

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Jens Hoffmann
aus Herxheim
Datum: 31. August 2004

**Atmosphärische Aerosolbildung: Messungen des
Aerosolvorläufergases Schwefelsäure und neu gebildeter
Aerosolteilchen**

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

Atmosphärische Aerosolbildung: Messungen des Aerosolvorläufergases Schwefelsäure und neu gebildeter Aerosolteilchen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der Konzentration des atmosphärischen Spurengases Schwefelsäure sowie Messungen der Aerosolgrößenverteilung am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. Dazu wurde einerseits die Methode der Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie (IMR-MS) und andererseits ein Differential Mobility Particle Sizer verwendet. Bei der IMR-MS-Methode wurden sehr geringe Konzentrationen im ppq-Bereich der äußerst schwer zu detektierenden Schwefelsäure mittels einer chemischen Reaktion in einem dem Massenspektrometer vorgeschalteten Strömungsreaktors in gut zu detektierende Produktionen umgewandelt und dann gemessen. Die Aerosole wurden der Größe nach mittels der DMA getrennt und mit Hilfe von Condensational Particle Counter nachgewiesen. In dieser Diplomarbeit wird der experimentelle Aufbau, die Messmethodik, und die Auswertung der Daten beschrieben und anschließend diskutiert. Schwefelsäure ist aufgrund ihres äußerst geringen Dampfdruckes sehr wichtig für die Bildung und das Kondensationswachstum der Aerosole, die dann wiederum einen großen Einfluss auf den globalen Strahlungshaushalt und die Wolkenbildung haben.

Atmospheric aerosol formation: Measurement of the precursor gas sulfuric acid and new aerosol particles.

As part of the present work measurements of the atmospheric trace gas sulfuric acid and the size distribution of aerosols have been performed at the Max-Planck-Institut of nuclear physics in Heidelberg. This was done by using an Ion-Molecule-Reaction-Mass-Spectrometry (IMR-MS) method and a Differential Mobility Particle Sizer System. By using this IMR-MS the hardly detectable trace gas sulfuric acid at ppq-level is chemically transformed to easily detectable product ions. Aerosols are separated according to size with the DMA and counted with the Condensational Particle Counter. In this diploma thesis the experimental setup, the method of measurement and the evaluation of the data are described and also discussed. Sulfuric acid is very important for the formation and growth of aerosols because of its extreme low vapor pressure. Aerosols in turn have a very high influence on global radiation budget and cloud formation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Atmosphärische Schwefelsäure und Aerosol	3
2.1	Schwefelsäurequellen	3
2.2	Schwefelsäuresenken	5
2.3	Aerosolbildung	8
2.4	Aerosollebenslauf	10
3	Das Projekt Quest	15
3.1	Beschreibung des Projekts	15
3.2	Unsere Messungen im Projekt Quest	16
4	Messmethoden	23
4.1	Schwefelsäuremessmethoden	23
4.1.1	Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR)	23
4.1.2	Schwefelsäuremessung mittels IMR-MS	25
4.2	Aerosolmessmethoden	26
4.2.1	Differential Mobility Analyzer (DMA) und Ultrafine Differential Mobility Analyzer (UDMA)	26
4.2.2	Die Kondensationskeimzähler	29
5	Instrumenteller Aufbau	31
5.1	Messaufbau der Schwefelsäuremessung	31
5.1.1	Einlasssystem, Ionenquelle und Strömungsreaktor	31
5.1.2	Massenspektrometrische Erfassung der Schwefelsäuredaten und Datenaufzeichnung	34
5.1.3	Kalibration	37
5.2	Messaufbau der Aerosolmessung	39
5.2.1	Aufbau des DMPS-Systems	39
5.2.2	Steuerung der Aerosolmessung und Datenerfassung	40

6	Auswertung der Messdaten	43
6.1	Auswertung der Schwefelsäure-daten	43
6.1.1	Aufarbeitung der Rohdaten	43
6.1.2	Bestimmung des Eichfaktors	44
6.2	Auswertung der Aerosoldaten	46
6.3	Kritische Durchsicht und Darstellung der Daten	46
7	Diskussion der Messdaten	63
7.1	Tageswerte der Schwefelsäure- und Aerosoldaten	63
7.2	Nachtwerte der Aerosoldaten	67
8	Zusammenfassung und Ausblick	75
A	Anhang	77
	Literaturverzeichnis	81

Kapitel 1

Einleitung

Schwefelverbindungen sind wichtige Spurengase, die an vielen chemischen Reaktionen in der Atmosphäre beteiligt, obwohl ihre atmosphärische Molfraktion weniger als 1ppm (parts per million) beträgt.

Schwefeldioxid (SO_2), Schwefelwasserstoff (H_2S), Dimethylsulfid (DMS), Karbondisulfid (CS_2) und Karbonsulfid (OCS) sind die mengenmäßig wichtigsten in die Troposphäre eingebrachten Schwefelverbindungen, wobei Schwefeldioxid dominant ist und von diesem 90% anthropogene Quellen, wie die Nutzung schwefelhaltiger Brennstoffe, besitzt.

„Traurige Berümtheit“ erlangte Schwefeldioxid und die daraus entstehende Schwefelsäure (H_2SO_4) seit Anfang der siebziger Jahre durch Themen wie dem „London Smog“, bei dem Anfang der 50er Jahre mehrere tausend Menschen starben, „Waldsterben“ und „sauren Regen“. In Schwachniederschlägen und Tau können auch schwefelsäurehaltige Aerosolpartikel im Wasser inkorporiert werden und so zu hohen Säurekonzentrationen führen. Dagegen stammen alle weiteren Schwefelverbindungen hauptsächlich aus natürlichen Quellen (H_2S : Abbau organischer Substanzen; DMS: biologische Abbauprozesse des Phytoplanktons). Alle Schwefeleinträge werden, sofern sie lange genug in der Atmosphäre verweilen zu S(+6)-Verbindungen, hauptsächlich Schwefelsäure, oxidiert. Schwefelsäure inklusive ihrer Ionen ist hierbei wichtigste Verbindung, die wiederum aufgrund ihres äusserst niedrigen Dampfdruckes, einen großen Anteil am Aerosolwachstum haben kann.

Abbildung A.1 zeigt typische Molfraktionen der genannten Schwefelverbindungen. Man sieht, dass nur eine Schwefelverbindung die Stratosphäre erreicht, nämlich Karbonsulfid, welches mit Ausnahme von heftigen Vulkanausbrüchen für die dortige Sulfat-Aerosolschicht sorgt. Abbildung A.2 zeigt den atmosphärischen Schwefelkreislauf. Man weiß, dass die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefelsäure sowohl in der Gasphase als auch durch heterogenen Prozessen erfolgen kann. Gasförmige H_2SO_4 ist eine bedeutende Substanz in der Atmosphäre vor allem im Aerosol-Kreislauf. Aerosole können ab einer bestimmten Größe (ab ca. 100 nm) durch direkte Effekte (Streuung solarer Einstrahlung) und durch indirekte Effekte (Wolkenkondensationskeime) einen großen Einfluss auf unser Klima haben. Allerdings sind die Prozesse, die zu dem Anwachsen von Aerosolen führen können, noch immer nicht ausreichend

verstanden. Aus diesem Grund werden atmosphärische Messungen verschiedenster Stoffe, wie Schwefelsäure, Schwefeldioxid, Stickoxiden, Kohlenmonoxid oder OH-Radikalen, und Aerosole benötigt.

Die im Folgenden dargestellten Schwefelsäure- und Aerosoldaten stammen aus so einem Projekt (Quest 3), im dessen Zuge viele europäische Gruppen, wie z.B. der Universität Helsinki (Gruppe von M. Kulmala) gemeinsam atmosphärenphysikalische Messungen von den oben genannten Spurengasen in Bologna durchführten. Aus technischen Gründen mussten wir jedoch unsere Messungen in Heidelberg am Max-Planck-Institut ausführen. Ziel dieser Arbeit ist es die Schwefelsäuredaten unserer Gruppe, die wir mit Hilfe einer Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie (CIMS) gewonnen haben, sowie die mittels des vom IfT (Institut für Troposphärenforschung Leipzig) bereitgestellten DMPS-Systems, Messbereich 3 nm bis 800 nm, gewonnenen Aerosoldaten vorzustellen und zu vergleichen. Es zeigt sich, dass die Daten zum Großteil konsistent sind, gerade, was die so genannten Nukleationsereignisse, also den starken Anstieg bzw. das plötzliche starke Auftreten und anschließendem Wachstum kleinster Aerosolteilchen betrifft.

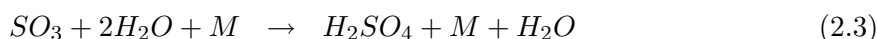
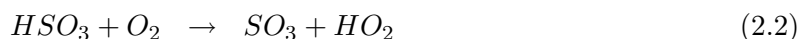
In Kapitel 2 werden einige chemische Entstehungswege und Abbauprozesse der gemessenen Schwefelsäure, sowie Entstehung und „Abbau“ von Aerosolen skizziert. Im darauf folgenden Kapitel wird näher auf das Projekt Quest und die durchgeführten Messungen im Rahmen des Projekts eingegangen. In Kapitel 4 erfolgt dann die Darstellung der theoretischen Grundlagen des Experimentes und unserer hier verwendeten „Chemical Ion Mass Spectrometry“ (CIMS) Systems, woran sich dann in Kapitel 5 der praktische Messaufbau der beiden Systeme anschließt. Im 6. Kapitel beschäftigt sich diese Arbeit mit der Auswertung der gewonnenen Daten, welche in Kapitel 7 kritisch diskutiert werden. Direkt vergleichbar sind allerdings nur die Tageswerte beider Messinstrumente, da ab Sonnenuntergang bis Sonnenaufgang keine Schwefelsäure gemessen wurde. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Thematik und einem kurzen Ausblick in Kapitel 8.

Kapitel 2

Atmosphärische Schwefelsäure und Aerosol

2.1 Schwefelsäurequellen

Die wichtigste Gasphasenreaktion von SO_2 zur Bildung von Schwefelsäure ist die Reaktion mit dem OH-Radikal, die dann in mehreren Schritten nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus zu der Säurebildung führt:



Der letzte Schritt in diesem Mechanismus wurde erstmals durch unsere Gruppe quantitativ untersucht und bewiesen ([Reiner and Arnold, 1993], [Reiner and Arnold, 1994]). Der erste Schritt in diesem Mechanismus ist der geschwindigkeitslimitierende, da bei diesem unter Normalbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit $9 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ [DeMore et al., 1997] beträgt. Bei einer angenommenen OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ergäbe sich dann eine Lebensdauer von SO_2 von 14 Tagen, bzw. bei einer angenommenen SO_2 -Konzentration von 100 ppt eine H_2SO_4 -Produktionsrate von $2000 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$.

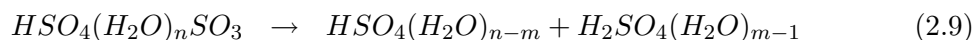
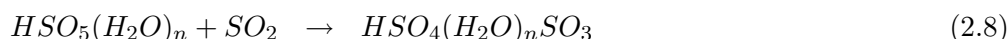
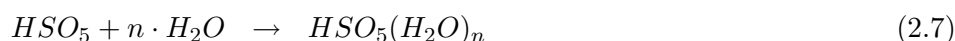
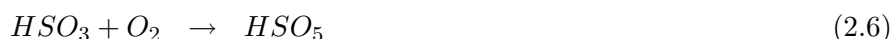
Das Hydroxylradikal selbst spielt aufgrund seiner sehr hohen Reaktivität in der Atmosphäre eine sehr große Rolle: Es reagiert nahezu immer katalytisch und leitet dadurch sehr viele Reaktionen ein. Dadurch entfernt es auch eine große Menge an Schadstoffen aus der Atmosphäre und wird deshalb als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. Allerdings funktioniert dieses nur bei Tag, da die „Bildungsquellen“ des Hydroxylradikals von der Sonneneinstrahlung abhängen. Die Hauptquelle stellt die Ozonphotolyse dar. Hierbei wird das O_3 -Molekül in O_2 und in ein angeregtes $\text{O}(^1\text{D})$ gespalten. Trifft letzt genanntes wiederum auf ein O_2 -Molekül, entsteht wieder Ozon; stößt es allerdings mit einem der häufigen Wassermoleküle entstehen zwei OH-Radikale.

Chemisch gesehen wird das Hydroxylradikal in eine Radikalgruppe eingeordnet, deren Hauptbestandteil es ist. Ebenso gehören zu dieser Gruppe das HO_2 und die organischen Peroxyradikale RO_2 . Die Mitglieder dieser Gruppe stehen in einem dynamischen Gleichgewicht, aufgrund dessen auch im o.a. Stockwell-Calvert-Mechanismus das OH nur scheinbar verloren geht. In diesem wird nämlich das entstehende Hydroperoxyradikal durch eine Reaktion mit NO schnell wieder abgebaut und es entsteht erneut OH:

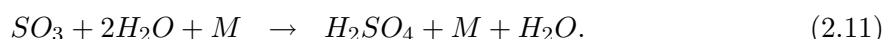


Auch hat das OH-Radikal eine relativ kurze Lebensdauer von nur ca. 1 s; das nicht ganz so reaktive HO_2 von ca. 100 s. In verschmutzten Luftmassen können diese Werte allerdings nochmal deutlich sinken.

Es gibt auch alternative Prozesse, die zur Schwefelsäurebildung führen können. Einer davon ist der im Folgenden dargestellte Prozess (siehe auch [Wayne, 2000]), der aber nur eine untergeordnete Rolle spielt:



In sehr verschmutzten Luftmassen könnte allerdings gemäß [Wayne, 2000] folgende Reaktion einen größeren Beitrag zur Schwefelsäurebildung leisten:



Grundsätzlich kann man sagen, dass jeder Prozess, der SO_3 produziert, aufgrund des hohen Wassergehaltes in der Atmosphäre und der extrem hohen Reaktionsgeschwindigkeit zu Schwefelsäurebildung führt. Nahezu keine Rolle hingegen spielt, aufgrund eines Reaktionsratenkoeffizienten von $< 2 \cdot 10^{-22} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$, die Reaktion von O_3 mit SO_2 (s. [DeMore et al., 1997]). Allerdings kann dieser Reaktion evtl. in der Nachtchemie eine größere Rolle zur Bildung von OH-Radikalen zu.

Abbildung 2.1 zeigt Abschätzungen der Schwefelsäureproduktion, die aufgrund von zahlreichen unbekanntem Parametern nur größenordnungsmäßig vorgenommen werden können. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktion von OH und SO_2 am effektivsten ist, und alle anderen Reaktionen um zwei Größenordnungen übertrifft. Folglich beschränke ich mich auf diese Reaktion. Die in der Tabelle aufgeführten Criegee Biradikale (mehr dazu unter [Finlayson-Pitts and Pitts, Jr., 2000]) sind Biradikale, die aus O_3 und Alkenen gebildet werden. In erster Linie sind diese Radikale theoretischer Natur und stehen in Verdacht nachts die

Prozess	k_{Reaktion} [cm ³ /s]	typische Konzentration [cm ⁻³]	Prod. rate [cm ⁻³ /s]
OH + SO ₂	$9 \cdot 10^{-13}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [OH]= $3 \cdot 10^6$	540
CH ₃ O ₂ + SO ₂	$< 5 \cdot 10^{-17}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [CH ₃ O ₂]= $4 \cdot 10^8$ (20ppt)	< 4
HO ₂ + SO ₂	$< 1 \cdot 10^{-18}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [HO ₂]= $4 \cdot 10^8$ (20ppt)	~ 0
SO ₂ + hν	(λ < 210 nm)	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt)	~ 0
O ₃ + SO ₂	$< 2 \cdot 10^{-22}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [O ₃]= 60ppb	~ 0
Criegee Biradikale + SO ₂	$\sim 1.7 \cdot 10^{-11}$ $3 \cdot 10^{-15}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [Criegee Bir.] ~ $1 \cdot 10^5$?

Abbildung 2.1: Abschätzung der Schwefelsäureproduktionsrate nach [Uecker, 2002]

Rolle des OH einzunehmen. Es wäre nachts bzw. abends ebenfalls möglich, dass Schwefelsäure durch CH₃O₂ gebildet wird, da diese Moleküle eine große Lebensdauer haben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass tagsüber bei hinreichender Sonneneinstrahlung anhand der Reaktion von OH mit SO₂ ohne allzu große Fehler die Produktionsrate von Schwefelsäure abgeschätzt werden kann. Hierzu muss allerdings gewährleistet sein, dass sowohl OH als auch SO₂ gemessen wurde. Beides konnte leider in Heidelberg nicht gemessen werden.

2.2 Schwefelsäuresenken

Im wesentlichen gibt es drei Verlustprozesse, die alle von schon vorhandenen Partikeln abhängig sind:

1. Nukleation, die selbst bei niedriger Partikel- oder Wasserdampfkonzentration und sehr hoher Schwefelsäurekonzentration stattfindet
2. Kondensation an feste oder flüssige Aerosolteilchen
3. Absorption in Wolkentröpfchen.

Da bei allen drei Verlustprozessen schon gebildete Teilchen eine große Rolle spielen, werden nun kurz die verschiedenen „Partikelarten“ näher erläutert. Man unterscheidet drei „Arten“ von Partikeln: Erstens sehr kleine Partikel, für die die kinetische Gastheorie eine gute Näherung darstellt, zweitens sehr große Partikel, wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge,

die wie eine ideale Flüssigkeit (Kontinuumsregime) behandelt werden und schließlich die Partikel zwischen den Extremen, der sogenannte Übergangsbereich (transition regime). Abbildung 2.2 verdeutlicht diese drei Bereiche.

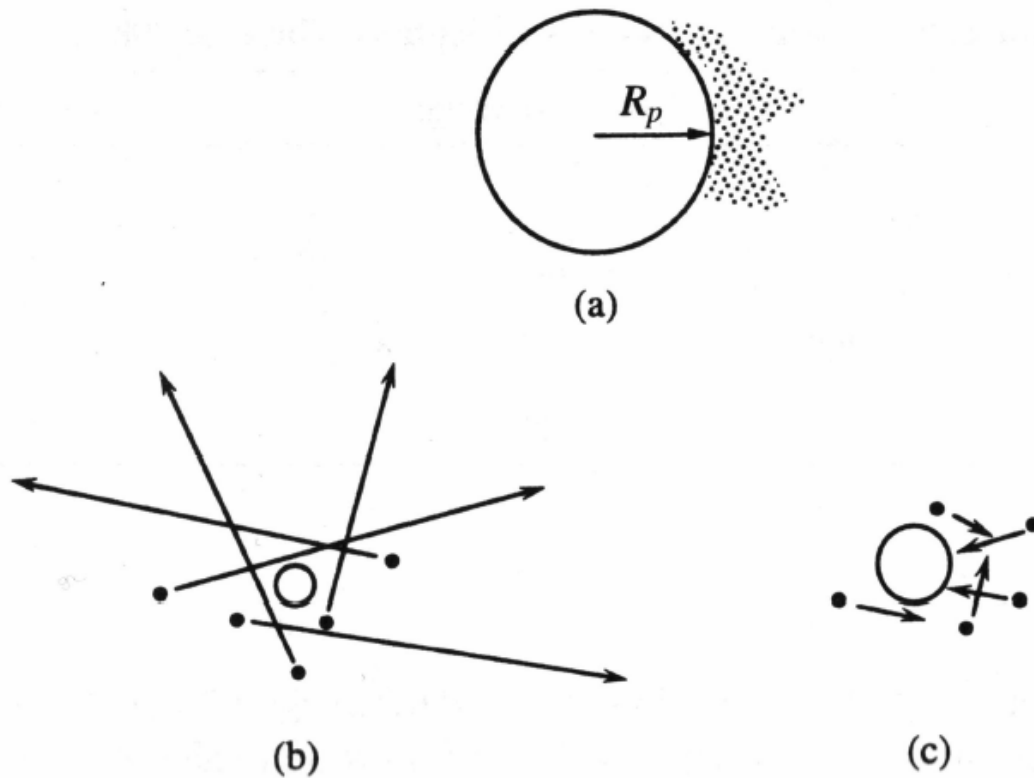


Abbildung 2.2: Darstellung der drei Bereiche der Partikelgrößen: (a) große Partikel mit einem Durchmesser größer als die mittlere freie Weglänge λ . (b) kleinste Partikel. (c) Partikel im Übergangsbereich [Seinfeld and Pandis, 1998]

Eine Maßzahl zur Charakterisierung dieser Partikel ist die dimensionslose Knudsen-Zahl K_n , die die mittlere freie Weglänge λ und den Partikelradius R_p ins Verhältnis setzt und folgendermaßen definiert ist:

$$K_n = \frac{\lambda}{R_p} \quad (2.12)$$

Damit ergibt sich folgende Einteilung:

$0 < K_n < 1$: hier wird die Kontinuitätsgleichung benötigt

$K_n \gg 1$: Näherung mittels kinetischer Gastheorie

$K_n = 1$: Berechnung über die Boltzmann-Gleichung.

Die Berechnung über die Boltzmann-Gleichung ist aber nicht immer trivial, weshalb man Interpolationsansätze benutzt.

Man kann die Knudsen-Zahl auch mittels der Gasphasendiffusionskonstante D und der mittleren thermischen Geschwindigkeit c über folgende Formel berechnen:

$$K_n = \frac{3D}{2cR_P} \quad (2.13)$$

Setzt man hier typische Werte ein, so stellt man fest, dass bei Partikeldurchmessern die kleiner als 10 nm sind die kinetische Gastheorie zu verwenden ist, man sich bis 200 nm dann im Übergangsbereich befindet und dass man ab 200 nm aufwärts die Kontinuitätsgleichung benutzen muss.

Eine allgemeine Lösung über den gesamten Bereich der Knudsenzahlen lässt sich leider nicht angeben. Gerade für den schwierigen Übergangsbereich ($K_n = 1$) ist es schwierig eine Lösung anzugeben. Die zur Zeit anerkannteste Methode diesen Bereich zu bearbeiten ist der Ansatz von Fuchs und Sutugin (1971), mit dem auch die in Heidelberg gewonnenen Daten umgesetzt wurden. Sie berechneten, dass sich das auf den Massenfluss bezogene Kontinuumsregimes J_C , ein kleinerer Fluss J folgendermaßen als Funktion der Knudsenzahl ausdrücken lässt:

$$\frac{J}{J_C} = \frac{1 + K_n}{1 + 1.71 \cdot K_n + 1.33 \cdot K_n^2} \quad (2.14)$$

So ist es möglich aus der gemessenen Aerosolverteilung den Verlust des Gases, bei uns der gasförmigen Schwefelsäure, an Partikeln zu berechnen. Dazu werden die Massenflüsse auf alle verschiedenen Partikelgrößen multipliziert und mit deren Häufigkeit gewichtet aufsummiert. Gibt man nach der Partikelgröße separierte Aerosolkonzentrationen (N_i) an, so ergibt sich nach [Uecker, 2002] folgende Stoßratenkoeffizient k :

$$k = \sum_i \frac{16 \cdot N_i \cdot K_{n_i} \cdot \alpha \cdot c \cdot \pi \cdot R_{p_i}^2}{3 \cdot \alpha + (3 \cdot \alpha \cdot l_i + 4 \cdot (1 - \alpha)) \cdot K_{n_i}} \quad (2.15)$$

mit

$$l_i = \frac{0.71 + 1.333 \cdot K_{n_i}}{1 + K_{n_i}} \quad (2.16)$$

Der hier eingeführte Parameter α ist der sogenannte „mass accommodation coefficient“, der eine Wahrscheinlichkeit für ein Haftenbleiben eines Gases an einem Partikel darstellt. Dessen Literaturwerte bewegen sich zwischen 0.5 und 1 ([Poeschel et al., 1998], [Weber et al., 1997], [Birmili et al., 2000]). Das Inverse k ist die Lebensdauer τ eines Gases, also hier der Schwefelsäure. Oft findet man in der Literatur statt k den „condensational sink (cs)“-Wert. Beide Werte sind äquivalent.

2.3 Aerosolbildung

Atmosphärische Aerosole entstehen zum Großteil durch zwei Mechanismen:

1. Homogene Nukleation
2. Dispergierung und Aufwirbelung

Der Vollständigkeit halber sollte ich noch einen weiteren Mechanismus erwähnen: Es ist auch ein verdampfen von Wassertröpfchen, in denen SO_2 inkorporiert wurde und verschiedene chemische Reaktionen statt gefunden hatten, vorstellbar, bei dem dann ebenfalls mehrere „neue“ Aerosole entstehen können.

Zunächst werde ich nun auf die homogene Nukleation eingehen. Die wichtigste chemische Reaktion in der Atmosphäre ist aufgrund des niedrigen Dampfdruckes der Schwefelsäure, die von SO_2 zu H_2SO_4 und Sulfat. Bei einer Lebensdauer von 1 bis 4 Tagen des Schwefeldioxid wird die Hälfte zu Schwefelsäure und Sulfat umgewandelt, wovon wiederum die Hälfte in heterogenen Prozessen umgesetzt wird und die andere der homogenen Nukleation zu Verfügung steht. Neben der Bildung von Nukleationsaerosolen aus Schwefelsäure gibt es allerdings noch viele weitere Möglichkeiten zur Entstehung von kondensierbaren Dämpfen. Man denke hier nur z.B. an den Los Angeles Smog, im Großteil bestehend aus Organischen Bestandteilen, Stickoxiden und Sauerstoff. Die Bildung durch Schwefelsäure ist hierbei aber wohl eine der wichtigsten.

Da die benötigte Übersättigung nicht erreicht werden kann, kommen Nukleationen mit nur einer Molekülspezies selten vor. Es werden System mit mehreren Komponenten, so genannte heteromolekulare Systeme, bevorzugt, da dann der Sättigungsdampfdruck über dem Gemisch um Größenordnungen kleiner ist als im monokularen Fall. Um dieses zu illustrieren betrachten wird nun die freie Enthalpie bei der Einfachheit angenommenen zwei Molekülarten betrachtet:

1. $\Delta G_{\text{Dampf} \rightarrow \text{Tröpfchen}} = -k \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln S_{1,\text{Mischung}} + n_2 \cdot \ln S_{2,\text{Mischung}}) + \sigma \cdot A$
2. $\Delta G_{\text{Dampf} \rightarrow \text{Tröpfchen}} = n_1 \cdot (\mu_{1,\text{Mischung}} - k \cdot T \cdot \ln S_1) + n_2 \cdot (\mu_{2,\text{Mischung}} - k \cdot T \cdot \ln S_2) + \sigma \cdot A$

mit

- k = Boltzmann Konstante
- T = Temperatur
- n_i = Zahl der Moleküle der Spezies i

- $S_i = \text{Übersättigung} = \frac{\text{aktueller Dampfdruck}}{\text{Sättigungsdampfdruck}}$
- $\sigma \cdot A = \text{Beitrag der Oberflächenspannung}$

Es ergibt sich folgende Abbildung:

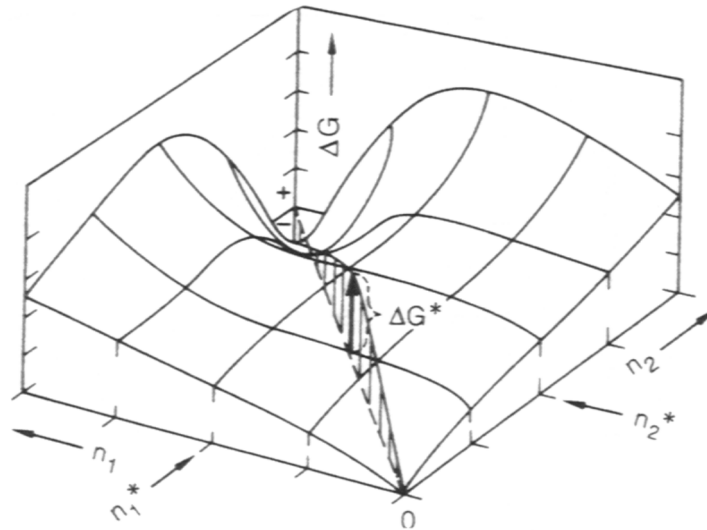


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Enthalpieänderung als Funktion der Anzahl der bei Bildung eines Tröpfchen enthaltenen Moleküle n_i . Die daraus entstehende Fläche hat einen Sattelpunkt bei kritischen Molekülzahlen n_i^* , die mindestens notwendig sind um ein Tröpfchen entstehen zu lassen. Wird dieser Sattelpunkt überschritten ist es möglich, dass ein Teilchen entsteht (siehe auch Text). (Nach [Roedel, 2000])

Ein „Embryo“ muss den Sattelpunkt bei einer kritischen Molekülzahl (n_1^*, n_2^*) überspringen um zu einem Tröpfchen oder Partikel anzuwachsen. Die „Höhe“ des Sattelpunktes, also die kritische freie Enthalpie, sowie n_1^* und n_2^* ergeben sich aus

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \quad (2.17)$$

und

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2}. \quad (2.18)$$

Kommen wir zurück zur Schwefelsäure, die wir uns in Form von Schwefelsäure/Wasser-Cluster anschauen. Hier, wie auch in vielen anderen Fällen, ist es so, dass eine Komponente wesentlich häufiger vorkommt. Dann gelten für die Kinetik der Kondensation ähnliche Beziehungen wie im homomolekularen Fall. Es folgt, dass bei relativen Feuchten um 50 bis

80 Prozent [Roedel, 2000] die homogene heteromolekulare Kondensation von Schwefelsäure einsetzt, wenn der Schwefelsäuredampfdruck die Größenordnung von etwa 10^{-7} [Pa] erreicht.

In einer realen Atmosphäre sind nun allerdings kaum reine binäre Reaktionen zu erwarten, da die Übersättigung nicht ausreicht. Grundsätzlich sind aber Reaktionen mit Ionen denkbar, welche dann stabile Ionencluster bilden. Wachsen diese bis zu ihrer Neutralisation soweit an, dass sie den Sattelpunkt überschreiten, können neue Partikel entstehen.

Eine Schwierigkeit bei der Betrachtung kommt auf, wenn schon gealterte und primär gebildete Aerosole (z.B. durch Staub oder Ruß) auftreten. Diese können die Schwefelsäure „abfangen“. Ab einer gewissen Größe der Aerosole wird sogar die heterogene Kondensation auf vorhandene Aerosole gegenüber der homogenen Kondensation bevorzugt.

Nun komme ich zur Dispergierung und Aufwirbelung von Teilchen. Die Aufwirbelung fester Teilchen beginnt damit, dass die Windkräfte tangential zur Erdoberfläche wirken. Dadurch wird die Kontaktfläche zum Untergrund reduziert, und es wird leichter sie abzulösen. Durch Stöße ergeben sich dann Vertikalimpulse, die eine „Ablöselawine“ bewirken können. Diese Aufwirbelung erfolgt erst ab einer gewissen Grenzgeschwindigkeit, die je nach Größe des Teilchens zwischen $20 \frac{cm}{s}$ und $40 \frac{m}{s}$ liegt [Roedel, 2000]. Nach Erreichen dieser Geschwindigkeit nimmt die Anzahl der aufgewirbelten Teilchen rasch zu. Man hat herausgefunden, dass sich ein gewisses Optimum bei einem Partikeldurchmesser von ca. $10 \mu m$ erreicht wird. Eine untere Größengrenze ergibt sich durch die Adhäsionskräfte und eine obere durch die Konkurrenz von turbulentem Transport und Sedimentation. Die Grenzen ergeben sich zu $\frac{1}{10} \mu m$ bzw. $10 - 20 \mu m$ [Roedel, 2000]. Ein weiterer Dispergierungsprozess, der in dieser Arbeit aber nicht näher berücksichtigt wird, ist die Erzeugung von Seesalzaerosolen, die beim Zerplatzen von Blasen an der Meeresoberfläche bei einer Windgeschwindigkeit von ca. $3 \frac{m}{s}$ geschieht [Roedel, 2000]. Grundsätzlich kann man nur geringe Angaben über die Herkunft der Aerosole machen, da oft nur wenige Daten vorhanden sind und auch bei der Extrapolation große Fehlerquellen liegen.

2.4 Aerosollebenslauf

Betrachtet man eine Aerosolverteilung in der Atmosphäre, so stellt man fest, dass sie „Junge“ verteilt sind. Diese Verteilung ist nach Christian Junge benannt und meint eine Potenzverteilung der Anzahldichte:

$$n^*(r) = \frac{dN(r)}{d \log r^*} \sim r^{-s} \quad (2.19)$$

mit $s \approx 3.5 \pm 1$ und r^* dem durch Normierung auf einen Einheitsradius gebrachten dimensionslosen Radius.

Statt der Junge-Verteilung gibt man aber oft auch eine Volumen- bzw. Massenverteilung an. In Abbildung 2.4 ist so eine Junge-Verteilung und ein sogenanntes Whitby-Spektrum (Volumenspektren) zu sehen, auf dem deutlich 3 Moden zu erkennen sind:

1. Die Nukleationsmode (Teilchengröße um $0.018 \mu m$); dies ist der Bereich der primären Teilchen, mit einer Lebensdauer von wenigen Stunden.
2. Die Akkulationsmode (Teilchengröße um $0.1 \mu m$); hier koagulieren die kleinen Teilchen mit den mittleren.
3. Die Dispersionsmode (große Teilchen ab $1 \mu m$); hier befindet sich das Gros der Masse der Dispersionsteilchen

Atmosphärische Aerosole enthalten in der Regel wasserlösliche oder sogar hygroscopische Substanzen, womit sich eine große Empfindlichkeit der optischen Eigenschaften, sowie dem Partikelwachstum gegenüber der relativen Feuchte ergibt. In einer vereinfachten Darstellung ergibt sich dann folgendes Bild eines "Lebenslaufes":

Betrachtet man nun noch die Höhenverteilung stellt man fest, dass nur ein kleiner Teil der Aerosole in die obere Troposphäre gelangen kann, dort dann aber weltweit verfrachtet werden können, bevor sie dann wieder nach unten diffundieren und lokal einen Untergrund für erzeugte Teilchen bilden können (Background Aerosol).

Im Allgemeinen wird die Lebensdauer von Aerosolen durch ihre Größe bestimmt:

- Im mittleren Größenbereich ($\frac{1}{100}$ bis $10 \mu m$) dominiert die nasse Ausscheidung, wodurch die Lebensdauer auf einige Tage begrenzt ist.
- Im unteren Größenbereich ($d \leq 0.1 \mu m$) nimmt die Effizienz der nassen Ausscheidung erst langsam, dann recht schnell ab und die thermische Koagulation, deren Effektivität in einem Gemisch verschieden großer Teilchen mit abnehmenden Partikelradius schnell zunimmt, wird bestimmend. Daraus ergibt sich eine Lebensdauer von ca. 4 bis 6 Tagen.
- bei Partikeln größer als $10 \mu m$ bleibt zwar die nasse Ausscheidung immer noch wirksam, ist aber ebenfalls nicht mehr dominierend, denn die Sedimentation im Schwerfeld der Erde gewinnt zunehmend an Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit werden nur Partikel der ersten beiden Größenbereichen berücksichtigt.

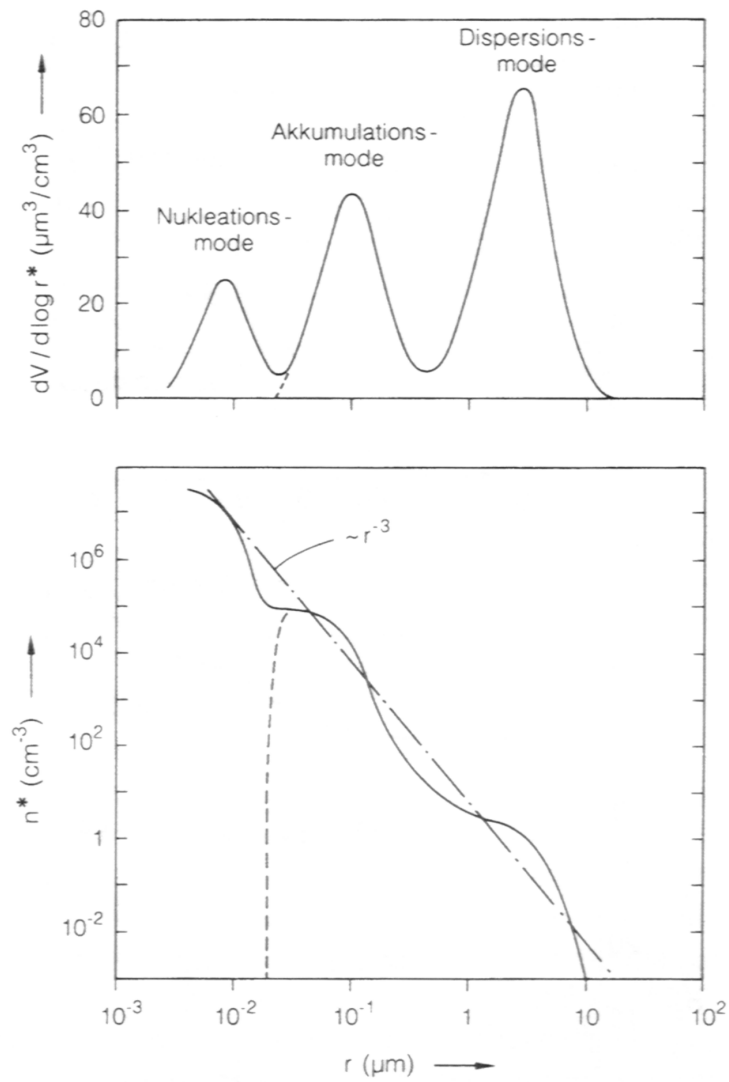


Abbildung 2.4: Oben: Whitby-Spektrum (Trimodal) mit linearer Einteilung der Ordinate. Unten: Junge-Spektrum mit logarithmischer Einteilung der Ordinate; gestrichelt: Spektrum ohne Nukleationsmode (nach [Roedel, 2000])

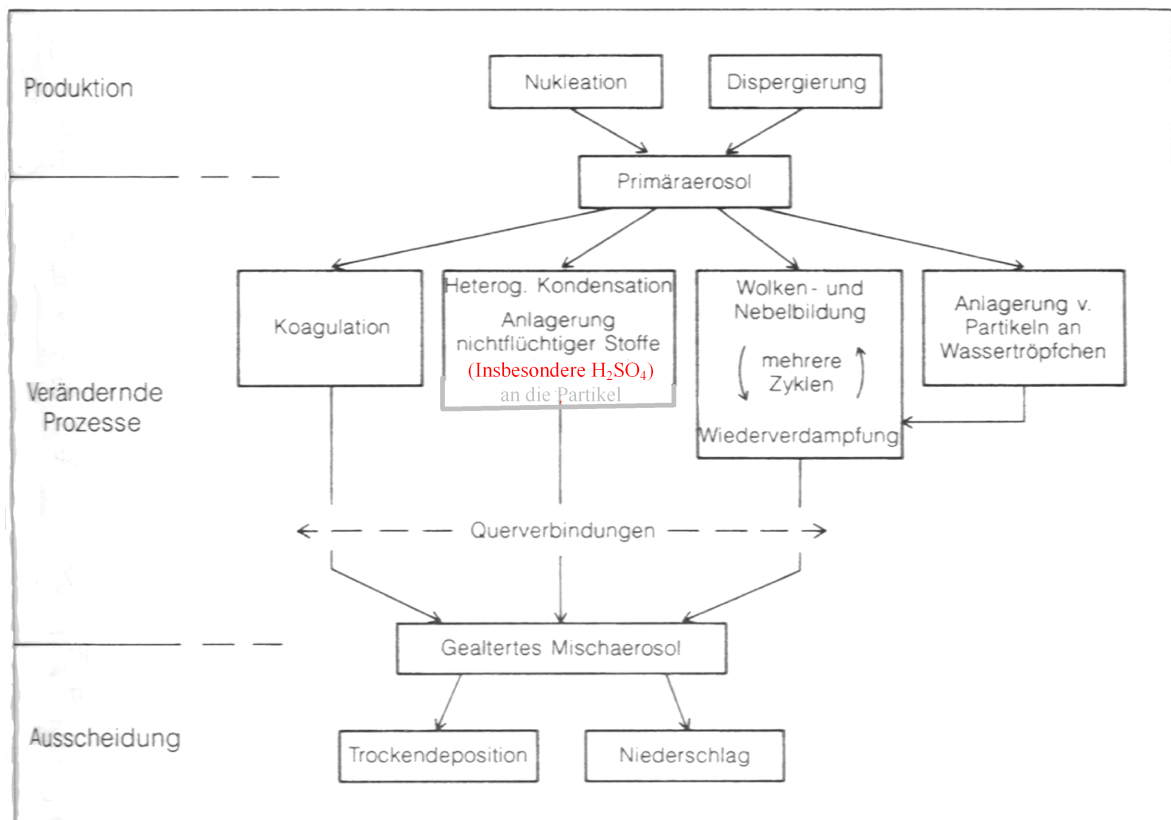


Abbildung 2.5: Aerosolumwandlungsprozesse in der Troposphäre aus [Roedel, 2000]

Kapitel 3

Das Projekt Quest (Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer)

3.1 Beschreibung des Projekts

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden im Rahmen des Projekts Quest durchgeführt. Dieses Projekt ist eine internationale Unternehmung des fünften EU-Rahmenprogramms „im Bereich der Forschung, technologischen Entwicklung und Demonstration“. Hauptziel ist es die Aerosolpartikelneubildung qualitativ und quantitativ im Rahmen dreier, in verschiedenen europäischen Regionen durchgeführten Kampagnen zu untersuchen.

Die erste Kampagne fand 2001, allerdings noch ohne Beteiligung unserer Gruppe, in einer atlantischen Küstenregion statt (Mace Head /Irland), die zweite im Frühjahr 2002 in Hyytiälä / Finnland mit der Beteiligung unserer Gruppe mit zwei CIMS Apparaturen; eine zur Messung von Schwefelsäure und Methansulfonsäure, die zweite zur Messung diverser „volatile organic compounds“ (VOC), (siehe [Scholz, 2004]) als ein Beispiel borealen Waldes. Die dritte Kampagne wurde im Frühjahr dieses Jahres durchgeführt, und zwar in Regionen verschmutzter Luft, aufgespalten in zwei Teile: Teil A in San Pietro Capofiume / Italien und Teil B in Heidelberg am Max-Planck-Institut für Kernphysik. Ziel der Summe dieser Kampagnen ist es, durch die getroffene Auswahl an Regionen noch vorhandene Lücken im Verständnis der chemischen und physikalischen Voraussetzungen zu Aerosolneubildung und -wachstum zu schließen. Dadurch soll es möglich werden Nukleationsereignisse in ihrer vertikalen und horizontalen Ausdehnung vorhersagen zu können und im Rahmen eines Luftqualitätsmodells im europäischen Maßstab zu ermöglichen, Quellen und Ausmaß dieser Ereignisse zu berechnen. [Scholz, 2004]

Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen gehe ich hier nur auf die Messungen des Teil B der dritten Questkampagne ein und verweise für Quest 1 auf [van Ekeren, 2002] und Quest 2 auf [Scholz, 2004].

3.2 Unsere Messungen im Projekt Quest

Im Rahmen des Quest-Projekts sollten Mitglieder unserer Gruppe auch Messungen mit einem „Activ Chemical Ionization Mass Spectrometry“-System (ACIMS), ein Massenspektrometer, hier ausgerüstet mit einem Paul-Ionenfallen-Massenspektrometer (PITMAS) der Firma Finnigan, mit einem chemischem Strömungsreaktor, mit dem eingesaugte atmosphärische Luft analysiert wird, in San Pietro Capofiume durchführen, was aber aufgrund diverser logistischer Probleme nicht möglich war. So mussten unsere Messungen hier in Heidelberg am Max-Planck-Institut für Kernphysik stattfinden (s. Abb. 3.2 bis 3.4).

Unterstützt wurden wir dabei durch das Institut für Troposphärenforschung aus Leipzig, die uns ein DMPS-System zur Verfügung stellten. Sowohl unser ACIMS-System als auch das DMPS-System wurden in unserem Labor aufgebaut. (Abb. 3.5 zeigt diesen Aufbau im Labor.)

Nach einer mehrwöchigen Aufbau- und Probephase begannen die ersten Messungen am 24.02.2004, die nur durch technisch bedingte Gründe oder bei Gasflaschenwechsel am ACIMS-System kurzfristig unterbrochen wurden. Im Großen und Ganzen gewannen wir so einen fast lückenlosen Datensatz von gasförmiger Schwefelsäure und Aerosolgrößenverteilung. Im Folgenden soll nun die Datenerhebung, sowie die Auswertung dieser Daten diskutiert werden.

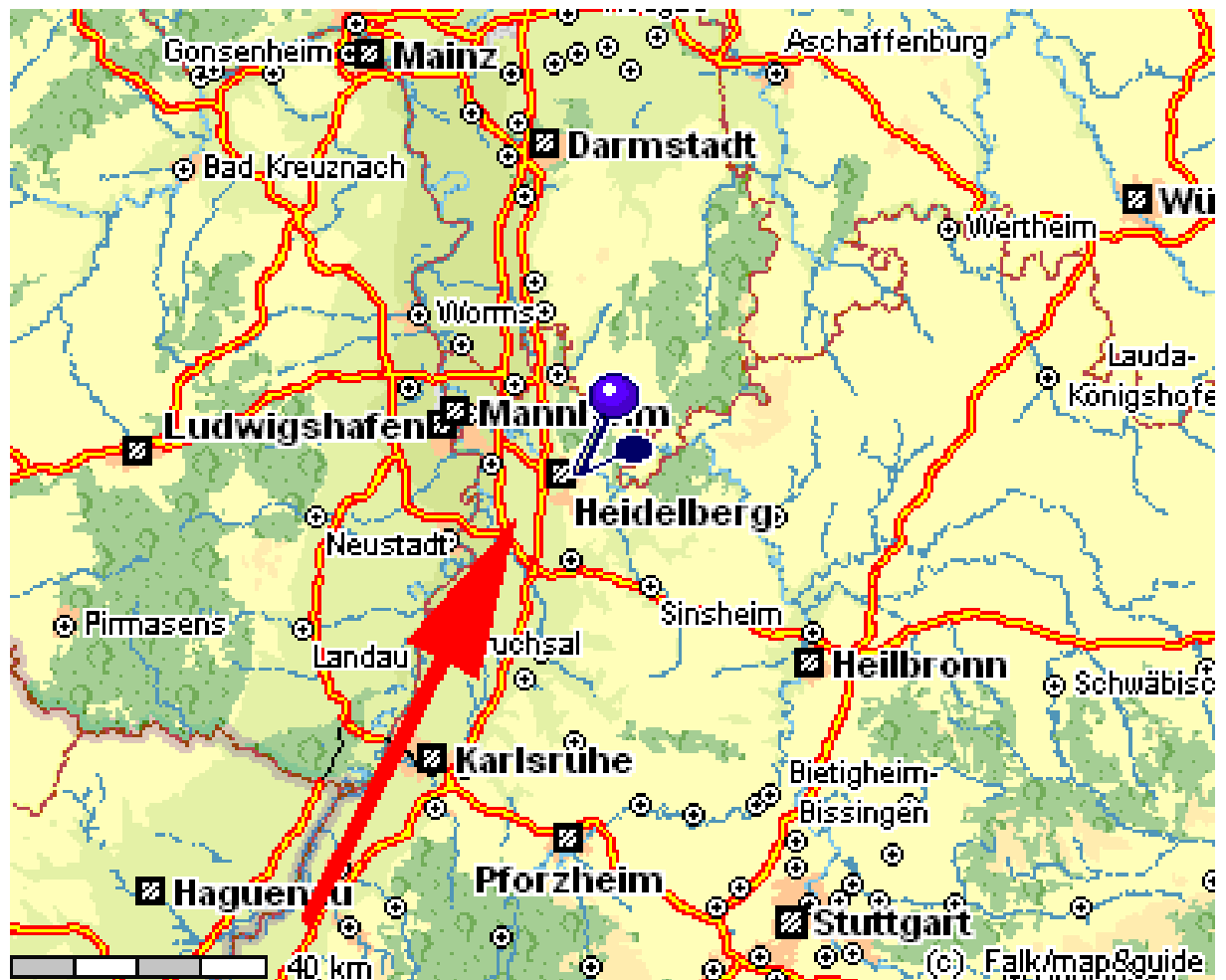


Abbildung 3.1: Übersichtskarte über das Rhein-Neckar-Gebiet. Markierung: Heidelberg. Pfeil: bevorzugte Windrichtung (SSW-Wind).

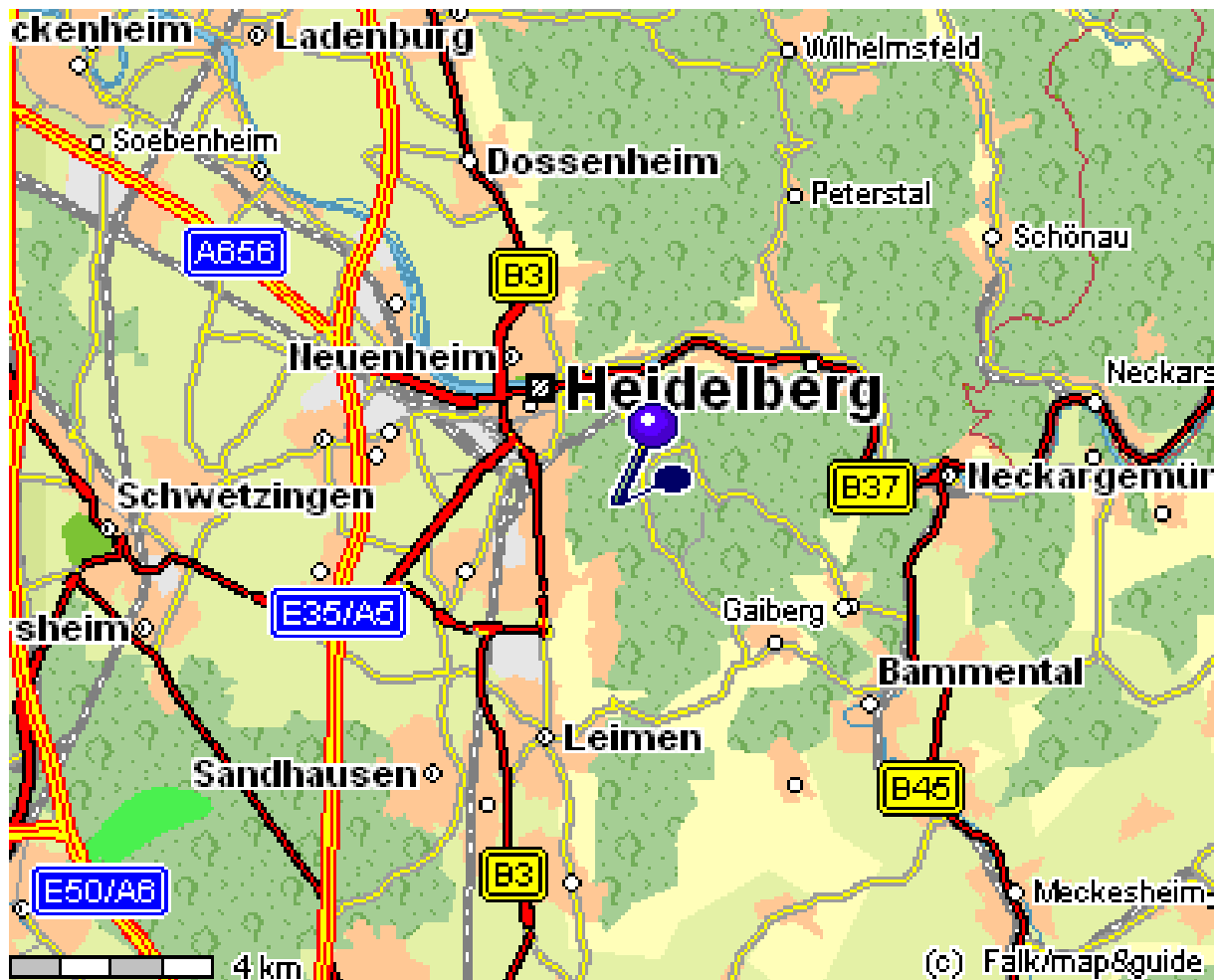


Abbildung 3.2: Landkarte der Region um Heidelberg. Markierung: Max-Planck-Institut für Kernphysik (MPI-K) (siehe Abb. 3.3). Industriegebiet liegt in nordwestlicher Richtung

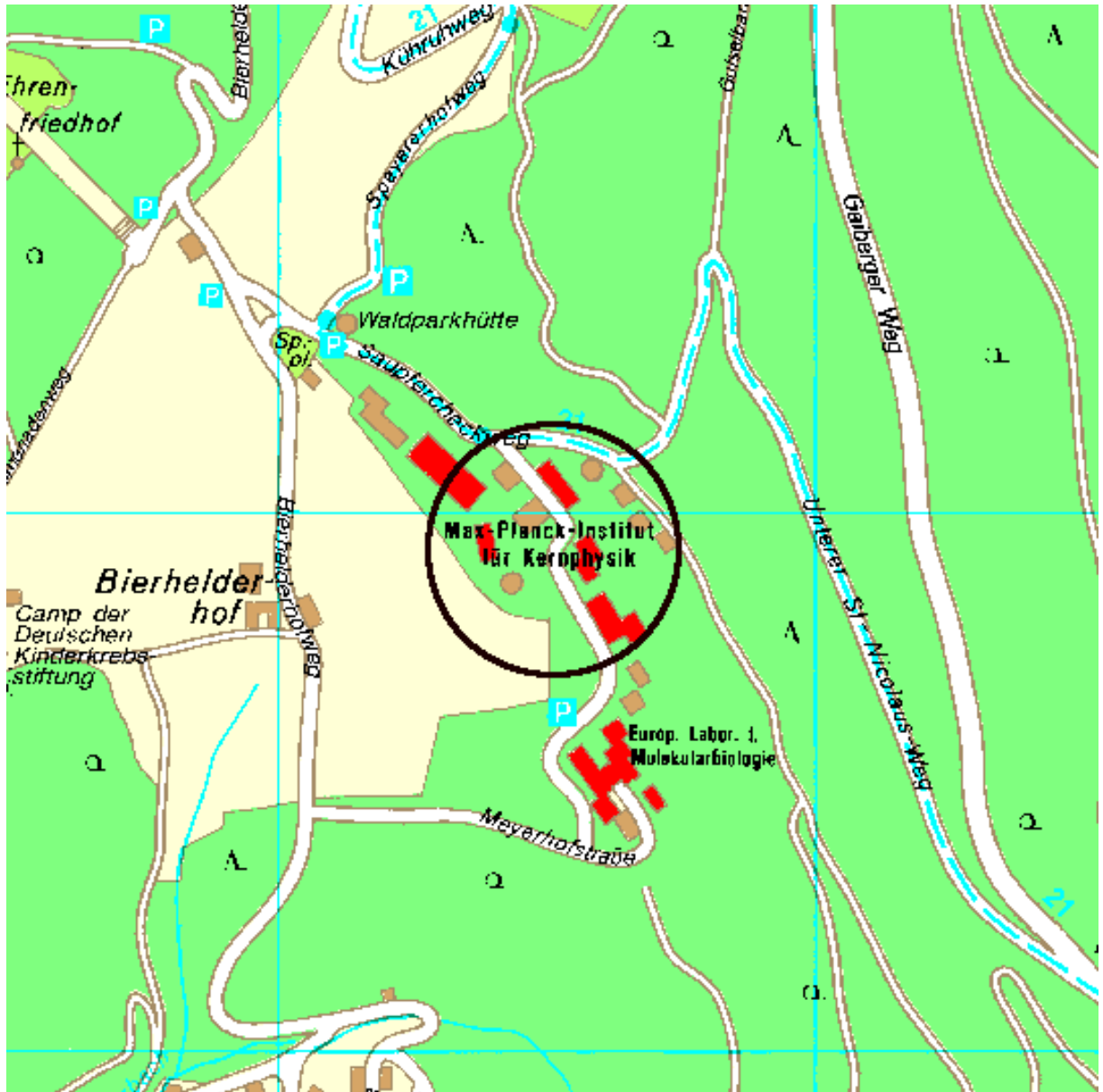


Abbildung 3.3: Landkarte der Umgebung des MPI-K. Gebäudekarte siehe Abb. 3.4

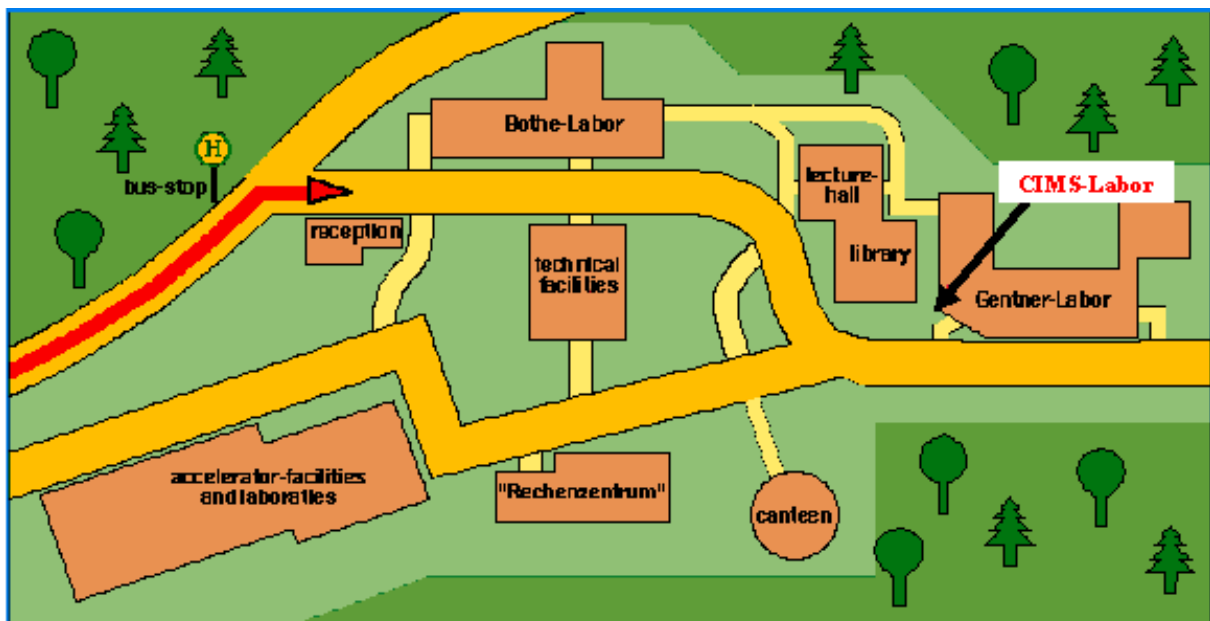


Abbildung 3.4: Gebäudeübersicht des Instituts. Pfeil zeigt den Messort, unser Labor

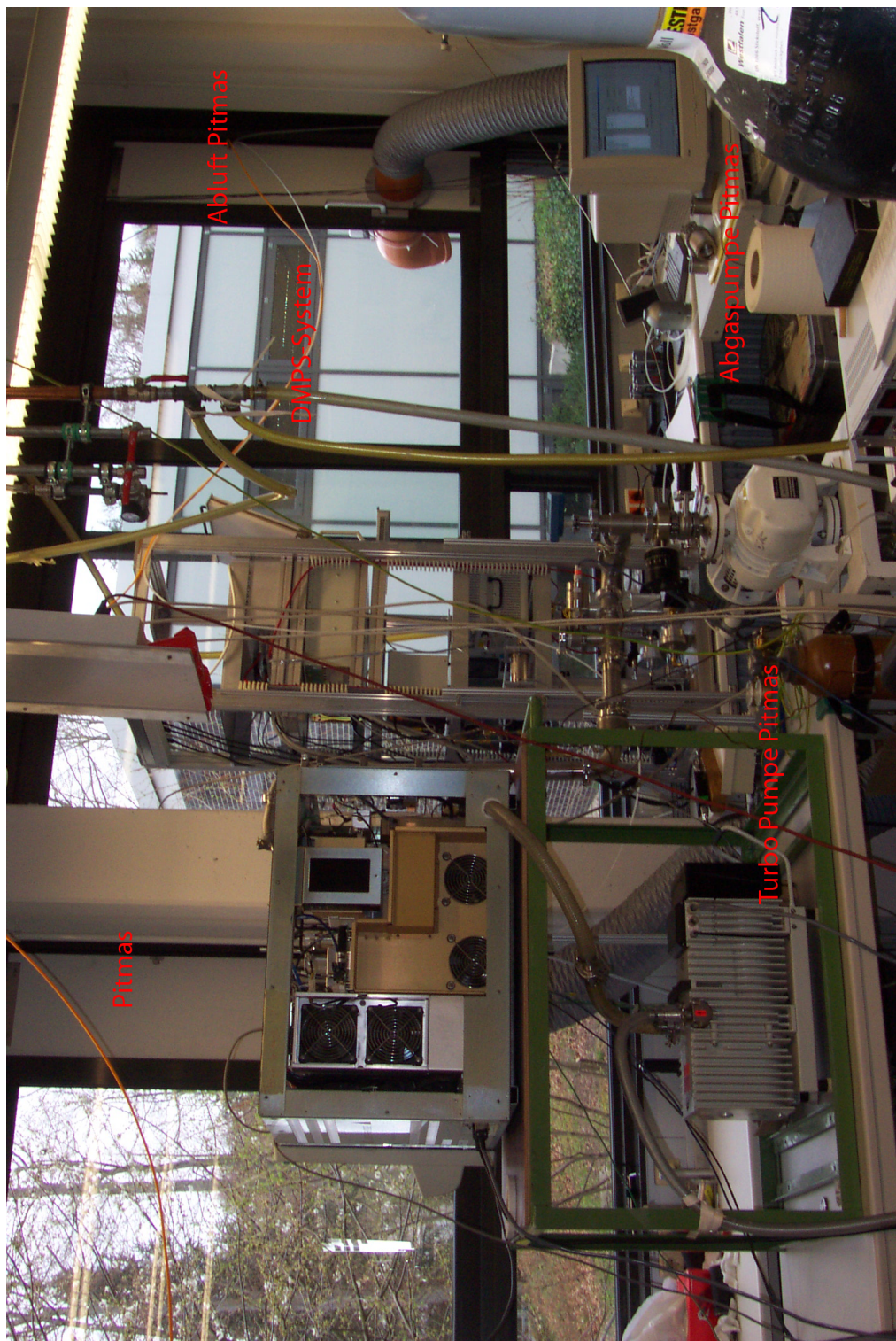


Abbildung 3.5: links: CIMS-Apparatur mit Strömungsreaktor (direkt vor dem Massenspektrometer und deswegen hier nicht zu erkennen; siehe aber Abb. 5.2) und Pumpen (siehe Pfeile). rechts: DMPS-System (siehe Pfeil)

Kapitel 4

Messmethoden

4.1 Schwefelsäuremessmethoden

Messungen von Spurengasen im ppt (parts per trillion)- oder sogar dem ppq (parts per quadrillion)-Bereich stellen eine große Herausforderung dar. In unserer Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Kernphysik wird eine Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS) - Methode verwendet, ursprünglich von unserer Gruppe entwickelt aber auch unter der Bezeichnung Ionen Molekül Reaktions Massenspektrometrie (IMR-MS)-Methode bekannt ist. Prinzip der CIMS-Methode ist es durch hocheffiziente Reaktionen mit speziellen Ionen gut zu detektierende Produktionen zu erzeugen. Je nach Herkunft der Eduktionen unterscheidet man zwischen passiver CIMS (System wird nicht bepumpt und es existiert keine externe Quelle zur Erzeugung von Eduktionen) und aktiver CIMS. Bei dieser letztgenannten ACIMS-Methode werden Eduktionen durch eine Ionenquelle am Strömungsreaktor direkt erzeugt und das System aktiv bepumpt. Die ACIMS-Methode wird nun schon seit einigen Jahren sehr erfolgreich in unserer Gruppe angewandt. (vergl. z.B. [Uecker, 2002])

4.1.1 Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR)

Reaktionen neutraler Moleküle mit Molekülionen unterliegen derselben Kinetik und Thermodynamik wie die Gasphasenreaktionen neutraler Moleküle, haben jedoch einen wesentlich größeren Wirkungsquerschnitt. Dies folgt aus den weitreichenden elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen der Ladung des Molekülions bzw. eines Dipolmoments (permanente und induzierte) des neutralen Moleküls. Die Folge ist ein weitaus größerer Ratenkoeffizient k [$cm^3 s^{-1}$] als bei Neutralgasreaktionen (typische k -Werte: bei IMR: $1 \cdot 10^{-9} \frac{cm^3}{s}$; bei Neutralgasreaktionen: $1 \cdot 10^{-11} \frac{cm^3}{s}$).

Im Folgenden möchte ich nun eine für unser Experiment sehr wichtige Formel herleiten, mit der man aus dem mittels der Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie gemessenen „Zählratenverhältnis“ die Schwefelsäure-Konzentration berechnen kann:

Gegeben sei folgende Umwandlungsreaktion, bei der der Einfachheit halber angenommen

wird, dass es keine Rückreaktion, also keine Reaktion von Produktion zu Eduktion, erfolgt:



mit

- E = Eduktionen (bei uns $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$)
- P^\pm = Produktion (bei uns $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$)
- A = auszumessendes Gas (bei uns Schwefelsäure)
- B = entstehendes Gas (bei uns HNO_3),

deren zeitliche Entwicklung folgendermaßen beschrieben wird:

$$\frac{d}{dt}[E^\pm] = \frac{d}{dt}[A] = -k[E^\pm][A] \quad (4.2)$$

$$\frac{d}{dt}[E^\pm] = -\frac{d}{dt}[P^\pm] \quad (4.3)$$

Hier bleibt anzumerken, dass k dem Stoßkoeffizienten entspricht, wenn jeder Stoß zur Reaktion führt; andernfalls wird eine Reaktionswahrscheinlichkeit anmultipliziert. Nimmt man nun an, dass hier ein Fall niedriger Reaktionszeit oder kleiner Ratenkoeffizienten vorliegt und A, wie in der realen Atmosphäre im Überfluss vorkommt, dann wird A nicht nennenswert abgebaut, und es folgt aus (4.2) direkt folgende Gleichung:

$$[E^\pm] = [E^\pm]_0 \cdot e^{-k[A]t}. \quad (4.4)$$

Desweiteren gilt aufgrund der Ladungserhaltung ($[E^\pm] + [P^\pm] = \text{const.}$)

$$[P^\pm] = [E^\pm]_0 \cdot (1 - e^{-k[A]t}). \quad (4.5)$$

Aus der Gleichung (4.5) folgt nun, die so genannte ACIMS-Formel:

$$[A] = \frac{1}{kt} \cdot \ln\left(1 + \frac{[P^\pm]}{[E^\pm]}\right), \quad (4.6)$$

aus der sich bei bekannter Reaktionszeit t, Ratenkoeffizienten k und gemessenen Verhältnis der Produktionen und Eduktionen die Konzentration von A, in dieser Arbeit also der Schwefelsäure, berechnen läßt.

Es besteht natürlich durchaus die Möglichkeit, dass „verschiedene“ Moleküle A zu einer Reaktionen der o.a. Art führen können, so dass die Edukte dezimiert werden:



Bei angenommenem gemeinsamen k ergibt sich nun die sogenannte Parallel-ACIMS-Formel (Herleitung s. z. B. [Knop, 1989]):

$$[A_i] = \frac{1}{kt} \cdot \frac{P_i^\pm}{\sum_{j=0}^n [P_j^\pm]} \cdot \ln\left(1 + \frac{\sum_{j=0}^n [P_j^\pm]}{[E^\pm]}\right) \quad (4.8)$$

4.1.2 Schwefelsäuremessung mittels IMR-MS

Die Schwefelsäuremessungen unserer Gruppe ([Uecker, 2002], [Scholz, 2004]) basieren auf der Reaktion von Schwefelsäure mit $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_m$ - Ionen, wobei die Wasserliganden nahezu keinen Einfluß auf den Reaktionskoeffizienten haben, wodurch sich folgende reduzierte Notation ergibt:



Diese Reaktion wurde zuerst von Arnold und Fabian [Arnold and Fabian, 1980] vorgeschlagen und durch weitere Laborstudien bestätigt ([Viggiano et al., 1982], [Viggiano et al., 1997]). Diese Reaktion bietet sich für unsere Studien deswegen an, weil die NO_3^- -Ionen sehr stabil sind und eine hohe Gasphasensäurestärke besitzen. Aufgrund dieser ist es nur Substanzen mit einer höheren Säurestärke möglich eine Reaktion mit diesen Ionen einzugehen. Eine Reaktion mit diesen Ionen ist also sehr selektiv. Eine solche Substanz mit einer höheren Säurestärke ist Schwefelsäure, wo durch diese Reaktion für unsere Zwecke nahezu optimal geeignet ist. Die Reaktionsratenkoeffizienten wurden von [Viggiano et al., 1997] für n=0.1 und 2 zu Werten von 2.82, 1.86 und $1.72 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ bestimmt. Da diese Protonentransferreaktion sehr schnell ist (Reaktionsratenkoeffizient entspricht ziemlich genau dem Stossratenkoeffizient), wird keine starke Temperaturabhängigkeit erwartet.

Bei uns werden durch eine externe Ionenquelle gezielt $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen erzeugt und in den Strömungsreaktor geleitet. Dort reagieren diese mit der zu messenden Schwefelsäure und erzeugen $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen. Diese, sowie die im Überschuss bereitgestellten $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen werden dann im Massenspektrometer nachgewiesen. Mittels der ACIMS-Formel lässt sich, unter Kenntnis der Ionenmolekülreaktionszeit t_{IMR} und dem gemessenen Verhältnis R, die Schwefelsäurekonzentration berechnen (vergl. [Möhler et al., 1993]):

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = (k \cdot t_{IMR})^{-1} \cdot \ln(1 + R) \quad (4.10)$$

mit

$$R = \frac{\sum_n [HSO_4^-(HNO_3)_n]}{\sum_n [NO_3^-(HNO_3)_n]} \quad (4.11)$$

wobei sowohl im Nenner, wie auch im Zähler der Term mit $n=1$ dominierend ist. Es ist leicht zu erkennen, dass man um möglichst kleine Schwefelsäure-Konzentrationen zu messen, das Zählratenverhältnis so klein wie möglich „wählen“ muss oder man t_{IMR} so groß wählt, dass nach einer längeren Zeit sich ein gleiches Verhältnis R ergibt, obwohl sehr kleine Schwefelsäure-Konzentrationen vorliegen. Ein Problem könnte hierbei sein, dass sowohl Edukte als auch Produkte durch Wandverlust und durch Ion-Ion-Rekombination verloren gehen. Dies geschieht aber durch die gleichartige Ladung von NO_3^- und HSO_4^- in etwa in gleichem Maße und R bleibt davon nahezu unbeeinflusst [Uecker, 2002]. Dennoch ist ein Kompromiss zu finden, denn trotz nahezu gleichem R wird ein absoluter Fehler „produziert“, der umso mehr als relativer Fehler wiegt, je geringer die Konzentration des zu detektierenden Stoffes ist. Es lässt sich also sagen, dass je länger t_{IMR} , desto empfindlicher wird gemessen, aber leider auch verrauschter.

Es folgt, dass im Wesentlichen nur das Zählratenverhältnis R bedeutsam ist und somit diese ACIMS-Methode nur unabhängig von der Empfindlichkeit des Massenspektrometers ist, solange die Konzentrationen nicht zu klein werden. Nichtsdestotrotz wurde von uns zur Verbesserung der absoluten Genauigkeit eine Kalibration mit einer unabhängigen Kalibrationsquelle durchgeführt. (s. Kapitel 5.1.3)

4.2 Aerosolmessmethoden

Um ein besseres Verständnis über das Klima zu bekommen sind Aerosolmessungen unumgänglich. Hierfür wurde uns vom IfT in Leipzig ein „Differential Mobility Particle Sizer“ (DMPS)-System zur Verfügung gestellt, welches im Größenbereich von 3 nm bis 800 nm Partikelkonzentrationen misst. Dieses System arbeitet nun schon seit einigen Jahren sehr zuverlässig und genau, so dass wir auch in Heidelberg sehr gute Messergebnisse bekamen. Doch mehr dazu in Kapitel 7; hier erstmal die theoretischen Grundlagen.

4.2.1 Differential Mobility Analyzer (DMA) und Ultrafine Differential Mobility Analyzer (UDMA)

Partikel besitzen unterschiedliche Formen (s. Abb. 4.1), aufgrund derer keine direkten Vergleiche untereinander aufgestellt werden können. Man löst diese Problematik, indem man mit Hilfe von Modellen die Partikelgröße in äquivalente Kugeldurchmesser umrechnet. Diese „Kugeln“ sollen sowohl die gleiche Sinkgeschwindigkeit als auch die gleiche Dichte wie die Partikel haben. Aufgrund dieser Annahmen wird hergeleitet, welche Bedingungen in dem DMA bzw. UDMA, beides sind Zylinderkondensatoren, herrschen müssen, damit Partikel unterschiedlicher Größe gemessen werden können. Betrachten wir zuerst das Stokesche Gesetz:

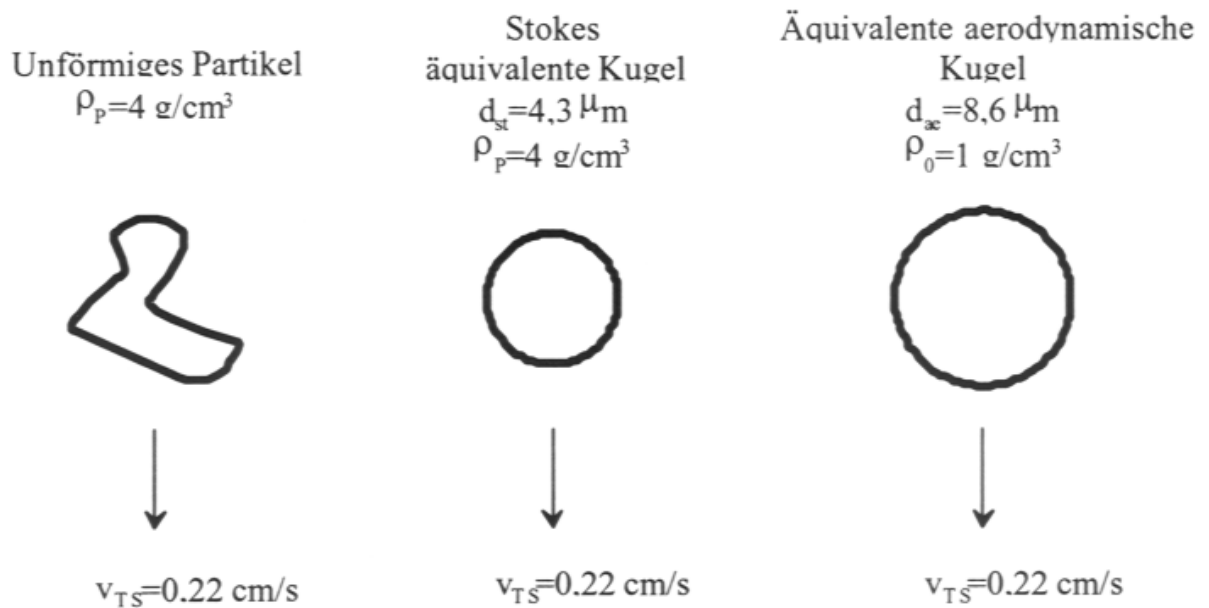


Abbildung 4.1: Darstellung der Partikelformen der Aerosole (a), sowie Veranschaulichung der Stokes-Durchmesser (b) bzw. des aerodynamischen Durchmessers (c) bei angenommener gleicher Sinkgeschwindigkeit v_{TS} (nach [Kuhlbusch, 2003]).

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (4.12)$$

mit

- η = dynamische Viskosität
- r = Kugelradius
- v = Sinkgeschwindigkeit

Man erhält dann nach dem Newtonschen Gesetz

$$F_R = F_G = m \cdot g \quad (4.13)$$

Wenn man nun die Masse des Partikels durch sein Volumen und seine Dichte ersetzt erhält man folgende Gleichung für die Sinkgeschwindigkeit eines luftgetragenen Partikels:

$$v = \frac{\rho_P \cdot d^2 \cdot g \cdot C_c}{18 \cdot \eta} \quad (4.14)$$

mit C_C = dem slip- oder Cunninghamkorrekturfaktor. Dieser wird deshalb benötigt, da es für Partikelgrößen im Bereich der mittleren freien Weglänge durch Zusammenstöße mit anderen Partikeln oder Gasatomen dazu kommt, dass sie ihre Bewegung nicht mehr kontinuierlich fortsetzen können. Dies ist für Durchmesser $< 1\mu m$ der Fall.

Im Allgemeinen gibt man zwei Durchmesser an (s. auch Abb. 4.1):

- Stokes Durchmesser (d_{st}): Durchmesser einer dem Partikel äquivalenten Kugel
- Aerodynamischer Durchmesser (d_{ae}): Durchmesser einer Kugel mit derselben Sinkgeschwindigkeit wie das Partikel, aber mit der Einheitsdichte von $\rho_0 = 1 \frac{g}{cm^3}$, und es gilt $d_{ae} = d_{st} \cdot \sqrt{\frac{\rho_P}{\rho_0}}$

Somit hat man nun die Möglichkeit Partikel unterschiedlicher Form und unterschiedlicher Dichte zu vergleichen.

Zum Trennen verschiedener Partikel werden noch die unterschiedlichen Verhaltensweisen von Teilchen verschiedener Größe oder Ladung im elektrischen Feld benötigt. Hierzu betrachten wir zunächst die Kraft, die ein Partikel mit n Elementarladungen in einem elektrischen Feld erfährt:

$$F_E = n \cdot e \cdot E \quad (4.15)$$

In diesem Feld wird ein Partikel so lange beschleunigt, bis sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der elektrostatischen Kraft F_E und der geschwindigkeitsabhängigen Widerstandskraft $F_W (= \frac{F_R}{C_C})$ einstellt. Man definiert nun eine elektrische Beweglichkeit Z_P , die als Verhältnis der Relativgeschwindigkeit v und der elektrischen Feldstärke E definiert ist.

$$Z_p = \frac{V}{E} \quad (4.16)$$

Es folgt schließlich:

$$Z_p = n \cdot e \cdot B \quad (4.17)$$

mit der mechanischen Beweglichkeit

$$B = \frac{C_c(d_{st})}{3 \cdot \pi \cdot n_u \cdot d_{st}} \quad (4.18)$$

Analog zur Berechnung der o.a. Sinkgeschwindigkeit ergibt sich eine elektrische Sinkgeschwindigkeit:

$$V_{te} = n \cdot e \cdot E \cdot B. \quad (4.19)$$

Mit Hilfe dieser Ergebnisse kann man nun bei den DMAs eine definierte Spannung einstellen, um gewisse Partikelgrößen herausfiltern zu können. Diese berechnet sich zu

$$U_{DMA/UDMA} = \frac{3 \cdot \eta \cdot C_c \cdot (V_S + \frac{1}{2} \cdot V_A - \frac{1}{2} \cdot V_M) \cdot \ln \frac{r_i}{r_a}}{2 \cdot n \cdot e \cdot L \cdot d_{St}} \quad (4.20)$$

mit

- V_S = Volumenstrom der sheath air (Erklärung s. weiter unten)
- V_A = Aerosolvolumenstrom
- V_M = dem CPC bzw. UCPC (s. Abb. 5.7) zugeführter Volumenstrom
- r_i = Radius Innenelektrode des Zylinderkondensators
- r_a = Radius Außenelektrode des Zylinderkondensators
- L = Länge des DMA bzw. UDMA

Um den Probenstrom „aufzuspalten“ und um die Partikel nach Größe trennen zu können muss im Kondensator eine konstante laminare Strömung vorherrschen. Diese wird mit Hilfe der sogenannten „Schleierluft“ bewerkstelligt, welche eigentlich nichts Weiteres ist, als sehr saubere und trockene Druckluft, die mit dem Probenstrom in die DMA eingelassen wird. Das Verhältnis des Probenstroms und der sheath air muss dann 1:10 betragen, damit sich die benötigte Strömung einstellt. Bei dem Auslesen des Volumenstroms wird nun nach und nach die Spannung verändert und somit verschiedene Partikelgrößen ausgelesen und durch die im nachfolgenden Kapitel beschriebenen CPC und UCPC nachgewiesen bzw. gezählt.

4.2.2 Die Kondensationskeimzähler

Beide Kondensationskeimzähler, sowohl der CPC 3010 als auch der UCPC 3025 sind kommerzielle Geräte der Firma TSI und beide sind von der grundsätzlichen Funktionsweise identisch. Im Zähler wird den Partikeln im Probestrom Butanol aufgedampft. Dieses Butanol ist

übersättigt und kondensiert dann an den Aerosolteilchen. Dadurch erhält man einen Größenwachstum und folglich werden sie für die Sensorik „sichtbar“, d.h. genügend groß. Anschließend durchläuft der Volumenstrom die Sensorik, die auf drei verschiedene Arten zählt:

1. bei Partikelkonzentrationen $< 1000 \text{ cm}^{-3}$ durch real-time-counting, eine Echt-Zeit-Zählung bei der jedes einzelne Partikel gezählt wird.
2. bei Konzentrationen zwischen 1000 und 10000 cm^{-3} durch live-time-counting, eine Wirkliche-Zeit-Zählung; auch hier wird jedes einzelne Partikel gezählt, jedoch läuft zusätzlich eine Zähluhr mit, die die Zeit zwischen zwei Impulsen misst. Aus den gewonnenen Daten wird dann die Konzentration bestimmt.
3. bei Konzentrationen größer als 10000 cm^{-3} durch eine photometrische Eichung; hier wird die Streuung eines Aerosols durch einen Photodetektor gemessen und in Form einer Spannung weitergeleitet, die dann wiederum durch Werte von bekannten Konzentrationen geeicht wird.

Die gemessenen Daten werden nun mittels Elektronik zu einem Computer übertragen, der diese Daten mittels eines LabView-Programmes einliest und verarbeitet. (Näheres zur Datenerfassung und Auswertung findet sich in Kapitel 6)

Der UCPC wird dabei benutzt um einen Größenbereich von 3 nm - 20 nm auszulesen, während der CPC Partikel im Bereich von 20 nm bis 800 nm ausliest. Beide „Zähler“ arbeiten parallel und beginnen bei 20 nm. Der UCPC scannt dann seinen Massenbereich nach unten durch, der CPC seinen nach oben. Als Ergebnis erhält man so einen realistischen „Überblick“ über den gesamten Bereich von 3 nm bis 800 nm.

(Quelle und weiteren Infos zum DMPS-System finden sich unter [Birmili et al., 1999] und [Kuhlbusch, 2003])

Kapitel 5

Instrumenteller Aufbau

5.1 Messaufbau der Schwefelsäuremessung

Nachdem im vorherigem Kapitel das Messprinzip erklärt wurde, möchte ich nun auf den mechanischen Aufbau und die experimentelle Durchführung eingehen: Atmosphärische Luft mit der zu messenden gasförmigen Schwefelsäure wird mittels einer Sammelleitung angesaugt. In einem Strömungsreaktor reagiert diese dann mit den zugesetzten $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen zu $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen, die dann mit dem Massenspektrometer quantitativ nachgewiesen werden.

5.1.1 Einlasssystem, Ionenquelle und Strömungsreaktor

Das Einlasssystem muss gewissen Anforderungen genügen, da die Schwefelsäure eine große Neigung hat, an Oberflächen kleben zu bleiben. Aus diesem Grund sollte der Strömungsreaktor möglichst gerade sein, um Anströmungen an die Strömungsreaktorwand zu minimieren. Zudem sollte aus einem großen zu analysierenden Luftstrom ein laminarer Luftstrom quasi „herausgestanzt“ werden um Luftströmungen gegen die Wand des Strömungsreaktors zu vermeiden. Der Strömungsreaktor sollte auch relativ kurz gehalten werden (bei uns 98 cm), um diese Wandverluste zu minimieren. Die zu analysierende Luft sollte, wenn möglich, noch keinen Wandkontakt mit dem Gebäude gehabt haben, weshalb der Einlass, so weit es machbar ist, aus dem Gebäude ragen sollte. Um nun noch bei gleichbleibender absoluter Feuchte eine möglichst geringe relative Feuchte zu haben wurde das Strömungsrohr mittels Heizbändern auf ca. 30°C erhitzt, denn eine zu hohe relative Feuchte würde die Hydratisierung der Ionen unterstützen, welche im Massenspektrometer schlecht bis gar nicht nachweisbar wären und so die Empfindlichkeit herabsetzen würden. Zudem möchte man konstante relative Feuchten im Strömungsreaktor haben. Eine zu hohe Temperatur wäre auch deshalb kontraproduktiv gewesen, da man schon kondensierte Schwefelsäure von Aerosolen „abgedampft“ hätte.

Unter Berücksichtigung der obengenannten Punkte, haben wir das Massenspektrometer sehr nah an die Zimmerwand bzw. das Fenster gestellt. Dadurch war es möglich einen geraden

Einlass zu verwenden. Um keine durch Gebäudekontakt beeinflusste Luft zu bekommen, wurde der Strömungsreaktor in die Mitte eines handelsüblichen PVC-Rohrs plaziert, an dem sich ein Gebläse befand, das die Luft mit einer Geschwindigkeit von ca. $10 \frac{m}{s}$ ansog. In der Abbildung 5.1 ist dieser Aufbau schematisch und in Abbildung 5.2 als Foto zu erkennen. Die Luft gelangt durch einen Fokussierkegel, einem hohlen Kegelstumpf mit einem oberen Durchmesser von 6 mm, in den Strömungsreaktor (Durchmesser 40 mm).

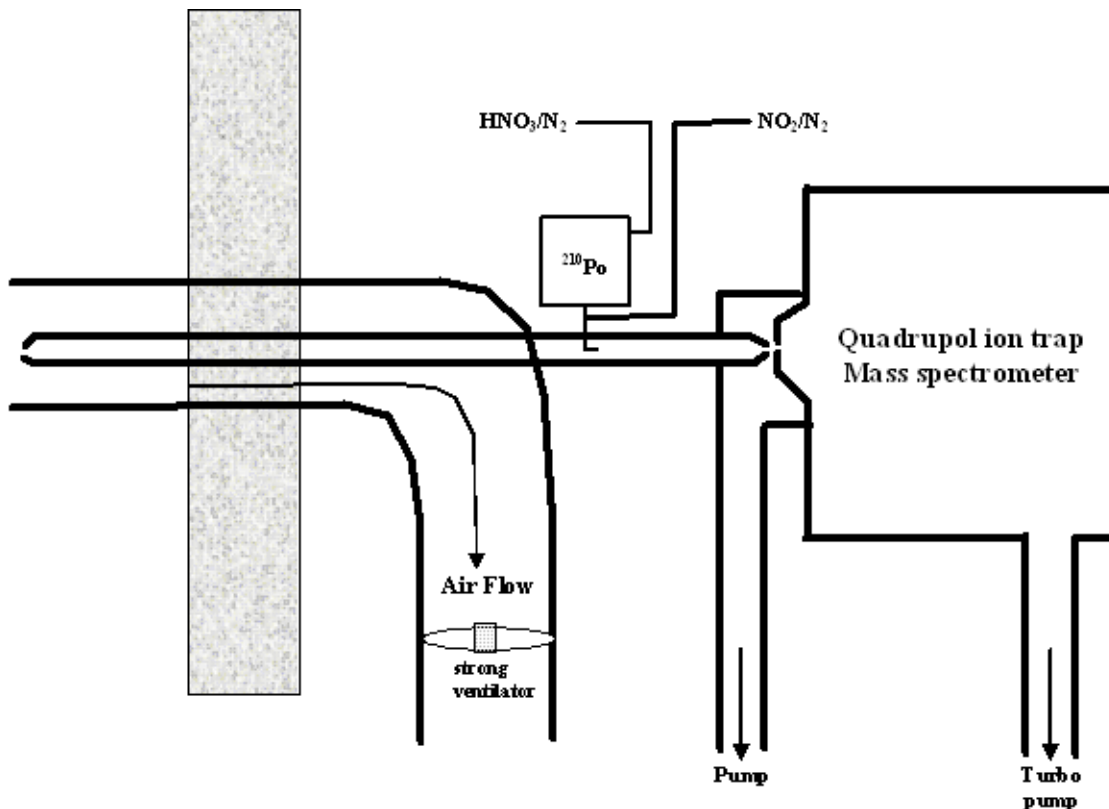


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des ITCIMS. Links im Bild erkennt man die Einlassöffnung des PVC Rohres durch die die Luft mittels des Gebläses angesaugt wird. In der Mitte von dem Rohr befindet sich der Strömungsreaktor, der zum Massenspektrometer führt. Am hinteren Ende befindet sich die Ionenquelle (^{210}Po), an der HNO_3 und NO_2 eingeleitet wird. Ganz rechts ist schließlich das Massenspektrometer mit der Nachweisttechnik.

Wie in früheren Arbeiten unserer Gruppe besprochen ([Uecker, 2002], [Scholz, 2004]) bleibt das Strömungrohr annähernd unter Atmosphärendruck. Am Ende des Strömungsreaktors schließt sich über eine kritische Düse von diesem getrennt die Vorkammer des Massenspektrometers an, in dem der Druck auf ca. 40 mbar gehalten wird. Dadurch wird es auch

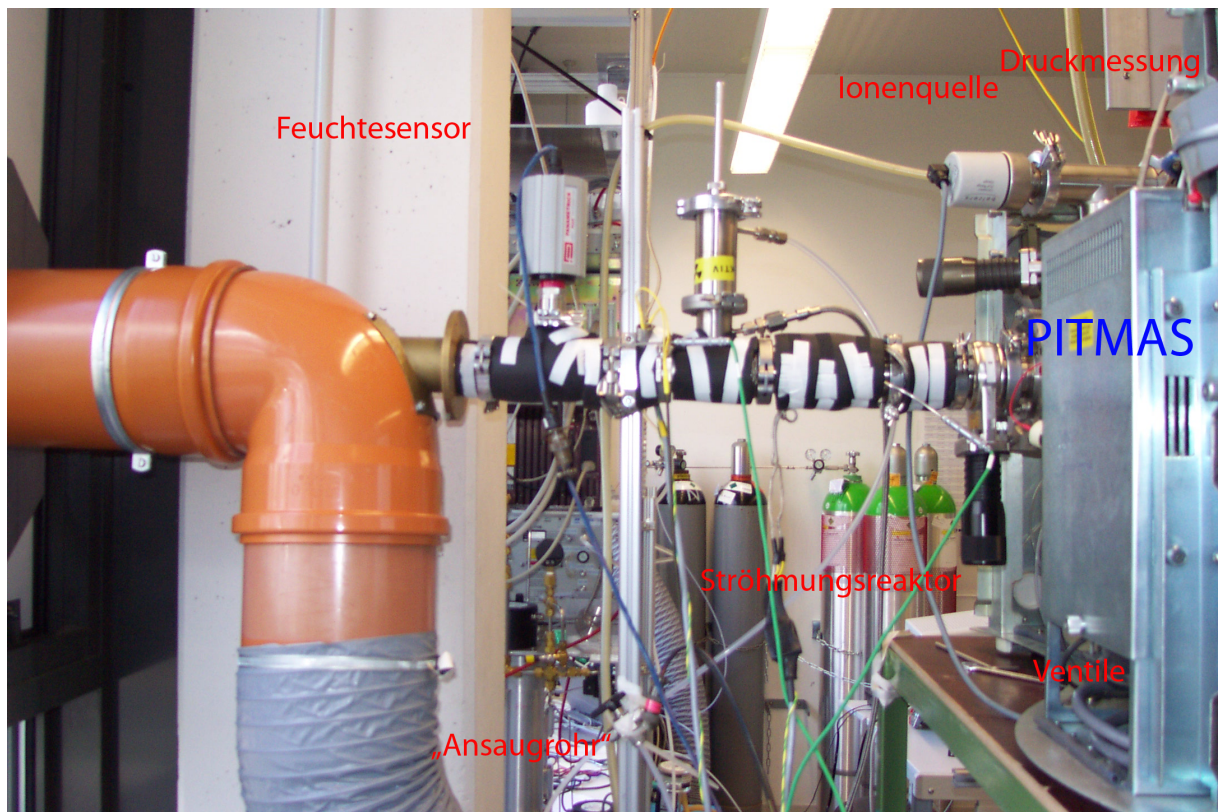


Abbildung 5.2: ITCIMS von der Seite fotografiert. Gut zu erkennen das PVC-Rohr mit dem mittigen Strömungsreaktor. Ebenfalls zu erkennen ist die Ionenquelle, sowie das Massenspektrometer (ITCIMS). Zu sehen auch zwei Instrumente zur Erfassung von Zusatzdaten (einen Feuchtesensor und die Druckmessung der Vorkammer.)

möglich den Druck im Massenspektrometer halten zu können und die Transmission der Ionen möglichst hoch zu halten. Direkt gegenüber der kritischen Düse befindet sich die Frontplatte des Massenspektrometers mit einer 0.15 mm Bohrung. Durch diese gelangt die zu analysierende Luft in das Innere des Massenspektrometers (s.Abb. 5.3 und 5.4). In diesem befinden sich nochmals zwei Druckkammern. Näheres hierzu im folgenden Kapitel.

In Abbildung 5.1 kann man in der hinteren Hälfte des Strömungsreaktors die Ionenquelle erkennen. Sie besteht im Wesentlichen aus einem α -Strahler, ^{210}Po (185 MBq) (s. hierzu [Hanke, 1999]). In diese Ionenquelle werden gasförmiges HNO_3 und NO_2 eingeleitet. Dieses Gemisch stellt gemäß [Uecker, 2002] die beste Lösung zur Erzeugung der benötigten NO_3^- (HNO_3) $_n$ -Ionen dar. (s. auch [Scholz, 2004]). Während das NO_2 in handelsüblichen Gasflaschen zu bekommen war (Konzentration: 2500ppm), mußte das HNO_3 mittels eines Permeationsröhrchen (Firma Breitfuss) erzeugt werden.

Im Strömungsreaktor vollzieht sich dann folgende Reaktion:

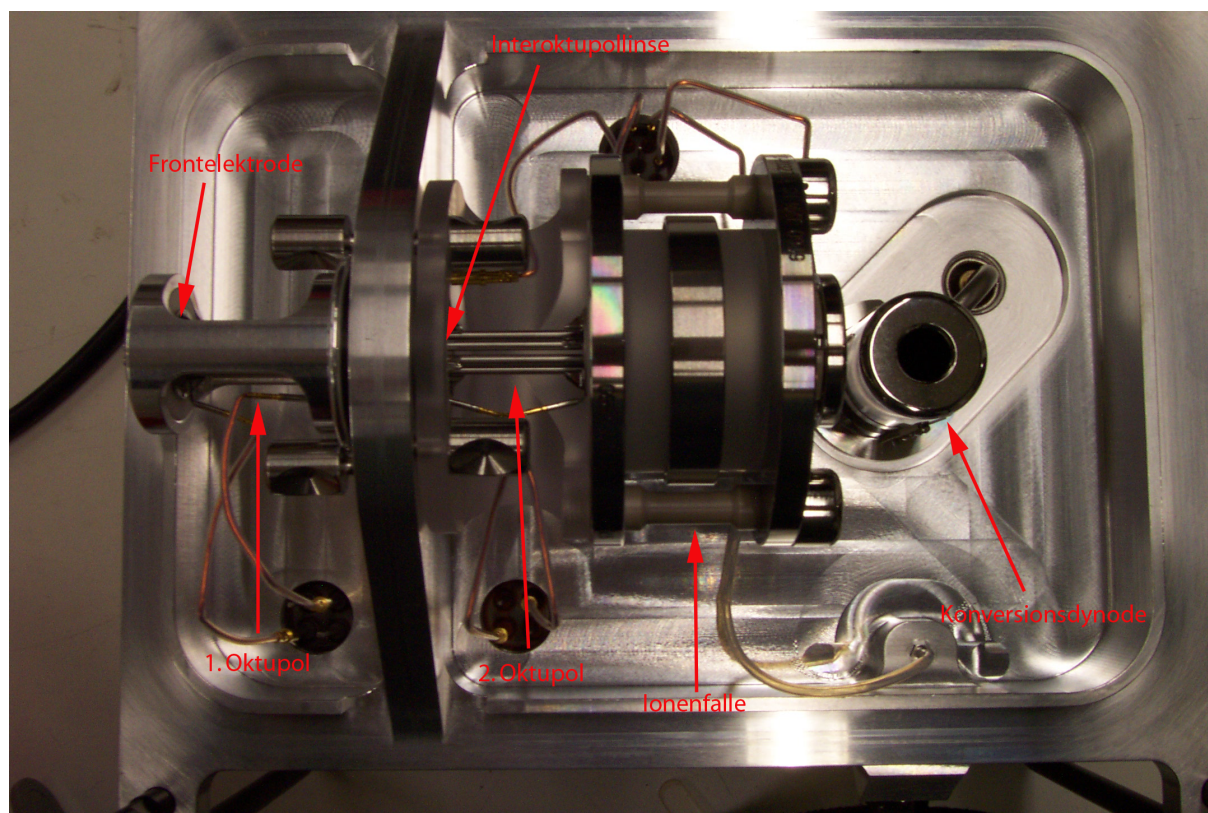
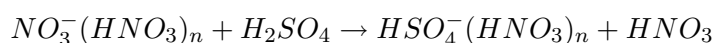


Abbildung 5.3: Foto des ITCIMS. Zu erkennen sind die Oktupole, die Falle und die Konversionsdynode. Die Lage der Einlassdüse (Frontelektrode), sowie der Interoktupollinse sind mit Pfeilen markiert



Dies erfolgt in den ca. 750 ms, die dann die Luft noch im Strömungsreaktor verbleibt.

5.1.2 Massenspektrometrische Erfassung der Schwefelsäuredaten und Datenaufzeichnung

In diesem Kapitel soll kurz die Funktionsweise des Massenspektrometers (PITMAS = Paul-Ionenfallen-Massenspektrometer) besprochen werden. Wie im Kapitel über die Messmethodik angesprochen benötigt man zur Berechnung der Schwefelsäurekonzentration das Zählratenverhältnis von $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ und $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$. Beide gelangen in das Massenspektrometer, erstgenannte im Überschuss. Wie in Abb. 5.4 zu erkennen ist, gelangen sie mit der zu analysierenden Luft durch die Frontplatte, die auf einem schwach positiven Potential (+0.2 V) liegt in das Massenspektrometer. Dahinter schließt sich die erste Kammer des PITMAS an. In dieser herrscht ein Druck von ca. 10^{-3} Torr. Durch eine Ionenoptik, bestehend aus zwei

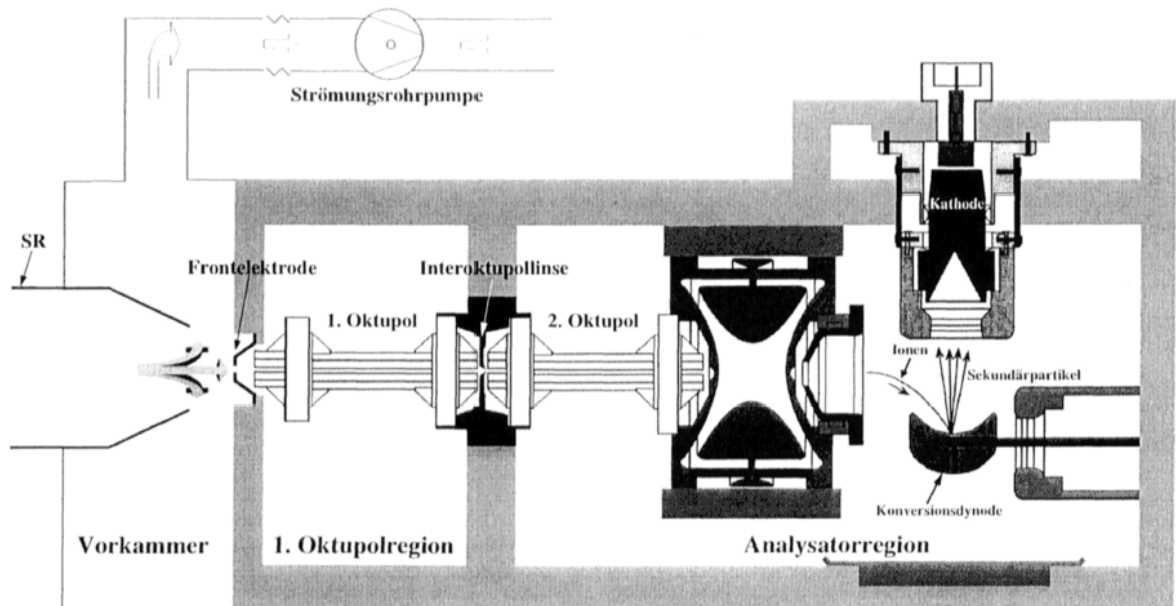


Abbildung 5.4: Schema Bild von 5.3. Zu sehen ist das Massenspektrometer (ITCIMS) der Firma Finnigan, sowie der Strömungsreaktor. nach [Kiendler, 1999].

Oktupolen (anliegendes Potential: 1. Oktupol 5.8 V und 2. Oktupol 12 V) und einer Interoktupollinse (anliegendes Potential: 10 V), werden die Ionen fokussiert und zur Analyseregion geführt, in der ein Druck von ca. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr herrscht. Diese Region besteht im Wesentlichen aus der Ionenfalle, die aus einer hyperbolisch geformten Eingangs-Endklappen-Elektrode (im Betrieb geerdet), einer gegenüber ebenfalls hyperbolischen Ausgangs-Endklappen-Elektrode (im Betrieb geerdet), sowie einer Ringelektrode (Wechselspannung mit einer Frequenz von 750 Hz und einer variablen Spannung von bis zu 8500 V) besteht. Es entsteht ein zeitlich veränderliches rotationssymmetrisches Feld, in dem dann die Ionen auf Bahnen um das Fallenzentrum gefangen werden können. Hierfür ist allerdings noch eine Abbremsung der Ionen erforderlich. Diese erfolgt durch in die Falle eingeleitete Heliumatome, die sehr inert in Bezug auf Ladungsaustausch ist und die Bahnen beim Stoß aufgrund der kleinen Masse des Heliums und dem damit kaum vorhandenen Impulsübertrag nur unwesentlich beeinflusst. Die kinetische Energie der Ionen wird dabei durch ca. 10^4 Stöße von 5-20 eV auf 0.1 eV abgesenkt. Ein erwünschter Nebeneffekt ist dabei, dass die vorhandenen Hydrathüllen der Ionen durch die Stöße verschwinden. Nach ca. 6 s bis 7 s Ionensammelzeit wird die Falle durch Anlegen eines repulsiven Potentials an der Interoktupollinse geschlossen, und die Ringelektroden spannung wird so verändert, dass die Ionen die Falle durch die Ausgangs-Endklappen-Elektrode verlassen können. Dies geschieht massenzahlabhängig. Die Ionen werden danach zu der Konversionsdynode mit Hilfe einer 15 kV Spannung beschleunigt. Beim Auftreffen

schlagen die negativen Ionen positive heraus, welche auf der Gegenseite in einem Elektromultiplier verstärkt werden und durch eine Nachweiselektronik auf bekannte Art und Weise gezählt werden. Dieser Scanprozess dauert ca. 400 ms, woraus sich ergibt, dass die Apparatur bei einer Sammelzeit von 6 bis 7 s nur ca. 7 Prozent der Gesamtzeit „blind“ ist. Man spricht hierbei auch von einem „duty cycle“, also einem abgeschlossenen sich wiederholenden Zyklus.

In unserem Aufbau benutzten wir eine Scanzeit von ca. 1 min, bestehend aus 10 Microscans, die von der mitgelieferten Software des Spektrometerherstellers zur Verbesserung der Ionenzählstatistik gleich zusammengefasst wurden. Ein Microscan entspricht einem oben erläuterten kompletten Scanprozess. Wir scannten einen Massenbereich von 50 amu bis 300 amu, da in diesem Bereich sich alle uns interessierenden Massen befinden (genauer gesagt ist aufgrund der Massendiskriminierung des Massenspektrometers der Massenbereich etwas größer gewählt als es nötig erscheint, denn am Anfang und Ende des Massenbereiches sind ca. 10 Prozent von diesem (also bei 50 amu bis ca. 55 amu und bei 300 amu bis 240 amu) nur mit sehr schlechter Genauigkeit zu detektieren):

1. $HNO_3^- (HNO_3)_n$ hat für $n=0$ die Massenzahl 62, für $n=1$ 125 und für $n=2$ 188
2. $HSO_4^- (HNO_3)_n$ hat für $n=0$ die Massenzahl 97, für $n=1$ 160, für $n=2$ 195 und für $n=3$ 233

In beiden Fällen dominiert deutlich die Linie mit $n=1$. Es können sich auch durch Isotopie verursacht noch andere Massenlinien ergeben. In einer ersten Abschätzung genügt es aber völlig nur die beiden Linien mit $n=1$ zu betrachten um die Schwefelsäurekonzentration, wie in Kapitel 4 beschrieben, ohne allzu großen Fehler zu berechnen, da die Summe der anderen Massenlinien zusammen weniger als 10 % der $n=1$ Linien betragen und zum Großteil die Produktlinien im Rauschbereich liegen und somit der Fehler der Berechnung nur noch unnötig erhöht werden würde. (s. Abbildung 6.1)

Die Datenaufzeichnung erfolgte mittels der von der Firma Finnigan mitgelieferten Software. Diese Daten wurden dann mittels der Software „IGOR“ eingelesen und bearbeitet. Zusätzlich benötigte meteorologische Daten, wie Regenmenge und lokale Windrichtung, wurden von einem zweiten Rechner, an dem eine Wetterstation (Huger, Electronic Weather Station WM 918) angeschlossen war, aufgezeichnet. Dieser Rechner zeichnete auch noch weitere Zusatzdaten, wie Druck, Taupunkt und Feuchte im Strömungsreaktor, mit einer eigens für unsere Gruppe geschriebenen Software, auf. Der ganze Datensatz wurde dann ebenfalls mit „IGOR“ eingelesen und bearbeitet. Zusätzlich wurde auf dem Institutsdach noch eine Solarzelle installiert, die uns den Tageslauf der Sonneneinstrahlung lieferte. Auch die so entstandenen Daten wurden von einem Rechner eingelesen und schließlich mit IGOR bearbeitet.

5.1.3 Kalibration

Grundsätzlich wäre es möglich die Schwefelsäurekonzentration direkt aus dem gemessenen Zählratenverhältnis zu berechnen. Dies würde außer einer genauen Messung des Zählratenverhältnisses auch noch die genaue Kenntnis einer Reihe weiterer Faktoren wie Verluste im Einlassbereich, Ionenmolekülreaktionszeit oder Ionensammelzeit im Strömungsreaktor voraussetzen. Die benötigten Werte sind aber nur schwer zugänglich und mit Fehlern, der größte Fehler liegt bei den Verlusten im Einlassbereich, behaftet. Aus diesem Grund wurde am Ende der Messkampagne eine Kalibration durchgeführt, bei der eine genau definierte Schwefelsäurekonzentration in den Strömungsreaktor geleitet wurde und so dem gemessenen Signal eine Konzentration der Schwefelsäure zugeordnet wurde.

Die in Heidelberg entwickelte Kalibration beruht auf einer durch Uecker ([Uecker, 2002]) entwickelten Methode, die auf einer von Reimann ([Reimann, 2000]) aufbaut, die ihrerseits ebenfalls auf frühere Methoden zurückgreift (siehe u.a. [Hanke, 1999], [Reiner et al., 1997]). Das Prinzip besteht darin mittels einer UV-Lampe eine definierte Menge OH zu erzeugen (Wasserdampfphotolyse), das dann mit zugeleitetem SO_2 reagiert und eine bestimmte Menge Schwefelsäure liefert. An dieses Ergebnis wird das gemessene Signal kalibriert.

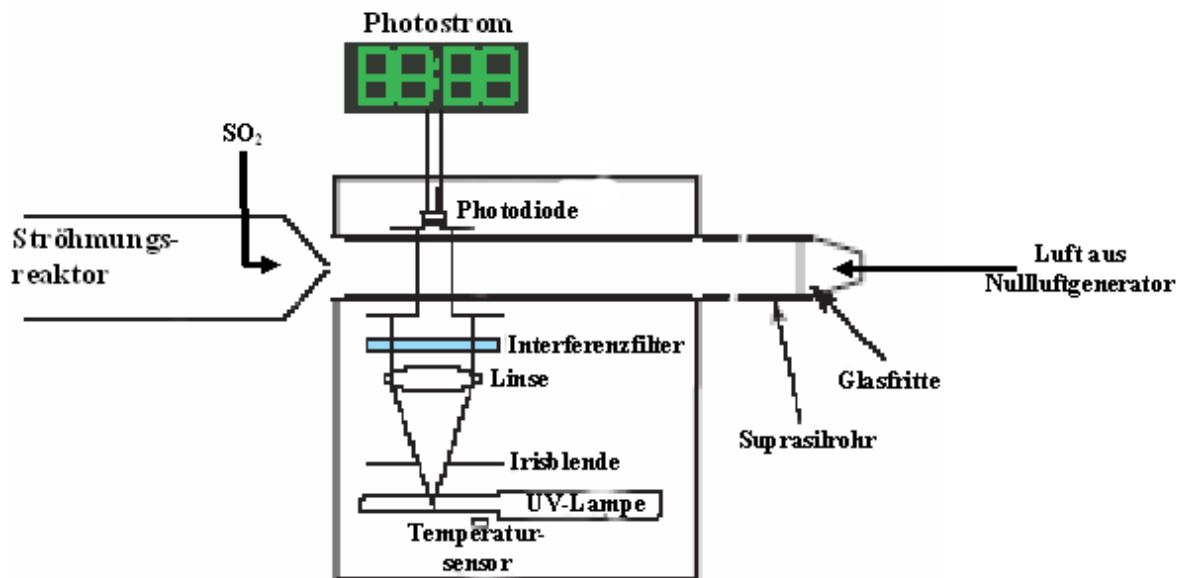


Abbildung 5.5: Schema Bild des Kalibrationsaufbaues. Das Gehäuse mit der Eichquelle ist nochmals in Abb. 5.6 zu sehen. Bild nach [Reimann, 2000]

In Abb. 5.5 ist der Aufbau der Kalibrationsquelle zu erkennen. Vor dem Einlass des Strömungsreaktores wird ein ca. 95 cm langes Quarzglasrohr (Suprasil) mit 2 cm Durchmes-

ser montiert, das durch einen Kasten (s. Abb. 5.6) läuft, in dem die durch das Rohr geleitete Luft mit einer UV-Lampe, einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe, bestrahlt wird. Der bei der Bestrahlung entstehende Photostrom wird mit einer Photodiode, die gegenüber der Lampe installiert ist, mit einem Picoamperemeter der Firma Keithley gemessen.

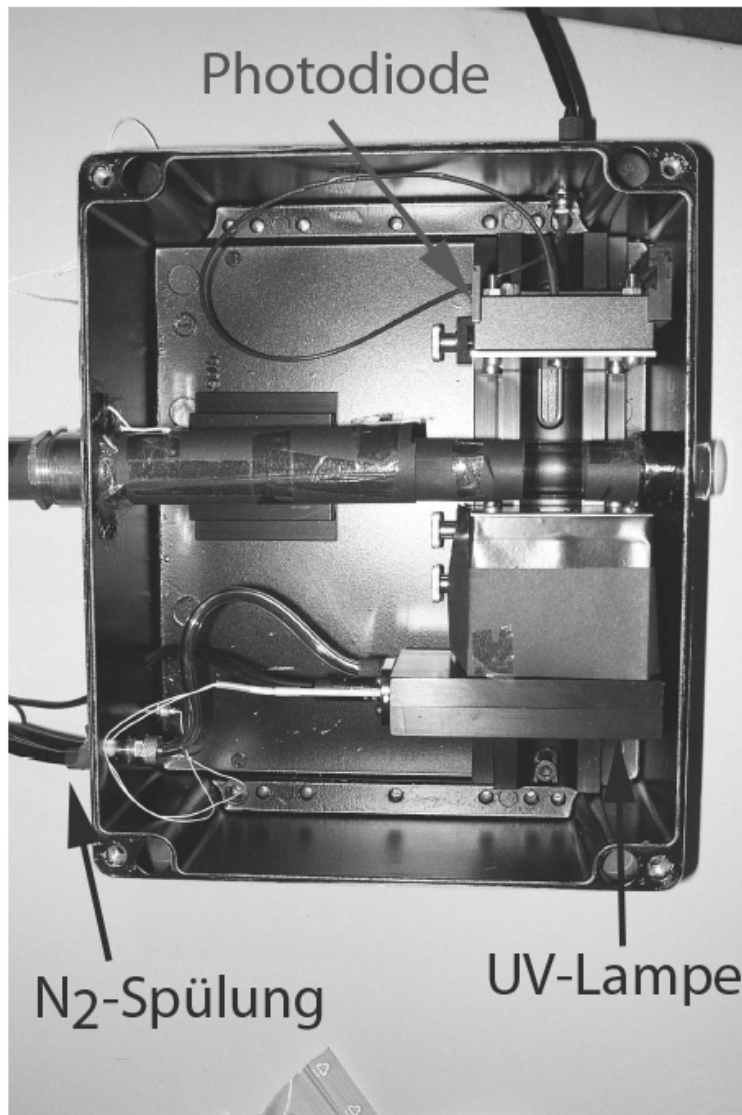


Abbildung 5.6: Foto der Eichquelle mit UV-Lampe und Photodiode. Das Gehäuse der Eichquelle ist während des Betriebs weitestgehend luftdicht verschlossen und wird kontinuierlich mit Stickstoff gespült um Absorption der UV-Strahlung durch Luftsauerstoff zu vermeiden ([Reimann, 2000]).

Mit Kenntnis der Geometrie, der Abstrahlungscharakteristik der Quecksilberdampfampe

und der Kennlinie der Photodiode lässt sich ein bestimmter Photonenfluss ψ bestimmen. Da jedes Photon ein OH produziert (die Quantenausbeute Φ_{OH} beträgt daher annähernd 1), kann man mit Kenntnis des Wirkungsquerschnittes σ_{H_2O} die Produktionsrate von OH bestimmen. Nach weiterführenden Rechnungen, auf die ich nicht näher eingehen möchte, (s. hierzu [Uecker, 2002] und [Reiner et al., 1997]) kann man dann die OH-Konzentration über

$$[OH] = [H_2O]_0 \cdot \sigma_{H_2O} \cdot \Phi_{OH} \int_0^\tau \psi dt \quad (5.1)$$

berechnen. Diese OH-Moleküle reagieren dann mit dem in diesem Fall zugeleiteten Schwefeldioxid nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus (siehe auch [Reiner and Arnold, 1993] und [Reiner and Arnold, 1994]) nahezu 1:1 zu Schwefelsäure. Damit dies auch ohne allzu große Fehler funktioniert, wird das SO_2 möglichst nahe des Strömungsreaktoreinlasses zugeleitet (s. Abb 5.5). Um die Durchmischung von OH und SO_2 zu maximieren wird das Schwefeldioxid gegen die Flussrichtung eingeleitet, wodurch sich eine turbulente Mischung einstellt. Überschüssiges OH reagiert übrigens mit dem im Überfluss vorhandenen NO_2 zu HNO_3 , wird also neutralisiert und es ist sicher gestellt, dass die restlich OH-Radikale keinen Einfluss mehr auf das Messergebnis haben. Somit liegt im Strömungsreaktor eine definierte Menge Schwefelsäure vor, an der das Massenspektrometersignal kalibriert werden kann.

Nicht unerwähnt soll hier bleiben, dass wir in regelmäßigen Abständen eine Schwefelsäure-Untergrundmessung mittels eines vor den Einlass gebrachten Filter, bestehend aus mehreren Lagen Laborpapiers, durchführten. Die Ergebnisse, die aus diesen Messungen hervorgingen, finden sich in Kapitel 6.1 wieder (s. auch [Scholz, 2004]).

5.2 Messaufbau der Aerosolmessung

Nachdem in Kapitel 4 das Messprinzip des DMPS-Systems erklärt wurde, möchte ich jetzt näher auf den mechanischen Aufbau eingehen: Wie bei der Schwefelsäuremessung wird auch hier atmosphärische Luft angesogen. Die in dieser befindlichen Aerosolteilchen werden, wie in Kapitel 4 beschrieben, der Größe nach ausgelesen und durch das System nachgewiesen.

5.2.1 Aufbau des DMPS-Systems

Wie in Kapitel 4 schon erwähnt, besteht das DMPS-System aus zwei DMA, genauer einem DMA und einem UDMA (beide gebaut durch das „Institut für Troposphärenforschung“ in Leipzig), einem CPC 3010 (Hersteller: TSI) und einem UCPC 3025 (Hersteller: TSI), sowie aus Einlässen für die Schleierluft und Probenluft (s. Abb. 5.7). Durch ein 6-Zoll-Rohr wird die atmosphärische Probenluft mit Hilfe einer Vakuumpumpe angesogen. Diese Luft durchläuft einen Neutralisator, der die Aufgabe hat, der Probenluft eine natürliche Ionenverteilung aufzuprägen. Anschließend wird die Probe aufgespalten: ein Fluss der Größenordnung 2 slm wird

zum UDMA und einer der Größenordnung 0.5 slm zum DMA geleitet. Dort werden, wie im vorigen Kapitel beschrieben die Aerosole getrennt und zu den CPC's geleitet. Diese Flüsse sind dann ebenso groß wie die Eingangsflüsse. In den CPC's werden dann die Anzahl der Aerosole einer bestimmten Größe ausgelesen und aufgezeichnet.

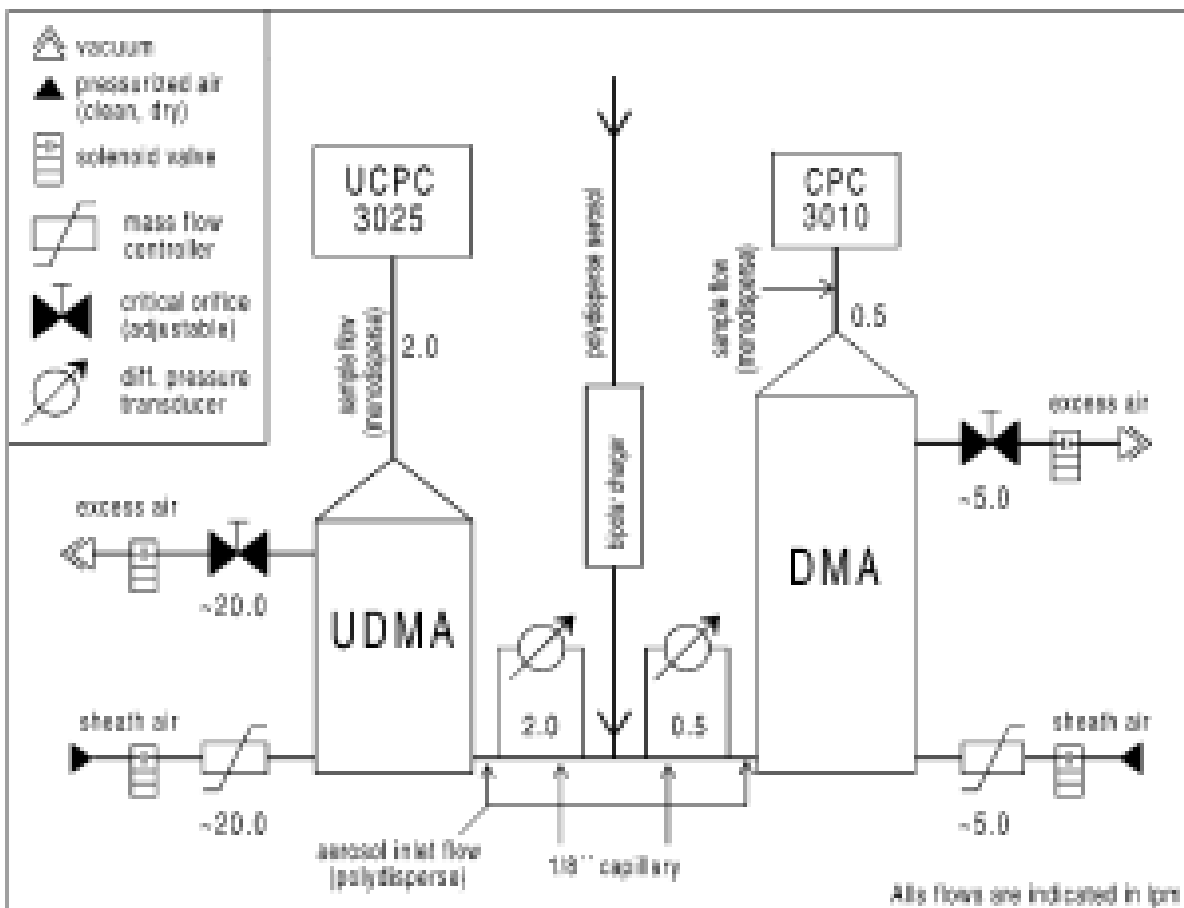


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des DMPS-Systems, wie es während der Quest-Heidelberg Kampagne von mir betrieben wurde. Aus [Birmili et al., 1999]

5.2.2 Steuerung der Aerosolmessung und Datenerfassung

Das komplette System wird von einem zentralen Rechner aus überwacht und gesteuert. Auch jeder Massenflussregler wird von diesem Rechner ständig geregelt und nach Bedarf auf das vorgeschriebene Flussverhältnis von 1:10 wieder eingestellt. Die Steuerung übernimmt hierbei das Programm LabView. Ebenso läuft die Datenaufzeichnung vollkommen selbstständig von LabView ausgeführt. Diese Daten können dann mittels gängiger Auswertungsprogramme wie „Igor“ oder „Origin“ eingelesen und verarbeitet werden. In unserem Fall wurde die graphische

Darstellung und Auswertung vom IfT Leipzig übernommen und für den weiteren Vergleich mit den Schwefelsäuredaten uns zur Verfügung gestellt.

Dadurch, dass das ganze System kompakt in einem Rack eingebaut ist (s. Abb. 5.8), konnten wir dieses System neben unserem eigenem im Labor aufbauen. So war es uns möglich beide Instrumente überwatcht parallel zu betreiben, umso z.B. etwaige fehlende Synchronität der Zeitmessung sofort zu erkennen und zu beseitigen.

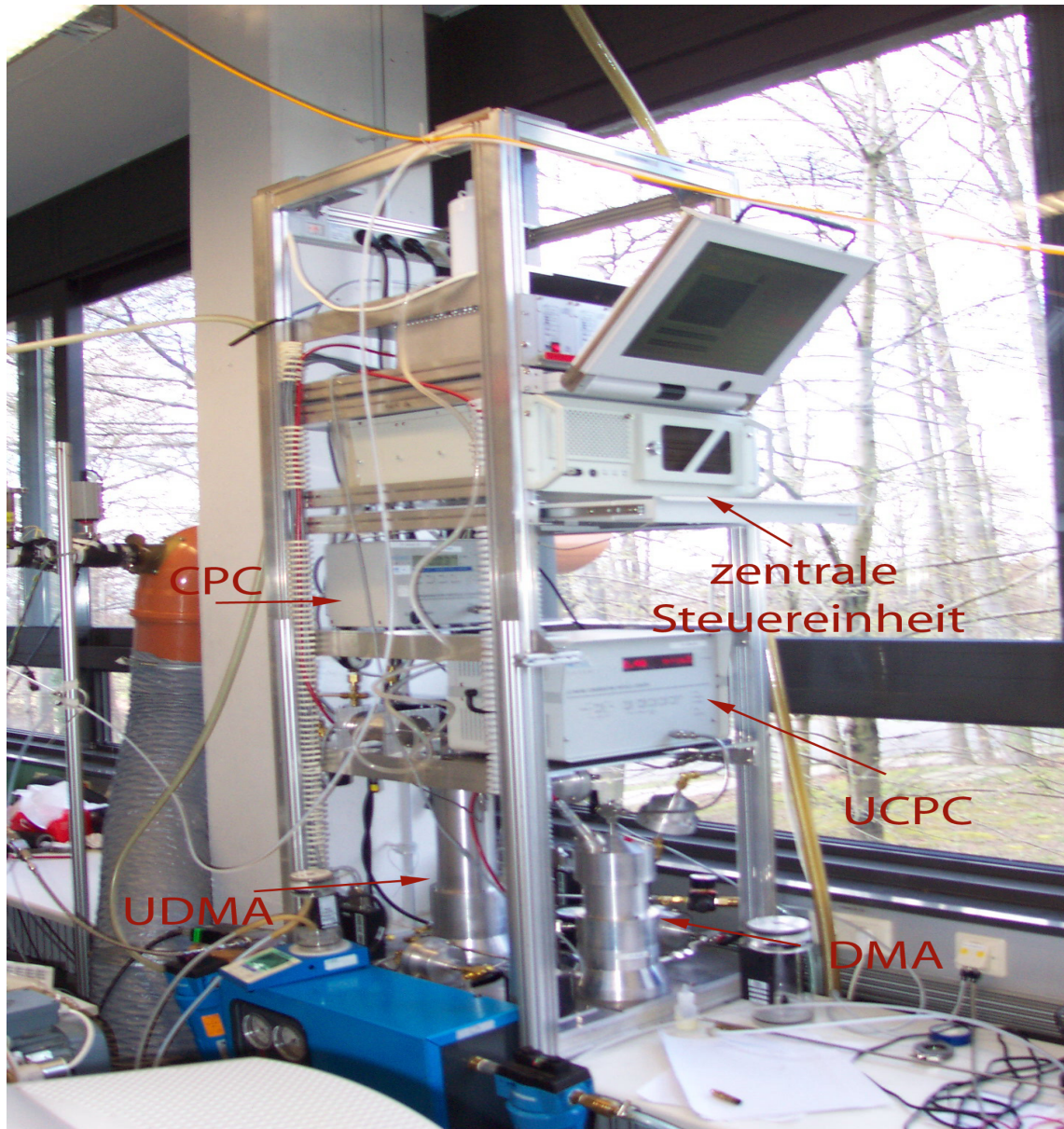


Abbildung 5.8: Das während Quest-Heidelberg im MPI-K Labor aufgebaute DMPS-System des IfT Leipzig.

Kapitel 6

Auswertung der Messdaten

6.1 Auswertung der Schwefelsäure-daten

6.1.1 Aufarbeitung der Rohdaten

Im Folgenden möchte ich kurz die Vorgehensweise der Rohdatenaufarbeitung darstellen:

Zuerst mussten die vom Massenspektrometer gewonnenen Daten auf ein verarbeitbares Format gebracht werden, da die mit dem Massenspektrometer mitgelieferte Software die Daten nur in einem Format abspeicherte, die das Einlesen in gängige Verarbeitungsprogramme nicht möglich machte, sondern nur zum Darstellen in dem Programm „Xcalibur“ verwendet werden kann. Abb. 6.1 zeigt ein solches von dem Programm dargestelltes Massenspektrum. Man kann deutlich die Massenlinien 62, 125 und 226 (Identität bisher noch nicht vollständig geklärt, da bisherige Fragmentierungsstudien keinen weiteren Aufschluss gaben) erkennen. Der Wert links oben von 7.49e4 bezeichnet sogenannte „normalized counts“. Ebenfalls links oben steht das Datum (14. März 2004) und der Massenbereich (50 - 300 amu). Außerdem sieht man, dass die Integrationszeit ca. 0.66 min betrug. Die hier angezeigten „normalized counts“ sind eigentlich ein Maß für die relative Höhe der Massenlinien, die man aber mittels der ACIMS-Formel und Kalibration auf absolute Werte der Schwefelsäurekonzentration umrechnen kann. Da diese „normalized counts“ allerdings proportional zur Ionenzählrate sind, spreche ich im Folgenden nur von Zählraten, die in unserem Fall sowieso nur in Form von Zählratenverhältnissen von Bedeutung sind, die dann in die ACIMS-Formel eingehen:

$$[H_2SO_4] = (k_{NO_3^-(HNO_3)_n+H_2SO_4} \cdot t_{IMR})^{-1} \cdot \ln(1 + R) \quad (6.1)$$

mit

$$R = \frac{\sum_n [HSO_4^-(HNO_3)_n]}{\sum_n [NO_3^-(HNO_3)_n]} = \frac{(97) + (160) + (223) + \dots}{(62) + (125) + (188) + \dots} \quad (6.2)$$

Nachdem die massenspektrometrisch gewonnenen Daten umgewandelt und eingelesen wurden, haben wir von den gewonnenen Spektren den Untergrund abgezogen. Zu dessen Messung hat man, wie in Kapitel 5 beschrieben, einen Filter vor das Einlasssystem gebracht. Die sehr klebrige Schwefelsäure blieb nun an diesem hängen, und wir erhalten ein „reines“ Spektrum, mit dessen Hilfe der Untergrundwert bestimmt werden konnte. Es ergaben sich aufgrund einer zwischenzeitlichen Einstellungsänderung am PITMAS drei Untergrundwerte:

1. vom 27. Februar bis 6. März ergab sich ein Untergrundwert von 60.5 normalized counts (dies entspricht ca. 10 Prozent des durchschnittlichen Maximalwertes der Schwefelsäure), wobei in diesem Zeitraum der Untergrundwert nahezu konstant war
2. für den 7. und 8. März ergab sich ein Untergrundwert von 26 ± 12 normalized counts (dies entspricht ca. 4 Prozent des durchschnittlichen Maximalwertes der Schwefelsäure). In diesem kurzen Zeitraum wurden am Pitmas diverse kleinere Änderungen vorgenommen, die auf die Messergebnisse, mit Ausnahme des Untergrunds, keine Auswirkungen hatten.
3. vom 9. März bis zum Kampagnenende am 4. April ergab sich ein Wert von 65 ± 10 normalized counts (dies entspricht ca. 10 Prozent des durchschnittlichen Maximalwertes der Schwefelsäure).

Diese Untergrundwerte wurden dann für die jeweiligen Zeiträume von den Rohdaten abgezogen. Dann berechneten wir über diese untergrundkorrigierten Daten und mittels des in Kapitel 6.2 bestimmten Eichfaktors die atmosphärischen Konzentrationen der Schwefelsäure und nahmen weitere Korrekturen vor (s. Kapitel 6.2). Die sich dadurch ergebenden Spektren sind in Kapitel 6.4 dargestellt.

6.1.2 Bestimmung des Eichfaktors und weitere Korrekturen der Schwefelsäuremessung

Aus den oben abgeleiteten und untergrundkorrigierten Daten kann mittels des in 5.1.3 beschriebenen Eichfaktors die Schwefelsäurekonzentration berechnet werden. Zur Berechnung des Eichfaktors wurde eine bestimmte Menge OH erzeugt. Um diese genau zu berechnen, benötigt man die Reaktionszeit, die mittels der Geometrie des Strömungsreaktors und der sonstigen Gasflüsse berechnet wurde, sowie den Photonenfluss Ψ , der sich aus Messungen der Photodiode ergab. Die OH-Konzentration berechnet sich dann gemäß der Formel (5.1) zu $(6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3})$. Es ist anzunehmen, dass alle OH-Radikale mit den SO_2 -Ionen nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus (2.1 - 2.3) katalytisch zur Schwefelsäurebildung führen. Aus diesem Grund haben wir mit der OH-Konzentration automatisch auch die H_2SO_4 -Konzentration.

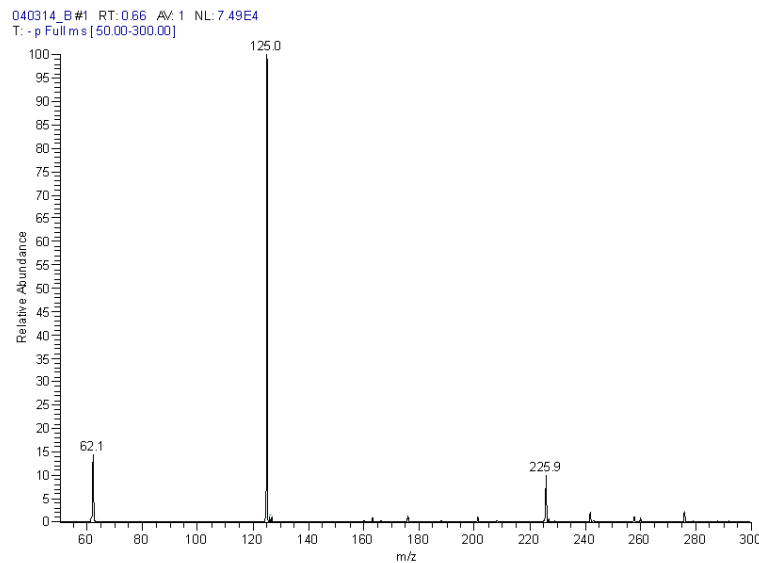


Abbildung 6.1: Massenspektrum der negativen Ionen, wie es vom CIMS-Instrument gemessen wurde.

Setzt man jetzt die berechnete Schwefelsäure-Konzentration und das gemessene Zählratenverhältnis in die ACIMS-Formel ein, erhält man den gesuchten Eichfaktor E aus der ACIMS-Formel. Genauer ist der hier bezeichnete Eichfaktor einer aus $\frac{1}{k \cdot t}$ und an einem Korrekturfaktor, der etwaige Querempfindlichkeiten berücksichtigt (siehe [Uecker, 2002]), zusammengesetzter Faktor. Er berechnet sich bei hier zu $2.1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass die Wandverluste von den Hydroxyl-Ionen etwa denen entsprechen, die die Schwefelsäure erfährt, jedoch die Lebensdauer um ein Vielfaches geringer ist (1s gegenüber mehreren Minuten bis Stunden), so dass man den Verlust von OH auf ca. 10% schätzt und somit der Eichfaktor noch mit einem Faktor von 0.9 versehen werden muss. Darausfolgend ergibt sich also ein endgültiger Eichfaktor von $1.89 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} [\pm 30 \text{ \%}]$.

Es müssen nun noch einige kleinere Korrekturen bedacht werden:

- Es muss bedacht werden, dass verschiedene Schwefelisotope (^{32}S (95.02 %), ^{33}S (0.75 %), ^{34}S (4.21 %) und ^{36}S (0.02%)); alle weiteren Isotope spielen keine Rolle) in der Natur vorkommen. Daher wäre zu untersuchen, welcher Fehler sich dadurch in unserer Kalibration ergeben würde, jedoch entspricht nach Hersteller die Isotopieverteilung in unserer Gasflasche der natürlichen, so dass diesbezüglich keine weitere Korrektur vorgenommen werden muss.
- Dadurch, dass der Strömungsreaktor beheizt wurde, dehnt sich die Luft in diesem aus und so kommt es zu einer Verringerung der Volumenkonzentration des Spurengases. Deshalb ist es notwendig noch eine Temperaturkorrektur anzubringen, die sich aus

dem allgemeinen Gasgesetz zu $\frac{T_{SR}}{T_{au\beta en}}$ ergibt. Daraus folgt bei uns ein Fehler von ca. 4 %, was einem durchschnittlichen Temperaturunterschied zwischen Atmosphäre und Strömungsreaktor von ca. 12° entspricht

- Vervollständigt werden die Korrekturen durch die Druckkorrektur, die allerdings ziemlich genau 1 beträgt, sich aber auch über das allgemeine Gasgesetz zu $\frac{P_{au\beta en}}{P_{SR}}$ berechnen lässt.

Es ergibt sich somit eine untere Nachweisgrenze für gasförmige Schwefelsäure von 2 bis $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Eine zusätzlich rechnerische Bestimmung des Eichfaktors habe ich nicht vorgenommen, da sich gezeigt hat, dass erstens der Fehler der Berechnung zu groß wird (Faktor 2) und zweitens dieser Faktor im Rahmen seines großen Fehlers mit dem messtechnisch Bestimmten übereinstimmt (siehe [Scholz, 2004]).

6.2 Auswertung der Aerosoldaten

Die Rohdaten des DMPS-Systems über die Partikelkonzentration und -größe und die Zeit, wurden vom IfT in Leipzig ausgewertet. Die Daten wurden mit der Software „Origin“ eingelesen und Farbdiagramme erstellt, bei denen die Partikelkonzentration in einem Partikelgröße-Zeit-Diagramm farblich kodiert wurden. Ein Beispiel von so einem Plot zeigt Abb. 6.2. Die hier dargestellten Daten zeigen den 25.02.2004. Man kann erkennen, dass es an diesem Tag sehr hohe Konzentrationen an Partikeln zwischen 10 nm und 70 nm gab. Kleinste Partikel waren fast nicht zu beobachten. Diese Farbdiagramme, sowie die dahinter stehenden Daten wie Partikelkonzentration der Teilchen zwischen 3 nm und 10 nm oder Oberflächendaten dieser Partikel wurden uns vom IfT in Leipzig zur Verfügung gestellt. Aus diesen Daten berechnete ein Mitglied unsere Gruppe die condensational sink-Werte (s. [Fiedler et al., 2004]). Der reziproke Wert dieser Ergebnisse ist proportional zur Lebensdauer der Schwefelsäure in Anwesenheit von der bestehenden Partikelverteilung. (Näheres hierzu in Kapitel 7).

6.3 Kritische Durchsicht und Darstellung der Daten

Nachdem alle Korrekturen in die Daten eingearbeitet waren und die Berechnungen der Konzentrationswerte abgeschlossen waren, wurden alle Daten nochmal im Gesamtüberblick durchgesehen und die Daten aussortiert, in dessen Zeitraum z.B. kein NO_2 eingelassen wurde; vornehmlich sind dieses die „Nachtdaten“. Die Datenerfassung und Gewinnung des DMPS-Systems lief so einwandfrei, dass bis auf kurze Eichunterbrechungen alle Werte brauchbar waren. Allerdings gab es des öfteren sehr früh morgens bzw. spät abends kleinere Nukleationsevents (näheres in Kapitel 7), die bisher unerklärbar sind. Es könnte sich dabei um Ereignisse handeln, die auf VOCs zurückzuführen sind. Hierzu gibt es allerdings bisher keine Messungen.

Particle diameter in nm

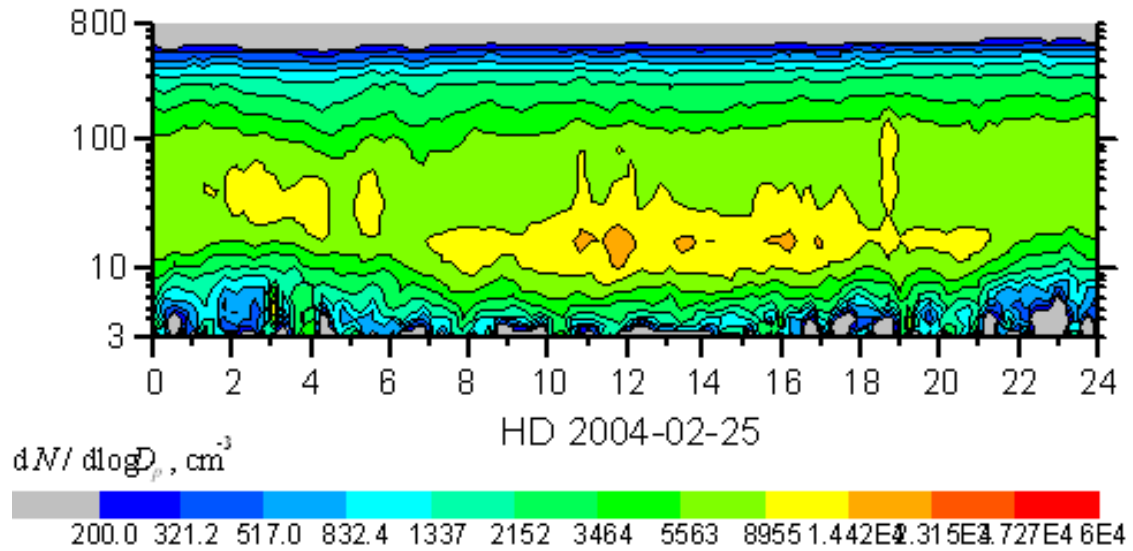


Abbildung 6.2: Aerosoldaten vom 25. Februar 2004. Dargestellt ist der Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration. Deutlich zu sehen sind die hohen Konzentrationen der Partikel zwischen 10 und 70 nm im Zeitraum 7 bis 21 Uhr.

Im Folgenden möchte ich die korrigierten Schwefelsäure-Daten und Aerosoldaten in verschiedenen Darstellungsweisen vorstellen, von denen einige ausgesuchte Daten anschließend in Kapitel 7 besprochen werden.

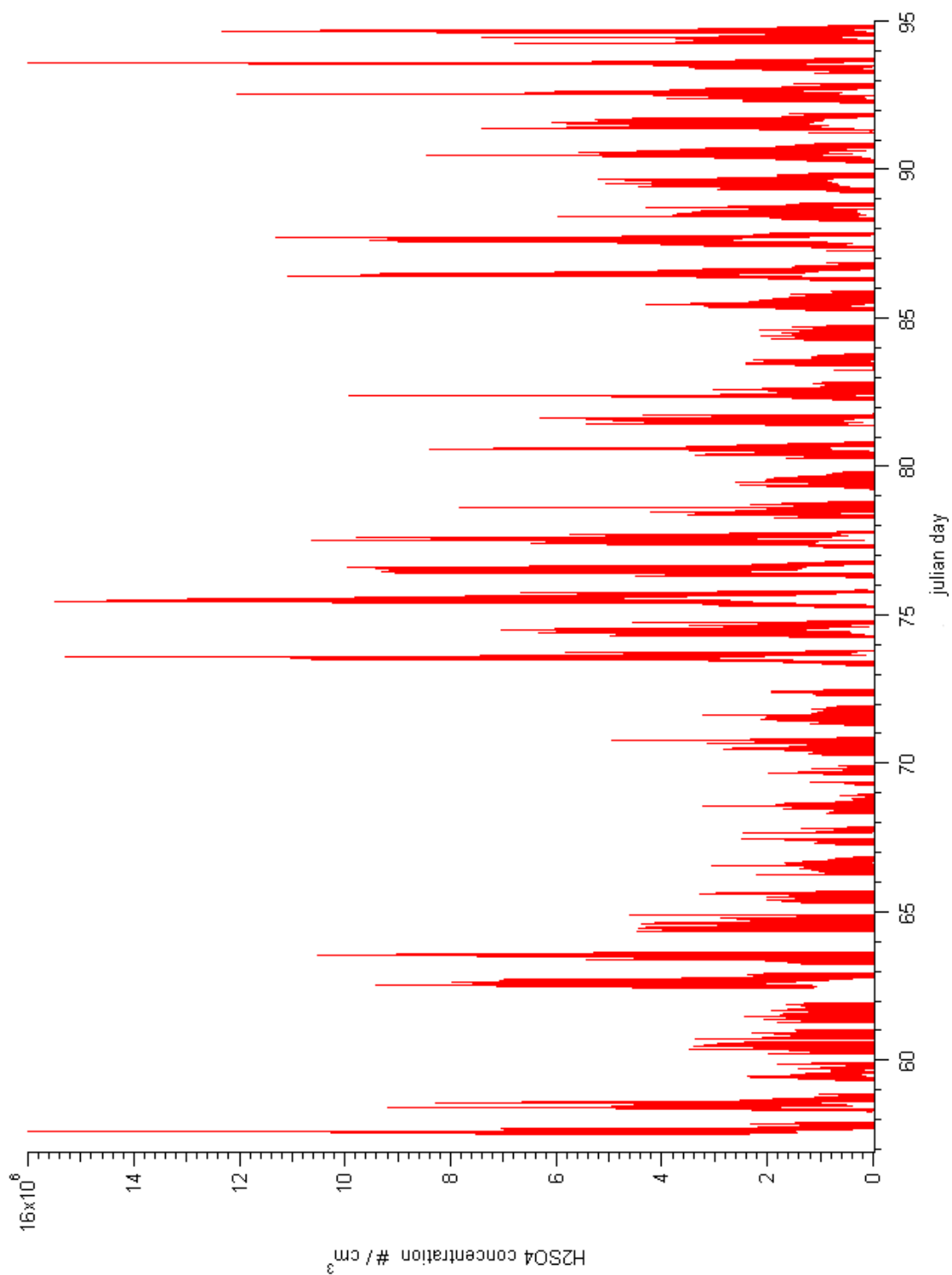


Abbildung 6.3: Zeitreihe der Schwefelsäurekonzentration die während des Zeitraumes von 28. Februar bis zum 04. April gemessen wurden.

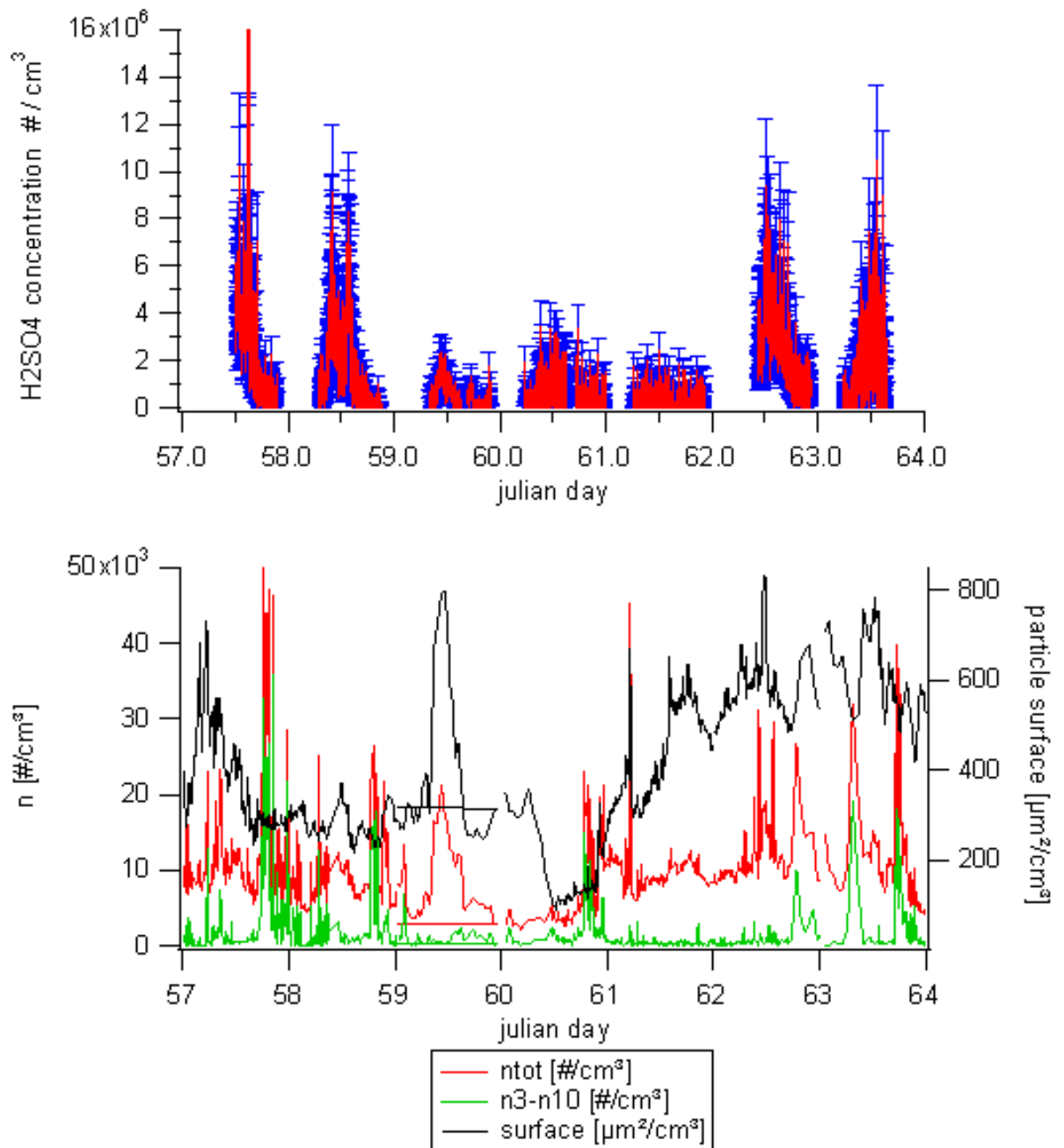


Abbildung 6.4: Schwefelsäure- und DMPS-Daten für den Zeitraum vom 27.02.2004 bis 04.03.2004. Dargestellt ist im oberen Panel die Schwefelsäurekonzentration für diesen Zeitraum; blau: Fehler der Schwefelsäurekonzentration. Im unteren Panel: DMPS-Daten für den gleichen Zeitraum (grün: Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10nm; rot: Die Gesamtanzahl aller Teilchen; schwarz: Die Partikeloberfläche).

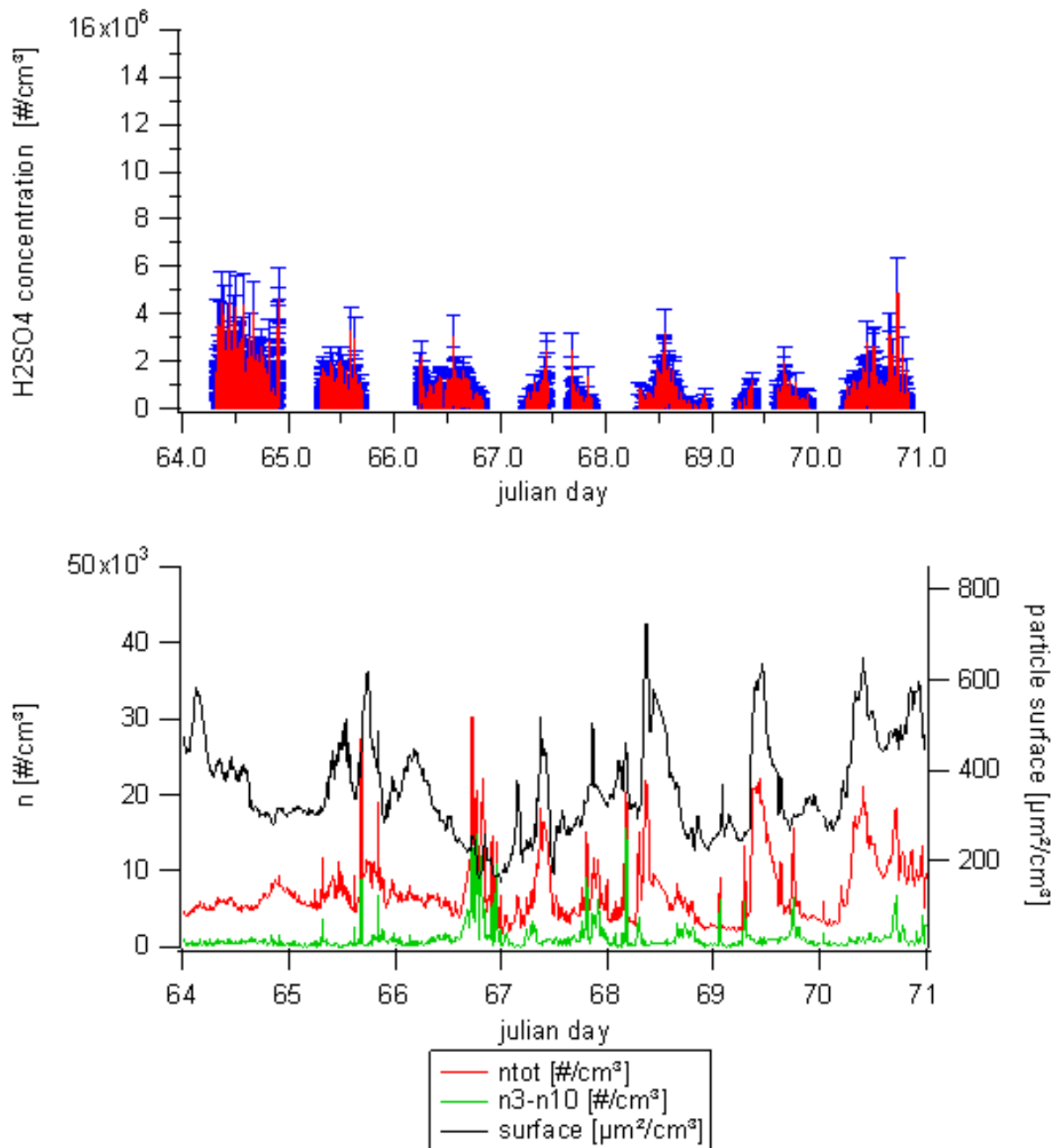


Abbildung 6.5: Schwefelsäure- und DMPS-Daten für den Zeitraum vom 05.03.2004 bis 11.03.2004. Dargestellt ist im oberen Panel die Schwefelsäurekonzentration für diesen Zeitraum; blau: Fehler der Schwefelsäurekonzentration. Im unteren Panel: DMPS-Daten für den gleichen Zeitraum (grün: Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10nm; rot: Die Gesamtanzahl aller Teilchen; schwarz: Die Partikeloberfläche).

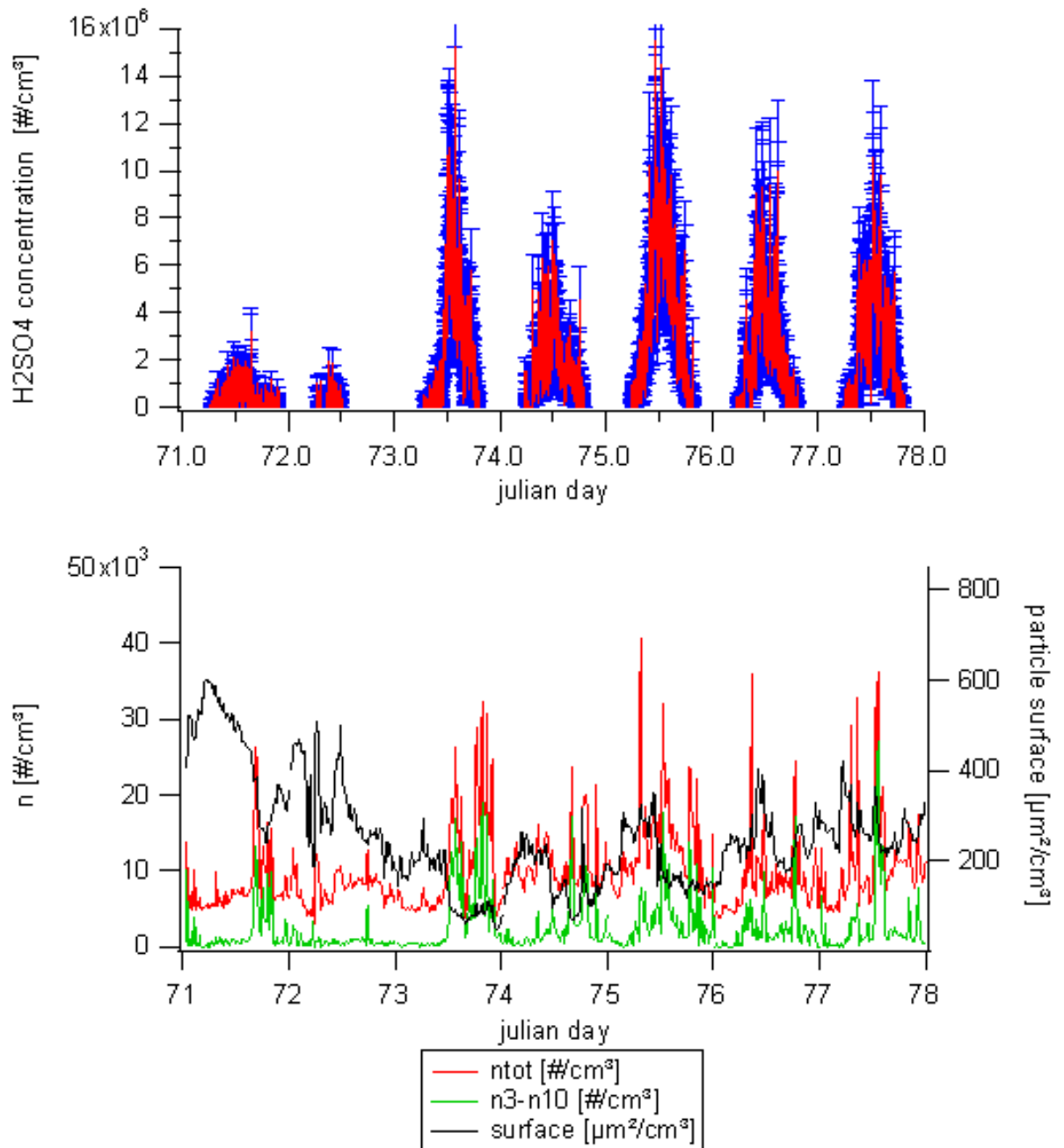


Abbildung 6.6: Schwefelsäure- und DMPS-Daten für den Zeitraum vom 12.03.2004 bis 18.03.2004. Dargestellt ist im oberen Panel die Schwefelsäurekonzentration für diesen Zeitraum; blau: Fehler der Schwefelsäurekonzentration. Im unteren Panel: DMPS-Daten für den gleichen Zeitraum (grün: Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10nm; rot: Die Gesamtanzahl aller Teilchen; schwarz: Die Partikeloberfläche).

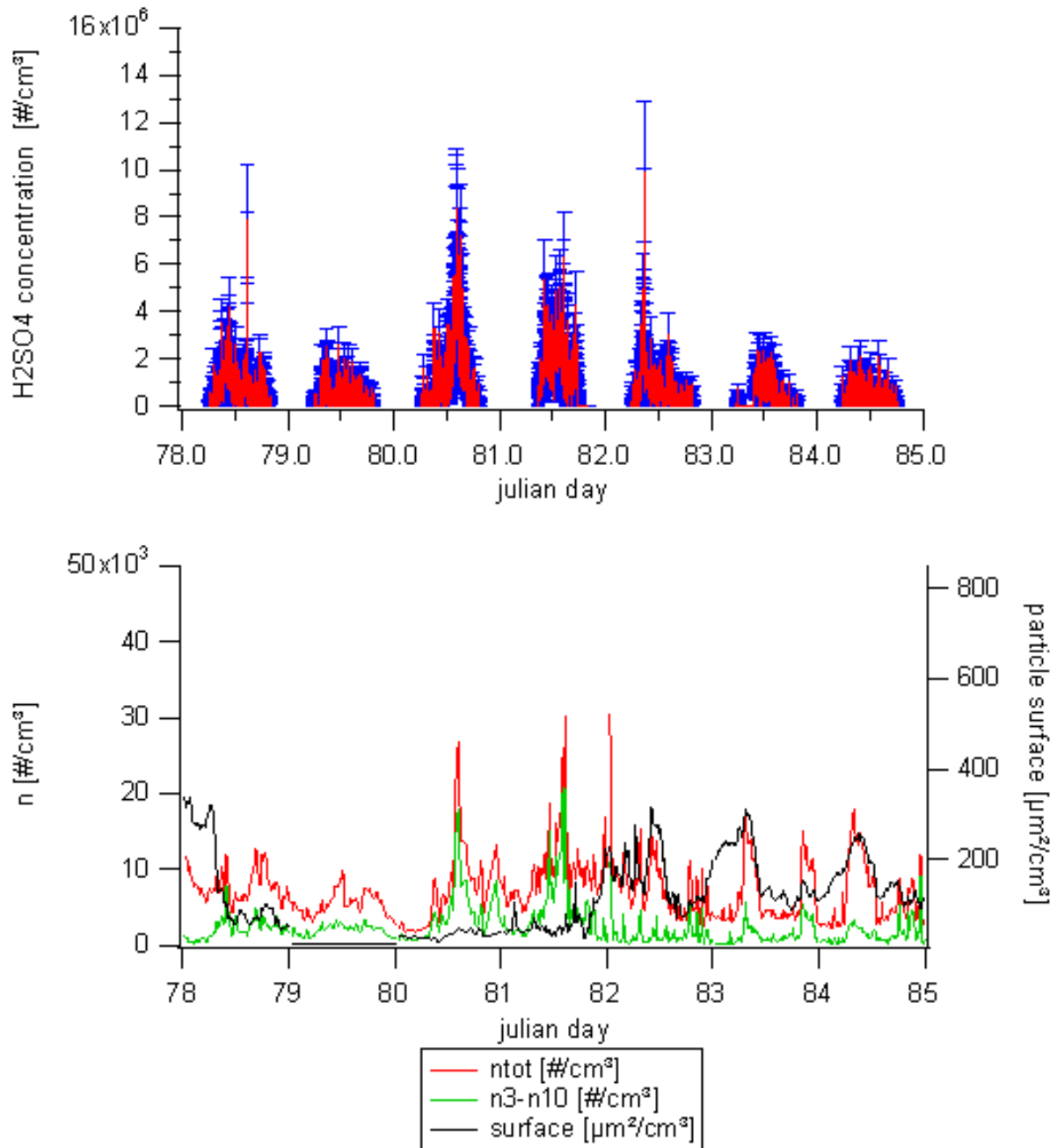


Abbildung 6.7: Schwefelsäure- und DMPS-Daten für den Zeitraum vom 19.03.2004 bis 25.03.2004. Dargestellt ist im oberen Panel die Schwefelsäurekonzentration für diesen Zeitraum; blau: Fehler der Schwefelsäurekonzentration. Im unteren Panel: DMPS-Daten für den gleichen Zeitraum (grün: Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10nm; rot: Die Gesamtanzahl aller Teilchen; schwarz: Die Partikeloberfläche).

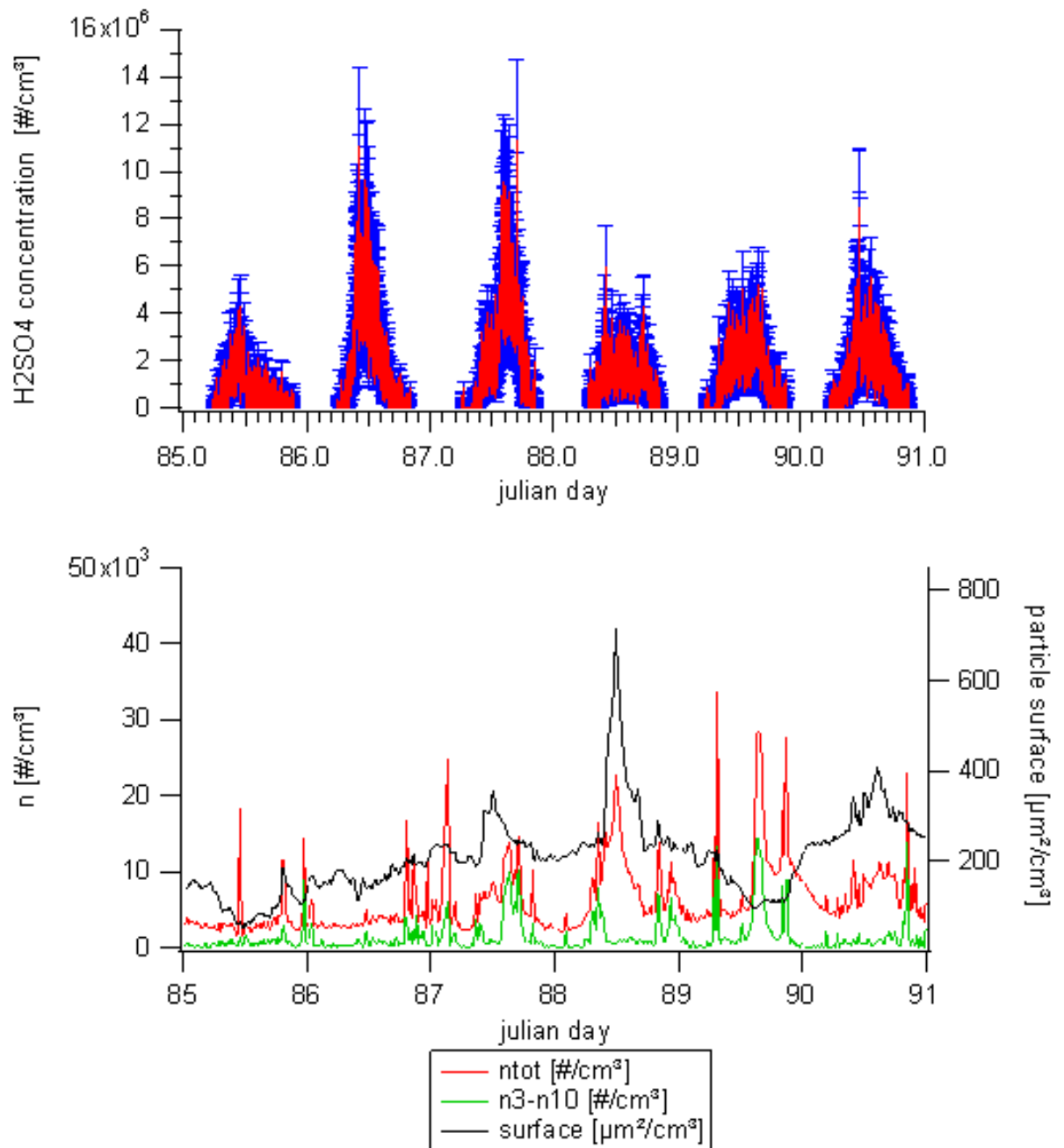


Abbildung 6.8: Schwefelsäure- und DMPS-Daten für den Zeitraum vom 26.03.2004 bis 31.03.2004. Dargestellt ist im oberen Panel die Schwefelsäurekonzentration für diesen Zeitraum; blau: Fehler der Schwefelsäurekonzentration. Im unteren Panel: DMPS-Daten für den gleichen Zeitraum (grün: Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10nm; rot: Die Gesamtanzahl aller Teilchen; schwarz: Die Partikeloberfläche).

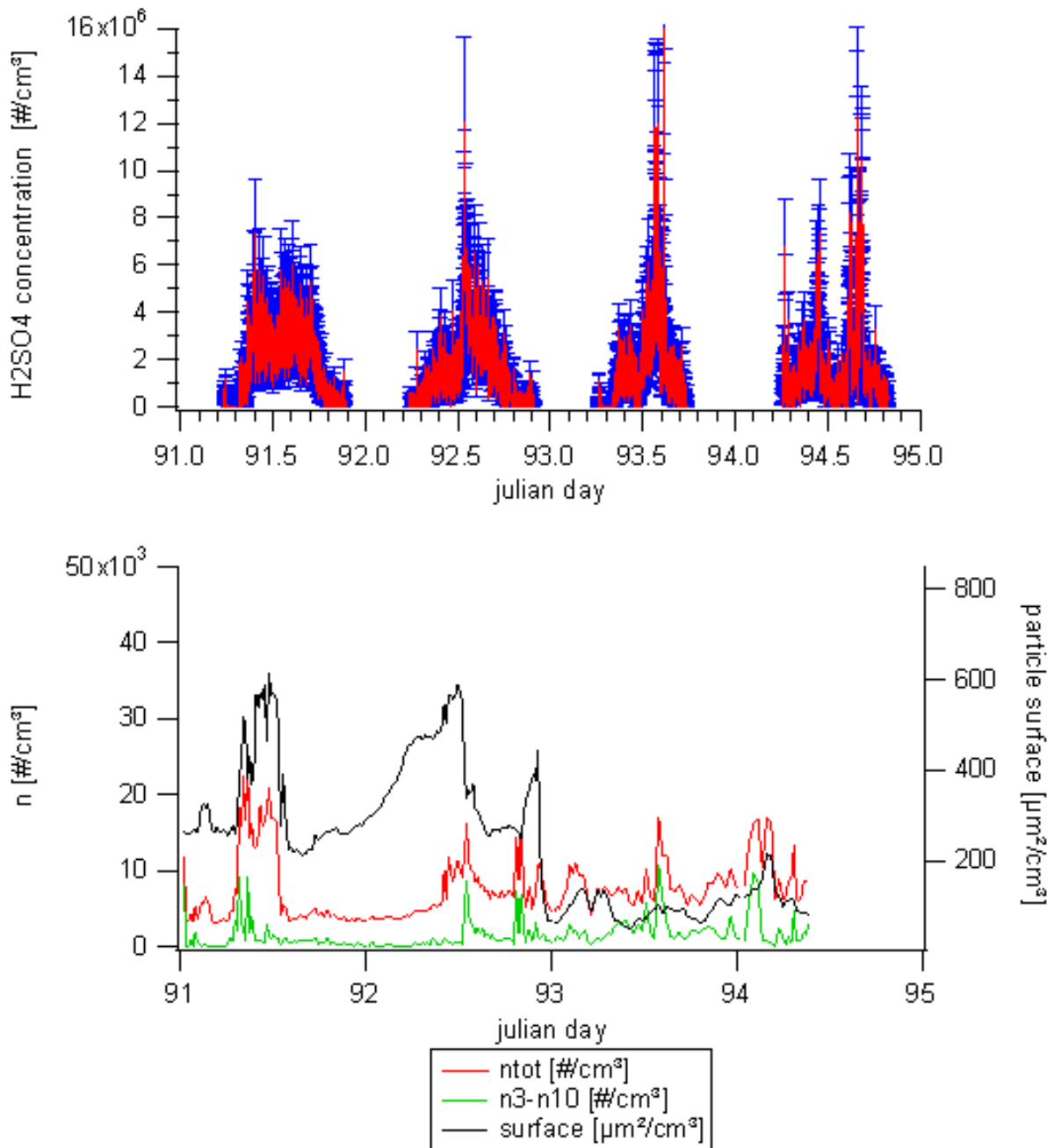


Abbildung 6.9: Schwefelsäure- und DMPS-Daten für den Zeitraum vom 01.04.2004 bis 04.04.2004. Dargestellt ist im oberen Panel die Schwefelsäurekonzentration für diesen Zeitraum; blau: Fehler der Schwefelsäurekonzentration. Im unteren Panel: DMPS-Daten für den gleichen Zeitraum (grün: Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10nm; rot: Die Gesamtanzahl aller Teilchen; schwarz: Die Partikeloberfläche).

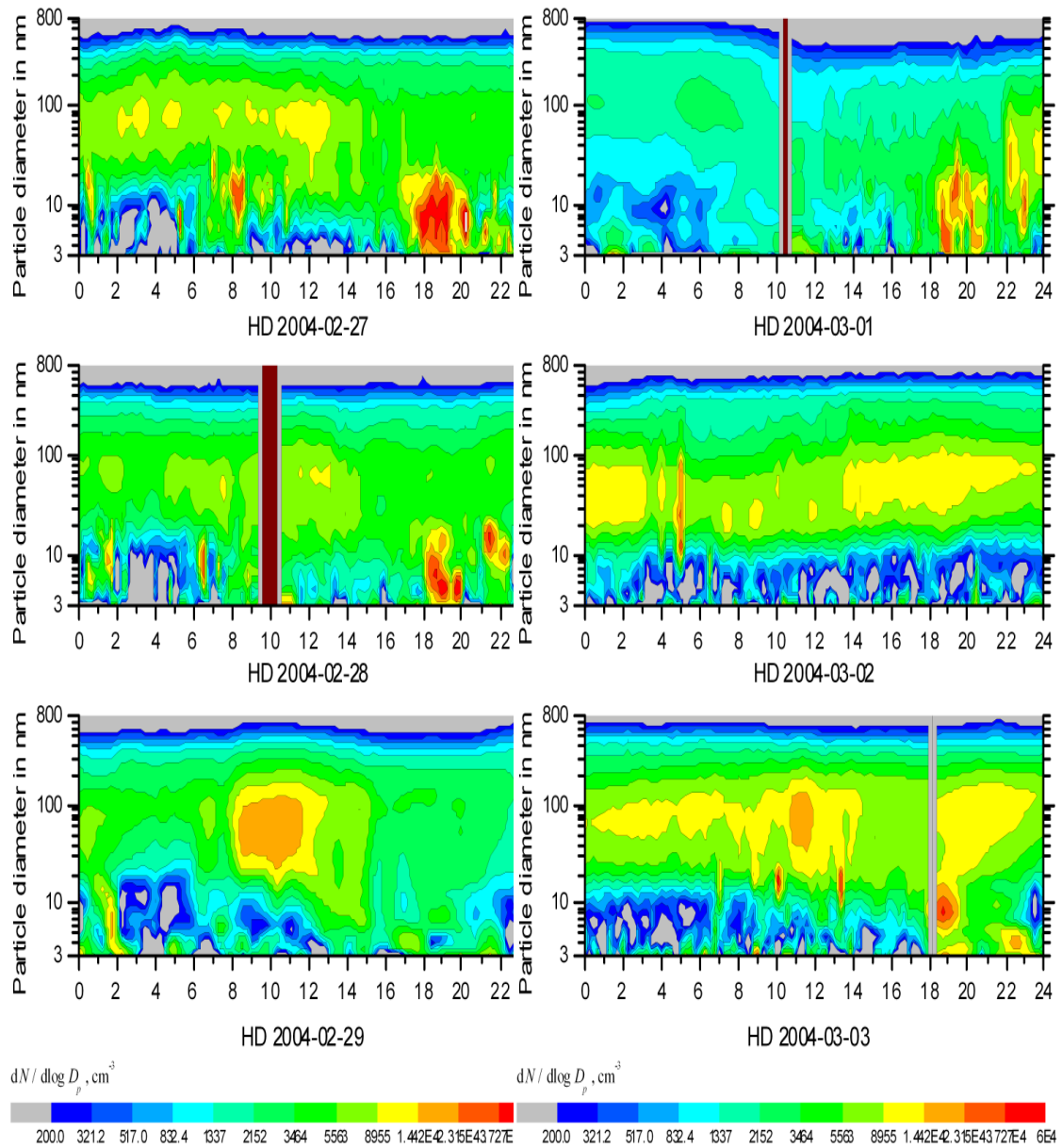


Abbildung 6.10: Links: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 27.02. bis 29.02. . Rechts: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 01.03. bis zum 03.03. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

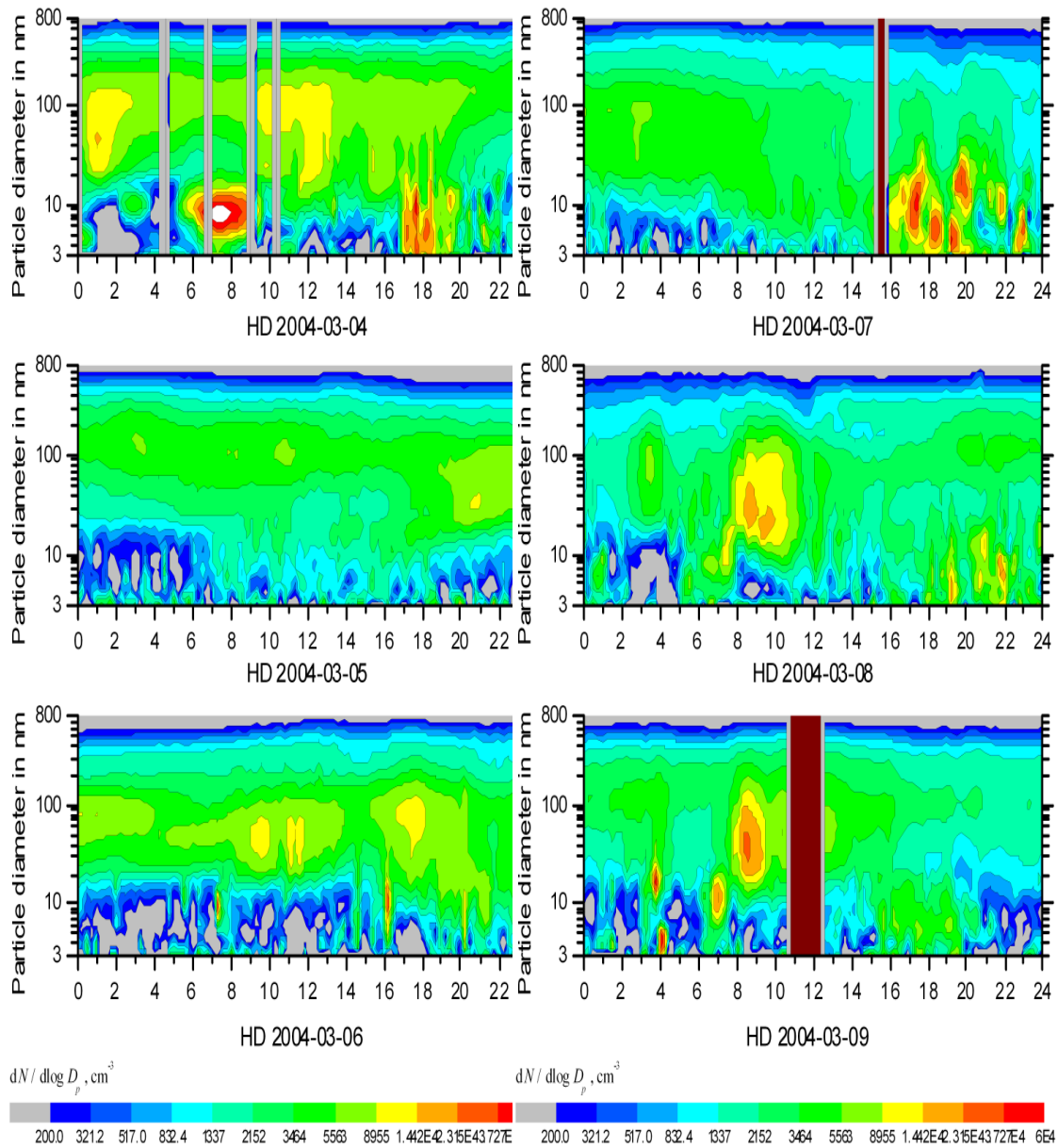


Abbildung 6.11: Links: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 04.03. bis 06.03. . Rechts: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 07.03. bis zum 09.03. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

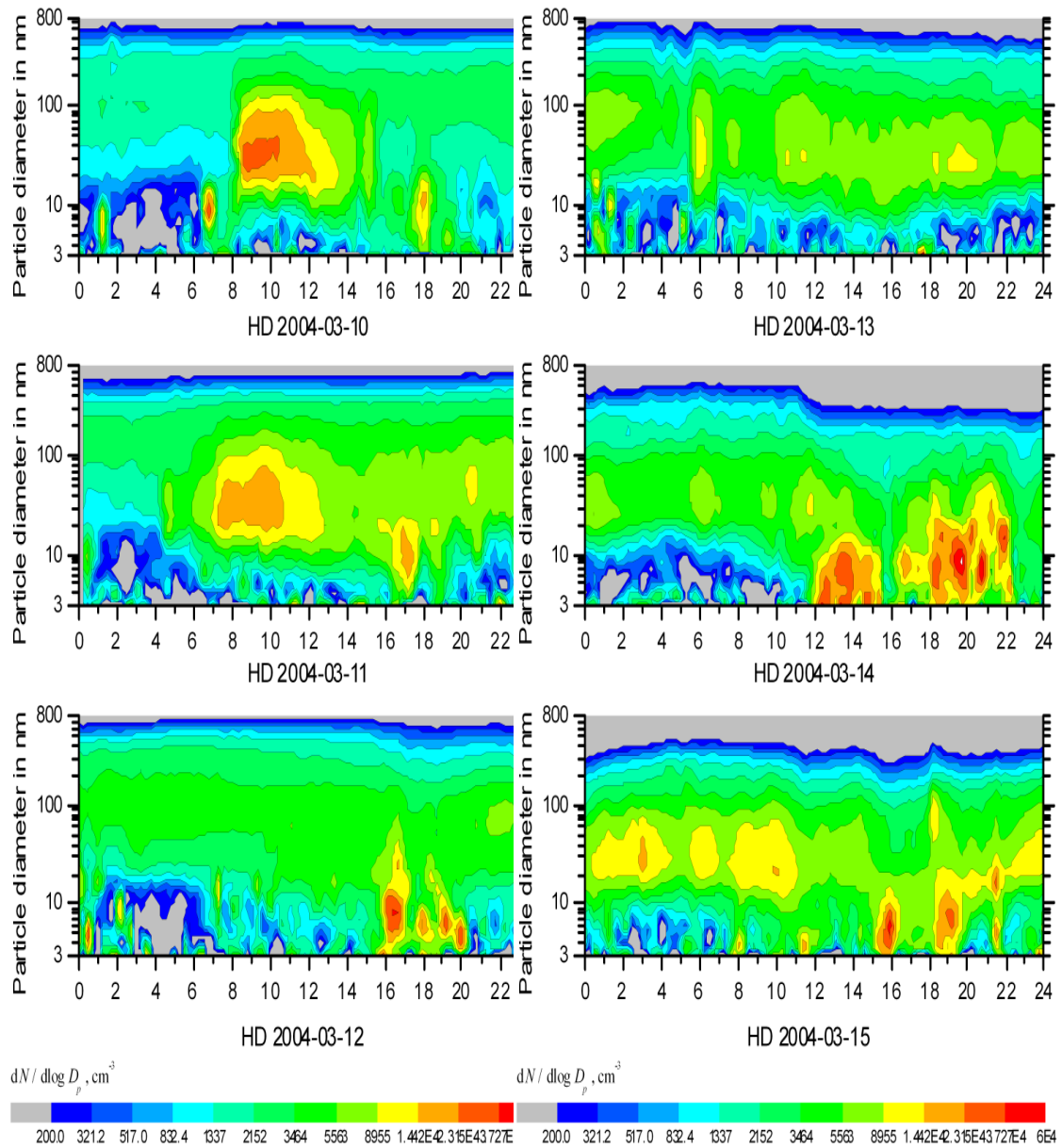


Abbildung 6.12: Links: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 10.03. bis 12.03. . Rechts: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 13.03. bis zum 15.03. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

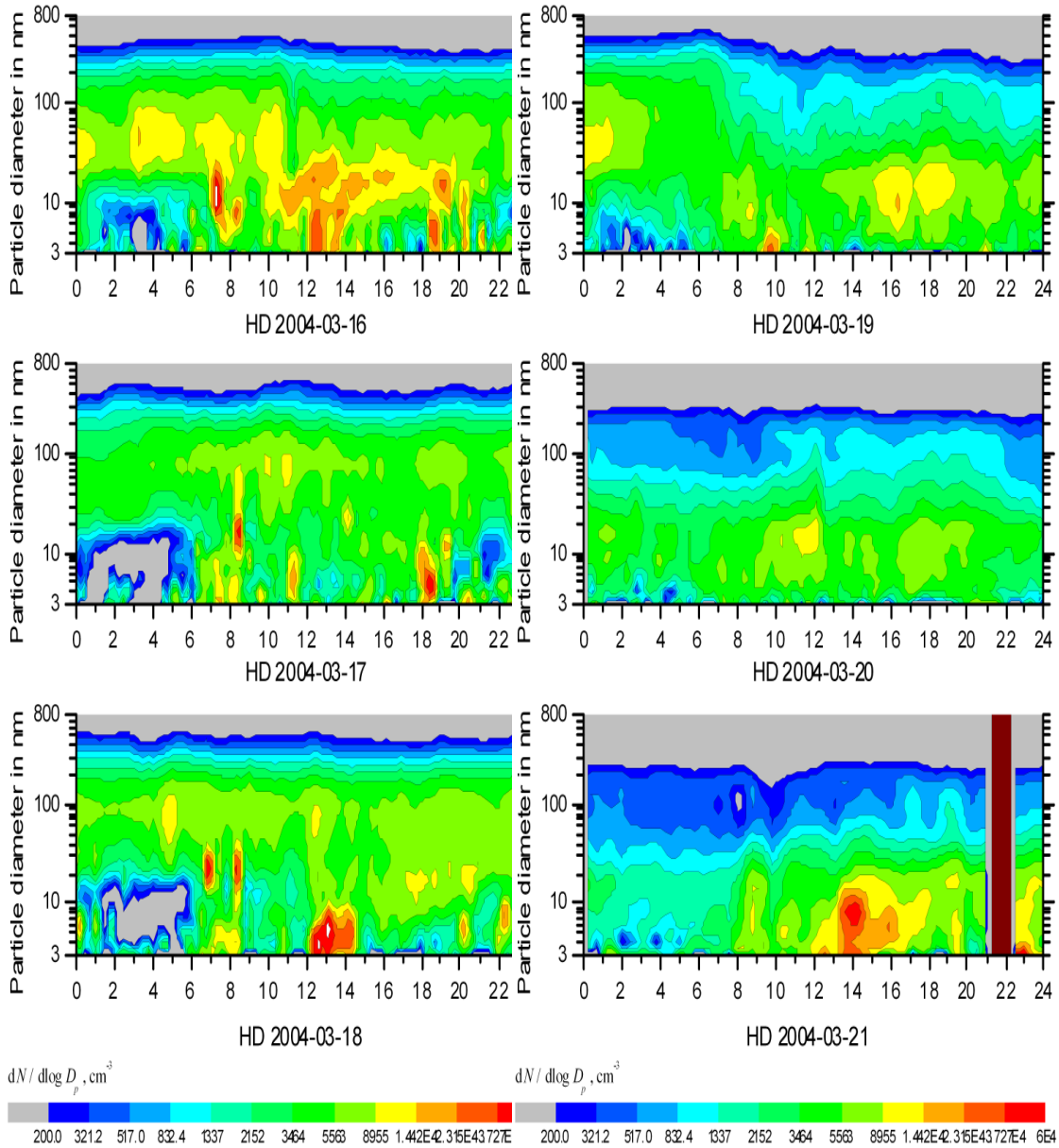


Abbildung 6.13: Links: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 16.03. bis 18.03. . Rechts: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 19.03. bis zum 21.03. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

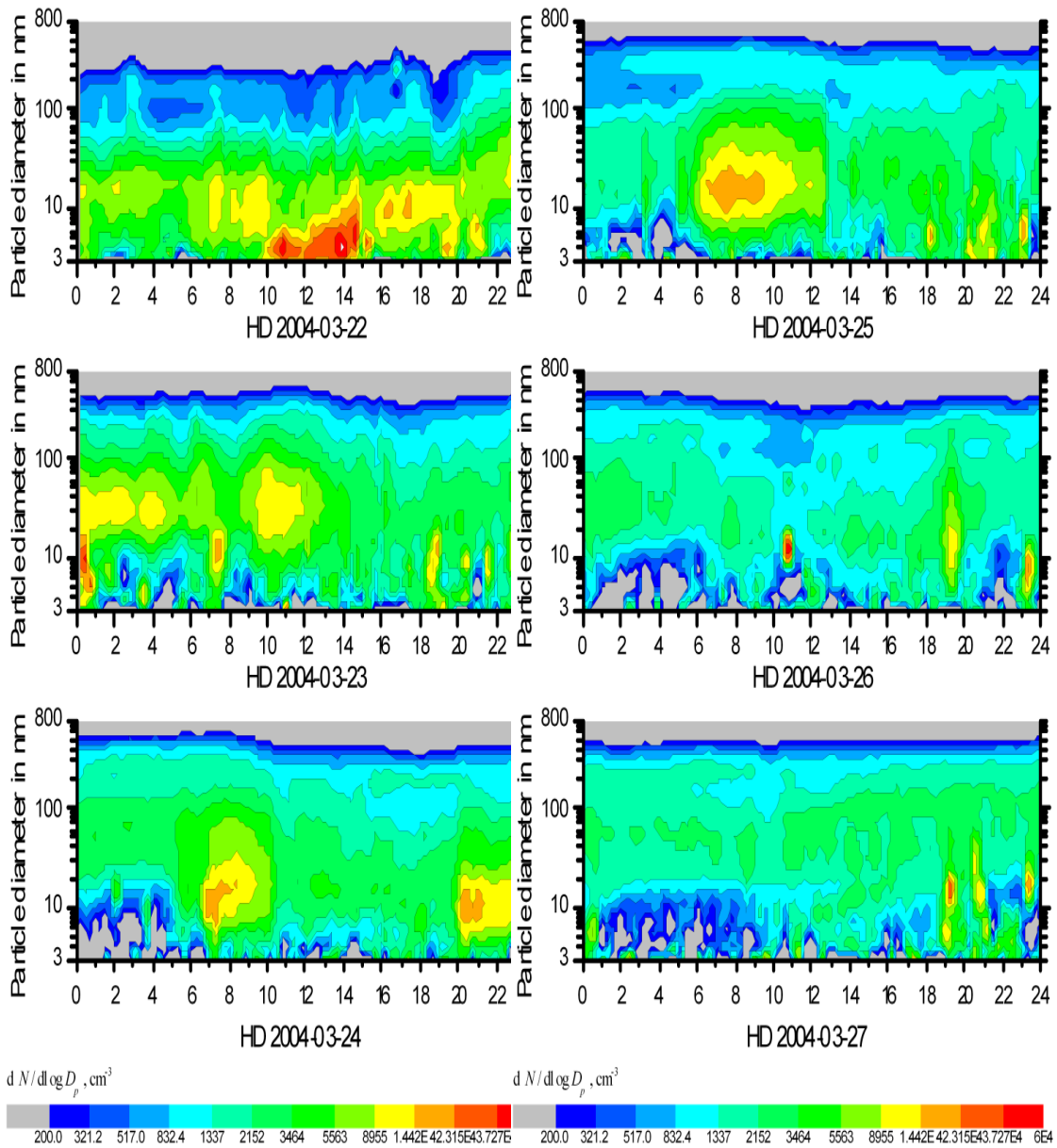


Abbildung 6.14: Links: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 22.03. bis 24.03. . Rechts: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 25.03. bis zum 27.03. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

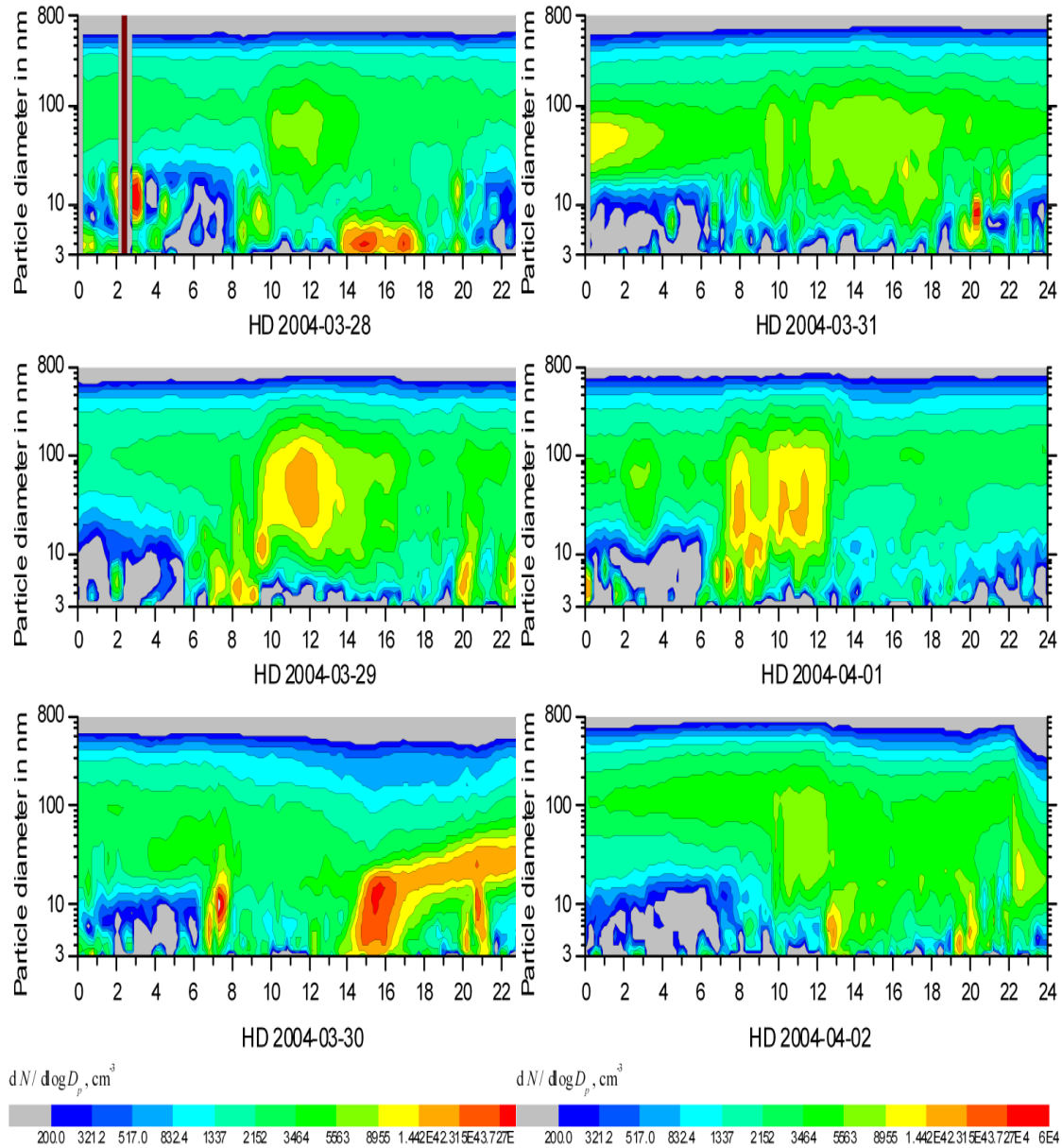


Abbildung 6.15: Links: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 28.03. bis 30.03. . Rechts: DMPS Aerosoldaten für den Zeitraum vom 31.03. bis zum 02.04. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

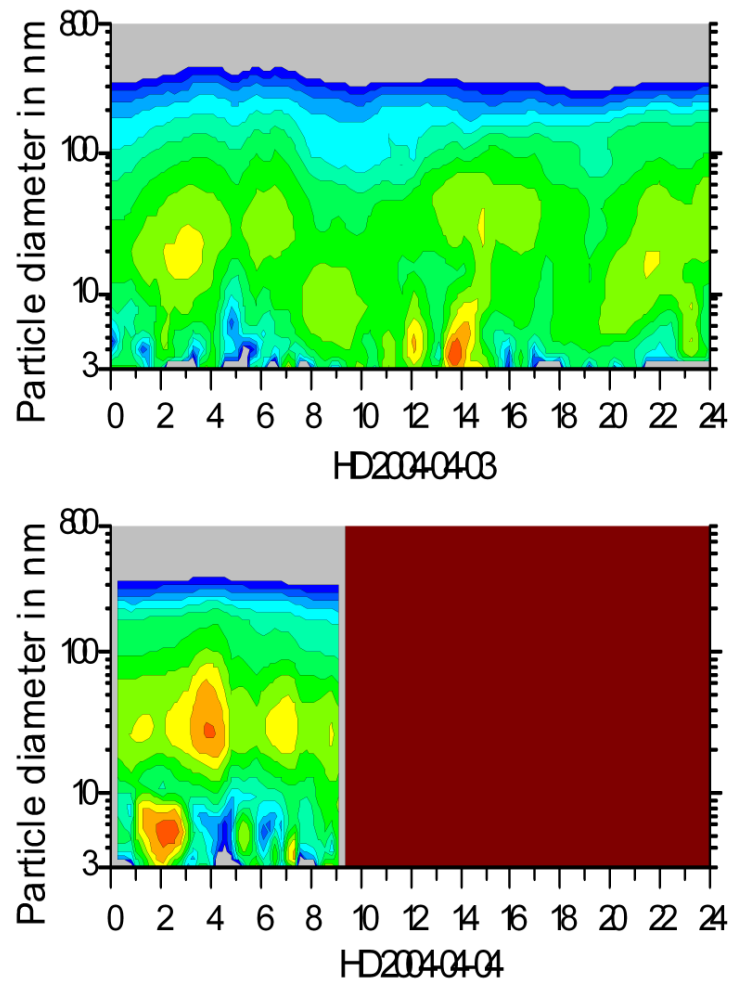


Abbildung 6.16: Aerosoldaten für den Zeitraum vom 03.04. bis zum 04.04. . Dargestellt ist die Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit. Farblich kodiert ist die Partikelkonzentration.

Kapitel 7

Diskussion der Messdaten

7.1 Tageswerte der Schwefelsäure- und Aerosoldaten

Es ist auffallend, dass die Aerosoldaten gut mit den Schwefelsäuredaten korrelieren (s. Abb. 7.3 unteres Panel). Auf diese Beobachtung wird am Ende des Kapitels näher eingegangen, nachdem beide Datensätze zuerst getrennt voneinander betrachtet werden.

Überblickt man die Tageswerte der Schwefelsäure, lässt sich ein Tagesgang erkennen. Dieser ist stark korreliert mit der Sonneneinstrahlung (s. Abbildung 7.1). Man erkennt, dass mit Beginn der Sonneneinstrahlung sofort die Schwefelsäureproduktion beginnt. Dies liegt daran, dass mit dem Anstieg der Photonen gleich die OH-Produktion gestartet wird. Die entstandenen OH-Radikale reagieren sogleich weiter und tragen unter anderem zur Schwefelsäureproduktion bei. Die Reaktion von OH geht relativ schnell von statten, so dass dies sofort einen Anstieg in der Schwefelsäurekonzentration bewirkt, der deutlich der Sonneneinstrahlung folgt. Auch auf kleinere „Einbrüche“ der Sonneneinstrahlung, wie z.B. durch Wolkenbedeckung, reagiert die Schwefelsäure sofort. Diese sehr gute Korrelation ist auch bedingt durch die kurze Lebensdauer der Schwefelsäure die in Heidelberg ca. 100 s betrug. Durch diese ist gewährleistet, dass im Prinzip nur frisch gebildete Schwefelsäure gemessen wird, also diese Korrelation überhaupt erst messbar wird. Der Tagesgang der Konzentrationswerte lässt sich gut erkennen, wenn man alle Konzentrationswerte übereinander plottet (Abbildung 7.2). Dabei wird das Tagesmaximum ungefähr gegen 12.30 LT (während der Messkampagne: Sonnenaufgang gegen 7.00 LT und Sonnenuntergang gegen 18.00 LT) erreicht und beträgt ca. $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Man kann auch beobachten, dass die UV-Absorption früh morgens und spät abends nicht mehr ausreichend stark genug ist um OH bilden zu können, weswegen erst mit Verzögerung nach Sonnenaufgang die Konzentration von H_2SO_4 ansteigt und bevor Sonnenuntergang zum Erliegen kommt.

Es kommt auch vor, dass die Korrelation zwischen Sonneneinstrahlung und Schwefelsäurekonzentration unterbrochen ist. Dies liegt zum Großteil an einer Reihe anderer Faktoren, wie z.B. der Windrichtung und Windgeschwindigkeit (s. Anhang). So kann der Fall eintreten, dass die Schwefeldioxidkonzentration, der Vorläufer von Schwefelsäure plötzlich aufgrund

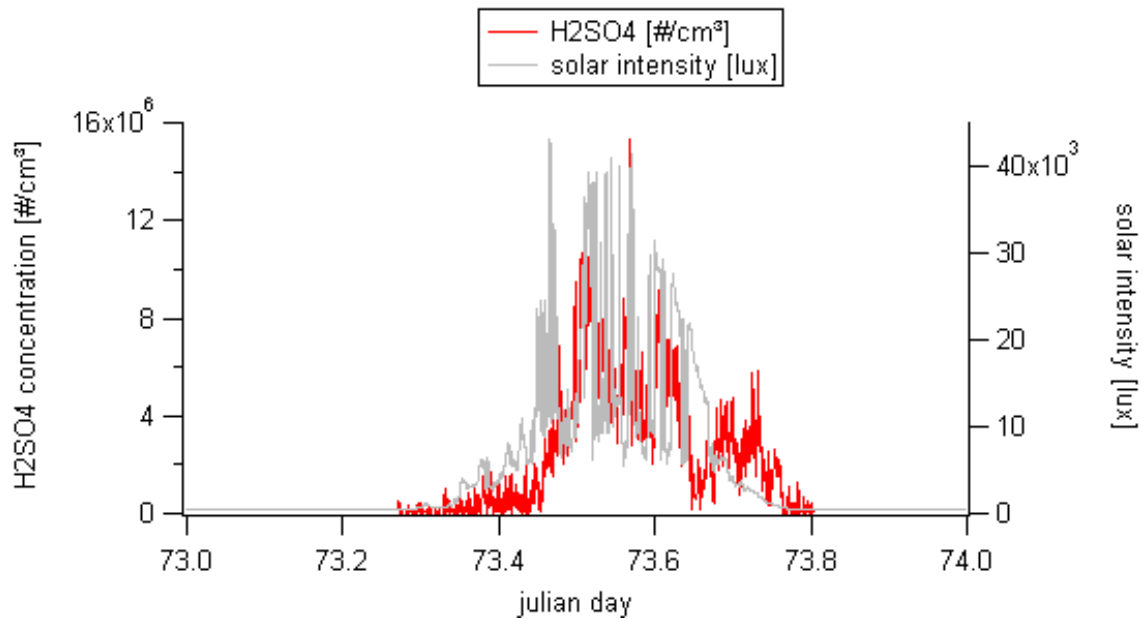


Abbildung 7.1: Zeitreihe der Schwefelsäurekonzentration und Sonneneinstrahlung für den 14. März 2004. Es ist deutlich zu sehen, dass die Schwefelsäurekonzentration dem Tagesgang der Sonneneinstrahlung folgt.

einer Luftmassenänderung bzw. Durchmischung mit sehr sauberer Luft stark zurückgeht. Darauf reagiert dann auch die Schwefelsäure wenn auch meist nicht in dem Ausmaß wie das Schwefeldioxid selbst (s. [Scholz, 2004]). Ein mögliches Beispiel eines solchen Falles zeigt Abb. 7.3. Die Ungewissheit kommt dadurch zustande, da für diesen Messzeitraum keine SO_2 -Daten vorliegen, so dass nicht weiter nachzuvollziehen war. In Abbildung 7.3 ist im unteren Panel auch der „condensational sink“-Wert zu erkennen, der aus der Aerosolgrößenverteilung berechnet wird; dieser gilt als ein Maß für die Lebensdauer der Schwefelsäure und es folgt, dass die Schwefelsäurekonzentration proportional zum Kehrwert des cs-Wertes sein müsste, was auch weitestgehend der Fall ist. Dabei muss beachtet werden, dass auch die Abweichungen dieser Beobachtung nicht ganz unerwartet sind, da wie oben schon erwähnt, der SO_2 -Gehalt bzw. der OH-Gehalt der Luft, damit auch die Sonneneinstrahlung, wichtig ist, die wiederum aber nicht abhängig von dem cs-Wert sind. Es sollte sich annähernd folgende Abhängigkeit ergeben (s. [Scholz, 2004]):

$$[H_2SO_4] \sim \frac{SO_2 \cdot SolarIntensity}{cs} \quad (7.1)$$

Aufgrund der fehlenden Schwefeldioxid -Daten konnte ich diese Abhängigkeit im Rahmen der vorliegenden Versuchsreihe leider nicht überprüfen.

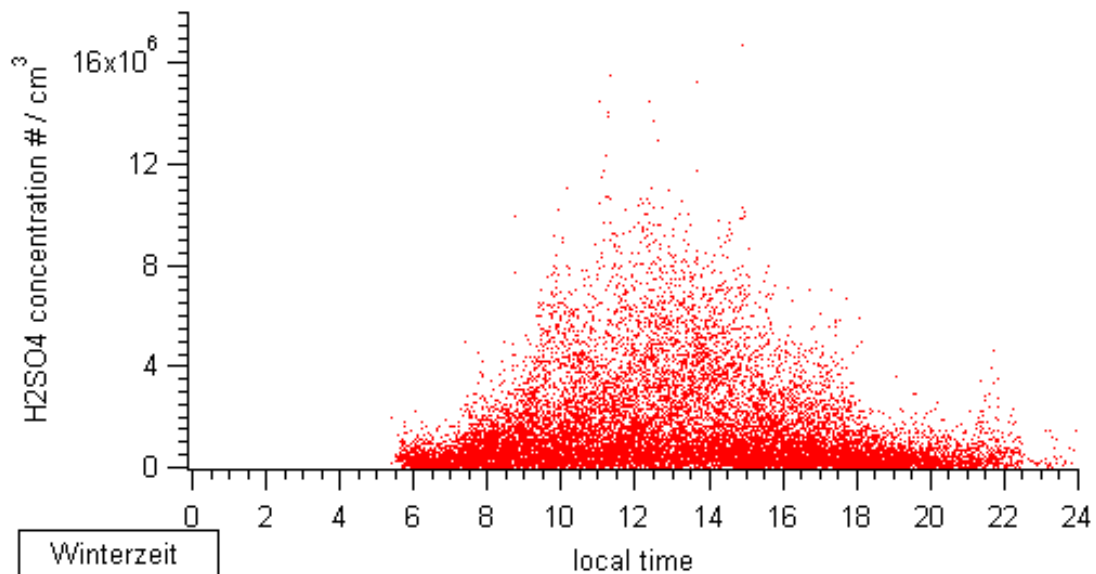


Abbildung 7.2: Tagesgang der Schwefelsäurekonzentration (Alle Tage).

Bei der Beschreibung der Aerosoldaten hingegen lässt sich kein Tagesgang feststellen, was aber nicht verwunderlich ist, da die Bildung und das Wachstum der Aerosole unabhängig von der Sonneneinstrahlung ist. Gerade die großen Aerosolteilchen werden oft durch Kraftfahrzeuge (Russ) und ähnlichem erzeugt.

Aus der gemessenen Größenverteilung wird die Oberfläche der Teilchen, der „condensation sink“-Wert, sowie andere Werte, wie z.B. der Growth-Faktor der Aerosole berechnet (s. [Fiedler et al., 2004]). Man kann deutlich erkennen, dass sich bei Nukleationsevents kleine Oberflächen und kleine cs-Werte ergeben. Das ist insofern nachvollziehbar, da kleine Oberflächen dafür sprechen, dass wenig große Teilchen vorhanden sind und damit eine wichtige Senke für die kleinen Partikel fehlt. Ähnlich wie mit der Oberfläche verhält es sich auch bei den cs-Werten, denn wenn diese klein sind, spricht das für eine größere Lebensdauer gegenüber Kondensation auf schon vorhandene Teilchen; so steigt die Chance, dass sich neue Teilchen bilden und diese dementsprechend auch wachsen können.

Im Folgenden werden nur einige ausgewählte Datensätze betrachtet, da eine komplette Bearbeitung der Daten den Umfang dieser Arbeit überschreiten würde. Abbildung 7.4 zeigt die Daten des 28. Februar 2004. Wie man auf dem Farbdigramm im 1. Panel erkennen kann, gab es an diesem Tag vorwiegend größere Partikel (auf die zwei Ereignisse am Morgen bzw. Abend gehe ich in Kapitel 7.2 ein), weshalb sich eine große Oberfläche (Panel 2) und ein relativ großer cs-Wert (Panel 3) ergab. Dies erklärt auch, dass es trotz recht hoher Schwefelsäurekonzentrationen keine Neubildungsereignisse zu beobachten gab, da diese ebenso wie andere wichtige Stoffe direkt von den großen Teilchen abgefangen wurden und so den kleine-

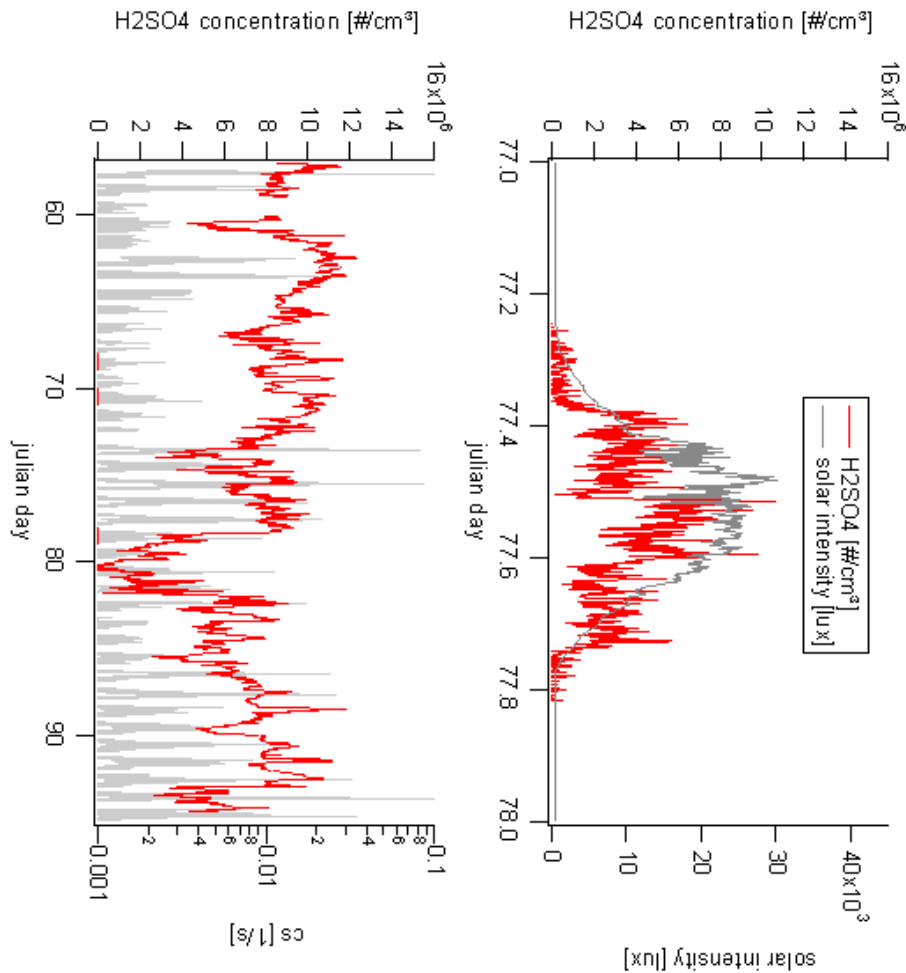


Abbildung 7.3: oberes Panel: Schwefelsäurekonzentration mit Sonneneinstrahlung (Zeitraum: 18. März 2004). unteres Panel: cs-Werte und Schwefelsäurekonzentration für alle Messtage (Zeitraum: 27. Februar bis 04. April 2004).

ren Partikeln bzw. für die Bildung dieser, nicht mehr zur Verfügung standen. Auffällig ist dies um die Mittagszeit, als der CS-Wert sein Maximum erreicht und gleichzeitig die Schwefelsäure abnimmt, also wahrscheinlich direkt abgefangen wurde. Mit Abnahme der Oberfläche nimmt dann die Konzentration der Schwefelsäure wieder zu. Ein ähnliches Bild zeigt Abbildung 7.5. Die hier dargestellten Daten vom 03. März 2004 zeigen das gleiche Muster, da auch hier trotz der hohen Konzentration der Schwefelsäure keine Neubildungsereignisse, aufgrund der großen Teilchen und damit großen Oberflächen, zu beobachten sind. (wie bei den Daten vom 28. Februar werde ich auf die Ereignisse am morgen und abend in Kapitel 7.2 eingehen) Im Gegensatz zu den schon genannten beiden Tagen steht der 30. März 2004. Hier gibt es gegen Nachmittag ein sehr gut zu erkennendes Ereignis, bei dem auch das weitergehende

Partikelwachstum zu erkennen ist. Dieses Wachstum, welches sich in Form einer „Banane“ vollzog, konnte bis zum 31. März beobachtet werden (s. Abb. 7.6 & 7.7). Am 30. März war die Oberfläche und damit auch der cs -Wert klein und erreichten ihr Minimum als das Ereignis begann. Man erkennt aber vorher schon eine stetige Abnahme der beiden Werte; dies könnte evtl. auch mit einem vertikalen Eintrag sauberer Luft zu tun haben. Aufgrund der starken Sonneneinstrahlung steigt die Grenzschicht solange an, bis sie auf obere saubere Luftmassen stößt und sich dann mit dieser vermischt. Sehr gut ist dies auch am 14. März 2004 durch die starke Abnahme der Partikeloberfläche zu erkennen (Abbildung 7.8). Auch hier könnte eine solche Durchmischung ein Neubildungsereignis begünstigen, das durch die hohe Konzentration der Schwefelsäure zusätzlich weiter forciert wird.

Ein anderes Beispiel für eine Luftdurchmischung zeigt sich am 10. März 2004. Hier scheint verschmutzte Luft mit dem Ansteigen der Grenzschicht den Königstuhl hinauftransportiert zu werden, um dann am Messort für einen dramatischen Luftmassenwechsel mit einem plötzlichen und starken Anstieg großer Partikel (s. Abbildung 7.9) zu sorgen. Die Folge sind dann große Oberflächen- und cs -Werte, welche wiederum der Neubildung kleinster Partikel keine Möglichkeit bieten. Deutlich wird dieses, wenn man sich die Zusatzdaten der Wetterstation (s. Anhang) und Daten, die wir vom Umweltamt Heidelberg erhielten (s. Anhang), anschaut: Man kann erkennen, dass morgens verschmutzte Luft aus dem Neuenheimer Feld Richtung Königstuhl transportiert wird (Windrichtung aus NW, 300°) und über den Richtung unseres Instituts (Windrichtung aus NO, 70°) treibt und folglich bei den Messungen registriert wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei den hier betrachteten Datensätzen sich die bisher bekannten Erkenntnisse bestätigten.

7.2 Nachtwerte der Aerosoldaten

Es gab einige Auffälligkeiten in den Nachtwerten der Aerosolgrößenverteilung: Es wurde am 27. und 28. Februar, am 01., 03., 04., 07., 14., 15. und 16. März abends und an fast allen diesen Tagen auch morgens Neubildungsereignisse beobachtet, die große Rätsel aufgeben. (s. Abbildungen 6.10 bis 6.13) Auffallend ist, dass an allen diesen Tagen bei den Ereignissen die selbe Windrichtung vorlag (70° NO) kam und ungefähr die gleiche Windgeschwindigkeit hatte [Fiedler, 2004]. Wenn man sich die Karte (s. Abb. 3.1) näher ansieht, stellt man fest, dass die Luftmassen aus der Waldregion am Königstuhl zu unserem Messort transportiert wurden. Da leider keine Zusatzdaten, wie Schwefeldioxid-, Kohlenmonoxid- oder Stickoxidkonzentration, gemessen wurden, sind weitere Aussagen bezüglich dieser Ereignisse Spekulation. Es könnte z.B. sein, dass, verschmutzte Luft aus dem Neuenheimer Feld (Windrichtung dort: 270° bis 300° ; W- bis NW-Wind) den Berg zu uns hinauf transportiert wurde und hier dann in Kombination mit kondensierbaren Stoffen, wie VOCs, zu diesen Ereignissen beigetragen haben. Dies sollte in Zukunft weiter überprüft werden.

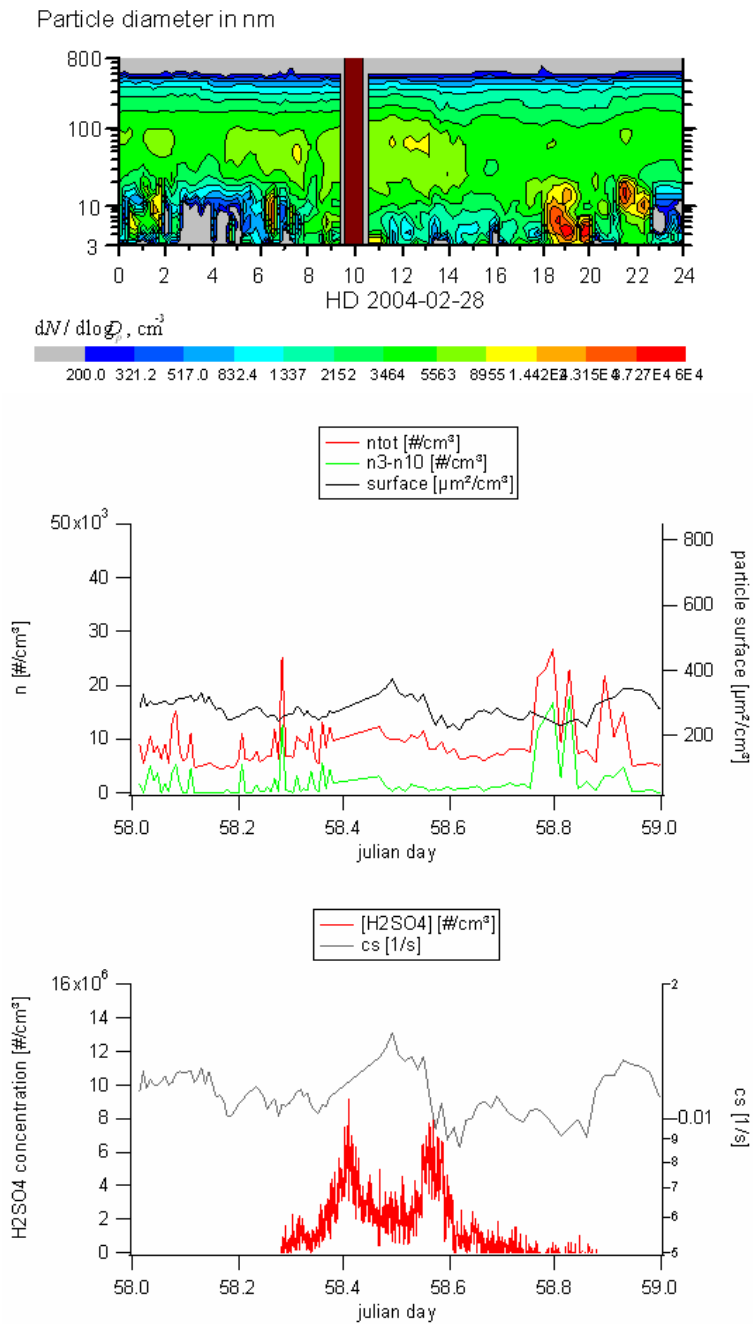


Abbildung 7.4: oberes Panel: Aersolteilchenkonzentrationen. mittleres Panel: Aerosoldaten (rot: die Gesamteilchenzahl; grün: die Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10 nm; schwarz: die Partikeloberfläche). unteres Panel: Schwefelsäurekonzentration (rot) und cs-Wert (grau). Alle drei Panels für den Zeitraum 28. Februar 2004.

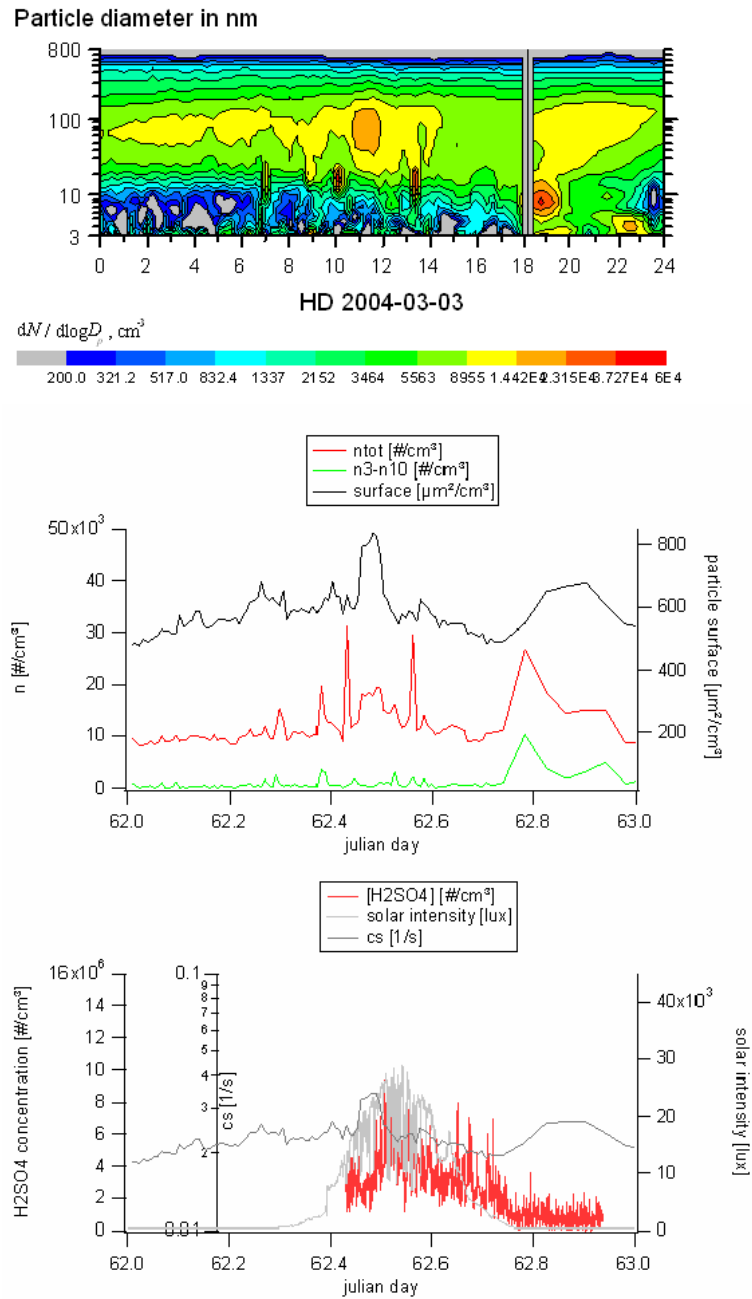


Abbildung 7.5: oberes Panel: Aersolteilchenkonzentrationen. mittleres Panel: Aerosoldaten (rot: die Gesamteilchenzahl; grün: die Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10 nm; schwarz: die Partikeloberfläche). unteres Panel: Schwefelsäurekonzentration (rot), cs-Wert (dunkelgrau) und Sonneneinstrahlung (hellgrau). Alle drei Panele für den Zeitraum 03.März 2004.

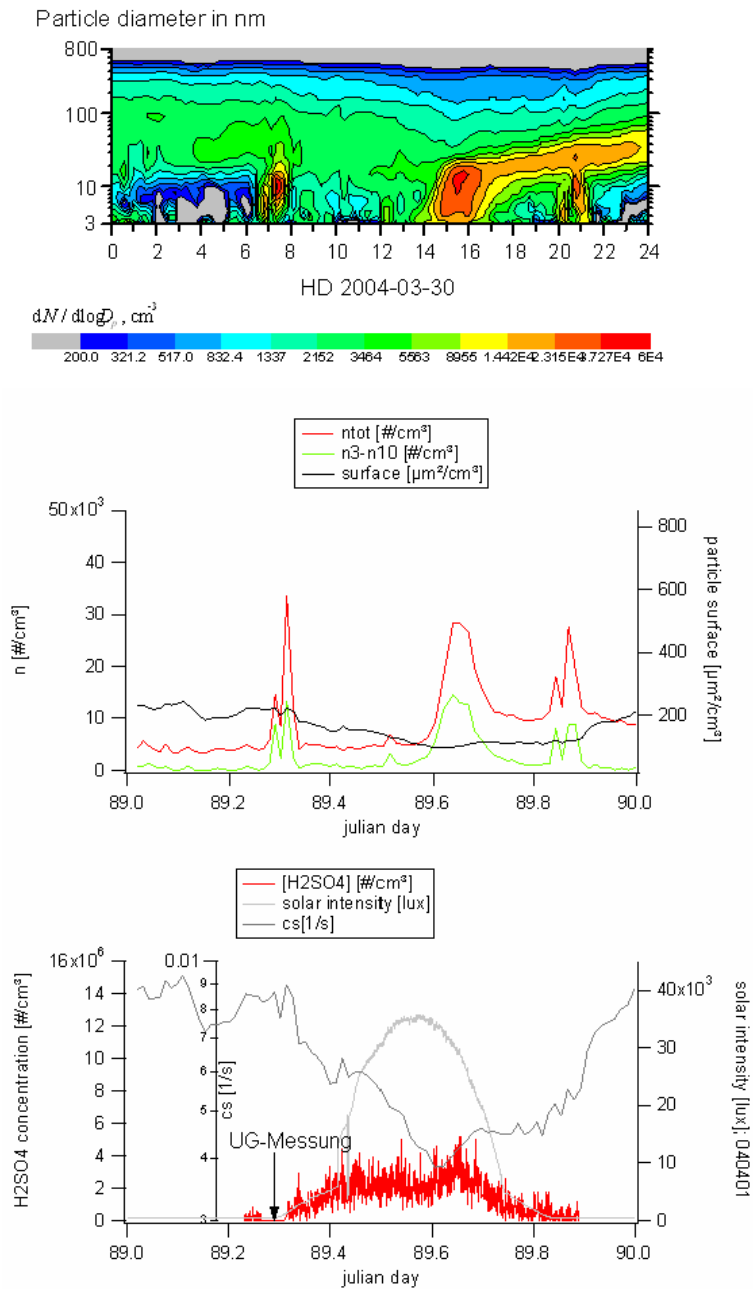


Abbildung 7.6: oberes Panel: Aerosolteilchenkonzentrationen. mittleres Panel: Aerosoldaten (rot: die Gesamteilchenzahl; grün: die Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10 nm; schwarz: die Partikeloberfläche). unteres Panel: Schwefelsäurekonzentration (rot), cs-Wert (dunkelgrau) und Sonneneinstrahlung (hellgrau). Alle drei Paneele für den Zeitraum 30. März 2004.

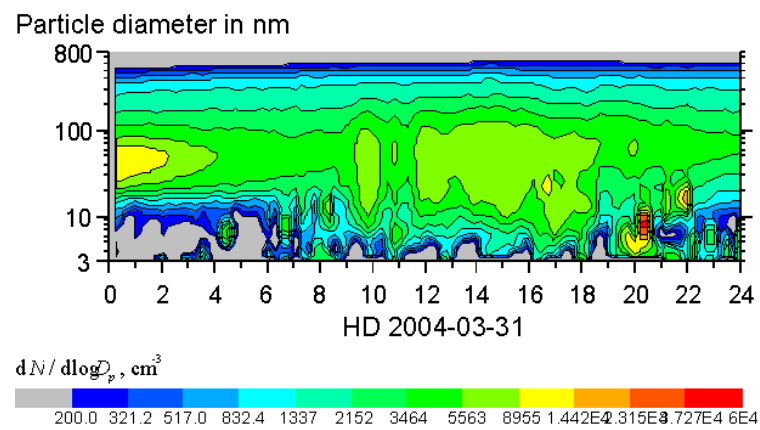


Abbildung 7.7: Aerosolteilchenkonzentration für den 31.03.2004. . Deutlich zu erkennen ist die Fortsetzung des Partikelwachstums vom 30.März (von 0.00 Uhr bis ca. 4.00 Uhr).

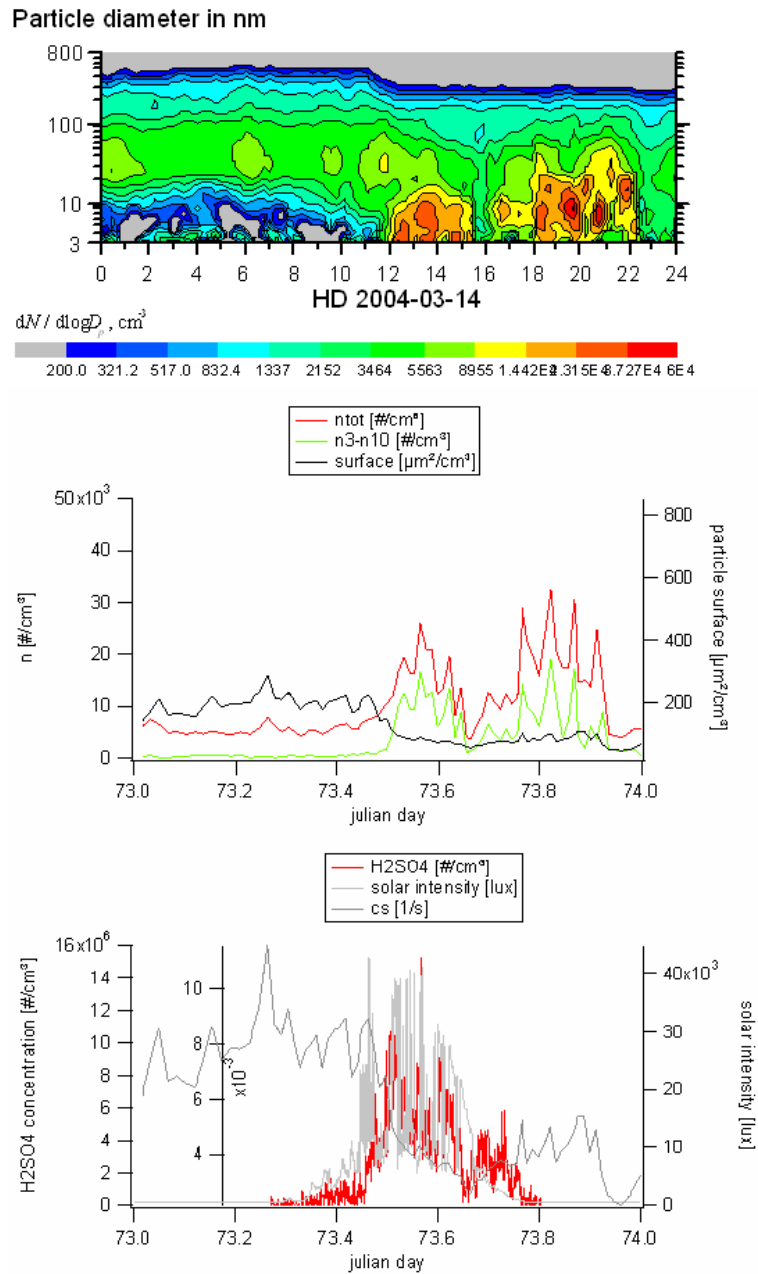


Abbildung 7.8: oberes Panel: Aersolteilchenkonzentrationen. mittleres Panel: Aerosoldaten (rot: die Gesamteilchenzahl; grün: die Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10 nm; schwarz: die Partikeloberfläche). unteres Panel: Schwefelsäurekonzentration (rot), cs-Wert (dunkelgrau) und Sonneneinstrahlung (hellgrau). Alle drei Panele für den Zeitraum 14. März 2004.

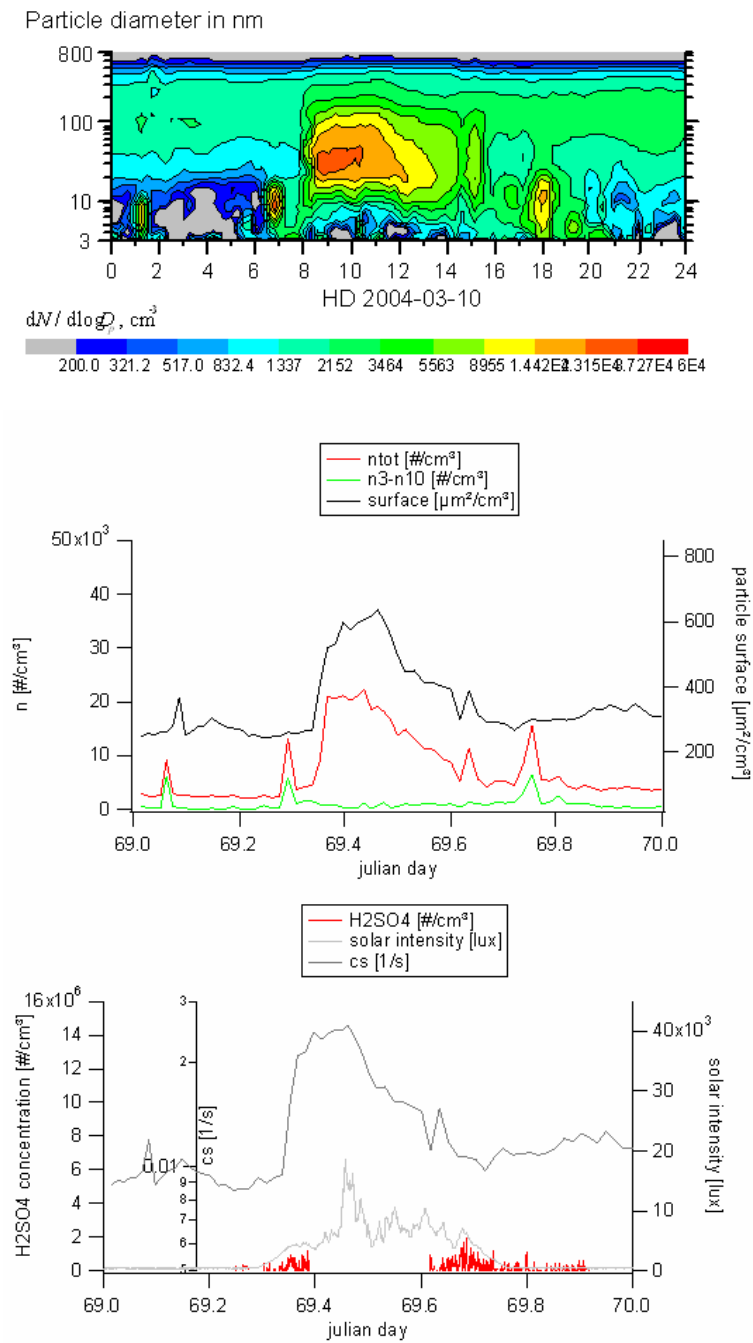


Abbildung 7.9: oberes Panel: Darstellung der Aersolteilchenkonzentrationen. mittleres Panel: Aerosoldaten (rot: die Gesamteilchenzahl; grün: die Teilchen mit Durchmesser zwischen 3 und 10 nm; schwarz: die Partikeloberfläche). unteres Panel: Schwefelsäurekonzentration (rot), cs -Wert (dunkelgrau) und Sonneneinstrahlung (hellgrau). Alle drei Panele für den Zeitraum 10. März 2004.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich im Wesentlichen auf den Aufbau und die Durchführung der Messung atmosphärischer Aerosole und von gasförmiger Schwefelsäure. Diese Messungen fanden im Rahmen des Projektes Quest (Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer) statt, ein Projekt des fünften EU-Rahmenprogramms „im Bereich der Forschung, technologischer Entwicklung und Demonstration“. Hauptziel der Arbeit ist es, Aerosolneubildung qualitativ und quantitativ beschreiben zu können. Aus diesem Grund wurden Messungen in drei verschiedenen Regionen durchgeführt: Erstens in einer Küstenregion (Mace Head Irland s. [van Ekeren, 2002]), zweitens in Gebieten mit borealem Wald (Hyytiälä / Finnland s. [Scholz, 2004]) und drittens im März dieses Jahres, aufgeteilt in 2 Teile, in Gegenden verschmutzter Luftmassen. Der eine Teil fand hier am Max Planck Institut für Kernphysik (MPI-K) statt.

Am MPI-K betrieben wir unser selbst entwickeltes ACIMS-Instrument, bestehend aus Strömungsreaktor und Massenspektrometer, sowie ein DMPS (Differential Mobility Particle Sizer)-System, welches uns vom IfT in Leipzig zur Verfügung gestellt wurde. Beide Instrumente konnten während der gesamten Messkampagne nahezu ohne Ausfall betrieben werden, so dass wir ein fast vollständiger Datensatz (37 Tage) von Schwefelsäurekonzentrationen und Aerosolgrößenverteilung gewonnen werden konnte. Es ergab sich dabei eine untere Nachweisgrenze für Schwefelsäure von 2 bis $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, während die untere Nachweisgrenze des DMPS bei einem Partikeldurchmesser von 3 nm lag. Es stellte sich ebenfalls heraus, dass sich die Messergebnisse beider Instrumente gut miteinander korrespondierten. So zeigte sich u.a., dass bei einer hohen Konzentration von großen Partikel, trotz hoher Schwefelsäurewerte, keine Neubildungsereignisse einstellten. Dieses Ergebniss war auch aufgrund der großen Oberflächen und der damit großen Senke für Schwefelsäure und kleinster Partikel (Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 3 nm) zu erwarten. Es ist auch zu erkennen, dass bei einem Nukleationsereignis die Schwefelsäurekonzentration abnimmt. Bisher jedoch unerklärbar sind die Ereignisse spät abends und früh morgens: Es lässt sich hier nur feststellen, dass der Wind zu diesen Zeitpunkten immer aus derselben Richtung kam (NO) und annähernd gleich schnell war. Ich vermute, dass diese Ereignisse demzufolge mit organischen Stoffen zusammenhängen

könnte, die wiederum zusammen mit verschmutzter Luft aus dem Neuenheimerfeld Feld für das Partikelwachstum gesorgt haben könnte. Diese bedarf aber einer näheren Untersuchung.

In Zukunft wäre es wünschenswert, wie auch bei unseren Quest-Messungen in Finnland, zusätzlich zu den Schwefelsäure- und Aerosolmessungen, noch andere Spurengase wie z.B. Schwefeldioxid, Hydroxylradikale zu messen, um so eine bessere Aussagekraft der Daten zu erhalten. Leider war dies in Heidelberg während der Messkampagne nicht möglich. Ebenfalls wünschenswert wären Messungen von volatilen organischen Stoffen, spielen diese doch nach neuesten Erkenntnissen und den im Rahmen der Arbeit gemachten Beobachtung bezüglich der Extremwerte morgens und abends eine sehr wichtige Rolle im Aerosolwachstum. Nichtsdestotrotz haben wir hier einen guten Datensatz erhalten, der die bisher bekannten Zusammenhänge zwischen Schwefelsäure und den Aerosolmessungen bestätigte.

Anhang A

TABLE 2.3 Observed Mixing Ratios of Atmospheric Sulfur Gases

Compound and Location	Average Mixing Ratio (ppt)
H₂S	
Marine surface layer	3.6–7.5
Coastal regions	65
Forests	35–60
Wetlands	450–840
Urban areas	365
Free troposphere (2–5 km)	6–8.5
CH₃SCH₃	
Marine surface layer	80–110
Continental surface layer	8–60
Free troposphere (2–5 km)	1.5–15
CS₂	
Marine surface layer	2–18
Continental surface layer	35–120
Free troposphere (2–5 km)	5–7
OCS	
Total troposphere	500
Marine surface layer	500
Continental surface layer	545
SO₂	
Marine surface layer	20
Free troposphere (>5 km)— Europe/North Sea/Arctic	50
North America clean continental	160
Coastal Europe	260
Polluted continental air	1500

Source: Berresheim et al. (1995) (detailed references given by the authors).

Abbildung A.1: Molfraktionen einiger atmosphärischer Schwefelverbindungen, aus [Seinfeld and Pandis, 1998] gemäß Berresheim 1995

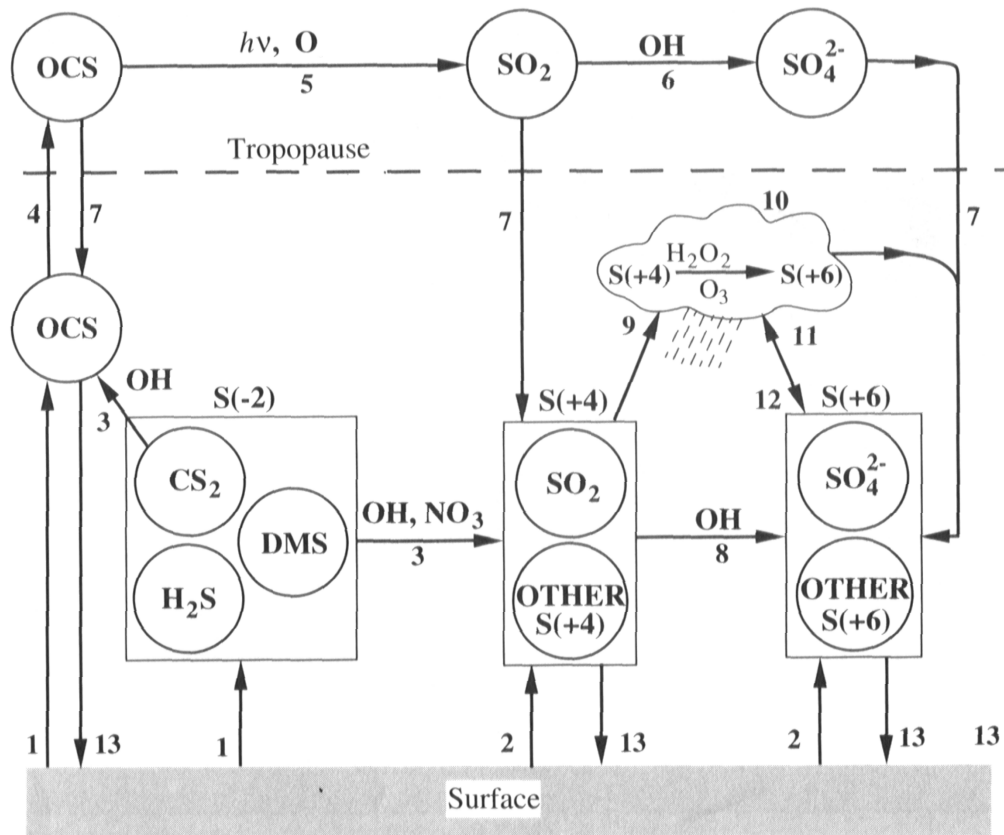


FIGURE 2.3 Major pathways of sulfur compounds in the atmosphere (Berresheim et al., 1995). The paths are labeled according to the processes: (1) emission of DMS, H₂S, CS₂, and OCS; (2) emission of S(+4) and S(+6); (3) oxidation of DMS, H₂S, and CS₂ by OH, and DMS, by NO₃ in the troposphere; (4) transport of OCS into the stratosphere; (5) photolysis of OCS or reaction with O atoms to form SO₂ in the stratosphere; (6) oxidation of SO₂ in the stratosphere; (7) transport of stratospheric OCS, SO₂, and sulfate back into the troposphere; (8) oxidation of SO₂ and other S(+4) products by OH in the troposphere; (9) absorption of S(+4), mainly SO₂, into hydrosols (cloud/fog/rain droplets, moist aerosol particles); (10) liquid phase oxidation of S(+4) by H₂O₂(aq) in hydrosols (and by O₂ in the presence of elevated levels of catalytic metal ions); (11) absorption/growth of S(+6) aerosol—mainly sulfate—into hydrosols; (12) evaporation of cloud-water leaving residual S(+6) aerosol; (13) deposition of OCS, S(+4), and S(+6).

Abbildung A.2: Oxidationskreislauf der Schwefelsäure, aus [Seinfeld and Pandis, 1998] gemäß Berresheim 1995

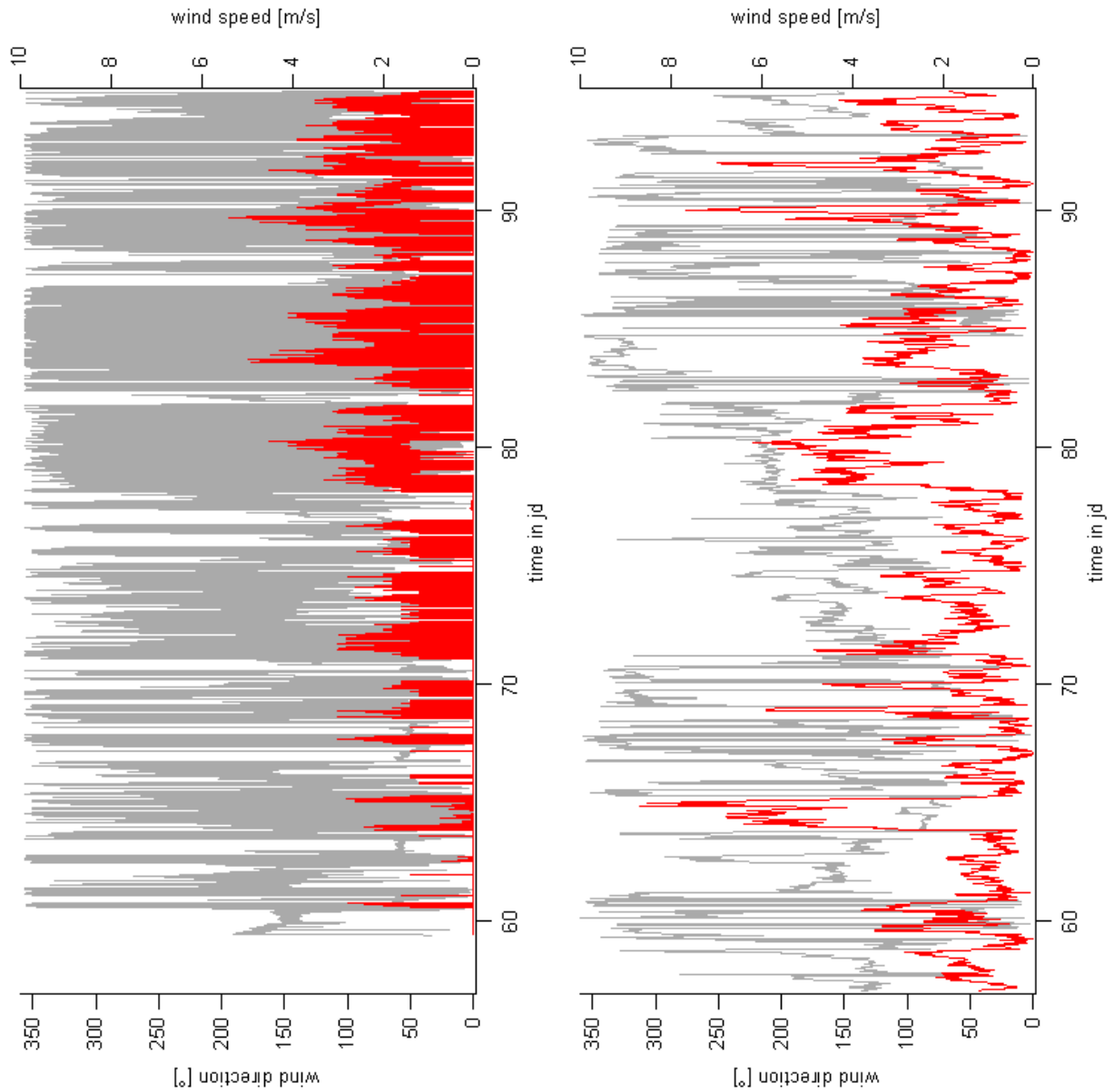


Abbildung A.3: Darstellung der Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Oberes Panel: Windrichtung und Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit in Julian Day der Wetterstation am MPI-K; grau: Windrichtung; rot: Windgeschwindigkeit. Unteres Panel: Windrichtung und Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit in Julian Day der Messstation der UMEG im Neuenheimer Feld ([UMEG, Zentrum für Umweltmessungen, 2004(@)]; grau: Windrichtung; rot: Windgeschwindigkeit.

Literaturverzeichnis

- Arnold, F. and Fabian, R. (1980). First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere. *Nature*, 283:55–57.
- Birmili, W., Stratmann, F., and Wiedensohler, A. (1999). Design of a DMA-Based size spectrometer for a large particle size range and stable operation. *Journal of Aerosol Science*, 30 (4):549–553.
- Birmili, W., Wiedensohler, A., Plass-Dülmer, C., and Berresheim, H. (2000). Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: a case study including OH and H₂SO₄ Measurements. *Geophysical Research Letters*, 27:2205–2208.
- DeMore, W. P. et al. (1997). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. Technical report, Jet propulsion laboratory, California institute of technology, Evaluation No. 12, JPL publ.97-4.
- Fiedler, V. (2004). persönliche Mitteilung.
- Fiedler, V., DalMaso, M., Boy, M., Aufmhoff, H., Hoffmann, J., Schuck, T., Birmili, W., Wiedensohler, A., Arnold, F., and Kulmala, M. (2004). Particle nucleation and growth and the contribution of sulfuric acid to both processes at Hyytiälä and Heidelberg: a comparison. *in preparation*.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, Jr., J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, volume 1, chapter 11. Academic Press, London.
- Hanke, M. (1999). *Development of a novel method for measuring atmospheric peroxy radicals: calibration, aircraft-borne measurements and selective measurements of HO₂ and RO₂*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Kiendler, A. (1999). *Aufbau und Einsatz einer neuartigen flugzeuggetragenen Ionenfallen-Massenspektrometersonde zur Analyse von Spurengasen und Ionen: Messungen im Labor, im Abgas von Düsentriebwerken und atmosphärische Spurengasmessungen mit Flugzeugen*. PhD thesis, Universität Heidelberg.

- Knop, G. (1989). *Messungen der stratosphärischen Salpetersäure mittels einer neuartigen ballongetragenen Massenspektrometersonde*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Kuhlbusch, T. (2003). *Umwelttechnik: Sonderprobleme des technischen Umweltschutzes - Aerosolmesstechnik. Vorlesungsscript der Universität Duisburg*.
- Möhler, O., Reiner, T., and Arnold, F. (1993). A novel aircraft based tandem Mass Spectrometer for atmospheric ion and trace gas measurements. *Review of Scientific Instruments*, 64:1199–1207.
- Poeschel, U., Canagaranta, M., Jayne, J., Molina, L., Worsnop, D., Kolb, C., and Molina, M. (1998). Mass accommodation coefficient of H_2SO_4 vapor and aqueous sulfuric acid surfaces and gaseous diffusion coefficient of H_2SO_4 in $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Physical Chemistry*, 102:10082–10089.
- Reimann, J. (2000). *Entwicklung und Aufbau einer Kalibrationsquelle für OH-, HO₂- und RO₂-Radikale*. Master's thesis, Universität Heidelberg.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1993). Laboratory flow reactor measurements of the reaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Implications for gaseous H_2SO_4 and aerosol formation in the plume of jet aircraft. *Geophysical Research Letters*, 20:2659–2662.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1994). 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*, 101:7399–7407.
- Reiner, T., Hanke, M., and Arnold, F. (1997). Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction mass-spectrometry: A novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid. *Journal of Geophysical Research*, 102:1311–1326.
- Roedel, W. (2000). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Verlag, Berlin.
- Scholz, S. (2004). *Messung der atmosphärischen Spurengase Schwefelsäure und Methansulfonsäure mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie*. Master's thesis, Universität Heidelberg.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Uecker, J. (2002). *Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO₂, RO₂ sowie des Ultra-spurengases H₂SO₄ - Weiterentwicklung, Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen massenspektrometrischen Analysemethode*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- UMEG (Zentrum für Umweltmessungen, U. u. G. B.-W. (2004). *Messdaten der Messstation der UMEG im Neuenheimer-Feld. mit freundlicher Genehmigung des Umweltamt Heidelberg*.

- van Ekeren, S. (2002). *Aerosol flux measurements at Mace Head, Ireland during Quest-1*. PhD thesis, Universität Utrecht.
- Viggiano, A., Perry, A., Albritton, D., Ferguson, E., and Fehsenfeld, F. (1982). Stratospheric negativ-ion reaction rates with H_2SO_4 . *Journal of Geophysical Research*, 87:7340–7342.
- Viggiano, A., Seeley, J., Mundis, P., Williamson, J., and Morrison, R. (1997). Rate constants for the reaction of $\text{XHO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X}=\text{C}, \text{HC}, \text{and N}$) and $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ with H_2SO_4 : Implications for atmospheric detection of H_2SO_4 . *Journal of Physical Chemistry A*, 101:8275–8278.
- Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press.
- Weber, R. J., Marti, J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., and Jefferson, A. (1997). Measurement of new particle formation and ultrafine particle growth at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research*, 102:4375–4385.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben :

- Herrn Prof. Dr. Frank Arnold, der mir ein sehr interessantes Thema gab und mich bei der Ausführung der Arbeit unterstützte.
- Dem Direktorium des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg, das mir die Durchführung dieser Diplomarbeit am MPI-K ermöglicht hat.
- Herrn Prof. Dr. E. Grün für die Erstellung des Zweitgutachtens der vorliegenden Arbeit.
- Heinfried, Tanja und Verena für die gute Zusammenarbeit während Quest 3.
- Den Kollegen der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurengase“, die immer ein offenes Ohr für Fragen hatten und für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima sorgten: Bernd, Tanja, Verena, Michael, Rainer, Gunter und Heinfried.
- Den Elektronikern Bernhard Preissler und Ralph Zilly.
- Allen ehemaligen Gruppenmitglieder, wie Stefan, Hank, Eleni, Sascha, Helge und Jens, die so lange sie da waren immer gute Gesprächspartner waren.
- Wolfram für die tolle Betreuung in Leipzig.
- Den Mitarbeitern des Institut für Troposphärenforschung in Leipzig, die mich in das DMPS-System eingewiesen haben und immer ein offenes Ohr für mich hatten.
- Der UMEG und dem Umweltamt Heidelberg, die uns die Daten des Neuenheimer-Feldes zur Verfügung stellten.
- Meinem Vater, der den erfolgreichen Abschluss meines Studiums überhaupt erst ermöglichte.
- Tante, für alles was sie für mich geopfert hat.
- Meinem Bruder, der immer für mich da ist.
- Meiner Freundin Britta, auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte und ohne die ich bestimmt aufgegeben hätte.
- Meinem alten Physiklehrer Herrn Stolte, ohne dessen Begeisterung für das Fach ich niemals Physik studiert hätte.
- Meinen Freunden.

Erklärung:

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

Heidelberg, den 31.08.2004

Jens Hoffmann