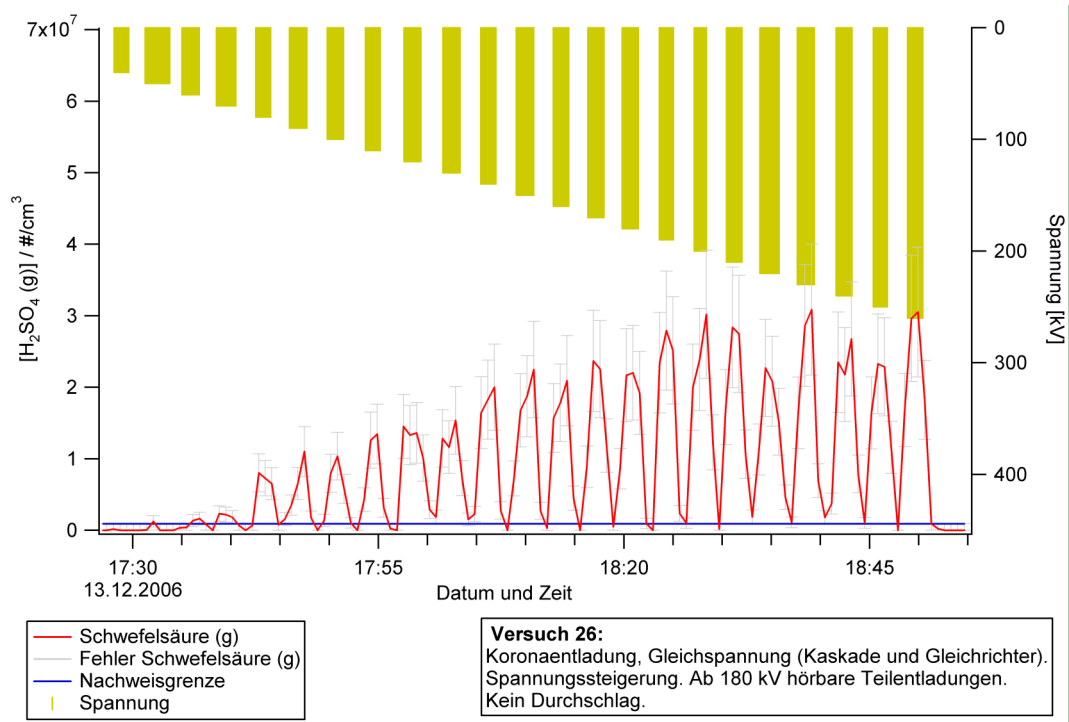


Abbildung A.9.

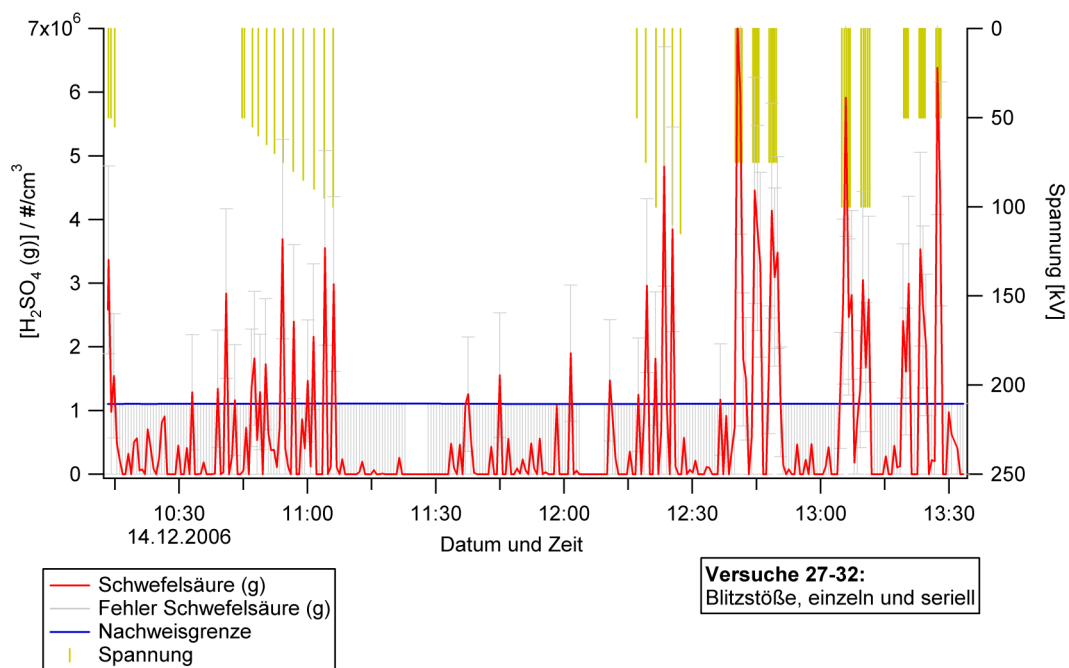


Abbildung A.10.

A. Appendix

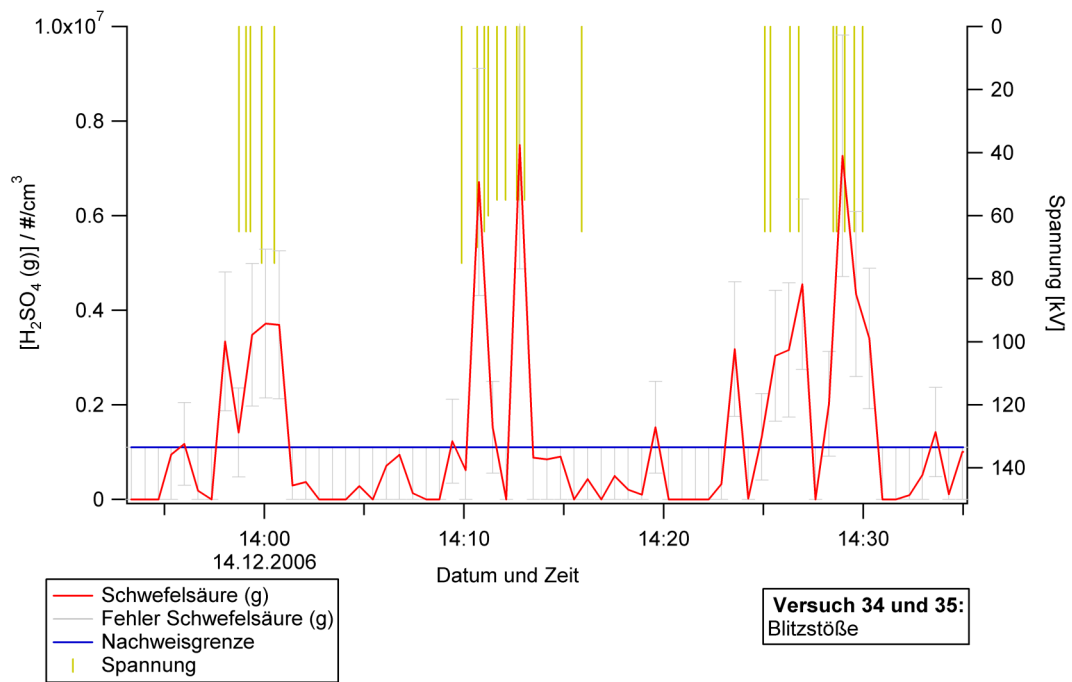


Abbildung A.11.

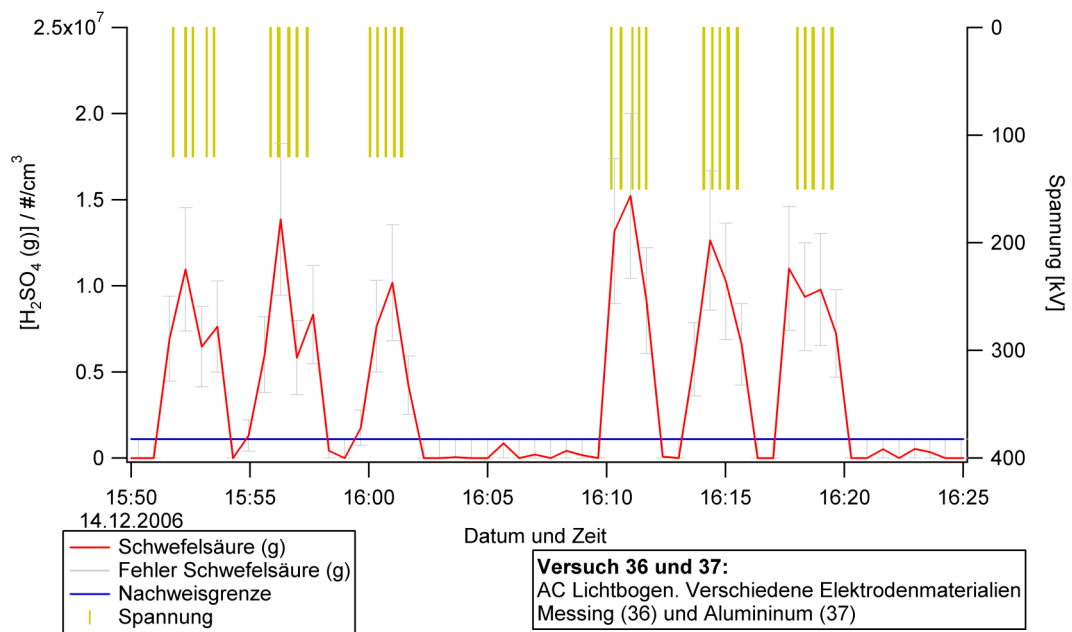


Abbildung A.12.

A.2. Graphen: Gasförmige Schwefelsäure als Produkt verschiedener Entladungstypen

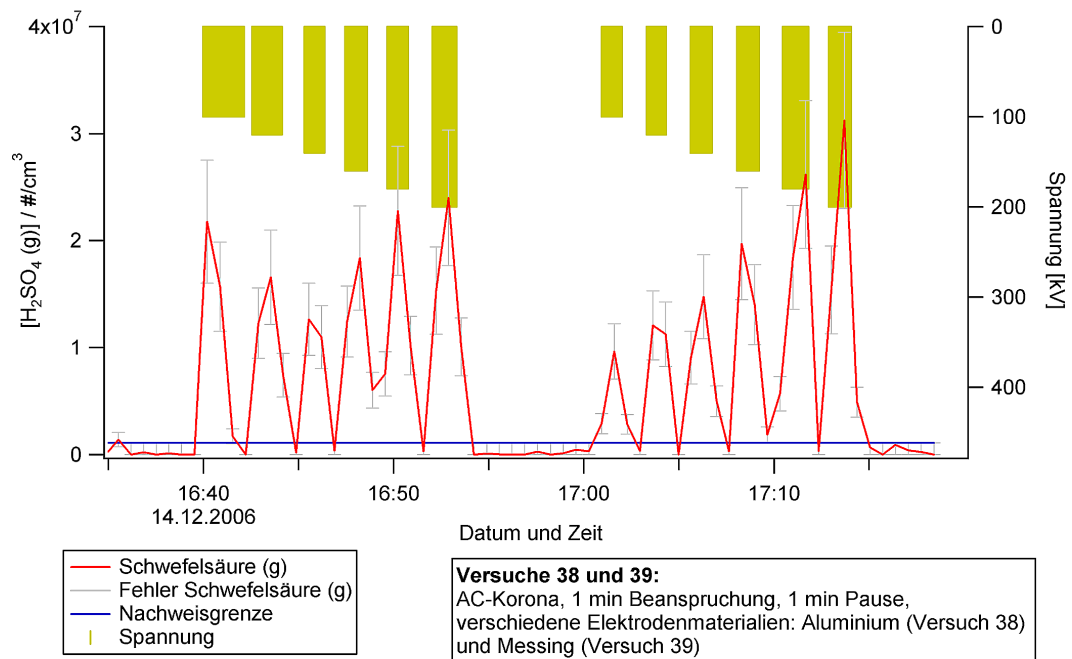


Abbildung A.13.

### A.3. EU-Abgasrichtlinien

Zur Verminderung der Schadstoffbelastung durch Motorenemission von Nutzfahrzeugen gibt es seit 1992/93 europäische Abgasnormen. Im Jahre 2000 trat in diesem Rahmen die Richtlinie 1999/96/EG in Kraft, die unter anderem für LKW-Dieselmotoren Tests nach dem Europäischen Stationärszyklus (siehe **Abbildung 4.4**) vorsieht. Zur Zertifizierung nach der aktuellen „EURO IV“-Norm sind für Dieselmotoren überdies ELR- (lastabhängiger Fahrzyklus) und ETC (instationärer Fahrzyklus)-Tests verbindlich. Dabei dürfen die in **Tabelle A.2** in Zeile B2 aufgeführten Obergrenzen bei ESC und ELR nicht überschritten werden. Anders als bei Abgasrichtlinien für PKW, die streckenbezogene Emissionsgrenzwerte festlegt (g/km), ist hier die Emission in Bezug auf die Motorenleistung ausschlaggebend.

Zeile	CO g/kWh	HC g/kWh	NO <sub>x</sub> g/kWh	PM g/kWh	Trüb m <sup>-1</sup>
A (2000) <sup>b</sup>	2.1	0.66	5.0	0.10 (0.13) <sup>a</sup>	0.8
B 1 (2005) <sup>c</sup>	1.5	0.46	3.5	0.02	0.5
B 2 (2008) <sup>d</sup>	1.5	0.46	2.0	0.02	0.5
C (EEV)	1.5	0.25	2.0	0.02	0.15

**Tabelle A.2.:** Abgasgrenzwerte für ESC und ELR-Prüfung nach 1999/96/EG (und in 2005/55/EG erneut aufgeführt). Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>), Partikel (PM) und Rauchtrübung. Fahrzeuge, die Zeile C erfüllen gelten als „besonders umweltfreundlich“ (EEV, Enhanced Environmental Friendly Vehicles) [EP 2000].

<sup>a</sup>Für Motoren mit einem Hubraum von unter 0.75 dm<sup>3</sup> je Zylinder und einer Nennleistungsdrehzahl von über 3000 min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>„EURO III“

<sup>c</sup>„EURO IV“

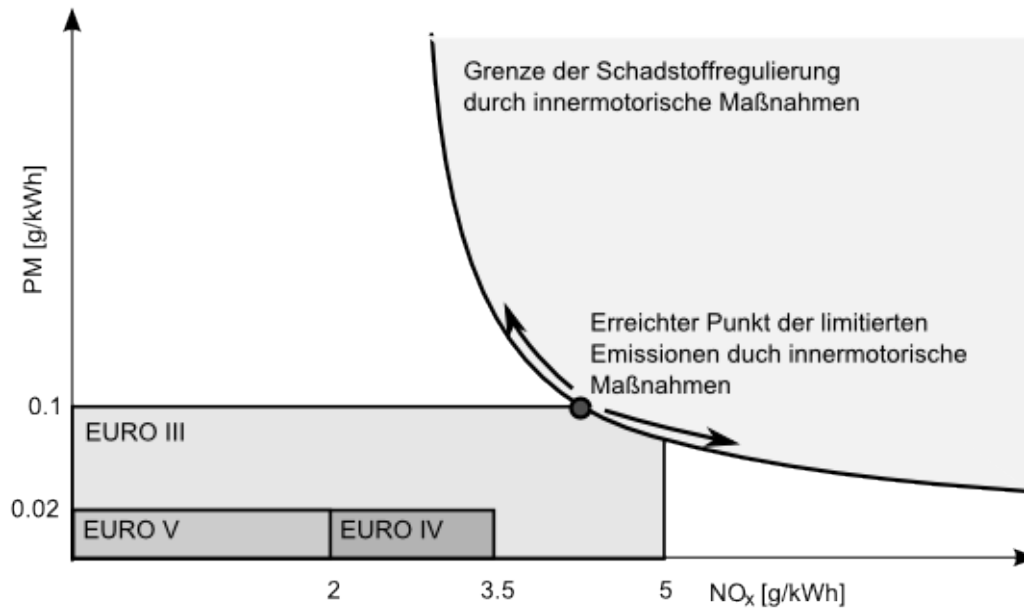
<sup>d</sup>„EURO V“

Ein Problem bei der Umsetzung für Dieselmotoren ist der Konflikt zwischen der Bildung von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) und Ruß im Abgas, abhängig vom Sauerstoffgehalt des Gemischs Kraftstoff–Luft. Die hyperbelähnliche Kennlinie diesbezüglich ist in **Abbildung A.14** skizziert.

Seit Oktober 2006 muss für Typengenehmigungen darüber hinaus das Emissionslimit, je nach Fahrzeugtyp, für bestimmte Einsatzzeiten gültig sein (z.B 5 Jahre oder 100000 km für LKW bis 3.5 t zulässigem Gesamtgewicht) [EP 2005].

Ogleich es für die Emission von Schwefelkomponenten keine Richtlinien gibt, ist der maximale Schwefelgehalt für Kraftstoffe in der Europäischen Union festgelegt. Seit 2005 sind durch das Europäische Parlament [EP 2003] Kraftstoffe für Diesel- und Ottomotor mit einem Massenanteil von höchstens 50 ppm<sup>1)</sup> Schwefel vorgeschrieben und

<sup>1)</sup>d.h. 50 mg/kg



**Abbildung A.14.:** Kennlinie von Deselemissionen bzgl. NO<sub>x</sub> und PM (Particulate Matter, siehe Abkürzungsverzeichnis) und deren Grenzwerte gemäß europäischer Prüfung mit stationärem Fahrzyklus. Es besteht ein Konflikt zwischen NO<sub>x</sub>- und Partikelemission. Die Richtlinien nach Euro III sind durch innermotorische Maßnahmen gerade noch erreichbar, allerdings liegen die Abgaswerte in einem gewissen Streubereich (angedeutet durch die Pfeile). Euro IV und V können durch innermotorische Maßnahmen nicht mehr erreicht werden (nach [EP 2000, ROTHE 2006, BAUNACH et al. 2006]). Daher muss in modernen Fahrzeugen Abgasnachbehandlung erfolgen. Man beachte, dass die Partikelemission bezüglich der Masse und nicht der Partikelanzahl reguliert ist. Nanopartikel, die in Folge von moderner Abgasnachbehandlung entstehen, tragen kaum zur Masse bei und führen daher nicht zur Überschreitung der Grenzwerte. Allerdings sind Partikel dieser Größe aus gesundheitlicher Sicht bedenklich, da sie tief in die Lunge eindringen können.

so genannter „schwefelfreier“ Kraftstoff mit weniger als 10 ppm Schwefelgehalt muss allgemein verfügbar sein. Ab 01.01.2009 wird dieser „schwefelfreie“ Kraftstoff dann verbindlich. Das Datum 1. Januar 2009 wurde Anfang dieses Jahres im Rahmen eines Vorschlags für eine Richtlinie bestätigt [EP 2007].

## A. Appendix

# Abkürzungsverzeichnis

AC	.....	Wechselstrom (Alternating Current)
amu	.....	atomare Masseneinheit (atomic mass unit)
atm	.....	Atmosphäre (alte Druckeinheit), 1 atm = 1013 hPa
CDPF	.....	Beschichteter Dieselpartikelfilter (Coated Diesel Particle Filter)
CERN	.....	Europäisches Kernforschungszentrum in der Nähe von Genf (abgeleitet aus dem frz. 'Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire')
CIMS	.....	chemische Ionisations-Massenspektrometrie (spez.: ACIMS für aktive und PACIMS für passive)
CPC	.....	Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter)
DC	.....	Gleichstrom (Direct Current)
DLR	.....	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EEV	.....	besonders umweltfreundliche Fahrzeuge (Enhanced Environmental Friendly Vehicles)
ELR	.....	Europäische Prüfung mit lastabhängigem Fahrzyklus (European load response test)
ESC	.....	Europäische Prüfung mit stationärem Fahrzyklus (European steady state cycle)
ETC	.....	Europäische Prüfung mit instationärem Fahrzyklus (European transient cycle)
eV	.....	Elektronenvolt
GSA	.....	Gasförmige Schwefelsäure (Gaseous Sulfuric Acid)
Gt	.....	Gigatonne, 1 Gt = 10 <sup>12</sup> kg
HVH	.....	Hochvolthalle
IMR	.....	Ionen-Molekül-Reaktion
IPCC	.....	Weltklimarat (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IR	.....	Infrarot
ITMS	.....	Ionenfallen-Massenspektrometer (Ion-Trap-Mass-Spectrometer)
KF 40	.....	Rohre und Verbindungsstücke (hier: Edelstahl) mit 40 mm Durchmesser
LAN	.....	lokale Netzwerkverbindung (Local Area Network)
LI	.....	Blitzstoß (Lightning Impulse)

## A. Appendix

MAN	.....	Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg
MBq	.....	Mega-Becquerel, 1 Bq = 1 Zerfall pro Sekunde
MPI-K	.....	Max-Planck-Institut für Kernphysik
OXICAT	.....	Oxidationskatalysator
PM	.....	Schwebstaub (Particulate Matter): feste und flüssige Teilchen in der Außenluft, die nicht sofort zu Boden sinken, sondern eine gewisse Zeit in der Atmosphäre verweilen
PM10	.....	Teilchen, die einen gröÙenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 $\mu\text{m}$ eine Abscheidewirksamkeit von 50% hat. (Amtliche Definition aus 1999/30/EG)
SI	.....	Schaltstoß (Switching Impulse)
SIQ	.....	Strömungskanal-Ionenquelle
slm	.....	Standard-Liter pro Minute
SMPS	.....	Messgerät zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen (Scanning Mobility Particle Sizer)
SR	.....	Strömungsrohr
Tg	.....	Teragramm, 1 Tg = $10^9$ kg
TMP	.....	Turbomolekularpumpe
TOMS	.....	Total Ozone Mapping Spectrometer
TU	.....	Technische Universität
ppm	.....	parts per million ( $10^{-6}$ )
ppb	.....	parts per billion ( $10^{-9}$ )
ppt	.....	parts per trillion ( $10^{-12}$ )
ppq	.....	parts per quadrillion ( $10^{-15}$ )



# Literaturverzeichnis

- [ACKERMAN et al. 2000] ACKERMAN, A. S., O. B. TOON, D. E. STEVENS, A. J. HEYMSFIELD, V. RAMANATHAN und E. J. WELTON (2000). *Reduction of Tropical Cloudiness by Soot*. Science, 288:1042–1047.
- [ACKERMAN et al. 2004] ACKERMAN, A.S., M. KIRKPATRICK, D. STEVENS und O. TOON (2004). *The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing*. Nature, 432:1014–1017.
- [ALBRECHT 1989] ALBRECHT, B. A. (1989). *Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness*. Science, 245:1227–1230.
- [ARNOLD et al. 1990] ARNOLD, F., T. BUEHRKE und S. QIU (1990). *Evidence for stratospheric ozone-depleting heterogeneous chemistry on volcanic aerosols from El Chichon*. Nature, 348(6296):49–50.
- [ARNOLD et al. 1998] ARNOLD, F., J. CURTIUS, S. SPRENG und T. DESHLER (1998). *Stratospheric aerosol sulfuric acid: First direct in situ measurements using a novel balloon-based mass spectrometer apparatus*. Journal of Atmospheric Chemistry, 30(1):3–10.
- [ARNOLD und FABIAN 1980] ARNOLD, F und R. FABIAN (1980). *First measurements of gas phase sulphuric acid in the stratosphere*. Nature, 283:55–57.
- [ARNOLD und HAUCK 1985] ARNOLD, F. und G. HAUCK (1985). *Lower stratosphere trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry*. Nature, 315:307–309.
- [ARNOLD et al. 2006] ARNOLD, F., L. PIRJOLA, H. AUFMHOFF, T. J. SCHUCK, T. LAHDE und K. HAMERI (2006). *First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation*. Atmospheric Environment, 40:7097–7105.
- [AUFMHOFF 2004] AUFMHOFF, H. (2004). *Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messungen mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- [BAUNACH et al. 2006] BAUNACH, T., K. SCHÄNZLIN und L. DIEHL (2006). *Sauberes Abgas durch Keramiksensoren*. Physik Journal, 5:33–38.
- [BRASSEUR und ROECKNER 2005] BRASSEUR, G. P. und E. ROECKNER (2005). *Impact of improved air quality on the future evolution of climate*. Geophysical Research Letters, 32:23704–+.

- [BRASSEUR et al. 1999] BRASSEUR, G.P., J. ORLANDO und G. TYNDALL, Hrsg. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York.
- [CALVERT et al. 1994] CALVERT, J. G., G. YARWOOD und A. M. DUNKER (1994). *An evaluation of the mechanism nitrous acid formation in the urban atmosphere*. *Research on chemical intermediates*, 20(3-5):463–502.
- [CHAMEIDES 1986] CHAMEIDES, W.L. (1986). *The Role of Lightning in the Chemistry of the Atmosphere*. In: *The Earth's Electrical Environment*, Kap. 6, S. 70–77. Commission on Physical Sciences, Mathematics, and Applications.
- [CHARLSON 1999] CHARLSON, ROBERT J. (1999). *Sulfur, Aerosols, Clouds and Rain*. In: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, S. 371–372. Oxford University Press, New York.
- [CHAUZY und SOULA 1999] CHAUZY, S. und S. SOULA (1999). *Contribution of the ground corona ions to the convective charging mechanism*. *Atmospheric Research*, 51:279–300.
- [CRUTZEN 2006] CRUTZEN, PAUL J. (2006). *Albedo Enhancement by Stratospheric Sulfur Injections: A Contribution to Resolve a Policy Dilemma?*. *Climatic Change*, 77(3):211–220.
- [DERDOURI et al. 1989] DERDOURI, A., J. CASANOVAS, R. HERGLI, R. GROB und J. MATHIEU (1989). *Study of the decomposition of wet SF<sub>6</sub>, subjected to 50-Hz ac corona discharges*. *Journal of Applied Physics*, 65:1852–1857.
- [Dieselnet 2007] DIESELNET (2007). *DieselNet: Diesel Exhaust Emission Standards*. <http://www.dieselnet.com/standards>.
- [DWYER 2007] DWYER, JR (2007). *Relativistic breakdown in planetary atmospheres*. *Physics of Plasmas*, 14:042901.
- [EP 2000] EP (2000). *RICHTLINIE 1999/96/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 13. Dezember 1999 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 88/77/EWG des Rates*, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften. Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2000/l\\_044/l\\_04420000216de00010155.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2000/l_044/l_04420000216de00010155.pdf).
- [EP 2003] EP (2003). *RICHTLINIE 2003/17/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 3. März 2003 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren*, Amtsblatt der Europäischen Union. Europäisches Parlament und Rat der Europäi-

- schen Union. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2003/l\\_076/l\\_07620030322de00100019.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2003/l_076/l_07620030322de00100019.pdf).
- [EP 2005] EP (2005). *RICHTLINIE 2005/55/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 28. September 2005 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Flüssiggas oder Erdgas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen*, Amtsblatt der Europäischen Union. Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2005/l\\_275/l\\_27520051020de00010163.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2005/l_275/l_27520051020de00010163.pdf).
- [EP 2007] EP (2007). *Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen bei der Verwendung von für den Straßenverkehr bestimmten Kraftstoffen, zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG*, Amtsblatt der Europäischen Union. Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2007/com2007\\_0018de01.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2007/com2007_0018de01.pdf).
- [EU-Rat 1999] EU-RAT (1999). *RICHTLINIE 1999/30/EG DES RATES vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft*, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften. Rat der Europäischen Union. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/1999/l\\_163/l\\_16319990629de00410060.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/1999/l_163/l_16319990629de00410060.pdf).
- [FAN et al. 2007] FAN, J., R. ZHANG, G. LI und W.-K. TAO (2007). *Effects of aerosols and relative humidity on cumulus clouds*. Journal of Geophysical Research, 112:D14204–+.
- [FIEDLER et al. 2005] FIEDLER, V., M. DAL MASO, M. BOY, H. AUFMHOFF, J. HOFFMANN, T. SCHUCK, W. BIRMILI, M. HANKE, J. UECKER, F. ARNOLD und M. KULMALA (2005). *The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe*. Atmospheric Chemistry & Physics, 5:1773–1785.
- [FLEGLER 1964] FLEGLER, E. (1964). *Einführung in die Hochspannungstechnik*. G.Braun GmbH, Karlsruhe.
- [GUREVICH et al. 1992] GUREVICH, A. V., G. M. MILIKH und R. ROUSSEL-DUPRE (1992). *Runaway electron mechanism of air breakdown and preconditioning during a thunderstorm*. Physics Letters A, 165:463–468.

- [HANKE 1999] HANKE, M. (1999). *Development of a Novel Method for Measuring Atmospheric Peroxy Radicals: Calibration, Aircraft-Borne Measurements and Speciated Measurements of HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub>*. Dissertation, University of Heidelberg.
- [HAYWOOD und BOUCHER 2000] HAYWOOD, J. und O. BOUCHER (2000). *Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review*. Reviews of Geophysics, 38:513–543.
- [HINTERHOLZER 2002] HINTERHOLZER, T. (2002). *Der Durchschlag in SF<sub>6</sub> unter Einfluss der Raumladungsstabilisierung*. Dissertation, Technische Universität München.
- [Honda 2006] HONDA (2006). *Honda Develops Next-Generation Clean Diesel Engine Capable of Meeting Stringent Tier II Bin 5 Emissions Requirements in the U.S.*. Pressemitteilung, <http://world.honda.com/news/2006/c060925DieselEngine/>.
- [IUPAC 2006] IUPAC (2006). *PAC, 1990, 62, 2167. Glossary of atmospheric chemistry terms*. <http://goldbook.iupac.org/>.
- [JAYARATNE et al. 1983] JAYARATNE, E. R., C. P. R. SAUNDERS und J. HALLETT (1983). *Laboratory studies of the charging of soft-hail during ice crystal interactions*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 109:609–630.
- [JURKAT 2007] JURKAT, T. (2007). *Atmospheric Gaseous Sulfuric Acid and Methanesulfonic Acid in the Marine Boundary Layer: Mass Spectrometric Measurements on a Research Ship Cruise*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- [KERR 2006] KERR, R. A. (2006). *ATMOSPHERIC SCIENCE: Pollute the Planet for Climate's Sake?*. Science, 314(5798):401a–403.
- [KNOP und ARNOLD 1985] KNOP, G. und F. ARNOLD (1985). *Nitric acid vapour measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionisation mass spectrometry*. Planet Space Science, 33:983–986.
- [KULMALA 2003] KULMALA, M. (2003). *How Particles Nucleate and Grow*. Science, 302:1000–1001.
- [LEDERLE 2007a] LEDERLE, C. (2007a). *Messungen von Spurengasen hervorgerufen durch elektrische Entladungen bei Blitz- und Schaltstoßspannung sowie Gleich- und Wechselspannung*. Versuchsprotokoll, TU München, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik.
- [LEDERLE 2007b] LEDERLE, C. (2007b). *Private Mitteilung*.
- [LIU et al. 2002] LIU, S., A. OBUCHI, J. UCHISAWA, T. NANBA und S. KUSHIYAMA (2002). *An exploratory study of diesel soot oxidation with NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on supported metal oxide catalysts*. Applied Catalysis B, 37:309–319.
- [LOVEJOY et al. 1996] LOVEJOY, E.R., D. HANSON und L. HUEY (1996). *Kinetics and Products of the Gas-Phase Reaction of SO<sub>3</sub> with Water*. Journal of Physical Chemistry, 100(51):19911–19916.

- [MOORE et al. 2001] MOORE, C. B., K. B. EACK, G. D. AULICH und W. RISON (2001). *Energetic radiation associated with lightning stepped-leaders*. Geophysical Research Letters, 28:2141–2144.
- [PENNER 2004] PENNER, J.E. (2004). *The cloud conundrum*. Nature, 432:962–963.
- [PENNER et al. 2001] PENNER, J.E., M. ANDREAE, H. ANNEGARN, L. BARRIE, J. FEICHTER, D. HEGG, A. JAYARAMAN, R. LEAITCH, D. MURPHY, J. NGANGA und G. PITARI (2001). *Aerosols, their direct and Indirect Effects*. In: HOUGHTON, J.T., Y. DING, D. GRIGGS, M. NOGUER, P. VAN DER LINDEN, X. DAI, K. MASKELL und C. JOHNSON, Hrsg.: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [PICONE et al. 1981] PICONE, J. M., J. P. BORIS, J. R. GREIG, M. RALEIGH und R. F. FERNSLER (1981). *Convective Cooling of Lightning Channels*. Journal of Atmospheric Sciences, 38:2056–2056.
- [PINCUS und BAKER 1994] PINCUS, R. und M. B. BAKER (1994). *Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer*. Nature, 372:250–252.
- [PRINZ 1965] PRINZ, H. (1965). *Feuer, Blitz und Funke*. Bruckmann, München.
- [RAKOV und UMAN 2003] RAKOV, V.A. und M. UMAN (2003). *LIGHTNING*. Cambridge University Press, New York, 3 Aufl.
- [RAMANATHAN et al. 2001] RAMANATHAN, V., P. CRUTZEN, J. KIEHL und D. ROSENFELD (2001). *Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle*. Science, 297:2119–2124.
- [RAMANATHAN et al. 2007] RAMANATHAN, V., M. V. RAMANA, G. ROBERTS, D. KIM, C. CORRIGAN, C. CHUNG und D. WINKER (2007). *Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption*. Nature, 448:575–578.
- [REIMANN 2000] REIMANN, J. (2000). *Entwicklung und Aufbau einer Kalibrationsquelle für OH-, HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>- Radikale*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- [REINER und ARNOLD 1993] REINER, T. und F. ARNOLD (1993). *Laboratory flow reactor measurements of the reaction SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + M yields H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + M: Implications for gaseous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and aerosol formation in the plumes of jet aircraft*. Geophysical Research Letters, 20:2659–2662.
- [REINER und ARNOLD 1994] REINER, T. und F. ARNOLD (1994). *Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + M → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + M: Measurement of the rate constant and product identification*. Journal of Chemical Physics, 101:7399–7407.

- [ROEDEL 1979] ROEDEL, W. (1979). *Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure; Implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation*. Journal of Aerosol Science, 10:375–386.
- [ROEDEL 1980] ROEDEL, W. (1980). *The sulfuric acid saturation vapor pressure: measurement and implications for aerosol condensation*. Journal of Aerosol Science, 11:267–268.
- [ROEDEL 2000] ROEDEL, W. (2000). *Physik unserer Umwelt – die Atmosphäre*. Springer Verlag, Berlin, 3 Aufl.
- [ROTHER 2006] ROTHE, D. (2006). *Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung*. Dissertation, Technische Universität München.
- [SANDER et al. 2006] SANDER, S. P., B. J. FINLAYSON-PITTS, R. R. FRIEDL, D. M. GOLDEN, R. E. HUIE, H. KELLER-RUDEK, C. E. KOLB, M. J. KURYLO, M. J. MOLINA, G. K. MOORTGAT, V. L. ORKIN, A. R. RAVISHANKARA und P. H. WINE (2006). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15*. JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.
- [SCHUCK 2006] SCHUCK, T.J. (2006). *Flugzeugmessungen troposphärischen Schwefeldioxid und Schwefelsäuremessungen im Abgas von Dieselmotoren*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- [SEINFELD und PANDIS 1998] SEINFELD, J.H. und S. PANDIS (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, New York.
- [SETIABUDI et al. 2002] SETIABUDI, A., B. VAN SETTEN, M. MAKKEE und J. MOULIJN (2002). *The influence of NO<sub>x</sub> on soot oxidation rate: molten salt versus platinum*. Applied Catalysis B: Environmental, 35(3):159–166.
- [SOLOMON et al. 2001] SOLOMON, R., V. SCHROEDER und M. B. BAKER (2001). *Lightning initiation - conventional and runaway - breakdown hypotheses*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 127:2683–2704.
- [SOLOMON et al. 2007] SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K. AVERYT, M. TIGNOR und H. MILLER, Hrsg. (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [SOROKIN et al. 2006] SOROKIN, A., F. ARNOLD und D. WIEDNER (2006). *Formation and growth of sulfuric acid-water cluster ions: Experiments, modelling, and implications for ion-induced aerosol formation*. Atmospheric Environment, 40:2030–2045.
- [SPEIDEL 2005] SPEIDEL, M. (2005). *Atmospheric Aerosol Particle Formation: Aircraft-Based Mass Spectrometric Measurements of Gaseous and Ionic Aerosol Precursors*. Dissertation, Universität Heidelberg.

- [STERN 2005] STERN, D. I. (2005). *Global sulfur emissions from 1850 to 2000*. *Chemosphere*, 58(2):163–175.
- [STOCKWELL und CALVERT 1983] STOCKWELL, W. R. und J. G. CALVERT (1983). *The Mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> Reaction*. *Atmospheric Environment*, 17:2231–2235.
- [STOLZENBURG et al. 2007] STOLZENBURG, M., T. C. MARSHALL, W. D. RUST, E. BRUNING, D. R. MACGORMAN und T. HAMLIN (2007). *Electric field values observed near lightning flash initiations*. *Geophysical Research Letters*, 34:4804–+.
- [TANNER und EISELE 1995] TANNER, D. J. und F. L. EISELE (1995). *Present OH measurement limits and associated uncertainties*. *Journal of Geophysics Research*, 100:2883–2892.
- [TOMS 2007] TOMS (2007). *TOMS Volcanic Emission Group website*. <http://toms.umbc.edu/>.
- [TWOMEY 1974] TWOMEY, S. (1974). *Pollution and the Planetary Albedo*. *Atmospheric Environment*, 8:1251–1256.
- [UBA 2005] UBA (2005). *Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM)*. Umweltbundesamt, Berlin. [www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/feinstaub.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/feinstaub.pdf).
- [UECKER 2002] UECKER, J. (2002). *Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> sowie des Ultrapurengases H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Weiterentwicklung, Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen massenspektrometrischen Analysemethode*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- [VAN BRUNT und HERRON 1994] VAN BRUNT, R. J. und J. T. HERRON (1994). *Plasma chemical model for decomposition of SF<sub>6</sub> in a negative glow corona discharge*. *Physica Scripta Volume T*, 53:9–+.
- [VIGGIANO et al. 1997] VIGGIANO, A.A., J. SEELEY, P. MUNDIS, J. WILLIAMSON und R. MORRIS (1997). *Rate Constants for the Reactions of XO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (X = C, HC, and N) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Implications for Atmospheric Detection of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(44):8275–8278.
- [WILHELM et al. 2004] WILHELM, S., D. WIEDNER, L. PIRJOLA und F. ARNOLD (2004). *Ion-induced aerosol formation: new insights from laboratory measurements of mixed cluster ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>w</sub> and H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>w</sub>*. *Atmospheric Environment*, 38:1735–1744.
- [WOLLNY 1998] WOLLNY, G. (1998). *Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektroskopie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- [WUTZ et al. 1992] WUTZ, M., H. ADAM, W. WALCHER und K. JOUSTEN (1992). *Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 5 Aufl.

*Literaturverzeichnis*

[YILMAZ et al. 2006] YILMAZ, A., L. HINDIYARTI, A. JENSEN, P. GLARBORG und P. MARSHALL (2006). *Thermal Dissociation of SO<sub>3</sub> at 1000-1400 K*. Journal of Physical Chemistry A, 110(21):6654–6659.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Ich danke HERRN PROF. DR. FRANK ARNOLD für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung einer sehr spannenden und abwechslungsreichen Diplomarbeit sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen.
- Ich bedanke mich bei HERRN PROF. DR. EBERHARD GRÜN für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- Ich danke den beteiligten Wissenschaftlern des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik der TU München und den beteiligten Mitarbeitern der Firma MAN Nutzfahrzeuge in Nürnberg für die gute Zusammenarbeit auf den Messkampagnen.
- Ich danke meinem Zimmerkollegen HEINFRIED AUFMHOFF, von dessen Erfahrung ich viel profitieren konnte, insbesondere beim Einarbeiten in der Gruppe und bei der Datenauswertung.
- Ich danke allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurenstoffe“ am MPI-K in Heidelberg und des DLR in Oberpfaffenhofen, die mich während der Diplomarbeit und auf Messkampagnen begleitet haben: ULRIKE REICHL, die maßgeblich zum Erfolg der Messungen in München und Nürnberg beigetragen hat sowie RAINER NAU, VERENA FIEDLER, TINA JURKAT, ANKE ROIGER und MICHAEL LICHTENSTERN. In diesem Rahmen danke ich auch meinen Ex-Kolleginnen TANJA SCHUCK und SABRINA LUDMANN.
- Ich bedanke mich bei den Elektronikern unserer Arbeitsgruppe BERNHARD PREISLER und RALPH ZILLY und bei RAINER HELDNER für die technische Unterstützung auf und im Umfeld von Messkampagnen.
- Ich danke DANIEL HAUG und FELIX MÜLLER, mit denen ich von Beginn an einen wesentlichen Teil meines Studiums zusammen bestritten habe und auf deren Hilfe ich immer zählen konnte. Neben der gemeinsamen Arbeit in Lerngruppen und Praktika waren mir hier auch die zahlreichen gemeinsamen Freizeitaktivitäten zum Ausgleich wichtig.
- Ich danke zu guter Letzt meinen Brüdern und meinen Eltern für jegliche Unterstützung während meines Studiums.



## Erklärung:

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, 3. September 2007