

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

Diplomarbeit  
im Studiengang Physik  
vorgelegt von  
**Bernd Umann**  
aus Krefeld  
April 2001



**Erste atmosphärische Untersuchungen der  
Wechselwirkung von Mineralstaub mit den  
Spurengasen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$ : Einsatz einer  
hochempfindlichen CIMS-Sonde.**

Die Arbeit wurde ausgeführt am  
Max-Planck-Institut für Kernphysik  
Abt. Atmosphärenphysik  
unter der Betreuung von Herrn  
Prof. Dr. Frank Arnold



## **Erste atmosphärische Untersuchungen der Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>: Einsatz einer hochempfindlichen CIMS-Sonde**

Mineralstaub bildet etwa 50 % der atmosphärischen Aerosolmasse und kann in Gegenwart von Schadstoffen nachhaltigen Einfluß auf das Klima der Erde nehmen. Diese Arbeit befaßt sich mit der Wechselwirkung zwischen Mineralstaub und den troposphärischen Spurengasen Schwefeldioxid, SO<sub>2</sub>, und Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>. Zu diesem Zweck wurde die CIMS-Technik (Chemische Ionisations-Massenspektrometrie) weiterentwickelt: Für zuverlässige Messungen wurden erstmals in-situ-Kalibrierungen und -Untergrundmessungen reproduzierbar durchgeführt, wobei ein neuentwickeltes Einlaß- und Filtersystem erfolgreich eingesetzt wurde.

Die Feldmessungen auf dem Monte Cimone in Norditalien zeigten, daß die HNO<sub>3</sub>-Konzentration in mineralstaubhaltiger Luft kontinuierlich abnahm, wenngleich HNO<sub>3</sub> nicht vollständig aus der Atmosphäre entfernt wurde: Das atmosphärische HNO<sub>3</sub>-Mischungsverhältnis sank von etwa 2 auf 0.15 ppbv. Typische Werte an staubfreien Tagen betragen 1 ppbv oder mehr. Demgegenüber war die SO<sub>2</sub>-Konzentration nicht mit der Mineralstaubkonzentration korreliert. Da die SO<sub>2</sub>-Aufnahme an Mineralstaub stark von dessen pH-Wert abhängt, liegt die Vermutung nahe, daß der Staub einen eher sauren Charakter hatte, was keine SO<sub>2</sub>-Aufnahme zuließ.

---

## **First atmospheric investigations of the interaction of mineral dust with the trace gases HNO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>: Deployment of a highly sensitive CIMS apparatus**

Mineral dust is the single most abundant atmospheric aerosol by mass. In the presence of pollutants it could have a lasting effect on the earth's climate. This work deals with the interaction of mineral dust and the tropospheric trace gases sulfur dioxide, SO<sub>2</sub>, and nitric acid, HNO<sub>3</sub>. For this purpose, the CIMS technique (Chemical Ionization Mass Spectrometry) has been refined: A new inlet and filter system has been developed and employed successfully to perform calibrations and background measurements of the CIMS apparatus during the field campaign.

Field measurements on the Monte Cimone in northern Italy showed a continuous decrease of HNO<sub>3</sub> in dust loaded air masses, however HNO<sub>3</sub> depletion was not complete. The atmospheric HNO<sub>3</sub> mixing ratio decreased from 2 to 0.15 ppbv whereas the average concentration of HNO<sub>3</sub> measured on Monte Cimone was about 1 ppbv or more. In contrast, there was no correlation between SO<sub>2</sub> and mineral dust. The SO<sub>2</sub> uptake depends strongly on the pH value of the mineral dust. Presumably the dust was sufficiently acidic to prevent SO<sub>2</sub> uptake.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chemie der Troposphäre: HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und Mineralstaub</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Die CIMS-Methode</b>	<b>11</b>
3.1	Ionen-Molekül-Reaktionen . . . . .	12
3.2	Reaktionskinetik . . . . .	12
3.3	CIMS-Technik . . . . .	15
3.3.1	Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) . . . . .	15
3.3.2	Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ) . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Meßaufbau und diagnostische Messungen</b>	<b>21</b>
4.1	Einlaßsystem . . . . .	23
4.2	Strömungsrohr . . . . .	24
4.3	Probleme und Fehlerquellen . . . . .	25
4.4	Kalibrierungen . . . . .	27
4.4.1	SO <sub>2</sub> -Kalibrierung . . . . .	27
4.4.2	HNO <sub>3</sub> -Kalibrierung . . . . .	30
4.5	HNO <sub>3</sub> -Permeationsquelle . . . . .	35
4.6	Untergrundmessungen . . . . .	36
4.6.1	SO <sub>2</sub> -Untergrund . . . . .	38
4.6.2	HNO <sub>3</sub> -Untergrund . . . . .	38
4.7	HNO <sub>3</sub> -Wandverluste . . . . .	42
4.8	Reduzierung des Ions HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> CO <sub>2</sub> . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>49</b>
5.1	03. und 04.07.2000: „Mineralstaubwolke“ . . . . .	50
5.2	09.06.2000: „SO <sub>2</sub> -Event“ . . . . .	55
5.3	18.06.2000: „Feuchte-Event“ . . . . .	57
5.4	Vergleich der vorgestellten Meßtage . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>

<b>A</b>	<b>Massendiskriminierung</b>	<b>65</b>
<b>B</b>	<b>Eichung der Massenflußregler und des Anemometers</b>	<b>67</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>70</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Das atmosphärische Aerosol besteht hinsichtlich seiner Masse hauptsächlich aus Mineralstaub. Jährlich werden zwischen 200 und 5000 Tg Mineralstaub vom Erdboden aufgewirbelt und in die Atmosphäre eingebracht<sup>a</sup> [Gou83, Den96], was - wieder massenmäßig gesehen - ca. 50 % der gesamten troposphärischen Aerosolproduktion ausmacht [Hou94]. Die wichtigsten Quellen für Mineralstaub sind Wüsten und Trockengebiete. Global gesehen sind die Mineralstaubquellen meist weit von Industriegebieten entfernt lokalisiert. Dennoch kann der Staub über große Strecken durch die Atmosphäre transportiert werden und Regionen hoher, von Menschen verursachter, Luftverschmutzung erreichen. So werden Schätzungen zufolge 51 Tg/yr Mineralstaub aus der Sahel-Zone/Sahara nach Europa und ans Mittelmeer transportiert [Gue98]. Dort kann der Staub mit atmosphärischen Schadstoffen wie z.B. Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) reagieren:  $\text{SO}_2$  wird auf der Oberfläche der Staubpartikel oxidiert, wodurch sich  $\text{SO}_4^{2-}$  bildet, was in Auswaschprozessen zu „saurem Regen“ führt [Sie92]. Andererseits kann der Staub durch die Spurengase auch „aktiviert“ werden, d.h. durch Reaktionen mit den Schadstoffen seine chemischen Eigenschaften verändern, so daß er z.B. in verstärktem Maße als Wolkenkondensationskeim (CCN, cloud condensation nucleus) dient. Wolken beeinflussen entscheidend den Strahlungshaushalt der Erde. Der Strahlungshaushalt kann aber auch auf andere Weise durch Mineralstaub beeinflusst werden. Z.B. kann eine Veränderung des  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ <sup>b</sup>-Verhältnisses (z.B. durch die heterogene Reaktion von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) mit Mineralstaub [Goo00]) direkt Einfluß auf den troposphärischen Ozonkreislauf nehmen. Ozon ist in der Troposphäre ein sehr effektives Treibhausgas: Es absorbiert von der Erde kommende Infrarotstrahlung und bewirkt eine Gegenstrahlung, die die Atmosphäre und die Erdoberfläche erwärmt.

Die Erforschung der Mineralstaub-Spurengas-Wechselwirkung wurde bislang eher stiefmütterlich behandelt und erst in den letzten Jahren intensiviert, so daß viele Fra-

---

<sup>a</sup>Zum Vergleich: Die Produktion sekundärer Aerosole beträgt etwa 400 Tg/yr [Pre91, Teg96].

<sup>b</sup> $\text{NO}_x = \text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ;  $\text{NO}_y =$  „odd nitrogen“ = Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_4$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ .

gen bzgl. der Größenverteilung des Staubs, der chemischen Zusammensetzung, der Oberflächeneigenschaften und der Transport- und Entfernungsprozesse noch weitgehend ungeklärt sind [Den96].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß des Mineralstaubs auf die Spurengase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  zu untersuchen und mit mineralstaubfreier Luft zu vergleichen. Typische Werte von Schwefeldioxid und Salpetersäure in der Troposphäre liegen im Bereich von einigen 10 pptv<sup>c</sup> in sehr sauberen Luftmassen bis mehrere 100 ppbv in sehr verschmutzten Luftmassen. Die Messung von Spurengasen in der Atmosphäre erfordert somit Meßgeräte höchster Empfindlichkeit. In unserer Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurengase“ am MPI-K in Heidelberg wurden in der Vergangenheit hochempfindliche CIMS-Sonden entwickelt, die die Messung solcher Spurengaskonzentrationen erlauben (CIMS = **C**hemische **I**onisations-**M**assen**S**pektrometrie). Die Spurengase werden massenspektrometrisch nachgewiesen, nachdem sie in einem Reaktionskanal chemisch mit selektiv erzeugten Ionen reagiert haben. Auf die CIMS-Technik und Ionen-Molekül-Reaktionen wird in Kapitel 3 eingegangen.

Die vorliegende Arbeit ist eingebettet in das von der EU geförderte Forschungsprojekt MINATROC ((**M**INeral dust **A**nd **T**ROposhperic **C**hemistry). Dieses befaßt sich in allgemeinerem Umfang mit der Frage, wie Mineralstaub mit Schadstoffen der Troposphäre reagiert, und welche Auswirkungen solche heterogenen Reaktionen<sup>d</sup> auf die Spurenstoffchemie und damit verbunden auf den Strahlungshaushalt der Erde haben. Das Projekt MINATROC soll in zwei Etappen stattfinden: Die Kernmeßzeit der ersten Etappe fand im Juni 2000 auf dem Monte Cimone, dem mit 2165 m ü.d.M. höchsten Berg der nördlichen Apenninen, Italien, statt. Die zweite Meßphase soll voraussichtlich im Sommer 2002 auf Teneriffa stattfinden. Diese Feldmessungen begleitende Laboruntersuchungen und Modellierungen sollen Licht in obige Fragestellungen bringen. Das Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg beteiligt sich an den Feldmessungen.

Im Rahmen dieser Arbeit und der ersten Etappe des Projektes wurden die Spurengase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  in mineralstaubhaltiger und mineralstaubfreier Luft gemessen. Aus den Verläufen der  $\text{HNO}_3$ -VMRs<sup>e</sup> kann der Schluß gezogen werden, daß mineralstaubreiche Luft gasförmiges  $\text{HNO}_3$  in hohem Maße aus der Atmosphäre entfernt. Andererseits bleibt das  $\text{SO}_2$ -VMR im wesentlichen unbeeinflußt vom Staub. Modellen zufolge ist eine signifikante Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit Mineralstaub erst ab höheren pH-Werten des Staubes zu erwarten [Den96].

Mit MINATROC fand erstmals in unserer Gruppe eine Langzeit-Bodenmessung statt. Daraus ergaben sich neue Probleme, aber auch neue Möglichkeiten. So ließen die auf 24 Stunden/Tag angesetzten Meßzeiten genug zeitlichen Spielraum für in-situ-

---

<sup>c</sup>ppt/bv = parts per trillion/billion by volume = 1 pmol/mol bzw. 1 nmol/mol.

<sup>d</sup>Heterogene Reaktionen sind Reaktionen, die zwischen zwei verschiedenen Phasen stattfinden.

<sup>e</sup>VMR = volume mixing ratio = Volumenmischungsverhältnis

Kalibrierungen und -Untergrundmessungen. Solche diagnostischen Messungen waren besonders wichtig, weil durch die Wechselwirkung des Mineralstaubs mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  zu erwarten war, daß diese Spurengase in hohem Maße aus der Atmosphäre entfernt würden und die VMRs somit in den Bereich des instrumentellen Untergrunds oder sogar darunter kämen. Zu diesem Zweck wurde ein Filtersystem entwickelt, mit dem zuverlässig und reproduzierbar  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Untergrund- und Kalibration-VMRs bestimmt werden können. Die Themen „Kalibrierung“ und „Untergrund“ werden in Kapitel 4 besprochen.

Bei der Bodenmessung ist es für unverfälschte Meßwerte wichtig, daß die Luft möglichst ungestört, d.h. ohne Kontakt zu freien Flächen jeder Art, gemessen wird. Das gilt insbesondere für  $\text{HNO}_3$ , welches als sehr „klebriges“ Spurengas an den meisten Oberflächen verloren geht (z.B. an den Wänden der Meßstation, der Erdoberfläche usw). Das bedingt einen Einlaß fernab solcher Flächen und somit eine lange Sammelleitung, deren Innenseite aber für die angesaugte Luft wiederum eine große Angriffsfläche bietet. Auf diesen Konflikt und realistische Lösungsmöglichkeiten wird in Kapitel 4 bzw. 6 eingegangen.

Schließlich wird in Kapitel 4 noch ein Problem diskutiert, das in der CIMS-Apparatur produziert wird: Dort wird u.a. das Ion  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  erzeugt, das ebenso wie die eigentlichen  $\text{CO}_3^-$ -Ionen ein Edukt für die zu messenden Produktionen darstellt. Die Anwesenheit dieses Ions reduziert somit künstlich die gemessene Konzentration. Durch Optimierung der SIQ konnten die Zählraten des  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ -Ions auf unter 10 % der Eduktionen  $\text{CO}_3^-$  gesenkt werden.

In Kapitel 5 werden die bislang ausgewerteten Meßtage vorgestellt. Außer den beiden Tagen, an denen das Mineralstaubereignis stattfand, wird auf zwei weitere „besondere“ Tage eingegangen: An dem ersten wurde wahrscheinlich in der freien Troposphäre oberhalb der planetaren Grenzschicht gemessen. An dem zweiten erreichten  $\text{SO}_2$ -reichere Luftmassen die Meßstation Monte Cimone.



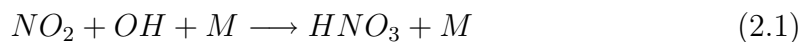
# Kapitel 2

## Chemie der Troposphäre: $\text{HNO}_3$ , $\text{SO}_2$ und Mineralstaub

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Quellen und Senken von Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , und Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ , vorgestellt und ihre Rolle als Schadstoffe in der Atmosphäre beschrieben. Schließlich wird auf den möglichen Einfluß dieser Spurengase auf das Klima im Allgemeinen und speziell auf deren Wechselwirkungen mit Mineralstaub eingegangen.

- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$

Die Hauptquelle von  $\text{HNO}_3$  in der Troposphäre liegt in der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH-Radikalen, wohingegen die Hauptsenke aufgrund der hohen Löslichkeit von Salpetersäure in der nassen Deposition durch Auswaschen oder Ausregnen liegt. Weiter kann  $\text{HNO}_3$  durch Photolyse in der Stratosphäre bei  $\lambda < 222$  nm wieder zu  $\text{NO}_2$  und OH zurückreagieren [Sei98].



Bei dem Stoßpartner M handelt es sich zumeist um  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$ , die Hauptbestandteile der Luft. Die zur Bildung von  $\text{HNO}_3$  nötigen Hydroxyl-Radikale OH werden aus der Reaktion von angeregtem Sauerstoff  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet, wobei der angeregte Sauerstoff aus der Photolyse von Ozon entsteht:

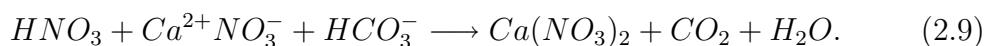
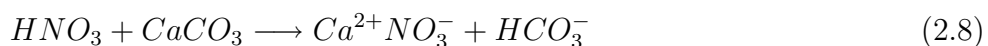


Natürliche Quellen von NO<sub>2</sub> sind Photooxidation von Ammoniak sowie elektrische Entladungen (Blitze) in der Troposphäre, natürliche Böden und Transport aus der Stratosphäre. Allerdings sind die NO<sub>2</sub>-Quellen heute zu großen Teilen anthropogener Natur und liegen überwiegend in der Verbrennung von Biomasse und von fossilen Brennstoffen. Mit zunehmender Bevölkerungszahl und steigender Industrialisierung ist der NO<sub>x</sub>-Ausstoß und damit auch die HNO<sub>3</sub>-Konzentration in der Atmosphäre seit Beginn des 20. Jahrhunderts deutlich angestiegen. Saurer Regen ist nur eine Konsequenz dieses Anstiegs. HNO<sub>3</sub> kann auch das Klima nachhaltig beeinflussen, da es indirekten Einfluß auf die troposphärische Ozonkonzentration hat:



O<sub>3</sub> wird aus der Photolyse von NO<sub>2</sub> gebildet und abgebaut u. a. über die Reaktion mit NO. Der Ozongehalt hängt also ganz entscheidend von der NO<sub>x</sub>-Konzentration ab. Bei diesem *ungestörten* System handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht, in dem ständig NO, NO<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> gebildet und wieder abgebaut werden. Gestört werden kann es u.a. durch HNO<sub>3</sub>, das die größte Senke für NO<sub>x</sub> darstellt. Auch Kohlenwasserstoffe können das dynamische Gleichgewicht empfindlich beeinflussen, sollen hier aber nicht näher betrachtet werden. Details können z.B. bei [Log81, Cru99, Lel00] nachgelesen werden.

Modellrechnungen neigen dazu, das Verhältnis von HNO<sub>3</sub> zu NO<sub>x</sub> zu überschätzen [Liu92, Jac96, Kei99], wodurch möglicherweise die troposphärische Ozon-Konzentration falsch berechnet wird. Um diese Diskrepanz zu erklären, wurde die Hypothese vorgeschlagen, daß HNO<sub>3</sub> heterogen mit Aerosoloberflächen oder zusammen mit NO<sub>x</sub> an diesen reagiert [Hau96, Lar97, Aum99]. Goodman et al. schlagen eine heterogene Reaktion von HNO<sub>3</sub> mit calciumcarbonathaltigem Mineralstaub vor, durch die ebenfalls HNO<sub>3</sub> aus der Atmosphäre entfernt wird [Den96, Goo00]: In einer zweistufigen Reaktion wird Calciumcarbonat, CaCO<sub>3</sub>, in Calciumnitrat, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, umgewandelt.



Goodman zufolge kann diese Umwandlung auch in trockener Umgebungsluft stattfinden, ist dann aber auf die Oberfläche der CaCO<sub>3</sub>-Partikel beschränkt. Sobald Wasserdampf vorhanden ist (in den von Goodman durchgeführten Studien reichten relative

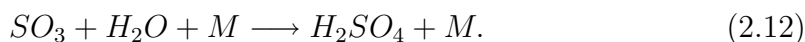
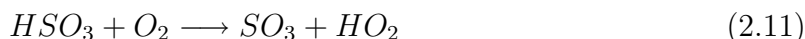
Feuchten von 20 % bereits aus), bildet sich ein dünner Wasserfilm um die  $\text{CaCO}_3$ -Partikel. Das sehr viel wasserlöslichere<sup>a</sup> Nitrat geht dann in Lösung und hinterläßt freie Flächen von  $\text{CaCO}_3$ . Diese können wiederum mit  $\text{HNO}_3$  reagieren und so fort. Auf diese Weise kann  $\text{HNO}_3$  mit dem gesamten Volumen des  $\text{CaCO}_3$  reagieren. Zhang et al. stellten ein Modell auf, nach dem  $\text{HNO}_3$  ab einer Staub-Konzentration von  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  komplett aus der Gasphase entfernt wird [Zha94].

Resümierend läßt sich feststellen, daß, ausgelöst durch den Mineralstaub, mit  $\text{HNO}_3$  auch  $\text{NO}_x$  aus der Atmosphäre entfernt wird. Folglich wird der Ozonkreislauf und damit der Strahlungshaushalt der Erde beeinflusst. Weiter werden durch die Reaktion mit Staub dessen hygroskopische Eigenschaften verändert: Durch die Umwandlung von  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  kann deutlich mehr Wasser aufgenommen werden. Dadurch werden die Staubpartikel zu potentiellen Wolkenkondensationskeimen [Goo00]. Schließlich kann aufgenommene Salpetersäure über große Strecken transportiert werden und durch nasse Deposition (Stichwort: saurer Regen) wieder in den Erdboden deponiert werden.

### • Schwefeldioxid, $\text{SO}_2$

Schwefeldioxid wird einerseits direkt in die Atmosphäre eingebracht, andererseits entsteht es dort durch die Reaktion emittierter Schwefelverbindungen mit OH oder photolytisch.  $\text{SO}_2$  ist damit sowohl ein primärer, als auch ein sekundärer Schadstoff. Die Hauptquellen sind Verbrennung fossiler Brennstoffe, Oxidation von Schwefelverbindungen aus Ozeanen (Dimethylsulfid, DMS, aus Phytoplankton, [Too87]) und Sümpfen, Vulkane und Waldbrände. Atmosphärisches  $\text{SO}_2$  ist somit sowohl natürlicher, als auch anthropogener Natur. Man geht davon aus, daß vom emittierten  $\text{SO}_2$  40 % wieder gasförmig auf die Erde zurückkommt und 60 % nach Oxidation in Wolkenwasser als Sulfat auf der Erdoberfläche abgelagert wird [Bli97]. Die troposphärische Lebensdauer von  $\text{SO}_2$  liegt bei etwa 1 bis 4 Tagen [Roe00].

$\text{SO}_2$  kann über einen nach Stockwell und Calvert benannten Mechanismus in gasförmige Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , umgewandelt werden [Rei94]:




---

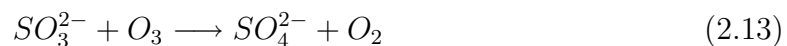
<sup>a</sup>vgl.:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ist ca.  $10^5$  mal löslicher in Wasser als  $\text{CaCO}_3$ .

Entscheidend bei diesem Prozeß ist, daß netto im wesentlichen nur SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgewandelt wird: HO<sub>x</sub> (= OH und HO<sub>2</sub>) wird nicht verbraucht, es wird lediglich OH in HO<sub>2</sub> umgewandelt. HO<sub>2</sub> aber steht über die Reaktion mit O<sub>3</sub> und NO mit OH im Gleichgewicht und dient hier also nur als Katalysator.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann durch homogene heteromolekulare Nukleation mit Wasser die Bildung und das Wachstum von Aerosolen begünstigen. Grund dafür ist der extrem kleine Dampfdruck der Schwefelsäure. Bei 293 K beträgt er etwa 10<sup>-5</sup> mbar und bei 150 K nur noch etwa 10<sup>-20</sup> mbar <sup>b</sup> [Sei98]. Der Sättigungsdampfdruck von reinem Wasser kann durch Zugabe von Schwefelsäure um bis zu zwei Größenordnungen abgesenkt werden [Roe00]. Die Abnahme des Sättigungsdampfdrucks begünstigt aber den Kondensationsprozeß gegenüber dem Verdampfungsprozeß, so daß eine Tröpfchenbildung durch die Aufnahme von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschleunigt bzw. überhaupt erst in Gang gesetzt werden kann.

Aerosolteilchen können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atmosphäre direkt und indirekt auf vielfältige Weise beeinflussen. Durch Rückstreuung solarer Strahlung und Absorption terrestrischer Infrarotstrahlung können sie den Strahlungshaushalt der Erde direkt verändern. Indirekt können durch heterogene Reaktionen (Schad-) Stoffe aus der Gasphase entfernt werden und durch Sedimentation eine Umverteilung in niedrigere atmosphärische Schichten bewirkt werden. Schließlich kann die sehr wasserlösliche Schwefelsäure durch nasse Deposition sauren Regen verursachen.

Studien, die die Aufnahme von SO<sub>2</sub> an Mineralstaub untersuchen, gibt es schon seit einigen Jahren. So stellten Mamane et al. schon 1980 fest, daß 80 % der Partikel mit Durchmessern zwischen 0.2 und 2 µm, gemessen im östlichen Mittelmeer, bis zu 10 Massenprozent Sulfat enthielten, und daß der gemessene Staub sich während des Transports über das Mittelmeer chemisch veränderte [Mam80]. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch Messungen von [Win89, Nis91, Oka90], die den Mineralstaubtransport von China nach Hawaii beobachteten. Dentener et al. haben in einem globalen 3D-Modell gezeigt, daß SO<sub>2</sub> an der Oberfläche von Mineralstaub zu Sulfat aufoxidiert werden kann. Der Oxidationsprozess kann z.B. über folgende Reaktion mit Ozon stattfinden [Maa83]:



Diese Reaktion ist allerdings stark vom pH-Wert des Mineralstaubs abhängig: In Anwesenheit von Wasser wird durch obige Reaktion auch Schwefelsäure gebildet, die von den alkalischen Komponenten des Staubs neutralisiert wird. Die flüssige Phase um den festen Kern der Staubpartikel wird somit zunehmend sauer und die Reaktion wird immer langsamer. Je basischer also der Staub ist, desto schneller kann obige Reaktion stattfinden. Dentener beschreibt, daß ab einem pH-Wert > 8 die Oxidation von S(IV)

<sup>b</sup>vergleiche: Bei 293 K liegt der Dampfdruck von Wasser bei etwa 20 mbar [Roe00].



genügend schnell wird, um die heterogene Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit Mineralstaub nur noch von der Diffusionsrate des  $\text{SO}_2$  in das Aerosolpartikel abhängig zu machen.

Die Auswirkungen der  $\text{SO}_2$ -Aufnahme an Mineralstaub sind ähnlich wie beim  $\text{HNO}_3$ : Der nach der  $\text{SO}_2$ -Aufnahme saure Charakter des prozessierten Mineralstaubs kann über große Strecken in andere Regionen transportiert werden und dort zum sauren Regen beitragen. Außerdem können die aktivierten Staubpartikel auch wieder als Wolkenkondensationskeime dienen und somit die Bewölkung und den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen. Schließlich werden die chemischen Eigenschaften des Staubs durch die  $\text{SO}_2$ -Aufnahme verändert, und somit auch die Reaktivität gegenüber Schadstoffen in der Atmosphäre.

10KAPITEL 2. CHEMIE DER TROPOSPHÄRE:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  UND MINERALSTAUB

# Kapitel 3

## Die CIMS-Methode

Die CIMS-Methode (CIMS = **C**hemische **I**onisations-**M**assen**S**pektrometrie) wurde 1966 von Munson et al. eingeführt [Mun66] und von Arnold et al. erstmals für die Messung atmosphärischer Spurengase angewandt [Arn78b, Arn80a, Arn80b, Kno85]. Das Prinzip ist das Folgende (siehe auch Abb. 3.1): Neutrale, atmosphärische Spurenstoffe reagieren in einem Reaktionskanal mit selektiv erzeugten Ionen. Ausgenutzt wird dabei der hohe Wirkungsquerschnitt für Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen mit permanentem bzw. induzierbarem Dipolmoment: Für viele solcher Reaktionen liegt der Reaktionsratenkoeffizient  $k$  im Bereich der Stoßrate, d.h. bei jedem Stoß findet eine Reaktion statt.

Mittels der CIMS-Methode wurden im Rahmen dieser Arbeit die Spurengaskonzentrationen von Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , und Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ , bestimmt. In unserer Arbeitsgruppe wird sie aber auch zur Messung von z.B. Aceton, Acetonitril, Methanol, Blausäure, Schwefelsäure und  $\text{HO}_x$ -Radikalen langjährig erfolgreich herangezogen.

Für die Messung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  wird Labor- oder Atmosphärenluft durch eine kritische Düse angesaugt und gelangt durch eine Sammelleitung in das Strömungs-

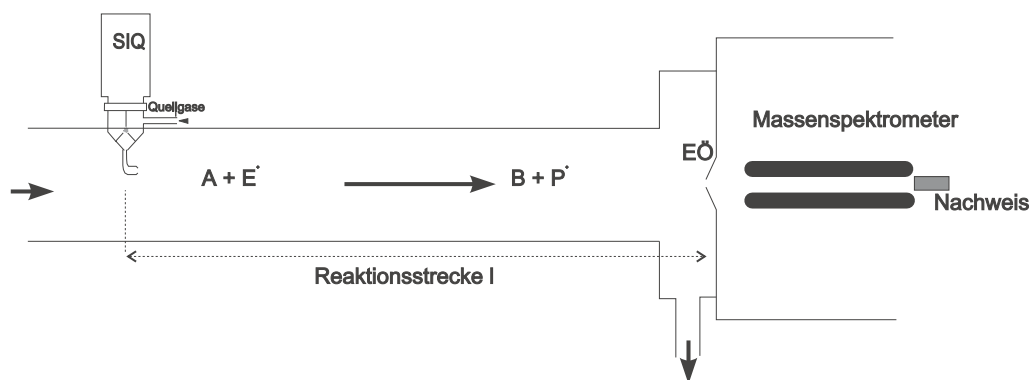


Abbildung 3.1: Schema einer CIMS-Apparatur nach [Gri97]. In einer Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ) werden selektiv Ionen erzeugt, die mit Neutralgasen reagieren und im Massenspektrometer nachgewiesen werden [Möh89].

rohr. Dort befindet sich eingangs eine Strömungsrohr-Ionenquelle (SIQ), die aus extern zugeführtem  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  mittels einer Hochfrequenz-Gasentladung das für den Nachweis von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  benötigte  $\text{CO}_3^-$  erzeugt. In dem stromabwärts folgenden, ca. 50 cm langen Strömungsrohr finden die Ionen-Molekül-Reaktionen statt. Die Eduktionen ( $\text{CO}_3^-$ ) und die entstehenden Produktionen ( $\text{CO}_3^- \text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_5^-$ ) samt ihrer Wassercluster werden im Massenspektrometer selektiert und schließlich von einem Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron) nachgewiesen.

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Natur diverser Ionen-Molekül-Reaktionen eingegangen. In Kap. 3.2, Reaktionskinetik, folgt die Herleitung der ACIMS-Formel, mit der die Spurengaskonzentrationen berechnet werden. Schließlich werden in Kap. 3.3 konkret das Prinzip und die Anwendung der CIMS-Technik beschrieben.

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

Die Ionen-Molekül-Reaktionen lassen sich nach der Anzahl der beteiligten Reaktionspartner charakterisieren. Für uns relevant sind die bi- und trimolekularen Reaktionen.

- Bimolekulare Reaktionen:



- Trimolekulare Reaktionen:



### 3.2 Reaktionskinetik

Für die Messung der Spurengase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  mittels CIMS bedient man sich der bimolekularen Umwandlungsreaktionen. Dabei reagieren die Eduktionen  $E^\pm$  mit den Spurengasen  $A$  zu den Produktionen  $P^\pm$ , wobei ein Folgeprodukt  $B$  entsteht:



„k“ steht hier für den Ratenkoeffizienten der Reaktion. Anhand dieser Reaktion läßt sich die sogenannte **ACIMS-Formel** herleiten, nach der die Konzentration des

Spurengases A berechnet wird. ACIMS steht für „**A**ktive **C**hemische **I**onisations-**M**assen**S**pektrometrie“. Dabei bedeutet „aktiv“, daß die Eduktionen in einer speziell für diesen Zweck entwickelten Ionenquelle erzeugt werden [Möh89]. Im Gegensatz zur ACIMS-Technik werden die Ionen bei der **PACIMS-Technik** (PAssive Chemische Ionisations-MassenSpektrometrie) nicht künstlich generiert, sondern man benutzt solche, die natürlicherweise in der Atmosphäre vorkommen. Da die PACIMS-Technik im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt wurde, wird auf diverse Arbeiten unserer Gruppe verwiesen, z.B. [Gri97]. Im Folgenden wird die ACIMS-Formel hergeleitet.

Da die Eduktionen  $E^\pm$  nur mit den Spurengasen A reagieren, ist die Änderung der Konzentration der Eduktionen gleich der Änderung der Konzentration der Spurengase und sie ist umgekehrt proportional zur Änderung der Produktionskonzentration  $[P^\pm]$ . Weiterhin ist sie proportional zur Konzentration von  $E^\pm$  und A und es können folgende Differentialgleichungen aufgestellt werden:

$$\frac{d[E^\pm]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = k[E^\pm][A] \quad (3.2)$$

$$\frac{d[E^\pm]}{dt} = -\frac{d[P^\pm]}{dt}. \quad (3.3)$$

Die Konzentration des zu messenden Spurengases ist um etwa 3 Größenordnungen höher als die der Eduktionen  $E^\pm$ . Es ist daher gerechtfertigt anzunehmen, daß die Konzentration des Spurengases  $[A]$  zeitlich konstant bleibt. Da auch  $k$  konstant ist, läßt sich Gleichung 3.2 nach Separation der Variablen direkt integrieren zu

$$[E^\pm] = [E^\pm]_0 e^{-k[A]t}, \quad (3.4)$$

wobei  $[E^\pm]_0$  die anfängliche Eduktionenkonzentration zur Zeit  $t = 0$  beschreibt. Weiter folgt aus Gleichung 3.3 und aus  $E^\pm + P^\pm = \text{const.}$ :

$$[P^\pm] = [E^\pm]_0 (1 - e^{-k[A]t}). \quad (3.5)$$

Stellt man diese Gleichung nach  $[A]$  um, so ergibt sich die **ACIMS-Formel**:

$$[A] = \frac{1}{kt} \ln \left( 1 + \frac{[P^\pm]}{[E^\pm]} \right). \quad (3.6)$$

Die in der ACIMS-Formel auftauchenden Größen sind alle bekannt, bzw. können gemessen werden: Der Ratenkoeffizient  $k$  ist unter anderem von unserer Arbeitsgruppe für viele Reaktionen gemessen worden und kann in der Literatur nachgeschlagen werden. Die Zeit  $t$  ist die Zeit, die dem Spurengas und den Eduktionen zur Reaktion zur Verfügung steht. Sie wird über ein Flügelradanemometer und die bekannte Länge der Reaktionszone bestimmt. Das in Gleichung 3.6 vorkommende Verhältnis aus Produktions- zu Eduktionenkonzentration schließlich wird massenspektrometrisch bestimmt, indem

statt der Konzentrationen direkt die vom Channeltron gelieferten Zählraten der entsprechenden Linien durcheinander dividiert werden.

Es gibt Fälle, in denen verschiedene Spurengase um die Eduktionen konkurrieren, d.h. es treten Parallelreaktionen auf. Zum Beispiel werden für den Nachweis von sowohl Salpetersäure als auch Schwefeldioxid Carbonationen als Edukte herangezogen. Zur Herleitung der ACIMS-Formel müssen dann alle Parallelreaktionen berücksichtigt werden, woraus sich die **Parallel-ACIMS-Formel** ergibt :

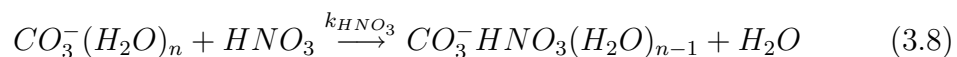
$$[A]_i = \frac{1}{kt} \frac{[P_i^\pm]}{\Sigma_1^n [P_j]} \ln \left( 1 + \frac{\Sigma_1^n [P_j]}{[E^\pm]} \right). \quad (3.7)$$

Der Index „i“ steht für das i-te Spurengas, „n“ gibt die Anzahl der konkurrierenden Spurengase an und „j“ ist die Laufvariable der Summen. Der in dieser Gleichung auftretende Ratenkoeffizient k gilt für alle Reaktionen, d.h. er muß für alle Reaktionen gleich groß sein. Die Herleitung der Parallel-ACIMS-Formel kann z.B. bei Knop oder Wollny nachgelesen werden ([Kno89, Wol98]).

Für unsere  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Daten wurden die Ergebnisse der ACIMS-Formel mit denen der Parallel-ACIMS-Formel verglichen. Aufgrund der geringen Spurengaskonzentrationen ergab sich hierbei jedoch innerhalb der statistischen Fehlergrenzen kein nennenswerter Unterschied. Dennoch wurde zur Datenauswertung die Parallel-ACIMS-Formel herangezogen.

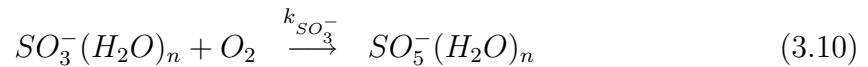
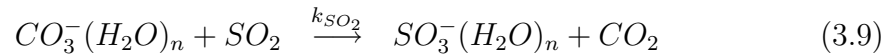
Außerdem wurde die Bildung von Wasserclustern berücksichtigt, wodurch man es bei  $\text{HNO}_3$  nicht mehr mit einer Umwandlungs- sondern mit einer Ligandenaustauschreaktion zu tun hat. Die Berücksichtigung von Wasserclustern ist notwendig, da eine gewisse Feuchtigkeit im Strömungsrohr immer gegeben ist und die Anlagerung von Wasser an die Edukt- und Produktionen bei fast allen Ionen-Molekül-Reaktionen auftritt. Dies bedeutet aber einen anderen Ratenkoeffizienten für die entsprechende Reaktion. In der Praxis werden zu diesem Zweck nicht nur die Edukt- und Produktlinien betrachtet, sondern auch die entsprechenden Hydratlinien, die in Schritten von 18 amu den nichthydratisierten Linien überlagert sind.

- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ :



Der Ratenkoeffizient dieser Reaktion für  $n > 0$  wurde in unserer Arbeitsgruppe bestimmt ([Möh91]) und von L. G. Huey um 20 % nach oben zu  $k_{\text{HNO}_3} = 2 * 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} \pm 40 \%$  korrigiert, [Hue96]. Mit dem von uns benutzten Aufbau läßt die Massendiskriminierung es nicht zu, Hydrate der Eduktionen mit  $n > 4$  und der Produktionen mit  $n > 1$  zu messen. In der ACIMS-Formel werden somit die Linien der Massen 60 ( $\text{CO}_3^-$ ), 78, 96, 114 und 132, bzw. 123 ( $\text{CO}_3^- \text{HNO}_3$ ) und 141 berücksichtigt.

- Schwefeldioxid, SO<sub>2</sub>:



Der Nachweis für SO<sub>2</sub> geschieht über eine 2-stufige Reaktion. Im ersten Schritt wird SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub><sup>-</sup> umgewandelt, das wiederum im zweiten Schritt in SO<sub>5</sub><sup>-</sup> umgewandelt wird. Der effektive Ratenkoeffizient für beide Reaktionen wurde ebenfalls in unserer Gruppe gemessen [Möh92] und von [See97] bestätigt:  $k_{SO_2} = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} \pm 30\%$ . Die relevanten Massenlinien für die Eduktionen sind dieselben wie bei HNO<sub>3</sub>. Für die Produktionen wurden die 112 (SO<sub>5</sub><sup>-</sup>) und die 130 (SO<sub>5</sub><sup>-</sup>H<sub>2</sub>O) herangezogen.

## 3.3 CIMS-Technik

### 3.3.1 Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)

Natürliche und anthropogene Spurengase kommen in der Atmosphäre in sehr geringen Konzentrationen vor. Die Volumenmischungsverhältnisse von Salpetersäure und Schwefeldioxid belaufen sich im pptv- bis ppbv-Bereich. Um derart geringe Konzentrationen messen zu können, muß das Massenspektrometer sehr hohen Anforderungen genügen. In der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurenstoffe“ am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg wurden für diesen Zweck hochempfindliche CIMS-Sonden entwickelt [Arn78a, Arn82, Arn85, Arn97a, Arn97b]. Diese arbeiten mit linearen Quadrupol-Massenspektrometern (QMS), die im Gegensatz zu den klassischen Massenspektrometern ausschließlich mit elektrischen Feldern arbeiten. Vorgestellt wurde diese Art der Massenselektierung erstmals von W. Paul, wofür er 1989 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [Pau53, Pau55, Pau90]. Über die Weiterentwicklung kann z.B. bei [Daw76] nachgelesen werden. Der entscheidende Vorteil des von unserer Arbeitsgruppe entwickelten QMS liegt in seiner sehr robusten und kompakten Bauweise, was den Einsatz auf engem Raum wie z.B. auf Meßballons und in Flugzeugen, wo es hohen Beschleunigungskräften ausgesetzt wird, erlaubt. Im folgenden werden kurz die wichtigsten Aspekte des QMS diskutiert, detailliertere Informationen findet man in zahlreichen Arbeiten unserer Gruppe, z.B. bei [Sch91, Kle97].

Idealerweise besteht das lineare QMS aus vier unendlich langen, zylindrischen Stabelektroden hyperbolischen Querschnitts (in der Praxis sind sie ca. 30 cm lang und rund), auf die der Gasjet über eine Achsspannung  $U_A$  in z-Richtung zu beschleunigt wird (s. Abb. 3.2).

Legt man an je zwei gegenüberliegende Elektroden das Potential  $\pm\varphi = U + V\cos(\omega t)$ , wobei U und V die Amplituden einer Gleich- bzw. einer Wechselspannung

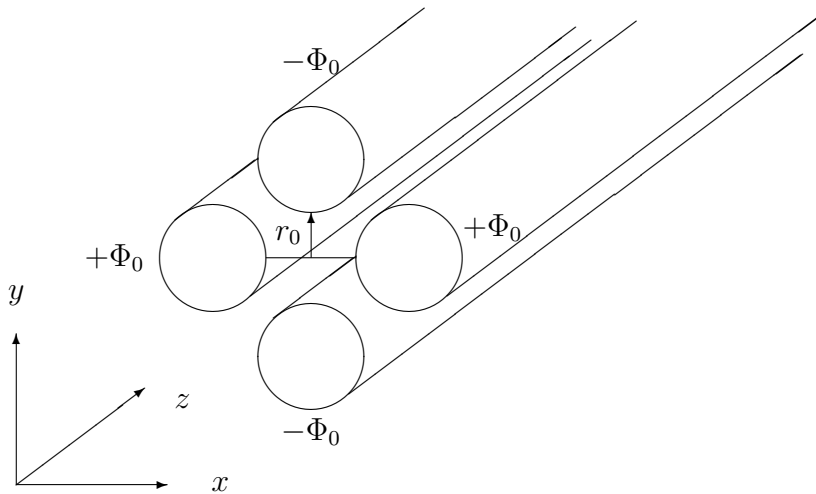


Abbildung 3.2: Das Stabsystem des linearen Quadrupolmassenspektrometers, nach [Gri97].

der Frequenz  $\omega$  sind, so bildet sich im Raum des Stabsystems ein Quadrupolfeld aus, dessen Potential nur von  $x$  und  $y$  abhängt:

$$\varphi(x, y) = (U + V \cos(\omega t)) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}. \quad (3.11)$$

Aus

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} = e\mathbf{E} = -e\mathbf{grad}(\varphi) \quad (3.12)$$

folgen sofort die Bewegungsgleichungen für ein Ion der Ladung  $e$  und der Masse  $m$  in obigem Potential. Diese lassen sich durch die Substitutionen

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}, \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad \text{und} \quad 2\zeta = \omega t \quad (3.13)$$

vereinfachen zu den Mathieuschen Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2x}{d\zeta^2} + (a + 2q\cos(2\zeta))x = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} - (a + 2q\cos(2\zeta))y = 0. \quad (3.15)$$

Die Lösungen dieser Gleichungen hängen nur von  $a$  und  $q$  und somit nur von  $U$ ,  $V$  und  $m$  ab, bei konstant gehaltener Frequenz  $\omega$ . Von diesen Parametern hängt ab, ob die Lösungen beschränkt (stabil) sind, oder über alle Grenzen anwachsen (also instabil sind). Der Fall beschränkter Lösungen entspricht dem, in dem die Ionen auf stabilen Bahnen innerhalb des Stabsystems entlang der  $z$ -Achse oszillieren. Solche Ionen erreichen am Ausgang des QMS das Channeltron und werden registriert. In dem instabilen



Fall steigt die Amplitude der Oszillation stetig an, und die Ionen verlassen entweder das Stabsystem oder sie stoßen mit den Elektroden und gehen verloren.

Trägt man in einem sogenannten Stabilitätsdiagramm, Abb. 3.3, a gegen q auf, so ergibt sich eine Arbeitsgerade  $a = 2(U/V) \cdot q$ . Ein Punkt auf dieser Geraden ist bei festen Werten von U und V jeweils einer festen Masse m zuzuordnen. Liegt ein solcher Punkt im stabilen Bereich, so passieren Ionen dieser Masse das QMS. Das gilt allerdings auch für alle anderen Massen, die im Intervall  $\delta q$  liegen (vergleiche Abbildung). Wählt man deshalb eine größere Steigung U/V, so verkleinert man den stabilen Bereich, bis schließlich nur noch eine Masse vom Channeltron nachgewiesen wird. Diese Weise, das Massenspektrometer zu betreiben, bezeichnet man mit **Linienmode**. Variiert man nun U und V, ohne jedoch das Verhältnis U/V zu verändern, so kann ein Massenscan von z.B. 0-200 amu<sup>a</sup> durchgeführt werden, bei dem für eine feste Zeit immer nur Ionen einer Masse detektiert werden.

Eine andere Mode, die hier nur erwähnt werden soll, ist die **Integralmode**, oder auch **Hochpaß-Mode**. In dieser wird die Gleichspannung U Null gesetzt, was zur Folge hat, daß alle Massen ab einer bestimmten Grenzmasse das Stabsystem passieren. Durch Veränderung der Wechsellspannungsamplitude V kann auch hier ein Massenscan durchgeführt werden.

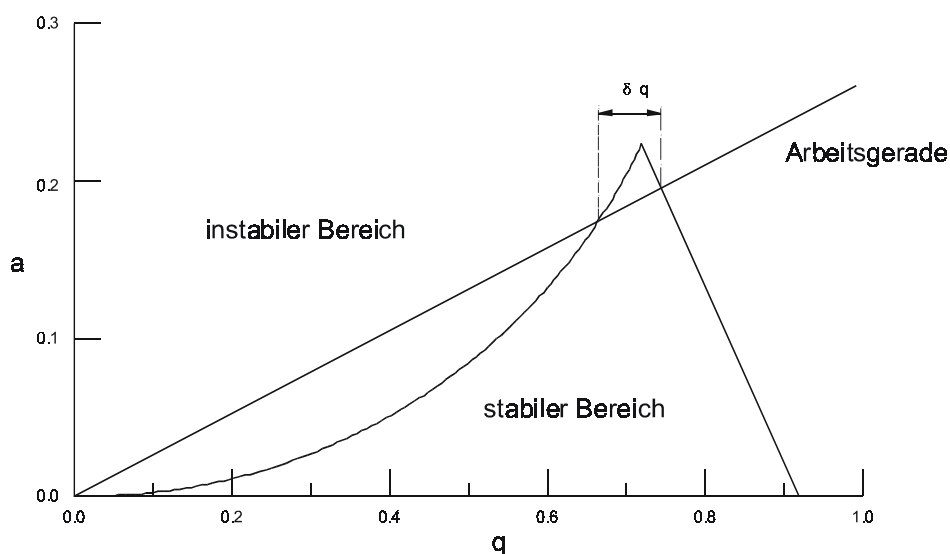


Abbildung 3.3: Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupolmassenspektrometers aus [Sti96]).

Aufgrund der endlichen Stablänge wird jede Masse nicht nur bei genau einer Span-

<sup>a</sup>amu = atomic mass unit

nung  $V$ , sondern innerhalb eines Intervalls  $\Delta V$  gemessen. Das führt zu einer Aufweichung der Linie, die also nicht scharf gepeakt, sondern gaußförmig erscheint. Unter dem **Auflösungsvermögen  $R$**  versteht man das Verhältnis aus  $m/\Delta m$ , wobei  $\Delta m$  die Halbwertsbreite der Linie darstellt.

Ein weiterer das QMS charakterisierender Punkt ist die **Spektrometertransmission**. Das ist das Verhältnis der Ionenflüsse, die aus dem Stabsystem aus- bzw. in dieses eintreten. Ionen mit stabilen Bahnen können verloren gehen, wenn die Rand- und Anfangsbedingungen  $x=y=\dot{x}=\dot{y}=0$  nicht erfüllt sind. Das ist für einen gewissen Anteil der eintretenden Ionen immer der Fall, da der Ionenstrahl nicht optimal gebündelt werden kann. Um die Einflüsse von Randfeldern gering zu halten, wird dem Stabsystem daher eine Brubaker-Linse vorgeschaltet, die den Strahl zentriert, siehe auch [Bru68, Möh89]. Nach [Daw80] gibt es einen Zusammenhang zwischen der Transmission  $T$  und der Auflösung  $R$ , falls  $R$  genügend groß ist:

$$T \propto \frac{1}{R^2} = \frac{\Delta m^2}{m^2} \quad (3.16)$$

Die Transmission sinkt also quadratisch mit steigender Masse. Dieser Effekt wird als **Massendiskriminierung** bezeichnet und muß experimentell quantifiziert und korrigiert werden (siehe Anhang A).

Schließlich gelangen die Ionen entsprechender Masse an den Ausgang des QMS und werden noch einmal nachbeschleunigt, um vom **Channeltron** (Kanalelektronenvervielfacher) nachgewiesen werden zu können. In diesem treffen sie auf eine Dynodenschicht, aus der sie Elektronen lösen, die wiederum durch eine anliegende Hochspannung auf weitere Dynodenschichten treffen und so kaskadenartig eine Elektronenlawine erzeugen. Der entstehende Stromimpuls wird von einem Datenaufzeichnungsgerät erfaßt und mittels einer MCA- (Multi-Channel-Analyzer-) Karte von einem PC ausgelesen und gespeichert. Zur Vertiefung der Channeltrontechnik sei auf [Goo72, Sch91] verwiesen.

### 3.3.2 Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ)

Wie bereits oben erwähnt, müssen die zu messenden Spurengase mit Ionen reagieren, um nachgewiesen werden zu können. Die nötigen Ionen werden künstlich in einer Ionenquelle erzeugt. In unserer Arbeitsgruppe sind derzeit drei Arten von Ionenquellen in Gebrauch, nämlich eine die Wirkung radioaktiver Strahlung ausnutzende Poloniumquelle, eine offene Ionenquelle (OIQ) und eine Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ). Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ausschließlich mit der SIQ gearbeitet, weshalb auch nur diese beschrieben wird. Technische Details sind bei [Möh89] nachzulesen. Die Poloniumquelle und die OIQ werden z.B. bei [Han99] bzw. bei [Woh00] erläutert.

In Abb. 3.4 ist das Schema einer Strömungskanal-Ionenquelle dargestellt. In dem Quellraum sind vier Elektroden angebracht, die mit einer Wechselspannung von bis

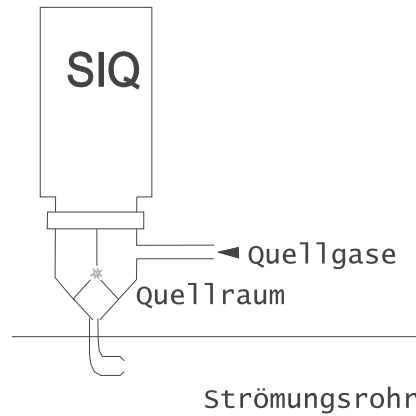


Abbildung 3.4: Schema einer Strömungsrohr-Ionenquelle (SIQ), modifiziert nach [Gri97].

zu 15 kV und einer Frequenz von ca. 20 kHz betrieben werden. Im Fall von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  werden hier  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  als Quellgase eingelassen. Die in der Gasentladung freiwerdenden Elektronen verbinden sich mit dem  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^-$ . Außerdem entsteht hier durch dissoziative Elektronenstoßionisation von  $\text{O}_2$  atomarer Sauerstoff im Grund- und im angeregten Zustand ( $\text{O}$  und  $\text{O}({}^1D)$ ), sowie  $\text{O}^-$ . Durch Reaktion mit dem  $\text{CO}_2$  werden auf diese Weise die Primärionen  $\text{CO}_3^-$  gebildet, vergleiche auch [Ike87].

Bei der offenen Ionenquelle wird ein großer Teil des Gasgemisches im Strömungsrohr ionisiert, d.h. eine Vielzahl - auch unbekannter - Ionenverbindungen entsteht und gelangt in den Spektrometerraum. Das kompliziert die Identifikation der einzelnen Massenlinien. Der gravierende Vorteil der SIQ liegt darin, daß die gewünschten Primärionen separat generiert und anschließend ins Strömungsrohr geleitet werden. Die dort ablaufenden Reaktionen sind dann überwiegend bekannt, so daß sich die Massenlinien leichter zuordnen lassen. Allerdings ist die Ionenausbeute bei der SIQ deutlich geringer als bei der OIQ.



# Kapitel 4

## Meßaufbau und diagnostische Messungen

Die Meßkampagne MINATROC war die erste ihrer Art für unsere Arbeitsgruppe. Nachdem Messungen atmosphärischer Spurengase zunächst auf Raketen, Ballons, und schließlich auf Flugzeugen stattfanden, wurde mit MINATROC nun das Neuland der Langzeit-Bodenmessung betreten. Das bedeutete unter anderem, daß viel Zeit für diagnostische Messungen *während* der Kampagne zur Verfügung stand. So wurde im Labor ein Filtersystem entwickelt, das es ermöglichte, Untergrundmessungen für gasförmiges  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  durchzuführen. Auch die Eichungen mit dem vorgeschalteten Filtersystem fanden in der Form in unserer Gruppe noch nicht statt. Weiterhin mußte für die Bodenmessung, wie weiter unten noch ausgeführt wird (Kap. 4.1, Einlaßsystem, und Kap. 4.7,  $\text{HNO}_3$ -Wandverluste), ein neues Einlaßsystem entwickelt werden, bei dem es einen Mittelweg zwischen unverfälschten atmosphärischen Meßdaten und hohen  $\text{HNO}_3$ -Wandverlusten zu finden galt. Diese sich bietenden Möglichkeiten, aber auch Probleme, sorgten für eine Reihe von Neuerungen und Untersuchungen, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen wird.

Abb. 4.1 zeigt den auf dem Monte Cimone verwendeten Gesamtaufbau der CIMS-Apparatur. Die Atmosphärenluft gelangt über die Haupteinlaßdüse in das Einlaßsystem. Wahlweise kann sie dort im Meßmodus direkt dem Strömungsrohr zugeführt werden, oder für Kalibrierungen zunächst durch ein Filtersystem gelassen werden. Hier werden auch die Eichgase  $\text{SO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  eingelassen. Zur Bestimmung der  $\text{HNO}_3$ -Eichgaskonzentration wird dieses nicht in das Filtersystem gelassen, sondern in den beiden Gaswaschflaschen I und II gesammelt. Über das Strömungsrohr gelangt ein Teil der Luft schließlich durch die Einlaßöffnung EÖ in das Massenspektrometer.

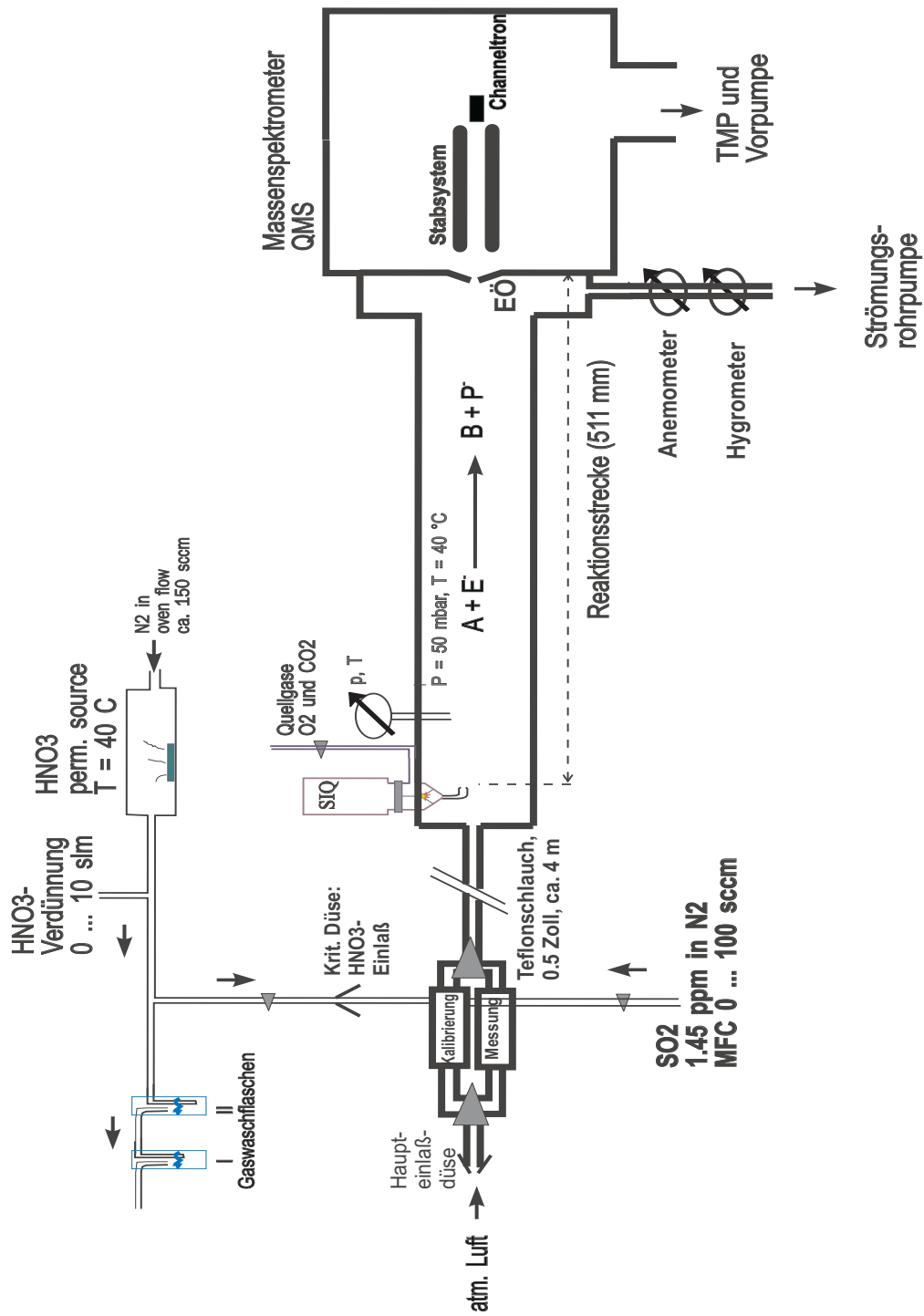


Abbildung 4.1: Gesamtaufbau der auf dem Monte Cimone verwendeten CIMS-Apparatur. Die Darstellung ist vereinfacht und nicht maßstabsgerecht.

## 4.1 Einlaßsystem

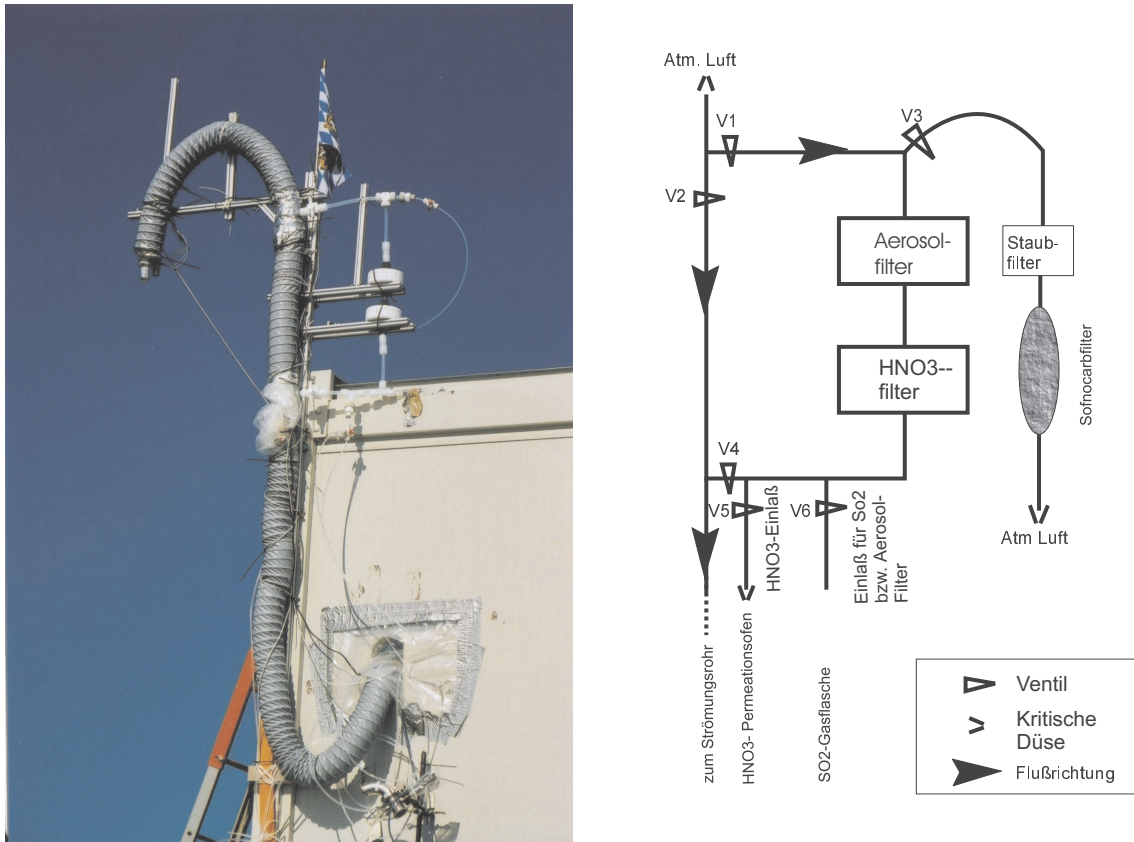


Abbildung 4.2: Einlaßsystem der CIMS-Meßapparatur (linkes Bild) und eine Ausschnittsvergrößerung des Filtersystems für die Eichmessungen (rechtes Bild). Im Meßmodus wird atmosphärische Luft durch Ventil V2 an den Filtern vorbeigeführt. Für die Eichungen wird sie über V1 durch die Filter geleitet und über V5 bzw. V6 werden die jeweiligen Eichgase eingelassen.

In Abb. 4.2 ist links ein Photo des **Einlaßsystems** gezeigt, wie es bei der Feldmessung auf dem Monte Cimone im Einsatz war. Über dieses gelangen die zu messenden Luftmassen in das Strömungsrohr und schließlich in das Massenspektrometer. Die Luft wird über eine **kritische Düse** angesaugt. Eine kritische Düse ist so konstruiert, daß sich ab einem Druckgefälle von  $\geq 40\%$  (also einer Druckabnahme von z.B. 1013 mbar vor der Düse auf  $\leq 400$  mbar hinter der Düse) ein definierter, maximaler Massenfluß einstellt, der dann nur noch vom Druck *vor* der Düse, aber nicht mehr vom Druck *hinter* der Düse abhängt. Das garantiert einen im Rahmen der Luftdruckschwankungen konstanten Fluß im Strömungsrohr. Der Durchmesser unserer Einlaßdüse beträgt etwa 1.5 mm, wodurch sich ein Fluß zwischen 12 und 14 slm<sup>a</sup> einstellt. Weitere Details über kritische Düsen können bei [Wut86] nachgelesen werden.

Da die angesaugte Luft in der Düse und der folgenden Sammelleitung adiabatisch

<sup>a</sup>slm = Standard Liter pro Minute = Fluß bei 273.15 K und 1013.25 mbar

expandiert, kühlt sie ab und sorgt damit auch für eine Abkühlung der Düse, auf der sich dann Kondenswasser niederschlagen kann. Um die Bildung von Kondenswasser, das durch die Düse angesaugt würde, zu vermeiden, wird die Düse mit einem Widerstandsheizdraht auf ca. 40 °C erwärmt.

Die folgenden Schlauch- und Rohr-Komponenten, die direkt mit dem Gasjet in Berührung kommen können, bestehen aus PFA- (Perfluoralkoxy-Tetrafluorethylen-Copolymer) Teflon. Das Strömungsrohr ist mit PTFE (Polytetrafluorethylen = Teflon) ausgekleidet. Der Grund für die Verwendung von Teflon liegt darin, daß es bezüglich  $\text{HNO}_3$  die geringsten Wandverluste aufweist [Neu99]. Näheres über Wandverluste ist in Kapitel 4.7 nachzulesen. An die Haupteinlaßdüse schließt sich ein etwa 4 m langer Teflonschlauch an ( $d_a = 1/2$ -Zoll,  $d_i = 9.3$  mm), der im Meßmodus die Luft direkt dem Strömungsrohr zuführt.

Nach ca. 1.5 m zweigt über das Ventil V1 ein **Filtersystem** ab, das Kalibrierungszwecken und Untergrundmessungen dient. Das Filtersystem ist in Abb. 4.2 auf dem Photo rechts unterhalb der bayerischen Fahne zu sehen, und im rechten Teilbild ist es schematisch als Blockdiagramm dargestellt. Nähere Erläuterungen zum Filtersystem und zum Thema Kalibrierung sind in Kapitel 4.4, Kalibrierungen, nachzuschlagen.

Nach Neuman et al. [Neu99] ist auch bei der Verwendung von Teflon als Sammelleitungsmaterial mit  $\text{HNO}_3$ -Wandverlusten zu rechnen. Ihren Untersuchungen zufolge sind diese aber im Temperaturbereich zwischen +10 und +80 °C konstant. Sowohl das Einlaßsystem als auch Strömungsrohr sind daher beheizbar, um auch nächtliche Umgebungstemperaturen  $< 10$  °C egalalisieren zu können. Die Temperatur betrug im Meßmodus etwa 40 °C und wurde auf bis zu 80 °C erhöht, um das Strömungsrohr auszuheizen.

Für diesen Zweck ist der Teflonschlauch des Einlaßsystems mit Aluminiumfolie umwickelt, um die wiederum ein Heizband der Firma Isopad [Iso] gelegt ist. Zur Wärmeisolation folgt ein hitzebeständiger Kautschukschlauch und schließlich ein wetterfester Kunststoffmantel.

## 4.2 Strömungsrohr

An das Einlaßsystem ist nach etwa 4 m das Strömungsrohr adaptiert, s. Abb. 3.1 und 4.3. Dieses besteht aus einem Edelstahlrohr ( $d_{innen} = 40$  mm), das mit Teflon ausgekleidet ist ( $d_{innen} = 33$  mm). Eingangs des Strömungsrohrs sind die Ionenquelle, sowie eine Druck- und eine Temperaturmessung montiert. Der Druck im Strömungsrohr ist regelbar und wird auf etwa 50 mbar eingestellt. Die Reaktionsstrecke von der SIQ bis zur Frontplatte des QMS beträgt 511 mm. Um die den Reaktanden zur Verfügung stehende Reaktionszeit zu ermitteln, wird mit einem Flügelradanemometer (siehe Anhang B) die Geschwindigkeit des Gasflusses gemessen. Außerdem wird über die Geschwindigkeit



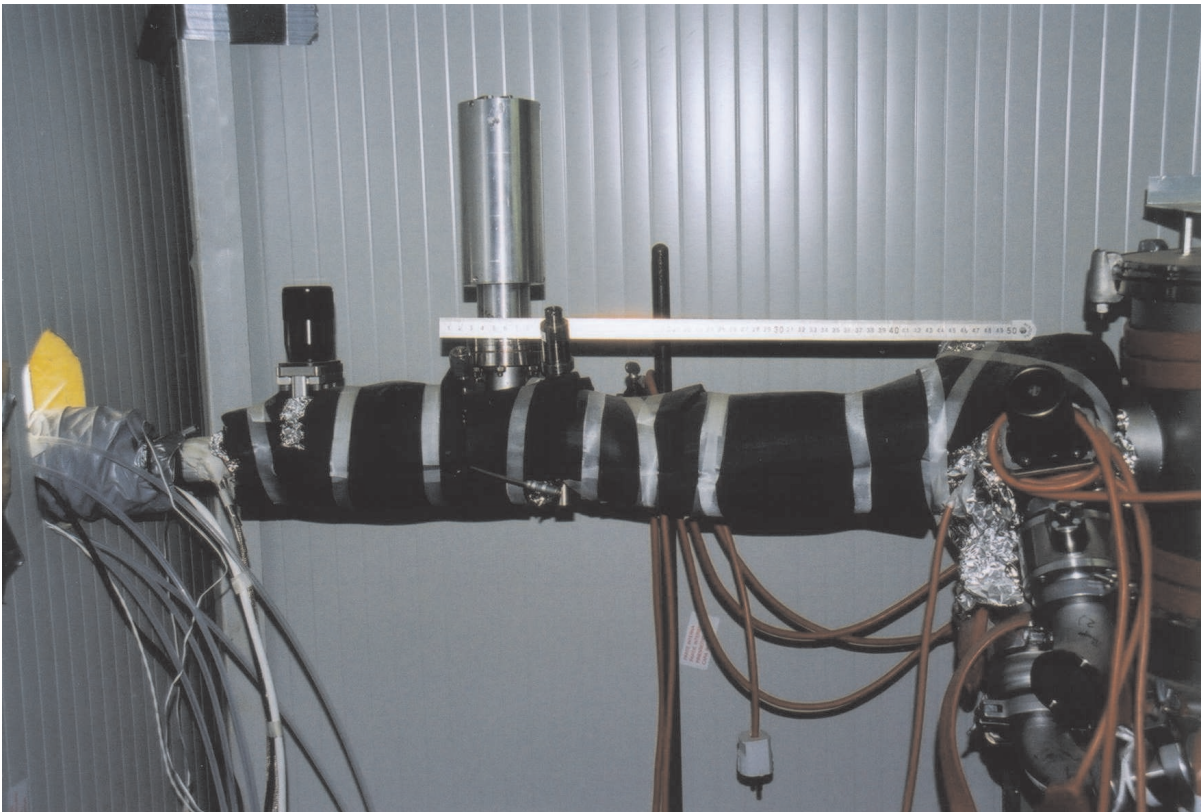


Abbildung 4.3: *Strömungsrohr des CIMS-Aufbaus: Die Strömung verläuft von links nach rechts. Links über dem Lineal ist die SIQ zu erkennen, rechts schließt sich das QMS an. Das silberne Klebeband fixiert das schwarze Wärmeisulationsmaterial.*

und den Querschnitt des Strömungsrohrs auch der Gesamtfluß berechnet.

Schließlich gelangt ein kleiner Teil des Gasstromes durch die **Einlaßöffnung EÖ** ( $d = 0.15 \text{ mm}$ ) der Frontplatte des QMS in den Spektrometerraum. Dort sorgen eine Vor- und eine Turbo-Molekular-Pumpe (TMP) im Betriebsmodus für einen Druck von ca.  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ . Zusammen mit dem Rest des Stromes, der vor der Frontplatte von der Strömungsrohrpumpe abgesaugt wird, gelangt der Gasstrom schließlich in das Abgas-system.

Sämtliche Flüsse, die zusätzlich zum Hauptgasstrom eingelassen werden, werden über **Massenflußregler** (mass flow controller, **MFC**) gesteuert, wodurch ein definierter Fluß der Eichgase ( $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$ ) und der Quellgase ( $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ ) garantiert ist. Die MFC sind mittels Bubbleflowmeter geeicht, siehe auch Anhang B.

### 4.3 Probleme und Fehlerquellen

Viele Faktoren bei der Bestimmung der Spurengaskonzentrationen mittels CIMS sind schwer zu handhaben. Im Folgenden werden die wichtigsten Fehlerquellen aufgeführt.

- Reaktionszeit  $t_{IMR}$ :

Zur Bestimmung von  $t_{IMR}$  wird von einer laminaren Strömung und somit von einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil ausgegangen, vgl. Abb. 4.4.

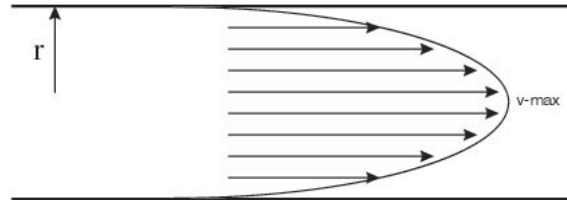


Abbildung 4.4: Geschwindigkeitsprofil für eine laminare Strömung im Strömungsrohr.

Die aus dem Kanal der SIQ strömenden Ionen werden in der Mitte des Strömungsrohrs eingelassen und erlangen somit die Maximalgeschwindigkeit  $v_{max}$  des Profils. Diese entspricht dem doppelten Mittelwert des Geschwindigkeitsprofils. Mit dem Anemometer wird dieser Mittelwert gemessen und in der Datenauswertung folglich mit dem Faktor 2 multipliziert. Es ist allerdings fraglich, ob sich ein parabolisches Profil über die gesamte Länge des Strömungsrohrs ausgebreitet hat, auch weil die aus dem Kanal der SIQ strömenden Ionen bereits eine stromabwärtsgerichtete Anfangsgeschwindigkeit haben.

- Ratenkoeffizient  $k$ :

Für die Ratenkoeffizienten von  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{SO}_2$  wurden die Werte von Huey et al. bzw. Seeley et al. benutzt. Sie geben die jeweiligen Fehler mit  $\pm 40\%$  bzw.  $\pm 30\%$  an [Hue96, See97].

- $\text{HNO}_3$ -Wandverluste:

Aufgrund der etwa 4 m langen Sammelleitung muß mit nur schwer zu quantifizierenden  $\text{HNO}_3$ -Verlusten gerechnet werden, die zudem von der jeweiligen Luftfeuchtigkeit abhängen [Goo00].

- Massendiskriminierung:

In Kapitel 3.3.1, Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), wurde das Problem der Massendiskriminierung besprochen. In Anhang A.1 wird zwar eine Formel angegeben, mit der die Unterdrückung hoher Massen korrigiert wurde, allerdings wurde die Formel aus einem Fit an die Meßdaten gewonnen und ist daher mit einem Fehler behaftet.

- Konkurrenzprodukt  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ :

Wie in Abschnitt 4.8 erläutert wird, ist  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  ebenso wie  $\text{CO}_3^-$  ein Eduktion, das mit  $\text{CO}_3^-$  um die zu messenden Spurengase konkurriert. Das kann zur Folge haben, daß die Konzentration des entsprechenden Spurengases bei der Auswertung über die  $\text{CO}_3^-$ -Ionen unterschätzt wird. Eine vollständige Unterdrückung von  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  war nicht möglich.

Die aufgeführten Fehlerquellen erlauben es nicht, allein auf die ACIMS-Formel zu vertrauen. Kalibrierungen des CIMS-Aufbaus sind unerlässlich. Im folgenden Abschnitt wird darauf näher eingegangen.

## 4.4 Kalibrierungen

Das Prinzip der Kalibrierung ist für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  dasselbe: Einem von den zu messenden Spurengasen freien Gas wird eine bekannte Konzentration des Eichgases zugeführt. Über den Quotienten aus eingelassener und massenspektrometrisch gemessener Konzentration läßt sich dann ein Eichfaktor berechnen, mit dem die Meßwerte zu korrigieren sind. Der Eichfaktor korrigiert somit sämtliche oben aufgeführte Fehlerquellen, ist allerdings selber mit dem üblichen Meßfehler behaftet.

Häufig wird eine spurengasfreie Luft realisiert, indem handelsübliche synthetische Luft verwendet wird. Das garantiert im allgemeinen einen niedrigen und konstanten Untergrund. In unserem Fall war das allerdings nicht möglich, da der Wassergehalt synthetischer Luft extrem gering ist. Die relative Feuchte auf dem Monte Cimone ist mit durchschnittlichen 60 % hingegen recht hoch, und Tage mit 100 % sind nicht selten. Da einerseits der Wasserdampfgehalt entscheidend die Kinetik der Reaktionen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  mit  $\text{CO}_3^-$  beeinflusst und womöglich Einfluß auf die Wandverluste hat, andererseits aber derart hohe Wasserdampfkonzentrationen für unseren Aufbau künstlich nicht erzeugt werden konnten, waren wir gezwungen, auf ein effektives Filtersystem zurückzugreifen, das sowohl  $\text{HNO}_3$  als auch  $\text{SO}_2$  wirksam aus der Umgebungsluft filtert. Dennoch bewirkt der Einsatz von Filtern gegenüber synthetischer Luft im Fall von  $\text{HNO}_3$  einen erhöhten Untergrund, der zudem Schwankungen von bis zu 100 % unterworfen ist. Diese Untergrundschwankungen sind mit der Wasserdampfkonzentration korreliert, wie in Abschnitt 4.6 noch näher ausgeführt wird.

In den folgenden beiden Abschnitten wird näher auf die  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{HNO}_3$ -Eichung eingegangen.

### 4.4.1 $\text{SO}_2$ -Kalibrierung

Ein effektiver Filter für  $\text{SO}_2$  ist Sofnocarb. Das ist - je nach Anwendung - speziell imprägnierte Aktivkohle. Das hier verwendete Sofnocarb ist ein handelsüblicher Artikel vom Typ FT5Cu250 der Firma Molecular Products Limited [Mol]. Es ist mit Kupfer-

oxid imprägniert und dadurch für die Filtrierung von  $\text{SO}_2$  besser geeignet als einfache Aktivkohle. Die Wirkung des Sofnocarbs beruht auf der großen (inneren) Oberfläche, an der  $\text{SO}_2$  adsorbiert wird.

Abb. 4.2, S. 23, zeigt das auf dem Monte Cimone benutzte Einlaßsystem. Atmosphärenluft wird durch den Sofnocarbfilter angesaugt. Aufgrund des Staudrucks, der sich vor dem Sofnocarbfilter einstellt, wird hier nicht die Haupteinlaßdüse, sondern eine etwas größere Düse mit  $d \approx 2.0$  mm benutzt, wodurch sich im Strömungsrohr gleiche Verhältnisse wie im Meßmodus einstellen. Dem Sofnocarbfilter folgt noch ein Staubfilter (Porengröße  $7 \mu\text{m}$ ), der lediglich die Aufgabe hat, sich vom Sofnocarb lösende Kohlepartikel zurückzuhalten.

Schließlich gelangt die Luft über Ventil V3, die beiden  $\text{HNO}_3$ -Filter (s. Abschnitt 4.4.2,  $\text{HNO}_3$ -Eichung) und das Einlaßsystem über das Strömungsrohr in das Massenspektrometer, s. auch Abb. 4.1, S. 22. Über diese Anordnung wird der  $\text{SO}_2$ -Untergrund bestimmt. Zum Thema  $\text{SO}_2$ -Untergrund siehe Abschnitt 4.6. Für die  $\text{SO}_2$ -Kalibrierung wird der eben beschriebene Aufbau für die Untergrundmessungen benutzt und zusätzlich hinter den Filtern das  $\text{SO}_2$ -Eichgas eingelassen.

Das  $\text{SO}_2$ -Eichgas ist ein Produkt der Firma Messer Griesheim. Es handelt sich hierbei um Stickstoff der Reinheit 5.0 (d.h. 99.9990 %), dem 1.45 ppmv  $\text{SO}_2$  zugefügt wurde. Über einen MFC wird ein Fluß von etwa 0.01 slm eingestellt, was im Strömungsrohr bei einem Gesamtfluß von ca. 13 slm einem Volumen-Mischungs-Verhältnis (VMR) von grob 1300 pptv entspricht.

Im Fall von  $\text{HNO}_3$  wurde in Labormessungen beobachtet, daß der Einsatz des Sofnocarbfilter den Eichfaktor künstlich erhöhte. Details über diesen Mechanismus sind in Kap. 4.4.2,  $\text{HNO}_3$ -Eichung, nachzulesen. Möglicherweise besteht derselbe Effekt auch für die  $\text{SO}_2$ -Eichung und der gemessene  $\text{SO}_2$ -Eichfaktor ist zu groß beziffert. Um dieser Problematik nachzugehen, wurde nach der Meßkampagne in Laboruntersuchungen eine  $\text{SO}_2$ -Eichung mit und ohne Sofnocarbfilter durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abb. 4.5 präsentiert. Der besseren Übersicht halber ist nur jeder 4. Datenpunkt aufgetragen. Dargestellt ist das gemessene  $\text{SO}_2$ -VMR gegen die Zeit. Die vier gemessenen Untergründe betragen innerhalb der Fehlergrenzen alle etwa 170 pptv. Diese 170 pptv wurden von den gemessenen VMR bereits abgezogen. Der gemessene Eichfaktor beträgt für beide Eichungen, also mit und ohne Sofnocarb, etwa 0.87 ( $\text{EF} = \text{SO}_2, \text{ injected} / \text{SO}_2, \text{ ACIMS}$ ). Das belegt eindeutig, daß der Sofnocarbfilter *keinen* Einfluß auf den  $\text{SO}_2$ -Eichfaktor hat.

Weitere Laborstudien zeigten, daß der  $\text{SO}_2$ -Eichfaktor immer kleiner als eins war, sobald mit *synthetischer* Luft geeicht wurde. Weiter unten wird der gemittelte Eichfaktor für *atmosphärische* Messungen hingegen mit  $1.42 \pm 0.08$  angegeben. Das läßt darauf schließen, daß die verwendete synthetische Luft aus bislang noch nicht geklärten Gründen für die  $\text{SO}_2$ -Eichung ungeeignet ist.

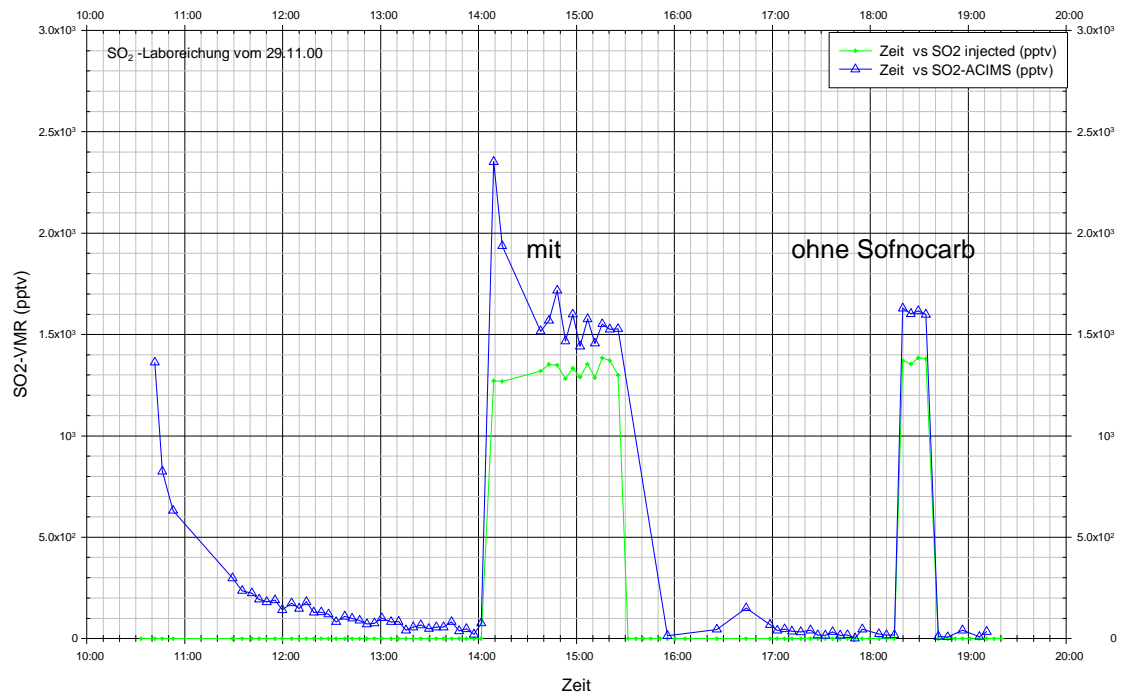


Abbildung 4.5:  $SO_2$ -Eichung im Labor: Der Sofnocarb-Filter hat keinen Einfluß auf den  $SO_2$ -Eichfaktor, der hier in beiden Fällen (mit und ohne Sofnocarbfilter) etwa 0.87 beträgt.

Weiter oben wurde gesagt, daß bei der  $SO_2$ -Eichung die Atmosphärenluft unter anderem auch durch die beiden Filter für die  $HNO_3$ -Eichung (Teflon- und Nylonfilter) geleitet wurde. Eine wichtige Fragestellung war somit, ob diese Filter die  $SO_2$ -Eichung in irgendeiner Weise beeinflussen können. Labormessungen haben gezeigt, daß dies *nicht* der Fall ist. Bei der in Abb. 4.6 dargestellten Untersuchung wurde zunächst eine  $SO_2$ -Eichung *mit* und anschließend eine *ohne* den  $HNO_3$ -Filtern durchgeführt. Aus der Abbildung geht hervor, daß sowohl die  $SO_2$ -Untergrundsignale als auch die Eichsignale mit und ohne  $HNO_3$ -Filter jeweils den gleichen Wert annehmen. D.h. insbesondere auch, daß die Filter kein „Reservoir“ für atmosphärisches  $SO_2$  darstellen, welches während der Untergrundmessung womöglich wieder ausgedünstet werden könnte und das Untergrundsignal maskierte.

Bei  $SO_2$  gibt es keine nennenswerten Probleme mit Wandverlusten. Das führt dazu, daß sich - im Gegensatz zu  $HNO_3$  - sehr schnell ein konstanter Wert im Strömungsrohr einstellt, sobald das Eichgas eingelassen wird. Das verkürzt auch die Zeit, die für einen Eichzyklus eingerechnet werden muß. Ein Eichzyklus besteht aus Untergrundmessung - Eichmessung - Untergrundmessung und kann bei der  $SO_2$ -Eichung in weniger als 2 Stunden durchlaufen werden. Die gewonnenen  $SO_2$ -Eichfaktoren sind in der Tabelle

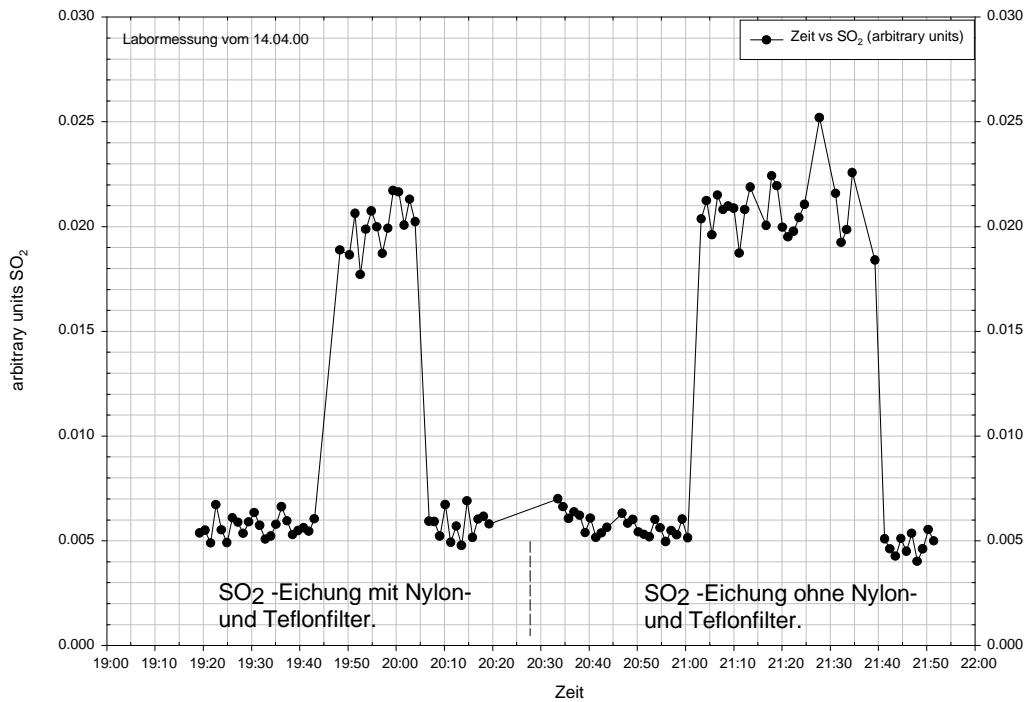


Abbildung 4.6: SO<sub>2</sub>-Eichung im Labor: Die HNO<sub>3</sub>-Filter (Teflon und Nylon) haben keinen Einfluß auf die SO<sub>2</sub>-Konzentration.

in Abb. 4.7 dargestellt. Der Mittelwert beträgt  $1.42 \pm 0.08$ . Mit diesem Wert werden die atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Messungen korrigiert. Außerdem zeigt Abb. 4.7 eine typische SO<sub>2</sub>-Eichung, bei der zusätzlich noch ein „Linearcheck“ durchgeführt wurde. Deutlich erkennbar steigen die Flanken beim Ein- und Abschalten des Eichgases steil an und es wird quasi sofort ein Plateau erreicht. Daraus ist zu schließen, daß SO<sub>2</sub>-Wandverluste eine untergeordnete Rolle spielen.

Bei dem „Linearcheck“ wurden nacheinander zwei verschiedene SO<sub>2</sub>-Konzentrationen eingelassen, um zu testen, ob das gemessene Signal sich bezüglich dieser Änderung linear verhält. Wie aus der Tabelle in Abb. 4.7 hervorgeht, sind die gemessenen Eichfaktoren für beide Sequenzen innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Das belegt, daß unterschiedliche atmosphärische SO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit demselben Eichfaktor korrigiert werden können.

#### 4.4.2 HNO<sub>3</sub>-Kalibrierung

Die Atmosphärenluft wird nun durch die Haupteinlaßdüse angesaugt und über das Ventil V1, vgl. Abb. 4.2, in das Filtersystem gelassen, und zwar erst durch einen **Teflon-** und dann durch einen **Nylonfilter**, um Nitrat-Aerosole bzw. HNO<sub>3</sub> herauszufiltern

Datum	SO <sub>2</sub> -Eichfaktor
08.06.00, 1	1.34
08.06.00, 2	1.40
22.06.00, 1	1.49
22.06.00, 2	1.33
06.07.00, 1	1.46
06.07.00, 2	1.51

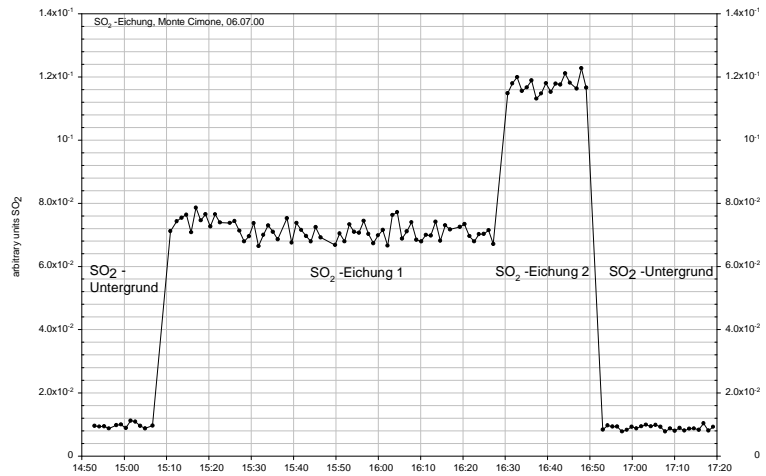


Abbildung 4.7: Tabelle: Auf dem Monte Cimone gemessene SO<sub>2</sub>-Eichfaktoren. Die Zahlen hinter den Daten beziffern den jeweils gemessenen Eichfaktor. Diagramm: Ein SO<sub>2</sub>-Eichzyklus inklusive einem Test bzgl. der Linearität bei unterschiedlichen eingelassenen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen.

(jeweils: Durchmesser = 90 mm, Porengröße = 1.0  $\mu\text{m}$ ). Der Aerosolfilter soll Partikel aus der Luft filtern, denn nach [Gol83] sind die HNO<sub>3</sub>-Wandverluste umso kleiner, je sauberer die Luft ist. Näheres hierzu wird in Kapitel 4.7, Wandverluste erklärt. Weiterhin soll er vermeiden, daß atmosphärisches HNO<sub>3</sub>, das in der festen Phase an Aerosole gebunden ist, im Einlaßsystem verdampft und sich dem Gasphasen-HNO<sub>3</sub> überlagert. Der Nylonfilter hat die Aufgabe, gasförmige Salpetersäure aus der Luft zu filtern. In dieser Konfiguration wird auch der HNO<sub>3</sub>-Untergrund der Apparatur gemessen (s. Abschnitt 4.6).

Für die Kalibration des Meßaufbaus wird der Luft stromabwärts nach den Filtern das HNO<sub>3</sub>-Eichgas bekannter Konzentration über eine kritische Düse ( $d \approx 0.15$  mm) zugefügt, vgl. Abb. 4.2, Seite 23. Erzeugt wird das Eichgas in einem Permeationsofen, Kapitel 4.5, S. 35. Aufgrund der langen Sammelleitungen und den damit verbundenen Wandverlusten, dauert es etwa 30 min, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt hat. Um sicherzustellen, daß ein Plateau erreicht ist, sollte weitere 10 min abgewartet werden. Für die Untergrundmessungen ist eine ähnlich lange Zeit einzuplanen, so daß für einen Eichzyklus ein Zeitaufwand von gut 2 Stunden einzukalkulieren ist. Versuche, einen Eichzyklus in weniger als 2 Stunden zu durchlaufen, sind gescheitert. In diesen Fällen wird kein Plateau erreicht und der ermittelte Eichfaktor ist um bis zu 66 % zu groß.

Tests, die eigentlich den HNO<sub>3</sub>-Untergrund betrafen, bewirkten einen Einfluß auf den Eichfaktor: Um die Effektivität des Nylonfilters zu überprüfen, wurde die Luft zusätzlich durch den Sofnocarbfilter geleitet. Damit sollte verglichen werden, ob der

$\text{HNO}_3$ -Untergrund durch den Einsatz des Sofnocarbfilters reduziert werden kann, d.h., ob der Nylonfilter signifikante Mengen an  $\text{HNO}_3$  passieren läßt. Auf den Untergrund hatten diese Testreihen keinen wesentlichen Einfluß, wohl aber auf die sich an die Untergrundmessungen anschließenden Eichmessungen: Der Einsatz des Sofnocarbfilters vergrößerte den Eichfaktor um mehr als 100 %, was bedeutet, daß weniger  $\text{HNO}_3$  gemessen wurde. Als Erklärung dafür wird vermutet, daß ein von den Kohlepartikeln ausgehender Mikrostaub durch die Aerosolfilter gelangt und einen Teil des hinter den Filtern eingelassenen Eichgases adsorbiert.

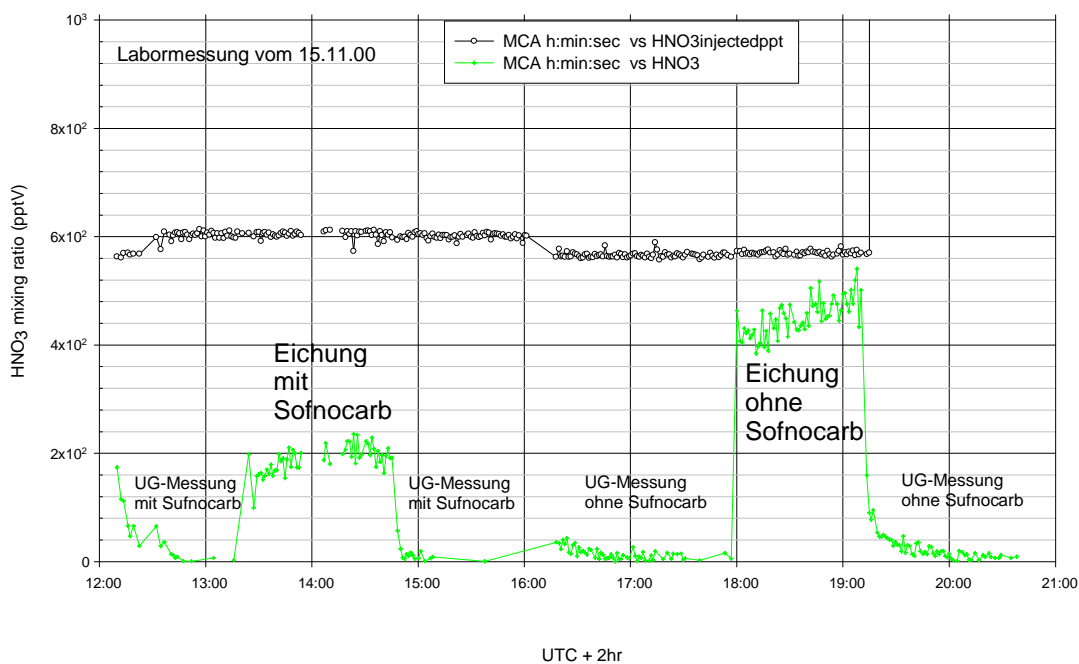


Abbildung 4.8:  $\text{HNO}_3$ -Eichung mit und ohne Sofnocarbfilter im Labor. Man erkennt deutlich den (unerwünschten) Einfluß des Filters auf das gemessene Mischungsverhältnis.

Abb. 4.8 verdeutlicht den oben beschriebenen Effekt: Dargestellt sind die Ergebnisse einer Laboreichung *mit* und *ohne* Sofnocarbfilter. Geeicht wurde mit mit Wasserdampf ( $\approx 6000$  ppmv) angereicherter synthetischer Luft, der hinter den Filtern ca. 600 pptv  $\text{HNO}_3$  beigemischt wurde. Logarithmisch aufgetragen sind die Volumemischungsverhältnisse (volume mixing ratio, VMR) des Eichgases und des über die ACIMS-Formel bestimmten Meßwertes gegen die Uhrzeit. Der für diese Labormessung gültige  $\text{HNO}_3$ -Untergrund liegt in beiden Fällen (mit und ohne Sofnocarb) bei etwa 50 pptv und wurde bereits abgezogen. Deutlich erkennbar ist ein um mehr als 100 % größerer Wert der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ohne Sofnocarbfilter gegenüber der Meßreihe



mit diesem Filter. Diese Diskrepanz konnte bislang noch nicht eindeutig quantifiziert werden. Vermutlich können Alter und Feuchtegrad des Sofnocarbs den beschriebenen Effekt stark beeinflussen. Folglich ist es nicht möglich, einen Korrekturfaktor anzugeben, und in-situ-Eichungen, die *mit* dem Sofnocarbfilter durchgeführt wurden, werden zur Bestimmung des  $\text{HNO}_3$ -Eichfaktors außer acht gelassen.

Im rechten Teilbild in Abb. 4.9 ist eine  $\text{HNO}_3$ -Eichung inklusive „Linearcheck“ dargestellt. Zunächst wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen der  $\text{HNO}_3$ -Untergrund bestimmt ( $T_1 = 62\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 42\text{ }^\circ\text{C}$ ) und anschließend bei drei verschiedenen eingelassenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen geeicht.

Datum	$\text{HNO}_3$ -Eichfaktor
02.06.00	2.30
04.06.00	2.50
23.06.00	2.43
26.06.00	2.50
03. und 04.07.00	Mineralstaub
05.07.00	1.55
06.07.00, 1	1.60
06.07.00, 2	1.40
06.07.00, 3	1.40

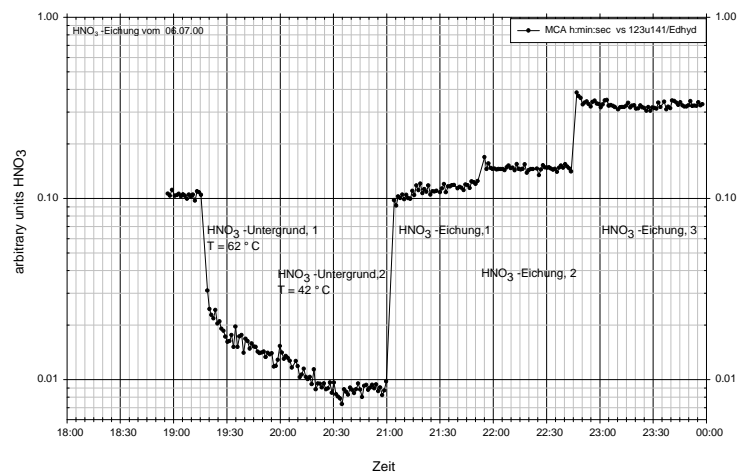


Abbildung 4.9: Tabelle: Auf dem Monte Cimone gemessene  $\text{HNO}_3$ -Eichfaktoren. Diagramm:  $\text{HNO}_3$ -Untergrundmessung und -Eichung inklusive einem Test bzgl. der Linearität mit drei unterschiedlichen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen.

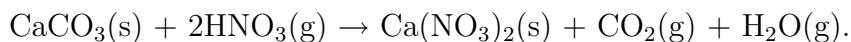
Der erste Untergrund ( $62\text{ }^\circ\text{C}$ ) erreichte gegen 19:40 Uhr das Plateau und sank noch einmal signifikant, als gegen 20:00 Uhr die Temperatur auf  $42\text{ }^\circ\text{C}$  erniedrigt wurde. Wie in Abschnitt 4.6.2,  $\text{HNO}_3$ -Untergrundmessung, erklärt wird, werden solche Untergründe, bei denen kurz vor oder während der Untergrundmessung die Temperatur variiert wurde, nicht berücksichtigt. Bei dem sich anschließenden „Linearcheck“ wurden im Rahmen des Fehlers annähernd gleich große Eichfaktoren bestimmt, was es rechtfertigt, die unterschiedlichen atmosphärischen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen mit demselben Eichfaktor zu korrigieren.

Schließlich sei noch auf die typische Form des Eichsignals (Untergrundsignals) hingewiesen: Nach schnellem Anstieg (Abfall) des Signals dauert es etwa 30 min, bis sich ein Plateau eingestellt hat. Dies läßt auf verhältnismäßig große Wandverluste schließen. Es fällt allerdings auch auf, daß diese „Einpendelzeit“ von der Größe der Änderung des Signals abhängt: Die Plateaus 2 und 3 sind schnell erreicht, wobei die ein-

gelassene  $\text{HNO}_3$ -Konzentration jeweils um den Faktor 1.4 bzw. 2.4 erhöht wurde. Im Gegensatz dazu wurde die Konzentration beim ersten Plateau mehr als verzehnfacht. D.h., daß kleine atmosphärische  $\text{HNO}_3$ -Schwankungen immer noch mit relativ guter Zeitauflösung detektiert werden können.

In der Tabelle in Abb. 4.9 sind die während der Meßkampagne MINATROC ermittelten  $\text{HNO}_3$ -Eichfaktoren aufgeführt. Es fällt sofort auf, daß zwei Eichfaktorfraktionen vorhanden sind: Vom 02.06. - 26.06.00 beträgt der gemittelte Eichfaktor  $2.43 \pm 0.09$ , und ab dem 05.07.00  $1.49 \pm 0.10$ . Weiterhin sticht ins Auge, daß die erste Fraktion *vor* und die zweite *nach* dem Mineralstaubereignis gemessen wurde. D.h., daß vor dem Staubereignis weniger  $\text{HNO}_3$  gemessen wurde als nachher. Daß es sich hierbei um einen systematischen Fehler handelt, kann nahezu ausgeschlossen werden, da nach der Kampagne durchgeführte Labormessungen ebenfalls Eichfaktoren im Bereich derer vom 05. und 06.07.00 ergaben.

Naheliegender ist somit die Vermutung, daß der Mineralstaub die Wände der Sammelleitung, des Strömungsrohrs und/oder des Massenspektrometers „passiviert“ hat, was nachträglich einen entscheidenden Einfluß auf die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration hatte. Allerdings wäre dann ein gegenteiliger Effekt zu erwarten: Angenommen, Mineralstaub würde von den Wänden adsorbiert, so wäre zu erwarten, daß gasförmiges  $\text{HNO}_3$  dort verloren ginge, und zwar irreversibel: Es gibt Untersuchungen von Goodman et al. bezüglich der heterogenen Reaktion von  $\text{HNO}_3$  an Calciumcarbonat, einem möglichen Bestandteil von Mineralstaub [Goo00]:



In vielen Untersuchungen hat Goodman obige Reaktion bestätigt gefunden. Sie sagt aus, daß  $\text{HNO}_3$  chemisch mit Calciumcarbonat unter der Bildung von Calciumnitrat reagiert. Auf diese Weise an den Wänden verloren gegangenes  $\text{HNO}_3$  kann also nicht wieder desorbiert werden. Zudem ist die Reaktion stark wasserdampfabhängig: Untersuchungen mit 20 % relativer Feuchte zeigten, daß  $\text{HNO}_3$  im Vergleich zur Reaktion ohne Wasserdampf nicht nur mit der Oberfläche des  $\text{CaCO}_3$  reagiert, sondern zu großen Anteilen auch mit dem Volumeninneren. Denn in Anwesenheit von Wasserdampf bildet sich ein dünner Wasserfilm um die  $\text{CaCO}_3$ -Partikel. Das gebildete, im Vergleich zu  $\text{CaCO}_3$  etwa  $10^5$  mal wasserlöslichere  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , löst sich in diesem Wasserfilm und hinterläßt  $\text{CaCO}_3$ -Flächen, die neuerlich mit  $\text{HNO}_3$  reagieren können und so fort.

Dieser Prozeß erklärt zwar die konstatierte atmosphärische  $\text{HNO}_3$ -Abnahme während des Mineralstaubereignisses am 03. und 04.07.00, vgl. auch Kap. 5, Ergebnisse. Er widerspricht aber dem anschließend gemessenen kleineren Eichfaktor, demzufolge *mehr*  $\text{HNO}_3$  gemessen wurde. Bislang liegt keine zufriedenstellende Erklärung für den kleineren Eichfaktor vor. Für die Auswertung der Daten wurden daher zwei

alternative Wege eingeschlagen: Die Daten bis zum 03.07.00, also bis unmittelbar *vor* dem Staubereignis, wurden mit dem ersten gemittelten Eichfaktor von  $2.43 \pm 0.09$  korrigiert. Die Daten während des Ereignisses hingegen wurden zum einen mit den beiden gemittelten Eichfaktor von  $1.49 \pm 0.10$  und  $2.43 \pm 0.09$ , und zum anderen mit einem progressiv abnehmenden Eichfaktor korrigiert, beginnend bei 2.43 und endend bei 1.49.

## 4.5 $\text{HNO}_3$ -Permeationsquelle

Im Fall von  $\text{SO}_2$  ist es einfach, einen definierten Eichfluß einzustellen, da es Schwefeldioxid hinreichender Reinheit in handelsüblichen Gasflaschen zu erwerben gibt. Über einen mass flow controller (MFC) läßt sich dann ein genauer Gasfluß und damit die gewünschte Konzentration im Strömungsrohr einstellen.

$\text{HNO}_3$  hingegen ist in der Gasphase nicht stabil zu lagern, da es mit den Wänden der Gasflaschen reagieren und verloren gehen würde. Um dennoch definierte Flüsse erzeugen zu können, bedient man sich der Technik von Permeationsöfen: Dabei ist flüssige Salpetersäure in einem Teflon-Membran-Röhrchen gelagert, das mit Stahlkappen abgeschlossen ist. Über die Permeationsofen-Temperatur läßt sich der Dampfdruck des  $\text{HNO}_3$  steuern. Auf diese Weise kann ein definierter  $\text{HNO}_3$ -Fluß eingestellt werden, der durch die Membran-Wand des Röhrchens permeiert. Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ist dann eine Funktion der Temperatur, der Größe der Membranfläche und der Membranbeschaffenheit.

Der sich einstellende Fluß ist über einen ausreichend langen Zeitraum hinweg konstant. „Ausreichend lange konstant“ deshalb, weil der Fluß in der Größenordnung von Monaten abnimmt. Dies wurde bereits von Fahey et al. [Fah85] beobachtet und von unserer Arbeitsgruppe bestätigt, siehe auch Tab. 4.1. Als Ursache vermutet Fahey, daß  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NO}_2$  umgewandelt wird, genau verstanden ist dieser Prozeß allerdings noch nicht.

In Abb. 4.10 ist das Prinzip von Permeationsquellen und ein Photo diverser Permeationsröhrchen dargestellt.  $\text{HNO}_3$  permeiert durch die Teflonmembrane und gelangt in einen Verdünnungsfluß, der steuerbar ist und das gewünschte Volumenmischungsverhältnis (VMR) einstellt. Die in unserer Arbeitsgruppe eingesetzten Permeationsquellen sind leicht modifiziert. Der im rechten Teilbild angegebene Verdünnungsfluß (dilution flow) - in der Praxis üblicherweise Stickstoff - wird bei uns mit Ofenfluß (oven flow) bezeichnet und konstant gehalten. Der Verdünnungsfluß wird *außerhalb* des Permeationsofens zugeführt. Der Vorteil dieser Anordnung ist der folgende: Wird die Permeationsquelle wie im Bild dargestellt betrieben, so bedeutet eine Änderung des Verdünnungsflusses von z.B. 0.2 slm auf 7.0 slm eine Temperaturerniedrigung. Die Temperatur sollte aber, um einen konstanten Permeationsfluß zu gewährleisten, nicht

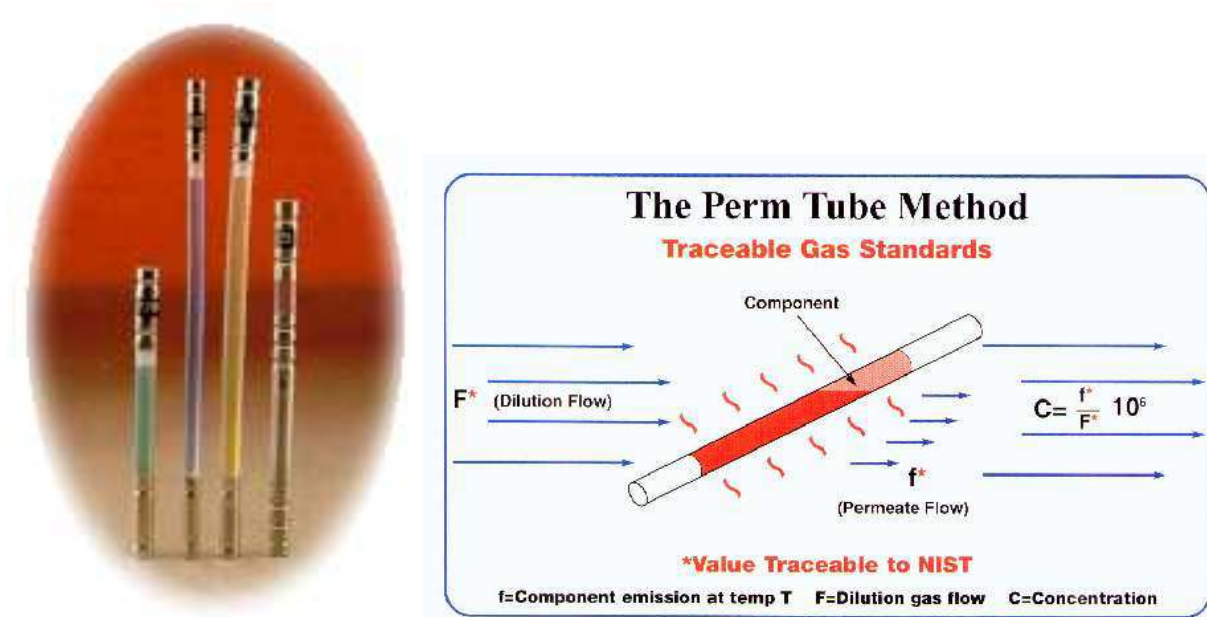


Abbildung 4.10: Diverse Permeationsröhrchen (linkes Bild) und Prinzip des Permeationsofens (rechtes Bild). Die Abbildungen wurden von der Firma KIN-TEK [KIN99] zur Verfügung gestellt.

verändert werden. Dies garantiert die *externe* Verdünnung. Weitere Daten und tiefergreifende Informationen über die Funktionsweise von Permeationsöfen bekommt der interessierte Leser z.B. bei [Gri00].

Zwar wird der  $\text{HNO}_3$ -Permeationsfluß vom Hersteller angegeben, wie aber bereits oben erwähnt, ist er über einen längeren Zeitraum hinweg nicht konstant. Um dennoch Aufschluß über die ins Strömungsrohr eingelassene Konzentration zu bekommen, wird der Gasfluß über einen Zeitraum von 4 (Feldmessung) bzw. 14 (Labormessung) Stunden in zwei in Serie geschalteten, mit destilliertem Wasser gefüllten Gaswaschflaschen gesammelt. Das funktioniert aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von  $\text{HNO}_3$ . Im Wasser dissoziiert es in seine Ionen  $\text{H}^+$  und  $\text{NO}_3^-$ . Ionenchromatographisch wird dann die  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration bestimmt und daraus auf die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration geschlossen.

In Tabelle 4.1 sind die so ermittelten Werte in ng/min angegeben. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Emissionsrate von 850-900 ng/min (Anfang Juni) auf ca. 730 ng/min (Anfang Juli) und schließlich auf 520 ng/min (Anfang November). Für die Eichungen wird daher immer der Wert als Referenz benutzt, der ihr zeitlich am nächsten kommt.

## 4.6 Untergrundmessungen

Die Spurengase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  können in sauberen Luftmassen Konzentrationen von 100 pptv und weniger annehmen. Für  $\text{HNO}_3$  gibt es außerdem Untersuchungen

Datum	Dauer (min)	Emissionsrate (ng/min)
01.06.00	366	846
03.06.00	426	906
05.06.00	393	765
06.06.00	376	822
07.06.00	294	808
09.06.00	399	822
10.06.00	191	879
11.06.00	476	800
12.06.00	312	845
15.06.00	312	788
17.06.00	342	789
19.06.00	330	781
23.06.00	319	743
25.06.00	364	757
27.06.00	329	740
29.06.00	341	752
02.07.00	319	736
05.07.00	321	723
07.07.00	368	724
12.10.00	856	618
02.11.00	782	579
07.11.00	784	522

Tabelle 4.1: *Ergebnis der ionenchromatographisch gewonnenen HNO<sub>3</sub>-Emissionsraten aus der Permeationsquelle.*

bezüglich der heterogenen Reaktion von HNO<sub>3</sub> mit Bestandteilen von Mineralstaub [Goo00]. Aus den Ergebnissen dieser Studie ist zu erwarten, daß HNO<sub>3</sub> von Mineralstaub adsorbiert wird und unter Umständen komplett aus der jeweiligen Luftmasse entfernt werden kann. Eines der erklärten Ziele des Projekts MINATROC ist es, diesen Einfluß von Mineralstaub auf die Konzentrationen von HNO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> zu untersuchen. Folglich war es von großer Wichtigkeit, den Untergrund der CIMS-Apparatur so gering wie möglich zu halten und mit größtmöglicher Präzision zu bestimmen. Auf die diesbezüglich durchgeführten Untergrundmessungen und Untersuchungen wird in den folgenden beiden Abschnitten eingegangen.

### 4.6.1 SO<sub>2</sub>-Untergrund

Unerwünschte SO<sub>2</sub>-Quellen, die die atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Werte überlagern, liegen vermutlich zu großen Teilen in den Verunreinigungen der Quellgase für die Ionenquelle. Ein Indiz dafür ist, daß Labormessungen, die mit synthetischer Luft durchgeführt wurden, einen ca. 30 % größeren Untergrund aufweisen als Messungen mit Atmosphärenluft. Der für die Ionenquelle verwendete Sauerstoff ist von derselben Qualität und Firma wie der in der synthetischen Luft enthaltene Sauerstoff. Da er ungefiltert in die SIQ eingelassen wird, verursacht er vermutlich einen Großteil des SO<sub>2</sub>-Untergrundes.

Möglicherweise können auch atmosphärische Moleküle der Masse 112, die bislang noch nicht identifiziert wurden, in das Strömungsrohr gelangen, dort von der SIQ ionisiert werden und sich schließlich der SO<sub>2</sub>-Linie überlagern. Auch können in der SIQ selbst unbekannte Ionen der Masse 112 produziert werden. Schließlich hat man es immer mit einem vom Channeltron rührenden elektronischen Rauschen zu tun, das sich u.a. in der Form sogenannter „spikes“ äußert: Das sind unnatürlich große Zählereignisse, die sich den entsprechenden Linien überlagern.

Im Gegensatz zu den HNO<sub>3</sub>-Untergrundmessungen sind die SO<sub>2</sub>-Untergründe deutlich leichter zu handhaben. Es treten keine signifikanten Wandverluste auf, was ein schnelles Erreichen der Eich- und Untergrundplateaus gewährleistet. Auch ist keine Korrelation mit der Luftfeuchte und der Temperatur erkennbar. Lediglich solche Untergrundmessungen, *während* denen eine Temperaturänderung vorgenommen wurde, zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die aber darauf zurückzuführen ist, daß das Plateau noch nicht wieder erreicht wurde. Sie wurden zur Ermittlung des Untergrund-Mittelwertes außer acht gelassen. In Abb. 4.11 sind links die gemessenen SO<sub>2</sub>-Untergründe aufgeführt. Es wird deutlich, daß der SO<sub>2</sub>-Untergrund sehr gut reproduzierbar zu messen ist. Er beträgt im Mittel  $133 \pm 6$  pptv. Das ist auch der Wert, der von den gemessenen atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen abgezogen wurde.

Das rechte Teilbild in Abb. 4.11 verdeutlicht noch einmal, wie schnell der SO<sub>2</sub>-Untergrund nach Abschalten des Eichgases einen Gleichgewichtswert annimmt.

### 4.6.2 HNO<sub>3</sub>-Untergrund

Der HNO<sub>3</sub>-Untergrund kann verschiedener Natur sein. So kann HNO<sub>3</sub> künstlich in der Ionenquelle produziert werden: Dort entstehen aus der Reaktion zwischen O(<sup>1</sup>D) und H<sub>2</sub>O OH-Radikale, die mit NO<sub>2</sub> zu HNO<sub>3</sub> reagieren. NO<sub>2</sub> wird einerseits auch in der SIQ erzeugt, andererseits ist es in verschmutzten Luftmassen enthalten und kann auch bei den Untergrundmessungen in das Strömungsrohr gelangen, da es von den Filtern nicht zurückgehalten wird. Vermutlich können auch nicht alle Aerosolpartikel mit  $d < 1 \mu\text{m}$  von den Filtern (Porengröße:  $1 \mu\text{m}$ ) zurückgehalten werden. Somit kann HNO<sub>3</sub>, das sich an Aerosolpartikeln angelagert hat, in die Sammelleitung gelangen,

Datum	SO <sub>2</sub> -Untergrund (pptv)
08.06.00, 1	126
08.06.00, 2	133
14.06.00, 1	134
14.06.00, 2	141
22.06.00, 1	131
22.06.00, 2	126
03.07.00	141
06.07.00	133

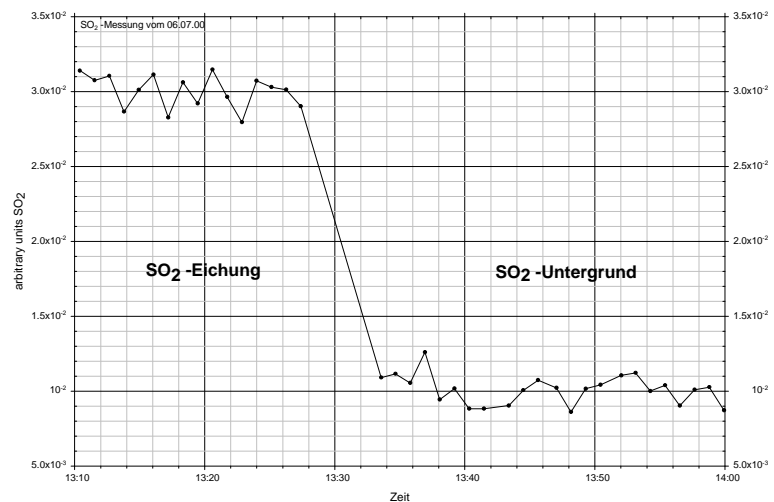


Abbildung 4.11: *Tabelle: Auf dem Monte Cimone gemessene SO<sub>2</sub>- Untergrundwerte. Diagramm: Der gemessene Untergrund erreicht quasi sofort das Plateau.*

wo es aufgrund der erhöhten Temperatur und des kleineren Druckes verdampft und sich dem eigentlichen Gasphasen-HNO<sub>3</sub> überlagert. Des weiteren hat man wie beim SO<sub>2</sub>-Untergrund ein elektronisches Rauschen und - auf gleiche Weise wie schon beim SO<sub>2</sub>-Untergrund beschrieben - atmosphärische Moleküle der Masse 123 können die HNO<sub>3</sub>-Linie überlagern. Schließlich kann HNO<sub>3</sub> von den Wänden der Sammelleitung aufgenommen und wieder abgegeben werden.

In Kapitel 4.4.2, HNO<sub>3</sub>-Eichung, wurde bereits der verwendete Meßaufbau für die HNO<sub>3</sub>-Untergrundmessungen beschrieben. Auch wurde dort die Frage nach der Effektivität des Nylon-Filters gestellt. Außer dem dort beschriebenen und gescheiterten Sofnocarb-Filter-Test, wurde im Labor ein weiterer Test durchgeführt, der zeigen sollte, daß Nylon keine signifikanten Mengen an Gasphasen-HNO<sub>3</sub> passieren läßt. Zu diesem Zweck wurde mit Wasser angereicherte synthetische Luft durch das HNO<sub>3</sub>-Filtersystem geleitet und *vor* den Filtern das HNO<sub>3</sub>-Eichgas eingelassen. Anschließend wurde eine Sequenz ohne Eichgas aufgenommen und die beiden Meßreihen miteinander verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 4.12 dargestellt.

Bei den üblichen HNO<sub>3</sub>-Untergrundmessungen fällt das HNO<sub>3</sub>-Signal nach Abschalten des Eichgases unmittelbar und rapide ab. Bei dem hier durchgeführten Test hingegen weichen die gemessenen HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen mit und ohne Eichgas im Rahmen der statistischen Schwankungen nicht voneinander ab. Das belegt also, daß der Nylonfilter kein Gasphasen-HNO<sub>3</sub> passieren läßt und das Filtersystem geeignet für die Bestimmung des HNO<sub>3</sub>-Untergrundes ist.

Untergrundmessungen wurden in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Zunächst gab es allerdings Probleme mit der Dichtigkeit der Filter, die erst ab dem 13.06.00

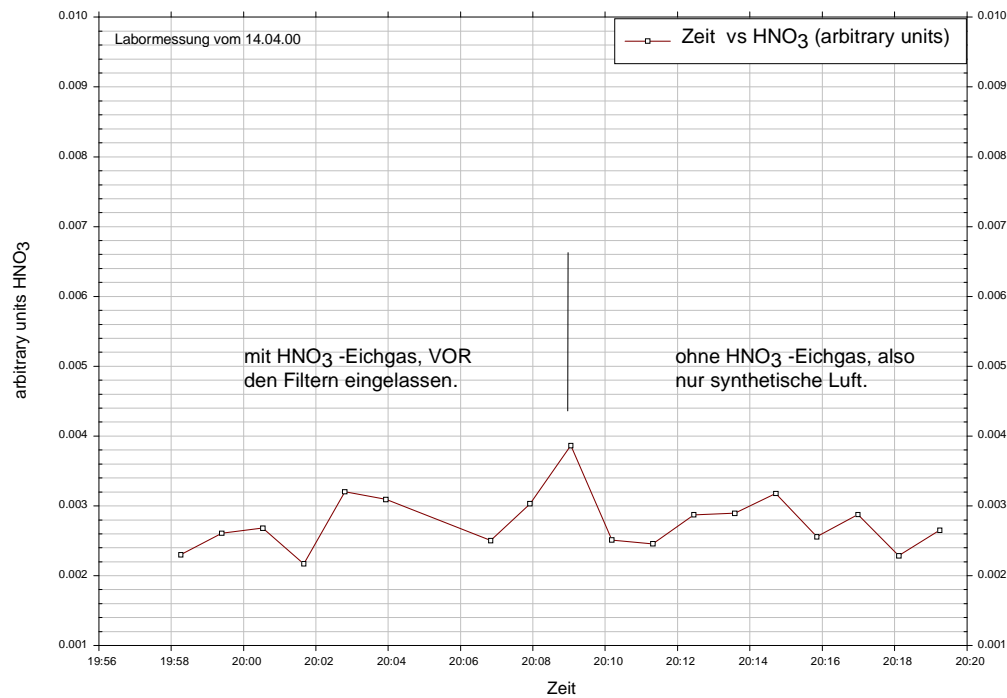


Abbildung 4.12: Um zu testen, ob der Nylonfilter signifikante Mengen an  $\text{HNO}_3$  passieren läßt, wurde eine Untergrundmessung mit einer Messung verglichen, bei der  $\text{HNO}_3$ -Eichgas vor dem Nylonfilter eingelassen wurde.

behalten werden konnten. In der Tabelle in Abb. 4.13 sind daher nur Untergründe ab diesem Datum chronologisch aufgelistet. Der Mittelwert beträgt  $88 \pm 27$  pptv.

Im rechten Teilbild in Abb. 4.13 wurde eine positive Korrelation zwischen dem Wasserdampfgehalt der Luft und dem gemessenen Untergrund festgestellt. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte folgendermaßen aussehen: Bei Labormessungen mit vergleichsweise sehr trockener Luft wurde ein schneller Anstieg des  $\text{HNO}_3$ -Eichsignals gegenüber Feldmessungen mit feuchter Atmosphärenluft beobachtet. Das legt die Vermutung nahe, daß der  $\text{HNO}_3$ -Verlust an den Wänden der Sammelleitung umso größer ist, je größer der Wasserdampfgehalt der Luft ist. Bei den Untergrundmessungen kann das adsorbierte  $\text{HNO}_3$  dann wieder desorbiert werden und sorgt für einen wasserdampf-abhängigen Untergrund.

Durch die Meßwerte der  $\text{HNO}_3$ -Untergründe wurde eine Regressionsgerade gelegt. Der aus dem „prediction interval“ gewonnene Fehler liegt mit etwa 50 pptv in derselben Größenordnung, wie die Meßwerte. Dennoch ist aus dem dargestellten Plot laut [Tay82] sogar eine signifikante Korrelation zu folgern: Für eine Meßreihe von 8 Messungen mit zwei unkorrelierten Variablen liegt die Wahrscheinlichkeit P dafür, daß der Korrelationskoeffizient  $r > 0.7$  ist, bei 5.3 %. Da in unserem Fall sogar  $r = 0.75$  ist,



Datum	HNO <sub>3</sub> -Untergrund (pptv)
13.06.00	69
22.06.00	70
23.06.00	126
26.06.00	84
02.07.00	102
05.07.00	43
06.07.00, 1	107
06.07.00, 2	105

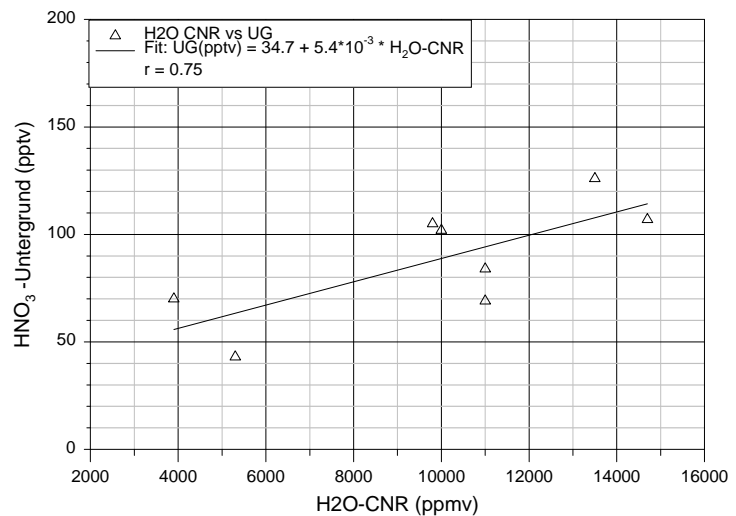


Abbildung 4.13: Tabelle: Auf dem Monte Cimone gemessene HNO<sub>3</sub>-Untergrundwerte, am 06.07.00 wurden zwei Untergründe gemessen. Diagramm: Für die Feuchteabhängigkeit dieser Untergrundwerte liegt eine signifikante Korrelation vor.

und eine signifikante Korrelation per Definition bei  $P \leq 5\%$  gegeben ist, liegt eine signifikante Korrelation vor.

Mit einer noch besseren Korrelation wird dann zu rechnen sein, wenn alle Parameter, die den Untergrund beeinflussen können, berücksichtigt werden. So ist der Untergrund möglicherweise von der jeweiligen Aerosolpartikelverteilung oder der NO<sub>2</sub>-Konzentration abhängig, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden konnte.

Die gemessenen atmosphärischen HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen wurden sowohl mit dem gemittelten, als auch mit dem feuchteabhängigen Untergrund korrigiert und vergleichsweise gegenübergestellt. Die verwendete Formel für den feuchteabhängigen Untergrund ist im rechten Teilbild in Abb. 4.13 angegeben. In Kapitel 5, Ergebnisse, wird gezeigt, daß die üblichen atmosphärischen HNO<sub>3</sub>-VMRs bei  $> 1$  ppbv liegen. Der feuchteabhängige und der gemittelte Untergrund sind jedoch größtenteils nahezu identisch und unterscheiden sich nur in Fällen sehr kleiner Feuchten um maximal 50 pptv. Daher wird im Kapitel „Ergebnisse“ nur für die beiden Mineralstaubtage der Vergleich zwischen feuchteabhängigem und gemitteltem Untergrund gezogen, da an diesen Tagen das HNO<sub>3</sub>-VMR auf etwa 150 pptv abgesunken ist und zudem die Feuchte zeitweise mit  $< 30\%$  recht gering war. Für die anderen Tage ist der Unterschied ohne Belang.

Eine Temperaturabhängigkeit des HNO<sub>3</sub>-Untergrundes konnte nicht festgestellt werden. Variationen im Bereich zwischen 20 und 60 °C lieferten keine Korrelation. Dies geht konform mit den Ergebnissen von Neuman et al., die im Bereich zwischen 10 und 80 °C ebenfalls konstante Untergründe diagnostizierten, [Neu99]. Auf die von Neuman

gewonnenen Ergebnisse wird in Kapitel 4.7, HNO<sub>3</sub>-Wandverluste eingegangen. Allerdings wurde ein Einfluß einer Temperaturänderung auf den Untergrund festgestellt: Wurde kurz vor oder während einer Untergrundmessung die Temperatur erhöht, so wurde - wie schon beim SO<sub>2</sub> - auch ein erhöhter Untergrund gemessen. Vermutlich wurde in solchen Fällen die Zeitkonstante für das Erreichen des Plateaus „künstlich“ erhöht und ein Plateau war einfach noch nicht erreicht. Intensive Tests, die das belegen könnten, wurden allerdings noch nicht durchgeführt. Diese „künstlich“ erhöhten Untergründe wurden für den Mittelwert nicht berücksichtigt.

## 4.7 HNO<sub>3</sub>-Wandverluste

Bei der Bodenmessung ist es für unverfälschte Meßwerte wichtig, daß die Luft möglichst ungestört, d.h. ohne Kontakt zu Flächen jeder Art, gemessen wird. Das gilt insbesondere für HNO<sub>3</sub>, welches als sehr „klebriges“ Spurengas an den meisten Oberflächen verloren geht (z.B. Wände der Meßstation, Erdoberfläche usw). Konsequenterweise sollte also die Haupteinlaßdüse einige Meter über dem Boden angebracht sein, was aber andererseits eine lange Sammelleitung und somit wiederum eine große Oberfläche bedeutet. Dieser Konflikt konnte nicht ohne Einbußen gelöst werden. Die Haupteinlaßdüse wurde schließlich in einer Höhe von etwa 3 m montiert, was eine Sammelleitung von ca. 4 m bedingte. Um die Wandverluste dennoch möglichst gering zu halten, wurde Teflon als Schlauch- und Rohrmaterial verwendet.

Untersuchungen bzgl. der HNO<sub>3</sub>-Wandverluste wurden von Neuman et al. durchgeführt [Neu99]. Er benutzte für seine Untersuchungen Strömungsrohre unterschiedlicher Materialien mit einem Innendurchmesser von 1 cm bei einer Länge von 30 cm. Die Messungen führte er mit trockener synthetischer Luft <sup>b</sup> durch, wobei die relative Feuchte weniger als 100 ppmv <sup>c</sup> betrug.

Die von Neuman gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 4.14 dargestellt. Im linken Teilbild ist die gemessene HNO<sub>3</sub>-Konzentration gegen die Zeit aufgetragen. Es wurden für jeweils fünf Minuten HNO<sub>3</sub>-Eichungen mit unterschiedlichen Strömungsrohrmaterialien durchgeführt. Der HNO<sub>3</sub>-Verlust an PFA-Teflon (Perfluoralkoxy-Copolymer) ist im Vergleich mit den anderen Materialien mit Abstand am geringsten. Schon nach ca. einer Minute ist das HNO<sub>3</sub>-Signal auf etwa 95 % des Referenzsignals (im Bild mit „instrument response“ bezeichnet) angewachsen. Mit anderen Worten: Ad- und Desorption sind im Gleichgewicht und die Wandverluste betragen höchstens 5 %. Gleiche Resultate wurden auch für andere Fluorkunststoffe wie TFE, FEP und PVDF erzielt.

Hingegen sind die Verluste an Edelstahl, dem in unserer Arbeitsgruppe bislang übli-

<sup>b</sup>Synthetische Luft der Firma Messer Griesheim, [Mes00], besteht aus 20.5 % O<sub>2</sub> (99.998 % Reinheit) in N<sub>2</sub> (99.9990 % Reinheit).

<sup>c</sup>vgl.: Typische Werte für atmosphärische Luft auf dem Monte Cimone waren 5000..15000 ppmv.

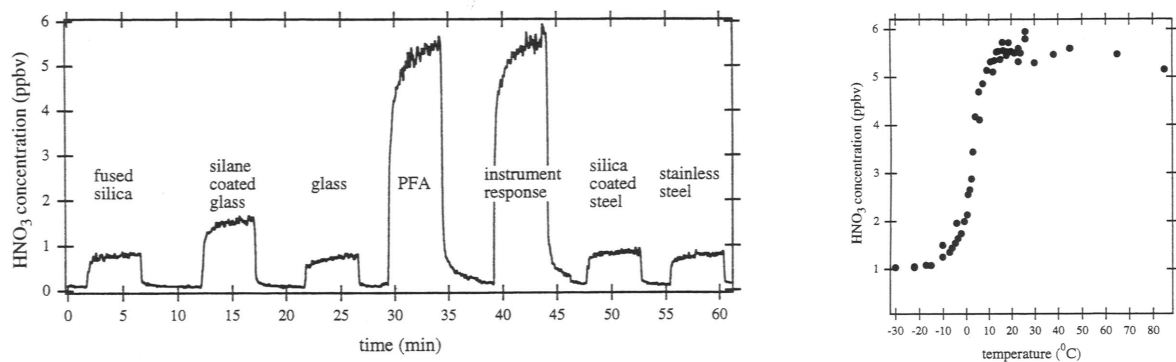


Abbildung 4.14: Ergebnisse der Untersuchungen von Neuman et al. Linkes Bild: Tests bzgl. der Verluste von  $\text{HNO}_3$  an diversen Materialien. Rechtes Bild: Abhängigkeit der  $\text{HNO}_3$ -Verluste an PFA von der Temperatur [Neu99].

chen Strömungsrohrmaterial, auch nach Meßzeiten  $> 1$  h nicht unter 85 % gesunken, wie Neuman berichtet. Daher besteht kein Zweifel daran, daß Fluorkunststoffe für die Messung von  $\text{HNO}_3$  die bislang am besten geeigneten Materialien sind. Untermuert wird dies durch die aus dem rechten Teilbild in Abb. 4.14 hervorgehende Temperaturunabhängigkeit der  $\text{HNO}_3$ -Adsorption an PFA im Bereich von +10 bis +80  $^{\circ}\text{C}$ .

Allerdings muß bedacht werden, daß obige Ergebnisse nur für *trockene, reine* Luft gelten. Im Fall von atmosphärischer Luft oder Laborluft können laut Neuman beträchtliche Abweichungen dieser Werte an unterschiedlichen Meßtagen auftreten. Erklärt werden kann dies *eventuell* durch die Präsenz von Wasser zusammen mit Ammoniak oder anderen Molekülen, die mit  $\text{HNO}_3$  auf der Teflon-Oberfläche reagieren und somit einen  $\text{HNO}_3$ -Verlust bewirken. Untersuchungen diesbezüglich wurden bislang aber noch nicht durchgeführt.

Im Gegensatz zu den von Neuman präsentierten Ergebnissen wurden  $\text{HNO}_3$ -Eichungen auf dem Monte Cimone mit Atmosphärenluft durchgeführt. Außerdem war unsere Sammelleitung inklusive Strömungsrohr mit etwa 4,5 m um das 15-fache länger und die Teflon-Oberfläche dementsprechend größer. Folglich liegt die Annahme nahe, daß sich die Wandverluste stärker auf die Eichmessungen auswirken, als in der von Neuman beschriebenen „Idealmessung“ mit reiner und trockener Luft. In der Tat ergaben sich aus den  $\text{HNO}_3$ -Eichungen deutlich längere Zeiten, bis die Adsorption an den Wänden einen Sättigungswert erreichte, d.h. bis Adsorption und Desorption im Gleichgewicht standen.

Als Beispiel ist in Abb. 4.15 eine typische  $\text{HNO}_3$ -Eichung, gefolgt von einer Untergrundmessung, gezeigt, wie sie auf dem Monte Cimone und im Labor durchgeführt wurden (vgl. auch Kapitel 4.4.2,  $\text{HNO}_3$ -Eichung). Der Wasserdampfgehalt der Luft betrug in dem dargestellten Abschnitt im Mittel ca. 11000 ppmv. Aufgetragen ist das Verhältnis zwischen Edukt- und Produktzählraten, was dem relativen Verlauf der

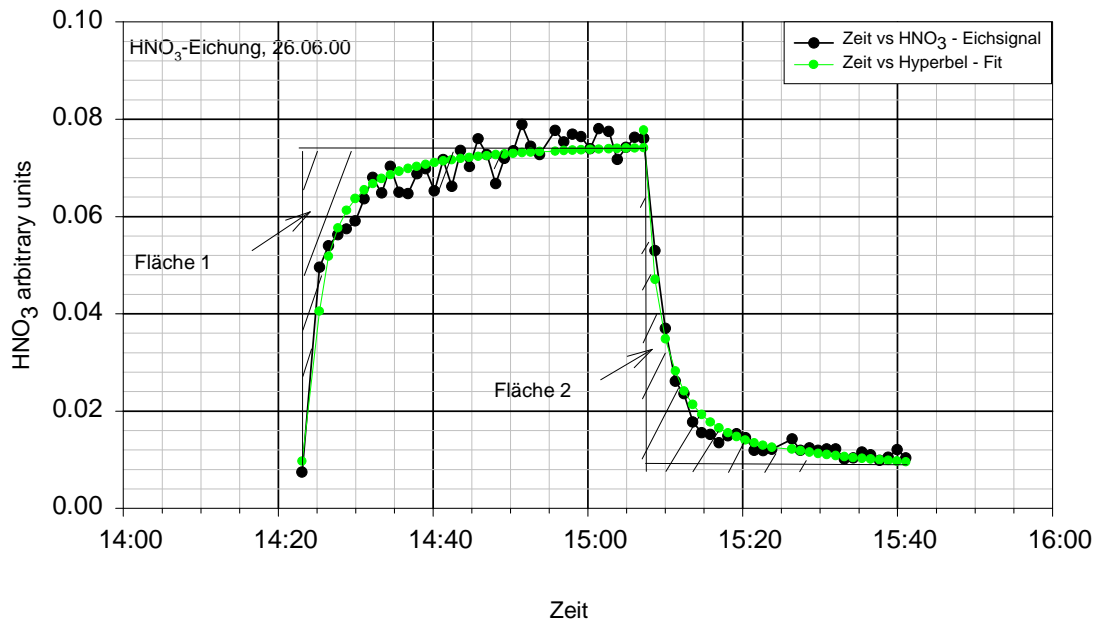


Abbildung 4.15:  $\text{HNO}_3$ -Eichung vom Monte Cimone, 26.06.00. Bis Ad- und Desorption an und von den Wänden einen Sättigungswert erreicht haben und sich ein Plateau abzeichnet, vergehen an diesem Meßtag jeweils ca. 40 Minuten. Die Flächen 1 und 2 geben Aufschluß über die Reversibilität der  $\text{HNO}_3$ -Wandverluste. Erläuterungen hierzu s. Text.

$\text{HNO}_3$ -Konzentration entspricht, gegen die Zeit. Zunächst ist eine Eichkurve dargestellt (14:23-15:07). Der Permeationsquellen-Verdünnungsfluß beträgt 7 slm, was im Strömungsrohr einem Mischungsverhältnis von grob 1800 pptv entspricht. Anschließend folgt eine Untergrundmessung mit Teflon- und Nylonfilter (15:07-15:41). Die sich einstellenden Plateaus repräsentieren den Zeitpunkt, ab dem sich ein Ad- und Desorptionsgleichgewicht an den Wänden eingestellt hat. Anders als bei Neuman et al. wurden sie anstatt nach etwa 5 Minuten erst nach 30 Minuten erreicht, was bedeutet, daß - aufgrund der großen Oberfläche - über einen vergleichsweise längeren Zeitraum  $\text{HNO}_3$  adsorbiert wurde. Das könnte aber seine Theorie bestätigen, daß feuchte, nicht-reine Luft einen größeren  $\text{HNO}_3$ -Wandverlust bewirkt als trockene und saubere Luft. In Kap. 4.6, Untergrundmessung, wird diese Fragestellung aufgegriffen und eine positive Korrelation zwischen Wasserdampfgehalt der Luft und Untergrundsignal konstatiert.

Eine andere Frage im Zusammenhang mit  $\text{HNO}_3$ -Wandverlusten ist die, ob die Verluste reversibel sind oder nicht. Am Beispiel der vorgestellten Eichung vom 26.06.00 und vom 05.07.00 (Abb. 4.16) wurde dieser Frage nachgegangen. Geeicht wurde jeweils

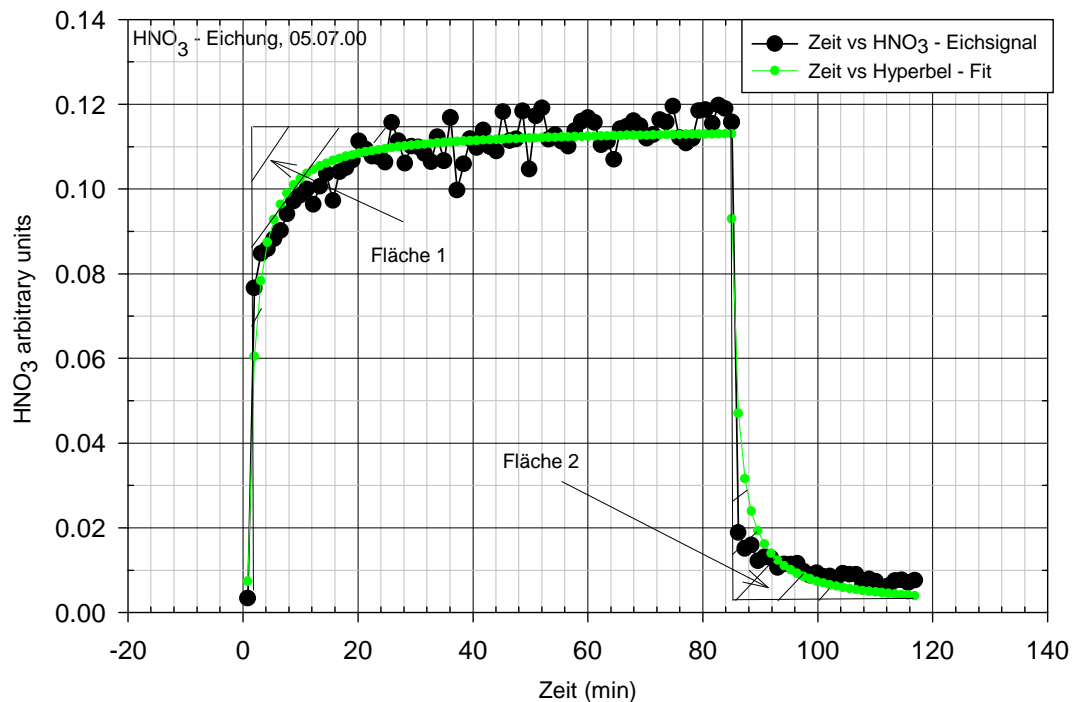


Abbildung 4.16:  $\text{HNO}_3$ -Eichung vom Monte Cimone, 05.07.00. Hier weichen die Flächen 1 und 2 etwas voneinander ab, was darauf hindeutet, daß an diesem Eichtag der Adsorptionsprozeß nicht reversibel war.

mit gefilterter Atmosphärenluft (vgl. auch Kapitel 4.4.2,  $\text{HNO}_3$ -Eichung). Der Wasserdampfgehalt am 26.06.00 betrug zur Zeit der Eichung im Mittel etwa 11000 ppmv was ca. 80 % relativer Luftfeuchtigkeit entsprach. Die Eichung vom 05.07.00 fand einen Tag nach dem Mineralstaub-Ereignis statt. Der Wasserdampfgehalt betrug im Mittel 3800 ppmv, entsprechend etwa 22 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Davon ausgehend, daß die Plateaus *nur* deswegen nicht *instantan* erreicht werden, weil sich erst ein stabiles Verhältnis zwischen Ad- und Desorption einstellen muß, können die in Abb. 4.15 und 4.16 schraffierten Flächen im Idealfall (s.u.) als Summen der ad- bzw. desorbierten Konzentrationen verstanden werden. Legt man an die Eich- und an die Untergrundkurven jeweils einen hyperbolischen Fit, integriert die Fit-Kurven und verrechnet die Integrale mit den entsprechenden Rechtecken über bzw. unter den Kurven, so lassen sich besagte Flächen berechnen. Formel und Integral der Fits lauten:

$$y = y_0 + \frac{ax}{b+x}, \quad \int \left( y_0 + \frac{ax}{b+x} \right) dx = y_0x + ax - a \ln|x+b|.$$

Mit „im Idealfall“ ist gemeint, daß die Fläche *über* der Kurve der *gesamten* adsorbierten  $\text{HNO}_3$ -Menge entspricht, was aber nicht zwangsläufig der Fall sein muß: Wie

oben beschrieben wurde, beträgt der Eichfaktor im Mittel etwa  $2.43 \pm 0.09$ , d.h., die tatsächliche  $\text{HNO}_3$ -Konzentration wurde unterschätzt. Eine mögliche Erklärung für diese Unterschätzung könnte darin liegen, daß sich auch im Plateau noch keine Sättigung der Wände eingestellt hat, sondern daß immer noch der Adsorptionsprozeß überwiegt. Das wurde auch, z.B. im Falle von Edelstahl, von Neuman et al. beobachtet: Aus dem linken Diagramm in Abb. 4.14 geht hervor, daß sich zwar relativ schnell ein Plateau eingestellt hat, dennoch beträgt der von Neuman angegebene Edelstahl-Wandverlust ca. 85 %. Trotz erreichtem Plateau überwiegt der Adsorptionsprozeß also den Desorptionsprozeß.

Allerdings könnte der zu große Eichfaktor auch systematischer Natur sein und aus den in Kapitel 4.3 besprochenen Fehlerquellen rühren. Trotz dieser Unsicherheit können folgende Schlüsse gezogen werden:

Für den 26.06.00 berechnet sich Fläche 1 zu 0.19 und Fläche 2 zu 0.20 Einheiten. Im Rahmen der Fitgenauigkeit sind die Flächen also annähernd gleich groß. Das bedeutet, daß im - in obigem Sinne gemeinten - Idealfall an diesem Eichtag im wesentlichen gleich viel ad- wie desorbiert wurde. Am 05.07.00 hingegen ist Fläche 1 (0.36 Einheiten) um ca. 60 % größer als Fläche 2 (0.22 Einheiten). Dadurch kann definitiv ausgeschlossen werden, daß alles Adsorbierte auch wieder desorbiert wurde.

Resümierend läßt sich also feststellen, daß auch an Teflon mit irreversiblen  $\text{HNO}_3$ -Wandverlusten zu rechnen ist. Zu untersuchen bleibt, ob der Grad der Reversibilität von Parametern wie Wasserdampfgehalt oder von der Reinheit der Luft abhängt.

## 4.8 Reduzierung des Ions $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$

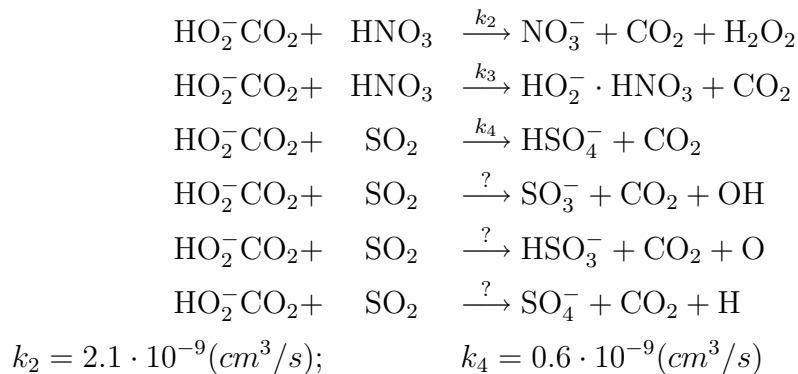
Wie bereits in Kapitel 3.3.2 ausgeführt wurde, werden in den Quellraum der Strömungskanal-Ionenquelle, SIQ, die Quellgase  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  eingelassen. Neben den dort erwähnten Ionen wird jedoch ein weiteres, unerwünschtes Ion erzeugt, nämlich  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  mit  $m = 77$  amu. Nach Möhler wird  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  folgendermaßen gebildet [Möh89]: In der Entladungszone der SIQ entstehen u.a.  $\text{O}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{O}(^1\text{D})$ .  $\text{O}$  reagiert mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_3$  und  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $2 \text{OH}$ . Mit dem in der SIQ produzierten  $\text{CO}_3^-$  reagiert  $\text{OH}$  schließlich zu  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ . Ein anderer Bildungsprozeß kann über die Reaktion von  $\text{O}^-$  und  $\text{O}_2^-$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{OH}^-$  und  $\text{HO}_2^-$  erfolgen.  $\text{HO}_2^-$  reagiert schließlich mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ . Das für diesen Prozeß benötigte  $\text{H}_2\text{O}$  ist in Form von Verunreinigungen in den Gasflaschen enthalten.

$\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  ist deshalb unerwünscht, weil es mit vielen Spurengasen reagiert, was einen Konkurrenzprozeß zur Reaktion zwischen den Spurengasen und den Carbonationen,  $\text{CO}_3^-$ , darstellt. Das kann zur Folge haben, daß die Konzentration des entsprechenden Spurengases bei der Auswertung über die  $\text{CO}_3^-$ -Ionen unterschätzt wird.

Die Konkurrenzreaktionen sind bislang noch nicht hinlänglich bekannt. Zwar wur-

den die Reaktionen von  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  mit unter anderem  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  von Wincel et al. untersucht [Win95]. Dennoch sind weder alle Ratenkoeffizienten bekannt, noch konnten die von Wincel vorgeschlagenen Folgereaktionen bestätigt werden.

Die für uns relevanten, von Wincel untersuchten Reaktionen zwischen  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{SO}_2$  lauten:



Nun erkennt man einen weiteren gewichtigen Grund dafür, die Zählrate des  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  möglichst gering zu halten: Als Produkte in obigen Reaktionen tauchen unter anderem  $\text{HO}_2^- \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_4^-$  auf, deren atomare Masse jeweils 96 ist. Das ist aber auch die atomare Masse des zweiten Hydrates von Carbonat,  $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$ . Die Produkte der Spurengasreaktionen mit  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  überlagern sich also einem Edukthydrat von  $\text{CO}_3^-$ , was zu einer weiteren Unterschätzung der Konzentration des Spurengases führt.

Alles in allem bewegt man sich bei  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  noch auf unzureichend bekanntem Terrain, was als Lösung des Problems nahelegt, dieses Ion so weit zu unterdrücken, daß Konkurrenzreaktionen vernachlässigbar sind:

Die Häufigkeit des  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  ist von den Einstellungen der SIQ abhängig und kann bis zu 30 % der Häufigkeit des Eduktions  $\text{CO}_3^-$  betragen. Eine Verkleinerung des SIQ-Primärstromes<sup>d</sup> kann die  $\text{O}(^1D)$ -Produktion und somit auch die  $\text{HO}_x$ -Produktion verringern. Dadurch ist es möglich, den Anteil der  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ -Zählrate auf unter 10 % der Zählrate des  $\text{CO}_3^-$  zu senken.

In Abbildung 4.17 ist das Verhältnis der  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ -Zählrate zur  $\text{CO}_3^-$ -Zählrate in Prozent gegen verschiedene Einstellungen des Primärstromes aufgetragen. Weiter ist die integrale Zählrate in cps (counts per second) aufgetragen. Darunter ist die Summe der Zählraten aller im Spektrum vorkommenden Massen zu verstehen.

Es wird deutlich, daß das Verhältnis mit steigendem SIQ-Primärstrom zunimmt. Für das Experiment wäre somit ein möglichst kleiner Strom empfehlenswert. Allerdings bedeutet ein kleiner Strom auch eine kleine integrale Zählrate, wie Abb. 4.17 zeigt. Es

<sup>d</sup>Mit dem Primärstrom der SIQ ist *nicht* der Ionenstrom gemeint, sondern der Strom, der die Elektroden ansteuert.

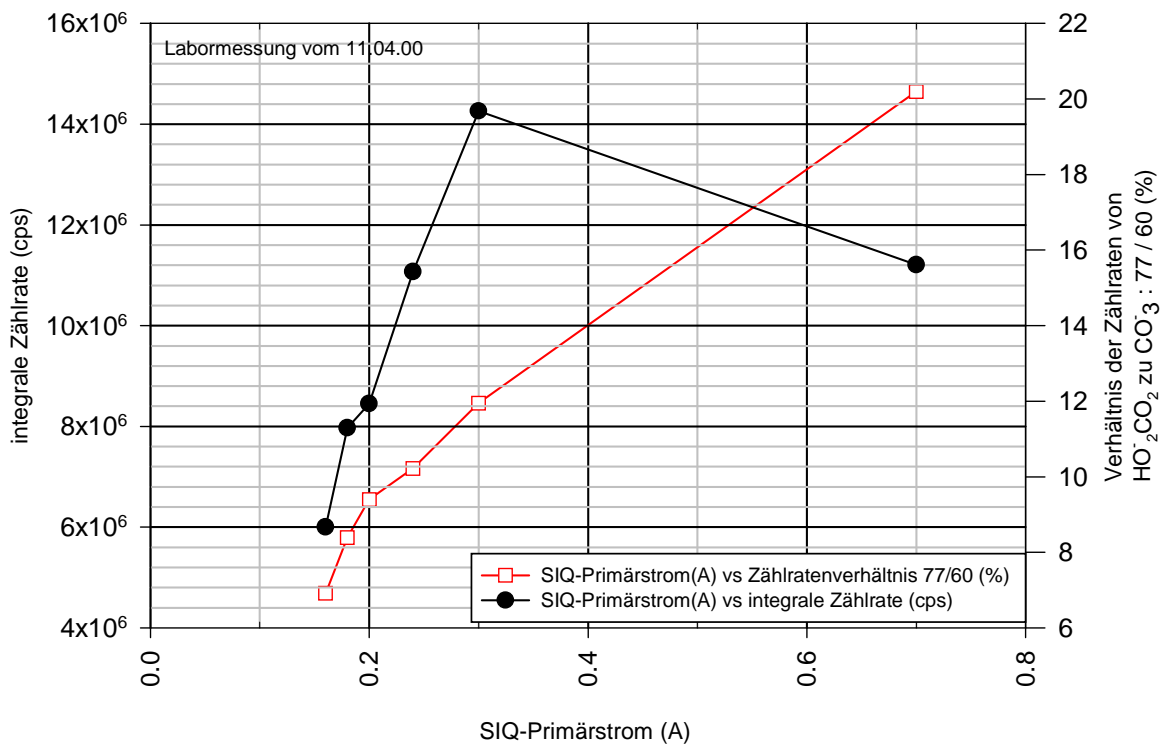


Abbildung 4.17: Labormessung zur Bestimmung des optimalen SIQ-Stromes, um die Linie 77,  $\text{HO}_2\text{CO}_2$ , zu reduzieren.

muß also ein Kompromiß eingegangen werden, der die Summenzählrate nicht zu klein und die Linie 77,  $\text{HO}_2\text{CO}_2$ , nicht zu groß werden läßt. In den Werten  $I_{SIQ} = 0.24 \text{ A}$  und  $U_{SIQ} = 7.5 \text{ kV}$  wurde ein solcher Kompromiß gefunden: Die Zählrate der Masse 77 beträgt nur noch ca. 10 % der Zählrate der Masse 60, und die Summenzählrate liegt oberhalb von einer Million cps.

Es sei noch angemerkt, daß in einer weiteren Versuchsreihe die Elektrodenspannung der SIQ zwischen 5.5 und 7.5 kV variiert wurde. In diesen Grenzen konnte allerdings kein Einfluß auf das Verhältnis der Zählraten von  $\text{HO}_2\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}_3$  bewirkt werden.



# Kapitel 5

## Diskussion der Ergebnisse

Der erste Teil des EU-Projekts MINATROC ((**MIN**eral dust **And** **TRO**pospheric **C**hemistry) fand im Juni 2000 auf dem Monte Cimone, dem höchsten Berg der nördlichen Apenninen, statt (2165 m ü.d.M.). Ziel dieses Projekts ist es, den Einfluß von Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre zu untersuchen. Forschungsinstitute aus sechs europäischen Ländern gehen dieser Fragestellung nach, wobei Laborexperimente, Feldmessungen und Modellierungen von Klimamodellen die Ergebnisse liefern sollen. Außer den in dieser Arbeit vorgestellten Spurengasen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  werden in den Feldmessungen  $\text{HO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}_y$  gemessen und weiterhin die Zusammensetzung, Größenverteilung, hygroskopischen und chemischen Eigenschaften sowie Streueigenschaften des Mineralstaubs untersucht. Bislang stehen allerdings nur vorläufige und unvollständige Datensätze der anderen Gruppen zur Verfügung, weshalb auch eine *abschließende* Diskussion der hier vorgestellten Meßtage noch nicht geführt werden kann.

Aufgrund der enormen Datenmenge (an 32 Tagen wurde z.T. 24 Stunden gemessen), die während MINARTOC erhalten wurde, war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, alle Meßtage auszuwerten. Die Fülle von diagnostischen Messungen, die vor, während, und nach der Kampagne durchgeführt wurden, verlangten eine sorgfältige Betrachtung. Sich ergebende Probleme und Widersprüche mußten geklärt werden und zögerten die Datenauswertung weiter hinaus. Im Folgenden werden daher lediglich die Ergebnisse zweier Meßtage vor dem Mineralstaubeignis und die beiden Mineralstaubtage selbst besprochen.

Bei den Tagen vor dem Staubeignis handelt es sich um den 09.06.00, an dem eine besonders große  $\text{SO}_2$ -Konzentration gemessen wurde, und um den 18.06.00, an dem die relative Luftfeuchtigkeit auf unter 10 % gesunken war, was darauf hinweist, daß außerhalb der planetaren Grenzschicht gemessen wurde.

## 5.1 03. und 04.07.2000: „Mineralstaubwolke“

Anfang Juli 2000 bewirkte ein Tiefdruckgebiet über Südirland einen Luftmassentransport von Marokko und Algerien auf direktem Weg über das Mittelmeer nach Norditalien. Die Rückwärtstrajektorien sind in Abb. 5.1 zu sehen.

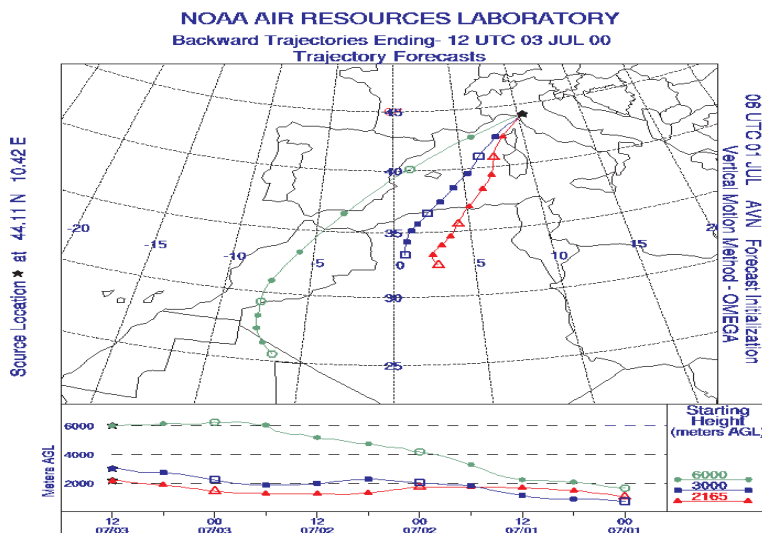


Abbildung 5.1: Dargestellt sind die Rückwärtstrajektorien für 3 verschiedene Höhen, beginnend am 01.07.00, 0:00 Uhr in Algerien und Marokko und endend am 03.07.00, 12:00 Uhr, in Norditalien.

Satelliten, Sonnenphotometer, optische Zähler und Ionenchromatographen detektierten einen hohen Anteil an Mineralstaub in diesen Luftmassen. Der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentrationen mit  $d > 1 \mu\text{m}$  und  $d > 5 \mu\text{m}$  ist in Abb. 5.2 für den 03. und 04.07.00 dargestellt und wurde freundlicherweise von R. van Dingenen zur Verfügung gestellt [Din00]. Es sei betont, daß es sich hierbei noch um *vorläufige* Daten handelt, endgültige Daten der anderen Kampagnen-Partner liegen zur Zeit noch nicht vor.

Das obere Bild in Abb. 5.2 verdeutlicht den Sachverhalt: Dargestellt ist die Anzahl der Partikel/cm<sup>3</sup> gegen die Zeit. Auf der x-Achse bedeutet z.B. 03-07 06: 03.07.00, 6:00 Uhr morgens. Während die typische Partikelkonzentration mit  $d > 1 \mu\text{m}$  an den vorherigen Meßtagen bei durchschnittlich 500/cm<sup>3</sup> lag, begann am 03.07.00 um 6:00 Uhr morgens die Konzentration deutlich anzusteigen. Ein Maximum von 3500/cm<sup>3</sup> wurde in der Nacht zum 04.07.00 gegen 2:00 erreicht und ab etwa 5:00 Uhr sank die Konzentration wieder kontinuierlich ab, bis um etwa 17:30 Uhr die Meßgeräte abgeschaltet wurden.

Im zweiten Bild von oben ist die Anzahl der Partikel mit  $d < 600 \text{ nm}$  dargestellt, und zwar zum einen die Anzahl der Partikel bei Umgebungstemperatur und zum anderen bei 300 °C. Die Differenz beider Kurven stellt somit den Anteil der volatilen

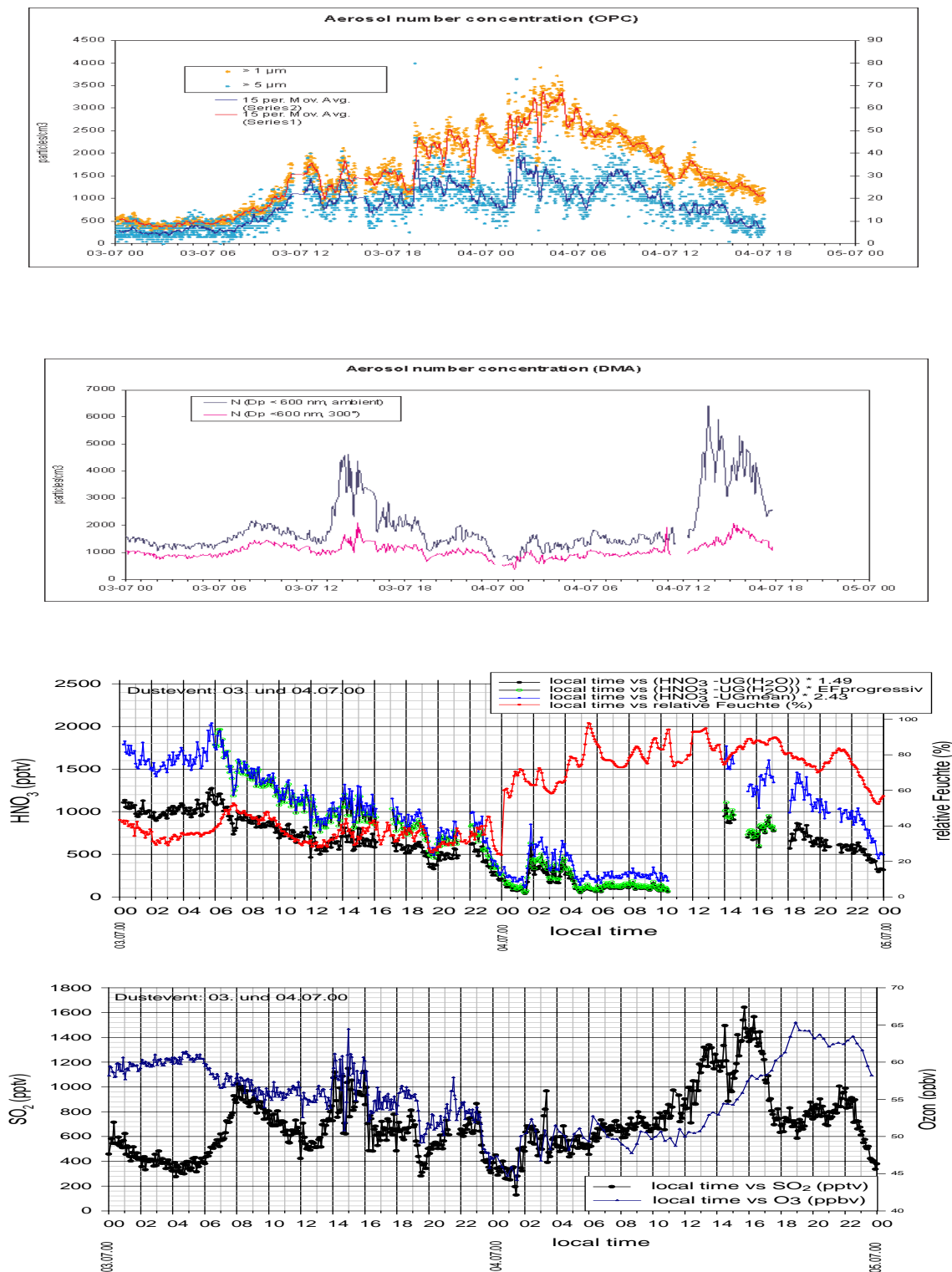


Abbildung 5.2: „Mineralstaubwolke“: Die beiden oberen Diagramme zeigen vorläufige Daten, zur Verfügung gestellt von R. van Dingenen, [Din00]. Dargestellt sind die Aerosolkonzentrationen der Partikel mit  $d > 1 \mu\text{m}$ ,  $d > 5 \mu\text{m}$  und  $d < 600 \text{ nm}$ , letztere sind für Umgebungstemperatur und  $T = 300^\circ\text{C}$  dargestellt. Die beiden unteren Diagramme zeigen die VMR von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$ , sowie die relative Feuchte. Erläuterungen sind im Text nachzulesen.

Aerosolpartikel dar. Deutlich erkennbar ist die Konzentration der volatilen Teilchen von 13:00 bis 16:00 Uhr, 03.07., und von 12:30 bis 16:30 Uhr, 04.07., stark erhöht.

Im dritten und vierten Bild von oben in Abb. 5.2 sind sowohl die  $\text{HNO}_3$ -,  $\text{SO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -VMRs, als auch die relative Feuchte der beiden Staub-Tage aufgetragen. Zunächst wird das Verhalten des  $\text{HNO}_3$ -VMR besprochen. Regen und diagnostische Messungen bewirkten Meßausfälle, die die Lücken in den  $\text{HNO}_3$ -Kurven erklären.

- $\text{HNO}_3$

Wie in Kapitel 4.4.2,  $\text{HNO}_3$ -Eichung, und 4.6.2,  $\text{HNO}_3$ -Untergrund, beschrieben, wurden für die Auswertung der Daten sowohl zwei verschiedene Eichfaktoren als auch zwei verschiedene Untergründe bestimmt. Sämtliche Eichfaktor-Untergrund-Kombinationen wurden miteinander verglichen und schließlich diejenigen  $\text{HNO}_3$ -VMRs in Abb. 5.2 geplottet, bei denen sich maximale und minimale Konzentrationen ergaben. Die Möglichkeit eines sich mit der Zeit ändernden Eichfaktors wurde in Form eines progressiv abnehmenden Eichfaktors ebenfalls berücksichtigt (grüne Kurve). Im Rahmen der sich aus dem ungewissen Eichfaktor ergebenden Fehlergrenze sind die verschiedenen Untergründe (wasserdampfabhängig bzw. gemittelt, vgl. Kap. 4.6.2,  $\text{HNO}_3$ -Untergrund) nicht von Relevanz bzgl. der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration. Nachfolgende  $\text{HNO}_3$ -VMRs werden immer als Mittelwert des minimalen und maximalen Werts angegeben, wobei die Differenz des Mittelwerts zu den Extrema den Fehler angibt.

Zunächst fällt auf, daß die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration am 03.07. ab 6:00 Uhr morgens von etwa  $(1650 \pm 350)$  pptv kontinuierlich abfällt und gegen 5:00 Uhr morgens, 04.07., mit  $(150 \pm 50)$  pptv ein Minimum erreicht, das bis etwa 10:30 anhält. Gleichzeitig mit dem Erreichen des Minimums um 5:00 Uhr erreichte die Staubpartikelfraktion mit  $d > 1 \mu\text{m}$  ihren Maximalwert. Die relative Feuchte war in diesem Bereich durchgehend größer als 30 %, was Anlaß dazu gibt, die in Kapitel 4.4.2,  $\text{HNO}_3$ -Eichung, beschriebene Theorie von Goodman et al. heranzuziehen, [Goo00]: In Laborstudien stellte er fest, daß Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), häufiger Bestandteil von Mineralstaub, bei einer relativen Feuchte von 20 %, gasförmiges  $\text{HNO}_3$  in verhältnismäßig großen Mengen aufnehmen kann. In seinen Experimenten benutzte er  $\text{CaCO}_3$  mit  $d = 3$  bis  $7 \mu\text{m}$ . Partikel dieses Radius machten zu großen Teilen auch den beobachteten Mineralstaub aus, vgl. oberes Bild in Abb. 5.2. Die Untersuchungen von Goodman und unsere Ergebnisse bestätigen folglich die Aussage, daß  $\text{HNO}_3$  von Mineralstaub adsorbiert und somit aus der Atmosphäre entfernt werden kann.

Schaut man sich Abb. 5.2 genauer an, so stellt man zunächst einmal kleinere Ungeheimheiten fest, die sich nicht mit obiger Theorie vertragen: So besteht innerhalb der Datenlücke von 10:30 bis 14:00 Uhr, 04.07., ein starker  $\text{HNO}_3$ -Zuwachs von  $(150 \pm 50)$  pptv auf  $(1450 \pm 350)$  pptv. Allerdings kommt es in diesem Bereich, um 11:30 Uhr, auch zu einer starken Zunahme der  $\text{SO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Konzentrationen, sowie der Anzahl

der volatilen Aerosole mit  $d < 600$  nm. Auch die relative Feuchte verzeichnet zu diesem Zeitpunkt einen Zuwachs von etwa 20 %. Das weist darauf hin, daß nun Luftmassen anderer, nämlich verschmutzterer, Zusammensetzung, den Monte Cimone passierten, die auch eine höhere  $\text{HNO}_3$ -Konzentration beinhalteten. Daß auch hier wieder der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt nach Erreichen des Maximums kontinuierlich sinkt, läßt darauf schließen, daß auch diese Luftmassen mit dem Mineralstaub (dessen Konzentration zu dieser Uhrzeit ja auch wieder abnahm) reagiert haben.

Zwei weitere relative  $\text{HNO}_3$ -Maxima erscheinen von 14:00 bis 16:00 Uhr, 03.07., und von 1:30 bis 4:30 Uhr, 04.07. Letzteres unterbricht das bereits erreichte absolute Minimum. Auch hier kann zur Erklärung oben angeführte Argumentation herangezogen werden: Im Fall des ersten Maximums sind sowohl  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$ , als auch die volatilen Aerosole signifikant angestiegen. Auch im zweiten Fall weist ein gleichzeitiger Anstieg von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$  und ein vorausgegangener Luftfeuchteanstieg um fast 40 % wiederum auf neue Luftmassen hin.

Mögen obige Erklärungen der  $\text{HNO}_3$ -Maxima auch schlüssig erscheinen, so muß dennoch auf eine alternative Deutung hingewiesen werden: Ein gleichzeitiges Ansteigen der volatilen Aerosol-Konzentration mit der Gasphasen- $\text{HNO}_3$ -Konzentration könnte bedeuten, daß in unserer beheizten Sammelleitung unter anderem  $\text{HNO}_3$  von den volatilen Aerosolen verdampft wird, das sich dann dem Gasphasen- $\text{HNO}_3$  überlagert:  $\text{HNO}_3(\text{g})$  kann z.B. mit  $\text{NH}_3(\text{g})$  (Ammoniak; VMR in der kontinentalen Troposphäre: 0.1 bis 10 ppbv) auf einem Aerosolteilchen zu  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  reagieren. Beim Verdampfen entstehen dann wieder die Edukte Ammoniak und Salpetersäure [Sei98]. Verdampfungsprozesse volatiler Aerosole sind also nicht unbedingt vernachlässigbar und vermutlich spielen beide beschriebenen Alternativen zur Erklärung der ansteigenden  $\text{HNO}_3$ -Konzentration trotz vorhandenem Mineralstaub eine Rolle. Zur genaueren Klärung dieser Frage bleiben die  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen abzuwarten. Auch die Auswertung der übrigen Meßtage könnte Licht in die Angelegenheit bringen.

Ein weiterer Punkt fällt bei der Betrachtung der  $\text{HNO}_3$ -Kurve in Abb. 5.2 auf: Über einen Zeitraum von mindestens fünf Stunden hinweg bleibt die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration konstant auf dem Minimumwert von  $(150 \pm 50)$  pptv. In diesem Bereich ist aber die Erhöhung der Aerosolpartikelkonzentration nach wie vor sehr deutlich und die Wasserdampfkonzentration mit mehr als 70 % genügend groß, um die oben beschriebene Theorie von Goodman greifen zu lassen. Man würde folglich eine weitere  $\text{HNO}_3$ -Abnahme vermuten. Möglicherweise war der Mineralstaub solcher Zusammensetzung, die eine weitere  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme nicht zuließ, was bedeutete, daß der Staub bereits  $\text{HNO}_3$ -gesättigt gewesen wäre. Eine kombinierte Aerosol/Gasphasen-Modellrechnung von Zhang et al. [Zha94] sagt vorher, daß bei einer atmosphärischen Staubkonzentration von mehr als  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{HNO}_3(\text{g})$  komplett aus der Atmosphäre entfernt wird. Die Dichteverteilung des von uns beobachteten Staubereignisses liegt zur Zeit noch nicht

vor, wird aber einen interessanten Test bzgl. der Gültigkeit des Modells liefern.

Eine andere - wenngleich unwahrscheinlichere - Alternative ist die, daß bereits das Detektionslimit der CIMS-Sonde erreicht wurde. Diese Möglichkeit ist deshalb unwahrscheinlicher, weil der gemessene Wert in diesem Plateau minimal etwa 100 pptv beträgt. Von diesen 100 pptv wurde aber bereits der H<sub>2</sub>O-abhängige Untergrund abgezogen (schwarze Kurve), der in diesem Fall größer als der mittlere Untergrund in Höhe von 88 pptv sein muß (größer deshalb, weil die schwarze Kurve in diesem Bereich das Minimum und damit den größten Untergrund der drei dargestellten Kurven repräsentiert). Der von der CIMS-Sonde gemessene Wert beträgt somit mindestens 188 pptv, das Detektionslimit liegt allerdings bei höchstens 43 pptv, entsprechend dem Untergrund, der am 05.07.00 gemessen wurde, also einen Tag nach dem Dustevent. Daß diese 43 pptv gerade unmittelbar nach dem Staubereignis gemessen wurde, widerlegt die Vermutung, daß die Sammelleitung derart prozessiert war, daß eine künstlich erhöhte HNO<sub>3</sub>-Konzentration in besagtem Plateau gemessen wurde und bestätigt vielmehr die Vermutung, daß es sich bei dieser Erhöhung um den atmosphärischen HNO<sub>3</sub>-Wert handelt.

- SO<sub>2</sub>

In dem unteren Bild in Abb. 5.2 ist das SO<sub>2</sub>-VMR in pptv in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Anders als HNO<sub>3</sub> scheint SO<sub>2</sub> nicht dergestalt mit dem Mineralstaub zu reagieren, daß es aus der Atmosphäre entfernt wird. Allerdings ist die SO<sub>2</sub>-Aufnahme an Mineralstaub komplizierter als die von HNO<sub>3</sub>, da der Adsorption von SO<sub>2</sub> eine Oxidationsreaktion von S(IV) mit O<sub>3</sub> folgt. Dabei entstehende Schwefelsäure wird von den alkalischen Komponenten des Mineralstaubs neutralisiert und die flüssige Phase um den festen Partikelkern wird zunehmend sauer. Die Reaktion von S(IV) mit O<sub>3</sub> ist somit stark pH-abhängig: Je alkalischer der Mineralstaub ist, desto mehr SO<sub>2</sub> kann aufgenommen werden. Ab einem pH-Wert > 8 wird die Oxidation von S(IV) genügend schnell, um die heterogene Reaktion von SO<sub>2</sub> mit Mineralstaub nur noch von der Diffusionsrate des SO<sub>2</sub> in das Aerosolpartikel abhängig zu machen [Den96]. Für eine tiefgreifende Diskussion sind folglich weitere Parameter wie der pH-Wert und die Zusammensetzung des Staubs erforderlich.

Dennoch läßt sich eine positive Korrelation der SO<sub>2</sub>-Konzentration mit den Aerosolpartikeln mit  $d < 600$  nm konstatieren. Tendenziell folgt das SO<sub>2</sub>-Signal dem dieser Aerosole über den gesamten Zeitraum. Besonders auffällig sind die Peaks in beiden Kurven von 12:00 bis 18:00 Uhr, 03.07. und von 12:30 bis 17:00 Uhr, 04.07. Wie schon im HNO<sub>3</sub>-Teil erklärt, rühren diese Peaks vermutlich von in der Zusammensetzung veränderten Luftmassen, da außerdem die HNO<sub>3</sub>- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen sowie die relative Feuchte diesen Schwankungen folgen.

## 5.2 09.06.2000: „SO<sub>2</sub>-Event“

In Abb. 5.3 sind oben die *vorläufigen* Aerosolverteilungen mit  $d > 1 \mu\text{m}$ ,  $d > 5 \mu\text{m}$  und  $d < 600 \text{ nm}$  gezeigt, wobei die Differenz der beiden Kurven im zweiten Bild von oben wieder als der volatile Aerosolanteil zu deuten ist. Im dritten und vierten Bild sind die HNO<sub>3</sub>-Konzentration und die relative Feuchte bzw. die SO<sub>2</sub>- und die O<sub>3</sub>-Konzentration dargestellt.

Während beim „Dustevent“ die Partikelkonzentration mit  $d > 1 \mu\text{m}$  ein Maximum von etwa 3500 Teilchen/cm<sup>3</sup> erreichte, liegt hier die Konzentration zwischen 400 und 500/cm<sup>3</sup>. Das verdeutlicht noch einmal, daß die Konzentration der Staubpartikel an den beiden Staubtagen um fast eine Größenordnung höher war als an „gewöhnlichen“ Meßtagen. Andererseits fällt im Vergleich mit den Staubtagen auf, daß die Konzentration der Teilchen mit  $d < 600 \text{ nm}$  am 09.06. durchschnittlich um das zwei- bis dreifache erhöht war, und daß ab etwa 16:00 Uhr die Konzentration von 4000 auf 17000/cm<sup>3</sup> anstieg. Wie schon am 04.07.00 folgen auch die Spurengase HNO<sub>3</sub> (die Datenlücke resultiert aus diagnostischen Messungen), SO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> diesem Anstieg. Auch die relative Feuchte steigt um etwa 10 % an. Gleichzeitig drehte der Wind von Ost auf Süd-Ost und wehte somit nun längs über die italienische Halbinsel, was verschmutztere Luftmassen mit sich brachte.

Das eigentliche „SO<sub>2</sub>-Event“ fand ab etwa 6:00 Uhr in der Frühe statt. Das SO<sub>2</sub>-VMR stieg von etwa 1000 pptv auf 14000 pptv und fiel gegen 8:30 Uhr wieder auf 1000 pptv zurück. Gleichzeitig sieht man auch einen Anstieg der Aerosole mit  $d > 1$  und  $d < 5 \mu\text{m}$ , der volatilen Aerosole, der HNO<sub>3</sub>-Konzentration und der relativen Feuchte. Unmittelbar vorausgegangen (5:30 Uhr) waren ein abrupter Rückgang der relativen Feuchte um mehr als 30 % und der HNO<sub>3</sub>-Konzentration in derselben Größenordnung. Auch hier drehte der Wind, diesmal von SW über NW schließlich auf N. Die Rückwärtstrajektorien dieser Luftmassen liegen noch nicht vor, so daß dieser starke SO<sub>2</sub>-Anstieg nur wieder allgemein auf verschmutzte Luftmassen zurückzuführen ist. Typische SO<sub>2</sub>-VMR liegen nahe der Erdoberfläche bei  $< 1$  bis 50 ppbv, [Bli97]. In Ballungszentren kann die Konzentration sogar VMRs von mehreren 100 ppbv annehmen, [Way00]. Wenn hier also von einem SO<sub>2</sub>-„Event“ die Rede ist, dann nur in dem Sinne, daß im Vergleich mit den während der Meßkampagne MINATROC gemessenen Werten eine erhöhte Konzentration vorlag.

Allerdings stieg - wie oben erwähnt - auch der Anteil der volatilen Aerosole in besagtem Zeitraum von 2000 auf 6000/cm<sup>3</sup> an. Eine Erklärung könnte darin liegen, daß ein Teil dieser Partikel in unserer Sammelleitung verdampft und dabei SO<sub>2</sub> freisetzt. Derzeit liegen zwar noch keine Analysedaten bzgl. der Zusammensetzung der Aerosole vor, aber nach [Bli97] kann durchaus SO<sub>2</sub> in der flüssigen Phase um den Kondensationskern vorhanden sein, das dann beim Verdampfen dieser flüssigen Phase wieder

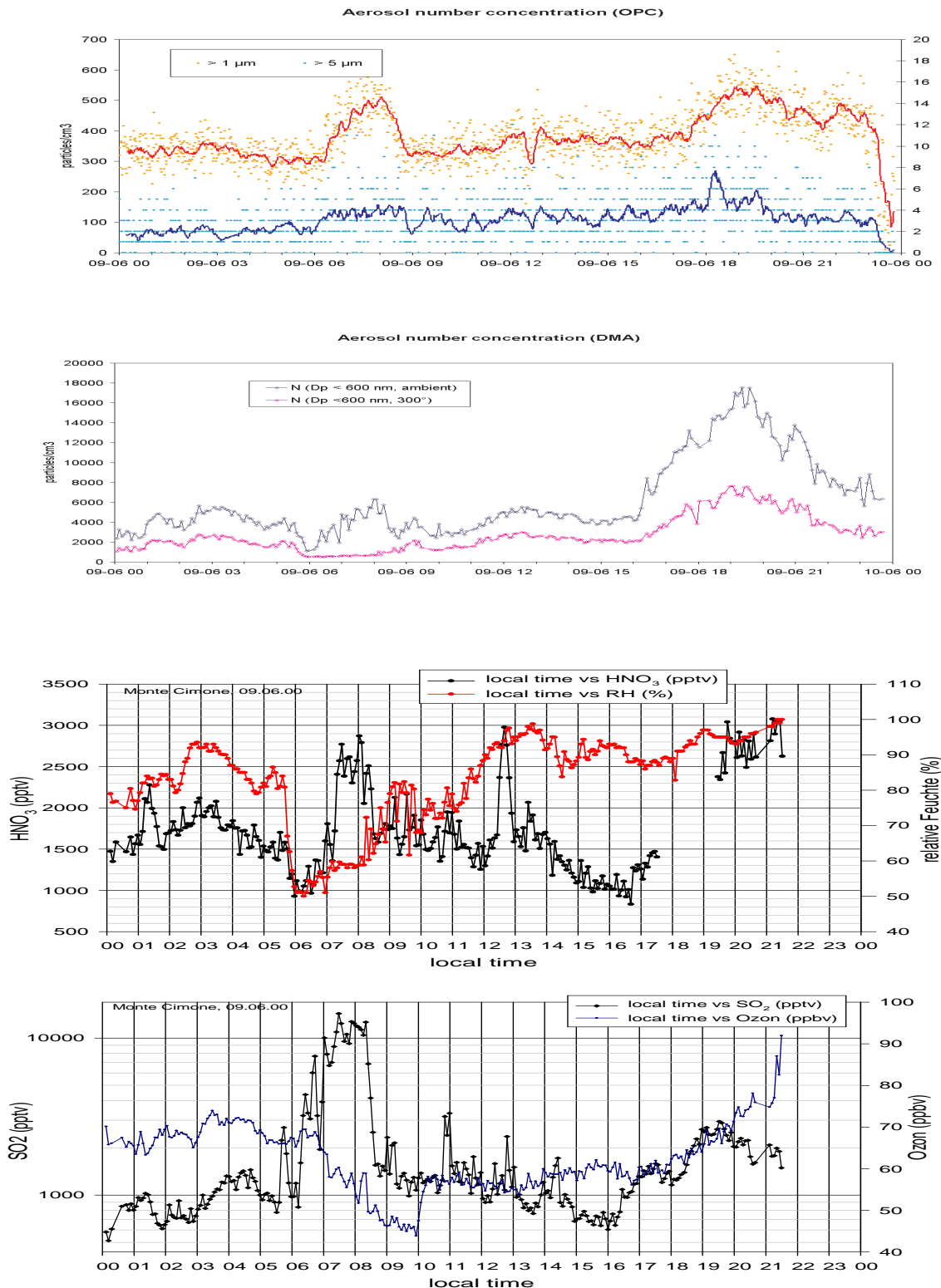


Abbildung 5.3: „SO<sub>2</sub>-Event“: Die beiden oberen Diagramme zeigen vorläufige Daten, zur Verfügung gestellt von R. van Dingenen, [Din00]. Dargestellt sind die Aerosolkonzentrationen der Partikel mit  $d > 1 \mu\text{m}$ ,  $d > 5 \mu\text{m}$  und  $d < 600 \text{ nm}$ , letztere sind für Umgebungstemperatur und  $T = 300^\circ\text{C}$  dargestellt. Die beiden unteren Diagramme zeigen die VMR von HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>, sowie die relative Feuchte. Erläuterungen sind im Text nachzulesen.



freigesetzt wird.

Für das Ansteigen der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration können im wesentlichen dieselben Gründe angeführt werden. Wie schon in Abschnitt 5.1 beschrieben, muß auch hier wieder die potentielle Anwesenheit z.B. ammoniumnitrat-haltiger volatiler Aerosole in Betracht gezogen werden, bei deren Verdampfung  $\text{HNO}_3$  entsteht, das sich dem eigentlich zu messenden Gasphasen- $\text{HNO}_3$  überlagert. Ein weiterer  $\text{HNO}_3$ -Peak besteht von etwa 12:30 bis 13:00 Uhr, bei dem das Signal von 1500 auf 3000 pptv anwächst und wieder auf 1500 pptv zurückfällt. Ein leichter Anstieg ist auch für die relative Feuchte und das  $\text{SO}_2$ -VMR zu verzeichnen. Auffällig ist in diesem Zeitraum aber auch die Abnahme der Partikel mit  $d > 1$  und  $d > 5 \mu\text{m}$  um ca. 25 %. Eine gravierende Änderung der Windrichtung liegt nicht vor. Aufgrund der noch fehlenden Parameter können nur wieder obige Interpretationen der sich ändernden Luftmassen wiederholt werden.

### 5.3 18.06.2000: „Feuchte-Event“

Das schon bekannte Schema der Daten ist für den 18.06.00 in Abb. 5.4 gezeigt. Zunächst sind keine außergewöhnlichen Ereignisse festzustellen, bis um 18:45 sämtliche Kurven außer Ozon abrupt einbrechen und die Konzentrationen gegen Null gehen. Der gemessene Ozon-Anstieg ist ohne weitere Parameter nicht eindeutig zu erklären und eher widersprüchlich: Das Ozon-Mischungsverhältnis in der Troposphäre ist in sauberer Luft geringer als in verschmutzter Luft. Daher sollte man bei der Abnahme aller anderen Konzentrationen auch eine Ozon-Abnahme erwarten. Dennoch ist das  $\text{O}_3$ -VMR mit maximal 75 pptv gegen 23:00 Uhr immer noch in dem von Seinfeld angegebenen Bereich durchschnittlicher  $\text{O}_3$ -VMRs für saubere, troposphärische Luft, [Sei98].

Vermutlich wurden obige Werte in der freien Troposphäre, also außerhalb der planetaren Grenzschicht aufgenommen. Der allgemeinen Definition zufolge ist das die Schicht, in der die Dynamik bodennaher Luftschichten noch durch die Reibung mit der Erdoberfläche beeinflusst wird. Bzgl. städtischer Luftverschmutzung ist es die Luftschicht, innerhalb der sich die entscheidenden Transport- und Dispersionsprozesse abspielen [Sei98, Roe00]. Beim Verlassen der planetaren Grenzschicht ist somit ein starkes Absinken der Spurengas- und Aerosolpartikelkonzentration zu erwarten. Beobachtet werden konnte dieser Prozeß auf dem Monte Cimone mit bloßem Auge: Zunächst sahen wir die Berggipfel der Apenninen am Horizont verschleiert in einer „Dunstglocke“. Diese senkte sich binnen etwa einer Stunde mehr und mehr ab, so daß die Gipfel aus dem Dunst auftauchten und klar und deutlich zu erkennen waren. Schließlich lag die planetare Grenzschicht scharf abgegrenzt von der freien Atmosphäre unter uns.

Das Absinken der planetaren Grenzschicht erklärt somit die starken Rückgänge der Spurengaskonzentrationen.

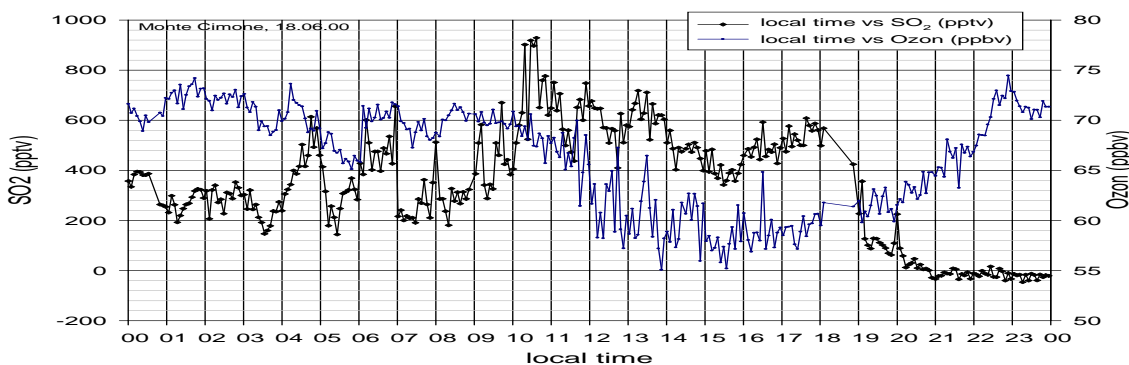
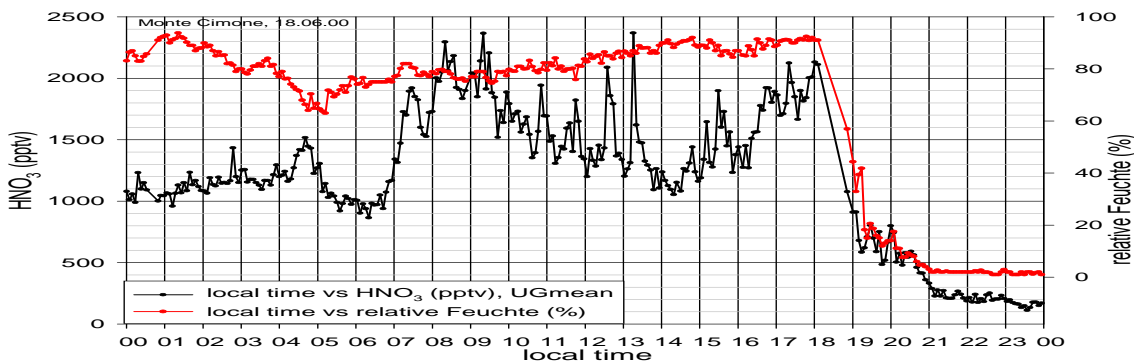
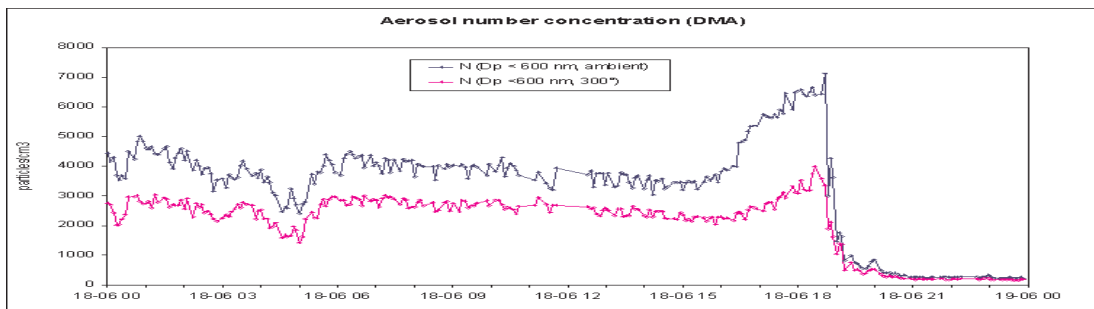
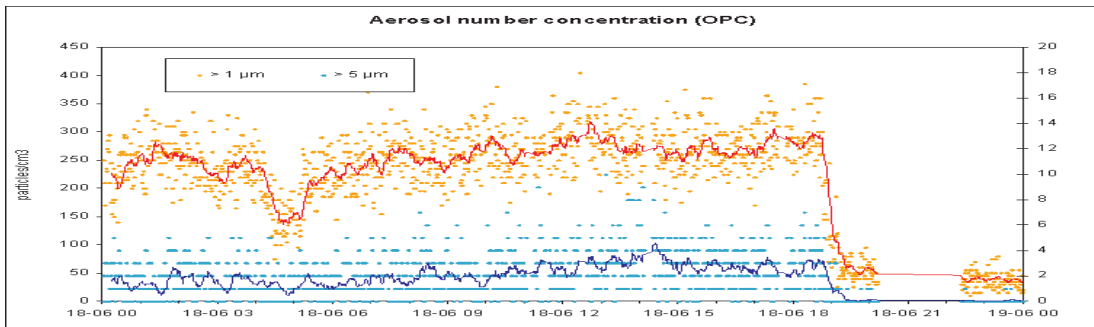


Abbildung 5.4: „Feuchte-Event“: Die beiden oberen Diagramme zeigen vorläufige Daten, zur Verfügung gestellt von R. van Dingenen, [Din00]. Dargestellt sind die Aerosolkonzentrationen der Partikel mit  $d > 1 \mu\text{m}$ ,  $d > 5 \mu\text{m}$  und  $d < 600\text{nm}$ , letztere sind für Umgebungstemperatur und  $T = 300^\circ\text{C}$  dargestellt. Die beiden unteren Diagramme zeigen die VMR von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$ , sowie die relative Feuchte. Erläuterungen sind im Text nachzulesen.

Datum	HNO <sub>3</sub> (pptv)	SO <sub>2</sub> (pptv)	relative Feuchte (%)	Ozon (ppbv)	Aerosole, d > 1 µm (#/ccm)	volatile Aerosole, d < 600 nm (#/ccm)
09.06.00 (SO <sub>2</sub> -Event)	1000 – 3000	700 – 14000	50 – 98	45 – 112	300 – 500	500 – 10000
18.06.00 (Feuchte-Event)	200 – 2400	0 – 900	5 – 95	55 – 78	50 – 300	500 – 3500
03. und 04.07.00 (Dust-Event)	150 – 2000	300 – 1600	25 – 95	46 – 63	500 – 3500	0 – 5000

Tabelle 5.1: Übersicht über die wichtigsten, an den vier vorgestellten Meßtagen, erhaltenen Daten. Dargestellt sind jeweils die Minimal- und Maximalwerte.

## 5.4 Vergleich der vorgestellten Meßtage

In Tabelle 5.1 sind die Minimal- und Maximalwerte der für die (vorläufige) Interpretation benutzten Daten zusammengetragen. Typische atmosphärische Hintergrundkonzentrationen für HNO<sub>3</sub> lagen in der Größenordnung um > 1 ppbv. Sowohl beim Dust-Event, als auch als außerhalb der planetaren Grenzschicht gemessen wurde, sank sie auf 0.15 - 0.2 ppbv (vergleiche: Seinfeld gibt das HNO<sub>3</sub>-VMR in der Troposphäre für saubere Luft mit 0.02 bis 0.3 ppbv und für verschmutzte Stadtluft mit 3 bis 50 ppbv an, [Sei98]).

Für SO<sub>2</sub> liegt der Hintergrundwert an diesen vier Tagen im Bereich um 1 ppbv, während in der freien Troposphäre kein SO<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden konnte (Seinfeld: saubere Troposphäre: 1 bis 10 ppbv; Stadtluft: 20 bis 200 ppbv). Daher kann selbst die Luft des „SO<sub>2</sub>-Event“ mit etwa 14 ppbv noch nicht als besonders verschmutzte Luftmasse gerechnet werden. Das Dust-Event hatte keinen unmittelbaren Einfluß auf das SO<sub>2</sub>-VMR, was darauf hinweist, daß der Mineralstaub relativ sauer war. pH-Werte und Daten über die Zusammensetzung des Staubs liegen allerdings noch nicht vor, um diese Vermutung zu bestätigen.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des Projekts MINATROC ((MINeral dust And TROpospheric Chemistry) ist es, den Einfluß von Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in diesem Zusammenhang die Spurengase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß in den mineralstaubreichen Luftmassen, die auf dem Monte Cimone gemessen wurden, die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration stark reduziert wurde: Das  $\text{HNO}_3$ -VMR sank kontinuierlich von etwa 2000 auf 150 pptv. Die Abnahme des  $\text{HNO}_3$ -VMR bestätigt die Theorie von Goodman et al. und Dentener et al, nach der calciumcarbonathaltiger Mineralstaub mit  $\text{HNO}_3$  reagiert und in Calciumnitrat umgewandelt wird. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration blieb im wesentlichen unbeeinflußt, woraus aber noch keine *allgemeinen* Schlüsse gezogen werden können, da über die Zusammensetzung und den pH-Wert des Staubs - Parameter, die die  $\text{SO}_2$ -Aufnahme entscheidend beeinflussen - noch keine Informationen vorliegen.

An den übrigen vorgestellten Meßtagen lagen die Spurengaskonzentrationen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  im Bereich der üblichen Konzentrationen für saubere bis leicht verschmutzte troposphärische Luft. Die  $\text{HNO}_3$ -VMRs waren etwa 1 ppbv oder größer und die  $\text{SO}_2$ -VMRs etwa 1 ppbv. Bei dem „Feuchte-Event“ sank die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf ca. 0.2 ppbv, während  $\text{SO}_2$  nicht mehr nachgewiesen werden konnte, was darauf hindeutet, daß in der freien Troposphäre gemessen wurde. Beim „ $\text{SO}_2$ -Event“ stieg das  $\text{SO}_2$ -VMR von 1 auf 14 ppbv an und fiel dann wieder abrupt auf 1 ppbv zurück. Da gleichzeitig auch der Wind drehte, wird dieses Ereignis auf neue, verschmutztere Luftmassen zurückgeführt. Typische  $\text{SO}_2$ -VMR liegen nahe der Erdoberfläche bei  $< 1$  bis 50 ppbv. In Ballungszentren kann das VMR sogar Werte von mehreren 100 ppbv annehmen. Wenn hier also von einem  $\text{SO}_2$ -„Event“ die Rede ist, dann nur in dem Sinne, daß im Vergleich mit den gemessenen Werten der anderen Meßtage eine deutlich erhöhte Konzentration vorlag.

Die Messungen wurden mit einer in unserer Arbeitsgruppe konstruierten hochempfindlichen CIMS-Sonde durchgeführt. An diese wurde ein speziell für Langzeit-Bodenmessungen entwickeltes Einlaßsystem adaptiert. Für ungestörte atmosphärische

Messungen sollte einerseits möglichst fernab der Erdoberfläche gemessen werden. Andererseits bedingt dies eine lange Sammelleitung, was speziell die  $\text{HNO}_3$ -Wandverluste in die Höhe treibt. Dieser Konflikt konnte nicht ohne Einbußen gelöst werden. Die Länge der Sammelleitung inklusive Strömungsrohr betrug ca. 4.5 m, wodurch mit hohen  $\text{HNO}_3$ -Wandverlusten zu rechnen war. Zudem mußte damit gerechnet werden, daß der Mineralstaub  $\text{HNO}_3(\text{g})$  komplett aus der Atmosphäre entfernt oder zumindest sehr kleine  $\text{HNO}_3$ -VMRs bewirkt. Daher waren in-situ-Untergundmessungen und -Eichungen unerlässlich und wurden in dem Umfang erstmals in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Für diesen Zweck wurde ein effektives Filtersystem für die  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Kalibrations- und Untergundmessungen entwickelt. Die gemessenen  $\text{HNO}_3$ -Untergund-VMRs betrugen 43 bis 126 pptv und waren positiv mit der relativen Luftfeuchtigkeit korreliert. Der gemittelte  $\text{HNO}_3$ -Untergund betrug  $(88 \pm 27)$  pptv. Für den  $\text{HNO}_3$ -Eichfaktor zur Korrektur der gemessenen  $\text{HNO}_3$ -VMRs wurden zwei Fraktionen ermittelt: *Vor* dem Mineralstaubereignis lag der gemittelte Eichfaktor bei  $2.43 \pm 0.09$ . Dementsprechend wurden die  $\text{HNO}_3$ -VMR pauschal mit diesem Faktor korrigiert. *Nach* dem Staubeignis betrug der Korrekturfaktor nur noch  $1.49 \pm 0.10$ , was auf Reaktionen des Staubs mit der Sammelleitung hinweist. Da die Ursache für die Abnahme des Eichfaktors bislang noch nicht verstanden ist (eigentlich würde man eher ein Ansteigen erwarten), wurden für die Ermittlung des  $\text{HNO}_3$ -VMR an den beiden Staubtagen zwei Wege eingeschlagen: Zum einen wurden die beiden Eichfaktoren als Mini- und Maximalwert verstanden und ein daraus gebildeter Mittelwert zur Korrektur der Meßwerte benutzt. Zum anderen wurde ein progressiv abnehmender Eichfaktor, beginnend bei 2.43 zu Beginn des Dustevents und endend bei 1.49 zum Ende des Ereignisses, verwendet.

Dennoch kann trotz dieser Unsicherheit anhand der relativen  $\text{HNO}_3$ -VMR-Verläufe mit Gewißheit festgestellt werden, daß die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration abnahm und ein Minimum erreicht wurde, das deutlich oberhalb des Detektionslimits lag. Es kann somit geschlossen werden, daß der Mineralstaub zwar mit  $\text{HNO}_3$  reagierte, es aber nicht gänzlich aus der Atmosphäre entfernte.

Der  $\text{SO}_2$ -Untergund lag sehr konstant im Bereich zwischen 126 und 141 pptv und wurde zu  $(133 \pm 6)$  pptv gemittelt. Auch der  $\text{SO}_2$ -Eichfaktor lag sowohl vor als auch nach dem Staubeignis in demselben Bereich und ergab gemittelt  $1.42 \pm 0.08$ . Daraus kann zum einen geschlossen werden, daß die  $\text{SO}_2$ -Verluste im Gegensatz zu den  $\text{HNO}_3$ -Verlusten wasserdampf~~un~~abhängig sind, und daß die  $\text{SO}_2$ -VMRs zum anderen sehr gut reproduzierbar gemessen werden können. Aus dem Verlauf der Eichkurven kann man weiter schließen, daß  $\text{SO}_2$  mit der verwendeten Apparatur mit hoher Zeitaufösung gemessen werden kann. Im Gegensatz zu  $\text{HNO}_3$  stellt sich binnen weniger Minuten ein Gleichgewicht ein, so daß auch große und schnelle  $\text{SO}_2$ -VMR-Änderungen in der At-

mosphäre präzise detektiert werden können. Im Fall von  $\text{HNO}_3$  ist das nur bedingt möglich. Aus Eichmessungen, bei denen gezielt  $\text{HNO}_3$  in relativ hohen Konzentrationen zugegeben wurde, folgt, daß nach etwa fünf Minuten das Signal auf etwa 85 % angestiegen ist. Bis zum Erreichen der vollen Höhe des Eichsignals vergingen in der Regel jedoch bis zu 30 Minuten, was auf die hohen Wandverluste zurückzuführen ist.

Um die  $\text{HNO}_3$ -Wandverluste zu reduzieren und somit auch die Zeitauflösung zu verbessern, wird derzeit ein neues Einlaßsystem getestet. Statt der langen und dünnen Sammelleitung wird nun ein sogenannter „high volume sampler“ benutzt, der Atmosphärenluft mit hoher Geschwindigkeit in einem großen Querschnitt ansaugt. Eine kritische Düse, die quer zur Strömungsrichtung am Ende dieses Kanals angebracht ist, führt die Luft dem Strömungsrohr zu. So wird die Länge der Sammelleitung von zuvor 4 m auf nun etwa 30 cm verkürzt.

Mit diesem neuen Einlaßsystem sollte auch ein weiteres potentielles Problem beseitigt werden können: Bei dem bislang verwendeten, beheizten Einlaßsystem bestand die Möglichkeit, daß volatile Aerosole verdampft wurden, wobei *im Prinzip* sowohl  $\text{HNO}_3$  als auch  $\text{SO}_2$  freigesetzt werden könnte. Diese aus der flüssigen Phase um den festen Aerosolkern stammenden Konzentrationen würden sich dem eigentlich zu messenden Gasphasenanteil überlagern. Das neue, deutlich verkürzte Einlaßsystem könnte diesen unerwünschten Effekt erheblich reduzieren, wobei noch nicht geklärt ist, ob ein Verdampfen der volatilen Aerosole überhaupt stattfand, und wenn ja, in welchem Ausmaß. Aufschluß darüber kann z.B. das ebenfalls im Rahmen der Kampagne gemessene Verhältnis  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  geben, welches bislang allerdings noch nicht zur Verfügung gestellt wurde. Auch eine detaillierte Betrachtung der übrigen, bislang noch nicht untersuchten Meßtage könnte dieses Problem klären.

Sowohl für  $\text{HNO}_3$  als auch für  $\text{SO}_2$  konnten die Resultate der Eichmessungen sehr gut reproduziert werden, wenn man von dem Einfluß des Dustevents auf die  $\text{HNO}_3$ -Sammelleitung absieht. Dennoch bleibt abzuwarten, wie groß der Anteil des von den volatilen Aerosolen stammenden  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  ist, und bislang kann nur die Summe aus diesem Anteil und den Gasphasenkonzentrationen angegeben werden.





# Anhang A

## Massendiskriminierung

In Kapitel 3.3, CIMS-Technik, wurde bereits das Problem der Massendiskriminierung angesprochen: Die Transmission des Massenspektrometers ist eine Funktion der Auflösung und damit der Masse, so daß große Massen unterdrückt werden. Experimentell kann dieser Fehler untersucht und korrigiert werden, indem man Spektren maximaler Transmission (und damit mit geringer Auflösung) mit den Spektren vergleicht, die in der Meßmodus-Einstellung des QMS (also mit guter Auflösung) gewonnen wurden. Aus einem quadratischen Fit an die so gewonnenen Datenpunkte läßt sich dann ein massenabhängiger Faktor bestimmen, mit dem schließlich alle Zählraten korrigiert werden. Für den Meßmodus wurde die Einstellung AHLLHHH und für die Einstellung maximaler Transmission BLLLLLL gewählt.

Idealerweise würde man für die Spektren großer Transmission Integralspektren auf-

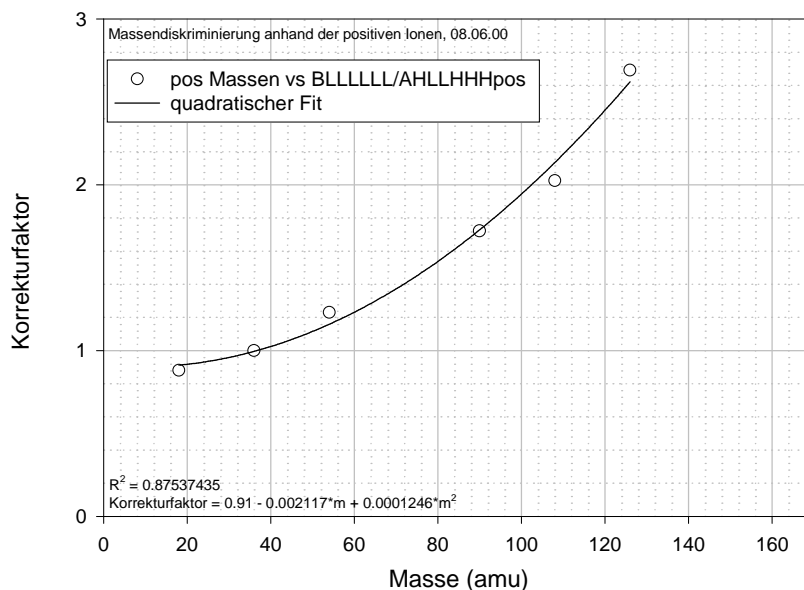


Abbildung A.1: Bestimmung des Korrekturfaktors bezüglich der Massendiskriminierung aus den Zählraten bei hoher und geringer Spektrometerauflösung.

nehmen, bei denen Ionen aller Massen das QMS mit hoher Effizienz passieren. Allerdings sind solche Spektren schwierig auszuwerten, da vor allem im unteren Massenbereich viele Ionen mit eng benachbarten Massen existieren, die nur schwer aufgelöst werden können. In der Praxis wird daher die Einstellung BLLLLLL gewählt, bei der die Auflösung am geringsten ist und das QMS in Linienmode betrieben wird.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. A.1 dargestellt. Aufgetragen ist der Korrekturfaktor gegen die Masse in amu. Der Korrekturfaktor wurde folgendermaßen bestimmt: Es wurden die Zählratenverhältnisse der einzelnen Linien zu der Linie maximaler Zählrate ( $m_{max} = 36$ ) sowohl für die gute als auch für die schlechte Auflösung gebildet. Ohne Massendiskriminierung sollte das Verhältnis natürlich in beiden Fällen dasselbe sein. Der Faktor, um den sie voneinander abweichen, wird somit der Massendiskriminierung zugeschrieben, unter der Voraussetzung, daß diese in der Mode großer Transmission vernachlässigbar ist.

Berücksichtigt wurden nur solche Massenlinien, an die keine Linien hoher Zählraten angrenzten, da diese sich besonders in der Mode geringer Auflösung gegenseitig überlagern und das Ergebnis verfälschen. Wie die Theorie vorhersagt, erhält man einen quadratischen Verlauf.

# Anhang B

## Eichung der Massenflußregler (MFC) und des Anemometers

- MFC-Eichung

Sowohl für die Eichgase als auch für die Quellgase der SIQ ist es von großer Wichtigkeit, die eingelassenen Flußmengen genau zu kennen und präzise regulieren zu können. Das geschieht über Massenflußregler (mass flow controller, MFC). Ein MFC arbeitet folgendermaßen: Zwischen zwei Temperaturmessungen wird das zu messende Gas erwärmt. Aus der Formel  $\Delta Q = mc_v \Delta T$  kann so bei bekannter zugeführter Wärmemenge  $\Delta Q$ , Wärmekapazität  $c_v$  und gemessenem Temperaturunterschied  $\Delta T$  der Massenfluß bestimmt werden. Näheres ist in den Bedienungsanleitungen der Hersteller [Tyl, MIL] nachzulesen.

Geeicht wurden die MFC mit Hilfe von sogenannten „bubble flow meter“, die den Fluß mittels in einem Glasrohr aufsteigender Seifenblasen messen. Die Gleichungen für die einzelnen MFC lauten:

- MFC für Stickstoff, 2921V, 100 slpm:  $\Phi \text{ (slpm)} = 20.13 \text{ slpm/V} * \text{Monitorwert (V)} + 0.2017 \text{ slpm}$
- MFC für Wasser, 2911/s/n AF0021197, 10 slpm:  
 $\Phi \text{ (sccpm)} = 1990 \text{ sccpm/V} * \text{Monitorwert (V)} + 12.93 \text{ sccpm}$
- MFC für Schwefeldioxid, 2901/AE0430698, 100 sccpm:  
 $\Phi \text{ (sccpm)} = 21 \text{ sccpm/V} * \text{Monitorwert (V)} - 0.5 \text{ sccpm}$
- MFC für Sauerstoff, 2901/0480895, 5 slpm:  
 $\Phi \text{ (sccpm)} = 984 \text{ sccpm/V} * \text{Monitorwert (V)} + 61 \text{ sccpm}$

„ $\Phi$ “ gibt den gemessenen Fluß in sccpm bzw. slpm an, „Monitorwert (V)“ bezeichnet den abgelesenen Wert der MFC-Anzeige in Volt, „sccpm“ steht für „standard cubic centimeter per minute“ und „slpm“ für „standard liter per minute“.

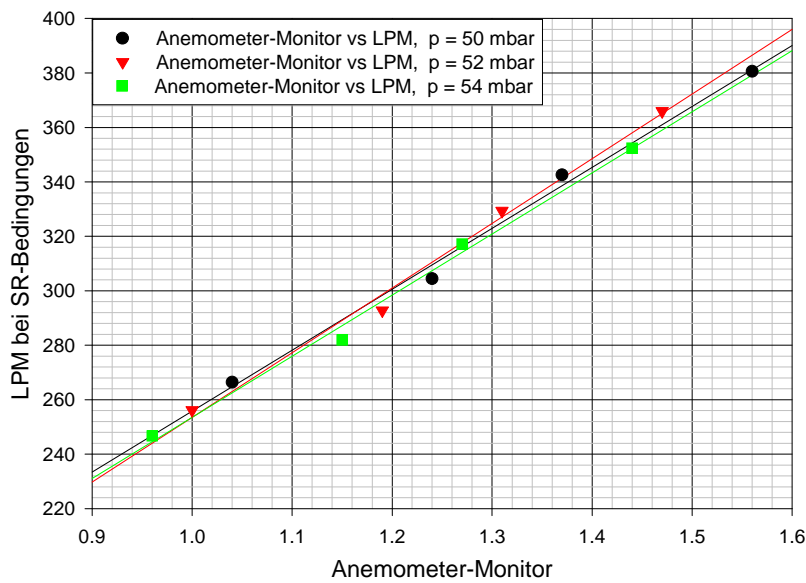


Abbildung B.1: Dargestellt ist der Fluß gegen den Anemometer-Monitorwert mit dem Druck als Parameter. Die auftretenden Druckschwankungen bewirken Fehler in der Größenordnung von 2 % und sind somit vernachlässigbar.

Obige Geradengleichungen ergaben sich aus linearen Näherungen an die gemessenen Datenpunkte. Die entsprechenden Korrelationskoeffizienten lagen in allen Fällen bei über 99 %, was von einer ausgezeichneten Linearität der MFC zeugt.

- Anemometereichung

Für die Berechnung der Spurengaskonzentrationen ist die Kenntnis des Gesamtflusses im Strömungsrohr (SR) nötig. Dieser wird über die Formel  $\Phi = A \cdot v$  berechnet, wobei  $A$  die Fläche des SRs und  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit ist. Um  $v$  zu bestimmen, wurde ein Flügelrad-Anemometer der Firma Hoentzsch [Hoe] verwendet. Dieses wurde mit Hilfe von Massenflußreglern (MFC) geeicht: Mittels dieser wird im SR ein bekannter Fluß eingestellt. Obige Formel liefert somit die Geschwindigkeit, die dann dem jeweiligen Monitorwert der Anemometeranzeige zugeordnet wird. Im Meßmodus werden dann wiederum die Monitorwerte einer Geschwindigkeit bzw. einem Fluß zugeordnet.

Eichungen des Anemometers müssen in regelmäßigen Abständen durchgeführt werden. So diagnostizierte z.B. F. Grimm einen linearen Zusammenhang zwischen berechneter und gemessener Geschwindigkeit, während M. Klemm keine Linearität feststellen konnte, [Gri00, Kle94]. Auch in unserem Fall wich der berechnete Wert von dem gemessenen ab, was vermutlich damit zusammenhängt, daß das Anemometer gewissen Materialermüdungserscheinungen unterlegen ist, die keine konstanten Bedingungen gewährleisten.

Den berechneten Wert erhält man wie folgt: Die vom Anemometer gemessene Geschwindigkeit wird in ein Spannungssignal umgewandelt, die der Geschwindigkeit pro-

portional ist. Dabei entspricht eine Monitoranzeige von 0 V einem ruhenden Anemometer und 5 V entsprechen 20 m/s.

Die Eichung des Anemometers wurde bei verschiedenen SR-Drücken durchgeführt, da der Druck im SR nur innerhalb einer gewissen Spanne konstant ist. Das Ergebnis dieser Studie ist in Abb. B.1 gezeigt. Aufgetragen ist der Fluß in lpm - was nach obiger Formel bis auf den Faktor A der Geschwindigkeit entspricht - gegen den Anemometer-Monitorwert mit dem SR-Druck als Parameter. Die Druckschwankungen im SR bewegten sich in Labormessungen im Bereich zwischen 50 und 54 mbar, weshalb diese Drücke auch als Parameter gewählt wurden. Aus dem Diagramm geht hervor, daß die maximale Abweichung 4 lpm oder weniger als 2 % ausmachte. D.h., daß Druckschwankungen im Bereich von 10 % keine große Auswirkung auf den Fluß und somit die Geschwindigkeit im SR haben.

70 ANHANG B. EICHUNG DER MASSENFLUSSREGLER UND DES ANEMOMETERS

# Literaturverzeichnis

- [Arn78a] Arnold, F., H. Böhringer und G. Henschen: Composition measurements of stratospheric positive ions, *Geophysical Research Letters* **5** (1978), 653–655.
- [Arn78b] Arnold, F. und G. Henschen: First mass analysis of stratospheric negative ions, *Nature* **275** (1978), 521–522.
- [Arn80a] Arnold, F. und R. Fabian: First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere, *Nature* **283** (1980), 55–57.
- [Arn80b] Arnold, F. und A. A. Viggiano: *Pl. Space Sci.* **30** (1980), 1295.
- [Arn82] Arnold, F.: Ion nucleation - a potential source for stratospheric aerosols, *Nature* **299** (1982), 134.
- [Arn85] Arnold, F. und G. Hauck: lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry, *Nature* **315** (1985), 307–309.
- [Arn97a] Arnold, F., J. Schneider, K. Gollinger, H. Schlager, P. Schulte, D. Hagen, P.D.Whitefield und P. von Velthoven: Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: Potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 57 – 60.
- [Arn97b] Arnold, F., K.-H. Wohlfrom, M. Klemm, J. Schneider, K. Gollinger, R. Busen, und U. Schumann: First ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions, *Geophysical Research Letters* **25** (1997), 2137 – 2140.
- [Aum99] Aumont, B., S. Madronich, M. Ammann, M. Kalberer, U. Baltensperger, D. Hauglustaine und F. Brocheton: On the NO<sub>2</sub> + soot reaction in the atmosphere, *J. Geophys. Res.* **104** (1999), 1729 – 1736.
- [Bli97] Bliefert, C.: *Umweltchemie*, Bd. 2, WILEY-VCH, 1997.
- [Bru68] Brubaker, W. M.: An improved quadrupole mass spectrometer analyser, *J. Adv. Mass Spectr.* **4** (1968), 293–299.

- [Cru99] Crutzen, P. J., M. G. Lawrence und U. Pöschl: On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus* **51 A-B** (1999), 123 – 146.
- [Daw76] Dawson, P.: *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976.
- [Daw80] Dawson, P. H.: Ion Optical Properties of Quadrupole Mass Filters, *Advances in Electronics and Electron Physics* **53** (1980), 153 – 208.
- [Den96] Dentener, F. J., G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld und P. J. Crutzen: Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *Journal of Geophysical Research* **101** (1996), 22869 – 22889.
- [Din00] van Dingenen, R.: *persönliche Mitteilung*, European Commission, DG Joint Research Centre, Environment Institute, T.P 460, I-21020 Ispra (VA), Italy, 2000.
- [Fah85] Fahey, D. W., C. S. Eubank, G. Hübler und F. C. Fehsenfeld: Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen  $\text{NO}_y$  in the atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry* **3** (1985), 435 – 468.
- [Gol83] Goldan, P. D., W. G. Kuster, D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld, P. S. Connell, R. B. Norton und B. J. Huebert: *Atmos. Environ.* **17** (1983), 1355–1364.
- [Goo72] Goodings, J. M., J. M. Jones und D. A. Parkes: Electron multiplier operation for negative ions, *Int. J. Mass. Spec. Ion Phys.* **9** (1972), 417.
- [Goo00] Goodman, A. L., G. M. Underwood und V. H. Grassian: A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 29053–29064.
- [Gou83] Goudie, A. S.: Dust storms in space and time, *Prog. Phys. Geog.* **7** (1983), 502 – 530.
- [Gri97] Grimm, F.: *Flugzeuggetragene Messungen mittels Ionen-Molekül-Reaktionen Massenspektrometrie: Grossräumige Verteilung atmosphärischer Spurengase*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [Gri00] Grimm, F.: *Flugzeug-gestützte Messungen atmosphärischer Spurengase in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre: Weiterentwicklung und Einsatz einer hochempfindlichen CIMS-Sonde*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.



- [Gue98] Guelle, W.: *Comparison of global simulations of  $^{210}\text{Pb}$  and Saharan aerosols to surface and satellite observations*, Dissertation, Paris University, 1998.
- [Han99] Hanke, M.: *Development of a novel method for measuring atmospheric peroxy radicals: calibration, aircraft-borne measurements and selective measurements of  $\text{HO}_2$  and  $\text{RO}_2$* , Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Hau96] Hauglustaine, D. A., B. A. Ridley, S. Solomon, P. G. Hess und S. Madronich:  $\text{HNO}_3/\text{NO}_x$  ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols?, *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996), 2609 – 2612.
- [Hoe] Hoentzsch Instruments, Robert-Bosch-Straße 8, D-71334 Waiblingen, Deutschland, <http://www.hoentzsch.com/index.html>: *Handbuch: Flügelrad-Strömungssensoren*.
- [Hou94] Houghton, J. T., L. G. M. Filho, J. P. Bruce, H. Lee, B. T. Callandar, E. F. Hailes, N. Harris und K. Maskell: Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC 1992 emissions scenarios, *Cambridge Univ. press* (1994), 200.
- [Hue96] Huey, L. G.: The kinetics of the reactions of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^-$ , and  $\text{O}_2^-$  with  $\text{HNO}_3$ : Implications for measurement of  $\text{HNO}_3$  in the atmosphere, *Int. Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **153** (1996), 145–150.
- [Ike87] Ikezoe, Y., S. Matsuoka, M. Takebe und A. A. Viggiano: *Gas phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants Through 1986*, Ion Reaction Research Group, The Mass Spectroscopy Society of Japan, 1987.
- [Iso] Isopad GmbH, Englerstraße 11, D-69126 Heidelberg, Deutschland: *PILZ Heizleitungen, Serie: KTeS IKW, Art.Nr.: 88403716*.
- [Jac96] Jacob, D. *et al.*: Origin of ozone and  $\text{NO}_x$  in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *Journal of Geophysical Research* **101** (1996), 235 – 250.
- [Kei99] Keim, E. R. *et al.*:  $\text{NO}_y$  partitioning from measurements of nitrogen and hydrogen radicals in the upper troposphere, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 51 – 54.
- [KIN99] KIN-TEK, 504 Laurel, La Marque, Texas 77568, USA; <http://www.kin-tek.com/>: *Trace Source Permeation Tube Certificate of Calibration*, 1999.

- [Kle94] Klemm, M.: *Messungen zum massenspektrometrischen Nachweis von Spurenstoffen im Abgasstrahl von Verkehrsflugzeugen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1994.
- [Kle97] Klemm, M.: *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Spurengase: Erkenntnisse zu Schwefel-Prozessen im Abgas von Verkehrsflugzeugen und zu Stickoxid Kreisläufen in der Troposphäre*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [Kno85] Knop, G. und F. Arnold: Nitric acid vapour measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionisation mass spectrometry, *Planetary Space Science* **33/II** (1985), 983–986.
- [Kno89] Knop, G.: *Messungen der stratosphärischen Salpetersäure mittels einer neuartigen ballongetragenen Massenspektrometersonde*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.
- [Lar97] Lary, D. J., A. M. Lee, R. Toumi, M. J. Newchurch, M. Pirre und J. B. Renarb: Carbon aerosols and atmospheric photochemistry, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 3671 – 3682.
- [Lel00] Lelieveld, J. und F. J. Dentener: What controls tropospheric ozone?, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 3531 – 3551.
- [Liu92] Liu, S. C. *et al.*: A study of the photochemistry and ozone budget during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment, *Journal Geophys. Res.* **97** (1992), 463 – 471.
- [Log81] Logan, J. A., M. Prather, S. Wofsy und M. B. McElroy: Tropospheric Chemistry: A Global Perspective, *Journal of Geophysical Research* **86** (1981), 7210 – 7254.
- [Maa83] Maahs, H. G.: Kinetics and mechanisms of the oxidation of S(IV) by ozone in aqueous solution with particular reference to SO<sub>2</sub> conversion in nonurban clouds, *Journal of Geophysical Research* **88** (1983), 10721 – 10732.
- [Mam80] Mamane, Y., E. Ganor und A. E. Donagi: Aerosol composition of urban and desert origin in the eastern mediterranean. Individual particle analysis, *Water, Air Sol. Poll.* **14** (1980), 29 – 43.
- [Mes00] Messer Griesheim, <http://www.spezialgase.de/spezialgasekatalog/>: *Spezialgasekatalog*, 2000.

- [MIL] MILLIPORE GmbH, Kirchhoffstr. 8, 85386 Eching, Deutschland, <http://www.millipore.com/>: *Data sheet: Tylan series 260, 2900, 2920 Mass Flow Controllers.*
- [Möh89] Möhler, O.: *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen und Laboruntersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.
- [Möh91] Möhler, O. und F. Arnold: Flow Reactor and Triple Quadrupole Mass Spectrometer Investigations of Negative Ion Reactions Involving Nitric Acid: Implications for Atmospheric HNO<sub>3</sub> Detection by Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Journal of Atmospheric Chemistry* **13** (1991), 33–61.
- [Möh92] Möhler, O., T. Reiner und F. Arnold: The formation of SO<sub>5</sub><sup>-</sup> by gas phase ion-molecule reactions, *Journal of Chemical Physics* **97** (1992), 8233–8239.
- [Mol] Molecular Products Limited, <http://www.molecularproducts.co.uk>: *SOFNO-CARB - Impregnated Carbons.*
- [Mun66] Munson, M. S. B. und F. H. Field: *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966), 1621.
- [Neu99] Neumann, J. A., L. G. Huey, T. B. Ryerson und D. W. Fahey: Study of Inlet Materials for Sampling Atmospheric Nitric Acid, *Environmental Science & Technology* **33** (1999), 1133–1136.
- [Nis91] Nishikawa, M. und S. Kanamori: Chemical composition of kosa aerosol (yellow sand dust) collected in Japan, *Anal. Sci.* **7** (1991), 1127 – 1130.
- [Oka90] Okada, K., H. Naruse, T. Tanaka, O. Nemoto, Y. Iwasaka, P. M. Wu, A. Ono, R. A. Duce, M. Uematsu und J. T. Merrill: X-ray spectrometry of individual asian dust-storm particles over the japanese islands and the north Pacific ocean, *Atmos. Env.* **24A(6)** (1990), 1369 – 1378.
- [Pau53] Paul, W. und H. Steinwedel: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Zeitschrift für Naturforschung* (1953), 448–450.
- [Pau55] Paul, W. und M. Raether: Das elektrische Massenfilter, *Zeitschrift für Physik* **140** (1955), 161–273.
- [Pau90] Paul, W.: Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen, *Physikalische Blätter* **46** (1990), 227–236.
- [Pre91] Preining, O.: Aerosol and climate- An overview, *Atmos. Environ.* **25A** (1991), 2443 – 2444.

- [Rei94] Reiner, T. und F. Arnold: Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ : Measurements of the rate constant and products identification, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994), 7399–7407.
- [Roe00] Roedel, W.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, 2000.
- [Sch91] Schulte, P.: *Erste massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen im Höhenbereich zwischen 2.5 und 4 km*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991.
- [See97] Seeley, J. V., R. A. Morris und A. A. Viggiano: Rate constants for the reaction of  $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5} + \text{SO}_2$ : Implications for CIMS detection of  $\text{SO}_2$ , *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 1379–1382.
- [Sei98] Seinfeld, J. und S. N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [Sie92] Sievering, H., J. Boatman, E. Gorman, Y. Kim, L. Anderson, G. Ennis, M. Luria und S. Pandis: Removal of sulfur from marine boundary layer By ozone oxidation in seasalt aerosols, *Nature* **360** (1992), 571 – 573.
- [Sti96] Stilp, T.: *Massenspektrometrische Messungen im Abgas von Düsentriebwerken: Chemiionen und Schwefelsäure*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1996.
- [Tay82] Taylor, J.: *An Introduction to Error Analysis, The study of Uncertainties in Physical Measurements*, Bd. 1, Kap. 9, S. 173 – 187, University Science Books, Mill Valley, CA, 1982.
- [Teg96] Tegen, I., A. A. Lacis und I. Fung: The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature* **380** (1996), 419 – 422.
- [Too87] Toon, O. B., J. F. Kasting, R. P. Turco und M. S. Liu: The sulfur cycle in the marine atmosphere, *Journal of Geophysical Research* **92** (1987), 943 – 963.
- [Tyl] Tylan General, Torrance California 90501, USA: *Instruction manual: FC-280 Mass Flow Controllers*.
- [Way00] Wayne, R. P.: *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, 2000.
- [Win89] Winchester, J. M. und M. X. Wang: Acid-base balance in aerosol components of the Asia-Pacific region, *Tellus* **41B** (1989), 323 – 337.

- [Win95] Wincel, H., E. Mereand und A. W. Castleman, Jr.: Gas-Phase Reactions of  $\text{HO}_2^- \cdot \text{CO}_2$  with Molecular Species of Possible Atmospheric Interest, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 6601–6607.
- [Woh00] Wohlfrom, K.-H.: *Messungen atmosphärischer Spurengase und Ionen mit flugzeuggetragenen Massenspektrometern: Neue Erkenntnisse für Ozon, Aerosole und den Einfluss des Luftverkehrs auf die Atmosphäre*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [Wol98] Wollny, A.: *Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1998.
- [Wut86] Wutz, M., H. Adam und W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2. Aufl., 1986.
- [Zha94] Zhang, Y., Y. Sunwoo, V. Kotamarthi und G. R. Carmichael: Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *J. Appl. Met.* **33** (1994), 813 – 824.