

Massenspektrometrische in-situ Messungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von natürlichem und anthropogenem Aerosol

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Barbara Nele Hock
geboren in Boppard

Mainz, März 2005

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung - Das atmosphärische Aerosol	1
II	Messmethodik	7
1	Grundlagen der Messtechnik	9
1.1	Einführung in die Aerosol-Massenspektrometrie	9
1.2	Das Quadrupolmassenspektrometer	13
2	Das Aerosolmassenspektrometer (AMS)	21
2.1	Aufbau und Konstruktion	21
2.2	Kalibration des AMS	25
2.2.1	Kalibration des Sekundärelektronenvervielfachers	25
2.2.2	Bestimmung der Ionisationseffizienz	27
2.2.3	Kalibration der Partikelgröße	29
2.2.4	Kalibration des Quadrupolmassenspektrometers	31
2.2.5	Justierung der aerodynamischen Linse und des Choppers . .	32
2.3	Methodik der Auswertung	33
2.3.1	Berechnung der Massenkonzentration	34
2.3.2	Bestimmung des vakuum-aerodynamischen Durchmessers . .	38
2.3.3	Die Delta-Analyse	42
2.4	Darstellung der Messergebnisse	44
2.5	Fehlerbetrachtung	49
III	Messungen und Ergebnisse	55
3	HAZE2002	57
3.1	Zielsetzung von HAZE2002	57
3.2	Verwendete Messgeräte	57

3.3	Ergebnisse und Diskussion	59
3.3.1	Chemische Komponenten des atmosphärischen Aerosols . . .	59
3.3.2	Größenverteilungen	66
3.3.3	Schwefelsäure-Nukleationsereignis	74
3.3.4	Organischer Anteil des atmosphärischen Aerosols	81
3.3.5	Ammoniumnitrat	88
3.4	Zusammenfassung der Messergebnisse	92
4	Dieselabgas	95
4.1	Bedeutung des Dieselabgases und seiner Partikel	95
4.1.1	Zielsetzung der Dieselabgasmessungen	97
4.2	Ergebnisse und Diskussion	98
4.2.1	Messungen auf dem Rollenprüfstand	98
4.2.2	Einfluss des Lastzustandes, des Schwefelgehaltes und der Verdünnung auf die Größenverteilungen	107
4.2.3	Messungen an der Autobahn	115
4.2.4	Verfolgungsfahrt	125
4.3	Zusammenfassung der Messergebnisse	128
IV	Zusammenfassung	131
	Literaturverzeichnis	137
V	Anhang	149
A	Fragmentationstabellen zur Auswertung der AMS-Daten	151
B	Verwendete Messgeräte	157
B.1	Der optische Partikelzähler (OPC)	157
B.2	Der elektrische Klassifizierer (SMPS)	158
B.3	Der Kondensationskernzähler (CPC)	160
C	HAZE2002	163
D	Messungen an der Autobahn im Februar 2003	173
	Abbildungsverzeichnis	182
	Tabellenverzeichnis	184

Teil I

Einleitung - Das atmosphärische Aerosol

Das atmosphärische Aerosol ist definiert als eine Suspension von festen oder flüssigen Partikeln in einem Gas (z.B. Luft). Damit beschreibt der Begriff Aerosol genau genommen nicht nur die suspendierten Teilchen (= Aerosolpartikel oder kurz Partikel), sondern die gesamte Luft. Die Aerosolpartikel werden sowohl von anthropogenen als auch natürlichen Quellen produziert und anschließend durch eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Prozessen verändert. Sie beeinflussen unser Leben auf vielfältige Art. Hygroskopische Aerosolpartikel dienen als Kondensationskeime und bilden in einer übersättigten Umgebung kleine Tropfen, in denen verschiedene chemische Substanzen gelöst sind, die reagieren können. Diese gelösten Stoffe können durch die Deposition die Pflanzen- und Wasserwelt beeinträchtigen [Penkett et al, 1979]. Ein Beispiel für eine solche Reaktion innerhalb eines Tropfens ist die Umwandlung von Schwefeldioxid in Schwefelsäure.

Die Aerosolpartikel haben einen bedeutenden Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde ([Penner et al., 2003], [Ramanathan et al, 2001]). Partikel in der Atmosphäre streuen das einfallende Sonnenlicht, was die Strahlungsintensität, die auf der Erdoberfläche ankommt, reduziert und somit einen abkühlender Effekt hervorgerufen wird [Charlson et al, 1992]. Im Gegensatz zu diesem direkten Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Erde haben die Aerosolpartikel über die Wolkenbildung auch einen indirekten Einfluss. Je mehr Aerosolpartikel als Wolkenkondensationskeime zur Verfügung stehen, desto höher ist die Anzahlkonzentration von Tropfen in der Wolke, was sie wiederum optisch dicker, d.h. weniger durchlässig für das Sonnenlicht macht und so der abkühlende Effekt der Erdoberfläche verstärkt wird [Slingo, 1990].

Zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der Aerosolpartikel wird in erster Linie die Größe, d.h. deren Durchmesser, herangezogen. Davon können Parameter wie Anzahl-, Oberflächen- und Volumendichte der Partikel pro Luftvolumen und auch die Größenverteilung, d.h. die Konzentration der Partikel pro Größenintervall, abgeleitet werden. Der Größenbereich der Aerosolpartikel erstreckt sich über mehrere Größenordnungen von wenigen Nanometern bis zu einigen hundert Mikrometern in Wolken (siehe Abbildung 0.1). Generell lassen sich die atmosphärischen Aerosolpartikel in vier Hauptgruppen (auch Moden genannt) einteilen (siehe Abbildung 0.1), die die einzelnen Partikel aufgrund ihrer Entstehungsprozesse und ihres Alters belegen: Nukleationsmode ($D = 3 - 10$ nm), Aitken-Mode ($D = 10 - 100$ nm), Akkumulationsmode ($D = 100 - 1000$ nm) und Coarse-Mode ($D > 1000$ nm).

Die Partikel kleiner 10 nm werden Nukleationspartikel genannt. Da die Grenzen der jeweiligen Moden nicht fest definiert sind, werden z.B. bei Messungen von Dieselabgas Partikel in einem Größenbereich von 10 bis 50 nm auch Nukleationspartikel genannt [Kittelson, 1998]. Diese werden direkt aus der Gasphase über die sogenannte „Gas-to-Particle-Conversion“ neu gebildet. Diese sogenannten

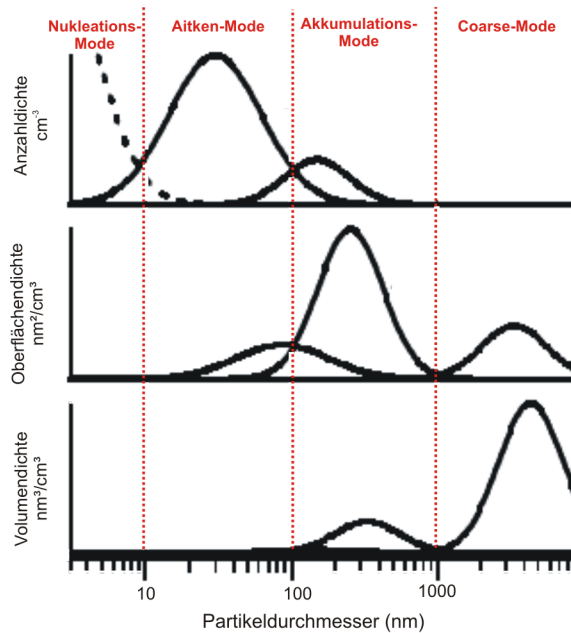


Abbildung 0.1:

Schematische Darstellung der Größeneinteilung des atmosphärischen Aerosols, nach [Allan, 2004]. Die Grenzen der einzelnen Bereiche können variieren.

Nukleationsereignisse treten nur vereinzelt in der Atmosphäre auf und nur unter bestimmten Umgebungsbedingungen. Nukleationspartikel können sowohl anthropogene (z.B. Industrie- und Fahrzeugabgase) als auch natürliche Quellen (Wald und Gezeiten-Regionen an der Küste) haben.

Die Aitken-Mode wird von relativ jungen Aerosolpartikeln in einem Größenbereich zwischen 10 und 100 nm gebildet. Diese Partikel sind oftmals durch Koagulation angewachsene Nukleationspartikel und werden größtenteils in Verbrennungsquellen gebildet.

Die Aerosolpartikel der Akkumulationsmode bestehen hauptsächlich aus Partikeln, die aus Gasphasen-Prozessen heraus gebildet werden und beinhalten somit verdampfbare Oxidationsprodukte wie Sulfat, Ammonium, Nitrat, und einer Vielzahl an organischen Komponenten. Partikel dieser Größenordnung haben die längste atmosphärische Lebenszeit und werden häufig zu Wolkenkondensationskernen aktiviert.

Ein Teil der in der Atmosphäre suspendierten Partikel sind größer als $1 \mu\text{m}$ und fallen somit unter die Coarse-Mode. Im Gegensatz zu den Aerosolpartikeln der

anderen Moden werden diese durch mechanische Prozesse in die Atmosphäre abgegeben. Diese Prozesse beinhalten das Zerplatzen von Wasserblasen an der Meeresoberfläche, wodurch Seesalz in die Atmosphäre freigesetzt wird, sowie das Aufwirbeln von Sand und Abrieb von Fahrzeugreifen. Auch biogene Partikel wie Pollen, Sporen, Bakterien und Hautschuppen fallen in die Gruppe der Coarse-Mode-Partikel.

Zur Bestimmung der Größenverteilungen der atmosphärischen Aerosolpartikel werden Messgeräte eingesetzt, die jeweils einen bestimmten Größenbereich der Partikel abdecken. So werden elektrische Klassifizierer (SMPS) zur Messung in einem Größenbereich zwischen 3 und einigen hundert Nanometern eingesetzt, während Partikel der Coarse-Mode vor allen Dingen durch optische Partikelzähler in Größenklassen eingeteilt werden. Mit Hilfe von Aerosolmassenspektrometern lässt sich die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel in-situ und in Echtzeit untersuchen. Die Aerosolmassenspektrometer sind in den letzten 30 Jahren zu einer leistungsstarken Methode zur chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln geworden. Mit Hilfe des in dieser Arbeit verwendeten Aerosolmassenspektrometers (AMS) der Firma Aerodyne, Inc. kann neben der chemischen Analyse auch die Massengrößenverteilung der in den Aerosolpartikeln befindlichen Substanzen gemessen werden.

Während der hier vorgestellten und diskutierten Messkampagne HAZE2002 (Hohenpeißenberg-Characterization-Experiment-2002, siehe Kapitel 3) wurde zum einen die chemische Zusammensetzung von atmosphärischen Aerosolpartikeln in einem von Landwirtschaft geprägten Gebiet und zum anderen der natürliche Prozess der Partikelneubildung aus der Gasphase heraus untersucht. Auch während der Messkampagnen in Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen (FFA) lag das Hauptaugenmerk auf den Nukleationspartikeln, d.h. auf den Umständen ihrer Entstehung und ihrer chemischen Zusammensetzung (Kapitel 4).

Teil II

Messmethodik

Kapitel 1

Grundlagen der Messtechnik

1.1 Einführung in die Aerosol-Massenspektrometrie

Die Aerosol-Massenspektrometrie ist eine Analysetechnik zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln. Dazu werden die zu untersuchenden Aerosolpartikel in Molekül-Ionen überführt. Grundsätzlich kann die Funktionsweise eines Massenspektrometers wie folgt skizziert werden: Die zu untersuchende Probe wird in das Vakuumsystem des Massenspektrometers eingebracht, fragmentiert und ionisiert. Als bewegte geladene Teilchen lassen sich die Ionen in einem Analysator auf unterschiedliche Arten nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z -Verhältnis) auftrennen und anschließend detektieren.

Der Aufbau eines Aerosolmassenspektrometers lässt sich somit in fünf Hauptkomponenten aufgliedern: Einlasssystem, Größenbestimmung im Vakuumsystem, Verdampfen der Partikel, Ionisierung des Partikeldampfes, Massentrennung und Detektion.

Die Aufgabe des Einlasssystems ist es, die Teilchen von der Außenluft in das Massenspektrometer zu überführen, d.h. von einem Außendruck von ca. 10^3 hPa in das Vakuum mit 10^{-3} bis 10^{-7} hPa. Dabei sollten die Transportverluste über einen großen Partikelgrößenbereich möglichst gering bleiben und die chemische Beschaffenheit nicht verändert werden. Des Weiteren soll ein Partikelstrahl mit einer hohen Partikeldichte erzeugt werden, wozu die Teilchen in einen engen Strahl fokussiert werden. Zusammen mit den Pumpen der Vakuumkammer erreicht man auf diese Weise eine Anreicherung der Partikelphase gegenüber der Gasphase um einen Faktor von ca. 10^7 [Allan, 2004].

Als Aerosoleinlass können verschiedene Systeme dienen [Drewnick, 2003]:

- Die Düse ist die einfachste Form der Einlasssysteme. Sie kann als größenselektiver Einlass betrieben werden. Hierbei hängt die am besten fokussierte Partikelgröße vom Druck ab.

- In der Kapillare sind Partikel- und Gastransmission stark von ihrer Position abhängig, was zu einer Verschlechterung der Fokussierung der Teilchen führt.
- Innerhalb der aerodynamischen Linse kann der Partikelstrahl mit mehreren Blenden fokussiert werden. Schon eine einzelne Blende fokussiert einen Aerosolstrahl, wobei Fokussierung und Transmissionseffizienz von Partikeldurchmesser, Partikelform und der Dimension der Blende abhängen. Kleine Teilchen diffundieren aufgrund der hohen Divergenz immer stärker. Der Einfluss der Diffusion wird mit abnehmendem Druck innerhalb der Linse verstärkt. Große Teilchen dagegen werden hauptsächlich aufgrund ihrer höheren Trägheit an den Wänden der Linse abgeschieden. Die Transmission von sphärischen Teilchen kann 100 % erreichen, wohingegen nicht-sphärische Partikel schlechter fokussiert werden. Somit erhält man je nach Partikelform bzw. Partikeltyp eine unterschiedliche Strahldivergenz, was zu einer möglichen Verzerrung der Größenanalyse führen kann. Wie [Liu et al., 1995] herausfanden, kann die Divergenz des Partikelstrahls reduziert werden, wenn der Aerosolstrahl durch mehrere Blenden geleitet wird, bevor das Gas in das Vakuum expandiert.

Die Partikelgrößenbestimmung kann in dem Vakuumsystem des Massenspektrometers mit zwei verschiedenen Methoden erfolgen:

- Bei der optischen Größenbestimmung wird die Streulichtintensität des an den Teilchen gestreuten Lichtes (z.B. von einem Laser) gemessen. Dabei nimmt die Streulichtintensität mit zunehmender Partikelgröße zu. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die gemessene Teilchengröße stark von den jeweiligen optischen Eigenschaften der Aerosolpartikel (Brechungsindex) abhängt und zu unteren Partikelgrößen hin limitiert ist.
- Die zweite Methode ist die Bestimmung der Partikelgröße durch das Messen der Teilchengeschwindigkeit. Dadurch wird die Partikelgröße aerodynamisch bestimmt. Dazu wird entweder die Zeitverzögerung zwischen zwei Streulichtsignalen gemessen oder man misst die Flugzeit von Teilchen entlang einer definierten Strecke. Dabei gibt ein Chopperrad den Startimpuls.

Zur Verdampfung der Aerosolpartikel werden diese entweder auf eine heiße Oberfläche (mehrere 100 °C) fokussiert, auf der sie blitzartig verdampft werden, oder die Teilchen werden mit einem kurzen (einige Nanosekunden), intensiven (mehrere mJ) Laserpuls beschossen und somit verdampft. Dabei ist die erste Methode wegen des steten Verdampfens vor allem für kontinuierliche Ionisation und Massenspektrometrie (z.B. mit einem Quadrupolmassenspektrometer) geeignet. Die zweite

Methode wird im wesentlichen in Flugzeit-Massenspektrometern eingesetzt.

Bei der Ionisierung der entstehenden Gasmoleküle kommen verschiedene Methoden zum Einsatz:

- Laser Desorptions- und Ionisations-Methode (LDI-Methode)
- Ionisation durch UV-Laser
- Ionisation durch Elektronenstoß
- chemische Ionisation

Mit Hilfe von elektrischen und magnetischen Feldern werden die Ionen nach unterschiedlichen m/z -Verhältnissen aufgetrennt. Zur Massenanalyse können verschiedene Massenspektrometer verwendet werden:

- In einem Flugzeit-Massenspektrometer werden die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt. Je größer die Masse der Ionen bei gegebener Ladung ist, desto weniger werden sie beschleunigt. Durch die Messung der Flugzeit wird die resultierende Geschwindigkeit der Ionen bestimmt. Damit wird ein komplettes Massenspektrum von nur einem Ionenpuls erfasst. Somit eignet sich dieses Massenspektrometer gut zur Einzelpartikelanalyse.
- Im Gegensatz dazu wird in einem Quadrupolmassenspektrometer das komplette Massenspektrum innerhalb weniger hundert μs durchgescannt. Da in dem hier eingesetzten Aerosolmassenspektrometer ein Quadrupolmassenspektrometer verwendet wird, wird in Abschnitt 1.2 ausführlicher darauf eingegangen.
- Der Vorteil eines Ionenfallen-Massenspektrometers liegt in der Möglichkeit zur sogenannten Tandem-Massenspektrometrie, d.h. Ionen einer Masse können gespeichert werden, weiter fraktionieren und erneut ein komplettes Massenspektrum aufstellen. Auch hier besteht die Möglichkeit zur Einzelpartikelanalyse.

Verschiedene Aerosolmassenspektrometer

Innerhalb der letzten drei Jahrzehnte entwickelte sich die Aerosolmassenspektrometrie zu einer leistungsstarken Methode zur Charakterisierung von atmosphärischen Aerosolpartikeln.

- Das erste online Aerosolmassenspektrometer wurde von [Myers und Fite, 1975] vorgestellt. Bei diesem Gerät werden die Partikel (Größenbereich: 100 nm bis 10 μm) durch eine kritische Düse über eine differentielle Pumpstufe auf ein Wolfram-Filament (1000-2000 °C) geleitet, dort verdampft und die Alkalimetalle an der heißen Oberfläche ionisiert. Die Analyse erfolgt in einem Quadrupolmassenspektrometer.
- Zwei Jahre später stellte [Davis, 1977] sein Aerosolmassenspektrometer mit Oberflächenionisation vor. Hier werden die Aerosolteilchen durch ein Nadelventil geleitet und auf einem 600-2000 °C heißen Rhenium-Filament verdampft und ionisiert. Anschließend werden die Ionen mit einem magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometer analysiert. Mit diesem Gerät können zusätzlich Größenverteilungen der Partikel aufgenommen werden.
- 1980 wurde von der Firma Leybold-Heraeus ein kommerzielles offline Aerosol-Massenspektrometer zur qualitativen Analyse von Aerosolpartikeln, auf den Markt gebracht, das Laser Ablations-/Ionisations-Flugzeitmassenspektrometer (LAMMA 500). Dabei werden die Proben in einem Mini-Impaktor gesammelt und anschließend im Labor im LAMMA analysiert [Van Vaeck et al., 1988].
- Das 1984 von [Sinha, 1984] entwickelte Aerosolmassenspektrometer verdampft und ionisiert die Aerosolteilchen mit nur einem Laserpuls (LDI-Methode). Die entstehenden Ionen werden mit einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert. Zusätzlich kann mit diesem Gerät die aerodynamische Größe der Teilchen bestimmt werden, indem die Laufzeit durch zwei kontinuierliche He/Ne-Laser Strahlen gemessen wird.
- Anfang der neunziger Jahre entwickelten Johnston und Murphy das erste LDI-Flugzeitmassenspektrometer, das zur Einzelpartikelanalyse benutzt werden konnte [McKeown et al., 1991]. Das einzige kommerzielle Gerät, das auf dieser Methode beruht, ist das Aerosol Time-of-Flight-Mass spectrometer (ATOF-MS) von TSI, Inc.. Dieses Gerät ist ein Nachbau des ATOF-MS von [Prather et al., 1994], mit welchem zum ersten Mal in-situ Messungen der chemischen Zusammensetzung und die Größe der Einzelpartikel bestimmt werden konnten.
- In den Jahren 1999 und 2000 wurden zwei Aerosolmassenspektrometer vorgestellt, die auf der Zwei-Laser-Analysetechnik basieren. Das von T. Baer und R. Miller 1999 vorgestellte Single Aerosol Particle Massspectrometer (SAP MS) beruht auf einer Entwicklung der Arbeitsgruppe von K. Prather [Morriscal et al., 1998]. Das SAP MS detektiert die zu untersuchenden Partikel mit zwei He/Ne-Lasern und bestimmt die Partikelgröße. Die Ionisierung

erfolgt mittels eines ArF-Laser ca. $2 \mu\text{s}$ nach dem Verdampfen. Das Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer (SPLAT-MS) von D. Imre aus dem Jahr 2000 arbeitet dagegen mit zwei Nd-Yag-Lasern zur Detektion und Größenbestimmung. Wie bei dem SAP MS erfolgt auch hier die Ionisation mit Hilfe eines ArF-Lasers.

- Das in dieser Arbeit verwendete Aerosolmassenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne, Inc., entwickelt 2000 von J. Jayne und D. Worsnop [Jayne et al., 2000], gehört zu den Massenspektrometern, welche die Aerosolpartikel durch thermisches Erhitzen verdampfen und anschließend durch Elektronenstoß ionisieren. Aufgrund dessen ist es möglich, einzelne chemische Substanzen zu quantifizieren. Außerdem kann die Massengrößenverteilung für die im Aerosol vorhandenen chemischen Substanzen bestimmt werden. Im Gegensatz zur LDI-Methode ist hier keine Einzelpartikelanalyse möglich, da das Quadrupolmassenspektrometer, mit dem die entstehenden Ionen analysiert werden, das komplette Massenspektrum durchscant.
- Neben dem AMS arbeiten noch zwei weitere Aerosolmassenspektrometer mit thermischer Verdampfung: das Particle Beam Thermal Desorption Mass Spectrometer (PB-TDMS) von [Tobias et al., 1999a] und das Aerosol Composition Mass Spectrometer (ACMS) von [Schreiner et al., 2002]. Im PB-TDMS werden die Teilchen auf einem Verdampfer gesammelt und durch langsames Erhitzen auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ verdampft. Das ACMS wurde für die Messung von Polaren Stratosphärenwolken mit einem Ballon gebaut. Als Einlass dient, wie auch beim AMS, eine aerodynamische Linse, die die Partikel von der umgebenden Luft trennt. Die Partikel werden in einer mit Gold ausgekleiteten Kugel gestoppt und verdampft. Die massenspektrometrische Analyse erfolgt in beiden Aerosolmassenspektrometern in einem Quadrupolmassenspektrometer.
- Im vergangenen Jahr stellten [Voisin et al., 2003] das Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer (TDCIMS) vor, in welchem die verdampften Moleküle chemisch ionisiert werden. Auch das Gas- and Particle-Phase Selected-Ion Chemical Ionization Mass Spectrometer (SI-CIMS) von P. Wennberg und das Atmospheric Pressure - Chemical Ionization Mass Spectrometer (AP-CIMS) von Th. Hoffmann beruhen auf dieser Methode. Mit diesen Messinstrumenten lassen sich Partikel im Nanometerbereich auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersuchen.

1.2 Das Quadrupolmassenspektrometer

Das Massenspektrometer, welches in dem AMS als Massenfilter eingesetzt wird, ist ein Quadrupolmassenspektrometer (nach [Paul und Raether., 1955]). Die Massen-

trennung erfolgt durch Anregung von Ionenschwingungen in einem elektrischen Quadrupolfeld, welches durch vier Stabelektroden erzeugt wird, die auf einem Kreis mit dem Radius r_0 angeordnet sind (siehe Abbildung 1.1).

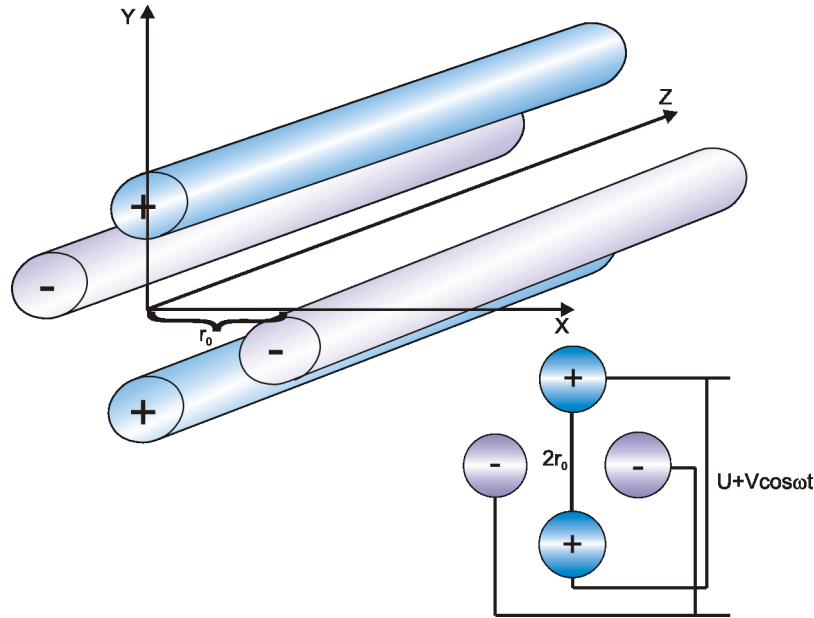


Abbildung 1.1:

Schematische Darstellung der Röhren in einem Quadrupolmassenspektrometer.

Die Spannung an diesen Elektroden setzt sich additiv aus einer Gleichspannung U und einer hochfrequenten Wechselspannung $V \cos(\omega t)$ zusammen. Die zu trennenden Ionen werden als feiner Strahl in Richtung der Längsachse in das Feld eingeschossen. Positive Ionen, die durch das Stabsystem fliegen, werden während der positiven Phase zur Mittelachse, während der negativen Phase zu den Stäben hin beschleunigt, d.h. die Ionen schwingen senkrecht zur Längsachse.

Die Bewegungsgleichungen werden Mathieu'sche Differentialgleichungen genannt und lauten für ein einfach geladenes Ion:

$$m\ddot{x} + 2\frac{e}{r_0^2}(U + V \cos \omega t)x = 0 \quad (1.1)$$

$$m\ddot{y} - 2\frac{e}{r_0^2}(U + V \cos \omega t)y = 0 \quad (1.2)$$

$$m\ddot{z} = 0 \quad (1.3)$$

Gleichung 1.3 besagt, dass in z -Richtung eingeschossene Ionen sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch das Feld bewegen. Die Gleichungen 1.1 und 1.2 beschreiben Schwingungen der Ionen unter dem Einfluss der periodischen

Coulomb-Kraft. Die Lösungen dieser Differentialgleichungen sind nur dann stabil, wenn

$$a := \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} \quad (1.4)$$

$$q := \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (1.5)$$

$$\zeta := \frac{\omega t}{2} \quad (1.6)$$

bestimmte Werte annehmen. Setzt man a , q und ζ ein, lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2x}{d\zeta^2} + (a + 2q\cos^2\zeta)x = 0 \quad (1.7)$$

$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} - (a + 2q\cos^2\zeta)y = 0 \quad (1.8)$$

Alle einfach geladenen Ionen gleicher Masse haben bei vorgegebenen Feldgrößen U, V, ω und r_0 den gleichen sogenannten Arbeitspunkt (a, q) in dem Stabilitätsdiagramm (siehe Abbildung 1.2).

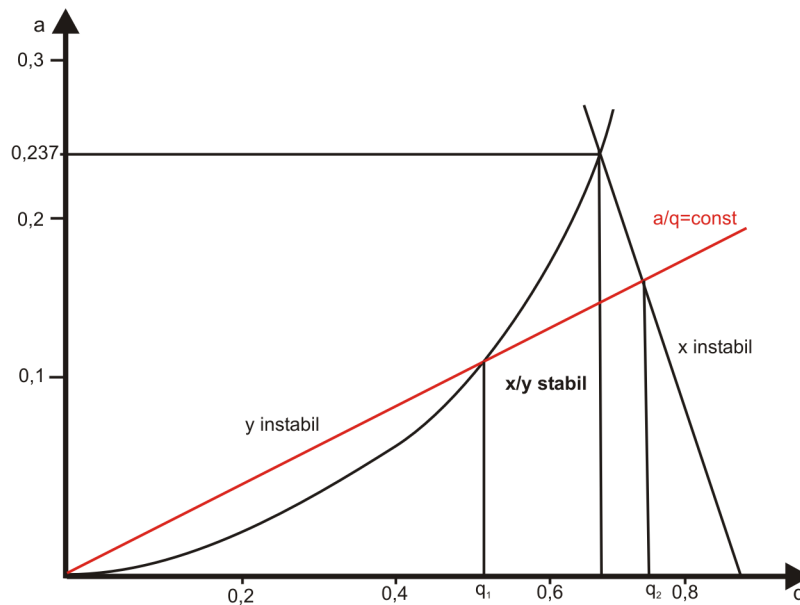


Abbildung 1.2:

Stabilitätsdiagramm des Quadrupolmassenspektrometers. Dargestellt sind die Bereiche, in denen die Ionen-Flugbahnen stabil bzw. instabil sind.

Da das Verhältnis $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$ nicht von der Masse m abhängt, liegen alle unterschiedlichen Ionen in dem Diagramm auf einer Geraden durch den Nullpunkt. Die Steigung der Geraden hängt nur von dem Verhältnis der Spannungen U und V ab. Stabil sind nur die Flugbahnen der Ionen, deren Arbeitspunkte im Intervall (q_1, q_2) liegen. Durch Vergrößern des Verhältnisses $\frac{U}{V}$ lässt sich das stabile q -Intervall so klein machen, dass nur noch Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis das Feld stabil durchlaufen. Alle anderen Ionen bewegen sich auf instabilen Bahnen. Die Auslenkungen dieser Ionen in x - und y -Richtung wachsen zeitlich so sehr an, dass die Ionen auf die Stabelektroden bzw. Gehäusewände auftreffen und dadurch ausgefiltert werden.

Das Quadrupolmassenspektrometer, das im AMS benutzt wird, ist das Massenspektrometersystem Balzers QMG422 der Firma Pfeiffer Vakuum, GmbH. Der Quadrupol-Analysator besteht aus den folgenden Komponenten (siehe Abbildung 1.3):

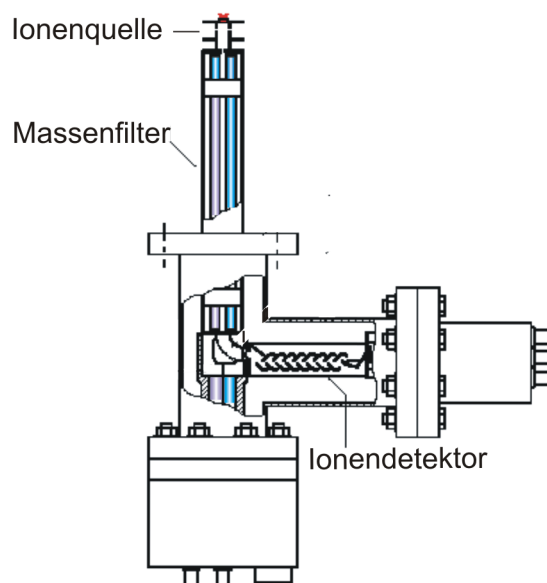


Abbildung 1.3: Schema des Quadrupol-Analysators von Balzers.

Ionenquelle

Die Ionisation der Moleküle, die in der Quellregion des AMS freigesetzt werden, wird durch Elektronenstoßimpaktion erreicht [Jayne et al., 2000]. In Abbildung 1.4 ist der Aufbau der Ionenquelle und der jeweils angelegten Spannungen schematisch dargestellt.

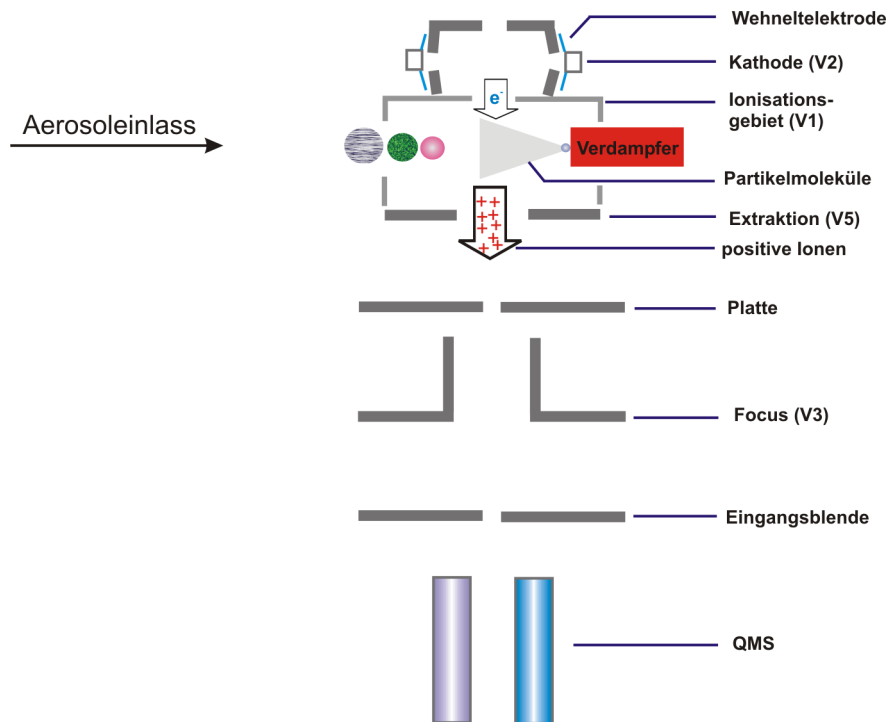


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Ionenquelle.

Die Ionenquelle besteht aus zwei Wolframdrähten, die abwechselnd benutzt werden können. Die Elektronen werden von einem der beiden Wolframdrähte emittiert und mit Hilfe einer Wehneltelektrode fokussiert. Anschließend gelangen die Elektronen in das sogenannte Ionisationsgebiet, welches senkrecht zur Ionenquelle angeordnet ist. Dort werden die durch die Verdampfung entstandenen Moleküle ionisiert. Die Ionen werden durch eine Extraktionsspannung abgezogen und in den Massenfilter durch eine Ionenlinse fokussiert (Focus). Der Elektronenstrahl, der Partikelstrahl und die Extraktion der Ionen stehen senkrecht zueinander.

In Tabelle 1.1 sind die Spannungswerte für die einzelnen Komponenten der Ionenquelle aufgeführt. Die Ionenreferenz (IonRef) ist das Potential, bei dem die Ionen entstehen und dient somit als Referenz für alle anderen Potentiale.

Um die Kathode auf ein positives Potential zu erden, ist die Ionenreferenz immer etwas höher (~ 20 V) gesetzt als die Kathode. Damit wird verhindert, dass Elektronen an die Umgebung abgegeben werden.

Die Kathodenspannung bestimmt die Beschleunigungsspannung der Elektronen und somit die Ionisationsenergie. Im AMS ist die Kathodenspannung auf 70 eV

Bezeichnung	Name	Spannung
V1	IonRef	90 V
V2	Kathode	70 eV
V3	Focus	20 V
V4	Field Axis	15 V
V5	Extraktion	250 V
V6	InDefl	30 V
V7	OutDefl	15 V

Tabelle 1.1:

Auflistung der an der Ionenquelle angelegten Spannungen von V1 bis V7.

gesetzt.

Die Spannung des Focus (V3) sollte an die maximale Signalhöhe angepasst sein. Da die Focus- und Extraktionsspannung miteinander korreliert sind, müssen beide aneinander angepasst werden.

V4 ist das Potential in der Achse des Quadrupolfeldes und wird „Field Axis“ genannt. Durch dieses Potential werden die Ionen so sehr abgebremst, dass sie lange genug im Massenfilter verweilen um analysiert werden zu können. Die Field-Axis-Spannung ist somit die Energie der Ionen im Röhrensystem. Sie hängt von der Frequenz und dem Analysator ab: geringere Frequenzen (= größere Massenskala) oder ein kürzeres Röhrensystem erfordern eine geringere Ionenenergie, da die Ionen länger im Massenfilter gespeichert werden müssen, um sie analysieren zu können. Die Spannung der Field-Axis ist mit dem Auflösungsvermögen des Quadrupolmassenspektrometers korreliert. Eine höhere Spannung führt zu höheren Massenpeaks. Ist die Spannung allerdings zu hoch, verschlechtern sich Auflösung und Form des Peaks (siehe Abschnitt 2.2.4).

Die Extraktionsspannung V5 beschleunigt die Ionen aus dem Ionisationsgebiet in das Röhrensystem des Massenfilters.

Die Spannungen V6 und V7 leiten die Ionen in den um 90° versetzten Ionen-detektor (siehe Abbildung 1.3). Dabei ist die Polarität der beiden Potentiale genau entgegengesetzt der Ionenpolarität, so dass diese vom Massenfilter hin zum Ionendetektor beschleunigt werden.

Massenfilter

Der im AMS verwendete Massenfilter ist der QMA 410. Er besteht aus vier Edelstahlrohren (Länge: 30 cm) mit einem Außendurchmesser von je 16 mm. Der Massenbereich reicht von 1-300 atomare Masseneinheiten (1-300 amu). Die Ionen werden auf ihr m/z -Verhältnis hin analysiert, basierend auf dem oben beschriebenen Messprinzip.

Ionendetektor: Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)

Der hier verwendete Detektor ist der SEV 217 der Firma Pfeiffer Vakuum, GmbH. In ihm werden die auftreffenden Ionen in elektrische Signale und damit in ein auswertbares Spektrum umgewandelt. Innerhalb des SEVs befinden sich insgesamt 17 sogenannte Dynoden. Die positiven Ionen treffen auf der Ausgangsdynode auf, von deren Oberfläche ein Elektron herausgeschlagen wird. Dieser ersten Dynode ist eine zweite nachgeschaltet, die ein höheres Potential besitzt, so dass die Elektronen der ersten Dynode auf die zweite fliegen und aus ihr wiederum Sekundärelektronen heraus schlagen. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer Dynoden wird das Signal verstärkt.

Die Anzahl der Elektronen, die von der ersten Plattenoberfläche herausgeschlagen werden, hängt von der Masse, der Ladung und der Energie des Ions ab. Die Ionenenergie hängt ihrerseits mit der Spannung, mit der der SEV betrieben wird, zusammen. Veränderungen an der Oberfläche der Dynoden können den Ausstoß der Elektronen beeinflussen. Somit ist eine regelmäßige Kalibration des SEVs notwendig (siehe Abschnitt 2.2.1).

Kapitel 2

Das Aerosolmassenspektrometer (AMS)

Das AMS von Aerodyne Research, Inc. wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung der chemischen Partikelzusammensetzung und deren Massengrößenverteilungen verwendet. In diesem Kapitel ist der Aufbau und die Funktionsweise des AMS beschrieben. In Abschnitt 2.2 werden die Kalibrationen beschrieben, die durchgeführt werden müssen, um einen korrekten Messablauf zu garantieren. Auf die Auswertung und graphische Darstellung der Messdaten sowie auf die Fehlerdiskussion wird in den darauffolgenden Abschnitten 2.3 bis 2.5 eingegangen.

2.1 Aufbau und Konstruktion

Das AMS wurde entwickelt, um quantitative, größen aufgelöste, chemische Analysen von nicht-refraktiven¹ Bestandteilen von Aerosolpartikeln in einem Größenbereich von 20 nm bis 1,5 μm durchzuführen. Refraktive Anteile der Aerosolpartikel wie Seesalz, Ruß und elementarer Kohlenstoff können im AMS nicht nachgewiesen werden, da diese bei den eingestellten Temperaturen nicht verdampfen. Im Gegensatz zu LDI-Massenspektrometern, die eine qualitative oder halbquantitative chemische Analyse der Aerosolpartikel durchführen, wurde das AMS gebaut, um die chemische Zusammensetzung eines Ensembles von Partikeln quantitativ zu messen. In Abbildung 2.1 ist das AMS schematisch dargestellt.

Es besteht aus drei Hauptteilen: Aerosoleinlass, Flugzeit-Kammer (Time-of-Flight-(ToF-) Kammer) und Detektionskammer. Die einzelnen Sektionen werden differentiell mit Turbomolekularpumpen bepumpt, so dass der Druck in den jeweiligen Kammern 10^{-3} hPa, 10^{-5} hPa und weniger als 10^{-7} hPa beträgt. Durch das differentielle Pumpen der einzelnen Kammern wird der Beitrag des Aerosols um einen Faktor von 10^7 im Vergleich zur Außenluft konzentriert [Allan, 2004]. Der Aerosoleinlass besteht aus einer kritischen Düse mit einem Durchmesser von 100 μm und

¹Nicht-refraktive („non-refractory“) Aerosolbestandteile sind die Bestandteile, die bei den Temperaturen des Verdampfers (280 - 700 °C) im AMS verdampfen.

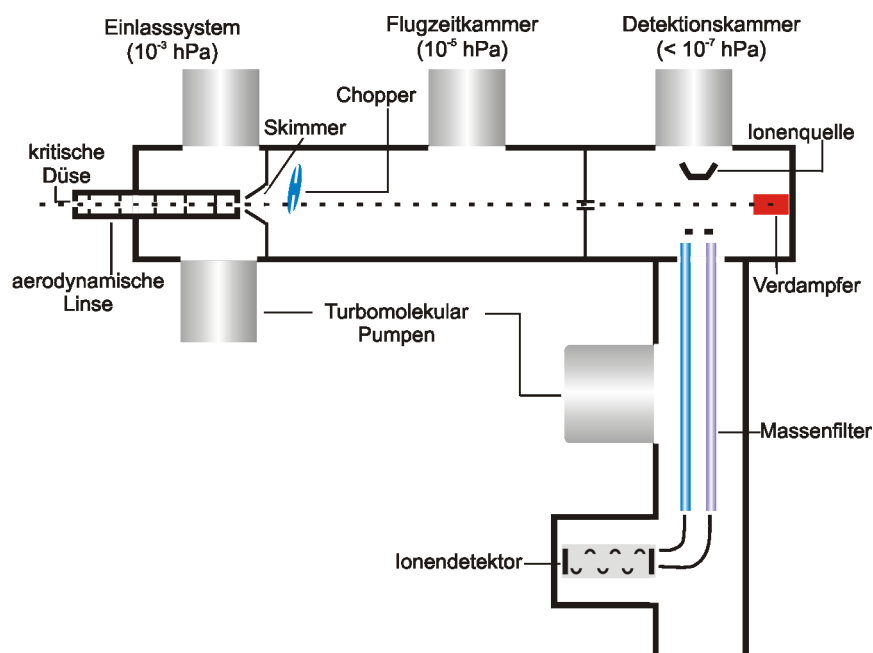


Abbildung 2.1:

Schematische Darstellung des Aerosolmassenspektrometers (AMS).

einer aerodynamischen Linse, konstruiert nach [Liu et al., 1995]. Der Einlassfluss durch die $100 \mu\text{m}$ Blende beträgt $1,46 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$. Die aerodynamische Linse besteht aus sechs Blenden mit einem Durchmesser von 5 mm am Eingang bis zu 3 mm am Ausgang der Linse, angeordnet in einem Rohr von 10 mm Innendurchmesser. Durch diese Anordnung wird der Aerosolstrahl in einen engen Strahl ($< 1 \text{ mm}$ Durchmesser) fokussiert. Die Transmissionseffizienz² zu dem Detektor hin beträgt 100% für Teilchen mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser D_{va} von $70 - 500 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 2.2). Auf den vakuum-aerodynamischen Durchmesser D_{va} wird in Abschnitt 2.3.2 näher eingegangen.

Kleinere Teilchen ($D_{\text{va}} \leq 70 \text{ nm}$) unterliegen zunehmend der Diffusion, so dass sie mit dem Gasstrahl teilweise divergieren. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist die Divergenz. Größere Teilchen ($D_{\text{va}} > 500 \text{ nm}$) impaktieren aufgrund ihrer Trägheit an der kritischen Düse oder an der Rohrwand direkt dahinter. Nicht-sphärische Teilchen haben ebenfalls eine geringere Transmissionseffizienz [Jayne et al., 2000].

Die Aerosolpartikel gelangen durch einen Skimmer (Durchmesser: 2 mm) in die ToF-Kammer. Da der Gasstrahl aufgrund der geringeren Trägheit der Gas-

²Die Transmissionseffizienz ist das Verhältnis von in das AMS gesaugten Partikeln zu den am Detektor angekommenen Partikeln.

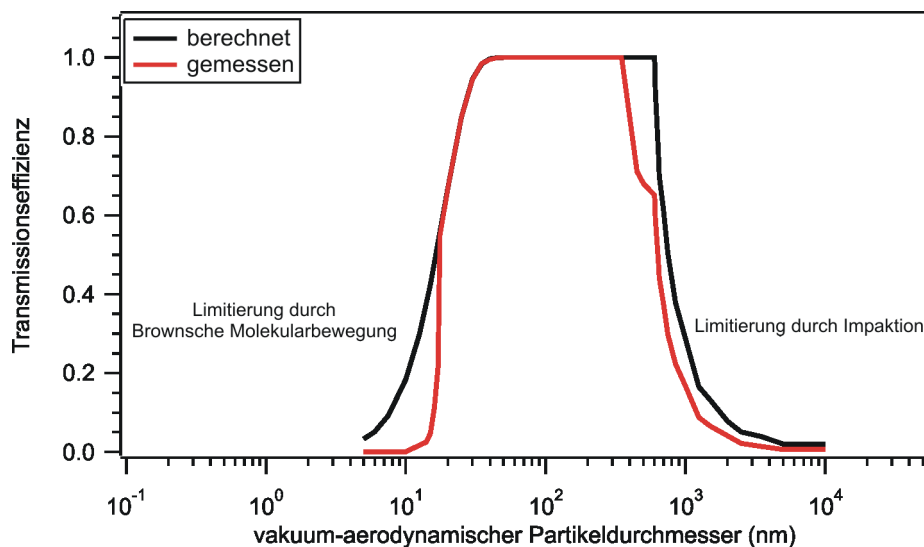


Abbildung 2.2:

Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse im AMS nach [Zhang et al., 2004c]. Die schwarze Linie ist die mit FLUENT berechnete Transmissionseffizienz. Die rote Kurve ist die mit Ammoniumnitratpartikeln gemessene Transmissionseffizienz.

moleküle eine größere Divergenz besitzt als der Partikelstrahl, kommt es hier weitgehend zu einer Trennung zwischen Partikel- und Gasstrahl. Nur ein Bruchteil der Gasmoleküle gelangen mit dem Partikelstrahl durch die ToF-Kammer in die Detektionskammer, wo sie als sogenannter interner Standard („Airbeam“) gemessen werden. Die Massenspektren 28 (N_2^+) und 32 (O_2^+) des Airbeams dienen als ein Referenzsignal für die Empfindlichkeit des Messgerätes, speziell für den Ionendetektor. Der Airbeam sollte sich bei konstanter Umgebungstemperatur und konstantem Umgebungsdruck während den Messungen nicht ändern.

Wenn die Aerosolpartikel die Linse verlassen, werden sie aufgrund des unterschiedlichen Druckes in Linse und ToF-Kammer beschleunigt. Dabei werden kleinere Teilchen auf höhere Geschwindigkeiten beschleunigt als größere. Nach Berechnungen von [Jayne et al., 2000] mit Hilfe des Strömungssimulationsprogramms FLUENT werden Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm auf eine Geschwindigkeit von $216 \pm 1 \frac{m}{s}$ beschleunigt. Am Ende der ToF-Kammer prallen die Teilchen auf eine beheizte (280 - 700 °C) Oberfläche (= Verdampfer, 0,3 cm Innendurchmesser und 1 cm Länge), auf der die flüchtigen und halbflüchtigen Komponenten der Aerosolpartikel verdampft werden. Die so entstandenen Moleküle werden durch Elektronenstoßimpaktion (70 eV) ionisiert (siehe Abschnitt 1.2). Die positiven Ionen werden von einem QMS auf ihr m/z -Verhältnis hin analysiert. Als Ionendetektor dient ein Sekundärelektronenvervielfacher, dessen Stromstärke in

eine Ionenrate (in Hz) umgewandelt wird, indem man den elektrischen Strom durch die gemittelte Signalstärke eines Einzelions (in $V \cdot s$) teilt (siehe Abschnitt 2.1). Die Ionenraten der jeweiligen m/z -Verhältnisse werden durch einen Vorverstärker in Spannungen umgewandelt, die mit Hilfe eines Analog-/ Digitalwandlers von einem Steuerungscomputer ausgelesen werden können.

Am Anfang der ToF-Kammer befindet sich der Chopper. Er besteht aus einem 5 cm großem Metallrad mit zwei Schlitzen, welches sich mit Frequenzen von 100 - 150 Hz dreht. Dies entspricht einer ToF-Periode (= die Zeit, die zwischen dem Durchfliegen der Partikel durch einen Schlitz und der Ionendetektion vergeht) zwischen 10 und 7 ms. Zur Bestimmung der Partikelgröße wird der Chopper in den Strahl gefahren, so dass die Aerosolpartikel zur gleichen Zeit starten und je nach Größe den Verdampfer zu unterschiedlichen Zeiten erreichen. Die Breite der Schlitze bestimmt den Sammel-Arbeitszyklus: bei einer Schlitzbreite von 0,13 cm erhält man einen Sammel-Arbeitszyklus von 1,8 %.

Mit dem AMS kann in zwei Betriebsarten („Modi“) gemessen werden:

- Im Flugzeit-Modus (ToF-Modus) kann eine Massengrößenverteilung für in und auf den Partikeln enthaltene chemische Substanzen gemessen werden. Dafür wird das QMS, welches mit dem Öffnen des Choppers mithilfe einer Photodiode getriggert wird, auf ein bestimmtes m/z -Verhältnis eingestellt, so dass die komplette Größenverteilung dieses Massenfragmentes bestimmt werden kann. Die durch Verdampfung und Ionisation entstandenen Ionen werden in der Detektionskammer innerhalb einer ToF-Periode detektiert. Die Zeit für Verdampfung und Ionisation ist währenddessen vernachlässigbar, da sie bei ausreichend hoher Verdampfungstemperatur gering (einige μs) ist, im Vergleich zur Flugzeit der Aerosolpartikel (einige ms). Aus der Flugzeit t der Teilchen und der bekannten Flugstrecke L (39 cm) kann die Geschwindigkeit v der Partikel berechnet werden. Mit Hilfe einer Flugzeitkalibration (siehe Abschnitt 2.2.3) lässt sich der sogenannte vakuum-aerodynamische Durchmesser D_{va} der Partikel berechnen (siehe Abschnitt 2.3.2).
- Im Massenspektrum-Modus (MS-Modus) werden Massenspektren der positiv geladenen Molekülfragmente der Aerosolpartikel bestimmt. Zu diesem Zweck fährt der Chopper abwechselnd (typischer Weise alle 5 s mit einer Totzeit von 0,5 s) in den Strahl hinein und wieder heraus. Das QMS scannt dabei mit einer Frequenz von 3 Hz alle m/z -Verhältnisse von mindestens 1 bis maximal 300 durch. Bei blockiertem Strahl werden nur die Signale des Restgases (Hintergrund) in der Detektionskammer aufgenommen. Ist der Strahl freigegeben, wird das Massenspektrum des Aerosols und des Hintergrundes gemessen. Aus der Differenz erhält man somit das Massenspektrum des zu untersuchenden

Aerosols. Die Massenspektren werden standardmäßig über 20 s gemittelt, um ein ausreichend großes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Im Feldeinsatz wird das AMS üblicherweise in beiden Modi betrieben und alle 20 s zwischen den Modi gewechselt. Die Datenaufnahme erfolgt mit einem Messprogramm, geschrieben von Manjula Canagaratna, Jose Jimenez, John Jayne und Doug Worsnop³.

Das AMS kann Partikel, deren Durchmesser größer als 300 nm ist, als Einzelpartikel im ToF-Modus zählen. Dies geschieht, sobald die Teilchen Ionenimpulse erzeugen, die einen Grenzwert überschreiten, der durch das Detektorrauschen gegeben ist. Dazu müssen sie eine genügend hohe Anzahl an Molekülen (etwa $2 \cdot 10^8$ Moleküle) besitzen, was bei Teilchen mit einem Durchmesser größer 300 nm der Fall ist [Jayne et al., 2000]. Für Ammoniumnitrat-Partikel, beispielsweise, ist die Effizienz der Einzelpartikelanalyse nahezu 100 % für $D_{va} \geq 300$ nm. Von Ammoniumsulfat-Partikeln werden dagegen nur 20 % der Teilchen als Einzelpartikel gezählt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass diese Partikel wieder von dem Verdampfer abprallen, ehe sie verdampft und ionisiert werden können (siehe Abschnitt 2.3.1).

2.2 Kalibration des AMS

Um die korrekte Arbeitsweise des AMS zu gewährleisten, müssen Kalibrationen durchgeführt werden. Dabei sind die Kalibrationen des SEVs und der Transmissions-effizienz in regelmäßigen Abständen durchzuführen, während die Kalibration der Ionisationseffizienz, der Partikelgröße und des Quadrupolmassenspektrometers im wesentlichen vor einem Feldeinsatz und/oder nach einem Wechsel von einzelnen Komponenten notwendig sind.

2.2.1 Kalibration des Sekundärelektronenvervielfachers

Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, detektiert der SEV die Ionen der jeweiligen m/z -Verhältnisse und wandelt diese in einen elektrischen Strom um. Die daraus resultierende Ionenrate wird berechnet aus der Signalstärke eines Einzelions. Diese Signalstärke ist wiederum abhängig von dem Verstärkungsfaktor des SEVs. Die Kalibration des SEVs dient nun dazu, diesen Verstärkungsfaktor zu bestimmen und eventuelle Verschlechterungen aufgrund seines Alterns zu kompensieren.

³Center for Aerosol and Cloud Chemistry, Aerodyne Research, Inc.

Innerhalb des SEVs produziert ein Ion ein Elektron. Dieses wird um den Wert des Verstärkungsfaktors verstärkt. Der Verstärkungsfaktor wird in Abhängigkeit der angelegten Spannung bestimmt, indem man das SEV-Signal für ein Einzelion für verschiedene Spannungen misst (siehe Abbildung 2.3). Die Kurve des

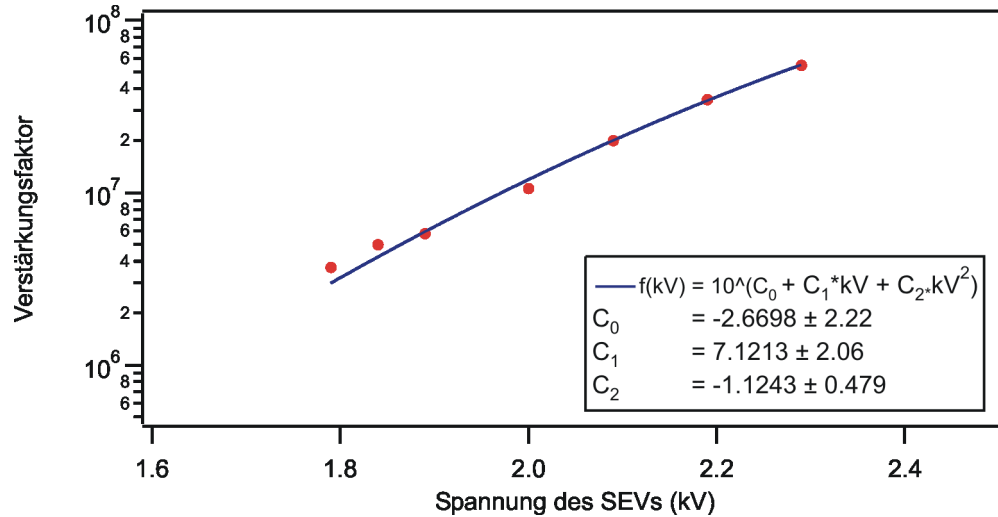


Abbildung 2.3: Gemessene Kurve des Verstärkungsfaktors.

Verstärkungsfaktors kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$A = B \cdot 10^{C_1 + C_2 \cdot U_{\text{SEV}} + C_3 \cdot U_{\text{SEV}}^2} \quad (2.1)$$

mit A : Verstärkungsfaktor
 B : Skalierungsfaktor
 U_{SEV} : Spannung des SEVs in kV
 C_1, C_2, C_3 : Kalibrationskoeffizienten

Die Kalibrationskoeffizienten C_1 bis C_3 werden festgelegt, wenn ein neuer SEV zum ersten Mal installiert wird. Das Resultat dieser Verstärkung ist der Strom (umgerechnet in Ionenrate), den man am Ende des SEVs messen kann. Angegeben wird diese Ionenrate als das Produkt aus der Spannung V und der Zeit t :

$$V \cdot t = q \cdot R = \frac{G \cdot q}{e^- \cdot R} \quad (2.2)$$

mit V : Spannung in V
 R : Widerstand des Vorverstärkers, $1 \cdot 10^6 \Omega$
 q : Ladung $\Rightarrow \frac{q}{e^-}$: Ladung pro Elektron = $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ C}$
 t : Zeit in s
 G : Verstärkungsfaktor des SEVs

Wenn $\frac{q}{e}$ und R konstant bleiben, hängt die Signalstärke eines einzelnen Ions nur von dem Verstärkungsfaktor des SEVs ab. In Abbildung 2.4 ist die Spannung des SEVs gegen die Ionenrate aufgetragen.

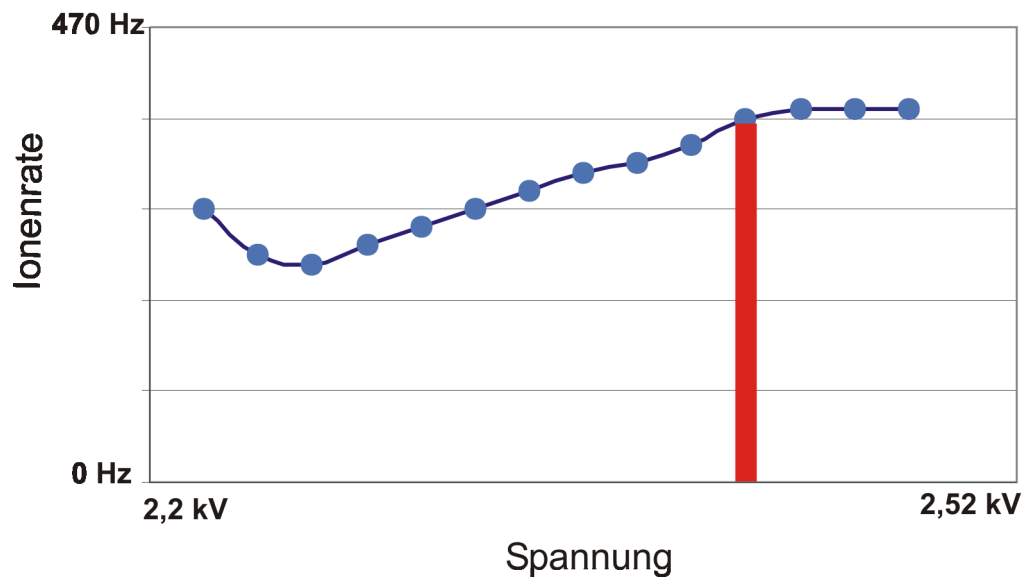


Abbildung 2.4:

Schematische Darstellung der Spannung des SEVs gegen die Ionenrate. Der rote Balken zeigt den optimalen Bereich für die Spannung des SEVs.

Für geringe Spannungen wächst die Ionenrate proportional zur angelegten Spannung bis zu einem Plateau an. Der linke Rand des Plateaus (roter Balken) ist der optimale Wert für die Spannung des SEVs, d.h. das höchst mögliche Signal (Ionenrate) bei geringster möglicher Spannung wird verwendet. Daraus wird das bestmögliche Signal erzeugt während die Lebenszeit des SEVs verlängert wird.

Außer der ersten Kalibration bei einem neuen SEV können alle weiteren SEV-Kalibrationen automatisch durchgeführt werden. Diese automatische SEV-Verstärkungsfaktor-Kalibration in der AMS-Software bestimmt die korrekte SEV-Spannung und den Verstärkungsfaktor, indem sie einzelne Ionen (z.B. des Massenfragmentes 42) misst und den Verstärkungsfaktor gegen die SEV-Spannung aufträgt. Wenn der SEV altert und somit der Verstärkungsfaktor schwächer wird, kann man dem entgegen wirken, indem man die Spannung soweit erhöht, bis man wieder ein Plateau erreicht hat.

2.2.2 Bestimmung der Ionisationseffizienz

Durch die Bestimmung der Ionisationseffizienz, auch Massenkalkulation genannt, wird die Ionisationseffizienz von Partikeln einer bekannten Substanz, in diesem Fall Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), festgelegt. Partikel aus Ammoniumnitrat sind aufgrund ihrer bekannten Dichte, Gestalt, Ionisationseffizienz und einer Sammeleffizienz von nahezu 100 % sehr gut geeignet. Sie werden erzeugt, indem eine Ammoniumnitratlösung in einen Flüssigkeitszerstäuber (z.B. „Constant Output Atomizer“ von TSI, Inc.) gefüllt wird und mit Druckluft Lösungströpfchen erzeugt werden. Diese durchlaufen zunächst einen mit Silikagel gefüllten Aerosoltrockner. Die Ammoniumnitratpartikel werden anschließend in einen DMA geleitet, wo monodisperses Aerosol einer bestimmten Größe erzeugt und in das AMS geleitet wird. Um zu verhindern, dass das AMS zwei Aerosolteilchen als eines zählt, sollte die Anzahlkonzentration der Teilchen nicht höher als $500 \frac{\text{Partikel}}{\text{cm}^3}$ sein [AMS Handbuch, 2002]. Mehrfach geladene Partikel werden aus dieser Kalibrationsroutine ausgeschlossen, indem man im ToF-Modus alle Partikel vernachlässigt, deren Flugzeit länger als ein bestimmter Grenzwert ist, d.h. die einen zu großen vakuum-aerodynamischen Durchmesser aufweisen [Allan et al., 2003a].

Die Ionisationseffizienz ist definiert als das Verhältnis zwischen generierter Ionenanzahl und der Anzahl der verfügbaren Moleküle, die ionisiert werden können (Beispiel: Die Ionisationseffizienz ist $1 \cdot 10^{-6}$, wenn 1 Molekül von einer Million Molekülen ionisiert ist).

Für jedes beliebige Ausgangsmolekül wird die Gesamtanzahl der Ionen bestimmt, indem die Signalintensitäten der Ionen aller Molekülfragmente aufsummiert werden. Grundsätzlich haben große Moleküle eine größere Ionisationseffizienz als kleine Moleküle und diese nimmt linear mit zunehmender Molekülgröße zu [McLafferty und Turecek, 1992]. Daraus folgt: Ist die Ionisationseffizienz eines Moleküls bekannt (z.B. für Ammoniumnitrat), kann die Ionisationseffizienz für alle anderen chemischen Substanzen in Bezug auf diese bekannte Ionisationseffizienz bestimmt werden.

Die Ionisationseffizienz von Nitrat (IE_{NO_3} , dimensionslos) wird berechnet, indem die Anzahl der Ionen pro Partikel einer bestimmten Größe (in der Regel $D = 350$ nm) bestimmt wird:

$$IE_{\text{NO}_3} = \frac{\text{Ionen/Partikel}}{\frac{\pi}{6} \cdot D^3 \cdot \rho_p \cdot \chi \cdot f_{\text{NO}_3}} \cdot \frac{M_{\text{NO}_3}}{N_A} \quad (2.3)$$

- mit D : Mobilitätsdurchmesser D_{mob} in nm
 ρ_P : Dichte von Ammoniumnitrat = $1,72 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
 χ : dynamischer Formfaktor = 1,25
 f_{NO_3} : Massenanteil von Nitrat an Ammoniumnitrat = 0,775
 M_{NO_3} : Molekulargewicht von Nitrat = $62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
 N_A : Avogadrozahl = $6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

Um die Aerosolmassenladung (in Masse/Luft-Volumen) für ein bestimmtes Ion des Massenspektrums zu bestimmen, wird folgende Formel verwendet:

$$\frac{\text{Masse}_{\text{NO}_3}}{\text{Luft - Volumen}} = \frac{I}{Q \cdot N_A} \cdot \frac{M_{\text{NO}_3}}{IE_{\text{NO}_3}} \quad (2.4)$$

- mit I : Ionenrate in Hz
 Q : Einlassfluss in $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$
 M_{NO_3} : Molekulargewicht von Nitrat = $62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
 IE_{NO_3} : Ionisationseffizienz von Nitrat

Zur automatischen Massenkalkulation werden im ToF-Modus der AMS-Software die Massenfragmente 30 und 46 für Nitrat gewählt. Mithilfe eines an das AMS angeschlossenen CPCs (Modell 3025A, TSI, Inc.) kann das Messprogramm des AMS' das Verhältnis der von AMS und CPC gezählten Partikel (AMS/CPC) bestimmen. Der Wert liegt typischerweise zwischen 90 % und 100 %. Mit der automatischen Kalibrationsprozedur kann nun die Ionisationseffizienz von Partikeln aus Ammoniumnitrat ermittelt werden. Diese wird zur Berechnung der Massenkonzentrationen einzelner chemischen Substanzen im Aerosol verwendet (siehe Abschnitt 2.3.1).

2.2.3 Kalibration der Partikelgröße

Die Kalibration der Partikelgröße bestimmt, wie der vakuum-aerodynamische Durchmesser von der AMS-Software berechnet wird und sollte vor jeder Feldmessung durchgeführt werden. Wichtig ist die Größenkalibration immer dann, wenn sich der Umgebungsdruck ändert (z.B. bei Messungen auf Bergen oder in Flugzeugen, siehe [Henseler, 2003]). Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, werden Partikel unterschiedlicher Größe bei der Expansion des Trägergases in das Vakuumsystem des AMS' aufgrund ihrer unterschiedlichen Trägheit verschieden stark beschleunigt. Aus der Geschwindigkeit, die die Partikel beim Eintritt in das Vakuum erhalten, kann der vakuum-aerodynamische Durchmesser D_{va} berechnet werden (siehe Abschnitt 2.3.2).

Die Beziehung zwischen der Partikelgeschwindigkeit v und dem vakuum-aerodynamischen Durchmesser D_{va} kann nach [Allan et al., 2003a] beschrieben werden durch:

$$v = v_{\text{gin}} + \frac{v_{\text{ga}} - v_{\text{gin}}}{1 + \left(\frac{D_{\text{va}}}{d^*}\right)^b} \quad (2.5)$$

- mit D_{va} : vakuum-aerodynamischer Durchmesser in nm
 v : Partikelgeschwindigkeit in $\frac{m}{s}$
 v_{gin} : Gas- und Partikelgeschwindigkeit in der aerodynamischen Linse
in $\frac{m}{s}$
 v_{ga} : asymptotische Geschwindigkeit für $D_{va} \rightarrow 0$ in $\frac{m}{s}$
 d^* : Kalibrationsparameter in nm
 b : Kalibrationsparameter, dimensionslos

Durch die Größenkalibration mit Teilchen bekannter Dichte und bekannter Form werden die vier Parameter v_{gin} , v_{ga} , b und d^* festgelegt. Danach kann die Größe der Aerosolpartikel aus der gemessenen Flugzeit ermittelt werden. Zur Kalibration werden Ammoniumnitratpartikel verschiedener Größen mit dem DMA generiert. Für jeden Partikeldurchmesser von 50 bis 1500 nm wird im ToF-Modus eine Datei gespeichert. Aus der so gemessenen Flugzeitkurve lässt sich die jeweilige Flugdauer ablesen (siehe Abbildung 2.5) und daraus die Partikelgeschwindigkeit bestimmen.

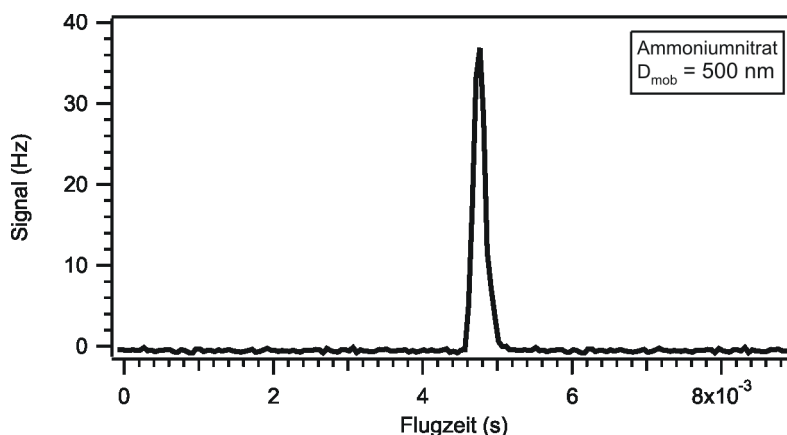


Abbildung 2.5:

Gemessene Flugzeitkurve eines Ammoniumnitratpartikels mit einer Größe von $D_{mob} = 500$ nm.

Anschließend wird die Geschwindigkeit v gegen D_{va} aufgetragen und mit Gleichung 2.5 angefitet (siehe Abbildung 2.6). Die daraus berechneten Kalibrationsparameter d^* und b werden in das AMS-Messprogramm eingetragen und für weitere Messungen verwendet.

2.2.4 Kalibration des Quadrupolmassenspektrometers

Das QMS des AMS' muss regelmäßig, besonders nach Öffnen der Vakuumkammer, kalibriert werden. Dabei wird sowohl die Position als auch die Form des Massensignals, d.h. die Auflösung des QMS', bestimmt.

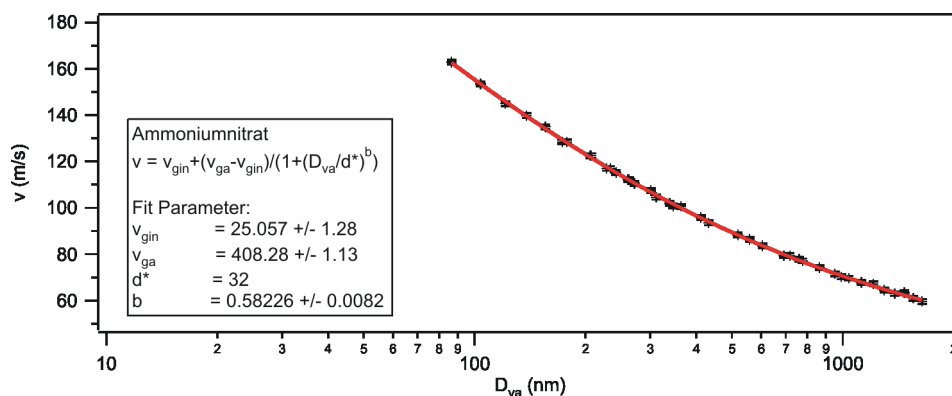


Abbildung 2.6:

Geschwindigkeit gegen vakuum-aerodynamischen Durchmesser für Ammoniumnitratpartikel bei einem Druck von 1013 hPa. Die Messpunkte sind mit Gleichung 2.5 angefitet; die Kalibrationsparameter d^* und b können für weitere Messungen verwendet werden.

Wie bereits in Abschnitt 1.2 beschrieben, ist das QMS ein Massenfilter, der von Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses passiert wird. Diese m/z hängen von den Spannungen ab, die an den Elektroden des Massenspektrometers angelegt sind. Der Massenbereich, für den das Massenspektrometer „offen“ ist, bestimmt das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers.

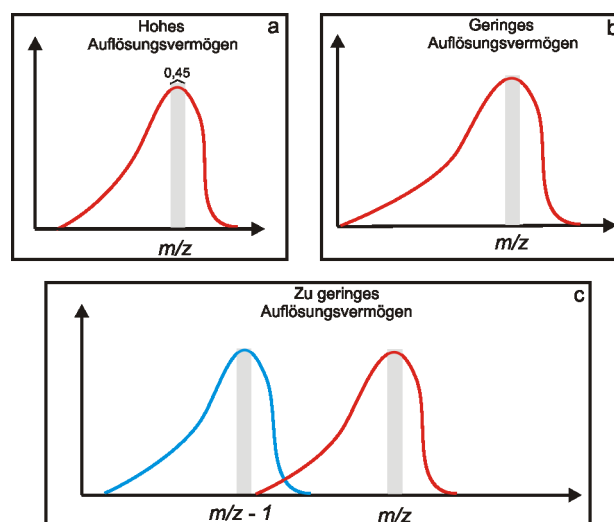


Abbildung 2.7:

Schematische Darstellung des Auflösungsvermögens des Quadrupolmassenspektrometers.

Das Auflösungsvermögen ist die Fähigkeit, zwei Ionen mit geringen Massendifferenzen noch getrennt zu erkennen. Bei einem hohen Auflösungsvermögen ist das Massensignal asymmetrisch geformt (siehe Abbildung 2.7a). Es hat eine steile rechte Flanke, während die linke Flanke langgestreckter, weniger steil ist. Wenn man die Massenauflösung des QMS verringert, wird der Peak breiter, wobei die Form und die Position der rechten Flanke nicht verändert wird (Abbildung 2.7b). Die Form des Massensignals hat eine abgeflachte Spitze, die eine Breite von etwa 0,45 amu hat [Allan et al., 2003a], so dass die Signalintensität für jede Ionenmasse bestimmt werden kann, indem über dieses abgeflachte Stück gemittelt wird.

Um die IONENTRANSMISSION durch das QMS zu maximieren, muss das Auflösungsvermögen so gering wie möglich gehalten werden. Ist die Auflösung allerdings zu gering, endet die linke Flanke des betrachteten Massensignals in dem Signal der nächst geringeren Masse, was dessen Intensität verändert (Abbildung 2.7c). Zur Optimierung der IONENTRANSMISSION muss somit das Auflösungsvermögen so gering wie möglich und so hoch wie nötig gesetzt werden. Das Auflösungsvermögen des AMS liegt zwischen 0,5 und 0,8 amu.

Im MS-Modus des AMS-Messprogramms wird die Ionenintensität einer einzelnen Masse als ein über einen Bereich in der Mitte des Massenpeaks gemittelt Signal gemessen. Dieser Mittelungsbereich sollte so groß wie möglich gewählt werden, damit man ein optimiertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhält. Auf der anderen Seite sollte dieser Bereich nicht breiter sein, als die oben beschriebene abgeflachte Peakspitze um die Signalintensität zu optimieren. Üblicherweise ist dieser Bereich um 0,5 amu nach links von der rechten Kante des Massenpeaks verschoben.

Im ToF-Modus wird die Signalintensität von jedem ausgesuchten m/z -Verhältnis an einem einzigen Punkt des Peaks bestimmt. Deshalb ist es wichtig, dass das Signalmaximum des abgeflachten Bereichs benutzt wird, die Intensität für jedes m/z -Verhältnis zu bestimmen. Da das QMS im ToF-Modus etwas langsamer scannt als im MS-Modus, unterscheiden sich die Massensignale etwas, d.h. das Signal im ToF-Modus ist für alle m/z -Verhältnisse um 0,6 amu nach links verschoben.

2.2.5 Justierung der aerodynamischen Linse und des Choppers

Die aerodynamische Linse „formt“ einen Gasstrahl, der mit Überschallgeschwindigkeit in das Vakuum expandiert. Aerosolpartikel in diesem Gasstrahl werden in die Mitte fokussiert, um einen möglichst dünnen, nur gering divergierenden Partikelstrahl zu erhalten.

Die Position der Linse kann in horizontaler und vertikaler Richtung mit jeweils zwei Schrauben verändert werden, bis das Partikelverhältnis AMS/CPC maximal

ist.

Die Position des Choppers muss nur dann neu eingestellt werden, wenn ein neuer eingebaut wurde, oder das Airbeamsignal im MS-Modus von dem im ToF-Modus signifikant abweicht. Auch hierfür gibt es eine automatische Prozedur im AMS-Messprogramm.

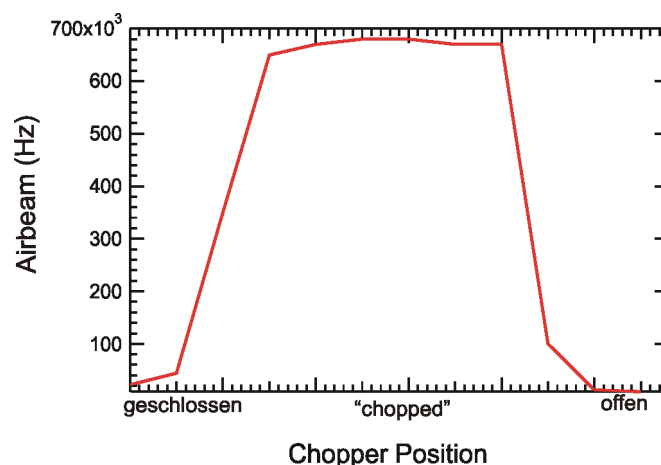


Abbildung 2.8:

Manuelle Überprüfung der Chopperposition: Aufgetragen ist das Airbeamsignal gegen die Chopperpositionen geschlossen, offen und chopped.

In Abbildung 2.8 ist das Airbeamsignal (in Hz) gegen die Position des Choppers, gemessen im ToF-Modus, aufgetragen. Das Bild stammt von einer manuellen Überprüfung der Chopperposition. Dazu wurde im ToF-Modus ein m/z -Verhältnis des Airbeams (m/z 28) ausgewählt. In der geschlossenen Position blockiert der Chopper den Airbeam komplett, so dass kein Signal gemessen werden kann. In der offenen Position wird sowohl Hintergrund (= Airbeam) als auch das eigentliche Signal gemessen und voneinander abgezogen. Da das in diesem Fall aber auch der Airbeam ist, wird auch hier kein Signal gemessen. In der „chopped“ Position zerhackt der Chopper den Strahl zur Analyse der Partikelgröße, so dass Gasmoleküle bereits nach 2 ms detektiert werden.

2.3 Methodik der Auswertung

Die Messdaten des AMS werden als IGOR-Text abgespeichert und können somit in die Analysesoftware IGOR (Wavemetrics, Inc.) geladen werden. Zur Analyse der Da-

ten für diese Arbeit wurde das von James Allan⁴ geschriebene Auswerteprogramm verwendet. Im Folgenden werden die Formeln zur Berechnung der Massenkonzentrationen und Größenverteilungen, auf denen das Analyseprogramm basiert, beschrieben. In Abschnitt 2.3.3 wird auf die Delta-Analyse eingegangen, die zur Auswertung der Massenspektren von organischen Substanzen benutzt wird. Die Auswertesoftware zur Delta-Analyse ist Bestandteil des Analyseprogramms des AMS', basierend auf Programmen von Manjula Canagaratna⁵ und Frank Drewnick⁶.

2.3.1 Berechnung der Massenkonzentration

Die Massensignale, die mit dem AMS im MS- und ToF-Modus aufgenommen werden, können in Massenkonzentrationen der einzelnen chemischen Substanzen des Aerosols umgerechnet werden.

MS-Modus

Zur Berechnung der Massenkonzentrationen im MS-Modus wird der molekulare Fluss F_i (in Moleküle pro s) der chemischen Substanz i , der in dem AMS den Detektor in einer für i charakteristischen und spezifischen Zeiteinheit erreicht, aus dem Signal eines einzelnen m/z -Verhältnisses wie folgt berechnet ([Jimenez et al. 2003], nach [Bley (1988)]):

$$F_i = \frac{I_{if}}{X_{if} \cdot IE_i} \quad (2.6)$$

- mit I_{if} : Ionenrate des f -ten Fragments (m/z) der chemischen Substanz i in Hz
 X_{if} : detektierter Anteil von Ionen der chemischen Substanz i des f -ten Fragments
 IE_i : Ionisationseffizienz der chemischen Substanz i , dimensionslos

Damit kann die detektierte Ionenrate I eines bestimmten m/z -Verhältnisses mit folgender Formel in die dazugehörige Massenkonzentration C (in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$) umgerechnet werden:

$$C_i = \frac{F_i \cdot M_i}{N_A \cdot Q} = \frac{M_i}{IE_i} \cdot \frac{I_{if}}{N_A \cdot Q \cdot X_{if}} \quad (2.7)$$

- mit M_i : Molekulargewicht der chemischen Substanz i in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
 N_A : Avogadrozahl
 Q : Volumensammelfluss in $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$

⁴School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences (SEAES), University of Manchester, United Kingdom

⁵Center for Aerosol and Cloud Chemistry for Atmospheric and Environmental Chemistry, Aerodyne Research Inc., Billerica, Massachusetts

⁶Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Wolkenphysik und -chemie, Mainz

Die Massenfragmente, die mit dem AMS gemessen werden, können in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden: m/z -Verhältnisse der Gasphasen-Moleküle des Airbeams und die m/z -Verhältnisse der Aerosolphasen-Moleküle von Kalium, Nitrat, Chlorid, Sulfat, Ammonium und „Organics“. Unter dem Begriff „Organics“ sind alle organischen Substanzen des gemessenen Aerosols zusammengefasst. In den hier vorgestellten Messungen mit dem AMS wird nur auf die Massensignale von Nitrat, Ammonium, Sulfat und Organics eingegangen, da dies die Hauptbestandteile der gemessenen Partikel sind.

Da es inpraktikabel ist, für jede einzelne chemische Komponente der Aerosolpartikel die entsprechende spezifische Ionisationseffizienz experimentell zu ermitteln, wird nur die Ionisationseffizienz für Nitrat (IE_{NO_3}) durch Kalibration bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.2). Unter der Annahme, dass der Ionisationsquerschnitt des Ausgangsmoleküls proportional zur Anzahl der detektierten Elektronen und damit proportional zum Molekulargewicht ist, kann dieser Wert auf andere chemischen Substanzen angewendet werden [Jimenez et al., 2003a]. Damit kann das Verhältnis aus Ionisationseffizienz und Molekulargewicht für jede chemische Substanz i berechnet werden aus:

$$\frac{IE_i}{M_i} = R_{IE_i} \cdot \frac{IE_{\text{NO}_3}}{M_{\text{NO}_3}} \quad (2.8)$$

Dabei ist R_{IE_i} die relative Ionisationseffizienz nach [Alfarra et al., 2004]. Sie ist eine dimensionslose Konstante, spezifisch für eine chemische Substanz i , die im Labor experimentell bestimmt werden kann. In Tabelle 2.1 sind die Werte der relativen Ionisationseffizienzen für Nitrat, Ammonium, Sulfat und Organics, die zur Auswertung der hier gezeigten Daten verwendet wurden, aufgelistet. Der Wert 1,15 für Sulfat ist von verschiedenen Arbeitsgruppen während Laborexperimenten bestimmt worden [Horgrefe et al., 2004]. Die relative Ionisationseffizienz für Ammonium kann von Gerät zu Gerät variieren und wird während jeder standardmäßigen Kalibration mit Ammoniumnitrat festgelegt. Für organische Substanzen in den Aerosolpartikeln kann die relative Ionisationseffizienz je nach beteiligten Komponenten verschieden sein. Der allgemein verwendete Wert ist 1,4.

Verschiedene Feldmessungen sowie Vergleichsmessungen zwischen dem AMS und einem CPC haben gezeigt, dass die Sammeleffizienz S (= Verhältnis zwischen AMS-Anzahlkonzentration und CPC-Anzahlkonzentration) des AMS von der chemischen Zusammensetzung der Partikel und deren Aggregatzustand abhängig ist. So werden flüssige (und damit runde) Partikel mit nahezu 100 % gesammelt, wohingegen Partikel, die auf dem Weg zum Verdampfer abtrocknen und damit nicht-sphärische Formen annehmen können, eine Sammeleffizienz von weniger als 15 % haben können [Allan, 2004]. Besonders die Massenkonzentrationen für Ammoniumsulfatpartikel, die im Gegensatz zu Partikeln aus Ammoniumnitrat

eine geringere Wasserlöslichkeit haben, wird von dem AMS um einen Faktor zwei unterschätzt [Drewnick et al., 2003], [Alfarra et al., 2004], [Allan, 2004]. Diese Unterschätzung wird auf das Abprallen der Partikel von dem Verdampfer, ehe sie verdampft werden können, zurückgeführt. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wird die Sammeleffizienz S_i auf 0,5 gesetzt (siehe Tabelle 2.1). Neben der Sammeleffizienz von Sulfatpartikeln wird auch die für Nitrat- und Ammoniumpartikel mit 0,5 angegeben, da während unserer Messungen diese drei chemischen Substanzen intern vermischt in den Partikeln vorkamen.

chemische Substanz	R_{IE}	S
Ammonium	3,5	0,5
Nitrat	1	0,5
Sulfat	1,15	0,5
Organics	1,4	1

Tabelle 2.1:

Relative Ionisationseffizienz R_{IE} und Sammeleffizienz S von Sulfat, Ammonium, Nitrat und Organics zur Berechnung der Massenkonzentrationen.

Mit der Einführung der relativen Ionisationseffizienz und der Sammeleffizienz kann man die Massenkonzentrationen wie folgt berechnen [Alfarra et al., 2004]:

$$C_i = \frac{1}{R_{IE_i}} \cdot \frac{I_{if}}{N_A \cdot Q} \cdot \frac{M_{NO_3}}{IE_{NO_3}} \cdot \frac{1}{S_i} \quad (2.9)$$

Um nun die Massenkonzentration aus Signalen aller Massenfragmente einer bestimmten chemischen Substanz i zu ermitteln, summiert man die Ionenrate I_f auf [Jimenez et al. 2003].

$$C_i = \frac{1}{R_{IE_i}} \cdot \frac{\sum I_{if}}{N_A \cdot Q} \cdot \frac{M_{NO_3}}{IE_{NO_3}} \cdot \frac{1}{S_i} \quad (2.10)$$

Dieser Ansatz ist einfach auf chemische Substanzen wie Nitrat und Sulfat anzuwenden, deren Hauptmassensignale in der Regel deutlich ausgeprägt und Beiträge von anderen Substanzen (z.B. Organics) relativ gering sind. Allerdings ist das Aufsummieren aller Massenfragmente im Massenspektrum auf die meisten chemischen Substanzen nicht anwendbar. Dies soll am Beispiel von Ammonium verdeutlicht werden:

Die Massenkonzentration von Ammonium kann nicht mit Gleichung 2.10 alleine berechnet werden. Aus Laborexperimenten weiß man, dass Ammoniumpartikel durch

Elektronenstoßimpaktion zu drei Hauptionen fragmentieren: m/z 15 (NH^+), m/z 16 (NH_2^+) und m/z 17 (NH_3^+). Nun ist es nicht möglich, diese Signale direkt zu verwenden, da diese einen signifikanten Anteil von anderen chemischen Substanzen enthalten, wie z.B. $^{15}\text{N}^+$, CH_3 , O^+ , OH_2^{2+} und OH^+ Ionen [Allan et al., 2004]. Da m/z 15 ein sehr geringes Massensignal hat (nur 10 % der Signalhöhe von m/z 16), wird es zur Berechnung der Massenkonzentration von Ammonium ausgeschlossen. Die Signale auf m/z 16 und 17 können nur dann korrekt verwendet werden, wenn alle anderen „störenden“ Massensignale korrekt angegeben werden. Nach [Delia et al., 2004] können die Ionenraten von m/z 16 und 17 ($I_{\text{NH}_4,16}$ und $I_{\text{NH}_4,17}$) folgendermaßen berechnet werden:

$$I_{\text{NH}_4,16} = I_{16} - \alpha_1 I_{14} - \alpha_2 I_{18} \quad (2.11)$$

$$I_{\text{NH}_4,17} = I_{17} - \alpha_3 I_{14} - \alpha_4 I_{18} \quad (2.12)$$

Dabei sind α_1 bis α_4 Multiplikatoren, deren Werte auf den gemessenen Fragmenten von Luft (O^+) und Wasser (H_2O^+) basieren. Die Ionenrate von m/z 15 lässt sich, basierend auf der Ionenrate von m/z 16, wie folgt berechnen:

$$I_{\text{NH}_4,15} = \alpha_5 I_{16} \quad (2.13)$$

wobei α_5 auf Messergebnissen aus dem Labor basiert. Diese drei Berechnungen der Ionenraten für Ammonium können nun zur Berechnung der Massenkonzentration mit Gleichung 2.10 verwendet werden.

Um nun den Beitrag aller chemischen Substanzen des gemessenen Aerosols zu einem Massenfragment korrekt zu berechnen, wurden sogenannte Fragmentationstabellen erstellt. In den Tabellen A.1 bis A.3 in Anhang A sind diese aufgelistet. Dabei steht jede Spalte für eine bestimmte chemische Substanz. In diese Tabellen kann der jeweilige Benutzer eintragen, welche m/z -Verhältnisse in jedem Massenspektrum vorkommen und zusätzlich deren Abhängigkeit von anderen Massensignalen. Die Entwicklung dieser Fragmentationstabellen, die auf alle AMS-Geräte anwendbar sind, ist das Resultat von verschiedenen Arbeitsgruppen, die das AMS benutzen. Zusammengefasst und erweitert werden sie von James Allan in Zusammenarbeit von den Mitarbeitern von Aerodyne, Inc.. Auf der Homepage von James Allan (<http://cloudbase.phy.umist.ac.uk/people/allan/ja.igor.html>) kann man die jeweils neueste Version dieser Tabellen und des Analyseprogramms herunterladen. Für diese Arbeit wurden die Tabellen AMSbatchfiles030103.itx vom 01. März 2003 und das Analyseprogramm Deluxe 1.27 vom 01. Februar 2003 verwendet.

ToF-Modus

Zur Berechnung der Massenkonzentrationen der chemischen Substanzen im ToF-Modus werden die Ionenraten gemittelt und aus dem gemessenen Strom des Ionendetektors und dem bekannten Verstärkungsfaktor in Ionen pro ToF-Periode

umgerechnet. Für eine bestimmte chemische Substanz können die gemittelten Ionen/ToF-Periode in die Massenkonzentration dieser Substanz umgerechnet werden [Bahreini et al., 2003]:

$$C_i = \frac{I_i^{\text{ToF}}}{IE_i} \cdot \frac{M_i}{N_A} \cdot \frac{f}{D \cdot Q} \quad (2.14)$$

mit I_i^{ToF} : gemittelte Ionen/ToF-Periode der chemischen Substanz i , dimensionslos
 f : Frequenz des Choppers in Hz
 D : Chopper Sammel-Arbeitszyklus = 1,8 %

Auch hier kann das Verhältnis der Ionisationseffizienz zum Molekulargewicht der chemischen Substanz i gleichgesetzt werden mit dem Verhältnis für Nitrat. Somit folgt für Gleichung 2.14:

$$C_i = \frac{I_i^{\text{ToF}}}{IE_{\text{NO}_3}} \cdot \frac{M_{\text{NO}_3}}{N_A} \cdot \frac{f}{D \cdot Q} \cdot K_i \quad (2.15)$$

wobei K_i ein Kalibrationsfaktor für die chemische Substanz i ist.

Die Ionensignale der m/z -Verhältnisse einer chemischen Substanz werden vorab im ToF-Modus ausgewählt. Da nur ein Bruchteil der Messzeit die Partikel durch die Schlitze des Choppers gelangen können, ist die Anzahl der voreingestellten m/z -Verhältnisse auf 25 beschränkt [AMS Handbuch, 2002]. Etwa 99 % der Nitrat-Ionensignale ist in den Massenfragmenten 30 und 46 vorhanden [Horgrefe et al., 2004]. Deshalb wird die Massenkonzentration für Nitrat aus der Summe der Ionenrate dieser beiden Massensignale mit Gleichung 2.15 berechnet. Die Sulfatmasse wird von den Massenfragmenten 48, 64, 80, 81 und 98 bestimmt. Während m/z 48 und 64 eine relativ hohe Ionenrate und auch kaum Interferenzen mit organischen Substanzen haben, sind die Signale von m/z 80, 81 und 98 deutlich geringer und haben mehr Beiträge von organischen Komponenten. Die Massenkonzentration von Sulfat wird deshalb nur mit der Summe der Ionenraten von m/z 48 und 64 berechnet. Die ausgelassenen Massenfragmente werden in einem experimentell bestimmten Korrekturfaktor von $1,77 \pm 0,08$ berücksichtigt [Horgrefe et al., 2004], mit dem die Massenkonzentration von Sulfat multipliziert wird.

In den organischen Fragmenten sind eine Vielzahl an verschiedenen chemischen Substanzen vorhanden, deren Signalintensitäten im Massenspektrum unterschiedlich sein können, je nachdem, welche Organics im gesammelten Aerosol vorhanden sind. Die Massenfragmente der Organics, die während unserer Messungen typischerweise in Umgebungsluft gesammelt wurden, beinhalten m/z 41, 43, 44, 55, 57, 69, 71 und 91 (siehe Kapitel 3 und 4). Diese sind Bestandteile der Ionenfolge von Alkanen, Cycloalkanen, Alkoholen und Aromaten sind [McLafferty und Turecek, 1992].

2.3.2 Bestimmung des vakuum-aerodynamischen Durchmessers

Im ToF-Modus kann eine Massengrößenverteilung für im Aerosol enthaltene chemische Substanzen berechnet werden. Aus der gemessenen Flugzeit der Partikel wird deren Durchmesser errechnet.

Um die Größe von Partikeln zu beschreiben, deren Form oft unregelmäßig ist, bedient man sich sogenannter äquivalenter Durchmesser, die die Größe von runden Partikeln, welche sich genauso verhalten wie die zu untersuchenden Teilchen, wiedergeben. So ist der aerodynamische Durchmesser D_a definiert als der Durchmesser eines runden Partikels mit der Dichte $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, welches die gleiche Fallgeschwindigkeit besitzt wie das zu untersuchende Teilchen [Hinds, 1999]. Die kritische Öffnung am Eingang der aerodynamischen Linse des AMS' reduziert den Druck auf etwa 3 hPa. Das hat zur Folge, dass die Aerosolpartikel sich hier im freien molekularen Bereich befinden, da der Partikeldurchmesser viel kleiner ist, als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle. Somit ist der „klassische“ aerodynamische Durchmesser nicht geeignet, die charakteristischen Eigenschaften der vom AMS gemessenen Partikel zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde der sogenannte vakuum-aerodynamische Durchmesser D_{va} eingeführt [Jimenez et al. 2003]. D_{va} ist der Durchmesser eines sphärischen Partikels der Dichte $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, welches die gleiche Geschwindigkeit bei einer Beschleunigung durch eine Expansion des Trägergases im freien molekularen Bereich erhält wie das zu untersuchende Partikel.

Generell hängt der gemessene aerodynamische Durchmesser sowohl von Dichte und Gestalt der Partikel ab, als auch von dem sogenannten Strömungsregime des Gases, indem sich die Partikel befinden. Dabei unterscheidet man zwischen dem Kontinuums- und Übergangsregime und dem freien molekularen Bereich. Die einzelnen Bereiche werden mit Hilfe der Knudsen-Zahl Kn beschrieben. Diese ist definiert als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle zu dem Partikeldurchmesser D [Hinds, 1999]:

$$Kn = \frac{2\lambda}{D} \quad (2.16)$$

mit:

- | | | |
|-----------------|---|--|
| $Kn \ll 1$ | : | Kontinuumsregime:
Das Gas, welches um die Partikel fließt, wird als ein Fluid angesehen. |
| $Kn \gg 1$ | : | Freier molekularer Bereich:
Das Gas wird als eine Ansammlung von Molekülen betrachtet, die beim Zusammenprall mit den Partikeln elastische Stöße ausführen. |
| $0,1 < Kn < 10$ | : | Übergangsbereich |

Die Größe der Partikel wird gemessen, indem das Verhältnis der Widerstandskraft

F_D , die von den Gasmolekülen auf die Partikel ausgeübt wird, zu anderen, die Partikel beeinflussenden Kräfte berechnet wird. Der Einfluss der Widerstandskraft F_D auf Partikelgröße und -gestalt unterscheidet sich je nachdem, in welchem Strömungsregime gemessen wird.

Im einfachsten Fall (Kontinuumsregime) kann die Widerstandskraft F_D (in $\frac{\text{g}}{\text{cms}^2}$) mit dem sogenannten Stokes'schen Gesetz beschrieben werden:

$$F_D = 3\pi \cdot \eta \cdot v \cdot D \quad (2.17)$$

mit η : dynamische Zähigkeit der Luft = $1,84 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cms}}$
 v : Partikelgeschwindigkeit relativ zum Gas in $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$

Im Übergangsregime und dem freien molekularen Bereich verringert sich der Widerstand, da die relative Gasgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche ungleich Null ist [Hinds, 1999]. Deshalb wird die Cunningham'sche Gleitkorrektur $C_c(Kn)$ als Korrekturfaktor nach [Allen und Raabe, 1982] eingeführt, womit Gleichung 2.17 wird zu:

$$F_D = \frac{3\pi\eta v D}{C_c(D)} \quad (2.18)$$

mit:

$$\begin{aligned} C_c(Kn(D)) &= 1 + Kn(\alpha + \beta \exp(-\frac{\gamma}{Kn})) \\ &\approx (\alpha + \beta)Kn \end{aligned} \quad (2.19)$$

mit den Parametern $\alpha = 1,142$, $\beta = 0,558$ und $\gamma = 0,999$ nach [Baron und Willeke, 2001].

Je unregelmäßiger die Partikel geformt sind, desto größer ist die Widerstandskraft. Um diesem Anwachsen Rechnung zu tragen, wird ein weiterer Korrekturfaktor eingeführt, der dimensionslose dynamische Formfaktor χ . Damit wird Gleichung 2.18 für jedes Strömungsregime zu:

$$F_D = \frac{3\pi\eta\chi v D}{C_c(D)} \quad (2.20)$$

Der dynamische Formfaktor χ ist 1 für runde Partikel und χ ist größer 1 für nicht-sphärisch geformte Partikel.

Zur Herleitung des vakuum-aerodynamischen Durchmessers D_{va} wird die Beziehung zwischen dem aerodynamischen Durchmesser D_a und dem volumenäquivalenten Durchmesser D_v nach [McMurry et al., 2002] verwendet:

$$D_a^2 \cdot C_c(Kn(D_a)) = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_0} D_v^2 \cdot C_c(Kn(D_v)) \quad (2.21)$$

mit	D_a	:	aerodynamischer Durchmesser in nm
	D_v	:	volumenäquivalenter Durchmesser in nm
	$C_c(Kn(D))$:	Cunninghamsche Gleitkorrektur in Abhängigkeit von der Knudsenzahl Kn , dimensionslos
	ρ_p	:	Partikeldichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
	ρ_0	:	Einheitsdichte: $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
	χ	:	dynamischer Formfaktor, dimensionslos

Mit Gleichung 2.19 folgt dann für Gleichung 2.21:

$$D_a \equiv D_{va} = \frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot \frac{1}{\chi} \cdot D_v \quad (2.22)$$

wobei hier der vakuum-aerodynamische Durchmesser D_{va} eingeführt wurde. Im Gegensatz dazu lautet der klassische aerodynamische Durchmesser nach [Hinds, 1999]:

$$D_a = \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot \frac{1}{\chi}} \cdot D_v \quad (2.23)$$

Wie bereits erwähnt, werden zur Kalibration des AMS' Partikel einer bestimmten Größe mit dem DMA (TSI, Inc.) vorselektiert. Dieser bestimmt den Partikeldurchmesser über deren elektrische Mobilität. Daher muss ein Zusammenhang zwischen dem vakuum-aerodynamischen Durchmesser D_{va} und dem Mobilitätsdurchmesser D_{mob} hergestellt werden. Dafür wird zunächst der Zusammenhang zwischen dem volumenäquivalenten Durchmesser D_v und dem Mobilitätsdurchmesser D_{mob} aufgestellt. Dieser ist gegeben durch [Jimenez et al., 2003a]:

$$\frac{D_v \chi}{C_c(Kn(D_v))} = \frac{D_{mob}}{C_c(Kn(D_{mob}))} \quad (2.24)$$

Für sphärische Partikel ($\chi = 1$) ist $D_v = D_{mob}$. Für nicht-sphärische Partikel muss die Beziehung zwischen D_v und D_{mob} normalerweise numerisch gelöst werden, da auch C_c von den jeweiligen Durchmessern abhängt und $C_c(D_v) \neq C_c(D_{mob})$ sein kann. Es kann aber gezeigt werden, dass folgende Näherung für C_c innerhalb eines 10 %-tigen Fehlers für die Knudsenzahl Kn verwendet werden kann [Jimenez et al., 2003a]:

$$\begin{aligned} C_c(Kn(D)) &= 1 + Kn(\alpha + \beta \exp(-\frac{\gamma}{Kn})) \\ &\approx 1 + (\alpha + 0,73\beta)Kn \\ &= 1 + \phi Kn \end{aligned} \quad (2.25)$$

Damit folgt für Gleichung 2.24:

$$\frac{D_v \chi}{1 + \phi \frac{2\lambda}{D_v}} = \frac{D_{mob}}{1 + \phi \frac{2\lambda}{D_{mob}}} \quad (2.26)$$

Aufgelöst nach D_v erhält man die Beziehung zwischen dem volumenäquivalenten Durchmesser und dem Mobilitätsdurchmesser:

$$D_v = \frac{D_{\text{mob}}}{\chi} \cdot \frac{1}{2(1 + \phi \frac{2\lambda}{D_{\text{mob}}})} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\lambda\phi\chi(1 + \frac{2\lambda}{D_{\text{mob}}})}{D_{\text{mob}}}} \right) \quad (2.27)$$

Mit Gleichung 2.25 und 2.26 erhält man somit die gesuchte Beziehung zwischen dem vakuum-aerodynamischen Durchmesser und dem Mobilitätsdurchmesser:

$$D_{\text{va}} = \frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot \frac{1}{\chi^2} \cdot D_{\text{mob}} \cdot K \quad (2.28)$$

mit:

$$K = \frac{1}{2(1 + \phi \frac{2\lambda}{D_{\text{mob}}})} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\lambda\phi\chi(1 + \frac{2\lambda}{D_{\text{mob}}})}{D_{\text{mob}}}} \right) \quad (2.29)$$

Eine andere Definition des dynamischen Formfaktors wurde von [Jayne et al., 2000] eingeführt, der sogenannte Jayne'sche Formfaktor χ_J :

$$\chi_J = \frac{1}{\chi^2} \cdot K \quad (2.30)$$

Damit wird Gleichung 2.28 zu:

$$D_{\text{va}} = \frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot D_{\text{mob}} \cdot \chi_J \quad (2.31)$$

Der Jayne'sche Formfaktor kann bei Messungen mit Partikeln bekannter Dichte ρ_p z.B. mit DMA und AMS bestimmt werden.

2.3.3 Die Delta-Analyse

Die Zuordnung von Massenspektren zu organischen Substanzen ist schwierig. Ein organisches Molekül kann prinzipiell an allen Bindungen fragmentieren. Ein Massenspektrum von organischen Aerosolpartikeln (Abbildung 2.9), gemessen an der Autobahn A4 während einer Messkampagne mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen (Kapitel 4), zeigt Ionenfolgen im Abstand von 14 amu, was genau einem CH_2^+ -Fragment entspricht.

Als Folge des sehr starken Ionenstoßes ist dieses periodische Fragmentierungsmuster deutlich ausgeprägt. In Abbildung 2.9 erkennt man zwei dominierende Ionenfolgen: m/z 29, 43, 57, 71 und 85 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$: Alkane) und m/z 27, 41, 55, 69 und 83 ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$: Cycloalkane).

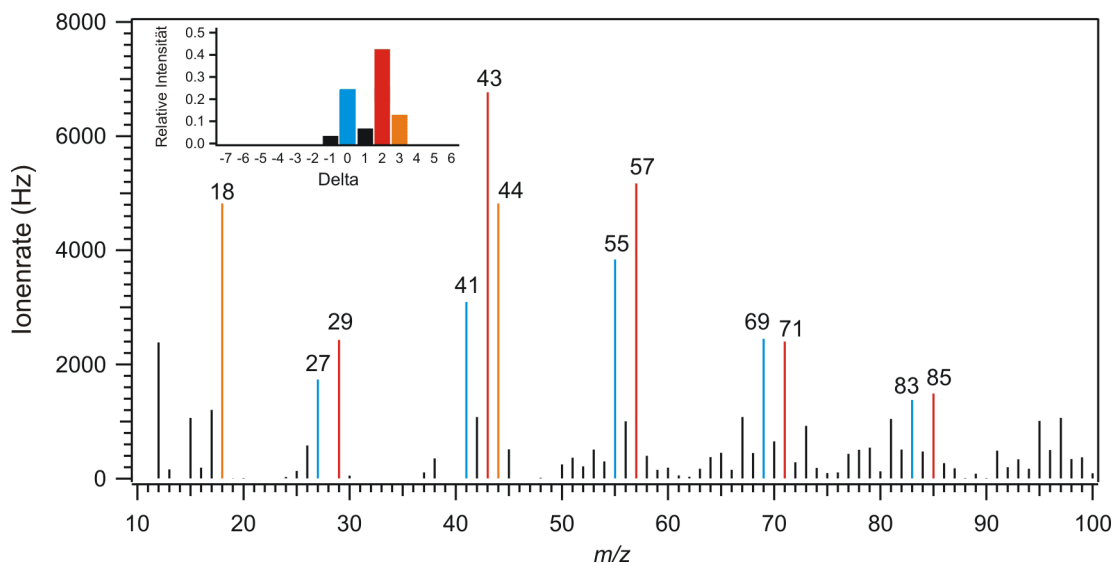


Abbildung 2.9:

Massenspektrum der Organics von m/z 10 bis 100 und das dazugehörige Delta-Muster.

In der Delta-Analyse werden nun die Signale der einzelnen Ionenfolgen addiert. Der Delta-Wert ist dabei definiert als:

$$\Delta = m - 14n + 1 \quad (2.32)$$

mit Δ : $-7, \dots, +6$
 m : Masse des positiven Ionenfragments
 n : Anzahl der maximal möglichen Kohlenstoffatome im positiven Ionenfragment

In Tabelle 2.2 sind die Delta-Gruppen einzelnen chemischen Substanzgruppen zugeordnet (nach [Canagaratna et al., 2004] und [McLafferty und Turecek, 1992]).

Aufgrund von Überlappungen der m/z -Verhältnisse ist diese Einteilung nicht einfach und auch nicht als absoluten Wert zu verstehen. So können die Massenfragmente 29, 43, 57 etc. sowohl den Alkanen (C_nH_{2n+1}) als auch den Aldehyden und Ketonen ($C_nH_{2n-1}O^+$) zugeordnet werden. Beide entsprechen der Delta-Gruppe 2. In solch einem Fall lässt sich die Zugehörigkeit des Moleküls zu einer chemischen Substanzgruppe abschätzen, indem man sich die Elementzusammensetzung der Massensignale anschaut. Ist das Verhältnis des Massenfragments 44 zu dem Massenfragment 43 sehr gering ($\sim 2\%$), kann m/z 43 nicht von der Ionenfolge der Alkane stammen [McLafferty und Turecek, 1992]. Weist das Massenspektrum dagegen keinen molekularen Sauerstoff (O^+) auf, kann das organische Molekül nicht der

chemische Gruppe	Delta-Gruppe	Formel	Ionenfolge
Aromaten	-7,...,-3	$C_nH_{\leq n}$	38, 39, 50-52, 63-64, 75-78
Alkene (Cycloalkene, Terpene)	-4,...,1	$C_nH_{2n}^+$	28, 42, 56, 70, 84
Ketone, Alkohole	-1,...,6	$C_nH_{2n+1}O^+$, $C_nH_{2n-1}O^+$	29, 43, 57, 71, 85
C-O ₂ ⁺ (Ester, Säuren)	1,...,6	$C_nH_{2n-1}O_2^+$	45, 59, 73, 87

Tabelle 2.2:

Einteilung der Ionenfolgen in Deltagruppen nach [Canagaratna et al., 2004] und [McLafferty und Turecek, 1992].

chemischen Gruppe der Aldehyde oder Ketone zugeordnet werden.

In Abbildung 2.9 ist das Ergebnis der Delta-Analyse zusätzlich zu dem Massenspektrum dargestellt. Die x-Achse ist in die 14 Delta-Gruppen unterteilt, auf der y-Achse ist die relative Intensität der jeweiligen Gruppen dargestellt. Dabei wird die Intensität des intensivsten Massensignales, das auch als Basis-Signal bezeichnet wird, willkürlich auf 1 gesetzt und alle anderen Signale werden relativ dazu berechnet. Man erkennt, dass die Delta-Gruppen 0, 2 und 3 dominieren. Dabei werden die Ionenfolgen m/z 29, 43, 57, 71 und 85 der chemischen Gruppe der Alkane zugeordnet, was der Delta-Gruppe 2 entspricht. Die Delta-Gruppe 0 setzt sich zusammen aus der Ionenfolge der Cycloalkane (m/z 27, 41, 55, 69 und 83). Diese beiden Delta-Gruppen kommen vor allen Dingen bei der Analyse von organischen Aerosolpartikeln, die in anthropogen beeinflussten Gebieten (z.B. in der Nähe von Autobahnen und Industrie) gemessen werden. Deshalb werden die Delta-Gruppen 0 und 2 den sogenannten „traffic related“ Partikeln zugeordnet [Drewnick et al., 2004a].

Die Delta-Gruppe 3 wird vor allen Dingen von CO₂⁺-Ionen (m/z 44) bestimmt. Da dieses Massenfragment bei organischen Substanzen, die während der starken Sonneneinstrahlung am Mittag und Nachmittag photolysiert werden, dominierend ist, wird die Delta-Gruppe 3 den photochemisch gebildeten Organics in den Aerosolpartikeln zugeschrieben [Drewnick et al., 2004a].

2.4 Darstellung der Messergebnisse

Das Analyseprogramm von James Allan erlaubt verschiedene Darstellungsformen der Messergebnisse: Massenspektren, Zeitreihen der Massenkonzentrationen und Massengrößenverteilungen. Diese sollen am Beispiel der Messung von atmosphärischem Aerosol während der HAZE2002-Messkampagne (Kapitel 3) im einzelnen vorgestellt werden.

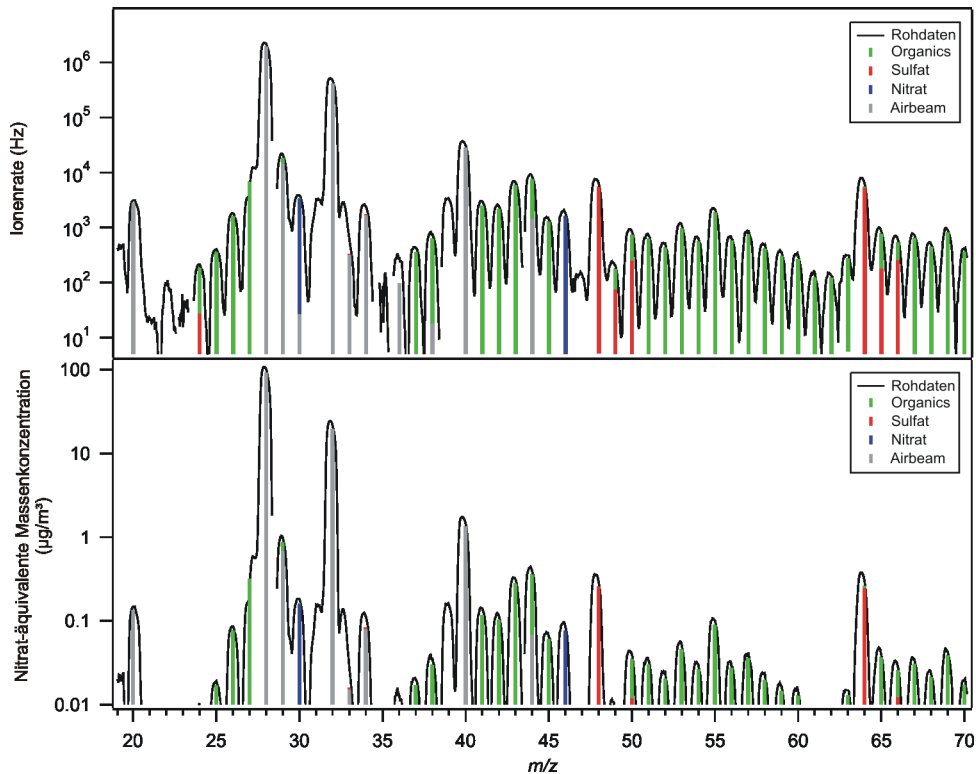


Abbildung 2.10:

Verschiedene Darstellungsarten eines Massenspektrums mit dem Analyseprogramm von J. Allan.

In Abbildung 2.10 ist ein Ausschnitt eines Massenspektrums von atmosphärischen Partikeln, auf zwei verschiedene Arten dargestellt. Das Massenspektrum der Rohdaten (schwarze Linie) ist die Differenz der Signale der Messungen mit offenem und blockiertem Aerosolstrahl. Die Ionenrate (in Hz) ist gegen die m/z -Verhältnisse von 19 bis 70 aufgetragen. Zu sehen sind die Massenfragmente des Airbeams (m/z 28 und 32), Nitrat (m/z 30 und 46), Sulfat (m/z 48 und 64) und die zahlreichen Signale der organischen Verbindungen, die unter dem Oberbegriff Organics zusammengefasst sind.

Zusätzlich zu den Rohdaten ist das „Sticks“-Massenspektrum in Abbildung 2.10 gezeigt. Dies ist eine vereinfachte Darstellung des Rohdaten-Massenspektrums mit einer Auflösung von 1 amu. Es wird ermittelt, indem die mittlere Intensität in einem Bereich von $\pm 0,2$ amu in der Mitte jeder Massenlinie berechnet wird. Daraus folgt, dass in diesem Spektrum nur die Intensität der Massenlinien wiedergegeben wird, nicht aber ihre Form. Im Vergleich der beiden Massenspektren ist das Differenzmassenspektrum relativ zu dem „Sticks“-Massenspektrum nach links verschoben. Dies ist eine Eigenart des QMS aufgrund der Mathieu'schen Differen-

tialgleichungen, bei dem sich die abfallende Flanke der Massenlinie bei der ganzen atomaren Masseneinheit befindet. Da das „Sticks“-Massenspektrum übersichtlicher und somit leichter und schneller zu interpretieren ist, wird diese Darstellung im Weiteren verwendet. Die Ionenraten der Massensignale von Airbeam, Nitrat, Sulfat und den Organics sind farblich dargestellt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese farbige Einteilung beibehalten. Das erhöht den Wiedererkennungswert der chemischen Substanzen in Massenspektren und Massengrößenverteilungen. In dem unteren Massenspektrum in Abbildung 2.10 wurden die Ionenraten der einzelnen chemischen Substanzen in nitrat-äquivalente Massenkonzentrationen (in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$) mit Gleichung 2.10 umgerechnet.

Wird das AMS im ToF-Modus betrieben und die Ionenrate eines vorher ausgewählten m/z -Verhältnisses als Funktion der Flugzeit der Partikel ermittelt, kann eine Größenverteilung einer bestimmten chemischen Substanz berechnet werden. In Abbildung 2.11 ist die Größenverteilung der Massenfragmente 48 (SO^+) und 64 (SO_2^+) dargestellt. Die Größenverteilung ist gemittelt über 2,5 Stunden Datenaufnahme, wobei alle sechs Minuten eine ToF-Datei gespeichert wurde. Dies entspricht etwa 20000 einzelnen verdampften Partikeln pro ToF-Datei [Jayne et al., 2000]. Zusätzlich ist das Choppersignal gezeigt. Die eingestellte Frequenz beträgt 128 Hz, was einer ToF-Periode von 7,8 ms entspricht.

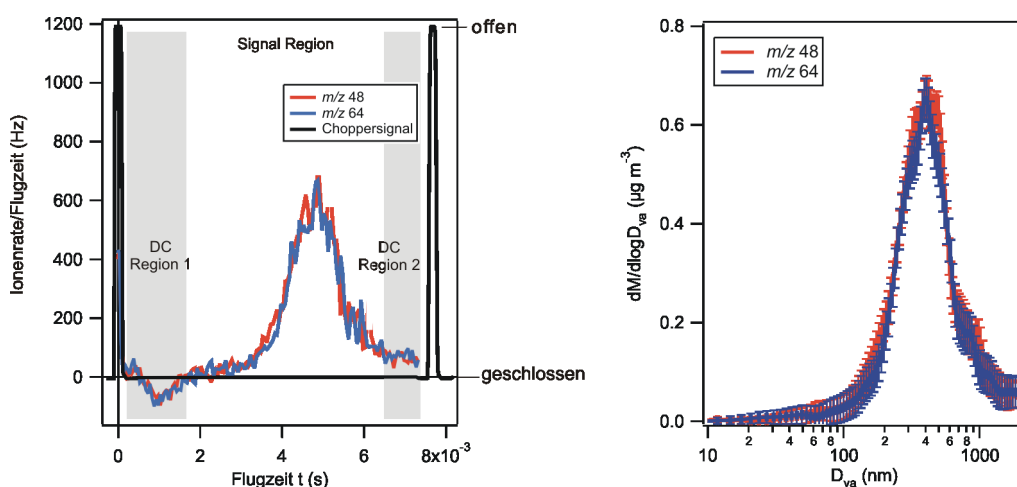


Abbildung 2.11:

Darstellung der Massengrößenverteilung der Massenfragmente 48 (SO^+) und 64 (SO_2^+).

Die Fläche unterhalb der Graphen repräsentiert die gemittelte detektierte Ionenrate pro Chopper-Frequenz und Sammel-Zyklus. Diese Fläche kann mit Gleichung 2.14 in Massenkonzentrationen der jeweiligen chemischen Substanz umgerechnet werden.

Die Größenverteilung ist in drei Bereiche eingeteilt. Zu Beginn und am Ende sind Gebiete, die die eigentliche Signal-Region einschließen, in denen keine detektierbaren Partikel erwartet werden (DC Region 1 und 2). In diese Regionen fallen Partikel, die entweder zu klein oder zu groß sind, um von dem AMS gemessen zu werden. Diese Bereiche werden verwendet, um den Beitrag des Gasphasen-Hintergrundes von dem Partikelsignal abzuziehen. Aufgrund der Natur der Ionendetektion ist jedes Signal der m/z -Verhältnisse mit Ionensignalen des Hintergrundes gekoppelt (siehe Abschnitt 2.1). Dieses Rauschen kann abgeschätzt werden, indem man die Standardabweichung σ der Signale innerhalb der DC Regionen berechnet. Die Ionenrate I_t als Funktion der Flugzeit t kann in eine logarithmische Ionenrate in Abhängigkeit von dem vakuum-aerodynamischen Durchmesser $I_{\log(D_{va})}$ mit Gleichung 2.33 nach [Allan et al., 2003a] umgerechnet werden. Bei diesem Ansatz wird die Ionenrate als Anzahlkonzentration $\frac{dN_I}{dt}$ behandelt, wobei N_I die gemittelte Ionenanzahl pro ToF-Periode (also die Fläche unterhalb des Graphen in Abbildung 2.11, linkes Bild) ist.

$$\begin{aligned} \log(D_{va}) &= \log(d^*) + \frac{1}{b} \log\left(\frac{v_{ga} - v_{gin}}{(L/t) - v_{gin}} - 1\right) \\ I_{\log(D_{va})} &= \frac{dN_I}{d\log(D_{va})} \\ &= \frac{dN_I}{dt} \cdot \frac{dt}{d\log(D_{va})} = I_t \cdot [2, 3026 \cdot b(a_0 + a_1 t + a_2 t^2)] \end{aligned} \quad (2.33)$$

mit:

$$\begin{aligned} a_0 &= -\frac{L}{v_{ga} - v_{gin}} \\ a_1 &= 1 + 2 \cdot \frac{v_{gin}}{v_{ga} - v_{gin}} \\ a_2 &= -\left(1 + \frac{v_{gin}}{v_{ga} - v_{gin}}\right) \frac{v_{gin}}{L} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Dabei sind v_{ga} , v_{gin} und b Parameter aus der Größenkalibration nach Gleichung 2.5 und L die Länge der ToF-Kammer.

Gleichung 2.33 kann in eine Massengrößenverteilung ($\frac{dM}{d\log D_{va}}$) umgerechnet werden, indem man die detektierte Ionenverteilung $I_{\log(D_{va})}$ auf die Gesamtmassenkonzentration, berechnet nach den Daten aus dem MS-Modus, normiert (Abbildung 2.11, rechtes Bild). Diese Normierungen dienen dazu, die Massenkonzentrationen der einzelnen chemischen Substanzen zu korrigieren, wenn nicht alle m/z -Verhältnisse im ToF-Modus ausgewählt wurden.

Diese Massengrößenverteilung kann bei bekannter Partikeldichte, mit einer Volumengrößenverteilung, gemessen mit anderen Messinstrumenten (z.B. elektrischer Klassifizierer (SMPS) oder optischer Partikelzähler (OPC)), verglichen werden. Abbildung 2.12 zeigt die Massengrößenverteilung, gemessen mit dem AMS und die parallel gemessene Volumengrößenverteilung mit dem SMPS, für Ammoniumnitrat-Partikel mit einer Dichte von $1,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und einem Jayne'schen Formfaktor von $\chi_J = 0,8$ (siehe Gleichung 2.30 in Abschnitt 2.3.2).

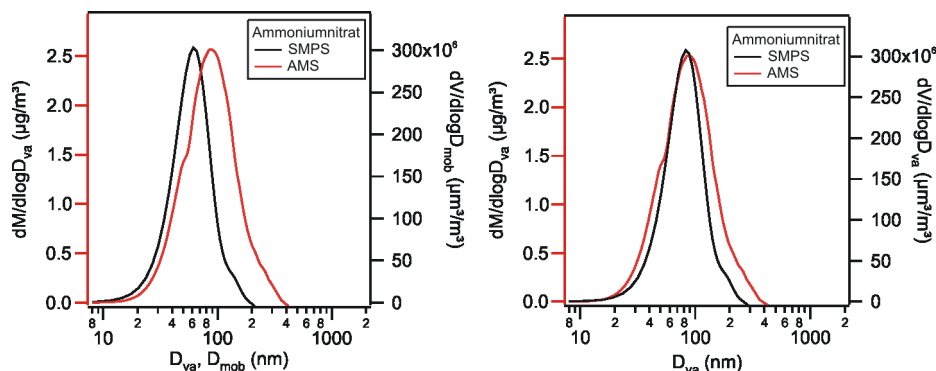


Abbildung 2.12:

Massengrößenverteilung von Ammoniumnitratpartikeln, gemessen mit dem AMS und die dazugehörige Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS (linkes Bild). Im rechten Bild ist die Volumengrößenverteilung in Abhängigkeit des vakuum-aerodynamischen Durchmessers gezeigt.

Während die Volumengrößenverteilung einen Mobilitätswert von 61 nm aufweist, misst das AMS eine Massengrößenverteilung mit einem modalen Durchmesser von $D_{va} = 84 \text{ nm}$ (Abbildung 2.12 linkes Bild). Rechnet man nun D_{mob} in D_{va} mit Gleichung 2.31 um, stimmen beide Größenverteilungen mit bekannter Dichte und Formfaktor mit einem Durchmesser von $D_{va} = 84 \text{ nm}$ überein (Abbildung 2.12 rechtes Bild).

Bei Partikeln mit bekannter Dichte kann man aus der Volumenkonzentration, gemessen mit dem SMPS die entsprechende Massenkonzentration ausrechnen. Abbildung 2.13 zeigt eine sehr gute Korrelation ($R^2 = 0,94$) zwischen den Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS, und den Massenkonzentrationen des SMPS, berechnet für Ammoniumnitrat-Partikel mit einer Dichte von $1,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Unterschiede in den Massenkonzentrationen können auf kleine Veränderungen der polydispersen Verteilungen zurückgeführt werden, wenn diese das SMPS passieren [Jayne et al., 2000].

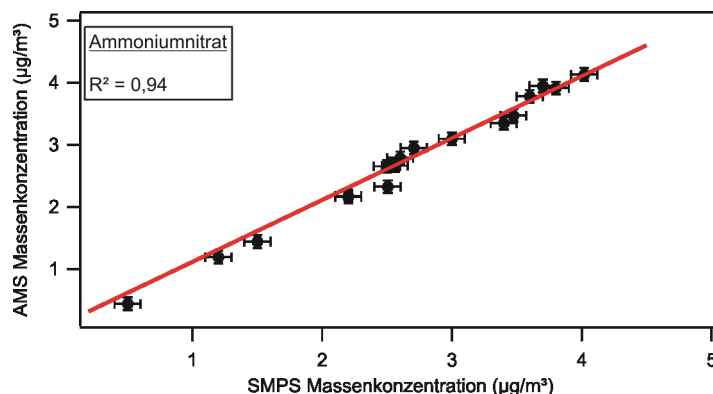


Abbildung 2.13:

Vergleich der Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS und dem SMPS für Ammoniumnitratpartikel. Die Massenkonzentrationen des SMPS wurden aus den Volumenkonzentrationen mit einer Dichte von $1,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ berechnet.

Die Größenverteilung des Ammoniums, wird mit dem Massenfragment 16 (NH_2^+) im ToF-Modus bestimmt. Da 16 gleichzeitig auch das m/z -Verhältnis des Sauerstoffions O^+ ist, muss dessen Beitrag von der Massengrößenverteilung des Ammoniums abgezogen werden. Dieser Beitrag wird abgeschätzt, indem das Massensignal des Airbeams (m/z 28) auf das Signal des Massenfragmentes 16 normiert und anschließend subtrahiert wird. Abbildung 2.14 a) zeigt die Massengrößenverteilung des Airbeams wie auch die des Ammoniums, aufgenommen im ToF-Modus, für die Messungen während HAZE2002 (Kapitel 3). Die dunkelgraue Kurve ist die Massengrößenverteilung des Airbeams, skaliert auf m/z 16 (d.h. Airbeam/25293).

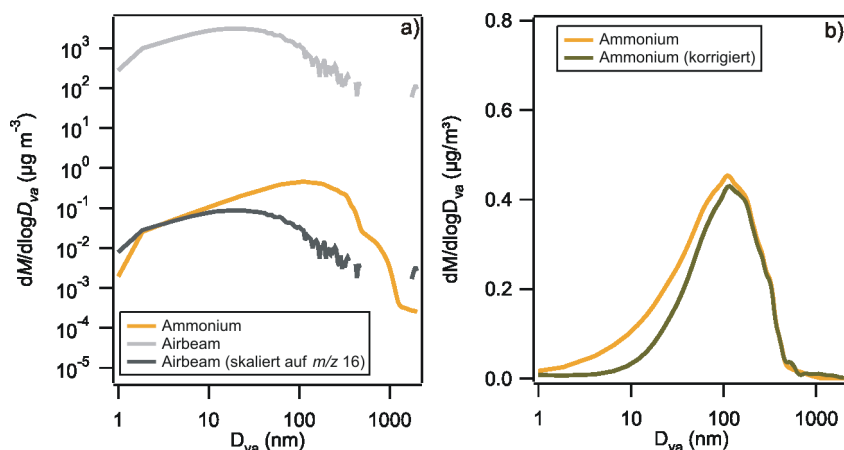


Abbildung 2.14:

Die auf den Airbeam korrigierte Massengrößenverteilung des Ammoniums.

In Abbildung 2.14 b) ist die Größenverteilung des Ammoniums vor und nach Abzug des Airbeams dargestellt. Wie man sieht, ist die Massenkonzentration der gemessenen Größenverteilung bis zu $D_{va} = 160$ nm höher als die Massenkonzentration der korrigierten Ammonium-Größenverteilung. Der Unterschied beträgt 18% für Partikel ab einem Durchmesser von $D_{va} = 20$ nm (untere Messgrenze des AMS, siehe Abschnitt 2.1), ab $D_{va} = 80$ nm macht der Unterschied der Massenkonzentrationen weniger als 10 % aus und ist damit vernachlässigbar. Die ToF-Massengrößenverteilung für Partikel zwischen $D_{va} = 20$ und 80 nm wurden mit Hilfe der Massenkonzentrationen des Ammoniums, berechnet mit den Daten aus dem MS-Modus, auf die ursprünglichen Ionenraten hochskaliert. Alle gezeigten Massengrößenverteilungen des Ammoniums sind mit dieser Methode korrigiert worden.

2.5 Fehlerbetrachtung

Die Messungen mit dem AMS im MS- und ToF-Modus sind mit folgenden Fehlern behaftet:

- Der Fehler in der Zählrate des QMS kann mit folgendem Ansatz berechnet werden: Die Wahrscheinlichkeit der Anzahl der detektierten Ionen einer gegebenen chemischen Substanz kann mit einer Poisson-Verteilung beschrieben werden [Allan et al., 2003a]. Die Standardabweichung dieser Verteilung ist die Quadratwurzel aus dem Produkt der Anzahl der detektierten Ionen während der Sammelzeit und der Detektionswahrscheinlichkeit. Dieses Produkt ist gleich zu setzen mit der gemittelten Ionenanzahl, die während einer Sammelperiode detektiert wird. Damit wird der Fehler der Ionenrate I (in Ionen pro Sekunde) eines m/z -Verhältnisses berechnet mit:

$$\Delta I = \alpha \cdot \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{t_s}} \quad (2.35)$$

wobei t_s die Zeit (in Sekunden) ist, die benötigt wird, um die Ionenrate eines bestimmten Massenfragmentes zu messen. Da das Massenspektrum eher kontinuierlich durchgescannt wird als dass auf einem m/z -Verhältnis verweilt wird, gehen in t_s die gemittelte Sammelzeit ein, die Scannrate des QMS (3 Hz) und die Breite des Massensignals (0,45 amu). Der Koeffizient α berücksichtigt, dass das Signal eines einzelnen Ions eine Gaußverteilung endlicher Breite verursacht, was einen zusätzlichen Fehler der Ionenmessung mit sich bringt. Diese Breite wurde experimentell zu 0,68 bestimmt. Umgerechnet auf die Poisson-Verteilung der detektierten Ionen, wird α zu 1,2

[Allan et al., 2003a].

ΔI stellt den Fehler einer einzelnen Ionenrate dar, die entweder nur den Gasphasenhintergrund (I_b) oder Gasphase und Aerosolstrahl (I_o) repräsentiert. Der Fehler des „Differenz“-Signals ΔI_d ergibt sich somit aus:

$$\Delta I_d = \sqrt{\Delta I_o^2 + \Delta I_b^2} = \alpha \cdot \frac{\sqrt{I_o + I_b}}{\sqrt{t_s}} \quad (2.36)$$

mit I_o : Zählrate des Gasphasenhintergrundes und Aerosolstrahl in Hz
 I_b : Zählrate des Gasphasenhintergrundes in Hz
 t_s : Messzeit für ein m/z -Verhältnis in s
 α : Koeffizient, dimensionslos

- Der Fehler des vakuum-aerodynamischen Durchmessers (ΔD_{va}) beinhaltet zum einen den Fehler der Geschwindigkeit (Δv), mit der die Partikel durch die ToF-Kammer fliegen, und zum anderen den Fehler in der Berechnung der Partikelgröße.

– Fehler der Partikelgeschwindigkeit

- * Der Fehler in der Abmessung der Flugstrecke (ΔL) wird mit $\pm 0,5$ cm abgeschätzt.
- * Durch die Zeitauflösung bei der Digitalisierung der Flugzeitmessung entsteht ein Fehler in der Flugzeitbestimmung. Er beträgt $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ s bei Flugzeiten im Bereich von ms.
- * Die Schlitze des Choppers besitzen eine endliche Breite und können mit Partikeln verstopfen [Allan et al., 2003a], wodurch nicht alle Partikel zur gleichen Zeit losfliegen. Dieser Fehler setzt sich somit zusammen aus der Chopperfrequenz und dem Sammel-Arbeitszyklus (1,8 %).
- * Zwischen dem Aufprall der Partikel auf dem Verdampfer und ihrer Detektion liegen einige μs bei ausreichender Verdampfertemperatur. Der Fehler dieser Verzögerungszeit ist vernachlässigbar.

Mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung erhält man den Fehler der Partikelgeschwindigkeit:

$$\Delta v = \sqrt{\left[\frac{\partial v}{\partial t} \Delta t\right]^2 + \left[\frac{\partial v}{\partial L} \Delta L\right]^2} = \sqrt{\left[\frac{L}{t^2} \Delta t\right]^2 + \left[\frac{L}{t} \Delta t\right]^2} \quad (2.37)$$

Dabei setzt sich der Fehler der Flugzeit Δt aus der Summe des Fehlers aus der Flugzeitbestimmung $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ s und dem Fehler durch die endliche Breite des Choppers $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ s zusammen.

- Fehler in der Partikelgröße

Die Partikelgröße wird aus der berechneten Geschwindigkeit mithilfe einer Kalibrationskurve ermittelt (siehe Abschnitt 2.2.3). Deshalb geht der Fehler der Geschwindigkeit Δv auch in den Fehler der Kalibrationsfunktion (Gleichung 2.5) ein. Da die Fehler der Koeffizienten d^* , b , v_{ga} und v_{gin} systematische Fehler sind, gehen diese nicht in die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung mit ein. Damit ist der Fehler der Partikelgröße nach Gleichung 2.5 nur noch von dem Fehler der Partikelgeschwindigkeit abhängig und lautet:

$$\Delta D_{va} = \sqrt{d^* \left[\frac{1}{b} \left(\frac{v_{ga} - v_{gin}}{v - v_{gin}} - 1 \right)^{\frac{1}{b}-1} \cdot \left(- \frac{v_{ga} - v_{gin}}{(v - v_{gin})^2} \right) \cdot \Delta v \right]^2} \quad (2.38)$$

Die Fehlerberechnungen der Ionenraten können mit dem Analyseprogramm von James Allan automatisch durchgeführt werden. Aus Übersichtsgründen sind in den Massengrößenverteilungen nur die Fehler der Massenkonzentrationen gezeigt. Die Fehler des vakuum-aerodynamischen Durchmessers, berechnet mit Gleichung 2.38, wird im laufenden Text in der Form $D_{va} = D_{va} \pm \Delta D_{va}$ angegeben.

Die Referenzmessungen der Größenverteilungen, durchgeführt mit dem optischen Partikelzähler (OPC) PCS-2010 der Firma PALAS und dem SMPS der Firma TSI, Inc. (Modell 3080), sind ebenfalls mit Fehlern behaftet.

- Fehler des optischen Partikelzählers

- Fehler in der Konzentrationsbestimmung (Koinzidenz)

Da der OPC auf Einzelpartikelnachweis basiert, muss darauf geachtet werden, dass sich maximal ein Partikel im Messvolumen befindet, da ansonsten Koinzidenzfehler auftreten. Befinden sich mehr als ein Teilchen im Messvolumen, kann ein Streulichtimpuls erzeugt werden, der dem eines größeren Partikels entspricht. Die Koinzidenz tritt umso häufiger auf, je höher die Konzentration der Partikel ist. Die Maximalanzahlkonzentration von $9,5 \cdot 10^4$ Partikel pro cm^3 Luft wird vom Hersteller mit einem Koinzidenzfehler von 10 % angegeben.

- Fehler in der Größenbestimmung

Der OPC wird werkseitig auf die Messung von Latex-Partikel kalibriert. Bei Messungen von Partikeln aus unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Brechnungsindizes, kann es mit dieser Kalibration zu einer fehlerhaften Kanalzuordnung kommen. Die neuen Kalibrationskurven mit anderen chemischen Substanzen werden erst von [Vetter, 2004] berechnet und stehen zur Korrektur der Größenverteilungen für diese Arbeit nicht zur Verfügung.

- Fehler in der Messung mit dem SMPS

- Fehler in der Konzentrationsbestimmung (Koinzidenz)

Bei dem SMPS werden die Konzentrationen der jeweiligen Mobilitätsdurchmesser mithilfe eines CPCs (hier: Modelle 3025A und 3010 der Firma TSI, Inc., siehe Anhang B) bestimmt. Die Genauigkeit dieser Konzentrationen ist durch einen statistischen Fehler der Form

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{N} \quad (2.39)$$

wobei N die Partikelanzahl der einzelnen Größenkanäle ist, begrenzt. Wie auch beim OPC ist der limitierende Faktor der möglichen Partikelkonzentrationen die Koinzidenz. Bei einer Anzahlkonzentration von 10000 Partikel pro cm^3 Luft liegt der Koinzidenzfehler bei 7 %.

- Fehler in der Größenbestimmung

Der DMA selektiert einen schmalen Bereich der elektrischen Mobilität, so dass das erzeugte Aerosol nicht vollständig monodispers ist, sondern eine Größenverteilung endlicher Breite besitzt, welche vernachlässigbar ist. Der Durchmesser wird aus der Lage des Maximums der Größenverteilung bestimmt. Dieses ist wiederum abhängig von der Spannung der inneren Elektrode und der Durchflussrate des Mantelstroms. Der Fehler der Spannung ist vernachlässigbar; der Fehler des Mantelstroms wird auf weniger als ± 2 % geschätzt. Daraus resultiert ein relativer Fehler für den Mobilitätsdurchmesser von ± 2 %.

Auch der Fehler des Mobilitätsdurchmessers wird aus Übersichtsgründen nur im laufenden Text aufgezeigt.

Teil III

Messungen und Ergebnisse

Kapitel 3

HAZE2002

3.1 Zielsetzung von HAZE2002

Die Ziele des Hohenpeißenberg Aerosol Characterization Experiment 2002 (HAZE2002) am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg (MOHp) waren zum einen die Untersuchung der chemischen und physikalischen Prozesse des atmosphärischen Aerosols, zum anderen die Messung von Partikelneubildung aus der Gasphase (Nukleation). Das MOHp wird vom Deutschen Wetterdienst (DWD) betrieben und ist ein Teil des „Global Atmospheric Watch“-Programms (GAW-Programm), ein weltweites Überwachungsprogramm der Weltorganisation für Meteorologie (WMO). Näheres zum GAW findet man unter anderem in [Fricke et al., 1997]. Das Observatorium liegt im Alpenvorland (47°48'N, 11°02'E) auf dem Hohenpeißenberg, der 985 m über Normalniveau und 300 m oberhalb des Umgebungsniveaus liegt. Die Landschaft ist geprägt von Wäldern und landwirtschaftlich genutztem Weideland. Das dazugehörige Dorf Hohenpeißenberg ist eine Gemeinde mit etwa 4000 Einwohnern. Die nächste größere Stadt in einer Entfernung von etwa 60 km ist München.

Die Messkampagne HAZE2002 fand vom 17. bis 30.05.2002 statt. Zu Beginn der Messungen war die Analog/Digital-Karte des AMS-Messcomputers defekt, so dass der Massenbereich sehr stark schwankte. Die Messergebnisse des AMS sind erst ab dem 20.05.2002 korrekt, da am 19.05.2002 eine neue Analog/Digital-Karte eingebaut wurde. Aus diesem Grund sind im Folgenden, neben den Ergebnissen des AMS, auch die meteorologischen und chemischen Parameter erst ab dem 20.05.2002 gezeigt.

Die hier gezeigten Ergebnisse werden in [Hock et al. 2005] veröffentlicht.

3.2 Verwendete Messgeräte

Im Rahmen des GAW-Programms misst das MOHp kontinuierlich jede Minute sowohl meteorologische Daten wie Temperatur, Windparameter, Niederschlag,

Strahlungsparameter, Druck und relative Feuchte, als auch chemische Substanzen der Atmosphäre. Dazu gehört unter anderem auch die Messung von gasförmigen OH- und Schwefelsäure-Konzentrationen mit Hilfe eines selektiven chemischen Ionisations-Massenspektrometers. Das Messprinzip wird in [Berresheim et al., 2000] ausführlich beschrieben und wird hier, da die H_2SO_4 - und OH-Daten verwendet werden, nur kurz erläutert. Die Probenluft strömt mit 13 l/min in den Ionenreaktor des Systems. In einem separaten Außenluftstrom werden NO_3^- -Ionen erzeugt, die mit den H_2SO_4 -Moleküle in der Probenluft unter Ladungsaustausch reagieren. Zur Messung von OH wird der Probeluft vor dem Ionisationsreaktor durch einen Nadelinjektor Schwefeldioxid zugemischt. Die H_2SO_4 - und OH-Konzentrationen lassen sich aus dem Signalverhältnis von Produkt-Ionen zu NO_3^- Reaktions-Ionen und einem Kalibrationsfaktor F (bei HAZE2002 ist $F = 4,13$) bestimmen, der für beide Substanzen gilt. Die Konzentrationen werden in 5 Minuten Abständen aufgezeichnet.

Zur Untersuchung des atmosphärischen Aerosols wurden unterschiedliche Messinstrumente von verschiedenen Arbeitsgruppen eingesetzt. Die chemische, größen aufgelöste Untersuchung der Aerosolpartikel wurde mit dem AMS gemessen. Die Anzahlgrößenverteilungen wurden mit einem SMPS (Modelle 3080 und 3081 der Firma TSI, Inc.) und einem optischen Partikelzähler (PCS-2010, der Firma PALAS) bestimmt. Zusätzlich wurde von der Arbeitsgruppe von U. Pöschl des Instituts für Hydrochemie der Technischen Universität München (TUM) ein ELPI (Electrical Low Pressure Impactor der Firma Dekati, Inc.) zur Bestimmung der Anzahlgrößenverteilungen des Aerosols eingesetzt. Mit Hilfe eines High-Volume-Filter-Sammlers (HVS, Modell DHA 80 der Firma Digital), ebenfalls betrieben von der Arbeitsgruppe von U. Pöschl wurde die Gesamtpartikelmasse für Partikel bis zu einer Größe von $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) gemessen. Zu diesem Zweck wurden die Aerosolpartikel mit einem Einlassfluss von 500 l/min angesaugt, auf insgesamt 15 Quartzfiltern (Durchmesser: 150 mm) abgeschieden und anschließend im Labor gewogen. Die Beladung (in mg) wurde in eine Massenkonzentration (in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$) umgerechnet. Die Messmethoden des SMPS (Modell 3080 der Firma TSI) und OPC (Modell PCS-2010 der Firma PALAS) sind in Anhang B beschrieben.

Der ELPI (Dekati, Inc.) misst Konzentration und Größenverteilung von atmosphärischen Aerosolpartikeln in einem Größenbereich von 30 nm bis $10 \mu\text{m}$. Mit einer zusätzlichen Filterstufe liegt der untere messbare Durchmesser bei 7 nm. Im wesentlichen besteht der ELPI aus 12 (mit Filter 13) elektrisch isolierten Impaktorstufen, denen eine Corona-Aufladungsstufe vorgeschaltet ist, in der die angesaugten Partikel eine definierte positive Ladung erhalten, die von der Größe der Partikel abhängt. Die Größenselektion erfolgt durch die größenabhängige Trägheit der Partikel auf der entsprechenden Impaktorstufe. Die so akkumulierte Ladung in den einzelnen Stufen induziert einen Strom, der für jede Stufe direkt proportional zur Anzahlkonzentration der abgeschiedenen Partikel ist. Der gemessene

Mobilitätswindmesser D_{mob} wird in den aerodynamischen Durchmesser D_a unter der Annahme einer mittleren Partikeldichte von $\rho_p = 1,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ umgerechnet. Da der ELPI die Partikelanzahl der Impaktorstufen kleiner als 30 nm überschätzt [Maricq et al., 2000], werden in dieser Arbeit die Anzahlkonzentrationen über die Impaktorstufen für Partikel > 30 nm gemittelt. Zur ausführlichen Beschreibung des ELPI sei auf weiterführende Literatur, z.B. [Keskinen et al., 1992], verwiesen.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Chemische Komponenten des atmosphärischen Aerosols

Die erste Woche der Messungen (20. bis 26.5.2002) war geprägt von hohen Temperaturen (bis zu 32 °C) und Gewittern (am 23. und 25.05.2002), die von heftigem Niederschlag (bis zu 1 cm pro Minute) und hohen Windgeschwindigkeiten (zwischen 14 und 16 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$) begleitet wurden (siehe Abbildung C.2 in Anhang C). In den ersten beiden Tagen der zweiten Woche (27. bis 30.05.2002) regnete es fast durchgehend, und die Temperaturen lagen mit im Mittel 10 °C um mehr als 12 °C niedriger als in der Woche zuvor. Im Verlauf der nächsten Tage stieg die Temperatur wieder bis auf 25 °C am 30.05.2002 an.

Die Partikel am Hohenpeißenberg bestehen aus organischen Substanzen (Organics) sowie Sulfat, Nitrat und Ammonium. Gemittelt über den gesamten Messzeitraum, machen die organischen Bestandteile 35 % der mit dem AMS gemessenen Partikelmasse aus, während Nitrat und Sulfat einen gleichen Anteil von 25 % haben, gefolgt von Ammonium mit 15 %. Summiert man die Massenkonzentrationen dieser vier chemischen Substanzen auf, erhält man die Gesamtmassenkonzentration der verdampfbaren Partikelkomponenten. Den Anteil der vom AMS gemessenen Massenkonzentration an der Gesamtpartikelmasse lässt sich anhand des Vergleichs mit der von dem High-Volume-Filter-Sammler gemessenen Massenkonzentration abschätzen. In Abbildung 3.1 ist die lineare Korrelation zwischen der AMS-Gesamtmasse und der HVS-Gesamtmasse dargestellt. Dafür wurden die AMS Massenkonzentrationen für den Messzeitraum des HVS (jeweils 24 Stunden von 08:00 - 08:00 Uhr) aufsummiert. Die Regressionssteigung beträgt 0,6, was bedeutet, dass das AMS 60 % der Gesamtpartikelmasse gemessen hat. Dieser Unterschied liegt neben dem Einfluss der Sammeleffizienzen, die zur AMS-Datenauswertung verwendet wurden auch daran, dass das AMS nur den verdampfbaren Anteil der chemischen Partikelkomponenten messen kann. Außerdem misst der HVS Partikel bis zu einer Größe von 2,5 μm , während das AMS eher in dem Bereich von PM_{10} misst.

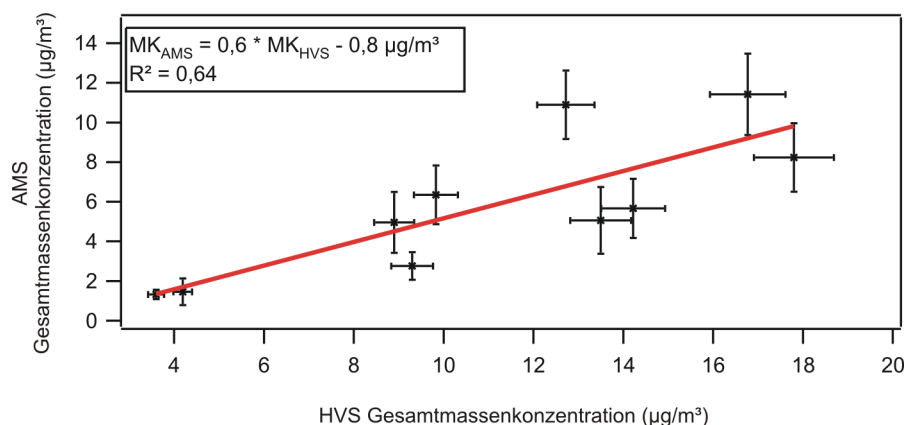


Abbildung 3.1:

Korrelation zwischen der Partikelmasse, gemessen mit dem AMS und der Partikelmasse, gemessen mit dem High-Volume-Filter-Sammler (HVS).

Die unterschiedlichen Wetterbedingungen der beiden Messwochen lassen sich auch in der Zeitreihe der Massenkonzentrationen der vier chemischen Substanzen erkennen (Abbildung 3.2). Während in der ersten Woche die Massenkonzentrationen von Ammonium, Organics, Nitrat und Sulfat zwischen $1,24$ und $3,86 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ liegen, gehen sie mit einsetzendem Regen auf unter $3 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ für alle vier Substanzgruppen zurück.

Auch die Volumenkonzentrationen, die mit SMPS und OPC gemessen wurden, zeigen in der ersten Woche höhere Werte als in der zweiten Woche. In Abbildung 3.2 ist die Summe der Volumenkonzentrationen der beiden Messgeräte und die Gesamt-Massenkonzentrationen (Summe von Sulfat, Organics, Ammonium und Nitrat), gemessen mit dem AMS, dargestellt. Da ab dem 27.05.2002 um 8:30 Uhr der OPC für den restlichen Messzeitraum ausfiel und der SMPS nur mit dem Nano-DMA in einem Größenbereich zwischen $D_{\text{mob}} = 2$ und 65 nm eingesetzt wurde (siehe Tabelle B.2 in Anhang B), fehlen ab diesem Zeitpunkt die Volumenkonzentrationen.

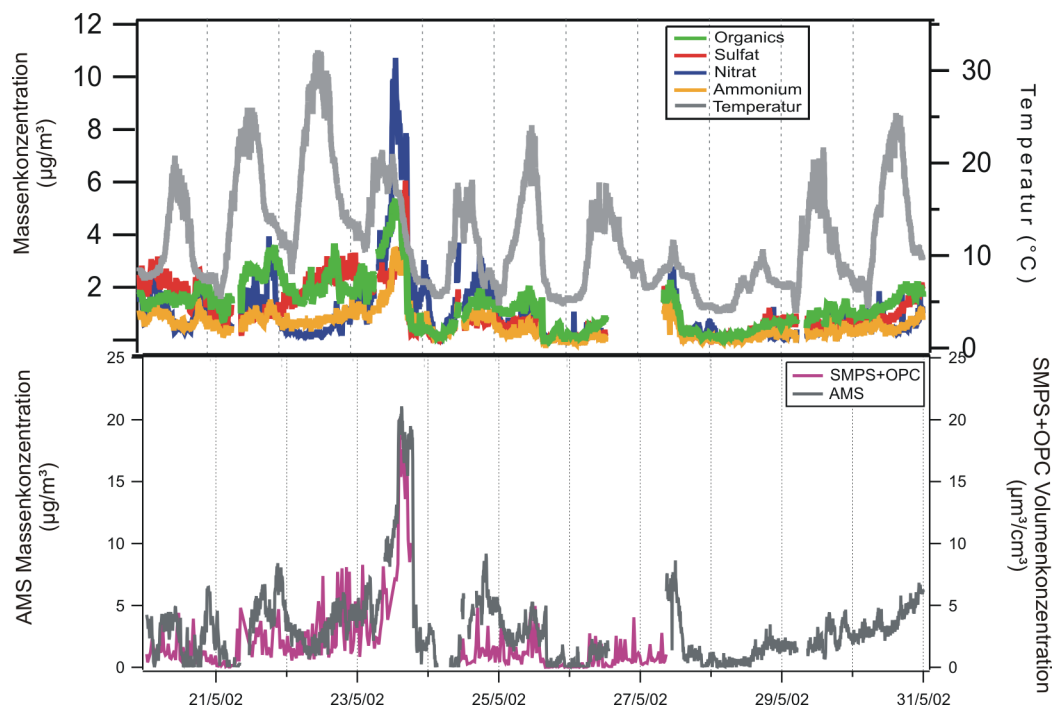


Abbildung 3.2:

Oberes Bild: Zeitreihe der Massenkonzentrationen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics für den Messzeitraum vom 20. bis 30.05.2002. Zusätzlich ist die Umgebungstemperatur (graue Kurve) gezeigt. Unteres Bild: Vergleich der Massenkonzentrationen (Summe von Sulfat, Organics, Ammonium und Nitrat), gemessen mit dem AMS, mit den Volumenkonzentrationen, gemessen mit SMPS und OPC über den gesamten Messzeitraum.

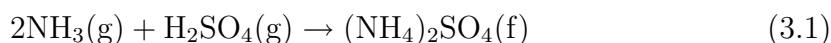
In Tabelle 3.1 sind die statistischen Parameter Mittelwert, Standardabweichung, Median, Maximum und Minimum der einzelnen chemischen Substanzen, aufgeteilt in erste und zweite Woche, aufgelistet. Die negativen Werte der Minima lassen sich damit erklären, dass das Massensignal der chemischen Komponenten die Differenz aus Hintergrund- und Partikelsignal ist.

	Massenkonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
20. - 26.05.2002	Organics	Ammonium	Nitrat	Sulfat
Mittelwert	1,58	0,72	1,27	1,24
1 σ	1,10	0,65	1,62	1,01
Median	1,50	0,67	0,78	0,90
Minimum	-0,05	-0,31	-0,01	-0,02
Maximum	5,35	4,07	10,72	6,06
27.-30.05.2002	Organics	Ammonium	Nitrat	Sulfat
Mittelwert	0,86	0,32	0,47	0,64
1 σ	0,57	0,31	0,44	0,48
Median	0,81	0,26	0,34	0,61
Minimum	-0,01	-0,18	0,04	-0,01
Maximum	2,28	1,55	2,79	2,28

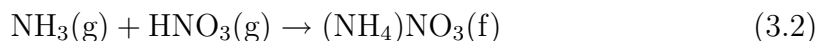
Tabelle 3.1:

Statistische Werte der Massenkonzentrationen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, aufgeteilt in die erste Woche (20. bis 26.5.2002) und zweite Woche (27. bis 30.5.2002): Mittelwert, 1 σ , Median, Maximum und Minimum.

Das Aerosol-Ammonium NH_4^+ wird im AMS als die Massenfragmente 15 (NH^+) und 16 (NH_2^+) gemessen. Gasförmiges NH_3 neutralisiert die in der Atmosphäre vorkommenden Säuren. Diese Reaktionen können in Wolken- oder Nebeltröpfchen und an der Oberfläche von Partikeln stattfinden. Einmal in die Atmosphäre abgegeben, reagiert NH_3 vorzugsweise mit Schwefelsäure unter der Bildung des Salzes Ammoniumsulfat [Robarge et al., 2002]:



Falls dabei noch nicht das gesamte Ammoniak verbraucht wird, reagiert der verbleibende Anteil mit Salpetersäure (HNO_3) zu Ammoniumnitrat [Seinfeld und Pandis, 1998]:



Um den Säuregehalt der gemessenen Partikel zu bestimmen, wird die gemessene Massenkonzentration des Ammoniums (NH_4^+) mit der Menge verglichen, die man bräuchte, um das gemessene Sulfat (SO_4^{2-}) und Nitrat (NO_3^-) vollständig zu neutralisieren (Gleichung 3.3).

$$[\text{NH}_4](\text{berechnet}) = \left(2 \cdot \frac{[\text{NH}_4]}{[\text{SO}_4]} \right) \cdot [\text{Sulfat}] + \frac{[\text{NH}_4]}{[\text{NO}_3]} \cdot [\text{Nitrat}] \quad (3.3)$$

$$\text{mit } \frac{[\text{NH}_4]}{[\text{SO}_4]} = \frac{18}{96}$$

$$\frac{[\text{NH}_4]}{[\text{NO}_3]} = \frac{18}{62}$$

[Sulfat] : AMS-Massenkonzentration des Sulfats in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 [Nitrat] : AMS-Massenkonzentration des Nitrats in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Partikel werden nach [Zhang et al., 2004] „sauer“ genannt, wenn die gemessene Ammoniumkonzentration um 25 % geringer ist als die berechnete. Die Säuren sind komplett neutralisiert, wenn das Verhältnis von gemessener Massenkonzentration zu berechneter gleich 1 ist. Wie man in Abbildung 3.3 sieht, korreliert die gemessene NH_4^+ -Massenkonzentration mit der berechneten sehr gut ($R^2 = 0,92$). Die Steigung ist gleich 1,07, d.h. das gemessene Ammonium liegt eher

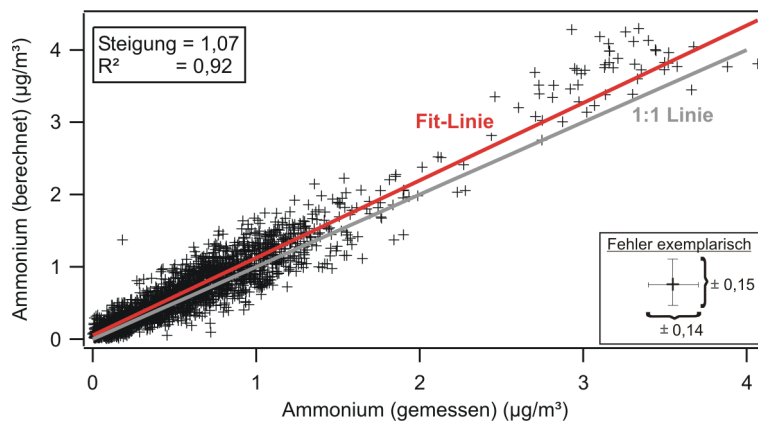


Abbildung 3.3:

Korrelation zwischen dem gemessenen Ammonium (gemessen mit dem AMS) und dem berechneten Ammonium. Aus Übersichtsgründen sind die Fehler nur exemplarisch wiedergegeben.

basisch als sauer vor und die gemessenen Säuren können durch die Bildung von Ammoniumnitrat bzw. -sulfat als vollständig neutralisiert angesehen werden. Auch während der Flugzeugmesskampagne PAZI im Mai 2003 über Oberpfaffenhofen (etwa 50 km von Hohenpeißenberg entfernt) konnte sogar noch in 3000 m Höhe eine höhere Ammonium-Massenkonzentration mit dem AMS gemessen werden, als rechnerisch zur Neutralisation benötigt worden wäre [Schneider et al., 2004a]. Beide Ergebnisse lassen sich auf die landwirtschaftlich genutzte Umgebung des MOHp zurückführen. Insbesondere während HAZE2002 wurden die Felder stark mit Gülle gedüngt, was tagelang zu einer starken Geruchsbelästigung führte.

Die Umgebungstemperatur kann die gemessene Partikelzusammensetzung beeinflussen. [Seidl et al., 1996] konnten aus ihren Messergebnissen einen direkten Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Nitratkonzentrationen in der Gas-

phase und der Partikelphase und der Temperatur herstellen. Sie schlossen, dass oberhalb einer Grenztemperatur zwischen 15 und 20 °C der Großteil des Nitrats in der Gasphase ist, während unterhalb dieser Temperaturen das Nitrat überwiegend in der Aerosolphase vorgefunden werden kann. Bei unseren Messungen stellte sich heraus, dass an manchen Tagen, an denen die Umgebungstemperaturen über 18 °C liegt, Ammoniumnitrat eher in der Gasphase existiert als in der Aerosolphase. Dagegen ist der Ammoniumnitrat-Anteil in der Partikelzusammensetzung an kälteren Tagen ($T_{\max} \leq 18 \text{ °C}$) deutlich höher. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 3.4

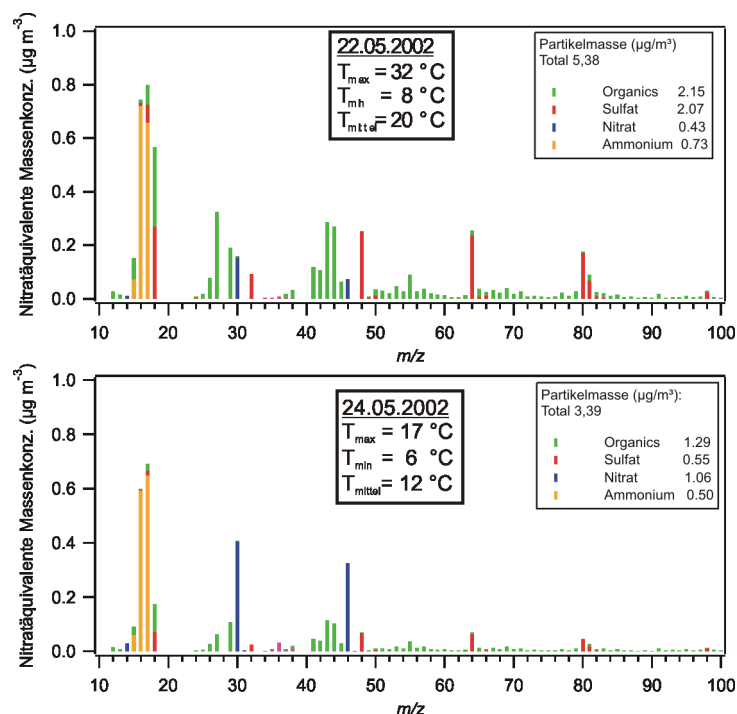


Abbildung 3.4:

Vergleich der Massenspektren eines warmen Tages (22.5.2002, oberes Bild) und eines kalten Tages (24.5.2002, unteres Bild).

Massenspektren eines warmen Tages (22.05.2002, $T_{\max} = 32 \text{ °C}$, $T_{\min} = 8 \text{ °C}$, $T_{\text{mittel}} = 20 \text{ °C}$) und eines kalten Tages (24.05.2002, $T_{\max} = 17 \text{ °C}$, $T_{\min} = 6 \text{ °C}$, $T_{\text{mittel}} = 12 \text{ °C}$) dargestellt. Deutlich erkennt man die Dominanz der Nitrat-Massenfragmente 30 (NO^+) und 46 (NO_2^+) an dem kälteren Tag, während an dem warmen Tag die entsprechenden Massensignale kaum eine Rolle spielen.

Auf die thermische Abhängigkeit der Bildung von Ammoniumnitrat-Partikeln wird in Abschnitt 4.3.5 näher eingegangen.

Auffällig sind die sehr hohen Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat, Ammo-

nium und Organics mit Werten über $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ bzw. 6,06, 4,07 und $5,35 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ am 23.05.2002 (siehe Abbildung 3.2).

Zur Analyse dieser hohen Massenkonzentrationen wurde die Herkunft der Luftmassen an diesem Tag näher untersucht. Während die lokalen Windmessungen Wind aus Richtung Nord-Ost anzeigen, kann man aus den Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD, erkennen, dass die Luftmassen, die am 23.05.2002 den Messort erreichen, ihren Ursprung in der Po-Ebene in Italien haben (siehe Abbildungen 3.5 und 3.6). An den anderen Tagen innerhalb des Messzeitraums kamen die Luftmassen auf dem Hohenpeißenberg zum größten Teil aus westlicher Richtung (siehe Abbildungen C.4 bis C.13 in Anhang C).

Da die Windgeschwindigkeiten vor 17:00 Uhr unter $5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ betragen und nur $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ um die Mittagszeit sind, kann man davon ausgehen, dass der Einfluss von lokalen Effekten, wie durch in der Nähe der Messstation aufgewirbelte oder von Bäumen freigesetzte Aerosolpartikel auf die Messungen an diesem Tag vernachlässigbar sind. Diese Annahme wird von der Tatsache gestützt, dass, obwohl die lokale Windrichtung von Nord-West (02:15 bis 07:00 Uhr und 13:20 bis 19:00 Uhr) auf Nord-Ost (bis 02:15 Uhr und 07:00 bis 13:20 Uhr) dreht, keine gleichzeitigen Änderungen in den Massenkonzentrationen zu beobachten sind. Somit lassen sich die hohen Massenkonzentrationen eher auf den Langstreckentransport aus der stark verschmutzten Po-Ebene zurückführen.

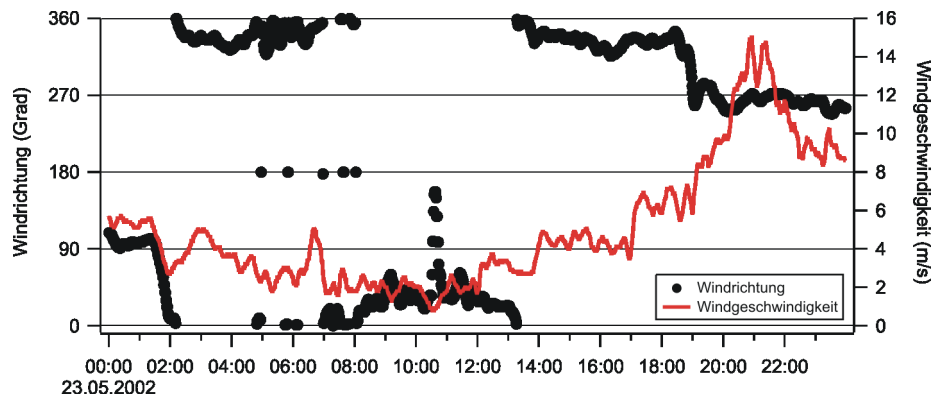


Abbildung 3.5:
Lokale Windrichtungen und Windgeschwindigkeiten für den 23.05.2002.

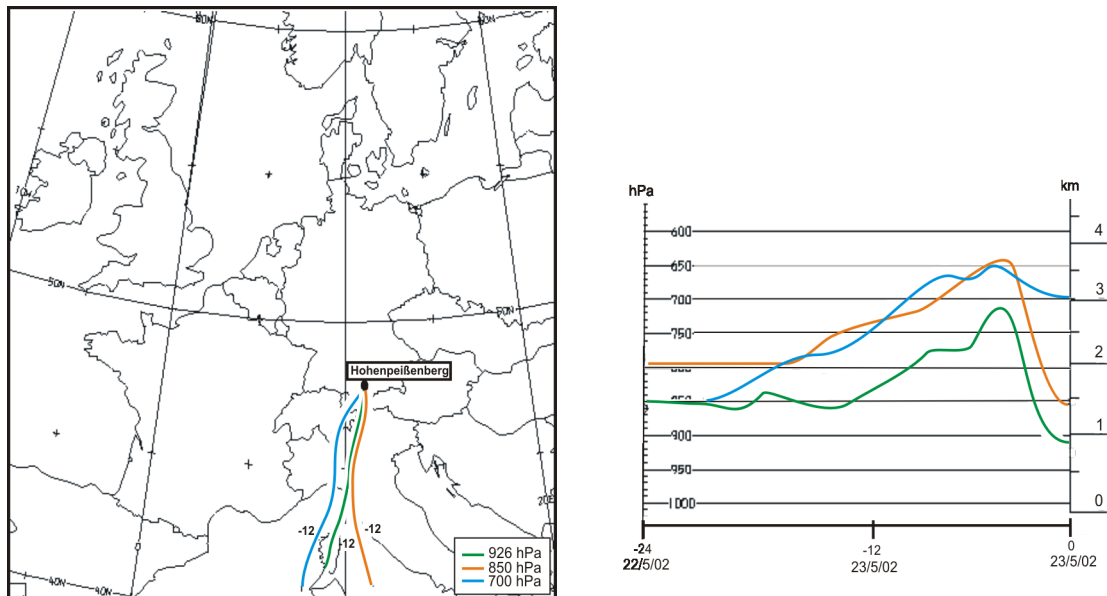


Abbildung 3.6:
Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 23.05.2002.

3.3.2 Größenverteilungen

Die Massengrößenverteilungen, aufgetrennt nach den chemischen Partikelkomponenten, wurden mit dem AMS gemessen. Zur Berechnung der Massenkonzentrationen wurden im ToF-Modus für Nitrat m/z 30 und 46, für Sulfat m/z 48 und

64, für Ammonium m/z 16 und für die Organics m/z 41, 43, 53, 55, 57 und 69 ausgewählt. Zusätzlich wurden die Anzahl- und Volumengrößenverteilungen mit einem SMPS (Modell 3081 und 3085 von TSI, Inc.), einem optischen Partikelzähler (PCS-2010 der Firma PALAS) und einem elektrostatischen Impaktor (ELPI der Firma Dekati, Inc.) gemessen.

Der Messstandort Hohenpeißenberg liegt, wie bereits erwähnt, in einer Höhe von knapp 1000 m, was einem Umgebungsdruck von ca. 905 hPa entspricht (siehe Abbildung C.2 in Anhang C). Die mit dem AMS gemessenen Größenverteilungen sind vom Außendruck abhängig, da die Aerosolpartikel über eine aerodynamische Linse in das AMS gelangen. Weil der Druck in der Linse mit dem Umgebungsdruck abnimmt, wird während Messungen bei geringerem Außendruck der Druckunterschied zwischen der Linse und der ersten Vakuumkammer reduziert. Dies führt dazu, dass die Partikel weniger stark beschleunigt werden als bei Normaldruck und ihre Geschwindigkeit und damit ihre Größe nicht korrekt bestimmt werden kann. Mithilfe von druckabhängigen Kalibrationsmessungen von [Henseler, 2003] können die Parameter für die Berechnung des vakuum-aerodynamischen Durchmessers für jeden beliebigen Umgebungsdruck zwischen 200 und 1000 hPa bestimmt werden. Alle gezeigten Massengrößenverteilungen, gemessen mit dem AMS, wurden aufgrund des reduzierten Umgebungsdrucks von 905 hPa korrigiert. Diese Korrekturen machen während HAZE2002 etwa 12 % Unterschied aus.

In Abbildung C.1 in Anhang C sind die Massenkonzentrationen für jeden Tag gezeigt. Jedes Diagramm stellt das jeweilige Tagesmittel dar. Abbildung 3.7 zeigt die Massengrößenverteilung für Organics, Sulfat, Nitrat und Ammonium, gemittelt über den gesamten Messzeitraum. Alle vier chemischen Substanzen haben eine Mode im Akkumulationsbereich. Während die Durchmesser der chemischen Partikelkomponenten Nitrat, Sulfat und Ammonium $D_{va} = 430 \pm 25$ nm betragen, weisen die organischen Substanzen einen deutlich kleineren Durchmesser von $D_{va} = 350 \pm 17$ nm auf. Der gleiche Partikeldurchmesser von Nitrat, Sulfat und Ammonium lässt den Schluss zu, dass diese drei Substanzen in den Partikeln intern gemischt aufgrund der Neutralisation von Salpetersäure und Schwefelsäure durch Ammoniak (siehe Abschnitt 3.3.1), vorliegen. Der kleinere Durchmesser der Organics deutet auf die Beteiligung von jüngeren Partikeln am Hohenpeißenberg-Aerosol hin, die aus der photochemischen Oxidation produziert worden sein könnten. Wie in Abschnitt 3.3.4 gezeigt wird, weisen die organischen Bestandteile der Partikel einen hohen Anteil an oxidierten Kohlenwasserstoffen auf, die in den Nachmittagsstunden produziert werden.

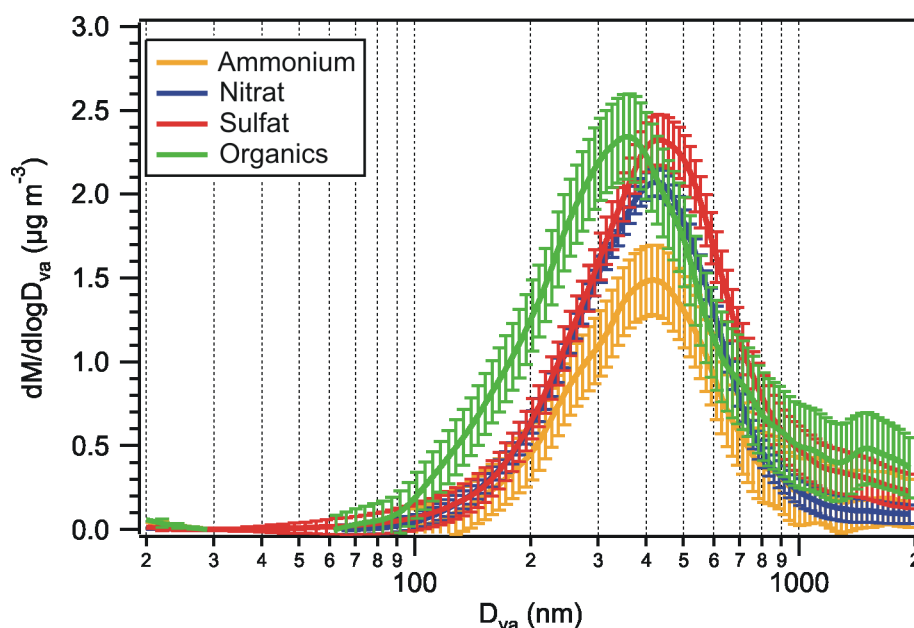


Abbildung 3.7:

Massengrößenverteilungen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, gemittelt über den gesamten Messzeitraum.

Auch [Drewnick et al., 2004a] konnten während der PMTACS-NY-Messkampagne im Sommer 2001 bei Messungen mit dem AMS in einem Gebiet mit einem direkten Einfluss von Verkehrsemissionen eine monomodale Massengrößenverteilung für Nitrat und Sulfat mit einem modalen Durchmesser von $D_{va} = 439$ nm bzw. $D_{va} = 447$ nm messen (siehe Abbildung 3.8). Da auch Ammonium einen Durchmesser in diesem Größenbereich aufwies, schlossen sie daraus, dass diese drei Substanzen intern gemischt in den Partikeln vorlagen.

Im Gegensatz zu unseren Messergebnissen konnten sie eine bimodale Massengrößenverteilung mit Durchmessern von $D_{va} = 78$ und 359 nm für die organischen Substanzen im Aerosol nachweisen. Beide Akkumulationsmoden führten sie auf den Einfluss von Partikeln aus der motorischen Verbrennung zurück. Auch [Allan et al., 2003b] haben während Messungen in Manchester, UK eine bimodale Größenverteilung der Organics nachweisen können. Wie auch [Drewnick et al., 2004a] führten sie die kleinere Akkumulationsmode auf den Einfluss von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch die motorische Verbrennung zurück, während sie die größere Akkumulationsmode hauptsächlich durch oxidierte chemische Substanzen beeinflusst sahen. [Alfarra et al., 2004] führten Messungen in einem ländlichen Gebiet durch und fanden eine dominierende Akkumulationsmode der Organics bei $D_{va} = 450$ nm und eine schmalere bei $D_{va} = 200$ nm, welche auch sie auf den gelegentlichen Einfluss von Luft aus Gebieten mit Verbrennungsquellen

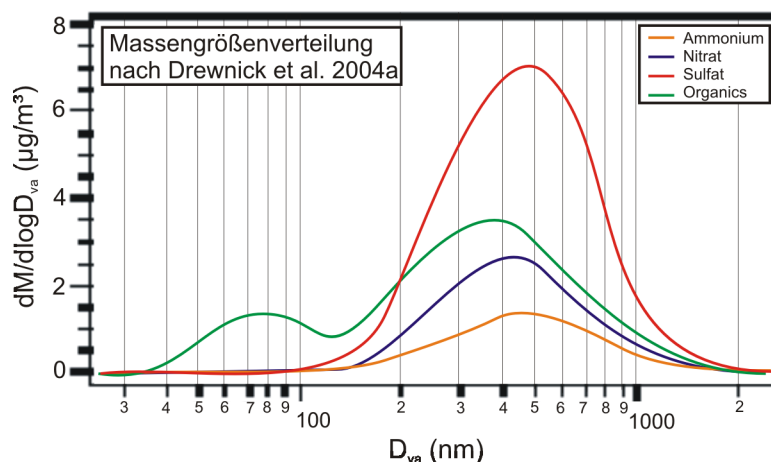


Abbildung 3.8:

Massengrößenverteilungen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, gemessen von [Drewnick et al., 2004a] während der PMTACS-NY-Messkampagne.

zurückführten. Da unsere Messungen in einem ländlichen Gebiet mit kaum Einfluss von Industrie und Verkehr stattfanden, ist es naheliegend, dass wir keine bimodale organische Massengrößenverteilung gemessen haben.

Die Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen die Massengrößenverteilungen von AMS, SMPS, OPC und ELPI für jeden Tag des Messzeitraums, aufgetragen gegen den volumenäquivalenten Durchmesser D_v . Dabei ist die Größenverteilung des AMS die Summe der Massengrößenverteilungen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und den Organics. Die Anzahlgrößenverteilungen, gemessen mit SMPS, OPC und ELPI, wurden mit Gleichung 3.4 in Massengrößenverteilungen umgerechnet:

$$\frac{dM}{d\log D} = \frac{\pi}{6} \cdot D^3 \cdot \frac{dN}{d\log D} \cdot \rho_p \quad (3.4)$$

mit $dM/d\log D$: Massengrößenverteilung in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$
 D : Partikeldurchmesser in nm
 $dN/d\log D$: Anzahlgrößenverteilung in m^{-3}
 ρ_p : Partikeldichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Der optische Partikelzähler bestimmt den Partikeldurchmesser anhand eines Streuquerschnitts, der vom Brechungsindex abhängig ist. Diesen Durchmesser D_O kann man mit dem Mobilitätsdurchmesser D_{mob} (gemessenen von SMPS) vergleichen, wenn man davon ausgeht, dass alle gemessenen Partikel rund sind und damit der dynamische Formfaktor $\chi = 1$ ist [DeCarlo et al., 2004]. Für runde Partikel ist D_{mob} gleich D_v .

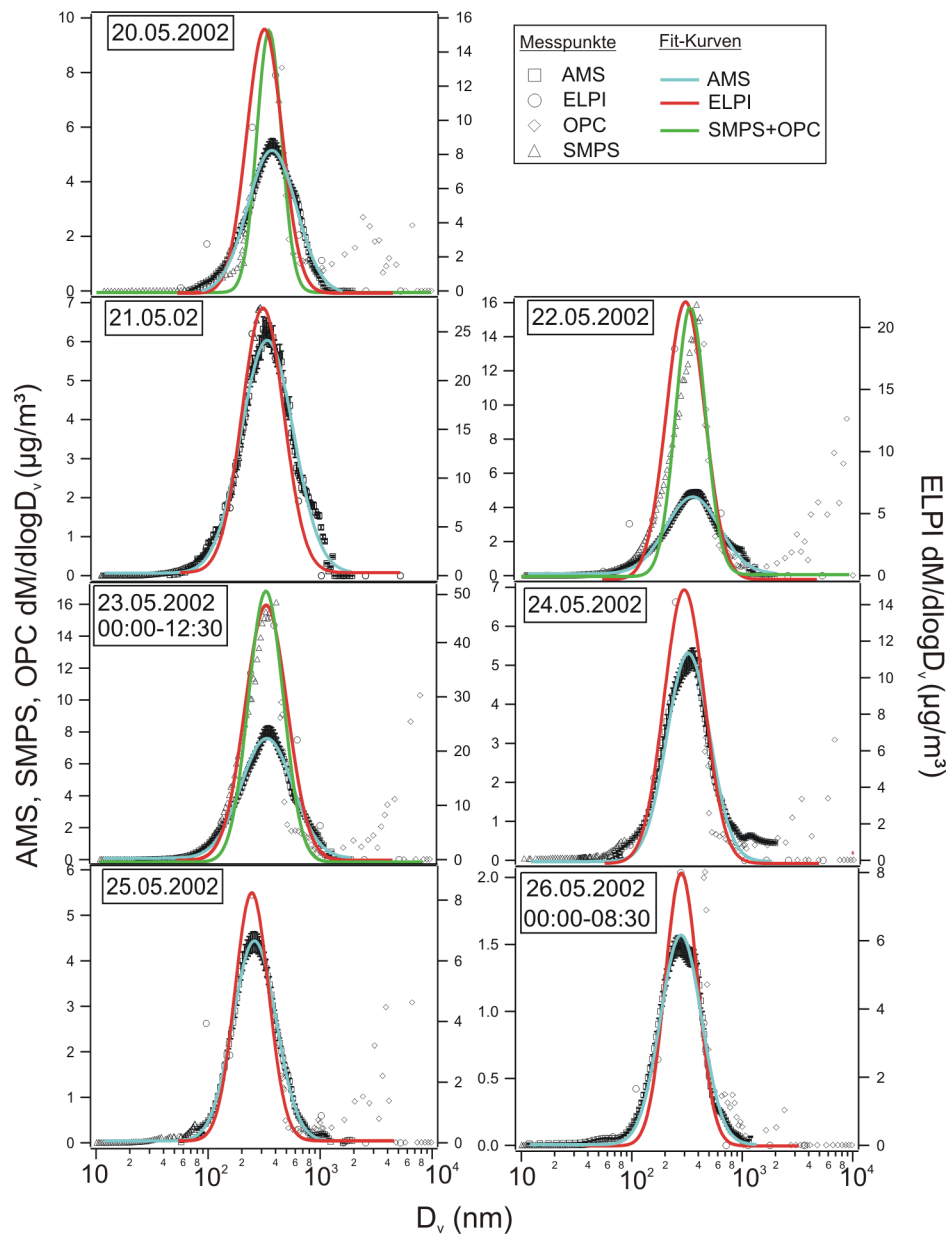


Abbildung 3.9:

Massengrößenverteilungen, gemessen mit dem AMS, SMPS, OPC (linke y-Achse) und ELPI (rechte y-Achse) für die erste Woche vom 20. bis 26.5.2002.

Für den ELPI, bei dem die Partikelgröße durch Impaktion bestimmt wird, ist die Größenverteilung eine Funktion des aerodynamischen Durchmessers D_a . Dieser ist der geometrische mittlere Durchmesser D_g eines Größenintervalls mit den Grenzen n und $n+1$ der Form $D_{g,n} = \sqrt{D_{a,n} \cdot D_{a,n+1}}$.

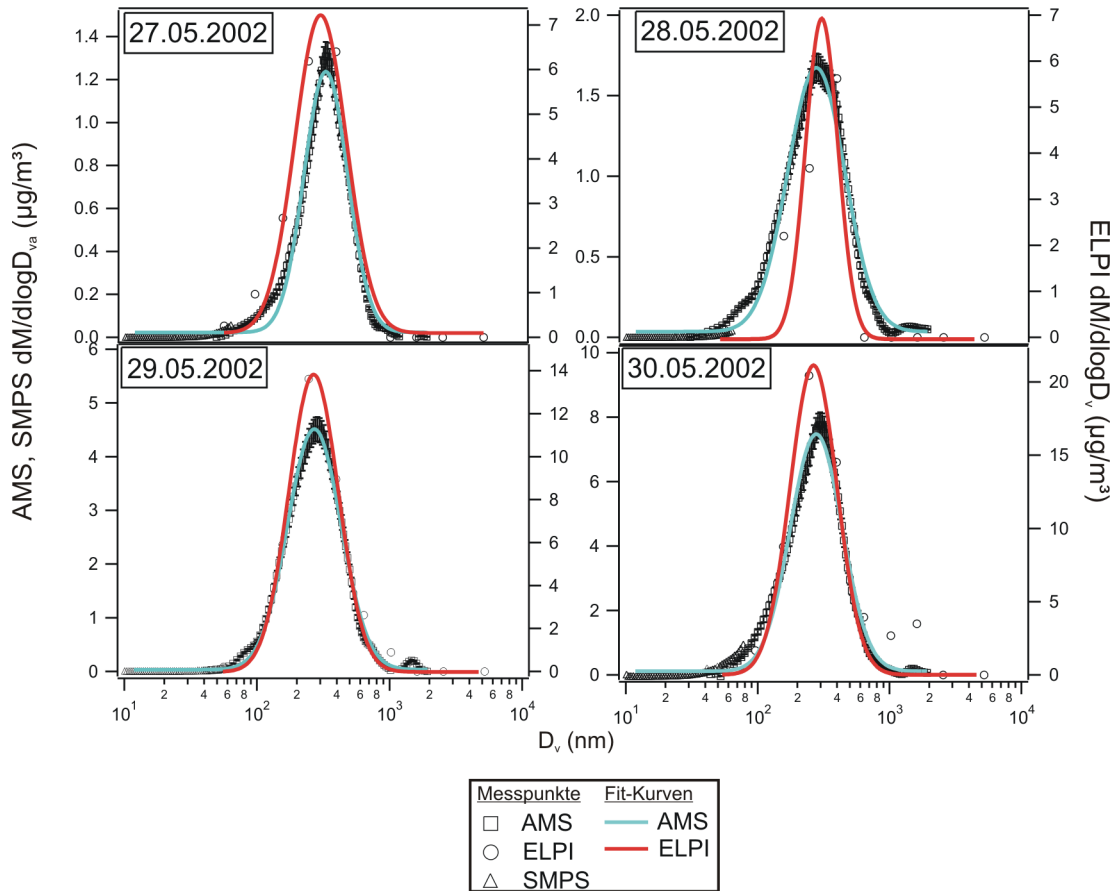


Abbildung 3.10:

Massengrößenverteilungen, gemessen mit dem AMS, SMPS (linke y-Achse) und ELPI (rechte y-Achse) für die zweite Woche vom 27. bis 30.5.2002.

Mit Gleichung 3.5 kann dieser in den volumenäquivalenten Durchmesser umgerechnet werden:

$$D_v = -\phi\lambda + \sqrt{\phi^2\lambda^2 + \chi\frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot 2\lambda D_g\phi} \quad (3.5)$$

mit $\phi = 1,549$

ρ_p : Partikeldichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

λ : mittlere freie Weglänge, $\lambda = 74 \text{ nm}$ bei $T = 20 \text{ °C}$
und $p = 905 \text{ hPa}$

χ : dynamischer Formfaktor, $\chi = 1$

Auch der vakuum-aerodynamische Durchmesser des AMS' muss in den volumenäquivalenten Durchmesser umgerechnet werden:

$$D_v = D_{va} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_p} \cdot \chi \quad (3.6)$$

Dabei wird wieder von runden Partikeln ($\chi = 1$) ausgegangen.

Die Partikeldichte ρ_p des atmosphärischen Aerosols wurde aus der Massen-Größenverteilung des AMS und der Volumengrößenverteilung, gemessen von SMPS und OPC, für den gleichen Größenbereich bestimmt und zur Berechnung der Massen-Größenverteilungen für SMPS, OPC und ELPI mit Gleichung 3.4 eingesetzt. Gemittelt über alle Messtage ist die berechnete Partikeldichte $1,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Da die für die AMS-Auswertung verwendeten Sammeleffizienzen sich von 0,5 und 1 unterscheiden können, kann dieser Wert der Partikeldichte nur als eine Abschätzung angesehen werden. Wie man in den Abbildungen 3.9 und 3.10 sieht, misst das AMS eine geringere Partikelmasse als SMPS, OPC und ELPI. Dies lässt sich neben dem Einfluss der Sammeleffizienzen auch darauf zurück führen, dass das AMS nur den verdampfbaren Anteil an der Partikelmasse messen kann, während die anderen Messgeräte die Gesamtmasse der Aerosolpartikel bestimmen. Der Anteil des verdampfbaren Materials innerhalb der Partikel schwankt von Tag zu Tag. Im Mittel misst das AMS 60 % der Gesamtpartikelmasse, d.h. 40 % der Partikelmasse besteht demnach aus nicht-verdampfbaren Komponenten wie Mineralien, Ruß und Salze. Obwohl auch der ELPI in einem vergleichbaren Größenintervall wie SMPS und OPC misst, liegen die ELPI-Massenkonzentrationen im Mittel um 40 % höher als die von SMPS und OPC. Der Grund für die deutlich höheren Massenkonzentrationen des ELPIs ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt.

Die Massen-Größenverteilungen sind mit Log-Normalfunktionen zur Bestimmung der jeweiligen modalen Durchmesser angefitet worden (Abbildungen 3.9 und 3.10). Dabei entspricht die blaue Kurve der Fitkurve der AMS-Messdaten, die grüne der Fitkurve der SMPS- und OPC-Messdaten und die rote der Fitkurve der ELPI-Messdaten. Um die gemessenen Größenverteilungen mit dem AMS, SMPS, OPC und ELPI mit einer Log-Normalfunktion anzufitten, wurde ein Programm benutzt, welches die gemessenen Größenverteilungen einliest und ein Set von lognormalen, modalen Parametern ausgibt. Diese Parameter sind die Massenkonzentration M in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$, der mittlere geometrische volumenäquivalente Durchmesser D_v und die geometrische Standardabweichung σ .

Die gefittete Verteilung $F_f(D_v)$ kann als die Summe von n Log-Normal-Funktionen Q beschrieben werden:

$$Y_f(D_v) = \sum Q_i(D_v) \quad (3.7)$$

Die Log-Normal-Funktion Q der drei Parameter M , σ und D_v wird geschrieben als:

$$Q(D_v) = \frac{M}{\sqrt{2\pi} \log \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{\log(D_v) - \log(D_{v0})}{2 \log^2 \sigma}\right) \quad (3.8)$$

Dabei ist mit \log der natürliche Logarithmus zur Basis 10 gemeint. In der Tabelle 3.2 sind die Parameter für jeden Tag für die jeweiligen Fitkurven aufgelistet.

Tag	Fitkurve	D_{v0} (nm)	M ($\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$)	σ
20/5/02	AMS	367	5,2	1,64
	SMPS+OPC	351	9	1,34
	ELPI	336	13,04	1,55
21/5/02	AMS	336	6	1,73
	ELPI	307	27	1,69
22/5/02	AMS	356	4,5	1,78
	SMPS+OPC	368	14,9	1,72
	ELPI	312	21	1,46
23/5/02	AMS	342	7,5	1,72
	SMPS+OPC	339	15,5	1,51
	ELPI	351	37,7	1,86
24/5/02	AMS	283	5	1,62
	ELPI	276	14,9	1,52
25/5/02	AMS	259	4,4	1,57
	ELPI	254	7,4	1,46
26/5/02	AMS	276	1,5	1,56
	ELPI	287	8	1,41
27/5/02	AMS	278	1,2	1,47
	ELPI	277	7,2	1,62
28/5/02	AMS	276	1,7	1,66
	ELPI	298	6,3	1,68
29/5/02	AMS	270	4,5	1,6
	ELPI	270	13	1,55
30/5/02	AMS	331	7,3	1,6
	ELPI	302	20	1,56

Tabelle 3.2:

Durchmesser, Massenkonzentrationen und Standardabweichung der Massen-
größenverteilungen, getrennt für die jeweiligen Fitkurven vom 20. bis 30.05.2002.

Am 21.05.2002 und vom 27. bis 30.05.2002 wurden keine Größenverteilungen mit dem optischen Partikelzähler gemessen. In der ersten Woche, die mit Ausnahme

des 23. und 25.5.2002 sehr warm und trocken war, zeichnen sich die Massen­größen­verteilungen durch eine Akkumulationsmode zwischen $D_v = 307$ und 370 nm aus. Nach dem Gewitter am 23.05.2002 um etwa 18:00 Uhr sind die gemessenen Aerosolpartikel für den Rest der ersten und Anfang der zweiten Woche mit Durchmesser $D_{v0} < 300$ nm deutlich kleiner, was auf das Auswaschen der Partikel durch den Regen zurückgeführt werden kann. Erst mit Nachlassen des Regens und dem Ansteigen der Temperaturen ab dem 29.05.2002 können wieder Partikel mit Durchmesser größer als 300 nm gemessen werden. Deutlich ist der Unterschied zwischen den Massenkonzentrationen in der ersten (20. bis 26.05.2002) und der zweiten Woche (27. bis 30.05.2002) zu sehen. Während in der ersten Woche vor dem Gewitter am 23.05.2002 um 18:00 Uhr die Werte auf über $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ für SMPS und OPC und über $7 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ für AMS ansteigen, gehen die Massenkonzentrationen aufgrund des Regens im weiteren Verlauf der ersten und zweiten Woche auf Werte unter $2 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ für AMS zurück. Erst nach dem 29.05.2002 werden wieder höhere Massenkonzentrationen (über $5 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$) gemessen.

3.3.3 Schwefelsäure-Nukleationsereignis

Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols wurde während HAZE2002 auch die Neubildung von Partikeln aus der homogenen Nukleation heraus untersucht. Homogene Nukleation ist die Bildung von neuen, thermodynamisch stabilen Partikeln durch Kondensation von chemische Substanzen aus der Gasphase („Gas-to-Particle-Conversion“). Solche Nukleationsereignisse treten nur sporadisch auf und sind nicht einheitlich über die gesamte Atmosphäre verteilt [Weber et al, 1999]. Partikelneubildung kann beobachtet werden, wenn lokale Emissionen der Vorläufersubstanzen (wie z.B. Schwefelsäure) die Atmosphäre „stören“ oder wenn die Aerosoloberflächen durch Wolkenbildung oder Niederschlag verringert werden. Deshalb kommen Nukleationsprozesse nicht in gealtertem Aerosol vor, da hier genügend Oberfläche zum Aufkondensieren der gasförmigen Vorläufersubstanzen zur Verfügung steht und somit die Neubildung von Partikeln unterdrückt wird. Für ein solches Nukleationsereignis müssen nach [Gilge und Kaminski, 2001] folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Anzahl­dichte der Partikel soll von unter 5000 cm^{-3} innerhalb einer Stunde auf über $10\,000 \text{ cm}^{-3}$ anwachsen.
- Die Fraktion der Nukleationspartikel (3 bis 10 nm Durchmesser) muss mindestens 35 % ausmachen.
- Diese hohen Konzentrationen sollten für mindestens zwei Stunden anhalten. Dadurch werden plötzliche Konzentrationsanstiege von Einflüssen in der Umgebung aussortiert.

[Birmili et al., 2003] konnten während einer Langzeitstudie von 2,5 Jahren auf dem Hohenpeißenberg insgesamt 164 Tage (= 18 %) mit Nukleationsereignissen identifizieren, die hauptsächlich im Winter und Frühjahr auftraten. Sie stellten anhand ihrer Analysen folgende Kriterien für die Anzahldichte der Partikel kleiner 10 nm (N_{3-10}) auf: Die Anzahlkonzentration der Nukleationspartikel ($D = 3$ bis 10 nm) steigt schnell von geringen Konzentrationen auf das Tagesmaximum an. Diesem rapiden Anwachsen folgt ein Zeitraum, in dem sich diese Maximalkonzentration nicht signifikant ändert (Plateau). Anschließend geht die Anzahldichte wieder in einem bestimmten Zeitraum zurück. Ausgehend von diesen Definitionen kann man Nukleationsereignisse anhand der Maximalkonzentrationen des Plateaus in drei Kategorien einteilen [Birmili et al., 2003]: schwach (1000 bis 2500 cm^{-3}), mittel (2500 bis 7000 cm^{-3}) und stark ($> 7000 \text{ cm}^{-3}$).

Nach der Einteilung von [McMurry et al., 2002] unterscheidet man bei atmosphärischen Aerosolpartikeln folgende Größenbereiche: Nukleationsmode ($D_{\text{mob}} = 3$ bis 10 nm), ultrafeine oder Aitken-Mode ($D_{\text{mob}} = 10$ bis 100 nm) und Akkumulationsmode ($D_{\text{mob}} = 100$ bis 1000 nm). Da die untere Detektionsgrenze

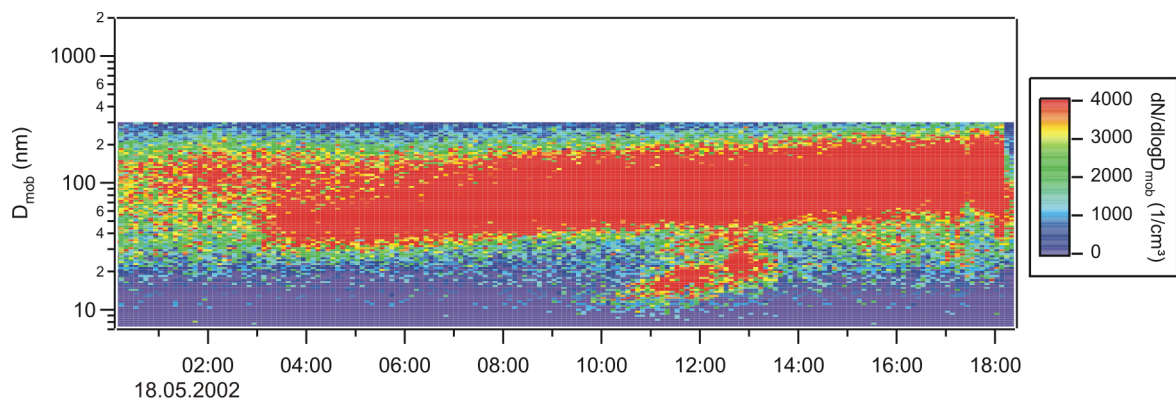


Abbildung 3.11:

Zeitreihe der Anzahlgrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS, für den 18.05.2002. Zwischen 10 und 13:30 Uhr konnte eine zusätzliche Nukleationsmode Durchmesser zwischen $D_{\text{mob}} = 10$ und 20 nm gemessen werden.

des SMPS' an diesem Tag bei $D_{\text{mob}} = 8$ nm lag, unterteilen wir die gemessenen Größenverteilungen in Nukleationspartikel ($D_{\text{mob}} < 20$ nm), ultrafeine Partikel ($D_{\text{mob}} = 20$ bis 100 nm) und Partikel der Akkumulationsmode ($D_{\text{mob}} = 100$ bis 1000 nm). Während des gesamten Messzeitraums konnte nur ein Nukleationsereignis am 18.05.2002 beobachtet werden (siehe Abbildung 3.11). Die im Weiteren gezeigten Zeitreihen enden bei 18:30 Uhr, da ab diesem Zeitpunkt ein starkes Gewitter stattfand und dadurch keine Partikel und chemische Substanzen mehr gemessen wurden.

In Tabelle 3.3 sind die Parameter für ein Nukleationsereignis unserer Messung mit denen von [Birmili et al., 2003] verglichen. Abbildung 3.12 II) zeigt die Anzahlkonzentration der Nukleationspartikel mit den Parametern. Wie man sieht, stimmt das hier gemessene Nukleationsereignis in den statistischen Parametern für die Bildung von Nukleationspartikeln mit denen von [Birmili et al., 2003] gut überein.

Parametername	Bereich	HAZE2002	[Birmili et al.2003]
Plateaukonzentration von N_{3-10}	$> 10000 \text{ cm}^{-3}$	10700	20000
Zeit für Anwachsen von N_{3-10}	< 4 Stunden	1,5 Stunden	1 Stunde
Zeit für Abnahme von N_{3-10}	< 7 Stunden	3 Stunden	3 Stunden
Anteil der Nukleationspartikel (N_{3-10}/N_{tot})	$> 0,15$	0,35	0,38

Tabelle 3.3:

Parameter zur Klassifizierung eines Nukleationsereignisses: Plateaukonzentration für N_{3-10} , Zeit für das Anwachsen von N_{3-10} bis zum Plateau, Zeit für die Abnahme von N_{3-10} , Anteil der Nukleationspartikel an der Gesamt-Anzahldichte. Zusätzlich zu unserem Ergebnis sind die von [Birmili et al., 2003] gezeigt.

Neben den genannten Voraussetzungen für die Anzahldichte der Nukleationspartikel spielen auch meteorologische Bedingungen eine Rolle. In Abbildung 3.13 sind die Zeitreihen für Globalstrahlung, Temperatur, relative und absolute Feuchte für den 18. und den 29.05.2002 aufgetragen.

Der Vergleich dieser beiden Tage zeigt, dass sich ein Nukleationsereignis vornehmlich an strahlungsreichen Tagen mit hohen Temperaturen ereignet. Diese Korrelation kann man damit erklären, dass sich aufgrund des hohen Strahlungseintrages gasförmige Spurenstoffe, die als Vorläufergase zur Partikelneubildung dienen können, durch photochemische Prozesse bilden [Birmili et al., 2003]. So wird gasförmige Schwefeläure folgendermaßen gebildet: In einem ersten Schritt wird Schwefeldioxid (SO_2) durch OH zu Schwefeltrioxid umgewandelt. Dieses reagiert mit H_2O zu Schwefelsäure-Moleküle, die auf zwei verschiedene Arten reagieren können: Sie können mittels „Gas-To-Particle-Conversion“ aufgrund ihres geringen Dampfdruckes neue Partikel bilden oder auf bereits existierenden Partikeln aufkondensieren. Welcher dieser beiden Prozesse in Gang gesetzt wird, hängt zum einen von der Anzahlgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols ab, zum

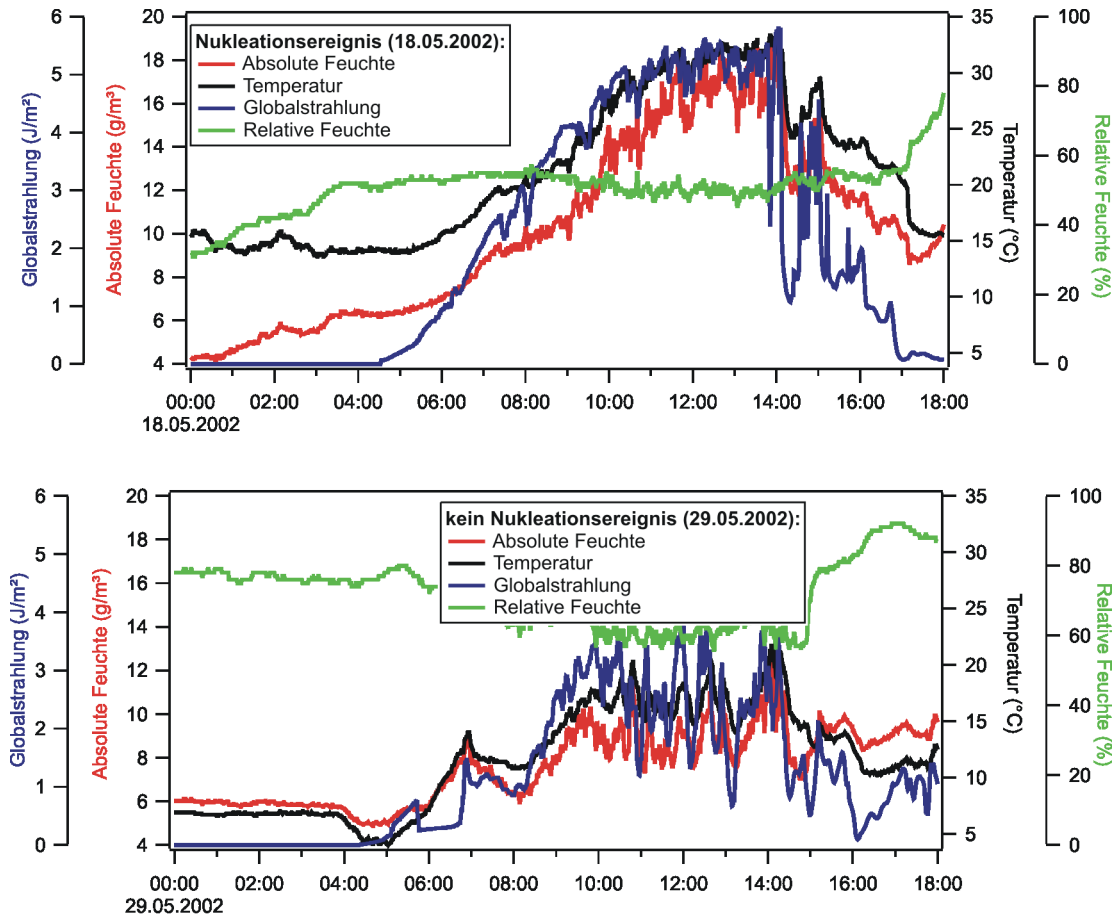


Abbildung 3.13:

Zeitlicher Verlauf der absoluten Feuchte (rote Kurve), der Globalstrahlung (blaue Kurve), der relativen Feuchte (grüne Kurve) und Temperatur (schwarze Kurve) für den 18.05.2002 (oberes Bild) und den 29.05.2002 (unteres Bild).

anderen spielt die Schwefelsäurekonzentration eine Rolle, die eine Anzahldichte von 10^7 Moleküle pro cm^3 übersteigen muss, damit neue Partikel aus der Gasphase heraus gebildet werden können [Birmili et al., 2000].

Am Tag des Nukleationsereignisses (18.05.2002) herrscht eine relative Feuchte von 50 % im Mittel, während am 29.05.2002 die relative Feuchte mit 75 % im Mittel wesentlich höher ist. Das scheint im Widerspruch zu dem oben Genannten zu stehen, da Wasserdampf ein wesentlicher Bestandteil der binären homogenen Nukleation ist. Betrachtet man allerdings die absolute Feuchte, die ein Maß für den Gehalt an Wasserdampf in der Luft ist, sieht man, dass diese am 18.05.2002

mit einem Mittelwert von $10,2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ um 26 % höher ist als am 29.05.2002.

Wie man in Abbildung 3.14 erkennt, steigt die H_2SO_4 - Konzentration auf $1,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ gleichzeitig mit dem Anstieg der Anzahlkonzentration der Nukleationspartikel an. Damit liegt das Konzentrationsmaximum um 75 % höher als an Tagen, an

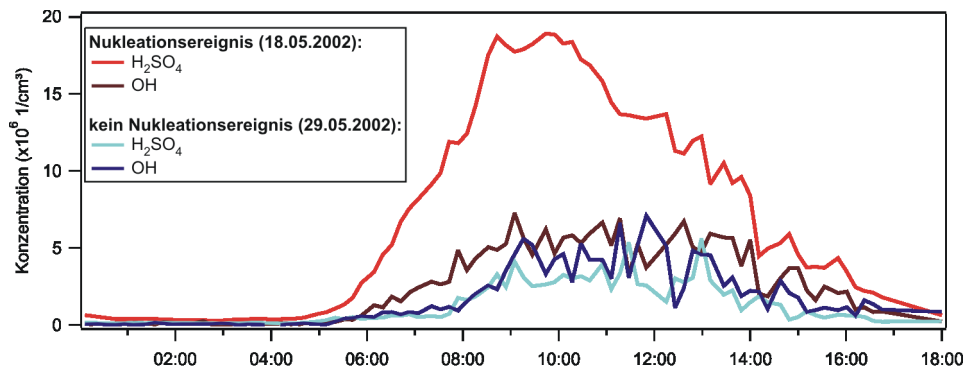


Abbildung 3.14:

Zeitreihe der Schwefelsäure- und OH-Konzentrationen für den 18.05.2002 und den 29.05.2002.

dem keine Partikelneubildung statt findet. Daraus lässt sich schließen, dass H_2SO_4 eine entscheidende Rolle bei der Nukleation von Partikeln am 18.05.2002 spielt.

Zur Verifizierung dieser Annahme wird die Partikelbildungsrate der Nukleationspartikel bestimmt. Diese lässt sich berechnen, indem man die Anzahl der Nukleationspartikel durch die Zeit Δt teilt, die diese brauchen, um ihre Maximalkonzentration N_{3-10} an diesem Tag zu erreichen [Weber et al, 1999]:

$$J = \frac{N_{3-10}}{\Delta t} \quad (3.9)$$

Abbildung 3.12 kann man entnehmen, dass die Anzahldichte um 7300 cm^{-3} innerhalb 1,5 Stunden anwächst, was einer Partikelbildungsrate von etwa $J = 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ entspricht. Mit der Parametrisierung von [Kulmala et al., 1998] kann man die H_2SO_4 -Konzentration berechnen, die benötigt wird, die Partikelbildungsrate von $J = 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ zu erreichen. Für unser Nukleationsereignis an diesem Tag würde man eine Schwefelsäure-Konzentration von $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ benötigen, was um einen Faktor von 100 mehr ist, als gemessen wurde. Die Partikelneubildung aus der binären, homogenen Nukleation von Schwefelsäure und Wasser heraus wird zwar als ein sehr wichtiger Prozess angesehen, aber berechnete Nukleationsraten von [Weber et al., 1998] und [O'Dowd et al., 1999] haben ebenfalls gezeigt, dass die binäre $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Theorie die gemessene Nukleationsrate um mehrere

Größenordnungen unterschätzt. Eine Erklärung für diese Unterschiede könnte die Beteiligung einer dritten Substanz an der Neubildung von Partikeln sein. Es wird angenommen, dass Ammoniak (NH_3) diese Substanz ist, da sie allgegenwärtig in der Atmosphäre zu finden ist. Da der Beitrag von Ammoniak in Partikeln den Dampfdruck von Schwefelsäure senkt, geht man davon aus, dass Ammoniak die Nukleation von $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ erleichtert [Coffman und Hegg, 1995].

[Korhonen et al., 1999] führten eine komplexere Theorie zur Neubildung von Partikeln unter atmosphärischen Bedingungen ein, die ternäre $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Nukleationstheorie. Anhand ihrer Modellrechnung fanden sie heraus, dass, wenn die Schwefelsäure-Konzentration über 10^7cm^{-3} und gleichzeitig das Volumenmischungsverhältnis von Ammoniak über 20 ppt ansteigt, kann es verstärkt zur Partikelneubildung durch ternäre Nukleation kommen. Auf der anderen Seite wird bei einer H_2SO_4 -Konzentration unterhalb 10^6cm^{-3} mehr als 100 ppt Ammoniak benötigt, damit Partikelneubildung stattfindet. Wenn man das Volumenmischungsverhältnis von Ammoniak aus der mit dem AMS gemessenen Ammonium-Massenkonzentration berechnet, kommt man auf einen Wert von im Mittel 75 ppt, was nach [Birmili et al., 2000] ein realistischer Wert für das von Landwirtschaft geprägte Gebiet um den Hohenpeißenberg ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Partikelneubildung aus der ternären Nukleation heraus eher eine Rolle spielen kann als reine binäre Nukleation, was auch mit Beobachtungen von [Birmili et al., 2003] am Hohenpeißenberg übereinstimmt.

Die Auswertung der AMS-Daten vom 18.05.2002 gestaltet sich schwierig. Aufgrund der defekten Analog/Digital-Karte des AMS-Computers resultierten die Spannungen des Vorverstärkers, die proportional zu dem elektrischen Strom des Ionendetektors sind, in einen verschobenen Massenbereich, der über die ersten drei Messtage sehr stark schwankte. Dadurch ist eine genaue Bestimmung der jeweiligen Ionenraten und damit die Berechnung der korrekten Massenkonzentrationen im ToF-Modus nicht möglich. Zur Bestimmung der Massengrößenverteilungen speziell zum Zeitpunkt des Nukleationsereignisses (10:00 - 13:30 Uhr) wurde versucht, die m/z -Verhältnisse für Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organic aufgrund des verschobenen Massenbereiches zu korrigieren. Die Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS sind in Abbildung 3.15 in sogenannten „beliebigen Einheiten“ (bel. Einheiten) angegeben, da es sich hierbei nicht um die korrekt berechneten Massenkonzentrationen handelt. Zum Vergleich ist die Volumengrößenverteilung, aufgenommen von dem SMPS während des Nukleationsereignisses, gezeigt.

Während der SMPS deutlich eine bimodale Volumengrößenverteilung misst, zeigt das AMS nur eine monomodale Größenverteilung für alle vier chemischen Substanzen mit einem modalen Durchmesser von $D_{\text{va}} \approx 280$ nm. [Zhang et al., 2004b] konnten während einer Messkampagne in Pittsburg, USA zeigen, dass das AMS prinzipiell Nukleationsereignisse auflösen kann. So haben sie Sulfat-, Nitrat-, Ammonium-

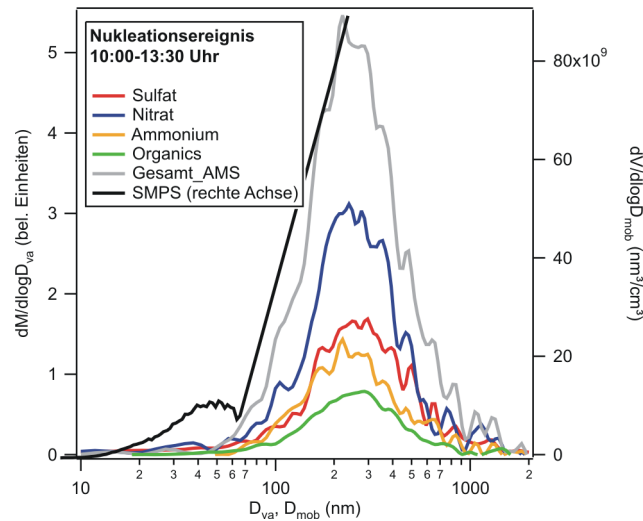


Abbildung 3.15:

Massengrößenverteilung für Nitrat, Sulfat, Ammonium und Organics sowie der Summe dieser vier chemischen Substanzen (Gesamt-AMS), gemessen mit dem AMS für das Nukleationsereignis von 10:00 - 13:30 Uhr am 18.05.2002. Zusätzlich ist die Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS für diesen Zeitraum dargestellt.

und organische Partikel mit Durchmessern zwischen $D_{va} = 33 - 60$ nm als angewachsene Nukleationspartikel identifiziert. Obwohl der verschobene Massenbereich auf die Berechnung der Massenkonzentrationen im ToF-Modus keinen Einfluss auf die gemessene Partikelgröße haben sollte, scheint dieser Effekt dazu zu führen, dass am 18.05.2002 keine Nukleationspartikel mit dem AMS gemessen werden konnten.

3.3.4 Organischer Anteil des atmosphärischen Aerosols

Aufgrund der Verdampfung bei 600 °C und der Elektronenstoßionisation mit 70 eV werden insbesondere die organischen Substanzen in den Aerosolpartikeln sehr stark fragmentiert. In Abbildung 3.16 sind die Massenspektren der organischen Partikelkomponenten, gemessen bei HAZE2002 (gemittelt über den gesamten Messzeitraum), zusammen mit den Organics, gemessen während einer Messkampagne in Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen an der Autobahn (siehe Kapitel 4) gezeigt. Zusätzlich ist das Massenspektrum von Partikeln aus verbranntem Dieselabgas aus dem Labor nach [Weimer, 2003] dargestellt. Zum besseren Vergleich sind alle drei Massenspektren auf das intensivste Massensignal (m/z 43) normiert.

Wie das Massenspektrum von HAZE2002 zeigt, kommt der größte Beitrag zu den organischen Komponenten im Aerosol von m/z 43 und 44. Zusätzlich ist

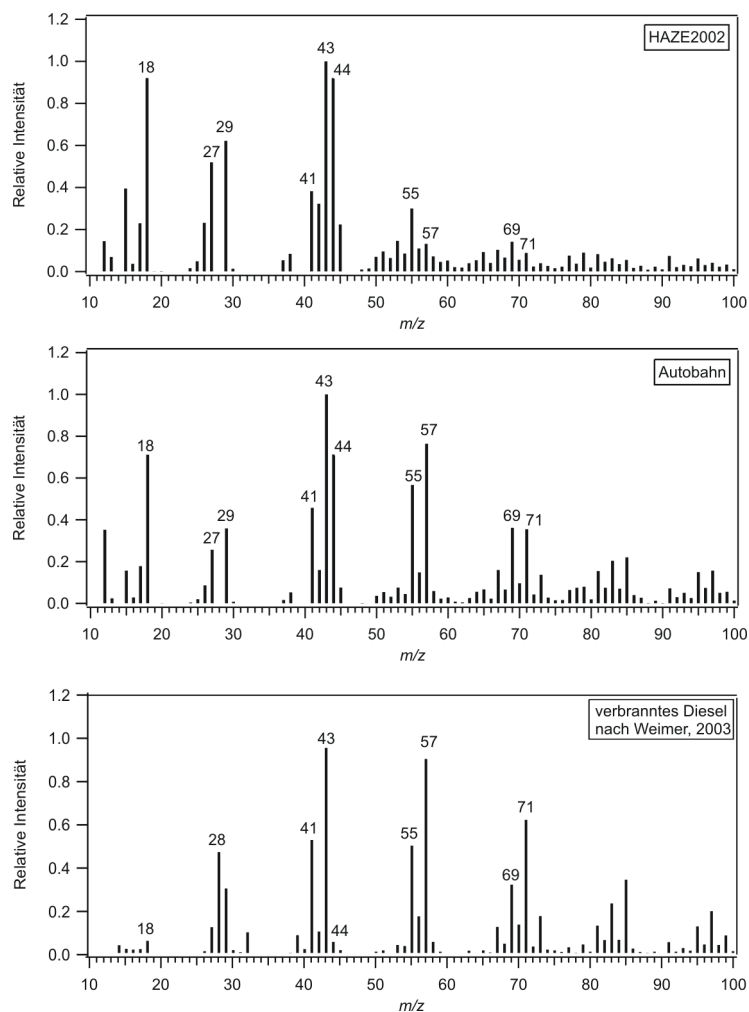


Abbildung 3.16:

Massenspektren der Organics, gemittelt über den gesamten Messzeitraum von HAZE2002 (oberes Bild), aufgenommen an der Autobahn (mittleres Bild) und von verbranntem Diesel aus dem Labor (unteres Bild) [Weimer, 2003]. Alle Spektren sind normiert auf m/z 43.

ein deutlich ausgeprägtes Signal des Massenfragmentes 18 (H_2O^+) zu sehen. [Alfarra et al., 2004] fanden während Labormessungen mit Dicarbonsäuren heraus, dass das Massenfragment 18 aufgrund der Verdampfung der Carboxylgruppe der Dicarbonsäuren zustande kommt. In Abbildung 3.17 ist als Beispiel die Oxalsäure gezeigt. Das Massenspektrum (aus der NIST-Internetdatenbank) zeigt neben dem CO_2^+ -Ion bei m/z 44 auch das H_2O^+ -Ion bei m/z 18. Da in der Fragmentationstabelle, die in der Analysesoftware von James Allan benutzt wird, die Ionenrate von

m/z 18 gleich der von m/z 44 gesetzt wird (siehe Tabelle A.1 in Anhang A), sind beide Massensignale in den gezeigten Massenspektren gleich intensiv.

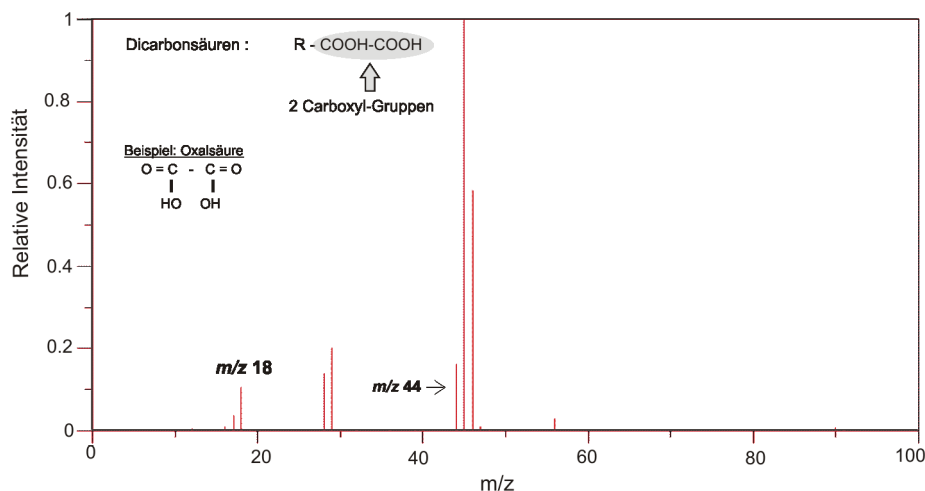


Abbildung 3.17:

Beispiel zur Fragmentierung von Dicarbonsäuren. Gezeigt ist das Massenspektrum von Oxalsäure aus der NIST-Internetdatenbank.

Das Signal des Massenfragmentes 44 (und damit auch von m/z 18) ist generell klein, wenn atmosphärisches Aerosol in einem Gebiet gesammelt wird, welches in erster Linie von gesättigten Kohlenwasserstoffen aus Verbrennungsquellen beeinflusst ist. Somit kann man dieses Massensignal als einen Indikator für oxidierte organische Aerosolbestandteile ansehen, die durch photochemische Prozesse gebildet werden [Alfarra et al., 2004], [Drewnick et al., 2004a]. Auf der anderen Seite ist m/z 57 ($C_4H_9^+$) ein typisches Massenfragment von nicht-oxidierten Kohlenwasserstoffen und wird somit mit organischen Substanzen, die aus der motorischen Verbrennung oder der Industrie stammen, in Verbindung gebracht (siehe Abbildung 3.16) [Alfarra et al., 2004], [Canagaratna et al., 2004]. Mit Hilfe dieser Einteilung kann man die Organics in den Aerosolpartikeln, gemessen an der Autobahn und im Labor, relativ eindeutig organischen Substanzen aus primären Quellen zuordnen, während bei HAZE2002 eher oxidierte organische Komponenten in den Partikeln zu messen sind.

Das Massensignal 43 kann beiden Aerosolgruppen zugeordnet werden: gesättigtes Kohlenwasserstoff-Ion $C_3H_7^+$ und oxidiertes Kohlenwasserstoff-Ion $C_2H_3O^+$. Entscheidend für die Zuordnung ist die jeweilige Intensität relativ zu den anderen m/z -Verhältnissen der entsprechenden Ionenfolge. Auch m/z 55 ($C_4H_7^+$ und

$C_3H_3O^+$) kann sowohl in primär als auch sekundär gebildeten Aerosolpartikeln gemessen werden. Ist im Massenspektrum mehr m/z 57 als m/z 55 vorhanden, kann man davon ausgehen, dass das Massenfragment 55 primäre Quellen entstammt und damit eher gesättigte Kohlenwasserstoffe ($C_4H_7^+$) repräsentiert als oxidierte ($C_3H_3O^+$) (siehe Massenspektrum Autobahn in Abbildung 3.16).

Zusammenfassend kann man folgende Indikatoren für oxidierte organische Substanzen in den Aerosolpartikeln aufstellen:

- In dem Massenspektrum dominiert das Massensignal 44 in Verbindung mit m/z 18.
- Das Massenfragment 55 ist relativ zu m/z 57 stärker in dem Massenspektrum vertreten.

Für primäre organische Substanzen aus Verbrennungsquellen wie Pkw-Abgas oder Industrie kann man ebenfalls Indikatoren in den Massenspektren finden:

- Hohe Signale der Massenfragmente 69, 71, 85, 91 und 95, die nach [McLafferty und Turecek, 1992] und [Canagaratna et al., 2004] repräsentativ für Organics aus Verbrennungsquellen sind, sind sehr stark in dem Massenspektrum vertreten.
- Das Massenfragment 57 hat eine deutlich höhere Ionenrate relativ zu m/z 55.

In Abbildung 3.18 sind die Tagesgänge von HAZE2002 (gemittelt über den gesamten Messzeitraum) aller organischer Massenkonzentration (Organics) und speziell für die Massensignale 44 und 57 als sogenannte Box-Plots dargestellt.

Diese Box-Plotes lassen sich folgendermaßen erklären: Der Punkt innerhalb einer Box stellt den Mittelwert der gemessenen Massenkonzentrationen innerhalb einer Stunde dar. Der mittlere, horizontale Strich ist der Median, der den mittleren Messwert einer Verteilung anzeigt. Dabei ist die eine Hälfte der Messwerte größer als der Median, die andere ist kleiner. Der Median ist unabhängig von Extremwerten, auf die der Mittelwert reagiert. Die Boxen sind die 25 und 75 %-tigen Perzentilen; die Striche unterhalb und oberhalb die 5 bzw. 95 %-tigen Perzentilen. Allgemein geben die Perzentilen an, wieviel Prozent der gemessenen Massenkonzentrationen einen gleichen oder kleineren Wert haben. Liegt ein Wert z.B. über dem 75. Perzentil, gehört er zu den 25 % der höchsten gemessenen Werte.

Der Tagesgang des Massenfragmentes 44 als Marker für sekundär gebildete organische Substanzen im Aerosol folgt dem Tagesgang der Organics mit einem ausgeprägten Maximum zwischen 14:00 und 17:00 Uhr. Eine Erklärung dafür

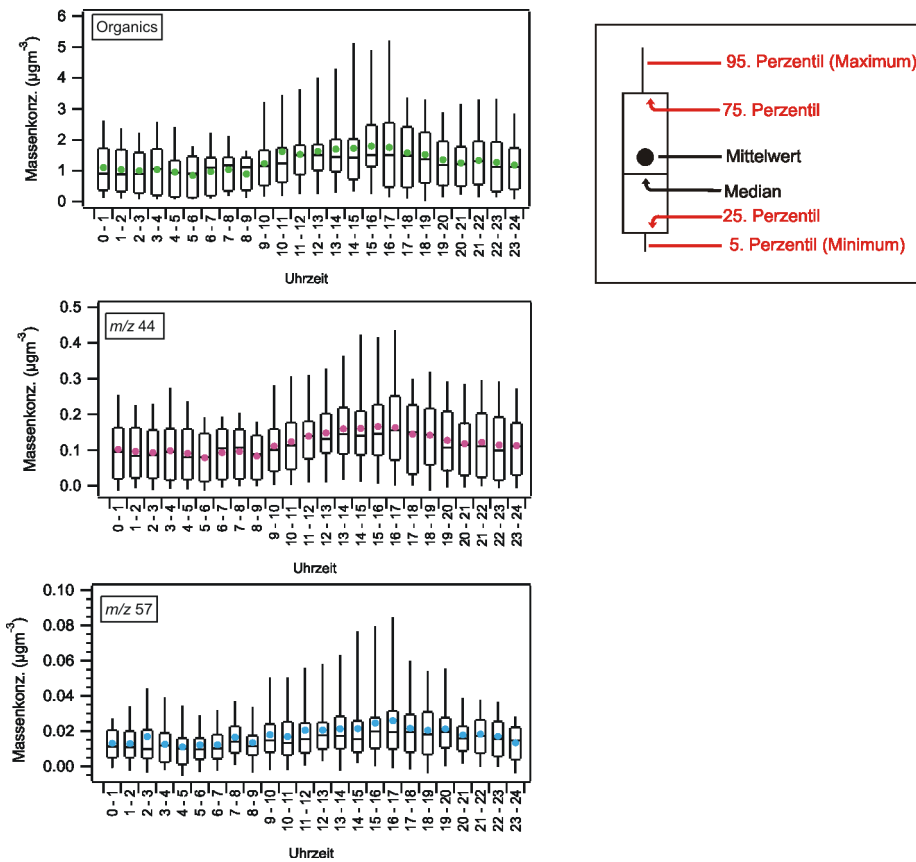


Abbildung 3.18:

Tagesgänge der Organics (gemittelt über den gesamten Messzeitraum) und der Massenfragmente 44 und 57.

könnte sein, dass die organischen Substanzen in den Nachmittagsstunden photochemisch umgewandelt werden. Diese Prozesse können ebenfalls zu Partikelneubildung in der Atmosphäre führen, was während HAZE2002 allerdings nicht beobachtet werden konnte, da außer dem 18.05.2002 keine weiteren Nukleationsereignisse gemessen wurden. m/z 57 hat im Gegensatz dazu keinen ausgeprägten Tagesgang, was die Vermutung stützt, dass die organischen Substanzen in den Partikeln teilweise durch Oxidation gebildet werden.

In Abbildung 3.19 sind die Gesamt-Massenkonzentration der Organics und die Massenkonzentration des Signals 44 für Messungen in verschiedenen Umgebungen miteinander korreliert. Die Regressionssteigung der einzelnen Korrelationsplots lässt Rückschlüsse auf den Grad der Oxidation der organischen Substanzen innerhalb der gemessenen Aerosolpartikel zu. So wurde bei Messungen in der freien Troposphäre auf dem Jungfraujoch/Schweiz während der CLACE3-Messkampagne

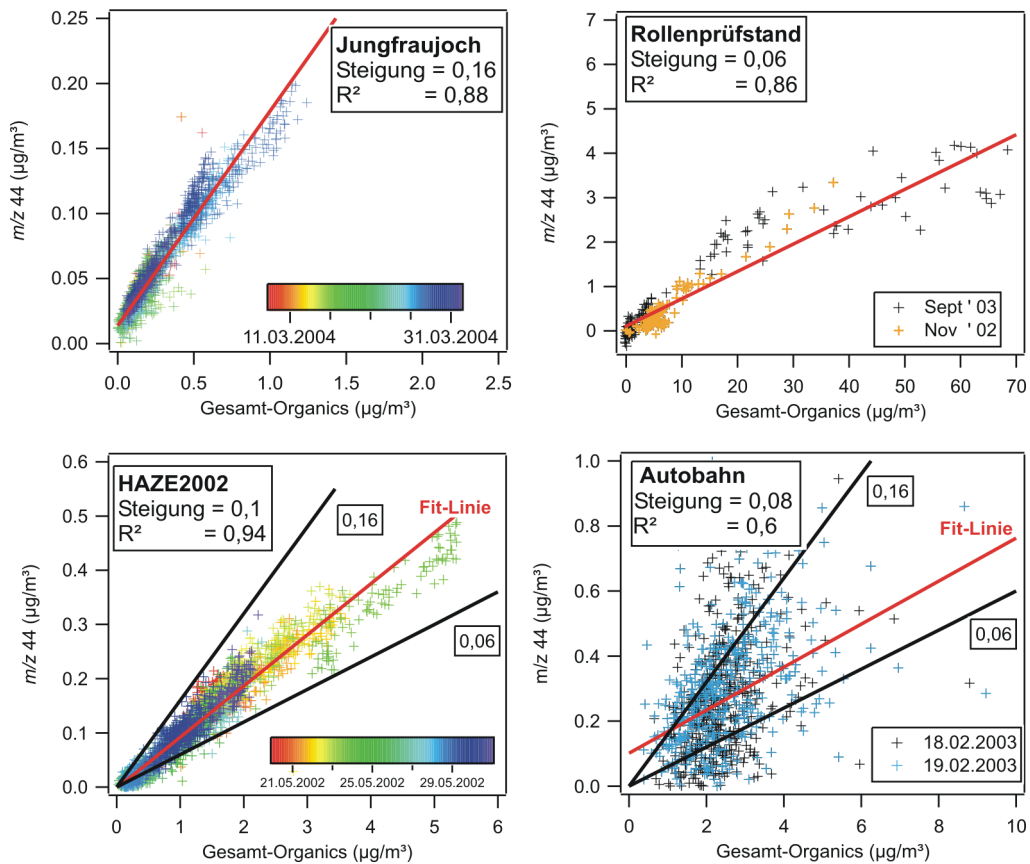


Abbildung 3.19:

Korrelation der Gesamtmassenkonzentration der Organics mit der Massenkonzentration von m/z 44 für Messungen in der freien Troposphäre während CLACE3 auf dem Jungfraujoch, für Messungen von Abgas aerosol eines Diesel-Pkws auf dem Rollenprüfstand, für Messungen während HAZE2002 und an der Autobahn.

hauptsächlich oxidierte organische Komponenten in den Aerosolpartikeln gemessen, was einer Regressionssteigung von 0,16 entspricht. Werden im Gegensatz dazu organische Aerosolpartikel aus primären Quellen gemessen, wie z.B. Abgas-Aerosol auf einem Rollenprüfstand, ist die Regressionssteigung mit nur 0,06 deutlich geringer. Verwendet man, wie oben beschrieben, m/z 44 als einen Indikator für oxidierte Organics, besagt somit eine Regressionssteigung von über 0,16 eine starke Oxidation, während eine Steigung von unter 0,06 ein Indikator für Organics ist, die hauptsächlich aus nicht-oxidierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Eine Steigung von 0,1 der HAZE2002-Messungen legt somit die Annahme nahe, dass die organischen Bestandteile der Aerosolpartikel teilweise photochemisch gebildet werden. Im Vergleich zu den Messungen auf dem Hohenpeißenberg zeigen die Messungen an der Autobahn eine sehr viel höhere Variabilität. Zusätzlich geht die Regressions-

steigung nicht durch den Ursprung, was darauf hindeutet, dass auch Substanzen, die keine Oxidationsprodukte enthalten, in dem organischen Aerosol zu messen sind. Die Regressionssteigung der an der Autobahn gemessenen Organics beträgt 0,08 und ist damit nur wenig kleiner als die Steigung der HAZE2002-Organics. Obwohl in dem Massenspektrum der organischen Aerosolkomponenten an der Autobahn die m/z -Verhältnisse aus Verbrennungsquellen dominieren, scheint das Signal des Hintergrundaerosols die Regressionssteigung zu bestimmen. Auch für die Korrelationsberechnungen für organische Aerosolpartikel, gemessen während Verfolgungsfahrten eines Diesel-Pkws (siehe Kapitel 4), konnte man ein ähnliches Ergebnis beobachten. Obwohl auch hier charakteristische Signale für Partikel aus Pkw-Abgasen gemessen wurden, beträgt die Regressionssteigung auch hier 0,08, was ebenfalls auf den Einfluss des Hintergrundaerosols zurückgeführt werden kann.

Eine weitere Methode zur Analyse der organischen Komponenten in Aerosolpartikeln ist die Delta-Analyse (siehe Abschnitt 2.3.3). Wie bereits beschrieben, werden die Ionenfolgen in Abständen von 14 amu in Delta-Gruppen von -7 bis 6 zusammengefasst. In Abbildung 3.20 ist das Deltamuster gemittelt über den gesamten Messzeitraum von HAZE2002 und von Messungen an der Autobahn dargestellt. Aus Übersichtsgründen sind nur die relativen Beiträge der drei stärksten Deltagruppen $\Delta = 0, 2$ und 3 gezeigt.

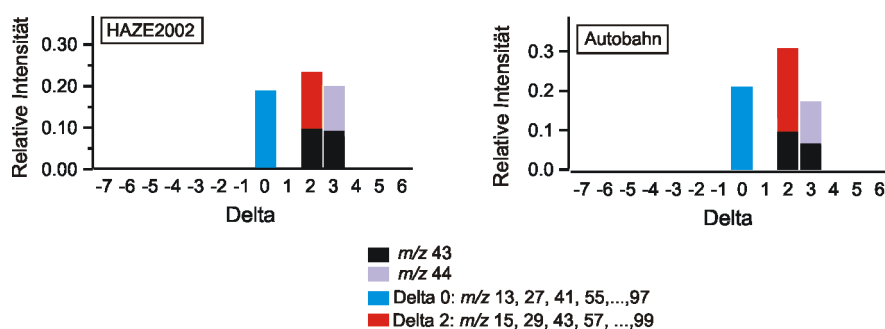


Abbildung 3.20:

Deltamuster der organischen Komponenten, gemessen während HAZE2002 und an der Autobahn.

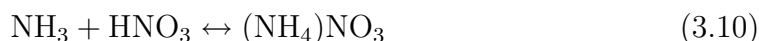
Die Deltagruppen 0 und 2 werden von den Ionenfolgen der Cycloalkane (C_nH_{2n} ; m/z 13, 27, 41,...) und der Alkane (C_nH_{2n+2} ; m/z 15, 29, 43,...) bestimmt, welche ein Hauptbestandteil der Massenspektren von Abgasen aus Diesel-Pkw sind. Somit werden diese beiden Delta-Gruppen den organischen Substanzen in den Aerosolpartikeln aus Verbrennungsquellen zugeordnet [Canagaratna et al., 2004]. Die Delta-Gruppe 3 ist immer dann Bestandteil des Deltamusters, wenn Aerosolpartikel mit oxidierten Organics gemessen werden, da diese Gruppe von m/z 44 bestimmt wird [Drewnick et al., 2004a]. Obwohl nach unseren obigen Überlegungen

die Organics eher durch photochemische Prozesse gebildet werden, dominiert die Delta-Gruppe 2 das Deltamuster bei HAZE2002 wie auch an der Autobahn. Das Massenfragment 43, welches nicht nur primäre sondern auch sekundäre organische Substanzen repräsentiert, macht 42 % (gegenüber 30 % an der Autobahn) der Delta-Gruppe 2 aus. Daraus kann man schließen, dass m/z 43 bei den Messungen am Hohenpeißenberg eher den oxidierten Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden kann. Einen deutlicheren Unterschied erkennt man in der relativen Intensität der Delta-Gruppe 3 im Vergleich der beiden Messstandorte. Bei HAZE2002 ist sie wesentlich stärker ausgeprägt als an der Autobahn, aufgrund des etwas höheren Anteils von m/z 44.

Wie man sieht, lassen die hier vorgestellten Analysemethoden der organischen Bestandteile der Aerosolpartikel noch sehr viel Raum für Spekulationen und Interpretationen. Die hohen Delta-Gruppen 0 und 2 und eine Regressionssteigung von nur 0,1 deuten darauf hin, dass die organischen Substanzen im Hohenpeißenberg-Aerosol teilweise aus photochemisch generierten, oxidierten Kohlenwasserstoffen besteht. Zur genaueren Analyse der mit dem AMS gemessenen organischen Substanzen wären Vergleiche mit anderen Messmethoden, wie z.B. Filtermessungen nützlich.

3.3.5 Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat ist eine Hauptkomponente des atmosphärischen Aerosols, gemessen während HAZE2002. In der Atmosphäre wird Ammoniumnitrat durch die Neutralisation der Salpetersäure HNO_3 durch Ammoniak NH_3 gebildet.



Diese Reaktion kann in Wolken- oder Nebeltröpfchen und an der Oberfläche von Partikeln stattfinden. HNO_3 entsteht tagsüber durch Einwirkung des photolytisch gebildeten OH-Radikals auf Stickstoffdioxid (NO_2) ([Heikes und Thompson, 1983], [Warneck, 1999]).

Abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit existiert Ammoniumnitrat als festes Partikel oder als eine wässrige Lösung von NH_4^+ und NO_3^- . Bei sehr geringen relativen Feuchten liegt NO_3^- im festen Zustand vor [Seinfeld und Pandis, 1998]. Als Deliqueszenzfeuchte (DF) bezeichnet man diejenige relative Feuchte, bei der partikelförmige Salze unter Wasseraufnahme spontan in Lösungströpfchen übergehen. Dabei ist die Größe der DF abhängig von der Zusammensetzung des Salzteilchens und der Umgebungstemperatur. Thermodynamische Modelle, die die Wasseraktivität und die maximale Löslichkeit von Salzen in Wasser berücksichtigen, ermöglichen die Berechnung der DF. [Stelson und Seinfeld, 1982] haben einen Zu-

sammenhang für die Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchte (in %) aus der Beziehung für die relative Luftfeuchtigkeit über einer gesättigten Salzlösung (z.B. Ammoniumnitrat) hergeleitet:

$$\ln(DF) = \frac{723,7}{T} + 1,6954 \quad (3.11)$$

mit T : Umgebungstemperatur in Kelvin

Ist die relative Feuchte geringer als DF, ist das thermodynamische Gleichgewicht von Ammoniumnitrat im festen Zustand. In Abbildung 3.21 ist die relative Luftfeuchte zusammen mit der Deliqueszenzfeuchte, berechnet mit Gleichung 3.11, dargestellt.

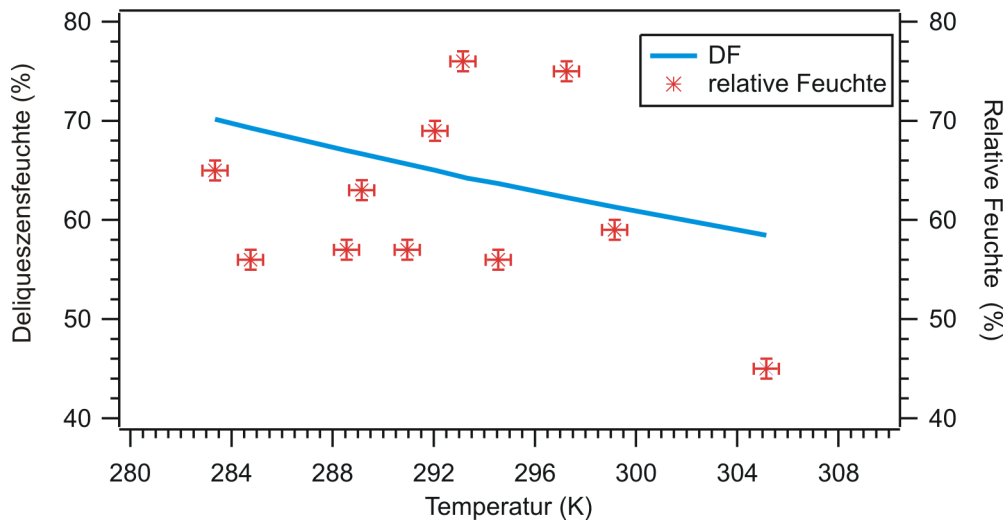


Abbildung 3.21:

Gemessene relative Feuchte und mit Gleichung 3.11 berechnete Deliqueszenzfeuchte in Abhängigkeit von der Temperatur (in Kelvin).

An den meisten Tagen ist die gemessene relative Feuchte geringer als die Deliqueszenzfeuchte, was darauf hindeutet, dass das thermodynamische Gleichgewicht von Ammoniumnitrat in der Aerosolphase ist.

Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktionsgleichung 3.10 hängt von der Temperatur und der relativen Feuchte ab. Im einfachsten Fall stehen $\text{NH}_3(\text{g})$ und $\text{HNO}_3(\text{g})$ im thermodynamischen Gleichgewicht mit NH_4NO_3 -Partikeln. Solange die relative Luftfeuchtigkeit kleiner als die DF ist und die Temperatur unterhalb 20°C liegt, liegt NH_4NO_3 als festes Partikel vor [Seidl et al., 1996]. K ist das Produkt der Partialdrücke von Ammoniak ($\text{NH}_3(\text{g})$) und Salpetersäure ($\text{HNO}_3(\text{g})$) in der Gas-

phase und kann aus der integrierten Form der Van't Hoff'schen Gleichung nach [Seinfeld und Pandis, 1998] berechnet werden:

$$\ln K(T) = 84,6 - \frac{24220}{T} - 6,1 \cdot \ln \frac{T}{298} \quad (3.12)$$

mit K in ppb^2 und T in Kelvin. Geringe Temperaturen führen zu niedrigen Werten für K und somit zu geringen Gasphasenkonzentrationen von NH_3 und HNO_3 . Dadurch wird das thermodynamische Gleichgewicht des Systems zur Aerosolphase hin verschoben, was die Masse von NH_4NO_3 erhöht.

Die Konzentrationen von Gesamt-Nitrat [GN] und Gesamt-Ammoniak [GA], aus denen Ammoniumnitrat gebildet wird, können geschrieben werden als [Seinfeld und Pandis, 1998]:

$$[\text{GN}] = [\text{HNO}_3(\text{g})] + [\text{NO}_3^-] \quad (3.13)$$

$$[\text{GA}] = [\text{NH}_3(\text{g})] + [\text{NH}_4^+] \quad (3.14)$$

mit $[\text{HNO}_3(\text{g})]$: Salpetersäure-Konzentration in der Gasphase
 $[\text{NH}_3(\text{g})]$: Ammoniak-Konzentration in der Gasphase
 $[\text{NO}_3^-]$: Nitrat-Konzentration in der Aerosolphase
 $[\text{NH}_4^+]$: Ammonium-Konzentration in der Aerosolphase

Ammonium und Nitrat existieren nur dann in der Aerosolphase, wenn ausreichend NH_3 und HNO_3 in der Gasphase vorhanden ist. Dabei gilt:

- $[\text{GN}][\text{GA}] \leq K$: Es wird kein Ammoniumnitrat gebildet, da nicht ausreichend Gesamt-Nitrat und Gesamt-Ammoniak in der Gasphase vorhanden sind, um die NH_4NO_3 -Bildung zu fördern.
- $[\text{GN}][\text{GA}] > K$: Ammoniumnitrat wird in solchem Maße aus den Spurengasen gebildet, dass das Produkt der übrigbleibenden Gasphasenkonzentrationen folgender thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung genügen:

$$K = [\text{NH}_3(\text{g})] \cdot [\text{HNO}_3(\text{g})] \quad (3.15)$$

Geht man davon aus, dass [GN] und [GA] erhalten bleiben, erhält man die Gleichungen für die Gasphasenkonzentrationen für Ammoniak und Salpetersäure:

$$[\text{NH}_3(\text{g})] = [\text{GA}] - [\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (3.16)$$

$$[\text{HNO}_3(\text{g})] = [\text{GN}] - [\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (3.17)$$

Mit Gleichung 3.15 und 3.17 lässt sich die Konzentration von Ammoniumnitrat in der Aerosolphase berechnen:

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = \frac{1}{2}([\text{GA}] + [\text{GN}]) + \sqrt{\frac{([\text{GA}] + [\text{GN}])^2}{4} - [\text{GA}][\text{GN}] - K} \quad (3.18)$$

Bei den bisherigen Überlegungen ist man davon ausgegangen, dass nur Salpetersäure von Ammoniak unter der Bildung von Ammoniumnitrat neutralisiert wird. Die Partikel in der Atmosphäre enthalten aber neben NH_4^+ und NO_3^- auch SO_4^{2-} in unterschiedlichen Anteilen. Die Gleichgewichtskonstante K für Ammoniumnitrat nimmt mit zunehmendem $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ -Verhältnis ab [Stelson und Seinfeld, 1982]. Schaut man sich nun ein System an, in dem in der Gasphase neben Ammoniak und Salpetersäure auch Schwefelsäure und Wasser enthalten sind, kann man zunächst zwei Beobachtungen in die Bestimmung der Aerosolzusammensetzung mit einfließen lassen [Seinfeld und Pandis, 1998]:

- Aufgrund ihres extrem niedrigen Dampfdruckes ist der Anteil der Schwefelsäure in der Gasphase vernachlässigbar.
- Jedes Mol Sulfat (SO_4) entfernt 2 Mole Ammoniak (NH_3) aus der Gasphase unter der Bildung von Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Damit muss in Gleichung 3.19 zusätzlich noch der Anteil des Ammoniak abgezogen werden, der zur Sulfatbildung verwendet wird:

$$[\text{NH}_3(\text{g})] = [\text{GA}] - [\text{NH}_4\text{NO}_3] - 2 \cdot [\text{SO}_4] \quad (3.19)$$

Die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht wird dann zu:

$$K = ([\text{GA}] - [\text{NH}_4\text{NO}_3] - 2 \cdot [\text{SO}_4]) \cdot ([\text{GN}] - [\text{NH}_4\text{NO}_3]) \quad (3.20)$$

Mit Gleichung 3.20 lässt sich die Ammoniumnitratkonzentration in der Aerosolphase unter der Berücksichtigung des Sulfats berechnen:

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = \frac{([\text{GA}] + [\text{GN}] + 2 \cdot [\text{SO}_4])}{2} + \sqrt{\frac{([\text{GA}] + [\text{GN}] + 2[\text{SO}_4])^2}{4} - [\text{GN}]([\text{GA}] + 2[\text{SO}_4]) - K} \quad (3.21)$$

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 gezeigt, ist ausreichend viel NH_3 in der Atmosphäre vorhanden, so dass die Säuren in hohem Maße neutralisiert in den Aerosolpartikeln

vorliegen. Der Anteil des Ammoniaks, welcher nicht mit Schwefelsäure reagiert, neutralisiert Salpetersäure und bildet Ammoniumnitrat. In Abbildung 3.22 sind die Massenkonzentrationen, gemessen in der Aerosolphase mit dem AMS, für Sulfat und Ammoniumnitrat, umgerechnet in Volummischungsverhältnisse in ppb in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

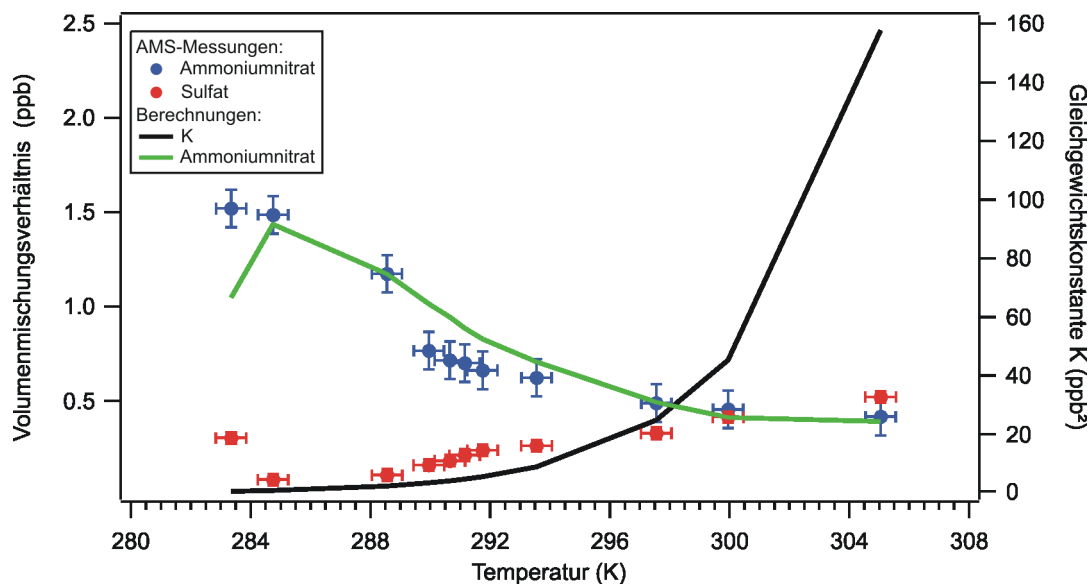


Abbildung 3.22:

Gemessene Ammoniumnitrat- und Sulfat-Konzentrationen, umgerechnet in Volummischungsverhältnisse, gegen die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich ist die mit Gleichung 3.21 berechnete Ammoniumnitrat-Konzentration (grüne Kurve) und die Gleichgewichtskonstante K gezeigt.

Man sieht, dass die Konzentration von NH_4NO_3 in der Aerosolphase von $5,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ (1,5 ppb) auf $0,7 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ (0,3 ppb) abnimmt, wenn die Temperatur ansteigt, obwohl an den meisten Tagen die relative Feuchte unterhalb der Deliqueszenzfeuchte liegt (siehe Abbildung 3.21). Diese Abnahme geht einher mit einem Anstieg der Gleichgewichtskonstante K , berechnet nach Gleichung 3.12.

Die grüne Kurve stellt die berechnete Ammoniumnitrat-Konzentration nach Gleichung 3.21 dar. Die gemessenen Ammoniumnitrat-Konzentrationen lassen sich gut mit der berechneten Konzentration beschreiben. Zur Berechnung der Ammoniumnitrat-Konzentration wurde angenommen, dass die Gesamtkonzentration von Ammoniak [GA], bestehend aus Gas- und Partikelphase, mit der Temperatur zunimmt. Die Gasphasenkonzentration von Ammoniak [$\text{NH}_3(\text{g})$] hat nach (z.B. [Allen et al., 1988] und [Krupa,2003]) in ländlichen Gegenden ihre Maxima in den Frühlings- und Sommermonaten, die um 32 % höher liegen als im restlichen Jahr. Diese erhöhten Werte werden zum einen von der Düngung mit

Tiermist hervorgerufen, der nach [Umweltberatung Bayern, 1996] 70 % der Quellen für Ammoniak ausmacht. Zum anderen werden sie dem Anstieg der Temperaturen im Frühling und Sommer zugeschrieben. Da das Messgebiet Hohenpeißenberg in einer ländlicher Umgebung mit großen Feldern, die landwirtschaftlich genutzt werden, liegt, ist unsere Annahme gerechtfertigt, dass die Gesamt-Konzentration von Ammoniak mit der Temperatur ansteigt.

3.4 Zusammenfassung der Messergebnisse

Die HAZE2002-Messkampagne wurde vom 17. bis 30.05.2002 auf dem Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg (unter der Führung des DWDs) durchgeführt. Der Hohenpeißenberg liegt in einem ländlichen Gebiet mit landwirtschaftlich genutztem Weideland ohne die direkte Beeinflussung von Industrie oder Verkehr. Ziel war es, die chemische Zusammensetzung des Aerosols und physikalische Prozesse, die das atmosphärische Aerosol am Hohenpeißenberg beeinflussen, zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden neben dem AMS verschiedene Messgeräte zur Bestimmung der Anzahlkonzentrationen (SMPS, OPC und ELPI) eingesetzt.

Die chemischen Hauptkomponenten in den Aerosolpartikeln sind Organics, Sulfat, Nitrat und Ammonium. Dabei werden Schwefelsäure und Salpetersäure unter der Bildung von Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumnitrat vollständig neutralisiert. Die interne Mischung von Sulfat, Nitrat und Ammonium konnte man auch an den Massengrößenverteilungen der drei chemischen Komponenten erkennen, da alle einen modalen Durchmesser von $D_{va} \approx 430$ nm aufwiesen. Die Organics dagegen wiesen einen deutlich kleineren Durchmesser auf ($D_{va} \approx 350$ nm), was ein Hinweis auf jüngere Aerosolpartikel sein kann.

Meteorologische Parameter wie Temperatur und Windrichtung beeinflussten die Partikelzusammensetzung während der gesamten Messperiode. So konnte bei höheren Umgebungstemperaturen weniger Ammoniumnitrat in den Partikeln nachgewiesen werden als an Tagen mit kälteren Umgebungstemperaturen. Ammoniumnitrat wird nur dann in der Aerosolphase gemessen, wenn zum einen genügend Ammoniak und Salpetersäure in der Gasphase vorhanden sind und zum anderen die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktionsgleichung erfüllt ist. Die gemessene Abnahme der Massenkonzentrationen von Ammoniumnitrat mit ansteigender Temperatur stimmt unter der Berücksichtigung des Sulfatanteils und unter der Annahme, dass die Gesamt-Konzentration von Ammonium mit der Temperatur zunimmt, gut mit der berechneten Ammoniumnitrat-Konzentration überein.

Die höchsten Massenkonzentrationen für Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics

wurden am 23.05.2002 gemessen. An diesem Tag erreichten verschmutzte Luftmassen aus der Po-Ebene in Italien den Messort. Da an diesem Tag nur sehr geringe lokale Windgeschwindigkeiten herrschten, wurden die hohen Massenkonzentrationen auf die mit diesen Luftmassen transportierten Aerosolpartikel zurückgeführt.

Die Analyse der organischen Substanzen in den Aerosolpartikeln zeigte, dass diese teilweise aus oxidierten Kohlenwasserstoffen bestehen, die während den Nachmittagsstunden gebildet werden. Dabei lässt sich das Massenfragment 44 als ein Indikator für photochemisch gebildete organische Substanzen ansehen.

Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel wurde während HAZE2002 auch die Partikelneubildung aus der Nukleation von Schwefelsäure und Wasserdampf heraus untersucht. Innerhalb des Messzeitraums konnte nur ein Nukleationsereignis am 18.05.2002 beobachtet werden, welches nach der Klassifizierung von [Birmili et al., 2003] ein starkes Ereignis war. An diesem Tag lag die Schwefelsäure-Konzentration um 75 % höher als an einem Tag ohne Nukleationsereignis, was den Schluss zulässt, dass die Nukleationspartikel aus der homogenen Nukleation von H_2SO_4 und H_2O -Dampf heraus entstehen. Die berechnete Partikelbildungsrate von $1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ würde allerdings eine um einen Faktor 100 höhere Schwefelsäure-Konzentration erfordern. Eine Erklärung für diesen Unterschied kann die Beteiligung einer dritten Substanz wie Ammoniak an der Partikelneubildung sein. Mit einem Volumenmischungsverhältnis von im Mittel 75 ppt an Ammoniak kann die Neubildung von Partikeln aus der ternären Nukleation heraus am Hohenpeißenberg eine Rolle spielen, was durch Messungen von [Birmili et al., 2003] bestätigt wird. Mit dem AMS konnten die Nukleationspartikel nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist bis jetzt noch nicht vollständig geklärt. Möglicherweise ist der sehr stark schwankende Massenbereich, der keine korrekte Berechnung der Ionenraten zuließ dafür verantwortlich. Messergebnisse von anderen Arbeitsgruppen konnten belegen, dass das AMS prinzipiell fähig ist, Nukleationspartikel in einem Größenbereich von 30 - 60 nm zu messen.

Zum Vergleich der verschiedenen Instrumente zur Messung der Größenverteilungen des atmosphärischen Aerosols wurden die Anzahlgrößenverteilungen von SMPS, OPC und ELPI in Massengrößenverteilungen umgerechnet. Dazu wurde eine Partikeldichte von $1,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ angenommen. Als Durchmesser, gegen den alle Verteilungen aufgetragen wurden, wurde der volumenäquivalente Durchmesser gewählt. Innerhalb der Standardabweichungen stimmen alle berechneten Durchmesser der verschiedenen Messgeräte sehr gut überein. Unter der Voraussetzung, dass die zur Datenauswertung angenommenen Sammeleffizienzen korrekt sind, misst das AMS im Mittel 60 % der Gesamtpartikelmasse (bestimmt von SMPS und OPC), woraus sich schließen lässt, dass 40 % der Masse aus bei 600 °C nicht verdampfbarem Material wie Ruß oder Mineralien besteht. Die für den ELPI berechneten Massen-

konzentrationen der Gesamtpartikelmasse liegen sehr viel höher als die Massenkonzentrationen, berechnet für SMPS und OPC. Bis jetzt sind noch keine Gründe für diesen Unterschied bekannt.

Kapitel 4

Dieselabgas

4.1 Bedeutung des Dieselabgases und seiner Partikel

Diesel-Pkw werden dank Turbotechnik und Direkteinspritzung immer beliebter. Laut einer Prognose des „Center Automotive Research (CAR)“ wird der Anteil von Diesel-Pkw an der Gesamtanzahl an Neuzulassungen von 14,9 % im Jahr 1997 auf 41 % im Jahr 2005 ansteigen. Grund dafür sind nicht zuletzt die geringeren Kraftstoffpreise, die aufgrund der geringeren Mineralölsteuer im Vergleich zu Benzin zustande kommen. Des Weiteren gelten Diesel-Pkw als schadstoffärmer (und damit als umweltfreundlicher) als Benzinfahrzeuge, da sie wegen der Selbstzündung weniger Kraftstoff verbrauchen und somit der CO₂-Ausstoß etwa um 30 % geringer ist als bei einem vergleichbaren Benzin-Fahrzeug. Allerdings wird der Dieselmotor wegen seiner Partikelemissionen zunehmend kritisch gesehen. Abbildung 4.1 zeigt

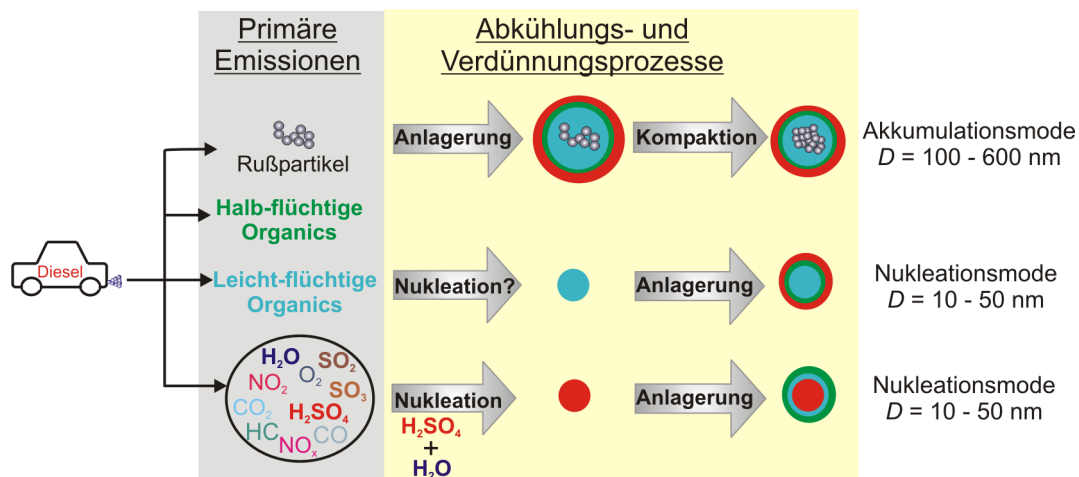


Abbildung 4.1:

Schematische Darstellung der Emissionen des Diesel-Pkws und der anschließenden Partikelbildungsprozesse. Die einzelnen Vorgänge sind im laufenden Text detailliert beschrieben.

ein Schema der Primäremissionen und der anschließenden Partikelbildungsprozesse der Dieselfahrzeuge. Nach [Kittelson, 1998] emittieren Diesel-Pkw Spurengase wie Stickstoff (N_2), Restsauerstoff (O_2) und Produkte der vollständigen Verbrennung (CO_2 und H_2O), sowie weitere gasförmige Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide ($NO_x = NO + NO_2$), Schwefelverbindungen aus dem Kraftstoffschwefel (SO_2, SO_3, H_2SO_4) und leicht-flüchtige, sowie halb-flüchtige organische Substanzen. Zusätzlich zu den Spurengasen emittiert der Diesel-Pkw sowohl feste als auch verdampfbare Partikel. Die festen Partikel bestehen aus einem Agglomerat von sogenannten Primärpartikeln. Diese Primärpartikel sind kugelförmig, haben eine Graphitstruktur und weisen einen Durchmesser von $D = 20$ nm auf [Kittelson, 1998]. Die Agglomerate, die nach [Lyyränen et al., 1999] aus bis zu 4000 Primärpartikeln bestehen können, haben einen Durchmesser von 100 nm und werden Rußpartikel genannt. Aufgrund von Verdünnungs- und Abkühlungsprozessen nach der motorischen Verbrennung konkurrieren zwei Prozesse miteinander: Durch das Aufkondensieren von halb- und leicht-flüchtigen organischen Substanzen sowie Schwefelverbindungen werden die vormals fraktalen Rußpartikel runder, kompakter und verringern so ihren Durchmesser [Saathof et al., 2003]. Dadurch entstehen Aerosolpartikel ($D = 100 - 600$ nm [Kittelson, 1998]) mit Rußpartikeln als Kern und einer „Haut“ aus aufkondensierten chemischen Substanzen. Diese Partikel werden während standardmäßigen Messungen auf dem Rollenprüfstand gemessen. Unter bestimmten Verdünnungsverhältnissen kann Partikelneubildung aus leicht-flüchtigen chemischen Substanzen auftreten und Nukleationspartikel mit Durchmesser von $D = 10 - 50$ nm werden beobachtet. Diese Partikel können auf zwei verschiedene Arten gebildet werden: entweder durch die Nukleation von Schwefelsäure und Wassermolekülen (rote Partikel in Abbildung 4.1) oder eventuell durch die Nukleation von Molekülen aus leicht-flüchtigen organischen Substanzen, wie z.B. Motoröl (blaue Partikel in Abbildung 4.1). An beide Nukleationspartikel-Arten können sich im weiteren Verlauf sowohl organische Substanzen als auch Schwefelsäure anlagern [Shi und Harrision, 1999].

Nach Studien der Weltgesundheitsorganisation WHO [WHO, 2003] und des Umweltbundesamtes [Umweltbundesamt, 2003] haben Rußpartikel eine gesundheitsgefährdende Wirkung. Diese werden von den Filtermechanismen der Lunge nicht mehr aufgehalten, sondern dringen tief in das Lungengewebe ein, wo sie Allergien, Asthma und vermutlich sogar Lungenkrebs verursachen können [Kagawa, 2002]. Stefan Rodt vom Umweltbundesamt nimmt dazu Stellung [Umweltbundesamt, 2003]: „Der wesentliche Punkt ist, dass auch bei den heutigen Motorkonzepten das krebserzeugende Wirkungspotential von Diesellabgas ca. 20 bis 30-mal höher ist, als bei Ottomotorabgas.“ Nach [Wichmann 2003] sind etwa 10 000 bis 19 000 (pro Jahr in Deutschland) vorzeitige Todesfälle den Abgasen aus Dieselfahrzeugen zuzuordnen. Im Vergleich zu Rußpartikeln haben die Nukleations-

partikel aufgrund ihres kleineren Durchmessers von weniger als 50 nm eine 2,5 mal höhere Depositionsrare in der Lunge, von wo sie in den Blutkreislauf und damit in die Organe gelangen können [Wichmann 2003].

Der Einsatz von Rußpartikel-Filtern in Dieselfahrzeugen erlaubt, die gesundheitsgefährdenden Rußpartikel im Dieselaabgas nahezu völlig zu vermeiden. Der erste serienreife Partikelfilter (sogenannter FAP-Filter) wurde im Jahr 2000 vom PSA-Konzern Peugeot Citroen entwickelt. Beim FAP-System werden die Rußpartikel auf einem Siliziumcarbid-Filter abgeschieden und anschließend verbrannt. Da Dieselaab erst bei Temperaturen über 600 °C verbrennt, wird die Verbrennungstemperatur durch die Zugabe eines Additivs im Kraftstoff auf ca. 450 °C gesenkt. In einem Testbericht des ADAC [ADAC, 2001] wurden die Partikelemissionen des Peugeot 607 HDI mit Partikelfilter und einem Mercedes E220 CDI als Vertreter eines modernen Dieselmotorkonzeptes ohne Partikelfilter miteinander verglichen. Die Betrachtung aller im Vergleich mit dem Mercedes gefahrenen Fahrzyklen ergab, dass die Partikelanzahl, die der Peugeot ausstößt, im Mittel 10 000 mal kleiner ist als die Partikelanzahl des Mercedes.

Nach Peugeot und Citroen wollen nun auch andere Autohersteller Partikelfilter in ihre Dieselfahrzeuge einbauen, auch wenn er erst ab 2009 zur Pflicht werden soll. Die Anfang 2005 in Kraft tretende EURO 4 - Abgasnorm reduziert neben dem maximalen Schwefelgehalt im Kraftstoff von momentan 50 ppm auf 10 ppm auch das maximale Gewicht des Rußpartikelaustrittes auf $0,025 \frac{\text{g}}{\text{km}}$. Aber hier wird nur die Masse und damit die Menge des Rußaustrittes bei Diesel reduziert, die Anzahl der ultrafeinen Rußpartikel aber nicht. Mit der Kombination „EURO 4 plus Partikelfilter“ liegt eine wesentliche Innovation zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit des Diesel vor.

Der Einfluss von Rußpartikeln auf das Klima ist zur Zeit noch in Diskussion. Den sehr umstrittenen Berechnungen von [Jacobson, 2002] zufolge erwärmen Rußpartikel aus Dieselaabgas die Erde im Laufe der nächsten 100 Jahre mehr als CO₂ aus Benzin-Pkws. Nach [Penner et al., 2003] ist der Einfluss der Rußpartikel auf den Strahlungshaushalt der Erde dagegen vernachlässigbar.

4.1.1 Zielsetzung der Dieselaabgasmessungen

Die Abteilung Wolkenphysik und -chemie des Max-Planck-Instituts für Chemie hat in Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen (FFA) in-situ Messungen in verschiedenen Szenarien mit dem AMS an Dieselaabgas durchgeführt (siehe Tabelle 4.1).

Bei diesen Messungen lag der Fokus auf den Nukleationspartikeln, die nach der motorischen Verbrennung entstehen. Dabei wurde untersucht, in wie weit diese Par-

	Rollenprüfstand	Autobahn	Verfolgungsfahrt
Schwefelgehalt im Kraftstoff (ppm)	2, 50, 360	EU: 350, D: 50	30, 360
Lastzustand (kW)	6 - 45	30	15
Geschwindigkeit (km/h)	70, 120	Maximal: 120	50, 100, 120
Sammelstrecke (m)	2	10	10
Verdünnung	1:10, 1:100, 1:300	1:1000	1:1000

Tabelle 4.1:

Messungen im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen.

tikeln Neubildung von der Verdünnung des Diesellabgases, der Geschwindigkeit des Pkw und dem Schwefelgehalt im Kraftstoff abhängt.

Der Vorteil von Messungen auf dem Rollenprüfstand liegt darin, dass unter kontrollierten Bedingungen Messungen durchgeführt werden können, die wiederholbar sind. Da dort allerdings nur bedingt die reale Umgebung simuliert werden kann, wurden zu Untersuchungen von Abgasaerosol unter atmosphärischen Bedingungen Messungen an der Autobahn A4 in der Nähe von Aachen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das AMS in das Mobile Forschungslabor (MFL) des FFAs eingebaut. Um den Beitrag der an der Autobahn emittierten Aerosolpartikel zu dem natürlichen Gesamtaerosol abschätzen zu können, wurden an einem Tag Messungen in einem Reinluftgebiet am Blausteinsee in Dürwiß durchgeführt.

Zur Messung der Nukleationspartikel unter realen atmosphärischen Bedingungen, wurden Verfolgungsfahrten durchgeführt. Auch hierfür war das AMS in das MFL eingebaut, welches in einem Abstand von 10 m einem Dieselfahrzeug folgte. Die Messungen beinhalteten verschiedene Geschwindigkeiten bei unterschiedlichem Schwefelgehalt im Kraftstoff.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Messungen auf dem Rollenprüfstand

Von den insgesamt fünf Messkampagnen wurden drei auf dem Rollenprüfstand des FFA durchgeführt. Der Rollenprüfstand besteht hauptsächlich aus einer Betonrolle (AVL, Kiel) mit 1,22 m Durchmesser, auf die die Antriebsräder des Testfahrzeuges gestellt werden [Vogt et al., 2003b]. Die maximal einstellbare Geschwindigkeit beträgt 200 km/h. Um auf dem Rollenprüfstand verschiedene Lastzustände simulieren zu können, kann der Drehwiderstand der Rolle von 6 kW (= Talfahrt) bis zu 45 kW (= 6 % Steigung) variiert werden. Mittels eines Gebläses vor dem Fahrzeug

wird der Fahrtwind simuliert, um die Kühl- und Verbrennungsbedingungen für das Fahrzeug möglichst realistisch zu simulieren. Bei einem normalen Messzyklus wird das Abgas des Fahrzeuges über ein 6 m langes, beheizbares Rohrstück in einen Verdünnungstunnel geleitet. Der Verdünnungstunnel ist ein 15 m langes Metallrohr, in dem das Abgas mit gefilterter Außenluft verdünnt wird. Innerhalb des Verdünnungstunnels können Filtermessungen zur anschließenden chemischen Analyse durchgeführt werden.

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit dem AMS, einem CPC (Modell 3025A von TSI, Inc.) und zwei SMPS-Systemen (Modell 3080 und 3071 von TSI, Inc.) direkt am Fahrzeugauspuff durchgeführt (siehe Abbildung 4.2).

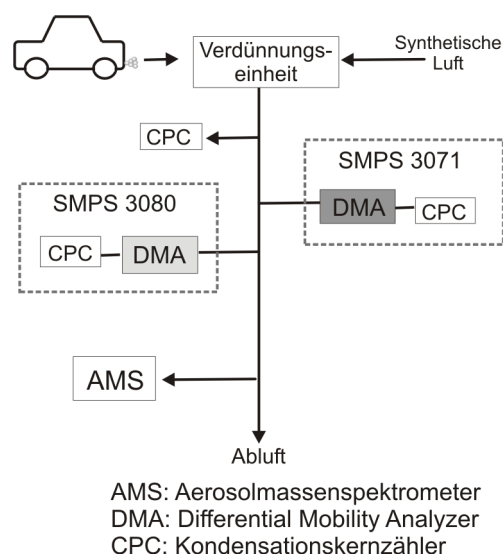


Abbildung 4.2:

Aufbau am Rollenprüfstand des Ford Forschungszentrums in Aachen.

Als Testfahrzeuge dienten zwei verschiedene Diesel-Pkw: Auto 1 war Baujahr 2000 (1,8 l, 66 kW), Auto 2 war Baujahr 2002 (1,8 l, 74 kW) mit einem Common-Rail-Dieselmotor mit Direkteinspritzung. Beide Pkws wiegen 1360 kg und erfüllen die EURO-3 Norm. Bei den Messungen variierten die Geschwindigkeiten zwischen 70 und 120 km/h. Es wurden jeweils zwei Kraftstofftypen mit niedrigem (50 ppm) und hohem Schwefelgehalt (360 ppm) eingesetzt.

In Abbildung 4.3 ist ein typisches Massenspektrum (gemittelt über 10 Minuten) dargestellt, aufgenommen am Rollenprüfstand während einer Geschwindigkeit von 120 km/h und 15 kW Last (= Geradeaus-Fahrt). Der Kraftstoff enthielt 360 ppm Schwefel. Gezeigt sind nur die Massensignale der Sulfat- und organischen Komponente. Beiträge der Ionen aus der Gasphase wie Stickstoff und Sauerstoff sind,

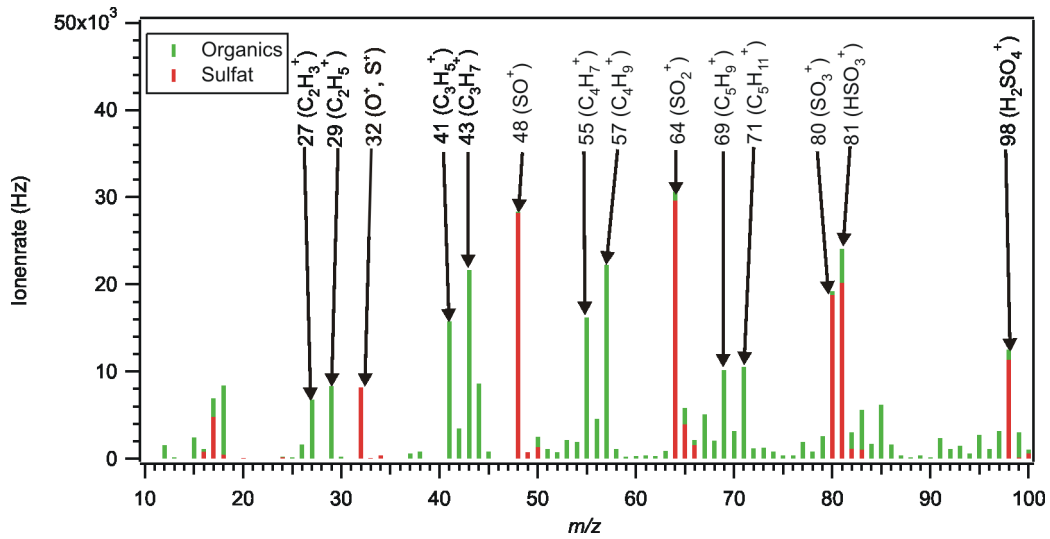


Abbildung 4.3:

Charakteristisches Massenspektrum der Dieselabgaspartikel, aufgenommen bei 120 km/h, 50 kW Last und 360 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff. Aus Übersichtsgründen sind nur die Beträge des Sulfats und der Organics gezeigt.

aus Gründen der Übersichtlichkeit, nicht in der Darstellung des Massenspektrums enthalten. Des Weiteren wurden keine Massensignale von anderen anorganischen Substanzen wie Nitrat, Ammonium oder Chlorid gemessen (wie z.B. bei Messungen von atmosphärischem Aerosol). Die Massenpeaks m/z 48, 64, 80, 81 und 98 in Abbildung 4.3 sind die typischen Sulfatsignale (SO^+ , SO_2^+ , SO_3^+ , HSO_3^+ , H_2SO_4^+). Der Beitrag zu m/z 18 von Sulfat lässt sich durch Fragmentierung von H_2SO_4^+ in H_2O und SO_3^+ erklären [Drewnick et al., 2003]. Dabei wird der relative Anteil von Sulfat an dem Massensignal 18 auf 24 % geschätzt.

Das Massenspektrum wird von der Ionenfolge m/z 29, 43, 57, 71, 85 etc. dominiert, was ein Indikator für normale bzw. verzweigte Alkane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) ist [Tobias et al., 2001]. Die zweite dominierende Ionenfolge ist die der Cycloalkane (C_nH_{2n} , m/z 27, 41, 55, 69, 83, 97 etc.).

Zahlreiche vorangegangene Studien der chemischen Zusammensetzung von Dieselabgaspartikeln beinhaltete die Abscheidung der Teilchen auf Filtern und der anschließenden Analyse mittels GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) ([Rogge et al., 1993], [Schauer et al., 1999], [Kleeman et al., 2000]). Diese konnten nur 15 % der Partikelmasse spezifizieren und organischen Substanzen wie Alkanen, Cycloalkanen und PAHs (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) zuordnen. Der Rest der Partikelmasse bestand nach [Rogge et al., 1993] hauptsächlich aus verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen und war somit

gleich der chemischen Zusammensetzung von Motoröl. Auch [Sakurai et al., 2003] und [Tobias et al., 2001] konnten zeigen, dass unverbranntes Motoröl einen großen Teil des flüchtigen Dieselabgas-Aerosols ausmachen. In der Studie nach [Tobias et al., 2001] wird das Verhältnis der Alkane zu den Cycloalkanen in den Ionenfolgen m/z 41-43, 53-57, 67-71 und 83-85 zur Kennzeichnung von kondensiertem unverbranntem Motoröl und Dieseldieselkraftstoffes auf Rußpartikeln verwendet. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf das Verhältnis des Massensignals m/z 83 (Cycloalkan) zu m/z 85 (Alkan) gelegt. Sind die Cycloalkane im Massenspektrum des Dieselabgases in ihrer Intensität gegenüber den Alkanen dominierend, so kann man dies als ein Signal für ein hohes Motoröl-Dieseldieselkraftstoff-Verhältnis ansehen. Dieser Trend konnte auch bei Massenspektren von Verfolgungsfahrten von Lini-bussen in New York City beobachtet werden [Canagaratna et al., 2004]. Diese Messungen wurden im Rahmen der Messkampagnen CEPEX (CNG/CRT Emission Perturbation Experiment) und PMTACS-NY (Particulate Matter Technology Assessment and Characterization Study New York) durchgeführt. Dafür wurde das AMS in das mobile Forschungslabor von Aerodyne Research Inc. eingebaut.

Zum Vergleich unserer Messergebnisse mit denen von [Canagaratna et al., 2004] sind in Abbildung 4.4 nur die Massenspektren der organischen Komponenten, normiert auf das intensivste Signal bei m/z 43, gezeigt. Die Abbildung ist wie folgt gegliedert: a) unseren Dieselabgas-Messungen auf dem Rollenprüfstand, b) Abgas-Messungen von Diesel-Lkw von [Canagaratna et al., 2004], c) Labormessungen von Partikeln aus vernebeltem Motoröl von [Weimer, 2003] und d) Labormessungen von Partikeln aus vernebeltem Motoröl von [Canagaratna et al., 2004]. In dem Massenspektrum unserer Messungen auf dem Rollenprüfstand lassen sich, wie bereits erwähnt, die typischen Massensignale für Dieselabgas erkennen. Im Vergleich zwischen Abbildung 4.4 c) und d) erkennt man vor allen Dingen Unterschiede in den Ionenfolgen m/z 67-71 und m/z 81-85. Zur Verdeutlichung sind die Signale dieser beiden Ionenfolgen in allen vier Massenspektren blau eingefärbt. Während bei den Abgasen von amerikanischen Diesel-Lkws die Cycloalkane (m/z 69 und 83) dominieren, sind bei unseren Messungen sowohl in dem Massenspektrum für Dieselabgas als auch im Massenspektrum für vernebeltes Motoröl die Massensignale der Alkane m/z 71 und 85 deutlich intensiver. Gründe für die Unterschiede liegen vor allen Dingen daran, dass die Motoröle aus unterschiedlichen Bestandteilen bestehen und somit nur schwer zu vergleichen sind. Die Tatsache, dass bei unseren Messungen die Massenspektren a) und c) ähnlich sind, legt die Vermutung nahe, dass auch hier unverbranntes Motoröl einen großen Einfluss auf das Dieselabgas-Aerosol hat.

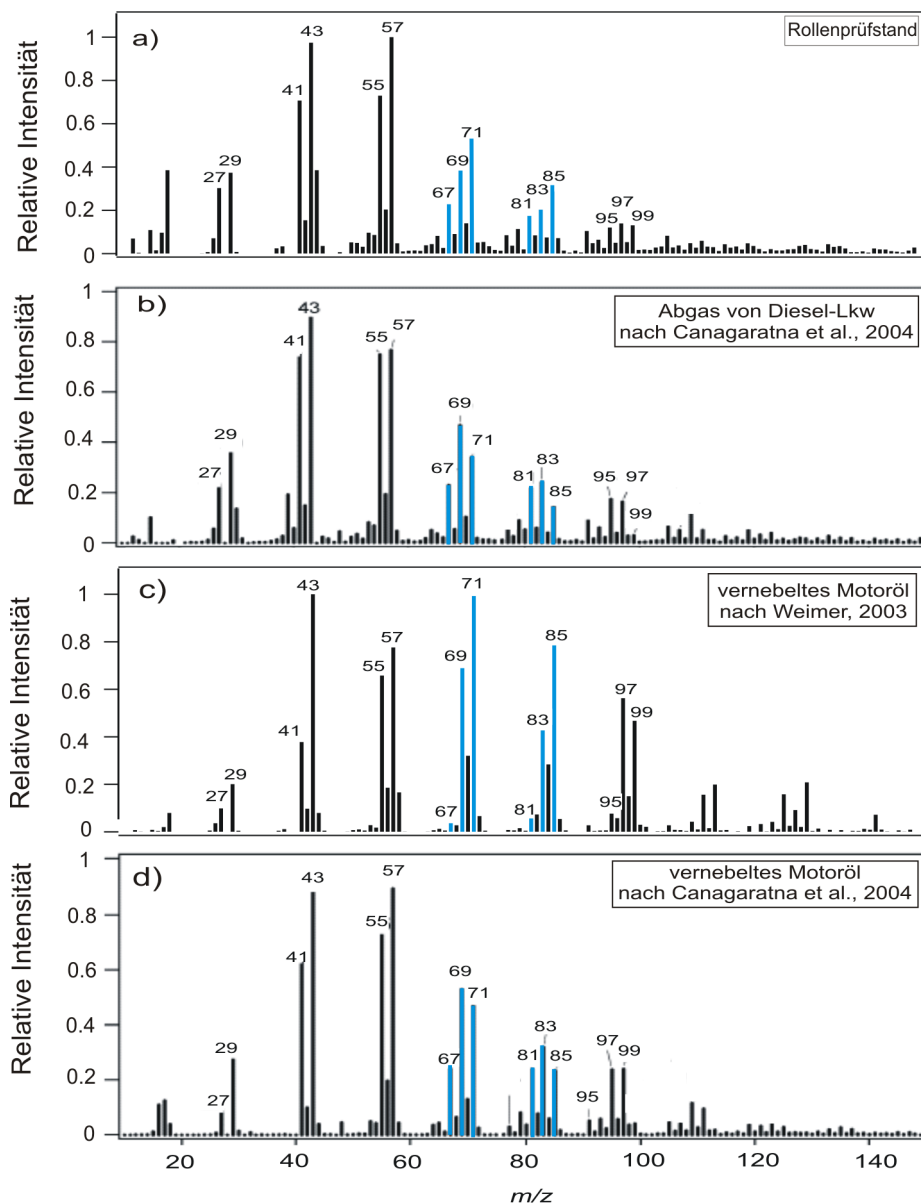


Abbildung 4.4:

Vergleich der Massenspektren der organischen Komponenten von: a) unseren Messungen auf dem Rollenprüfstand, b) Messungen von Abgaspartikeln von Diesel-Lkws nach [Canagaratna et al., 2004], c) Partikeln von vernebeltem Motoröl aus dem Labor nach [Weimer, 2003], d) Partikeln von vernebeltem Motoröl aus dem Labor nach [Canagaratna et al., 2004]. Alle Massenspektren sind auf das intensivste Signal bei m/z 43 normiert.

Die Größenverteilungen der Partikel aus Dieselabgas wurden, wie oben bereits erwähnt, parallel mit dem AMS und einem SMPS gemessen. Von den Messungen mit dem SMPS erhält man Informationen über die Größe der Rußpartikel in der Akkumulationsmode und, falls vorhanden, über die der Nukleationspartikel. Mit dem AMS können keine Rußpartikel nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 2.1). Es werden vielmehr die Massengrößenverteilungen von verdampfbaaren Substanzen, die auf den Rußpartikeln kondensiert sind, getrennt nach den einzelnen chemischen Komponenten, gemessen. Da die Partikel aus Dieselabgas hauptsächlich aus Schwefelkomponenten und organischen Verbindungen bestehen, beschränken wir uns im weiteren darauf, die Massengrößenverteilungen der chemischen Substanzen Sulfat und Organics (wie auch bei den meisten Massenspektren) zu zeigen.

In Abbildung 4.5 sind die Massengrößenverteilungen (in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$) der Organics und Sulfat im Dieselabgas, gemessen mit dem AMS, dargestellt. Der Diesel-Pkw fuhr mit 120 km/h, die Last betrug 15 kW und der Kraftstoff hatte 360 ppm Schwefelgehalt. Zusätzlich sind die Volumengrößenverteilungen (in $\frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$) gezeigt, die parallel mit einem SMPS aufgenommen wurden. Die Massengrößenverteilung zeigt für beide,

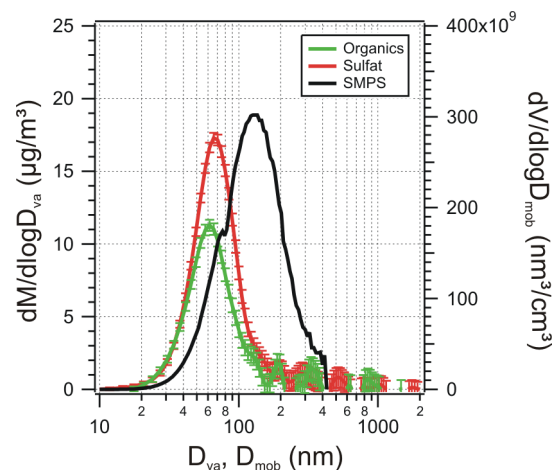


Abbildung 4.5:

Massengrößenverteilung für Sulfat und Organics, gemessen bei 120 km/h, 15 kW Last und 360 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff. Zusätzlich ist die Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS, gezeigt.

Sulfat und Organics, einen modalen Durchmesser von $D_{va} = 65 \pm 5$ nm. Die Volumengrößenverteilung, aufgenommen mit dem SMPS, zeigt Partikel der Akkumulationsmode mit einem deutlich größeren Mobilitätsdurchmesser von $D_{mob} = 126 \pm 3$ nm. Die Beziehung zwischen dem vakuum-aerodynamischen Durchmesser D_{va} und dem Mobilitätsdurchmesser D_{mob} wird durch Gleichung 2.28 in Abschnitt 2.3.2 beschrieben:

$$D_{va} = \frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot \frac{1}{\chi^2} \cdot D_{mob} \cdot K$$

mit:

$$K = \frac{1}{2(1+\phi \frac{2\lambda}{D_{mob}})} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\lambda\phi\chi(1+\frac{2\lambda}{D_{mob}})}{D_{mob}}} \right)$$

Der Korrekturterm nimmt für einen Mobilitätsdurchmesser von 126 nm Werte zwischen 1 für $\chi = 1$ und 1,4 für $\chi = 3$ an. Nur für runde Partikel sind beide Durchmesser gleich ($D_{va} = D_{mob}$), da sowohl der Korrekturterm als auch der dynamische Formfaktor gleich 1 sind und der vakuum-aerodynamische Durchmesser und der Mobilitätsdurchmesser nur noch von der Partikeldichte abhängen. Wenn nur D_{va} und D_{mob} gemessen werden und keine Informationen über Dichte und Gestalt der Partikel vorliegen, können diese beiden Größen mehrere Werte annehmen, die zu den selben Durchmessern führen. Für $D_{va} = 65 \pm 5$ nm und $D_{mob} = 126 \pm 3$ nm kann die Partikeldichte theoretische Werte von $\rho_p = 0,63 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bei $\chi = 1$ bis zu $\rho_p = 4,64 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bei $\chi = 3$ annehmen. Die hier gemessenen Rußpartikel sind nicht-sphärische, fraktale Objekte, deren Formfaktor fast 2 ist [Stober, 1972] und somit ist $D_{va} \neq D_{mob}$. Abbildung 4.6 zeigt Ergebnisse von Laborexperimenten mit Partikeln aus der Ver-

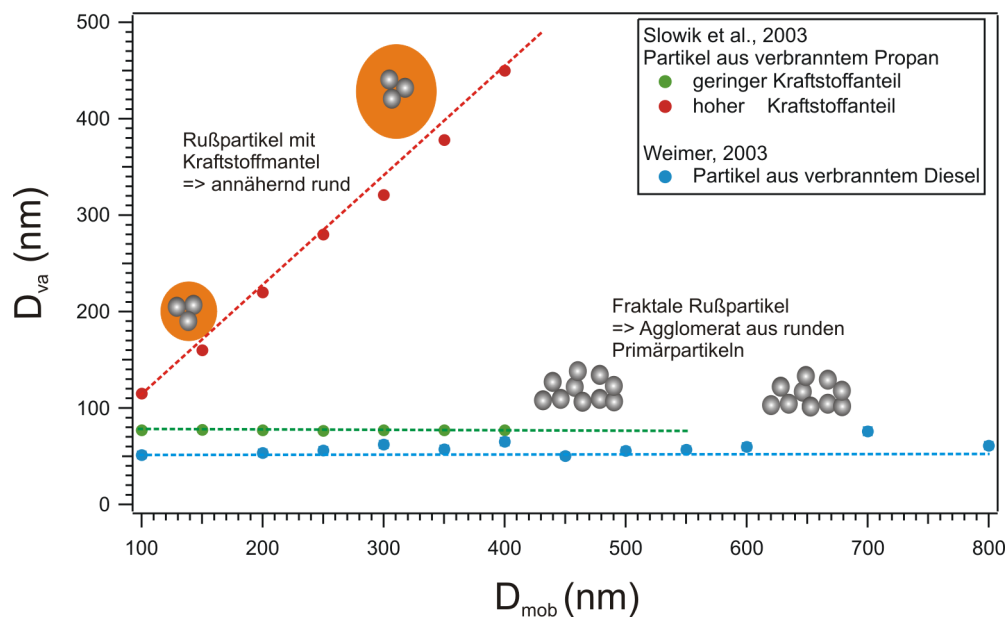


Abbildung 4.6:

Vakuum-aerodynamischer Durchmesser gegen Mobilitätsdurchmesser für Aerosolpartikel aus verbranntem Diesel und Propan aus Labormessungen von [Weimer, 2003] und [Slowik et al., 2003].

brennung von Diesel und Propan nach [Weimer, 2003] und [Slowik et al., 2003]. Diese haben gezeigt, dass einem größer werdenden Mobilitätsdurchmesser ein nahezu

gleichbleibender vakuum-aerodynamischer Durchmesser zugeordnet werden kann. Gründe dafür werden zum einen darin gesehen, dass die Theorie des Verhältnisses zwischen D_{va} und D_{mob} eine gute Umrechnung für sphärische und asphärische, aber dabei kompakte Partikel ist, jedoch nicht für fraktale Rußpartikel. Zum anderen muss die Ausrichtung der Partikel im AMS-Einlass in die Berechnungen mit einbezogen werden. [Weimer, 2003] nahm aufgrund von vereinfachten Berechnungen an, dass, wenn die fraktale Dimension der Partikelgröße gleich der fraktalen Dimension des Projektionsflächendurchmessers ist, keine Abhängigkeit des vakuum-aerodynamischen Durchmessers vom Mobilitätsdurchmessers zu erwarten ist. Das könnte auch die Erklärung dafür sein, dass die Größenverteilungen der Messungen auf dem Rollenprüfstand, aufgenommen mit dem SMPS, immer etwas breiter sind, als die Größenverteilungen, aufgenommen mit dem AMS [Schneider et al., 2004] (z.B. Abbildung 4.9).

In der Literatur wird oft eine sogenannte effektive Dichte ρ_{eff} definiert, um Messergebnisse von unterschiedlichen Messprinzipien (z.B. SMPS und AMS) miteinander zu vergleichen. Durch die Einführung der effektiven Dichte ρ_{eff} nach [Hand et al., 2002], die das Verhältnis von Partikeldichte und dynamischem Formfaktor beschreibt, können D_{va} und D_{mob} aneinander angepasst werden:

$$D_{va} = D_{mob} \cdot \frac{\rho_{eff}}{\rho_0} \cdot K \quad (4.1)$$

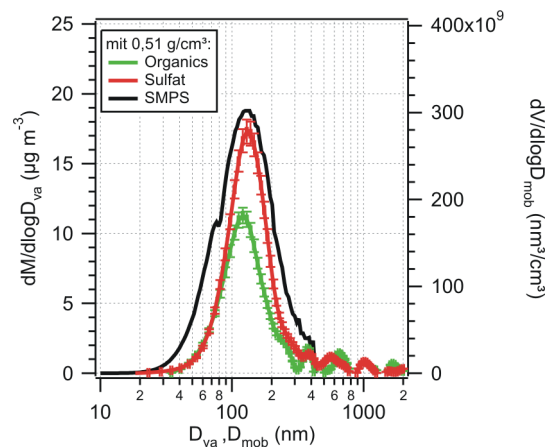


Abbildung 4.7:

Massengrößenverteilung und Volumenverteilung für Abgaspartikel gemessen bei 120 km/h, 15 kW Last und 360 ppm Schwefelgehalt. Der vakuum-aerodynamische Durchmesser, bestimmt durch das AMS, wurde mit einer effektiven Dichte von $\rho_{eff} = 0,51 \frac{g}{cm^3}$ umgerechnet.

Abbildung 4.7 zeigt die Massengrößenverteilung für Sulfat und Organics gegen D_{va}

aufgetragen, berechnet mit einer effektiven Dichte von $0,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Diese effektive Dichte bedeutet nach [DeCarlo et al., 2004] einen dynamischen Formfaktor von etwa 1,7 und einer Partikeldichte von ca. $0,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Nach [Hobbie und Eggers, 2002] hat Dieselmotorkraftstoff eine Dichte von 0,82 bis 0,85 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, was mit unserer berechneten Partikeldichte gut übereinstimmt. [Slowik et al., 2003] konnten eine Abhängigkeit von D_{va} und D_{mob} voneinander nachweisen, wenn sie mit einem hohen Kraftstoff-Luft-Verhältnis die Experimente durchführten. Sie schlossen daraus, dass die vormalig fraktalen Rußpartikel immer runder und kompakter wurden (siehe Abbildung 4.6). Bei unseren Messungen auf dem Rollenprüfstand konnten wir zeigen, dass AMS und SMPS bei hohen Lastereinstellungen nahezu den gleichen Partikeldurchmesser messen (Abschnitt 4.2.2), was darauf hindeutet, dass die Rußpartikel aufgrund von aufkondensierter Schwefelsäure und Wasser sowie organischen Substanzen runder, d.h. der dynamische Formfaktor $\chi \approx 1$ wird und kompakter, d.h. die Partikel haben eine höhere Dichte, werden runder und damit gilt $D_{\text{va}} \approx D_{\text{mob}}$.

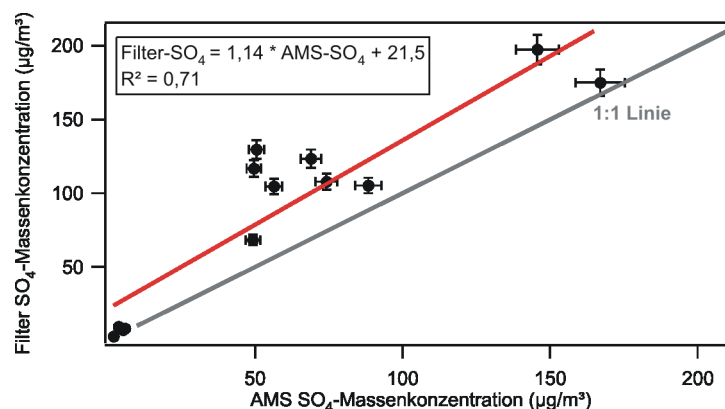


Abbildung 4.8:

Vergleich der Sulfat-Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS, mit den Sulfat-Massenkonzentrationen, gemessen mit Filterproben für Lastzustände zwischen 20 und 45 kW und einem Schwefelgehalt im Kraftstoff von 2 und 360 ppm.

Während einiger Messungen auf dem Rollenprüfstand konnten Filterproben des Abgasaerosols genommen werden. Zur Analyse wurden die Filter (teflonbeschichtete Glasfaserfilter) vor und nach der Messung gewogen, nachdem sie jeweils 12 Stunden in einem Messraum bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit gelagert wurden. Nach dem Wiegen werden die Filter mittels Ionenchromatographie auf den Sulfatgehalt untersucht. Zum Vergleich dieser Sulfatmassen wurden sie in Massenkonzentrationen in $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ umgerechnet. In Abbildung 4.8 ist die Korrelation der Sulfat-Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS und während der Filtermessungen, dargestellt. Der Lastzustand variierte bei diesen Messungen zwischen 20 und 45 kW. Der Schwefelgehalt des Kraftstoffes betrug 2 und 360 ppm.

Wie man sieht, misst das AMS weniger Sulfatmasse, als auf den Filtern abgeschieden werden kann. Das könnte daran liegen, dass das AMS nur Partikel mit einer maximalen Größe von $1,5 \mu\text{m}$ messen kann, während auf dem Filter auch deutlich größere Partikel abgeschieden werden [Kirchner, 2004].

4.2.2 Einfluss des Lastzustandes, des Schwefelgehaltes und der Verdünnung auf die Größenverteilungen

Die Größenverteilungen von Dieselaabgaspartikeln beinhalten Partikel der Nuklations- und Akkumulationsmode, deren Konzentration je nach Lastzustand, Schwefelgehalt des Kraftstoffes und der eingestellten Verdünnung variieren [Kittelson, 1998]. Besonders Nanopartikel werden während der Verdünnungs- und Abkühlungsprozesse durch Nukleation gebildet.

Einfluss des Lastzustandes des Diesel-Pkws

Für dieses Experiment wurde der Lastzustand in 5 kW-Schritten von 45 kW auf 6 kW reduziert. Die Geschwindigkeit betrug konstant 120 km/h und der Schwefelgehalt des Kraftstoffes war 350 ppm. Die Verdünnungseinheit war so eingestellt, dass an den SMPS-Systemen das Abgas um einen Faktor 1:100 verdünnt war.

In Abbildung 4.9 sind die Massengrößenverteilungen von Sulfat und Organics in den Abgasaerosolen des 66 kW Diesel-Pkw (Auto 1) dargestellt. Zusätzlich sind die Volumengrößenverteilungen, gemessen mit dem SMPS, gezeigt. Die Massenkonzentrationen der organischen Partikel bleiben mit etwa $14 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ während der Lastwechsel konstant. Dagegen haben die Sulfatpartikel eine maximale Massenkonzentration ($250 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$) bei maximaler Last. Diese Abhängigkeit der Massenkonzentrationen vom Lastzustand ist in Abbildung 4.10 zusammengefasst. Das Ansteigen der Sulfatmassenkonzentrationen mit steigendem Lastzustand lässt sich folgendermaßen erklären: Schwefel im Kraftstoff wird während der motorischen Verbrennung zum größten Teil zu SO_2 oxidiert, nur etwa 1 bis 4 % werden weiter zu SO_3 oxidiert, welches dann sehr schnell zu Schwefelsäure umgewandelt werden kann. Bei Dieselfahrzeugen liegt die Abgastemperatur zwischen 550 und 750 °C [Bosch, 1991]. Ab Abgastemperaturen über 450 °C kommt es infolge von vermehrt verfügbarem atomarem Sauerstoff zunehmend zur weiteren Oxidation zu SO_3 und damit zur Bildung von Sulfationen und Schwefelsäure. Dieser Effekt wird durch einen Oxidationskatalysator noch verstärkt, da er die Umwandlung von Schwefeldioxid in Schwefeltrioxid beschleunigt. Diese Umwandlung hängt von der Temperatur des Oxidationskatalysators ab, welche wiederum von dem Lastzustand des Motors abhängt, da die Abgastemperatur mit steigendem Lastzustand ansteigt.

Mit zunehmender Last und damit steigender Temperatur wachsen demzufolge

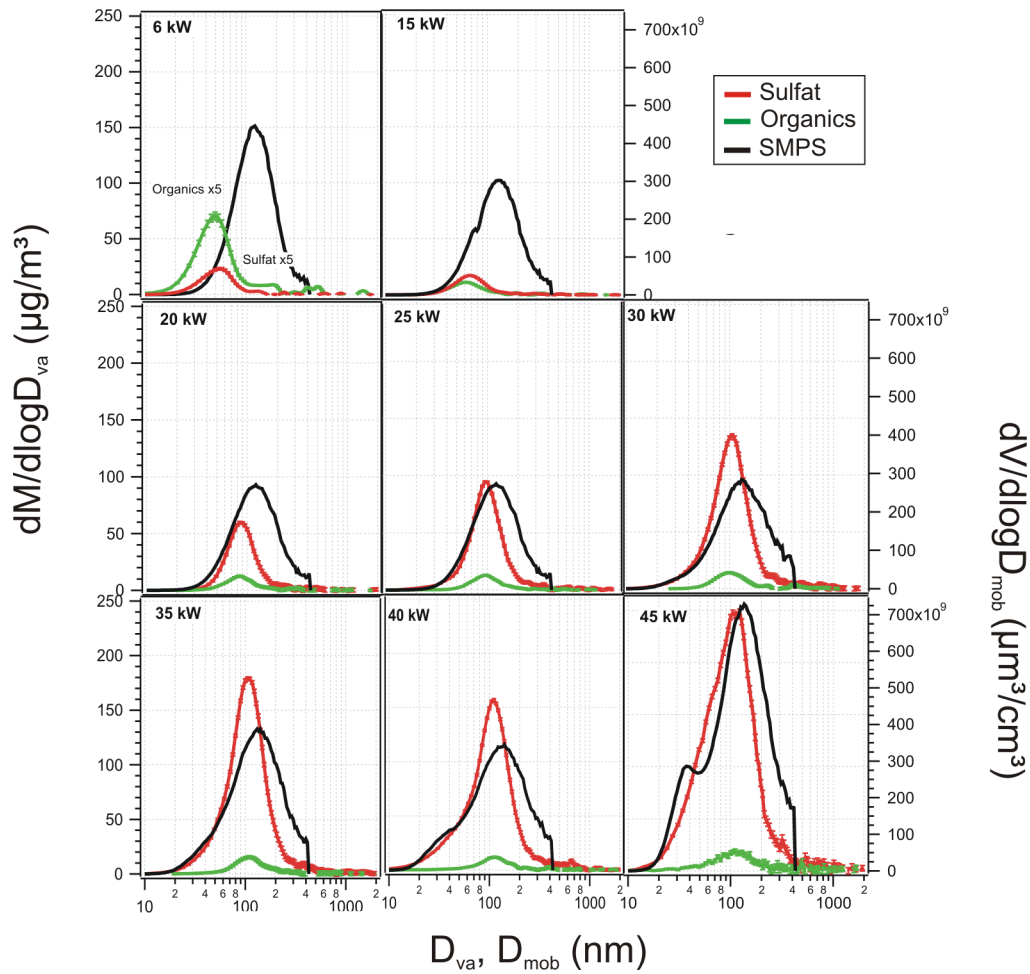


Abbildung 4.9:

Massenverteilungen von Sulfat und Organics für verschiedene Lastzustände zwischen 6 und 45 kW. Zusätzlich sind die Volumenverteilungen, gemessen mit dem SMPS, gezeigt.

sowohl die Sulfatpartikel als auch die organischen Partikel von $D_{va} = 55 \pm 4$ nm bei 6 kW auf $D_{va} = 120 \pm 13$ nm bei 45 kW Last an. Der Mobilitätswert D_{mob} bleibt dagegen mit zunehmender Last nahezu konstant (Abbildung 4.9). In Abbildung 4.10 sind beide Durchmesser als Funktion des Lastzustandes aufgetragen. Die Gestalt der Partikel und damit auch die Partikeldichte hängt von ihrer Zusammensetzung ab: Je höher der Anteil der Schwefelsäure ist und je mehr organische und Schwefelsäure-Moleküle auf den Rußpartikeln kondensieren, desto kompakter (= höhere Partikeldichte) und damit auch runder (d.h. $\chi \approx 1$) werden die Partikel [Saathof et al., 2003]. Bei einem Lastzustand von 15 kW beträgt der prozentuale Anteil der Rußpartikel am Gesamtvolumen noch über 90

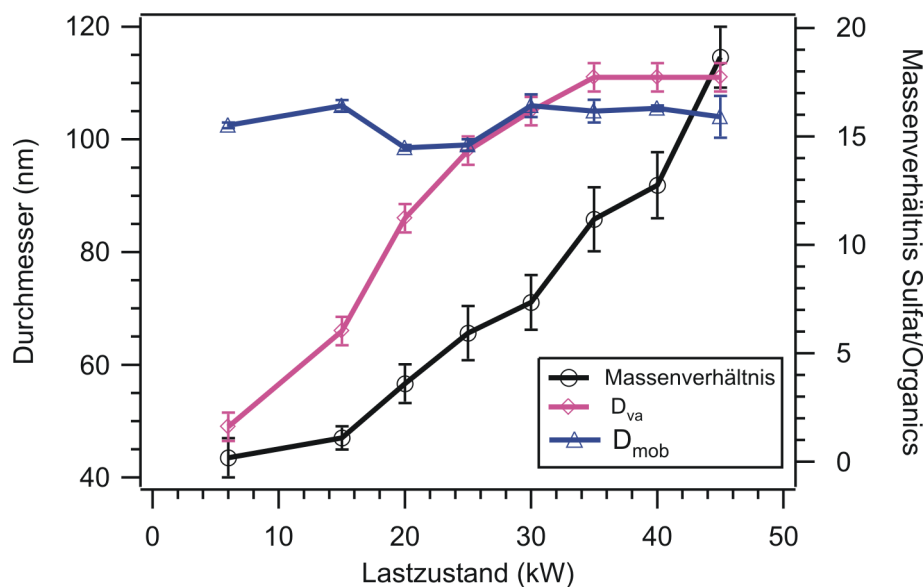


Abbildung 4.10:

Massenverhältnis von Sulfat zu Organics, sowie vakuum-aerodynamischer Durchmesser und Mobilitätsdurchmesser, in Abhängigkeit des Lastzustandes. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der berechneten Werte.

% und verringert sich mit zunehmender Schwefelsäure-Anteil auf ca. 70 % bei 45 kW Last. So lässt sich erklären, dass bei geringer Last (d.h. nicht-sphärische Partikel, deren Formfaktor > 1 ist) der vakuum-aerodynamische Durchmesser D_{va} kleiner als der Mobilitätsdurchmesser ist. Mit zunehmender Last wächst der Anteil der aufkondensierten Schwefelkomponenten und D_{va} wird größer, je höher die Partikeldichte wird und je kompakter die Partikel werden (siehe Gleichung 2.28).

Einfluss der Verdünnung des Dieselabgases

Die Abhängigkeit der Größenverteilungen der Dieselabgaspartikel von der Verdünnung des Abgases wurde mit einem Experiment auf dem Rollenprüfstand untersucht. Dazu wurde zusätzlich zu einer neuen Verdünnungseinheit (Verdünnungsfaktor 1:10) der Verdüner MD19-2E der Firma Matter, Inc. eingebaut (siehe Abbildungen 4.11 I)). Der Matter-Verdüner wurde mit einem Verdünnungsverhältnis von 1:30 betrieben, so dass die Verdünnung von vormals 1:10 auf 1:300 anstieg.

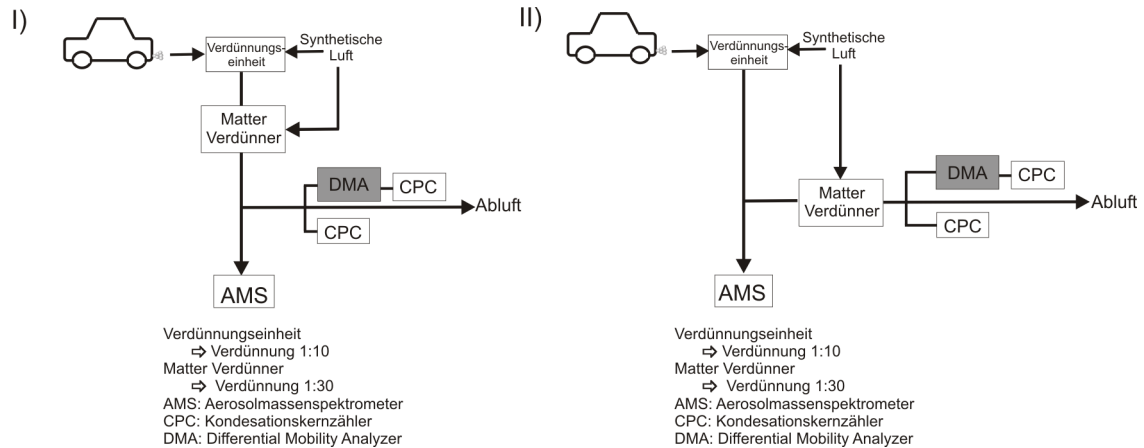


Abbildung 4.11: Aufbau während des Nukleationspartikel-Experimentes.

In Abbildung 4.12 sind die Massengrößenverteilungen von Sulfat und Organics bei Verdünnungen von 1:300 (linkes Bild) und 1:10 (rechtes Bild) dargestellt. Die Geschwindigkeit betrug 120 km/h, die Last war auf 15 kW eingestellt und es waren 360 ppm Schwefel im Kraftstoff. Beide Massengrößenverteilungen sind bimodal

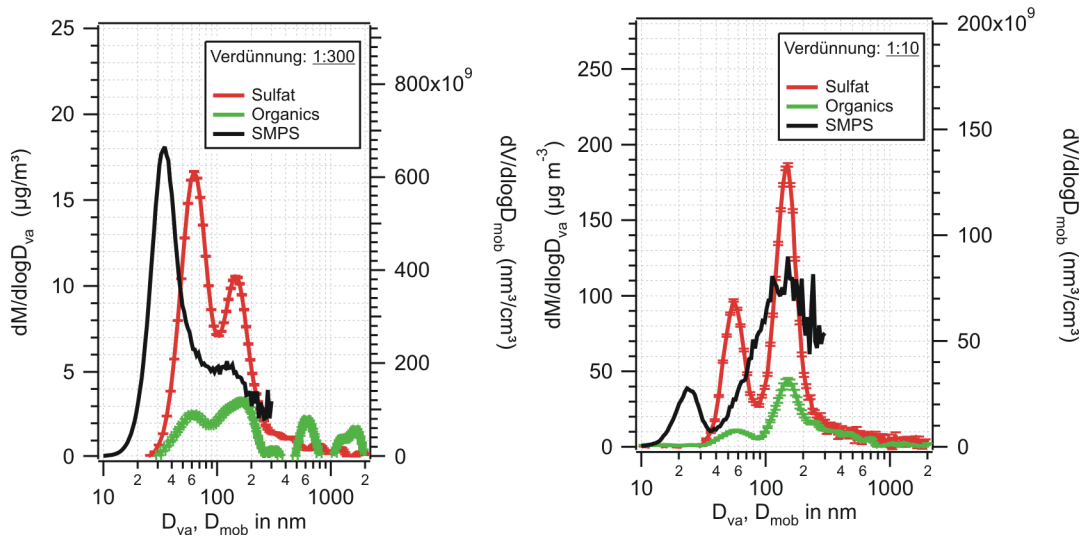


Abbildung 4.12:

Massengrößen- und Volumenverteilungen in Abhängigkeit der eingestellten Verdünnung. Die Volumengrößenverteilung bricht bei 300 nm ab, da der SMPS in einem Größenbereich zwischen 7 und 300 nm gemessen hat.

für Sulfat und Organics mit einer Nukleationsmode mit $D_{va} = 50 \pm 3$ nm, bestehend aus leicht-flüchtigen organischen Verbindungen und Schwefelverbindungen

(H_2SO_4^+), und einer Akkumulationsmode mit $D_{\text{va}} = 150 \pm 13$ nm. Während die Nukleationsmode die Massengrößenverteilung des Sulfats bei höherer Verdünnung deutlich dominiert, ist sie bei reduzierter Verdünnung um einen Faktor 4 geringer als die Akkumulationsmode. Insgesamt steigen die Massenkonzentrationen bei geringerer Verdünnung um einen Faktor 10 an. Auf die Durchmesser von Sulfat-Partikeln und Partikeln der organischen Komponenten des Dieselaabgas haben die eingestellten Verdünnungen kaum einen Einfluss; bei einer Verdünnung von 1:10 liegen die Durchmesser für Sulfate und Organics bei $D_{\text{va}} = 60 \pm 4$ nm und 161 ± 16 nm.

Die bei der motorischen Verbrennung entstehende Schwefelsäure kann auf zwei verschiedene Arten reagieren (siehe Abbildung 4.1):

- Es kann zu Partikelbildung durch homogene Nukleation von H_2SO_4 - und H_2O -Molekülen kommen.
- Die H_2SO_4 -Moleküle können auf bereits existierenden Rußpartikeln aufkondensieren.

Daraus folgt, dass je höher die Verdünnung ist, desto weniger Rußpartikel stehen für die H_2SO_4 -Moleküle zur Aufkondensation zur Verfügung, und es können vermehrt Partikel aus der Nukleation heraus gebildet werden. Neben der Anordnung der Verdünnungssysteme ist die Verweildauer der Partikel im Messsystem ein weiterer beeinflussender Faktor auf die Partikelneubildung. Während unserer Messungen betrug der Gesamtvolumenfluss 4,5 l/min. Die Sammelleitung von Auspuff des Testautos zu den Messgeräten, bestehend aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm, betrug 2 m. Daraus ergibt sich eine Verweildauer von unter 1 s in der Sammelstrecke, bevor die Partikel die Messgeräte erreichen. [Maricq et al. 1999] fanden heraus, dass bei einer Durchgangszeit durch die Sammelstrecke von 2 bis 5 s fast ein Drittel der Teilchen der Nukleationsmode koagulieren und Partikel in dem Größenbereich der Akkumulationsmode bilden. D.h. je später die Partikel in die Messgeräte gelangen, desto mehr H_2SO_4 -Moleküle können auf den Rußpartikel kondensieren und die Massenkonzentration der Partikel in der Nukleationsmode wird kleiner.

Um genügend Partikelmasse, insbesondere der organischen Substanzen, für die Messungen mit dem AMS zu erhalten, aber gleichzeitig eine genügend hohe Verdünnung für die Messungen mit dem SMPS und dem CPC zu haben, wurde der Matter Verdünner vor das SMPS und hinter das AMS geschaltet (Abbildung 4.11 II). Somit ist die Verdünnung für die im folgenden gezeigten Massengrößenverteilungen 1:10.

Einfluss des Schwefelgehaltes im Kraftstoff

Die chemische Zusammensetzung der beobachteten Nukleationspartikel wurde während eines weiteren Experimentes näher untersucht. Dafür wurde das 74 kW-Dieselfahrzeug (Auto 2) bei einer Geschwindigkeit von 120 km/h und 20 kW Last betrieben. Es wurden sowohl Messzyklen mit 360 ppm als auch mit 2 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff gefahren. Für den Austausch des Kraftstoffes wurde der Tank entleert und das Fahrzeug 10 Minuten mit dem 2 ppm Schwefelgehalt-Kraftstoff gefahren, bevor die Messungen starteten.

Während der Hälfte der Messzyklen wurde ein Thermo-Denuder (TD) mit einer Temperatur von 280 °C eingesetzt, um die verdampfbar¹ chemischen Substanzen auf den Partikeln zu entfernen (Abbildung 4.13).

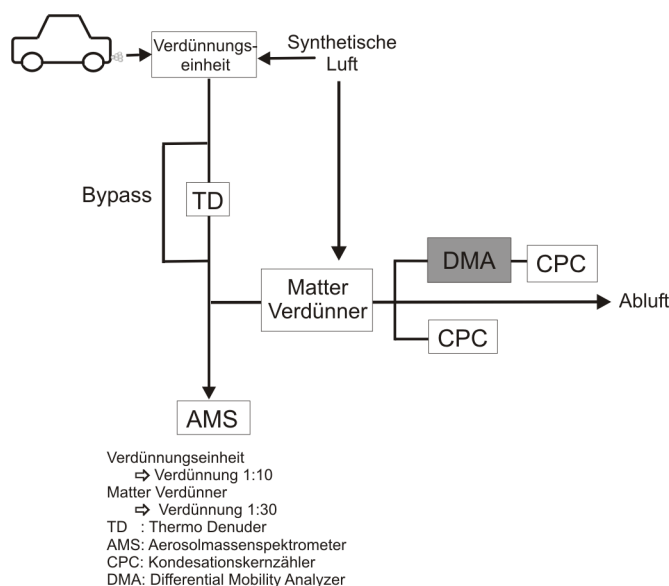


Abbildung 4.13:

Aufbau zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Nukleationspartikel.

Thermo-Denuder bestehen aus zwei Einheiten, einer Heiz- und einer Kühleinheit. In der Heizeinheit werden die Aerosolpartikel auf eine vorher eingestellte Temperatur aufgeheizt, so dass alles verdampfbar Material auf den Partikeln verdampft wird. Die Kühleinheit ist mit Aktivkohle gefüllt, die die verdampften chemischen Substanzen absorbiert. Am Ausgang des Thermo-Denuders werden somit nur Partikel aus nicht-verdampfbar Material (Residen) gemessen [Wehner et al., 2002].

¹Verdampfbar Materialien sind definiert als Materialien, die bei Temperaturen unterhalb 250 °C verdampfen [Wehner et al., 2002].

In Abbildung 4.14 sind die Massengrößenverteilungen von Sulfat und Organics, gemessen mit und ohne TD, dargestellt. Alle Größenverteilungen sind über 600 s gemittelt.

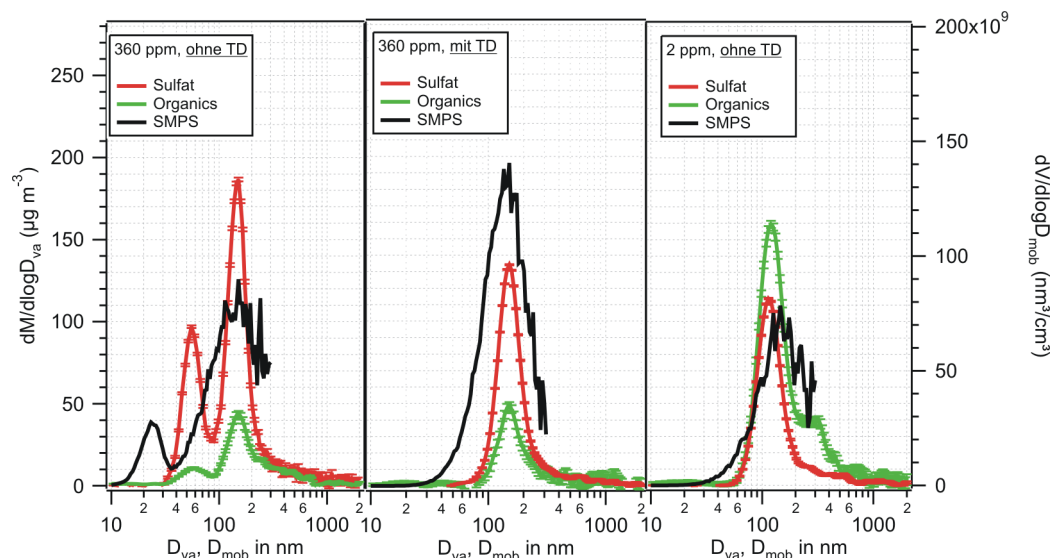


Abbildung 4.14:

Massen- und Volumengrößenverteilungen für Messungen mit und ohne Thermo-Denuder.

Bei einem Schwefelgehalt von 360 ppm sind beide Größenverteilungen ohne TD bimodal mit einer Nukleationsmode bei $D_{va} = 50 \pm 3$ nm und einer zweiten Mode bei $D_{va} = 150 \pm 13$ nm (Abbildung 4.14 linkes Bild). Auch die Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS, zeigt eine bimodale Verteilung mit modalen Durchmessern von $D_{mob} = 22 \pm 0,4$ nm und $D_{mob} = 145 \pm 3$ nm.

Um nun zu verifizieren, dass die kleine Mode wirklich eine Nukleationsmode ist, wurde der Thermo Denuder in die Sammelstrecke zwischen Auspuff und AMS geschaltet. Wie man an der Massengrößenverteilung, gemessen mit TD (Abbildung 4.14, mittleres Bild), sieht, verschwindet die Nukleationsmode sowohl für die Sulfat- als auch für die organischen Partikel. Nur die Akkumulationsmode der Partikel mit einem Durchmesser von $D_{va} = 150 \pm 13$ nm bzw. $D_{mob} = 145 \pm 3$ nm bleiben übrig. Das lässt den Schluss zu, dass die Partikel der Nukleationsmode durch Nukleation entstehen und keine festen Rußkerne enthalten.

Um die Entstehung dieser Nukleationspartikel zu klären, wurde der Diesel-Pkw mit dem Kraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt betankt. Die Ergebnisse der Massengrößenverteilungen für Sulfat und Organics sieht man in Abbildung 4.14 im rechten Bild. Auch hier kann man keine Nukleationspartikel erkennen, vielmehr ist die Massenkonzentration der Akkumulationsmode der Organics deutlich höher als

die der Sulfate. Falls auch leicht-flüchtige organische Substanzen an der Nukleation beteiligt wären, müsste man auch bei Messungen mit geringem Schwefelgehalt im Kraftstoff eine Nukleationsmode der Organics beobachten können. Daraus lässt sich folgern, dass die Nukleationspartikel aus der homogenen Nukleation von Schwefelsäure und Wasser heraus entstehen. Die bei 360 ppm Schwefelgehalt gemessene Nukleationsmode der Organics sind somit auf die durch Schwefelsäure und Wasser gebildeten Nukleationspartikel kondensierten leicht- und halb-flüchtige organische Komponenten (siehe Abbildung 4.1. Die sehr viel höhere Massenkonzentration der Organics als bei der Messung ohne TD, ist im Moment noch nicht geklärt. Das Aufkondensieren der leichtflüchtigen organischen Substanzen auf den Rußpartikeln, wenn keine Nukleationspartikel aus Schwefelsäure zur Verfügung stehen (wie in Abbildung 4.14 linkes Bild) hätte nur ein leichtes Ansteigen der Massenkonzentration zur Folge.

Zahlreiche Experimente zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der ultrafeinen Partikel in Dieselabgas wurden in den letzten Jahren durchgeführt. Auch [Tobias et al., 2001] haben aus ihren Experimenten mit Dieselabgas geschlossen, dass die Nukleationspartikel aus der Nukleation von Schwefelsäure und Wasser heraus entstehen. Der Massenanteil von Sulfat bzw. Schwefelsäure in den Nanopartikeln lag bei ihren Messungen bei 5 % , gefolgt von der Kondensation von verdampfbaren organischen Substanzen. Bei unseren Messungen haben wir einen Massenanteil von etwa 98 % an Sulfaten und nur 2 % an Organics in den Nukleationspartikeln. Diese Massenverhältnisse hängen neben dem Schwefelgehalt im Kraftstoff auch von den eingestellten Verdünnungsverhältnissen ab (siehe Abbildung 4.12).

Die klassische Theorie der binären homogenen Nukleation von Wasser und Schwefelsäure unterschätzt nach Berechnungen von [Shi und Harrision, 1999] die Bildung von Nanopartikeln im Dieselabgas um einige Größenordnungen. Aus vorangegangenen Studien von [Weber et al., 1998] schließen sie, dass möglicherweise organische oder biologische Substanzen (wie Ammoniak, NH_3) bei der Bildung von Nukleationspartikeln eine Rolle spielen. Das vom AMS gemessene Ammoniak zeigt sich in dem Fragmentierungsmuster der Ammonium-Ionen m/z 15 (NH^+) und m/z 16 (NH_2^+). In unseren Messungen ist der Beitrag des Ammoniums mit nur 2 % der Gesamt-Aerosolmasse sehr gering. Allerdings misst das AMS nur Partikel, die größer als 20 nm im Durchmesser sind, so dass eine Beteiligung von Ammoniak an den ersten Schritten der Partikelneubildung durch unsere Messungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Organischen Substanzen wird ebenfalls eine bedeutende Rolle in der Bildung von Nukleationspartikeln zugeschrieben ([Maricq et al. 1999], [Kerminen et al., 2000], [Khalek et al., 2000], [Zhang und Liu, 1990]). [Mathis et al., 2004] untersuchten den Einfluss von verdampfbaren organischen Substanzen (volatile organic compounds, VOC) auf die Nukleation von verdampfbaren Nanopartikeln in Dieselabgas.

Abhängig von ihrer funktionellen Gruppe konnten die organischen Substanzen die Nukleation von Partikeln initialisieren und erhöhen (Alkohole und Toulol) oder verringern (Aceton und Anilin). Die Ergebnisse unserer Messungen haben allerdings keinen Anhaltspunkt dafür geliefert, dass organische Substanzen an der Partikelneubildung beteiligt sind.

4.2.3 Messungen an der Autobahn

Zum Vergleich der Messungen auf dem Rollenprüfstand mit Messungen unter realen atmosphärischen Bedingungen wurden Feldmessungen vom 17. bis 19.02.2003 an der Autobahn A4 in der Nähe von Aachen auf einem Parkplatz (16 m südlich der Autobahn) durchgeführt. Diese Autobahn zeichnet sich durch Schwerlastverkehr aus ganz Europa aus. Alle Messungen wurden zwischen 10:00 und 18:00 Uhr durchgeführt. Durch Zählungen haben wir das Verkehrsvolumen eines Werktages auf beiden Fahrbahnen auf 1816 (± 25) Pkws und 492 (± 20) Lkws pro Stunde geschätzt. Der Steigung des Geländes beträgt etwa 1 % (≈ 30 kW Last) bergauf.

Für diese Messungen wurde das AMS in das mobile Forschungslabor (MFL) des FFA, basierend auf einem Ford Transit, eingebaut. Das MFL ist mit CO, NO_x und O₃ Analysatoren (Modelle 300, 200A und 400 der Firma API) und einem CPC (Modell 3022 der Firma TSI, Inc.) zur Messung von Spurengasen und Partikelkonzentrationen ausgestattet [Vogt et al., 2003b]. Zusätzlich sind Sensoren zur Messung von meteorologischen Daten wie Temperatur, relative Feuchte, Windgeschwindigkeit und Windrichtung in dem MFL untergebracht. Die Partikel werden durch ein Edelstahlrohr (Innendurchmesser: 4 mm), welches vor dem Kühlergrill angebracht und mit einem 4,2 m langem Edelstahlrohr (Innendurchmesser: 10,3 mm) im Inneren des MFL verbunden ist, mit einem Sammelfluss von 17 l/min angesaugt. Die Verweilzeit der Partikel in der Sammelleitung liegt bei etwa 1 s.

Um den Beitrag der an der Autobahn emittierten Aerosolpartikel zu dem natürlichen Gesamtaerosol abschätzen zu können, wurden zusätzlich am 20.02.2003 von 10:00 bis 18:00 Uhr Messungen am Blausteinsee durchgeführt, der 600 m von dem Dorf Dürwiß und 3 km nord-östlich von der Autobahn entfernt ist (siehe Abbildung 4.15). Im Gegensatz zu den von Fahrzeugabgasen sehr stark kontaminierten Partikeln an der Autobahn besteht das Aerosol am Blausteinsee hauptsächlich aus natürlichen Aerosolpartikeln. Diese Messungen werden im folgenden als Hintergrundmessungen bezeichnet. Alle gezeigten Massengrößenverteilungen sind über 6 Stunden (12:00 bis 18:00 Uhr) gemittelt.



Abbildung 4.15:

Karte der beiden Messstandorte: Parkplatz an der Autobahn A4 und Blausteinsee.
Quelle: <http://www.map24.de>

Abbildung 4.16 zeigt die Konzentrationsverläufe vom 18. bis 20.02.2003 der Spurenstoffe O_3 , CO , NO , NO_x und die Zeitreihen der relevanten meteorologischen Daten (Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit).

Die Konzentrationen von CO , NO , und NO_x sind während der Messungen an der Autobahn sehr variabel aufgrund von inhomogenen Vermischungen von Luft der Autobahn und des Hintergrundes [Vogt et al., 2003b]. Insbesondere die Konzentrationen für Kohlenmonoxid und NO_x , die beide während der motorischen Verbrennung produziert werden und somit auch in der Gasphase von Abgasen vorhanden sind, zeigen hohe Werte. Man erkennt einen merklichen Rückgang der Spurengase am 19.02.2003 ab etwa 16 Uhr. Bis zum Ende der Messungen stauten sich die Autos bis zum Stillstand in Höhe des Messstandortes, so dass dieser Rückgang wahrscheinlich auf die reduzierte Motorleistung zurückzuführen ist. Die Konzentrationen der Spurenstoffe der Hintergrundmessungen sind deutlich geringer und weniger variabel als an der Autobahn.

An allen drei Messtagen schien die Sonne. Während der Messungen an der Autobahn kam der Wind mit im Mittel $1 \frac{m}{s}$ an beiden Tagen aus östlicher Richtung. Am Blausteinsee kam der Wind konstant aus Süd-Ost mit einer Geschwindigkeit von 4 bis $6 \frac{m}{s}$. Die Luft war mit Werten zwischen 30 und 53 % Luftfeuchte relativ trocken, und die Temperaturen hatten einen Mittelwert von $2^\circ C$ an der Autobahn und $4^\circ C$ am Blausteinsee.

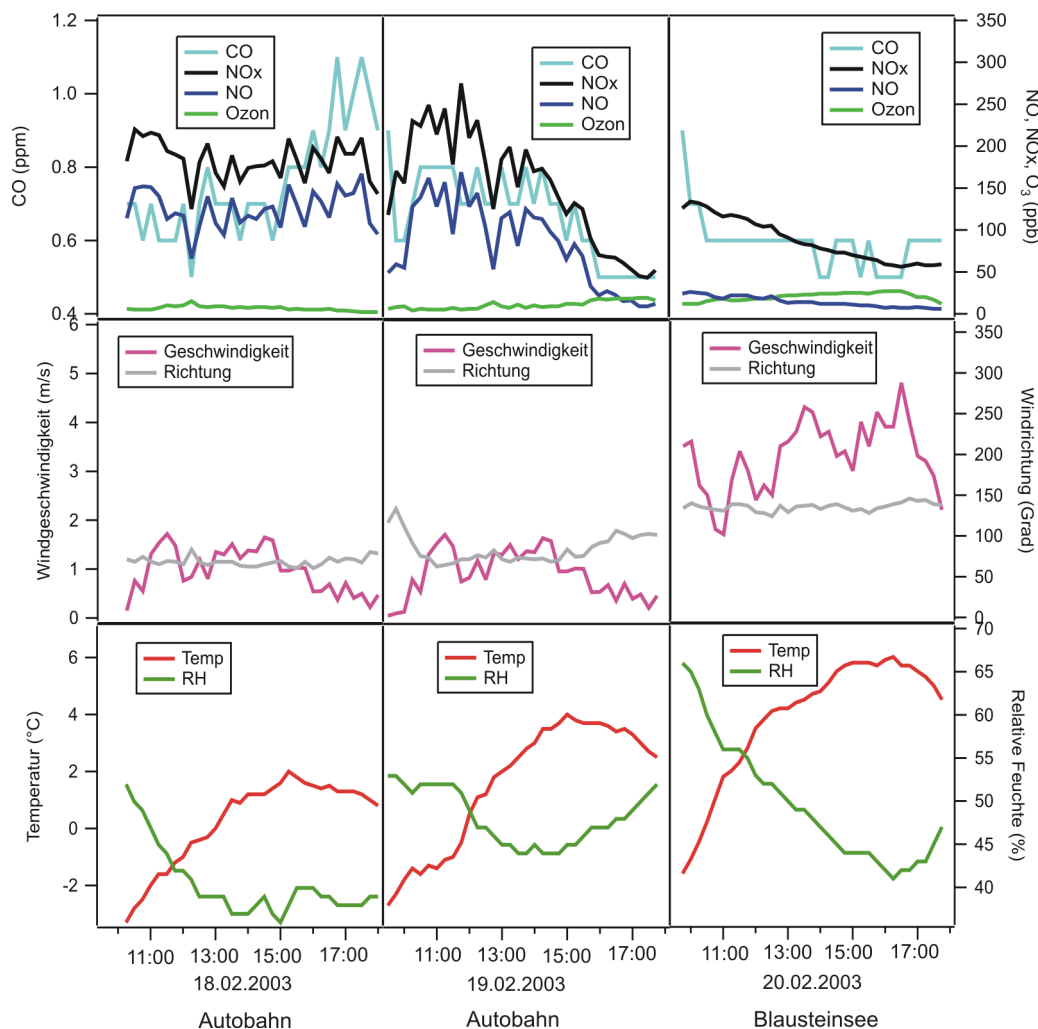


Abbildung 4.16:

Zeitreihe der meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit, sowie von den Spurengasen O_3 , CO, NO, NO_x , gemessen an der Autobahn und am Blausteinsee.

Die Unterschiede zwischen den Messungen an der Autobahn und am Blausteinsee zeigen sich im Vergleich der Massenspektren in Abbildung 4.17. Das Massenspektrum der Autobahn ist gemittelt über die beiden Messtage 18. und 19.02.2003. Aus Übersichtsgründen sind die Beiträge aus der Gasphase nicht dargestellt. Die Massensignale von Ammonium und Nitrat, die man dem Hintergrundaerosol zuordnen kann, dominieren die Massenspektren an beiden Messstandorten. Während die Massensignale der Schwefelkomponenten im Kraftstoff das Massenspektrum, aufgenommen am Rollenprüfstand deutlich dominieren, kann man sie bei den Messungen

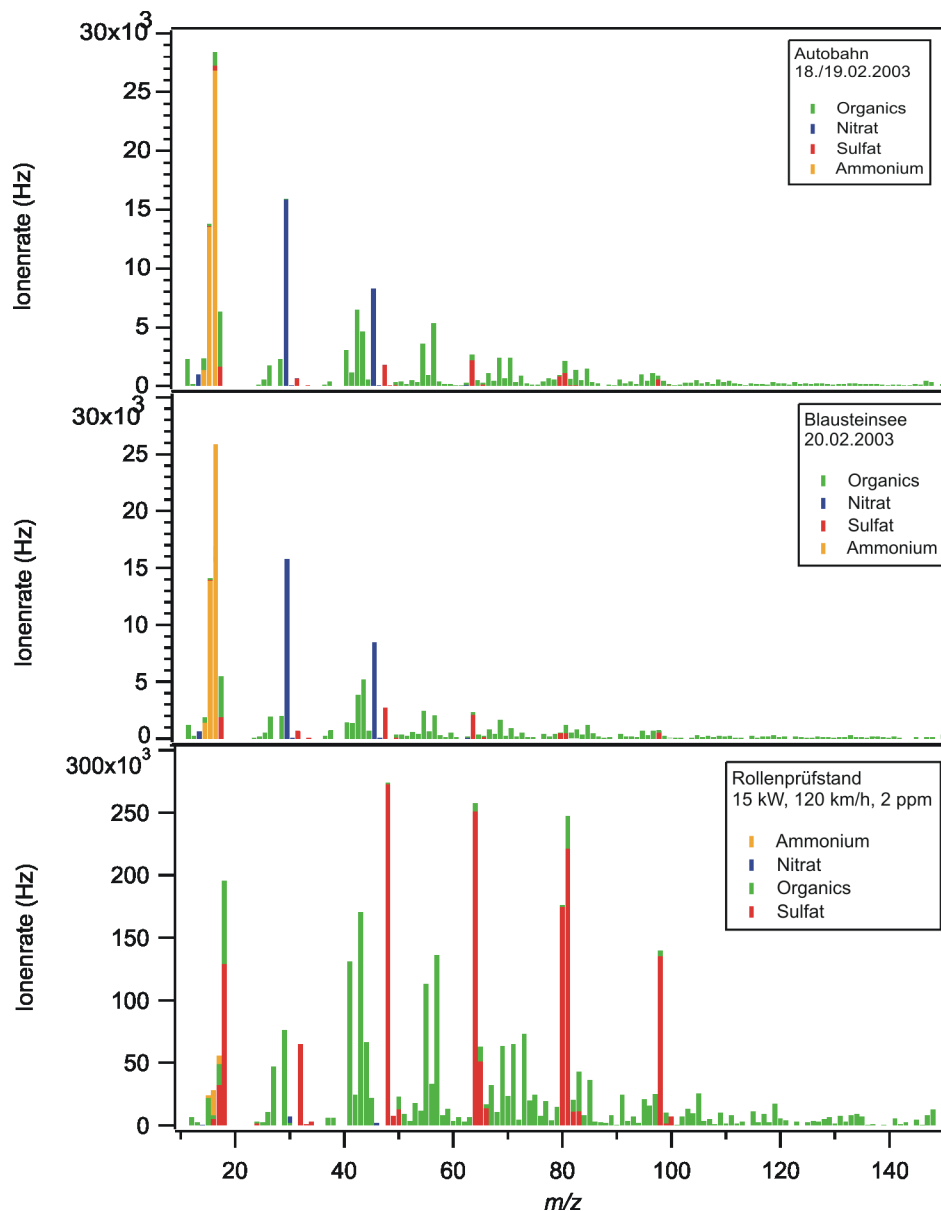


Abbildung 4.17:

Vergleich der Massenspektren, gemessen an der Autobahn, am Blausteinsee und auf dem Rollenprüfstand.

an der Autobahn hauptsächlich als Beitrag des Hintergrundaerosols ansehen. Der Grund für diesen Unterschied liegt an der unterschiedlichen Kraftstoffzusammensetzung der verschiedenen Fahrzeuge auf der Autobahn A4. Aufgrund unvollständiger Verbrennung von Motoröl und Kraftstoff des Schwerlastverkehrs auf der Autobahn spielen die Massenfragmente des Sulfats, im Gegensatz zu den Massensignalen der

Organics, nur eine untergeordnete Rolle. Zur genaueren Analyse der Organics sind in Abbildung 4.18 die Massenspektren, gemessen an der Autobahn, am Blausteinsee und zum Vergleich am Rollenprüfstand separat aufgetragen. Alle Massenspektren sind auf das Massensignal m/z 43 normiert.

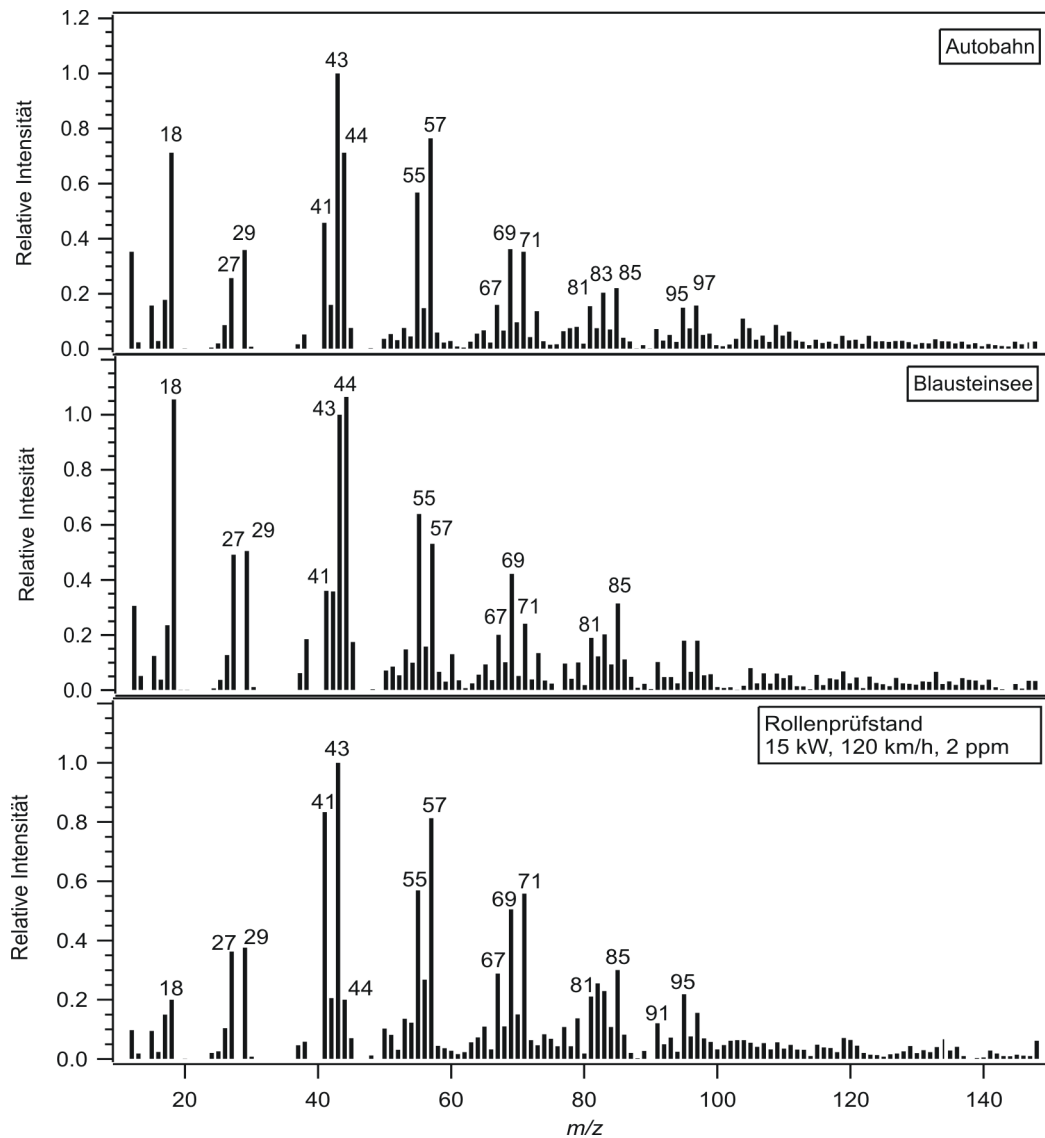


Abbildung 4.18:

Vergleich der Organics-Massenspektren, aufgenommen an der Autobahn, am Blausteinsee und auf dem Rollenprüfstand.

Sowohl im Massenspektrum der Autobahn als auch vom Blausteinsee sieht man die Ionenfolgen der Alkane und Cycloalkane. Auffällig ist der Unterschied in der Intensität des Massenfragmentes 44 (CO_2^+), welches, im Gegensatz zur

Autobahn, das Hintergrundaerosol am Blausteinsee dominiert. Die Ionenrate dieses Massenfragments ist generell klein, wenn Aerosolpartikel aus Verbrennungsquellen wie Verkehr oder Industrie, mit dem AMS gesammelt werden [Alfarra et al., 2004], [Drewnick et al., 2004a]. So kann m/z 44 als ein Indikator für oxidierte organische Substanzen in den Aerosolpartikeln angesehen werden. Im Vergleich mit dem Massenspektrum der Organics, aufgenommen auf dem Rollenprüfstand, kann man sehen, dass das m/z -Verhältnis 57 ($C_4H_4^+$) in Verbindung mit der Ionenfolge 69, 71, 85, 91 und 95 ein möglicher Indikator für organische Substanzen aus den oben erwähnten Verbrennungsquellen ist. An der Autobahn dominieren die Massenpeaks der Organics aus primären Quellen wie Pkw-Abgase, während am Blausteinsee die Signale der oxidierten Kohlenwasserstoffen stärker ausgeprägt sind.

Das Massenfragment 43 ist charakteristisch sowohl für gesättigte Kohlenwasserstoffe ($C_3H_7^+$) als auch für oxidierte organische Substanzen wie Ketone und Aldehyde (CH_3CO^+ und CH_2CHO^+) und deshalb in allen drei Massenspektren stark vertreten.

Abbildung 4.19 zeigt die Massengrößenverteilungen der chemischen Substanzen Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, gemessen an der Autobahn, gemittelt über die beiden Messtage, und am Blausteinsee mit den dazugehörigen Volumenverteilungen. Während Sulfat, Nitrat und Ammonium annähernd den gleichen Kurvenverlauf mit nur einer Mode haben, ist die Massengrößenverteilung der Organics deutlich bimodal mit der ersten Mode bei $D_{va} = 123 \pm 9$ nm und der zweiten bei etwa $D_{va} = 500 \pm 24$ nm. An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, dass es sich bei den Partikeln der ersten Mode nicht um Nukleationspartikel handelt, sondern, wie auch bei den Partikeln der großen Mode, um Partikel der Akkumulationsmode. Um den Beitrag der Abgaspartikel zu dem natürlichen Aerosol zu ermitteln, wurde der Anteil der Hintergrundpartikel von dem der Autobahnpartikel abgezogen. Wie man in Abbildung 4.19 im unteren Bild sieht, war nur ein Beitrag der organischen Substanzen aus den Pkw-Abgasen zu messen. Im Gegensatz dazu konnte in den Messergebnissen auf dem Rollenprüfstand generell mehr Sulfat als Organics nachgewiesen werden, sobald der eingestellte Lastzustand höher als 15 kW war (siehe Abbildung 4.9). Dieser Unterschied kann daher kommen, dass bei den Messungen auf dem Rollenprüfstand der Schwefelgehalt mit 360 ppm im Kraftstoff etwa 7 mal höher war, als der in Deutschland seit 2003 gesetzlich vorgeschriebene Schwefelgehalt von maximal 50 ppm. Der auf der Autobahn A4 fahrende Schwerverkehr kann vermehrt unverbranntes Motoröl und unverbrannten Kraftstoff emittieren, da die Fahrzeuge häufig nicht mit einem Katalysator ausgerüstet sind. Das könnte eine Erklärung für den Beitrag der Organics zu den Abgasaerosolen sein.

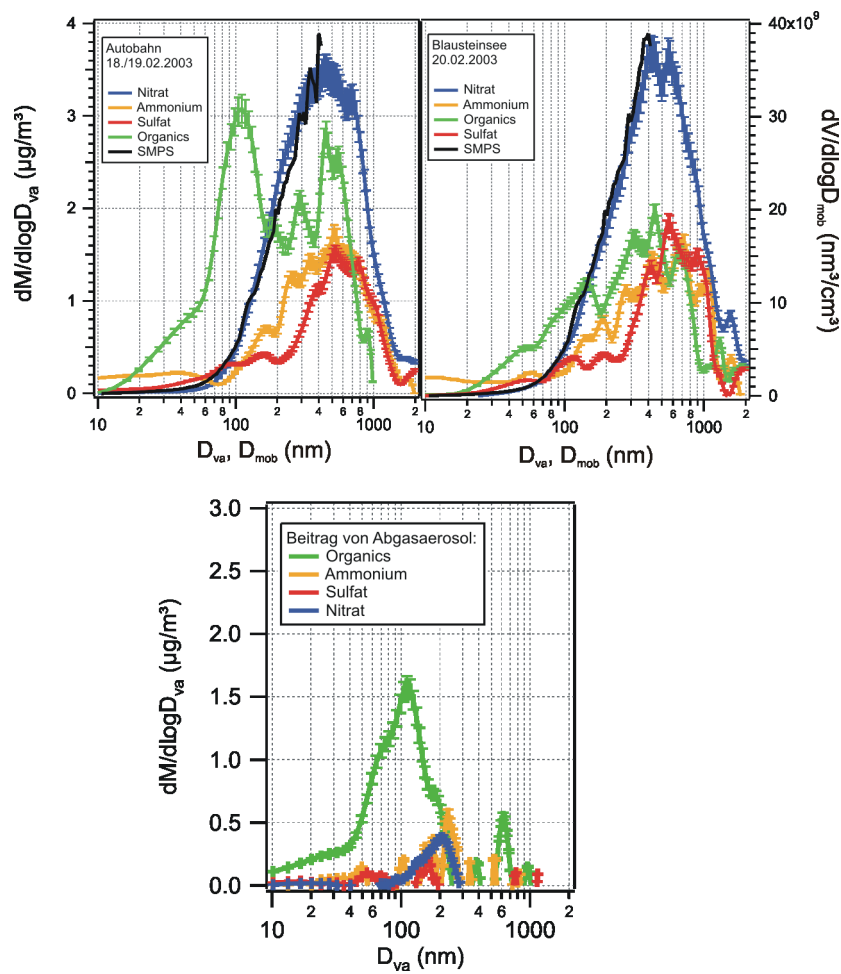


Abbildung 4.19:

Massengrößenverteilungen, gemessen an der Autobahn (linkes Bild) und am Blausteinsee (rechtes Bild). Im unteren Bild sind nur die Massengrößenverteilungen der Beiträge aus dem Abgasaerosol gezeigt.

Bimodale Massengrößenverteilungen der organischen Partikel während Verfolgungsfahrten von Linienbussen, bei Messungen mit dem AMS in New York City und einem anthropogen beeinflussten Gebiet in Canada wurden von verschiedenen Autoren beschrieben ([Canagaratna et al., 2004] und [Alfarra et al., 2004]). Diese Massengrößenverteilungen stimmen mit unseren Ergebnissen gut überein (Abbildung 4.20).

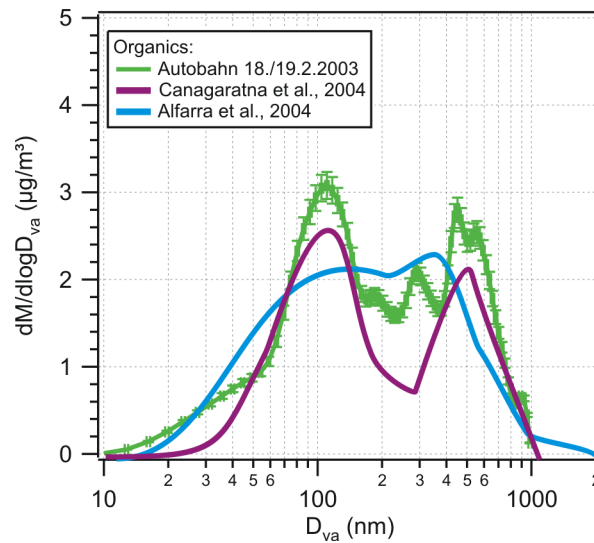


Abbildung 4.20:

Vergleich der Massengrößenverteilung der Organics, gemessen an der Autobahn mit Größenverteilungen von [Canagaratna et al., 2004] und [Alfarra et al., 2004].

Um zu ermitteln, welche chemischen Substanzen die kleine und große Partikel-Mode die bimodalen Massengrößenverteilungen der Organics, gemessen an der Autobahn, beeinflussen, werden die Konzentrationen verschiedener Spurengase in Verhältnis zu den Massenkonzentrationen der beiden Moden gesetzt und der jeweilige lineare Korrelationskoeffizient r (= Pearson'scher Korrelationskoeffizient) ausgerechnet. Der lineare Korrelationskoeffizient gibt an, wie stark zwei Datensätze miteinander korrelieren, d.h., inwieweit sie voneinander abhängig sind. Er wurde gewählt, um unsere Werte mit denen aus der Literatur vergleichen zu können.

Die Massenkonzentration der kleinen Organics-Mode der beiden Messtage an der Autobahn wurde für einen Größenbereich zwischen $D_{va} = 60$ und 160 nm gemittelt und mit den Konzentrationen von CO , NO_x , NO und Ozon korreliert. Das gleiche wurde auch für die große Organics-Mode für den Größenbereich von $D_{va} = 380 - 680$ nm getan. In den Abbildungen D.1 und D.2 in Anhang D sind die entsprechenden Korrelationsdiagramme gezeigt. Wie man in Abbildung 4.21 sieht, weisen die Partikel der kleinen Organics-Mode an der Autobahn mit CO , NO_x und NO eine hohe Korrelation mit $r = 0,9$ auf, während die Korrelation mit Ozon deutlich geringer ist. In den Korrelationskoeffizienten der Autobahn-Partikel aus der großen Organics-Mode ist dagegen kaum ein Unterschied zu sehen ist. Nach [Alfarra et al., 2004] können hohe Korrelationskoeffizienten der Partikel-Massenkonzentrationen mit den Spurengasen CO , NO_x und NO als Indikatoren für Partikel aus der motorischen Verbrennung angesehen werden, während Ozon eher eine hohe Korrelation mit Partikeln aus der photochemischen Oxidation

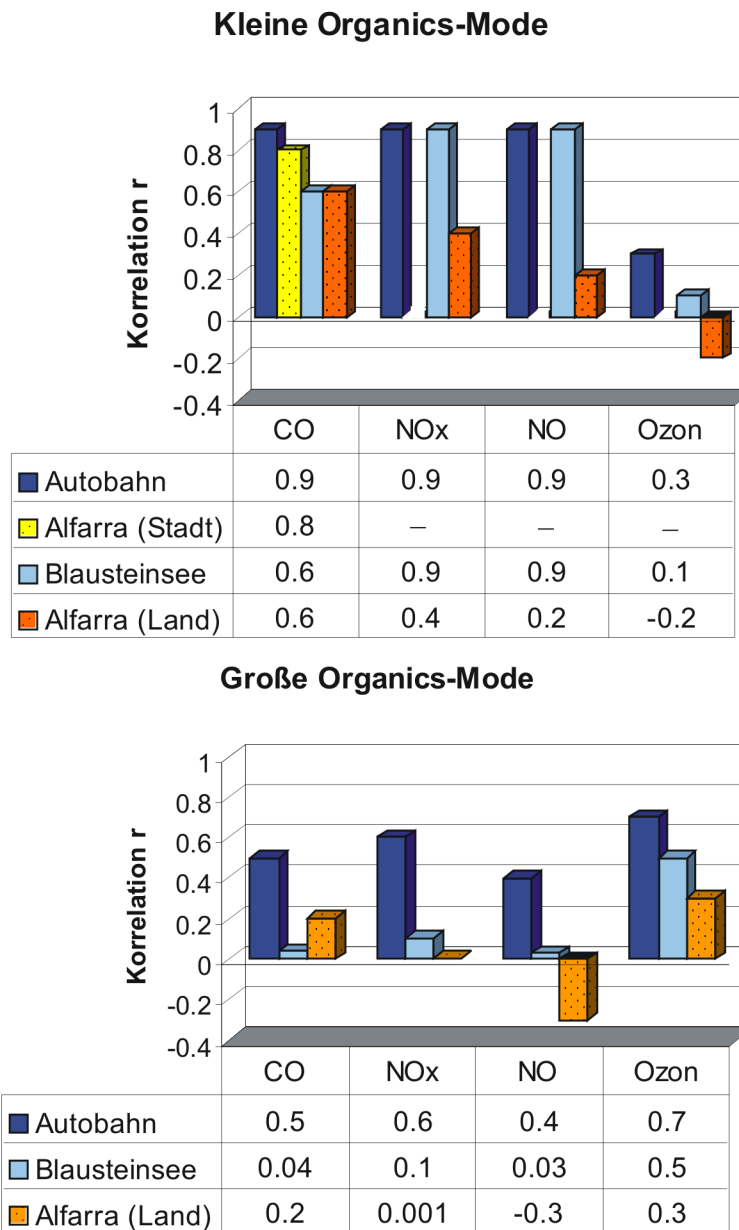


Abbildung 4.21:

Korrelationen der Massenkonzentrationen der kleinen und großen Organics-Mode mit CO, NO_x, NO und Ozon, gemessen an der Autobahn und am Blausteinsee.

aufweist. Bei unseren Messungen lassen sich die Partikel der großen Organics-Mode nach dieser Einteilung nicht eindeutig bestimmten Quellen zuordnen. Dagegen

kann man aus den hohen Korrelationskoeffizienten schließen, dass die kleine Organics-Mode an der Autobahn aus Partikeln aus der motorischen Verbrennung besteht. Zusätzlich zu den Messungen an der Autobahn sind die Ergebnisse der Korrelation mit den Hintergrundmessungen am Blausteinsee aufgetragen. Auch hier wurde wieder zwischen großer und kleiner Organics-Mode unterschieden, wobei die kleine Organics-Mode am Blausteinsee weniger deutlich ausgeprägt ist als bei den Autobahnmessungen (siehe Abbildung 4.19). Obwohl der Einfluss der Verkehrsemissionen am Blausteinsee sehr viel geringer ist als an der Autobahn, korrelieren auch hier die Partikel der kleinen Organics-Mode mit den Spurengasen CO, NO_x und NO sehr gut. Die Korrelation mit Ozon ist mit $r = 0,1$ eher gering, d.h. auch am Blausteinsee ist die kleine Organics-Mode bestimmt von Partikeln aus der motorischen Verbrennung. Der Korrelationskoeffizient von $r = 0,5$ am Blausteinsee und $r = 0,7$ an der Autobahn der Partikel der großen Organics-Mode legt die Annahme nahe, dass diese Partikel photochemisch gebildet werden. Zum Vergleich sind auch die linearen Korrelationskoeffizienten von [Alfarra et al., 2004] in Abbildung 4.21 gezeigt. Während der Messkampagne PACIFIC 2001 wurde mit zwei AMS in städtischen (Alfarra (Stadt)) und ländlichen (Alfarra (Land)) Gebieten gemessen und die organischen Substanzen in den Aerosolpartikeln untersucht. An beiden Messstandorten konnten sie eine bimodale Massengrößenverteilung der organischen Substanzen messen, wobei die erste Mode in dem ländlichen Gebiet weniger ausgeprägt war als in dem städtischen Gebiet. Da in [Alfarra et al., 2004] nur der Korrelationskoeffizient von Partikeln der kleinen Organics-Mode aus dem städtischen Gebiet mit dem Spurengas CO gezeigt ist, kann nur dieser Wert zum Vergleich mit unseren Ergebnissen herangezogen werden. Wie auch bei unseren Messungen finden [Alfarra et al., 2004] eine hohe Korrelation ($r = 0,6$) mit Partikeln der kleinen Organics-Mode. Dies führten sie auf das gelegentliche Einfließen von Luft mit Partikeln aus motorischer Verbrennung zurück. Die große Partikelmode konnten sie, entsprechend unseren Ergebnissen, den sekundär gebildeten Aerosolpartikeln aufgrund der deutlichen Korrelation mit Ozon zuordnen.

In Abbildung 4.22 sind die Massengrößenverteilungen der organischen Komponenten der Abgaspartikel (= Autobahn-Aerosol minus Hintergrund-Aerosol), gemessen an der Autobahn und am Rollenprüfstand bei 30 kW Last, 120 km/h und 360 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff dargestellt. Beide Massengrößenverteilungen zeigen einen Durchmesser von etwa $D_{va} = 110 \pm 11$ nm. Berechnungen haben gezeigt, dass die Abgaspartikel etwa 1 Minute am 18.02.2003 und mehr als 8 Minuten am 19.02.2003 brauchten, um von der Autobahn zu den Messgeräten im MFL zu gelangen. Da nach [Maricq et al. 1999] bereits wenige Sekunden Verweilzeit in der Sammelstrecke ausreichen, um Nukleationspartikel koagulieren zu lassen, scheint dies dazu zu führen, dass an der Autobahn keine Partikel aus der Nukleation heraus gemessen werden konnten. So ist die „Schulter“ in der Massengrößenverteilung

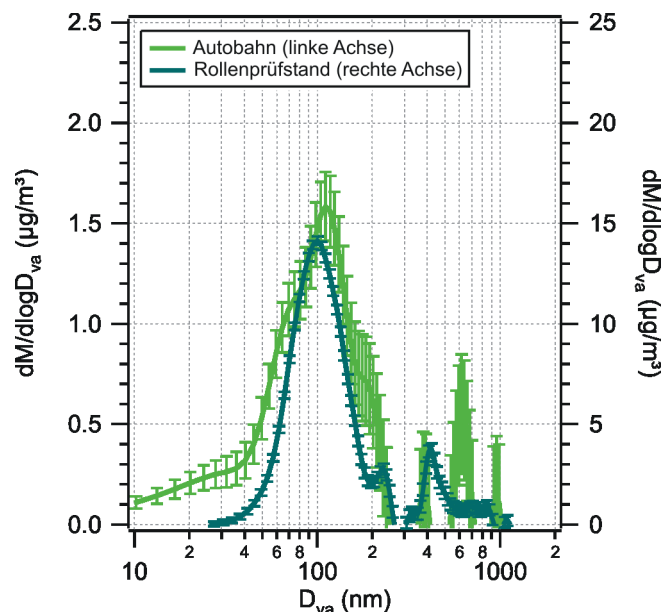


Abbildung 4.22:

Vergleich der Massengrößenverteilungen der Organics, gemessen an der Autobahn und auf dem Rollenprüfstand.

der Messungen an der Autobahn unterhalb $D_{va} = 40$ nm kein Hinweis auf Nukleationspartikel, sondern kann damit erklärt werden, dass diese Mode von den unterschiedlichen Kraftstoffzusammensetzungen der verschiedenen Pkws aus ganz Europa stammen. Der Unterschied von einem Faktor 10 in den Massenkonzentrationen kann auf die sehr viel höhere Verdünnung bei Messungen in der freien Natur zurückgeführt werden.

4.2.4 Verfolgungsfahrt

Der Fokus der Verfolgungsfahrten auf der Teststrecke lag, wie auch am Rollenprüfstand, auf den Nukleationspartikeln und deren Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Schwefelgehalt im Kraftstoff unter realen atmosphärischen Bedingungen. Während der Experimente war die Teststrecke für andere Fahrzeuge gesperrt, um Interferenzen zu vermeiden. Als Testfahrzeug wurde der 74 kW-Diesel-Pkw (Auto 2) verwendet. Dem folgte in einem konstanten Abstand von 10 m das Mobile Forschungslabor, in dem neben den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Messinstrumenten auch das AMS eingebaut war. Es wurden drei verschiedene Geschwindigkeiten (50, 100 und 120 km/h) mit jeweils zwei Kraftstoffen (360 und 30 ppm Schwefelgehalt) gefahren. Vor und nach jeder Fahrt wurden Hintergrundmessungen (Dauer: ca. 10 min) durchgeführt, während denen das Testauto nicht

auf der Strecke war. Jede Messfahrt dauerte etwa 20 Minuten. Die Messungen starteten erst dann, wenn beide Fahrzeuge, Test-Pkw und MFL, konstant die gewünschte Geschwindigkeit fuhren. Der Lastzustand betrug 15 kW.

In Abbildung 4.23 sind die Massen- und Volumengrößenverteilungen, gemessen mit AMS und SMPS, für 360 ppm und 30 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff dargestellt. Neben den Ergebnissen der Verfolgungsfahrten, gemittelt über 20 Minuten, für 50, 100 und 120 km/h sind auch die Hintergrundmessungen gezeigt. Die Hintergrundpartikel in einem Größenbereich zwischen $D_{va} = 200$ bis 800 nm sind während den gesamten Messungen vorhanden. Ihre Konzentrationen und Größen wachsen während des Messzeitraums nur geringfügig an.

Bei 50 km/h und 360 ppm werden keine Sulfatpartikel aus der motorischen Verbrennung heraus gebildet. Es konnten nur die Hintergrundpartikel des Sulfats gemessen werden. Dagegen ist eine kleine zusätzliche Akkumulationsmode bei $D_{va} = 80 \pm 7$ nm für die Organics erkennbar. Es scheint, dass bei geringer Geschwindigkeit das Fahrzeug mehr unverbrannte Kohlenwasserstoffe emittiert. Auch bei 50 km/h und 100 km/h bei 30 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff kann man diese kleine Organics-Mode beobachten. Die gleichzeitig von dem SMPS gemessene Akkumulationsmode der Rußpartikel hat einen Durchmesser von $D_{mob} = 180 \pm 18$ nm und liegt damit höher als die von dem AMS gemessene Akkumulationsmode der Organics. [DeCarlo et al., 2004] zeigen, dass für nicht-sphärische Partikel (wie z.B. Rußpartikel) der Mobilitätsdurchmesser immer größer als der volumenäquivalente Durchmesser und damit auch größer als der vakuum-aerodynamische Durchmesser ist, aufgrund der geringen Dichte und dem hohen dynamischen Formfaktor der unregelmäßig geformten Partikel. Erst bei einer Geschwindigkeit von 120 km/h sind die Rußpartikel durch aufkondensiertes Motoröl und Kraftstoff runder und kompakter geworden, so dass $D_{mob} \approx D_{va}$ bei 300 nm ist. Das wesentlich höhere Partikelvolumen bei 50 km/h und 360 ppm, gemessen von dem SMPS, kann man darauf zurückführen, dass das AMS nur die auf den Rußpartikeln aufkondensierten Komponenten messen kann.

Aus der monomodalen Größenverteilung bei 50 km/h und 360 ppm des Sulfats wird, sobald man die Geschwindigkeit auf 100 km/h erhöht, eine trimodale Größenverteilung mit einer zusätzlichen Akkumulationsmode bei $D_{va} = 130 \pm 12$ nm und einer kleinen Nukleationsmode bei $D_{va} = 50 \pm 3$ nm, die beide dem Abgasaerosol zuzuschreiben sind.

Erhöht man die Geschwindigkeit weiter auf 120 km/h, wird aus den beiden Akkumulationsmoden eine breite Mode des Hintergrundaerosols ($D_{va} = 300 \pm 21$ nm), während die Massenkonzentration der Nukleationspartikel nahezu konstant bleibt. Auch das SMPS misst eine bimodale Volumenverteilung bei 100 km/h und 120 km/h. Während das AMS in der Nukleationsmode einen Durchmesser von $D_{va} = 50 \pm 1$ nm misst, beträgt der Mobilitätsdurchmesser der gleichen Mode $D_{mob} = 25 \pm 2$ nm. Bei unserer Annahme, dass die Nukleationsmode der

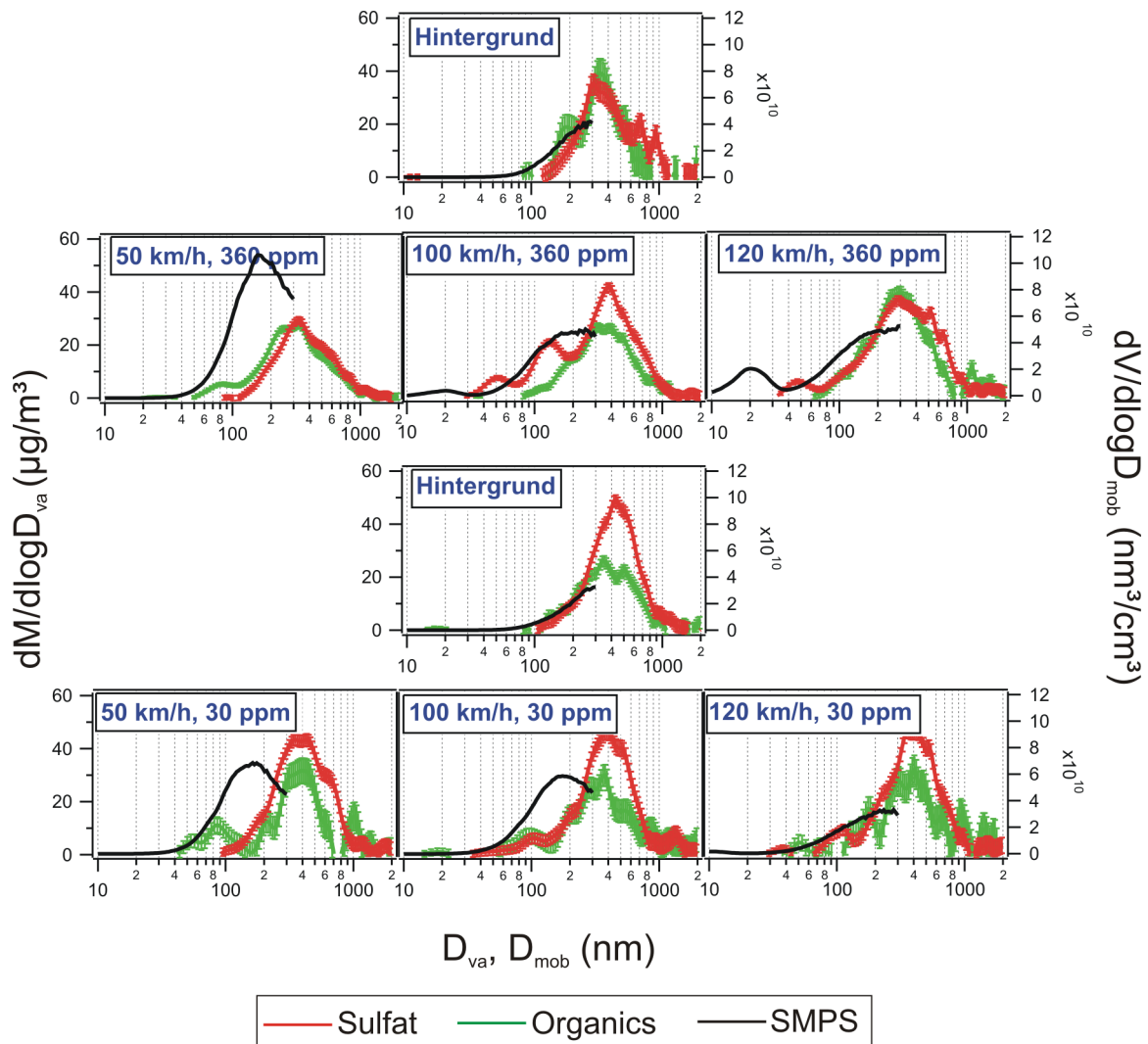


Abbildung 4.23:

Massengrößenverteilungen für Sulfat und Organics bei 50, 100 und 120 km/h und 360 und 30 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff. Da der SMPS in einem Größenbereich zwischen 7 und 300 nm gemessen hat, enden die Volumenverteilungen bei $D_{\text{mob}} = 300$ nm.

Sulfatpartikel aus Schwefelsäure besteht, ist der Unterschied von einem Faktor von $2 \pm 0,2$ auf die Dichte der Schwefelsäure ($\rho = 1,83 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) zurückzuführen.

Die Nukleationsmode des Sulfats ist bei einem Schwefelgehalt von 30 ppm im Kraftstoff nicht zu messen. Wie auch bei den Messungen auf dem Rollenprüfstand konnte die Bildung der Nukleationspartikel unterdrückt werden, wenn Kraftstoff mit geringem Schwefelgehalt benutzt wurde. Auch die Sulfatpartikelmode um

$D_{va} = 100 \pm 9$ nm bei 100 km/h ist bei 30 ppm Schwefelgehalt deutlich weniger ausgeprägt als bei 360 ppm.

Zum Vergleich der Ergebnisse auf der Teststrecke mit denen auf dem Rollenprüfstand wurde von der Massengrößenverteilung des Sulfats aus dem Abgaserosol die Massenkonzentration des Sulfats der Hintergrundpartikel abgezogen (siehe Abbildung 4.24). Es stellte sich heraus, dass die Sulfatmassengrößenverteilung, aufgenommen während der Verfolgungsfahrt bei 100 km/h und 360 ppm am besten mit der Massengrößenverteilung, gemessen am Rollenprüfstand bei 120 km/h und 360 ppm Schwefelgehalt übereinstimmt. Beide zeigen eine bimodale Verteilung mit einer Nukleationsmode bei $D_{va} = 50 \pm 3$ nm und einer Akkumulationsmode bei $D_{va} = 130 \pm 12$, trotz der unterschiedlichen Verdünnungsverhältnisse (Rollenprüfstand: 1:10 und Teststrecke: 1:1000). Für die organischen Komponenten des Abgaserosols auf der Teststrecke konnten keine vergleichbaren Massengrößenverteilungen auf dem Rollenprüfstand gemessen werden.

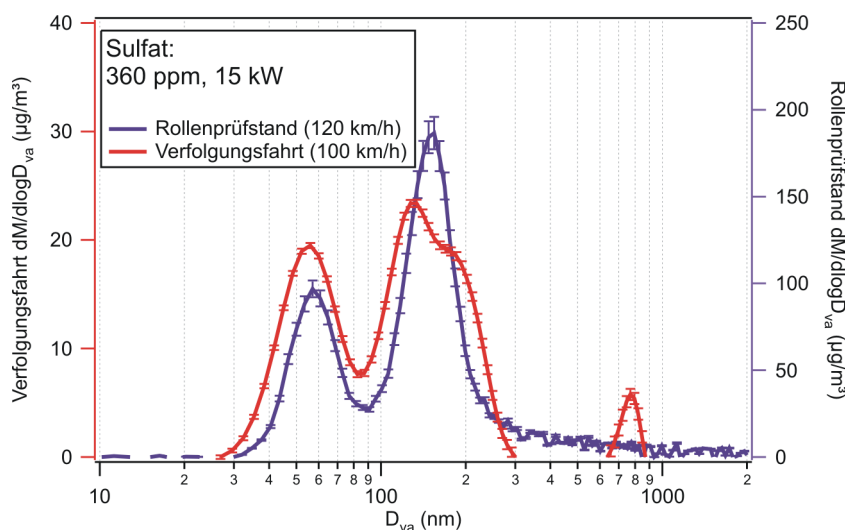


Abbildung 4.24:

Vergleich der Sulfat-Massengrößenverteilung, gemessen auf der Teststrecke bei 100 km/h und auf dem Rollenprüfstand bei 120 km/h. Bei beiden Messungen waren 360 ppm Schwefel im Kraftstoff und die Steigung betrug 15 kW.

4.3 Zusammenfassung der Messergebnisse

Im Rahmen der Messungen in Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum wurden neben Experimenten auf dem Rollenprüfstand auch Feldmessungen an der

Autobahn, in einem Reinluftgebiet und auf einer Teststrecke durchgeführt.

Die Dieselabgaspartikel bestehen neben den Sulfatkomponenten des Schwefels im Kraftstoff aus Alkanen, Cycloalkanen und Aromaten. Bei dem Vergleich des Massenspektrums von Dieselabgas mit dem Massenspektrum von vernebeltem Motoröl wurde festgestellt, dass unverbranntes Motoröl einen großen Teil des Dieselabgas-aerosols ausmacht. Dies wurde auch in einer Studie von [Tobias et al., 2001] nachgewiesen.

Die mit dem AMS gemessenen Massengrößenverteilungen wurden mit den Volumengrößenverteilungen, aufgenommen mit einem SMPS, verglichen. Die Unterschiede zwischen den gemessenen Durchmessern, vakuum-aerodynamischer Durchmesser beim AMS und Mobilitätsdurchmesser beim SMPS, liegen an den unterschiedlichen Messtechniken der beiden Messinstrumenten. Besonders bei fraktalen Agglomeraten ist D_{mob} größer als D_{va} . Es stellte sich heraus, dass, je größer der eingestellte Lastzustand war, desto größer wurde der vakuum-aerodynamische Durchmesser. Dieser hängt sowohl von der Dichte der Partikel als auch von ihrer Form ab. Steigert man den Lastzustand, wird immer mehr Schwefeltrioxid in Schwefelsäure umgewandelt, welche wiederum auf den Rußpartikeln kondensieren kann. Dadurch wird die Dichte der Partikel größer und sie werden immer kompakter, was zu einem größeren D_{va} führt.

Das Hauptaugenmerk während der Messungen lag auf den Nukleationspartikeln (= Partikel ≤ 50 nm), d.h. auf der Untersuchung ihrer chemischen Zusammensetzung und der Bedingungen, unter welchen sie entstehen. Bei Experimenten auf dem Rollenprüfstand stellte sich heraus, dass sich Nukleationspartikel nur bei einer ausreichend hohen Verdünnung und einem hohem Schwefelgehalt (360 ppm) im Kraftstoff bilden. Dabei handelte es sich um Partikel mit einem Durchmesser von $D_{\text{va}} = 45$ nm, die aus der homogenen Nukleation von Schwefelsäure und Wasser heraus entstehen. Andere chemische Substanzen wie leicht-flüchtige organische Materialien konnten als Bestandteile der Nukleationspartikel durch den Einsatz eines Thermo Denuders ausgeschlossen werden. Auch Ammoniak beteiligt sich bei unseren Messungen nicht an der Partikelneubildung, da der Anteil des Ammoniaks mit 2% an der Gesamt-Aerosolmasse zu gering war. Die Bildung der Nukleationspartikel konnten sowohl auf dem Rollenprüfstand als auch während der Verfolgungsfahrten durch den Einsatz von Kraftstoff mit nur 2 bzw. 30 ppm Schwefelgehalt unterdrückt werden. Wenn keine Nukleationspartikel aus Schwefelsäure zum Aufkondensieren zur Verfügung stehen, lagern sich die leicht-flüchtigen organischen Substanzen auf Rußpartikeln an.

Für die Messungen an der Autobahn wurde das AMS in das Mobile Forschungslabor des FFAs eingebaut. Die Messungen ergaben eine bimodale Massengrößenverteilung

der organischen Partikel, während Partikel aus Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat nur eine Mode aufwiesen. Im Vergleich mit Hintergrundmessungen am Blausteinsee konnte festgestellt werden, dass Ammonium, Nitrat, Sulfat und gealterte organische Partikel, die der zweiten Partikelmode entsprechen, dem Hintergrundaerosol zuzuschreiben sind. Die kleine Mode der organischen Partikel bei ca. 100 nm wird dagegen von Abgasaerosolen gebildet. Im Gegensatz zu den Messungen auf dem Rollenprüfstand spielen die Partikel aus den Schwefelkomponenten des Kraftstoffs nur eine untergeordnete Rolle. Das liegt zum einen daran, dass die Steigung und damit der Lastzustand an der Autobahn mit 1 % bzw. 30 kW geringer ist als auf dem Rollenprüfstand. Zum anderen sind die Massengrößenverteilungen an der Autobahn Mittelwerte über alle Diesel-, Benzin- und Schwerlast-Fahrzeuge, die mit unterschiedlichem Schwefelgehalt im Kraftstoff und Geschwindigkeiten fahren. Dass keine Nukleationspartikel aus Schwefelsäure beobachtet werden konnten, kann daran liegen, dass am Rollenprüfstand Kraftstoff mit 360 ppm Schwefelgehalt verwendet wurde, während auf der Autobahn der handelsübliche Kraftstoff (mit 50 ppm Schwefelgehalt) benutzt wurde. Trotz dieser Unterschiede konnten die Massengrößenverteilungen der Organics an der Autobahn mit denen auf dem Rollenprüfstand verglichen werden.

Während der Verfolgungsexperimente auf der Teststrecke konnte der Einfluss des Schwefelgehaltes und der Geschwindigkeit auf die Nukleationspartikel unter realen atmosphärischen Bedingungen untersucht werden. Die Sulfat-Nukleationspartikel wurden, wie auch auf dem Rollenprüfstand, nur bei Fahrten mit einem Kraftstoff mit hohem Schwefelgehalt (360 ppm) und hohen Geschwindigkeiten (ab 100 km/h) beobachtet werden. Aufgrund des großen Verdünnungsverhältnisses (1:1000 nach [Kittelson, 1998]) konnte sowohl bei geringem Schwefelgehalt (30 ppm) bei 50 und 100 km/h als auch bei hohem Schwefelgehalt bei 50 km/h eine zusätzliche Akkumulationsmode bei $D_{va} = 100$ nm der Organics gemessen werden. Es scheint, dass während geringer Geschwindigkeiten und vor allen Dingen beim Einsatz von Kraftstoff mit geringem Schwefelgehalt mehr unverbrannte Kohlenwasserstoffe emittiert werden, die mit dem AMS als die kleinere Akkumulationsmode gemessen werden kann.

Diese Messungen sind im Hinblick auf die aktuelle öffentliche Diskussion um Rußpartikelfilter in Dieselfahrzeugen sehr interessant. Unbestritten ist, dass solche Filtersysteme die Anzahl der Rußpartikel um einen Faktor von 10^4 verringern [ADAC, 2001]. Die wesentlich kleineren Nukleationspartikel entstehen aber erst während des Verdünnungs- und Abkühlungsprozesses nach dem Verlassen des Pkws und können somit auf keinen Fall von einem Filtersystem erfasst werden. Wir konnten zeigen, dass diese ultrafeinen Partikel nur auftreten, wenn Kraftstoff verwendet wird, der einen sehr hohen Schwefelgehalt hat. Eine geeignete Maßnahme zur Reduktion der gesundheitsgefährdenden Abgaspartikel der Diesel-Pkw ist in Zukunft

ein schwefelfreier Kraftstoff zur Reduktion der Nukleationspartikel und ein Filtersystem zur Entfernung der Rußpartikel.

Teil IV

Zusammenfassung

Für diese Arbeit wurde natürliches und anthropogenes Aerosol auf seine chemische Zusammensetzung hin untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Aerosolmassenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne, Inc. eingesetzt, womit neben den chemischen Substanzen auch die Massengrößenverteilungen eines Ensembles in einem Größenbereich zwischen 20 und 1500 nm der einzelnen Komponenten der Aerosolpartikel quantitativ gemessen werden können. Nur die Partikelkomponenten, die bei der eingestellten Verdampfer Temperatur (280 bis 700 °C) verdampfen, können mittels Elektronenstoßimpaktion ionisiert und in einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert werden. Das schließt chemische Komponenten wie Ruß, Mineralien und Salze aus, da diese erst bei höheren Temperaturen verdampft werden können.

Ergebnisse der Messungen während HAZE2002:

- Die Hauptkomponenten des natürlichen Aerosols auf dem Hohenpeißenberg waren Sulfat, Nitrat, Ammonium und organische Substanzen, die unter dem Oberbegriff Organics zusammengefasst sind. Sulfat, Nitrat und Ammonium wiesen den gleichen Durchmesser ($D_{va} \approx 430$ nm) auf, wodurch wahrscheinlich davon ausgegangen werden konnte, dass diese drei chemische Komponenten intern gemischt in Partikeln vorlagen.
- Dies wurde auf die Neutralisation der Schwefel- und Salpetersäure durch Ammoniak unter der Bildung der Salze Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat zurück geführt. Berechnungen haben gezeigt, dass das gemessene Ammoniak am Hohenpeißenberg basisch vorlag, d.h. die Säuren konnten als vollständig neutralisiert angesehen werden.
- Die Organics wiesen dagegen einen kleineren Durchmesser ($D_{va} \approx 350$ nm) auf, was auf jüngere Partikel hindeutete. Die Analyse der organischen Substanzen in den Aerosolpartikeln zeigte, dass diese teilweise aus oxidierten Kohlenwasserstoffen bestanden, die während den Nachmittagsstunden gebildet wurden.
- Meteorologische Parameter wie Temperatur und Windrichtung beeinflussten die Partikelzusammensetzung während der gesamten Messperiode. So konnte bei hohen Umgebungstemperaturen weniger Ammoniumnitrat in den Partikeln nachgewiesen werden als bei niedrigeren Umgebungstemperaturen. Diese thermische Abhängigkeit der Bildung von Ammoniumnitrat konnte sowohl gemessen als auch mit Hilfe Konzentrationsberechnungen nach [Seinfeld und Pandis, 1998] nachvollzogen werden.
- Die extrem hohen Massenkonzentrationen für alle vier chemischen Substanzen am 23.05.2002 konnte auf einen Luftmasseneintrag aus südwestlicher Richtung (Po-Ebene, Italien) zurückgeführt werden.

- Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel wurde auch die Partikelneubildung aus der Nukleation von Schwefelsäure heraus untersucht. Theoretische Überlegungen zeigten, dass neben der Schwefelsäure auch Ammoniak an der Partikelneubildung aus der Gasphase heraus beteiligt sein kann.
- Der Vergleich der Massengrößenverteilungen, gemessen mit AMS, SMPS, OPC und ELPI, zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten volumenäquivalenten Durchmesser.
- Die Massenkonzentrationen von SMPS, OPC und ELPI, wurden mit einer Partikeldichte von $1,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ berechnet, wobei sich herausstellte, dass der ELPI eine um 40 % höhere Massenkonzentration aufweist als SMPS und OPC. Der Grund für diese Überschätzung ist bislang noch nicht bekannt.
- Aufgrund der Tatsache, dass das AMS nur den verdampfbaren Anteil der Partikelmasse messen kann, sind die Massenkonzentrationen von SMPS und OPC höher als die des AMS. Unter der Annahme, dass die zur Berechnung der Massenkonzentrationen aus den AMS-Daten angenommen Sammeleffizienzen richtig sind, hat das AMS im Mittel etwa 60 % der Partikelmasse gemessen. Das führt zu dem Schluss, dass 40 % der Masse innerhalb der Aerosolpartikel auf dem Hohenpeißenberg aus nichtverdampfbaren Materialien wie Ruß oder Mineralien besteht.

Während bei HAZE2002 die Partikelneubildung aus natürlichen Quellen untersucht wurden, lag das Hauptaugenmerk der Messungen in Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen (FFA) auf der Bildung von Nukleationspartikeln aus der motorischen Verbrennung heraus, d.h. aus anthropogenen Quellen.

- Bei Experimenten auf dem Rollenprüfstand stellte sich heraus, dass sich Nukleationspartikel mit einem Durchmesser von $D_{\text{va}} \approx 45 \text{ nm}$ nur bei einer ausreichend hohen Verdünnung, einem hohen Schwefelgehalt (360 ppm) im Kraftstoff und einem hohen Lastzustand bilden.
- Diese entstanden aus der homogenen Nukleation von Schwefelsäure und Wasser heraus.
- Der Lastzustand und der Schwefelgehalt im Kraftstoff bestimmten die Schwefelsäurekonzentration im Dieselabgas, die zur Neubildung von Nukleationspartikel zur Verfügung stand.
- Die Bildung der Nukleationspartikel konnte sowohl auf dem Rollenprüfstand als auch während Verfolgungsfahrten durch den Einsatz von Kraftstoff mit nur 2 bzw. 30 ppm Schwefelgehalt vermieden werden.

- Die Messungen an der Autobahn A4 ergaben eine bimodale Massen­größenverteilung der organischen Partikel. Die erste Mode der organischen Partikel (bei $D_{va} = 100$ nm) konnte durch einen Vergleich mit Messungen von Hintergrundaerosol Abgaspartikeln zugeschrieben werden.
- Im Gegensatz zu den Messungen auf dem Rollenprüfstand spielten die Partikel aus den Schwefelkomponenten des Kraftstoffs an der Autobahn nur eine untergeordnete Rolle.

Mit dem AMS steht ein Gerät zur Verfügung, welches in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen durch zahlreiche Laborexperimente und Feldmessungen sehr gut untersucht wurde. Da die Sammeleffizienz einiger chemischer Substanzen bei 50 % liegt, gehen Überlegungen zur Steigerung der Sammeleffizienzen in die Richtung, dass man versucht, die Geometrie des Verdampfers den Bedürfnissen einer 100 %-tigen Sammeleffizienz anzupassen. Aufgrund der starken Fragmentierung der organischen Partikelkomponenten geht sehr viel Information verloren. Hierzu werden zur Zeit von Seiten der Firma Aerodyne, Inc. Experimente durchgeführt, das AMS mit einer UV-Ionenquelle auszustatten, die eine wesentlich schonendere Art darstellt, die Moleküle in Ionen zu überführen. Allerdings sind die mit der UV-Ionenquelle erzielten Signalintensitäten etwa um einen Faktor 1000 geringer als die Intensitäten, die man mit der Elektronenstoßimpaktion erreichen kann.

Aufgrund der sehr guten Charakterisierung und Weiterentwicklungen stellt das AMS ein vielseitig einsetzbares Aerosolmessgerät dar, welches in einer hohen Zeitauf­lösung eine quantitative, größen­aufgelöste chemische Analyse der atmosphärischen Aerosolpartikel bereitstellt.

Weiterführende Messungen im Bereich der Diesellabgaspartikel, z.B. Vergleichsmessungen mit einem Diesel-Pkw mit Rußpartikelfilter oder Verfolgungsfahrten von Diesel-Pkw und -Lkw in der Stadt oder auf der Autobahn, sind in Hinblick auf die gesundheitlichen Folgen der Ruß- und Nukleationspartikel, zu empfehlen.

Literaturverzeichnis

- [ADAC, 2001] GAUSS, CH.: *Untersuchung: Motoren mit Diesel-Direkteinspritzung und Partikelfiltertechnik*. Testbericht des ADAC (2001)
- [Alfarra et al., 2004] ALFARRA, M.R., H. COE, J.D. ALLAN, K.N. BOWER, H. BOUDRIES, M.R. CANAGARATNA, J.L. JIMENEZ, J.T. JAYNE, A. GARFORTH, S. LI, D.R. WORSNOP: *Worsnop, Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers*. *Atmospheric Environment*, Vol. 38, No. 34, 5745-5758 (2004)
- [Allan et al., 2003a] ALLAN, J.D., J.L. JIMENEZ, H. COE, K.N. BOWER, P.I. WILLIAMS, D.R. WORSNOP: *Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 1: Techniques of Data Interpretation and Error Analysis*. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108, No. D3, 4090, doi:10.1029/2002JD002358(2003)
- [Allan et al., 2003b] ALLAN, J.D., H. COE, K.N. BOWER, P.I. WILLIAMS, M.W. GALLAGHER, M.R. ALFARRA, J.L. JIMENEZ, D.R. WORSNOP, J.T. JAYNE, M.R. CANAGARATNA, E. NEMITZ, A.G. McDONALD: *Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 2: Measurements of Fine Particulate Chemical Composition in Two UK Cities*. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, Vol. 108, No. D3, 4091, doi:10.1029/2002JD002359(2003)
- [Allan et al., 2004] ALLAN, J.D., H. COE, K.N. BOWER, M.R. ALFARRA, A.E. DELIA, J.L. JIMENEZ, A.M. MIDDLEBROOK, F. DREW-NICK, T.B. ONASCH, M.R. CANAGARATNA, J.T. JAYNE, D.R. WORSNOP: *A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data*. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 35, No. 7, 909-922, doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.02.007 (2004)
- [Allan, 2004] ALLAN, J.D.: *An Aerosol Mass Spectrometer: Instrument Development, Data Analysis Techniques and Quantitative Atmospheric Par-*

- ticulate Measurements*. Doktorarbeit an der Universität Manchester, UK (2004)
- [Allen und Raabe, 1982] ALLEN, M.D., O.G. RAABE: *Re-Evaluation of Millikan Oil Drop Data for the motion of small particles in air*. Journal of Aerosol Science, Vol. 13, No. 6, 537-547 (1982)
- [Allen et al., 1988] ALLEN A.G., R.M. HARRISON, M.T. WAKE: *A meso-scale study of the behavior of atmospheric ammonia and ammonium*. Atmospheric Environment, Vol. 22, 1347-1354 (1988)
- [AMS Handbuch, 2002] AERODYNE RESEARCH, INC. *Aerosol Mass Spectrometer Operator Manual*. Version 3.2, Aerodyne Research, Inc. (2002)
- [Bahreini et al., 2003] BAHREINI, R., J.L. JIMENEZ, J. WANG, J.T. JAYNE, D.R. WORSNOP, R.C. FLAGAN, J.H. SEINFELD: *Aircraft-based Aerosol Size and Composition Measurements during ACE-Asia using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer*. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D23, 8645, doi:10.1029/2002JD003226 (2003)
- [Baron und Willeke, 2001] BARON, P.A., K. WILLEKE: *Aerosol Measurement : Principles, Techniques, and Applications* . 2. Auflage, John Wiley and Sons, Inc. (2001)
- [Berresheim et al., 2000] BERRESHEIM, H., T. ELSTE, C. PLASS-DÜLMER, F.L. EISELE, D.J. TANNER: *Chemical Ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H₂SO₄*. International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 202, 91-109 (2000)
- [Bley (1988)] BLEY, W.G.: *Quantitative measurements with quadrupole mass spectrometers: Important specifications for reliable measurements*. Vacuum, Vol. 38, No. 2, 103-209 (1988)
- [Birmili et al., 2000] BIRMILI, W., A. WIEDENSOHLER, C. PLASS-DÜLMER, H. BERRESHEIM: *Evolution of newly formed Aerosol Particles in the continental boundary layer: A case study including OH and H₂SO₄ measurements*. Geophysical Research Letters, Vol. 27, No. 15, 2205-2208 (2000)
- [Birmili et al., 2003] BIRMILI, W., H. BERRESHEIM, C. PLASS-DÜLMER, T. ELSTE, S. GILGE, A. WIEDENSOHLER, U. UHRNER: *The Hohenpeißenberg aerosol formation experiment (HAFEX): A long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements*. Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 3, 361-376 (2003)

- [Böttger, 2000] BÖTTGER, T.: *Aufbau einer Anlage zur Beschichtung luftgetragener Aerosolpartikel mit H₂O und H₂SO₄*. Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Fachbereich: Maschinenbau (2000)
- [Bosch, 1991] BOSCH, R. GMBH: *Kraftfahrttechnisches Taschenbuch*. VDI Verlag GmbH Düsseldorf, 21. Auflage (1991)
- [Canagaratna et al., 2004] CANAGARATNA, M.R., J.T. JAYNE, D.A. CHERTNER, S. HERNDORN, Q. SHI, J.L. JIMENEZ, P.J. SILVA, P. WILLIAMS, T. LANNI, F. DREWNICK, K.L. DEMERJIAN, C.E. KOLB, D.R. WORSNOP: *Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles*. *Aerosol Science and Technology*, in press (2004)
- [Charlson et al., 1992] CHARLSON, R.J., S.E. SCHWARTZ, J.M. HALES, R.D. CESS, J.A. COAKLEY, J.E. HANSEN, D.J. HOFMANN: *Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols*. *Science*, 255 (5043), 423-430 (1992)
- [Coffman und Hegg, 1995] COFFMAN, D.J., D.A. HEGG: *A preliminary study of the effect of ammonia on particle nucleation in the marine boundary layer*. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, 7147-7160 (1995)
- [Davis, 1977] DAVIS, W.D.: *Surface Ionization Mass Spectrometry of Airborne Particulates*. *Journals of Vacuum Science and Technology*, Vol. 10, S. 278 (1977)
- [DeCarlo et al., 2004] DECARLO, P., J.G. SLOWIK, D.R. WORSNOP, P. DAVIDOVITS, J.L. JIMENEZ: *Particle Morphology and Density Characterization by combined mobility and aerodynamic Measurements. Part 1: Theory*. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 38, 1185-1205 DOI: 10.1080/027868290903907 (2004)
- [Delia et al., 2004] DELIA, A.E., D. TOOHEY, M. R. CANAGARATNA, J.L. JIMENEZ, J.T. JAYNE, D.R. WORSNOP: *Particulate ammonium from aerodyne aerosol mass spectrometer measurements*. In Vorbereitung (2004)
- [Delia et al., 2003] DELIA, A.E., D.W. TOOHEY, R. GARLAND, M.A. TOLBERT, J.L. JIMENEZ, D.R. WORSNOP: *Comparison of Aerosol Measurements at two forested sites: PROPHET 2001 and CELTIC 2003*. Vortrag bei AAAR 2003, Anaheim Kalifornien, Oktober 2003

- [Drewnick et al., 2003] DREWNICK, F., J.J. SCHWAB, O. HOGREFE, S. PETERS, L. HUSAIN, D. DIAMOND, R. WEBER, K.L. DEMERJIAN: *Inter-comparison and Evaluation of Four Semi-continuous PM_{2.5} Sulfate Instruments*. Atmospheric Environment, Vol. 37, 3335-3350 (2003).
- [Drewnick, 2003] DREWNICK, F. *Aerosolmesstechnik II: Moderne Methoden der Aerosolmesstechnik*. Vorlesungsskript, WS 2003/04
- [Drewnick et al., 2004] DREWNICK, F., J.T. JAYNE, M.R. CANAGARATNA, D.R. WORSNOP, K.L. DEMERJIAN: *Measurement of Ambient Aerosol Composition during the PMTACS-NY 2001 using an Aerosol Mass Spectrometer. Part I: Mass Concentrations*. Aerosol Science and Technology, Vol. 38, No. S1, 921-03 (2004)
- [Drewnick et al., 2004a] DREWNICK, F., J.J. SCHWAB, J.T. JAYNE, M.R. CANAGARATNA, D.R. WORSNOP, K.L. DEMERJIAN: *Measurement of Ambient Aerosol Composition during the PMTACS-NY 2001 using an Aerosol Mass Spectrometer. Part II: Chemically Speciated Mass Distributions*. Aerosol Science and Technology, Vol. 38, No. S1, 1041-17 (2004)
- [Fricke et al., 1997] FRICKE W., U. KAMINSKI, S. GILGE: *Der Hohenpeißenberg im GAW-Programm der WMO*. PROMET, Jahrgang 26, Heft 1/2, 55-62 (1997)
- [Gilge und Kaminski, 2001] GILGE, ST., U. KAMINSKI: *Beziehung zwischen Aerosolpartikeln und Stickoxiden während „particle events“*. GAW Brief des Deutschen Wetterdienstes, Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg, September 2001
- [Hand et al., 2002] HAND, J. L., S. M. KREIDENWEIS, N. KREISBERG, S. HERING, M. STOLZENBURG, W. DICK AND P. H. MCMURRY: *Comparisons of aerosol properties measured by impactors and light scattering from individual particles: refractive index, number and volume concentrations, and size distributions*. Atmospheric Environment, Vol. 36, No. 11, 1853-1861 (2002)
- [Heikes und Thompson, 1983] HEIKES, B.G., A.M. THOMPSON: *Effects of heterogeneous processes on NO₃, HONO and HNO₃ chemistry in the atmosphere*. Journal of Geophysical Research, Vol. 88C, 10883-10895 (1983)
- [Henseler, 2003] HENSELER, S.: *Charakterisierung des Einlasssystems des Aerodyne Aerosolmassenspektrometers AMS*. Diplomarbeit am Institut

- für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2003)
- [Hinds, 1999] HINDS, WILLIAM C.: *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2. Auflage, John Wiley and Sons, Inc. Toronto (1999)
- [Hobbie und Eggers, 2002] HOBBIÉ, M., R. EGGERS: *Desintegrationsprozess gasgesättigter flüssiger Phasen bei der Eindüsung in verdichtete Gase*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Thermische Verfahrenstechnik / Wärme- und Stofftransport (2002)
- [Hock et al. 2005] HOCK, N., J. SCHNEIDER, H. BERRESHEIM. U. PÖSCHL, S. BORRMANN: *The Hohenpeißenberg Aerosol Characterization Experiment (HAZE2002): Aerosol Composition derived from Mass Spectrometry*. in Vorbereitung (2005)
- [Horgrefe et al., 2004] HORGREFE O., F. DREWNICK, G.G. LALA, J.J. SCHWAB, K.L. DEMERJIAN: *Development, Operation and Applications of an Aerosol Generation, Calibration and Research Facility*. Aerosol Science Technology, Vol. 38, No. S1, 196214 (2004)
- [Jacobson, 2002] JACOBSON, M.Z.: *Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming*. Journal of Geophysical Research, Vol. 107, No. D19, 4410, doi:10.1029/2001JD001376 (2002)
- [Jayne et al., 2000] JAYNE, J.T., D.C. LEARD, X. ZHANG, P. DAVIDOVITS, K.A. SMITH, C.E. KOLB, D.R. WORSNOP: *Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles*. Aerosol Science and Technology 33, 49-70 (2000)
- [Jimenez et al. 2003] JIMENEZ, J.L., J.T. JAYNE, Q. SHI, C.E. KOLB, D.R. WORSNOP, I. YOURSHAW, J.H. SEINFELD, R.C. FLAGAN, X. ZHANG, K.A. SMITH, J.W. MORRIS, P. DAVIDOVITS: *Ambient Aerosol Sampling Using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer*. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, S. 8425 (2003)
- [Jimenez et al., 2003a] JIMENEZ, J.L., D.R. COCKER, R. BAHREINI, H. ZHUANG, V. VARUTBANGKUL, R.C. FLAGAN, J.H. SEINFELD, T. HOFFMANN, C. ODOWD: *New Particle Formation from Photooxidation of Diiodomethane (CH₂I₂)*. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D10, 4318, doi:10.1029/2002JD002452 (2003)

- [Kagawa, 2002] KAGAWA, J.: *Health effect of diesel exhaust emissions - a mixture of air pollutants of worldwide concern*. Toxicology 181-182, 349-353 (2002)
- [Kerminen et al., 2000] KERMINEN, V.M., A. VIRKKULA, R. HILLAMO, A.S. WEXLER, M. KULMALA: *Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production*. Journal of Geophysical Research, Vol. 105, 9255-9262 (2000)
- [Khalek et al., 2000] KHALEK, I.A., D.B. KITTELSON, F. BREAR: *Nanoparticle growth during dilution and sooting of diesel exhaust: Experimental investigation and theoretical assessment*. SAE Technical Paper Series, No. 2000-01-0515 (2000)
- [Keskinen et al., 1992] KESKINEN, J., K. PIETARINEN, M. LEHTIMÄKI: *Electrical Low Pressure Impactor*. Journal of Aerosol Science, 23, 353-360 (1992)
- [Kittelson, 1998] KITTELSON, D.B.: *Engines and Nanoparticles: A Review*. Journal of Aerosol Science, Vol. 29, No. 5/6, 575-588 (1998)
- [Kirchner, 2004] KIRCHNER, U.: persönliche Mitteilung (2004)
- [Kleeman et al., 2000] KLEEMAN, M.J., J.J. SCHAUER, G.R. CASS: *Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles*. Environmental Science and Technology, Vol. 34, 1132-1142 (2000)
- [Korhonen et al., 1999] KORHONEN P., M. KULMALA, A. LAAKSONEN, Y. VIISANEN, R. MCGRAW, J.H. SEINFELD: *Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere*. Journal of Geophysical Research, Vol. 104, No. D21, 26349 - 26353 (1999)
- [Krupa, 2003] KRUPA, S.V.: *Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review*. Environmental Pollution, Vol. 124, 179-221 (2003)
- [Kulmala et al., 1998] KULMALA, M., A. LAAKSONEN, L. PIRJOLA: *Parameterizations for sulfuric acid/water Nucleation Rates*. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, No. D7, 8301-8307 (1998)
- [Liu et al., 1995] LIU, P., P.J. ZIEMANN, D.B. KITTELSON, P.H. MCMURRY: *Generating Particle Beams of controlled dimensions and Divergence: I. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions*. Aerosol Science and Technology, Vol. 22, 293-313 (1995)

- [Lyyränen et al., 1999] LYYRÄNEN, J., J. JOKINIEMI, E.I. KAUPINEN, J. JOUTSENSAARI: *Aerosol characterisation in medium-speed diesel engines operating with heavy duty fuel oils*. Journal of Aerosol Science, Vol. 30, 771-784 (1999)
- [Maricq et al. 1999] MARICQ, M.M., R.E. CHASE, D.H. PODSIADLIK, R. VOGT: *Vehicle exhaust particle size distributions: a comparison of tailpipe and dilution tunnel measurements*. SAE Technical Paper, 1999-01-1461 (1999)
- [Maricq et al., 2000] MARICQ, M.M., D.H. PODSIADLIK, R.E. CHASE: *Size Distributions of Motor Vehicle Exhaust PM: A Comparison between EL-PI and SMPS Measurements*. Aerosol Science Technology, Vol. 33, 239-260 (2000)
- [Mathis et al., 2004] MATHIS, U., M. MOHR, R. ZENOBI: *Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, Vol. 4, 227-265 (2004)
- [McKeown et al., 1991] MCKEOWN, P.J., M.V. JOHNSTON, D.M. MURPHY: *Online Single-Particle Analysis by Laser Desorption Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, Vol. 63, S. 2099 (1991)
- [McLafferty und Turecek, 1992] MCLAFFERTY UND F. TURECEK: *Interpretation of Mass Spectra*. University Science Books, Sausalito, California (1992)
- [McMurry et al., 2002] MCMURRY, P.H., X WANG, K. PARK, K. EHARA: *The Relationship between Mass and Mobility for Atmospheric Particles: A New Technique for Measuring Particle Density*. Aerosol Science and Technology, Vol. 36, S. 227 (2002)
- [Morriscal et al., 1998] MORRICAL, B.D., D.P. FERGENSON, K.A. PRATHER: *Coupling two-step laser desorption/ionization with aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of individual organic particles*. Journal of Am. Soc. Mass Spectrometry, Vol. 9, 1068-1073 (1998)
- [Morwaska et al., 1998] MORAWSKA, L., N. KOCIS, A. NWANKWOALA: *Submicrometer and supermicrometer particles from diesel vehicle emissions*. Environmental Science and Technology, Vol. 32, 2033-2042 (1998)
- [Myers und Fite, 1975] MYERS, R.L. UND FITE, W.L.: *Electrical Detection of Airborne Particulates Using Surface Ionization Techniques*. Environmental Science and Technology, Vol. 9, 334-336 (1975)

- [O'Dowd et al., 1999] O'DOWD, C.D., M.C. FACCHINI, F. CAVALLI, D. CEBURNIS, M. MIRCEA, S. DECESARI, S. FUZZI, Y.J. YOON, AND J.P. PUTAUD: *Biogenically driven organic contribution to marine aerosol*. Nature, 431 (7009), 676-680, 2004.
- [Paul und Raether., 1955] PAUL, W., M. RAETHER: *Das elektrische Massenfilter*. Zeitschrift für Physik, Vol. 140, S. 262-273 (1955)
- [Penkett et al, 1979] PENKETT, S.A., B.M.R. JONES, K.A. BRICE, AND A.E.J. EGGLETON: *Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen-Peroxide in Oxidizing Sulfur-Dioxide in Cloud and Rainwater*. Atmospheric Environment, Vol. 13, No. 1, 123-137 (1979)
- [Penner et al., 2003] PENNER, J.E., S.Y. ZHANG, C.C. CHUANG: *Soot and smoke aerosol may not warm climate*. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D21, 4657, doi: 10.1029/2003JD003409 (2003)
- [Prather et al., 1994] PRATHER, K.A., T. NORDMEYER, K. SALT: *Real-Time Characterization of Individual Aerosol Particles Using Time-of-Flight Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, Vol. 66, S. 1403 (1994)
- [Ramanathan et al, 2001] RAMANATHAN, V., P.J. CRUTZEN, J.T. KIEHL, AND D. ROSENFELD: *Atmosphere - Aerosols, climate, and the hydrological cycle*. Science, Vol. 294 (5549), 2119-2124 (2001)
- [Robarge et al., 2002] ROBARGE W.P.; J.T. WALKER; R.B. MCCULLOCH; G. MURRAY: *Atmospheric concentrations of ammonia and ammonium at an agricultural site in the southeast United States*. Atmospheric Environment, Vol. 36, No. 10, 1675-1689 (2002)
- [Rogge et al., 1993] ROGGE, W.F., L.M. HILDERMANN, M.A. MAZUREK, G.R. CASS, B.R. SIMONEIT: *Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks*. Environmental Science and Technology, 27, 636-651 (1993)
- [Saathof et al., 2003] SAATHOF, H., K.-H. NAUMANN, M. SCHNAITER, W. SCHÖCK, O. MÖHLER, U. SCHURATH, E. WEINGARTNER, M. GYSEL, U. BALTENSBERGER: *Coating soot and (NH₄)₂SO₄ particles by ozonolysis products of α -pinene*. Journal of Aerosol Science, Vol. 34, 1297-1321 (2003)
- [Sakurai et al., 2003] SAKURAI, H., H.J. TOBIAS, K. PARK, D. ZARLING, K.S. DOCHERTY, D. KITTELSON, P. MCMURRY, P.J. ZIEMANN: *Online Measurements of diesel nanoparticle composition and volatility*. Atmospheric Environment, Vol. 37, 1199-1210 (2003)

- [Schauer et al., 1999] SCHAUER, J.J., M.J. KLEEMAN, G.R. CASS, B.R. SIMONEIT: *Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through c30 organic compounds from medium duty diesel trucks*. Environmental Science and Technology, Vol. 33, 1578-1587 (1999)
- [Schneider et al., 2004] SCHNEIDER, J., N. HOCK, S. WEIMER, ST. BORRMANN, U. KIRCHNER, R. VOGT, V. SCHEER: *Nucleation particles in Diesel exhaust: Composition inferred from in-situ mass spectrometric analysis*. Eingereicht bei: Environmental Science and Technology (2004)
- [Schneider et al., 2004a] SCHNEIDER, J., N. HOCK, S. HENSELER, S. WEIMER, S. BORRMANN, R. BUSEN, M. FIEBIG, B. KÄRCHER, A. PETZOLD: *Aircraft-based mass spectrometric aerosol measurements: Chemical composition of tropospheric background aerosol and aircraft exhaust particles*. Eingereicht bei: Journal of Geophysical Research (2004)
- [Schreiner et al., 2002] SCHREINER J., C. VOIGT, P. ZINK, A. KOHLMANN, D. KNOPF, C. WEISSER, P. BUDZ, K. MAUERSBERGER: *A mass spectrometer system for analysis of polar stratospheric aerosols*. Ref. Sci. Inst., Vol. 73, 446-452 (2002)
- [Seidl et al., 1996] SEIDL, W., G. BRUNNEMANN, E. KINS, E. KÖHLER, K. REUSSWIG, T. SEILER, R. DLUGI: *Nitrate in the accumulation mode: Data from Measurement Campaigns in Eastern Germany. Nucleation and Atmospheric Aerosols*.(eds. Kulmala M. und Wagner, P.E.) Pergamon Press, Oxford, New York und Tokyo, 431-434 (1996)
- [Seinfeld und Pandis, 1998] SEINFELD, J.H., S.N. PANDIS: *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, Inc. (1998)
- [Shi und Harrison, 1999] SHI, J.P., R.M. HARRISON: *Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution*. Environmental Science and Technology, Vol. 33, 3730-3736 (1999)
- [Sinha, 1984] SINHA, M.P.: *Laser-induced Volatilization and Ionization of Microparticles*. Review of Scientific Instruments, Vol. 55, S. 886 (1984)
- [Slingo, 1990] SLINGO, A. *Sensitivity of the Earths Radiation Budget to Changes in Low Clouds*. Nature, 343 (6253), 49-51 (1990)
- [Slowik et al., 2003] SLOWIK, J.G., K. STAINKEN, P. DAVIDOVITS, P.F. DECARLO, J.L. JIMENEZ, Y. RUDICH, L.R. WILLIAMS, J.T. JAYNE, C.E. KOLB, D.R. WORSNOP: *Morphology and Composition of Soot*

Aerosols. Poster auf AAAR 2003, Annual Conference, Anaheim, USA (Oktober 2003)

- [Stelson und Seinfeld, 1982] STELSON, A.W., J.H. SEINFELD: *Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant*. Atmospheric Environment, Vol. 16, 983-992 (1982)
- [Stober, 1972] STOBER, W.: *Dynamic Shape Factor of nonspherical aerosol particles*. In Assessment of airborne particles; fundamentals, applications, and implications to inhalation toxicity, T.T. Mercer, P.E. Morrow, W. Stober, ed., Thomas.Springfield, III., xix, 540 (1972)
- [Tobias et al., 2001] TOBIAS, H.J., D.E. BEVING, P.J. ZIEMANN: *Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/ Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer*. Environmental Science and Technology, Vol. 35, 2233-2243 (2001)
- [Tobias et al., 1999a] TOBIAS, H. J., P. J. ZIEMANN: *Compound Identification in Organic Aerosols Using Temperature-Programmed Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, Vol. 71, 3428-3435 (1999)
- [Turpin und Lim, 2001] TURPIN, B.J., H.J. LIM: *Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass*. Aerosol Science and Technology, Vol. 35, 602-610 (2001)
- [Umweltberatung Bayern, 1996] UMWELTBERATUNG BAYERN: *Fachinformation Umwelt und Gesundheit: Die Bedeutung von Ammoniak und Ammonium für Mensch und Umwelt*. Umweltberatung Bayern, Internet: <http://www.bayern.de/lfu> (1996)
- [Umweltbundesamt, 2003] UMWELTBUNDESAMT: *Future Diesel: Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw-Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen*. Umweltbundesamt Berlin, UBA - I 3,2 (2003)
- [Van Vaeck et al., 1988] VAN VEACK, L., J. BENNETT, W. LAUWERS, A. VERTES, R. GIJBELS: *LASER MICROPROBE MASS SPECTROMETRY: POSSIBILITIES AND LIMITATIONS*. Laser Micorprobe Mass Spectrometry, 10-11 (1988)
- [Vetter, 2004] VETTER, TOBIAS: *Berechnung der Mie-Streufunktionen zur Kalibrierung optischer Partikelzähler*. Diplomarbeit am Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2004)

- [Vogt et al., 2003a] VOGT, R., U. KIRCHNER, V. SCHEER, K.P. HINZ, A. TRIMBORN, B. SPENGLER: *Identification of diesel exhaust particles at an autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometer*. Journal of Aerosol Science, Vol. 34, 319-337 (2003)
- [Vogt et al., 2003b] VOGT, R., V. SCHEER, R. CASATI, TH. BENTER: *On-road measurement of particle emission in the exhaust plume of a diesel passenger car*. Environmental Science and Technology, Vol. 37, 4070-4076 (2003)
- [Voisin et al., 2003] VOISIN D., J. N. SMITH, H. SAKURAI, P. H. MCMURRY, F. L. EISELE: *Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer for Ultrafine Particle Chemical Composition*. Aerosol Science and Technology, Vol. 37 (6), 471-475 (2003)
- [Warneck, 1999] WARNECK, P.: *Chemistry of the Natural Atmosphere*. International Geophysics Series, Volume 71 (1999)
- [Weber et al., 1998] WEBER, R.J., P.H. MCMURRY, L. MAULDIN, D.J. TANNER, F.L. EISELE, F.J. KREIDENWEIS, S.M. KOK, G.L. SCHILLAWSKI, R.D. BAUMGARDNER: *A study of new particle formation and growth involving biogenic gas species measured during ACE 1*. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, 16385-16396 (1998)
- [Weber et al., 1999] WEBER, R.J., P.H. MCMURRY, R.L. MAULDIN III, D.J. TANNER, F.L. EISELE, A.D. CLARKE, V.N. KAPUSTIN: *New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites*. Geophysical Research Letters, Vol. 26, Nr. 3, 307-310 (1999)
- [Wehner et al., 2002] WEHNER, B., S. PHILIPPIN, A. WIEDENSOHLER: *Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles*. Journal of Aerosol Science, Vol. 33, 1087-1093 (2002)
- [Weimer, 2003] WEIMER, S.: *Untersuchungen zum Nachweis von Ruß- und Diesellabgasepartikeln mit dem Aerosolmassenspektrometer AMS*. Diplomarbeit am Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2003)
- [WHO, 2003] WORLD HEALTH ORGANISATION (WHO): *Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide*. Report from WHO working group meeting Bonn, 13.-15. January 2003. WHO regional office for Europe, Copenhagen.

- [Wichmann 2003] WICHMANN, H.-E.: *Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen in Deutschland*. Gutachten für das Umweltbundesamt, 7.6.2003
- [Wiedensohler et al., 1986] WIEDENSOHLER, A., E. LÜTKEMEIER, M. FELDPAUSCH, C. HELSPER: *Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions*. Journal of Aerosol Science, Vol. 17, 413-416 (1986)
- [Zhang und Liu, 1990] ZHANG, Z.Q., B. LIU: *Dependence of the performance of TSI 3020 condensation nucleus counter on pressure, flow rate, and temperature*. Journal of Aerosol Technology, Vol. 13, 498-504 (1990)
- [Zhang et al., 2004] ZHANG, Q., M.R. CANAGARATNA, J.T. JAYNE, D.R. WORSNOP, J.L. JIMENEZ.: *Time and Size-Resolved Chemical Composition of Submicron Particles in Pittsburgh - Implications for Aerosol Sources and Processes*. Eingereicht bei Journal of Geophysical Research (2004)
- [Zhang et al., 2004b] ZHANG, Q., C. O. STANIER, M. C. CANAGARATNA, J. T. JAYNE, D. R. WORSNOP, S. N. PANDIS, J. L. JIMENEZ: *Insights into the Chemistry of New Particle Formation and Growth Events in Pittsburgh Based on Aerosol Mass Spectrometry*. Environmental Science and Technology, Vol. 38, 4797-4809(2004)
- [Zhang et al., 2004c] ZHANG, Q., K.A. SMITH, D.R. WORSNOP, J.L. JIMENEZ, J.T. JAYNE, C.E. KOLB, J. MORRIS, P. DAVIDOVITS: *Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic Lens-Nozzle System*. Aerosol Science and Technology, Vol. 38, No. 6, 619-638 (2004)

Teil V

Anhang

Anhang A

Fragmentationstabellen zur Auswertung der AMS-Daten

<i>m/z</i>	FragS	FragSA	FragST	FragO
12				[12]
13				[13]
14				
15				[15],-FragA[15], -FragL[15]
16	FragST		0,04*FragST[18]	0,04*FragO[18]
17	FragST[17]		0,25*FragST[18]	0,25*FragO[18]
18	FragST[18]		0,67*FragST[64], 0,67*FragST[48]	FragO[44]
19	FragST[19]		0,0007*FragST[18], 0,002*FragST[17]	0,0007*FragO[18], 0,002*FragO[17]
20	FragST[20]		0,002*FragST[18]	0,002*FragO[18]
...				
24	FragST[24], FragSA[24]	0,005*FragSA[48]	0,005*FragST[48]	[24],-FragS[24]
25				[25]
26				[26]
27				[27]
28				
29				[29],-FragL
30				0,022*FragO[29]
31				
32	FragST[32], FragSA[32]	0,068*FragSA[81] 0,068*FragSA[98]	0,21*FragST[48], 0,21*FragST[64]	
33	FragST[33], FragSA[33]	0,0079*FragSA[32]	0,0079*FragST[32]	
34	FragST[34],			

m/z	FragS	FragSA	FragST	FragO
...	FragSA[34]	0,044* FragSA[32]	0,044*FragST[32]	
37				[37,-FragCl[37]
38				[38,-FragCl[38], -FragL[38]
...				
41				[41,-FragK[41]
42				[42]
43				[43]
44				[44,-FragL[44]
45				[45]
...				
48	FragST[48], FragSA[48]	0,0465*FragSA[81] 0,0465*FragSA[98]	[48,-FragO[48], -FragN[48], -FragSA[48]	0,5*FragO[62]
49	FragST[49] FragSA[49]	0,0083*FragSA[48], 0,015*FragSA[81], 0,015*FragSA[98]	0,0083*FragST[48]	[49]-FragS[49]
50	FragSO ₃ [50], FragSA[50]	0,0046*FragSA[48]	0,0046*FragST[48]	[50,-FragS[50]
51				[51]
52	FragST[52], FragSA[52]	0,0003*FragSA[48]	0,0003*FragST[48]	[52,-FragS[52]
53 bis 62				[53] bis [62]
63				[63,-FragN[63]
64	FragST[64], FragSA[64]	0,465*FragSA[81], 0,465* FragSA[98]	[64,-FragO[64], - FragST[64]	0,5*FragO[50], 0,5*FragO[78]
65	FragSA[85][65], FragSA[65]	[65,-FragO[65], -FragST[65]	0,009*FragST[64]	0,5*FragO[51], 0,5*FragO[79]
66	FragST[66], FragSA[66]	0,482*FragSA[64], 0,004*FragSA[81], 0,004*FragSA[98]	0,482*FragST[64]	[66,-FragS[66]
67 bis 79				[67] bis [79]
80	FragST[80], FragSA[80]	0,75*[80], -0,75*FragO[80]	0,25*[80], -0,25*FragO[80]	0,75*FragO[94]
81	FragSA[81]	[81,-FragO[81]		0,5*FragO[67], 0,5*FragO[95]
82	FragST[82], FragSA[82]	0,0502*FragSA[80], 0,009*FragSA[81]	0,0502*FragST[80]	[82,-FragS[82]
83	FragSA[83]	0,0502*FragSA[81]		[83,-FragS[83]

m/z	FragS	FragSA	FragST	FragO
84	FragST[84], FragSA[84]	0,0005*FragSA[81]	0,0005*FragSA[80]	[84],-FragS[84]
85	FragSA[85]	0,0005*FragSA[81]		[85],-FragS[85]
86 bis 87				[86] bis [97]
98	FragSA[98]	[98],-FragO[98]		0,5*FragO[84], 0,5*FragO[112]
99	FragSA[99]	0,0098*FragSA[98]		[99],-FragS[99]
100	FragSA[100]	0,0522*FragSA[98]		[100],-FragS[100]
101				[101]
102	FragSA[102]	0,0006*FragSA[98]		[102],-FragS[102]
103 bis 300				[103] bis [300]

Tabelle A.1:

Fragmentationstabelle der chemischen Komponenten von Sulfat (FragS), Schwefeltrioxid (FragST), Schwefelsäure (FragSA) und den Organics (FragO).

m/z	FragRH	FragO16	FragW	FragA
15				0,1*FragA[16]
16	0,04*FragRH[18]	0,353*FragL[14]	0,04*FragW[18]	[16], -FragW[16], -FragL[16], -FragS[16], -FragO[16]
17	0,25 *FragRH[18]		0,25*FragW[18]	
18	0,01*FragL[28]		[18],-FragL[18], -FragS[18], -FragO[18]	
19	0,000682*FragRH[18], 0,0006*FragRH[17]		0,000682*FragW[18], 0,0006*FragW[17]	
20	0,002*FragRH[18],		0,002*FragW[18]	

Tabelle A.2:

Fragmentationstabelle der Gasphase von Wasser (FragRH), der Fragmente $^{16}\text{O}^+$ und $^{16}\text{O}_2^+$ des Sauerstoffs in der Gasphase (FragO16), der Fragmente des Wassers in der Partikelphase (FragW) und von Ammonium (FragA).

Abbildung A.1 zeigt als Beispiel zu den Fragmentationstabellen A.1-A.3 einen Ausschnitt eines Massenspektrums für den Massenbereich von m/z 15 bis m/z 20. Die Anteile der jeweiligen Fragmente an den einzelnen m/z -Verhältnissen sind mittels eines Farbcodes gekennzeichnet.

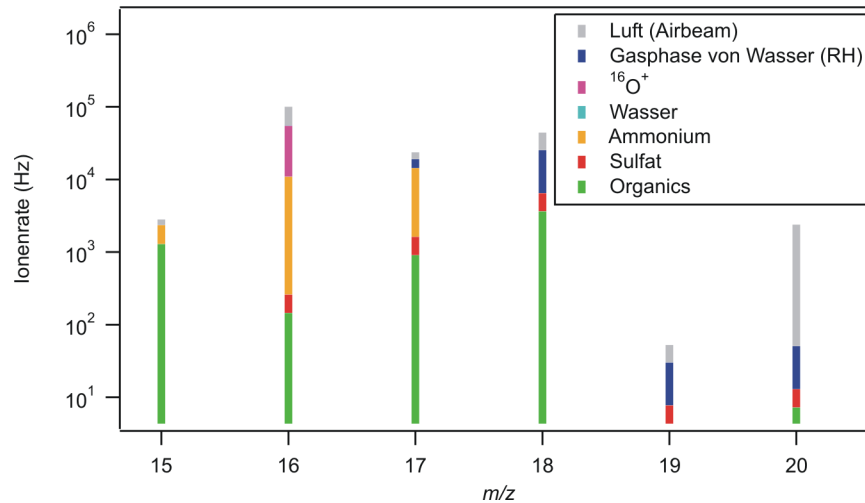


Abbildung A.1:

Beispiel eines Massenspektrums zu den Fragmentationstabellen A.1-A.3 in einem Massenbereich von m/z 15 bis m/z 20.

m/z	FragL	FragN	FragK	FragCl
14	[14],-FragN[30]	0,04*FragN[30], 0,04*FragN[46]		
15	0,00368*FragL[14]			
16	FragO16[16],FragRH[16]			
17	0,000391*FragO16[16], FragRH[17]			
18	0,002*FragO16[16], FragRH[18]			
19	FragRH[19]			
20	[20],-FragO[20], -FragS[20], -FragW[20]			
...				
28	[28]			
29	0,00736*FragL[28]			
30	0,0000136*FragL[28]	[30],-FragL[30], -FragO[30]		
31		0,00405*FragN[30]		
32	[32],-FragS[32], -FragN[32]	0,002*FragN[30]		
33	0,000763*FragL[32]			
34	0,00402*FragL[32]			
35				[35]
36	0,00338*FragL[40]			[36],-FragL[36]
37				0,323*FragCl[35]
38	0,000633*FragL[40]			0,323*FragCl[36]
39			[39]	
40	[40]			
41			0,0722*FragK[39]	
...				
44	0,000734*FragL[28]			
45				
46		[46]		
47		0,00443*FragN[46]		
48		0,004*FragN[46]		
...				
63		0,003*FragN[30], 0,002*FragN[46]		

Tabelle A.3:

Fragmentationstabelle der chemischen Komponenten von Luft (FragL), Nitrat (FragN), Kalium (FragK) und Chlorid (FragCl).

Anhang B

Verwendete Messgeräte

Während der einzelnen Messkampagnen wurden weitere Messinstrumente zur Klassifizierung der Aerosolpartikel verwendet. Zur Bestimmung der Größenverteilung wurde der optische Partikelzähler PCS-2010 der Firma PALAS GmbH und der elektrische Klassifizierer (SMPS) 3080 der Firma TSI, Inc. eingesetzt. Zur Messung der Anzahlkonzentration wurden die Kondensationskernzähler 3025A und 3010 von TSI, Inc. verwendet.

B.1 Der optische Partikelzähler (OPC)

Zur Bestimmung der Größenverteilung für Partikel mit einem Durchmesser größer als 250 nm wurde der Partikelzähler und -größenanalysator PCS-2010 der Firma PALAS GmbH eingesetzt. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Streulichtmessgerät, welches die Partikelgrößenverteilungen und Partikelanzahlkonzentrationen durch Einzelpartikelstreulichtdetektion misst [Böttger, 2000].

In einer Edelstahlküvette befindet sich ein vordefiniertes Messvolumen, welches von einer Xenon-Hochdrucklampe, die als Lichtquelle dient, über eine Optik beleuchtet wird. Die Partikel, die sich in diesem Messvolumen befinden, streuen das Licht. Dieses Streulicht wird von zwei Photomultipliern (P1 und P2) jeweils unter einem Winkel von 90° detektiert und in zwei Spannungen U1 und U2 umgewandelt. Die Stärke des Streulichtimpulses ist ein Maß für die Partikelgröße, während die Anzahl der Impulse pro Zeiteinheit proportional zur Anzahlkonzentration der Partikel in gegebenem Volumenstrom ist. Das Messvolumen von P2 ist größer als das von P1, so dass sich aus dem Vergleich der Spannungen U1 und U2 eindeutig bestimmen lässt, ob sich ein Partikel während der Messung in beiden Messvolumina befindet. Dadurch lässt sich eine Randzonenkorrektur durchführen. Bei einer eingestellten Signaldifferenz von 33 % dürfen die Signale U1 und U2 nicht mehr als 33 % differieren, um das detektierte Partikel für die Auswertung zu benutzen. Für Messungen kann man zwischen einer Signaldifferenz von 33 % (für kugelförmige Partikel), 49 % (für unregelmäßig geformte Partikel) oder 100 % (für sehr unregelmäßig geformte Partikel und zur Kalibration) wählen.

Partikel mit einem Durchmesser zwischen 250 nm und 17 μm werden in 4096

Kanäle gezählt, welche auf ein festes Raster von logarithmisch gleich großen Partikelgrößenklassen verteilt sind.

B.2 Der elektrische Klassifizierer (SMPS)

Das SMPS (Scanning Mobility Particle System) 3080 der Firma TSI, Inc. misst die Anzahlgrößenverteilung von Aerosolpartikeln im Submikrometerbereich. Die Partikel werden in einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) nach ihrer elektrischen Mobilität getrennt und anschließend ihre Konzentration mit einem Kondensationskernzähler bestimmt.

Am Probeneinlass des SMPS befindet sich ein Düsenimpaktor. Durch diesen werden die Partikel oberhalb eines bestimmten Durchmessers vorabgeschieden. Die Größe der Einlassblende und die Flussrate durch den Impaktor bestimmt den größten Durchmesser, der von dem SMPS gemessen werden kann. Nach dem Impaktor durchströmen die Aerosolpartikel einen Neutralisator, der eine radioaktive ^{85}Kr Quelle enthält. Im Neutralisator sind die Aerosolpartikel einer sehr hohen Konzentration von bipolaren Ionen ausgesetzt. Durch Kollision mit den Ionen erreichen die Partikel ein Ladungsgleichgewicht. Wenn die Partikel den Neutralisator verlassen, sind sie zumeist einfach geladen. Um unterschiedliche Größenbereiche abdecken zu können, stehen zwei verschiedene DMAs zur Verfügung:

- Der „Long-DMA“ wird für Partikel in einem Größenbereich von 10 - 1000 nm eingesetzt. Er besteht aus zwei zylindrischen Stahlelektroden (Länge: 44 cm). Dabei ist die innere Elektrode (Außendurchmesser: 0,937 cm) axial zur Außenelektrode (Innendurchmesser: 1,961 cm) ausgerichtet.
- Der „Nano-DMA“ ist optimiert zum Einsatz für Partikel kleiner 20 nm, kann aber auch in einem Größenbereich von 2 - 150 nm eingesetzt werden. Er hat eine innere Elektrode mit einem Außendurchmesser von 0,93 cm und eine geerdete Außenelektrode (Innendurchmesser: 1,905 cm). Um den Effekt der Diffusion zu verringern, wurde die Länge des Zylinders auf ca. 5 cm reduziert.

Beide DMAs basieren auf dem gleichen Messprinzip:

Partikelfreie Luft strömt durch den Mantellufteinlass („sheath flow inlet“) und passiert ein Nylonnetz, um den Fluss laminar zu halten. Das polydisperse Aerosol tritt oben durch ein Einlassrohr und gelangt mit der Mantelluft zwischen den beiden Elektroden nach unten. Aufgrund der laminaren Strömung vermischen sich die Aerosolpartikel nicht mit der Mantelluft. Die innere Elektrode (Sammелеlektrode) hat eine negative Spannung, die äußere ist geerdet. Daraus resultiert ein elektrisches Feld. Positiv geladene Partikel werden aufgrund des elektrischen Feldes von der inneren Elektrode angezogen. Der Ort, an dem die Partikel auf die

Elektrode treffen, hängt von ihrer elektrischen Beweglichkeit ab.

Um Verkrümmungen des Aerosolstrahls bei Messungen mit dem „Nano-DMA“ zu vermeiden, wird das polydisperse Aerosol durch einen axial angebrachten Einlass in den Nano-DMA geleitet. Um diese axiale Ausrichtung zu kompensieren, wird die Mantelluft zunächst durch die innere Elektrode von unten nach oben geleitet, bevor sie nach einer 180° Wendung durch das Nylonnetz zur Laminarisierung geleitet wird.

Haben die Partikel eine große elektrische Beweglichkeit, werden sie am oberen Teil der Elektrode abgeschieden [Wiedensohler et al., 1986]. Ist ihre elektrische Beweglichkeit niedrig, scheiden sie sich am unteren Teil der Elektrode ab. Durch einen waagrechten Schlitz in der Innenelektrode wird eine schmale Beweglichkeitsklasse der Partikel separiert. Ein Teil des ehemals polydisperse Aerosol verlässt den DMA als monodisperse Partikel. Diese werden in einen Kondensationskernzähler geleitet, wo die Anzahlkonzentration des jeweiligen Mobilitätsdurchmessers gemessen wird.

In den Tabellen B.1 und B.2 sind die Einstellungen des SMPS für die jeweiligen Messkampagnen aufgelistet.

SMPS-Komponenten	Rollenprüfstand	Autobahn/Blausteinsee	Verfolgungsfahrt
Klassifizierer-Modell	3071	3071	3071
DMA-Modell	3081	3081	3081
Impaktor (cm)	0,071 ^{1, 2} / 0,0457 ³	0,0457	0,071
Mantelluft (l/min)	6/10	6	10
Aerosolfluss (l/min)	0,6/1	0,6	1
CPC Modell	3020	3025A	3010
Messbereich (nm)	10 - 407 ¹ 9,65 - 437 ³ 7,23 - 316 ²	10,4 - 422	7,5 - 305

Tabelle B.1:

Einstellungen des SMPS während der Messungen von Diesellabgas (Kapitel 4).

Bei den Messungen mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen (FFA) wurde neben dem SMPS 3080 auch der SMPS 3071 von TSI, Inc. eingesetzt. Das

¹Messkampagne 1

²Messkampagne 5

³Messkampagne 2

SMPS-Komponenten	16. - 23.05.2002	24. - 30.05.2002
Klassifizierer-Modell	3080	3080
DMA-Modell	3081	3085
Impaktor (cm)	0,071	0,0457
Mantelluft (l/min)	10	15
Aerosolfluss (l/min)	1	1,5
CPC Modell	3025A	3025A
Messbereich (nm)	7,23 - 305	1,98 - 64,9

Tabelle B.2: Einstellungen des SMPS während HAZE2002 (Kapitel 3).

Messprinzip entspricht dem des SMPS 3080. Die in Kapitel 4 dargestellten Volumengrößenverteilungen wurden mit dem SMPS 3071 aufgenommen.

B.3 Der Kondensationskernzähler (CPC)

Das aus dem DMA kommende monodisperse Aerosol wird zu einem Kondensationskernzähler geleitet. Dabei kommen zwei Modelle der Firma TSI, Inc. zum Einsatz: mit dem Modell 3025A können Anzahlkonzentrationen von Partikeln mit einem Durchmesser ab 3 nm gemessen bis zu einer maximalen Konzentration von $10^5 \frac{\text{Partikel}}{\text{cm}^3}$; das Modell 3010 hat als untere Detektionsgrenze laut Hersteller 10 nm mit einer Zähleffizienz von 35 %, ab 24 nm liegt sie bei 100 %.

Die Arbeitsweise der beiden CPCs basiert auf zwei verschiedenen Methoden. Das angesaugte Aerosol wird im CPC 3025A in zwei Flüsse aufgespalten, wobei der eine zur Bestimmung der Anzahlkonzentration benutzt wird. Der andere Fluss wird partikelfrei gemacht und anschließend in der Bedampfungskammer mit Butanol gesättigt. Beide Flüsse werden in der Kondensationskammer vermischt, woraufhin das Butanol auf den Partikeln kondensiert. Diese wachsen auf einen Durchmesser von 2 - 3 μm an und können im optischen Teil detektiert werden.

Die Arbeitsweise des CPC 3010 basiert auf thermischer Diffusion. Dabei streichen die Aerosolpartikel zuerst über eine geheizte Sättigungsstrecke und gelangen anschließend in ein Kühlrohr. Durch die Abkühlung (auf 30 °C) werden Übersättigungen von 300 % erreicht [Zhang und Liu, 1990]. Dadurch wachsen die Partikel auf eine Größe von 5 μm an.

Bei beiden Geräten passieren die angewachsenen Partikel einen Lichtstrahl und streuen Licht auf einen Photodetektor. Dieser misst die Partikelkonzentration durch

Zählung der Einzelpulse oder die Extinktion des Lichtes durch ein Partikelensemble bei hoher Anzahldichte. Durch die Messungen wird die Zahl der Partikel pro cm^3 Luft ermittelt.

Anhang C

HAZE2002

Die im Folgenden gezeigten Abbildungen C.1 und C.2 sind für den Zeitraum, in dem das AMS korrekt gemessen hat (20. - 30.05.2002), dargestellt. Da am 18.05.2002 ein Nukleationsereignis am Hohenpeißenberg gemessen wurde, sind die Zeitreihen der Schwefelsäure- und OH-Konzentrationen vom 17. - 30.05.2002 gezeigt.

Die Massengrößenverteilungen vom 20. - 30.05.2002, gemittelt jeweils über den gesamten Tag, sind in Abbildung C.1 gezeigt.

In Abbildung C.2 sind die Zeitreihen von Temperatur, Niederschlag, Druck und den Windparametern, aufgenommen im Rahmen des GAW-Programms am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg, vom 20.- 30.05.2002 dargestellt.

Abbildung C.3 zeigt die Zeitreihe der Schwefelsäure- und OH-Konzentrationen, gemessen im Rahmen des GAW-Programms am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg, vom 17. - 30.05.2002.

Die Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD, für den Messzeitraum vom 20. - 30.05.2002 sind in Abbildungen C.4 - C.13 dargestellt.

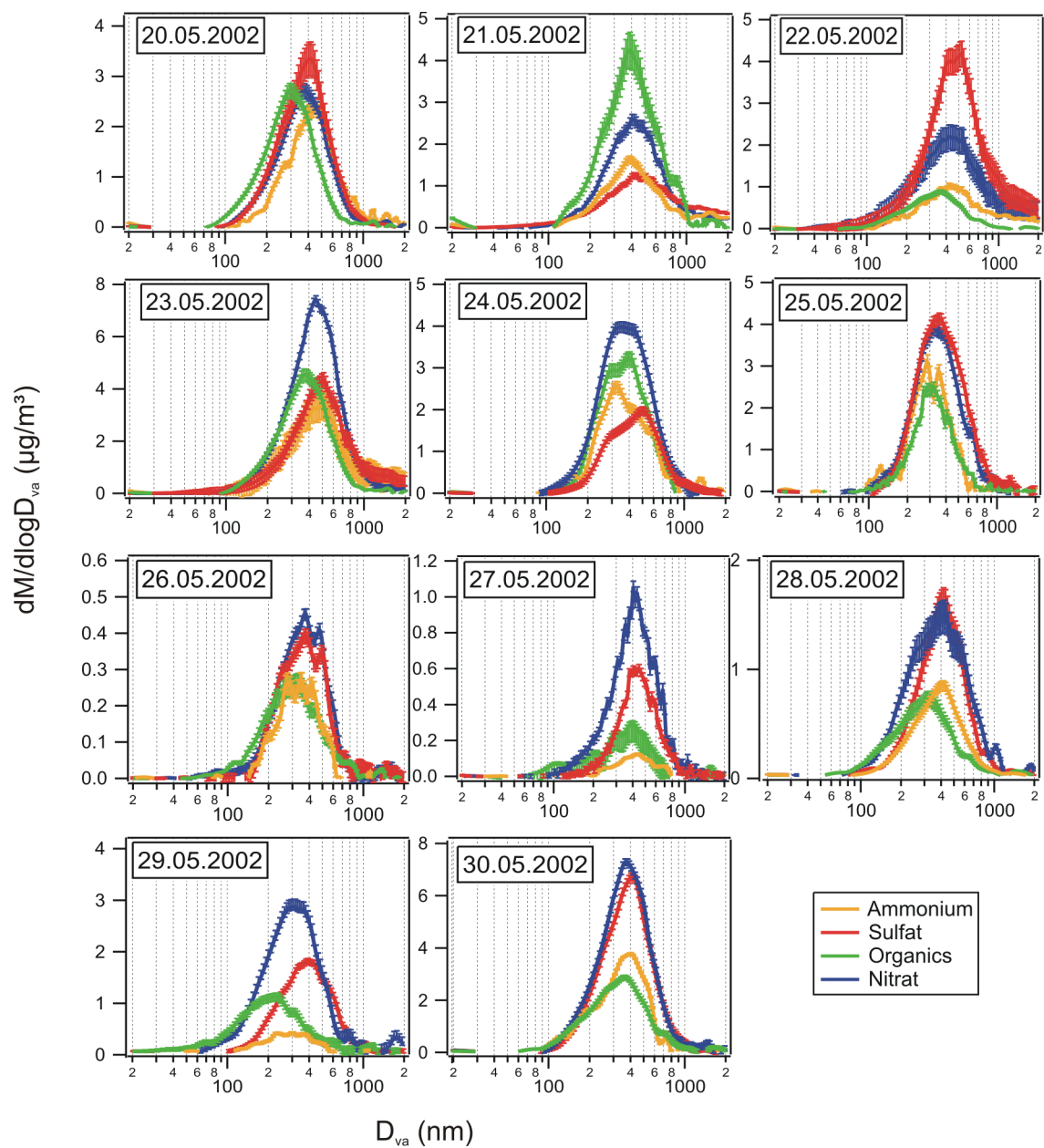


Abbildung C.1:

Massengrößenverteilungen für Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics vom 20. - 30.05.2002. Jedes Diagramm stellt das jeweilige Tagesmittel dar.

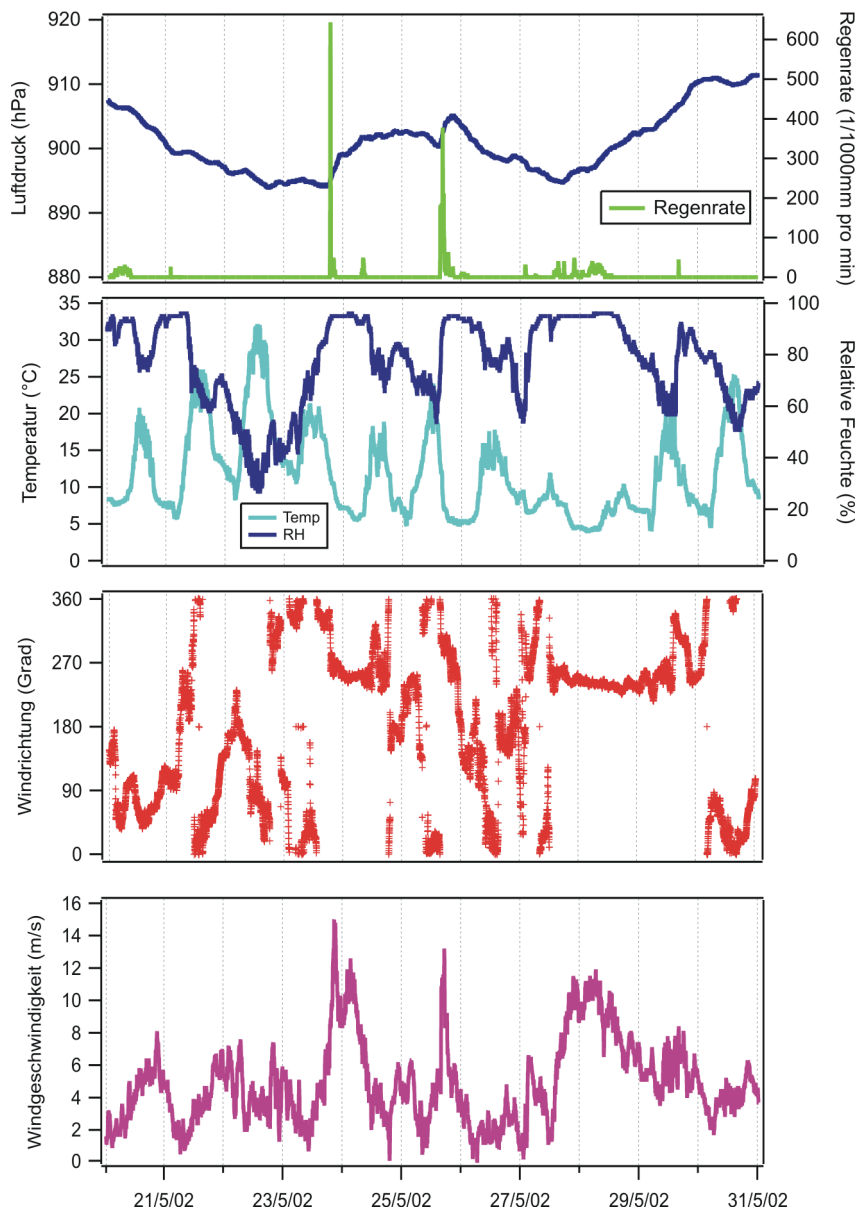


Abbildung C.2:

Zeitreihe der meteorologischen Parameter Temperatur, Luftdruck, Niederschlag, Windrichtung und Windgeschwindigkeit vom 20. - 30.05.2002. Diese Daten wurden im Rahmen des GAW-Programms am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg gemessen.

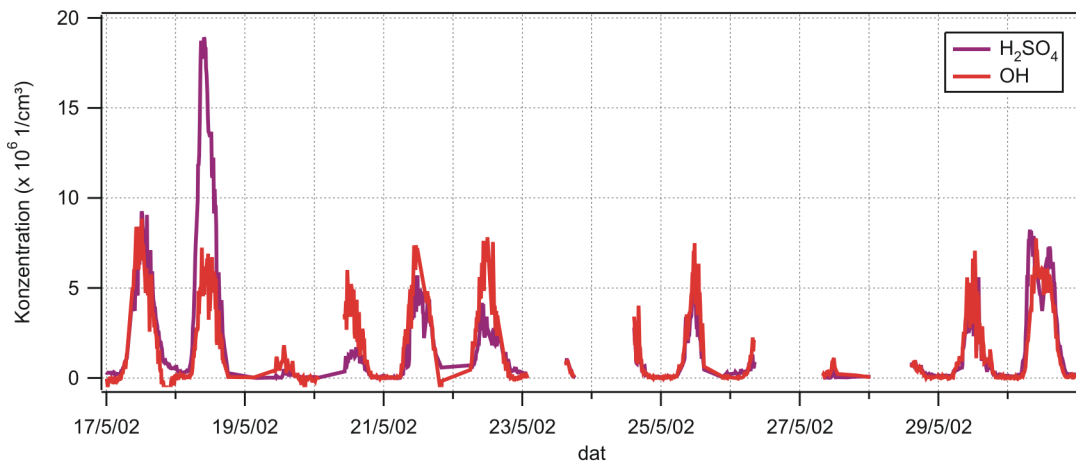


Abbildung C.3:

Zeitreihe der Schwefelsäure- und OH-Konzentrationen vom 17. - 30.05.2002. Diese Daten wurden im Rahmen des GAW-Programms am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg mit Hilfe eines selektiven chemischen Ionisations-Massenspektrometers gemessen [Berresheim et al., 2000].

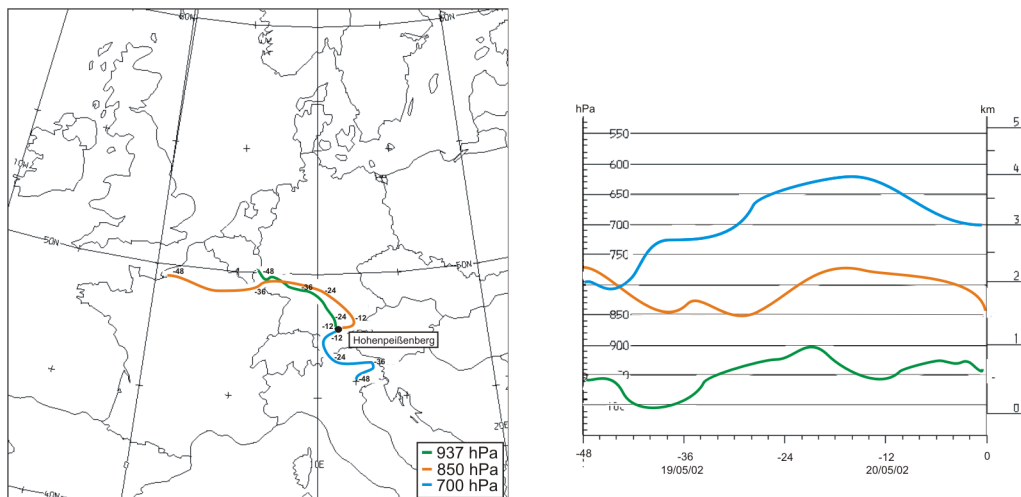


Abbildung C.4:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 20.05.2002.

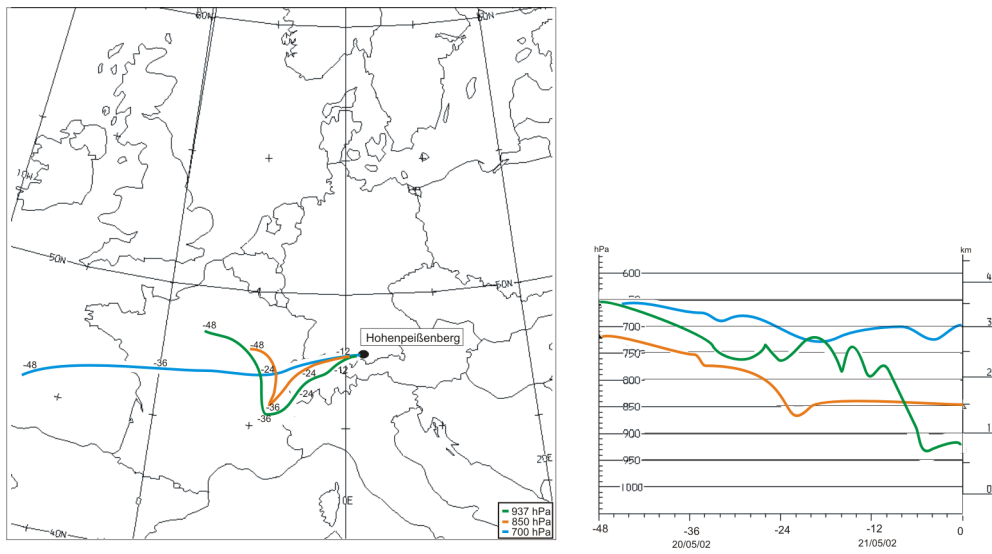


Abbildung C.5:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 21.05.2002.

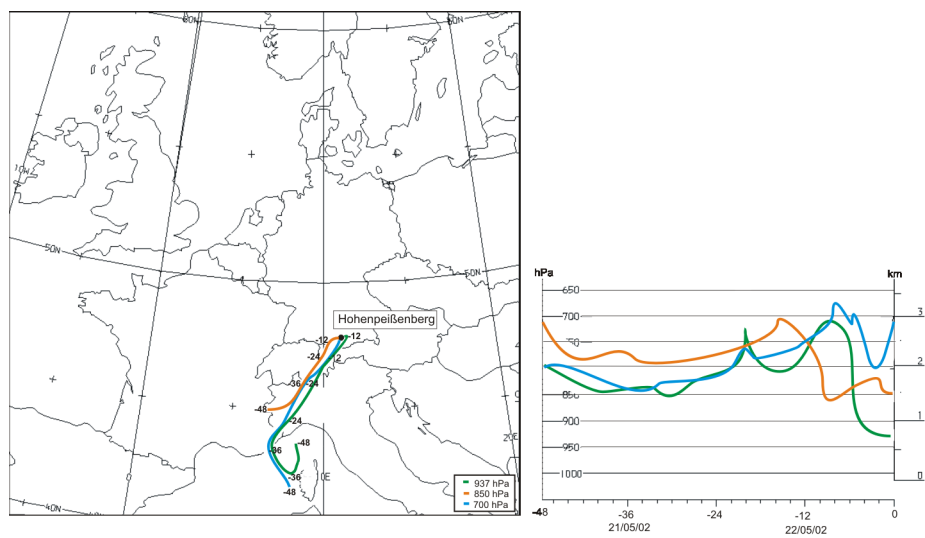


Abbildung C.6:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 22.05.2002.

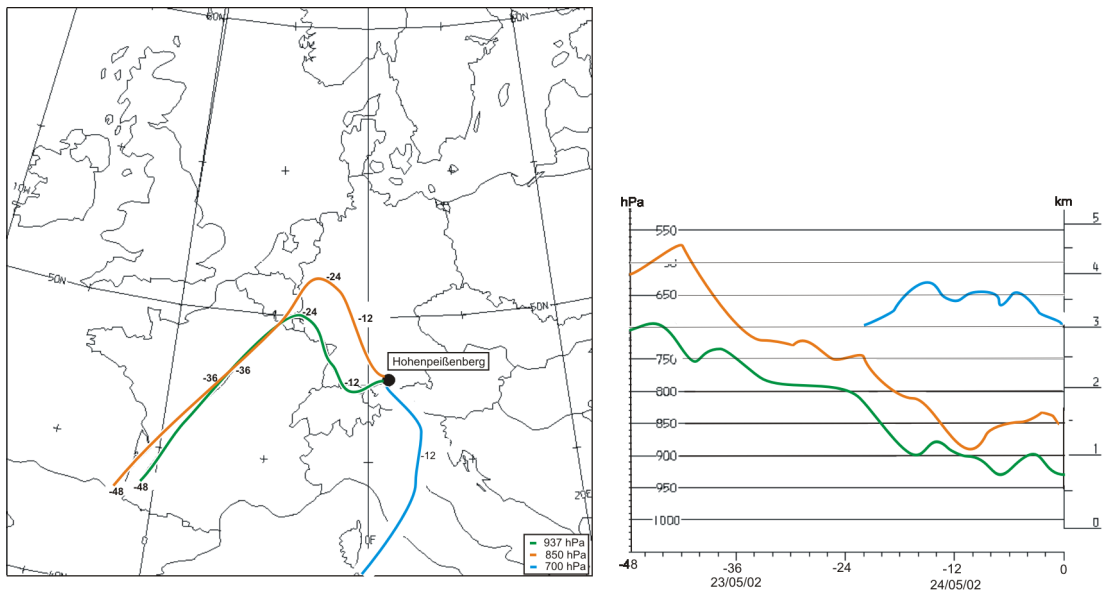


Abbildung C.7:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 24.05.2002.

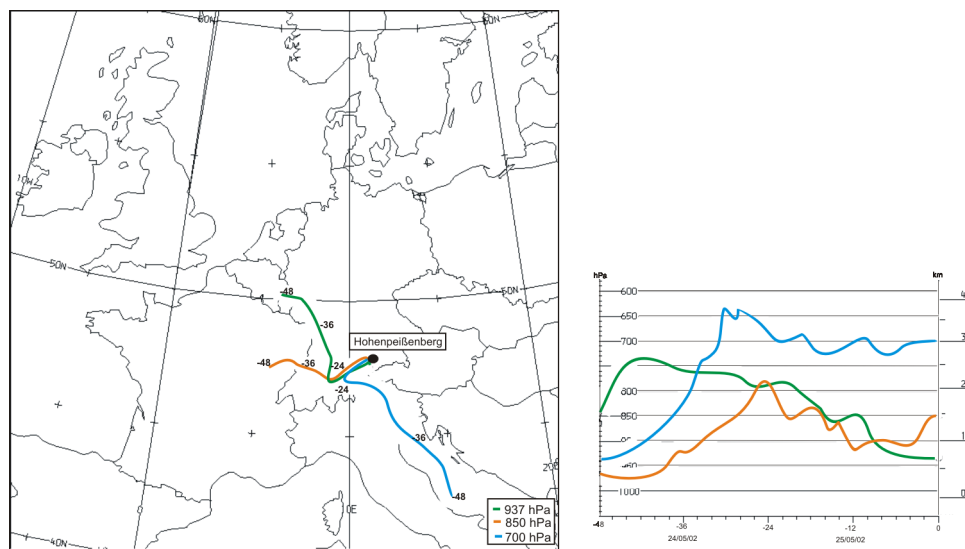


Abbildung C.8:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 25.05.2002.

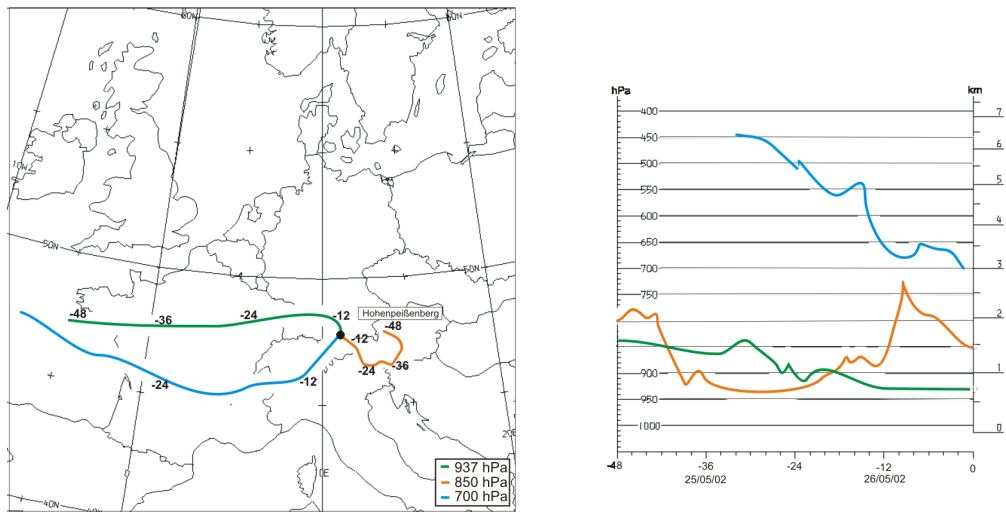


Abbildung C.9:
Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 26.05.2002.

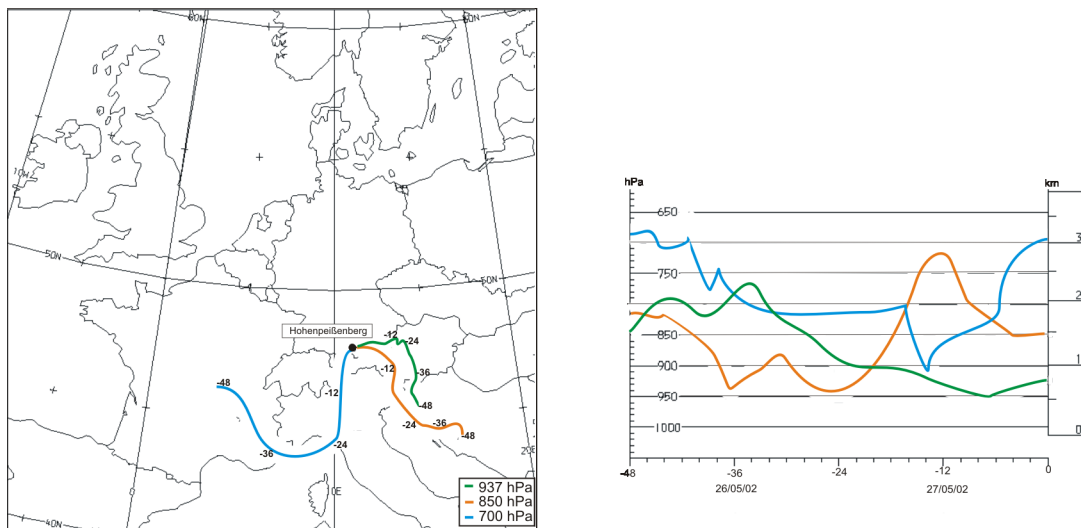


Abbildung C.10:
Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 27.05.2002.

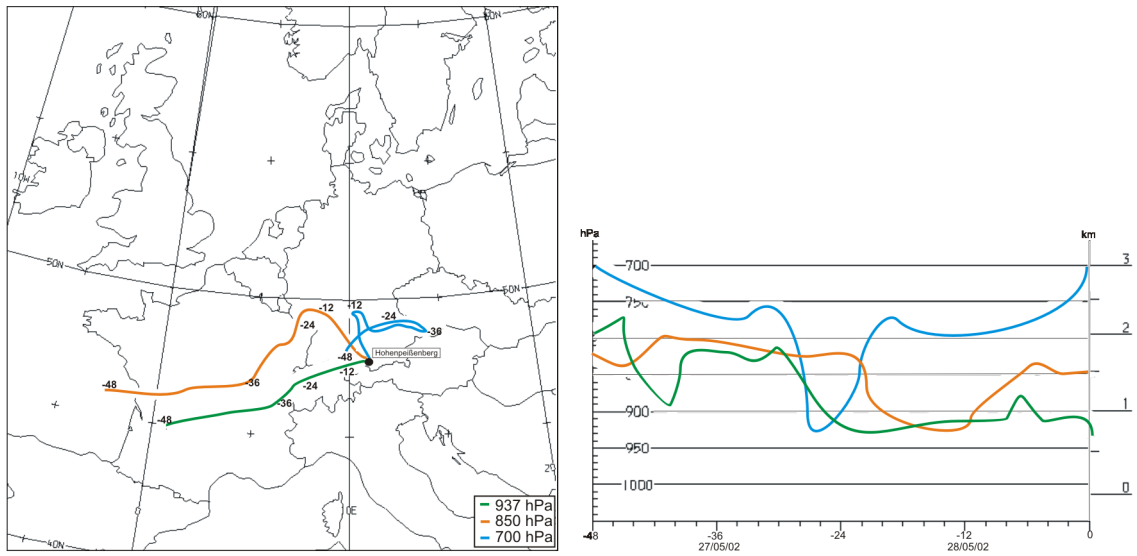


Abbildung C.11:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 28.05.2002.

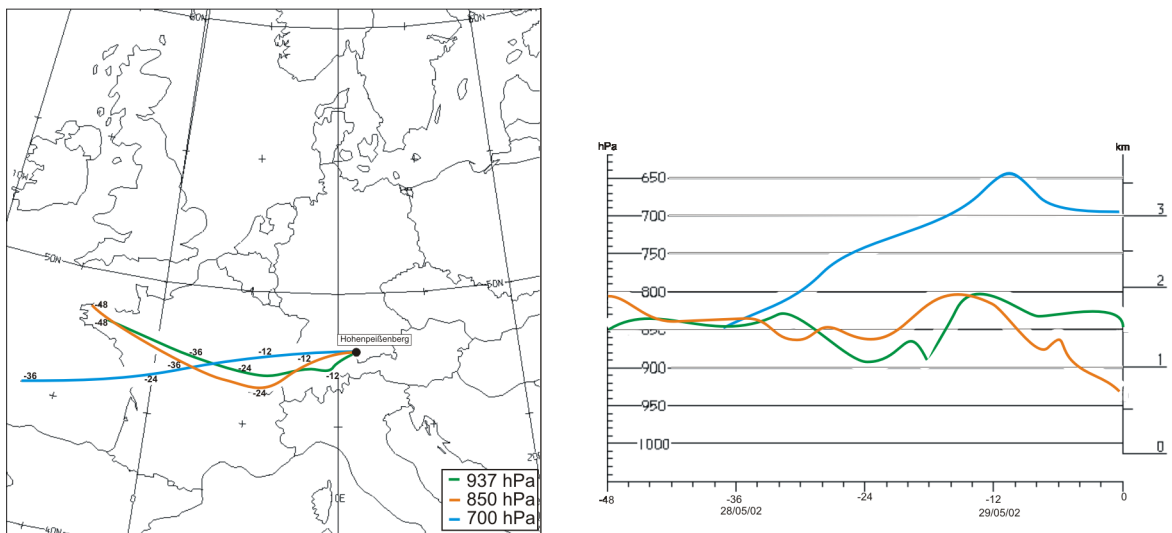


Abbildung C.12:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 29.05.2002.

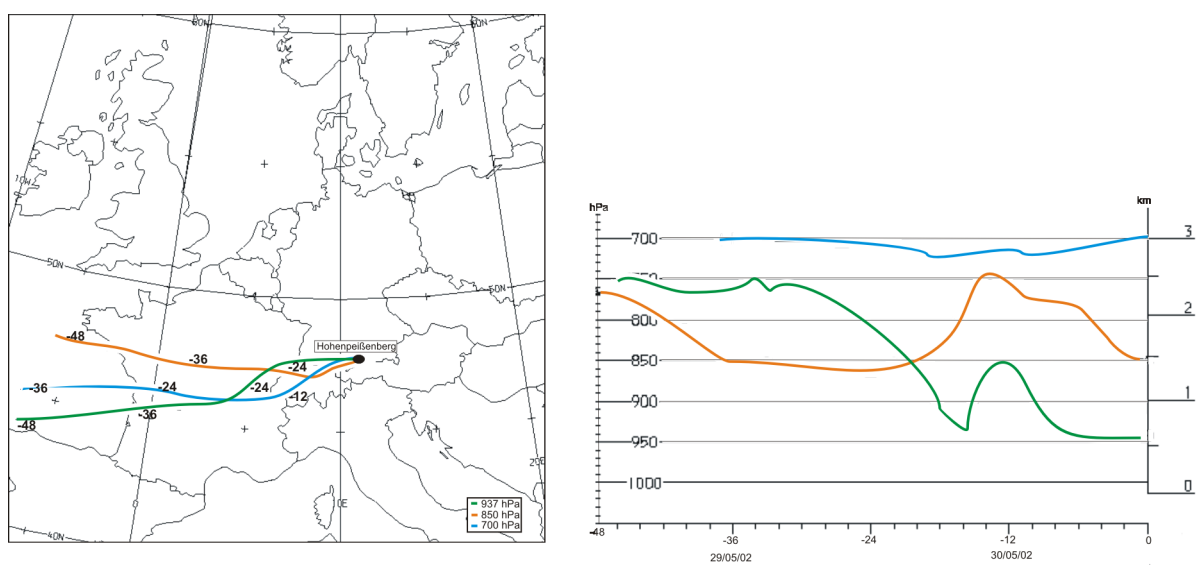


Abbildung C.13:

Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 30.05.2002.

Anhang D

Messungen an der Autobahn im Februar 2003

Zur Analyse der organischen Substanzen in den Aerosolpartikeln, gemessen an der Autobahn und am Blausteinsee sind die Massenkonzentrationen der kleinen und großen Organics-Mode mit den Spurengasen CO,NO_x, Ozon und NO korreliert worden (Abbildungen D.1 und D.2).

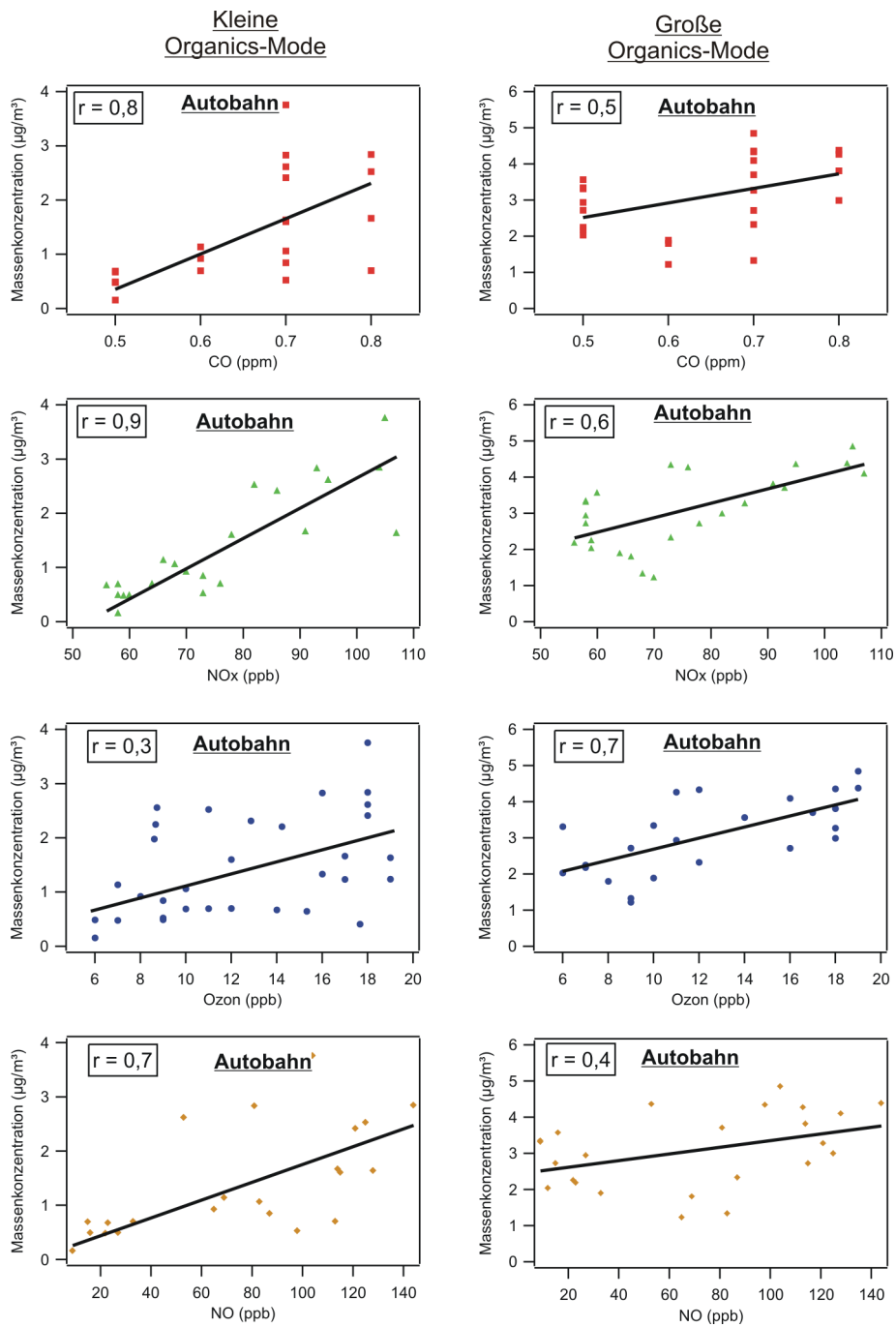


Abbildung D.1:

Korrelation der kleinen und großen Organics-Mode der Aerosolpartikel an der Autobahn mit CO, NO_x, Ozon und NO.

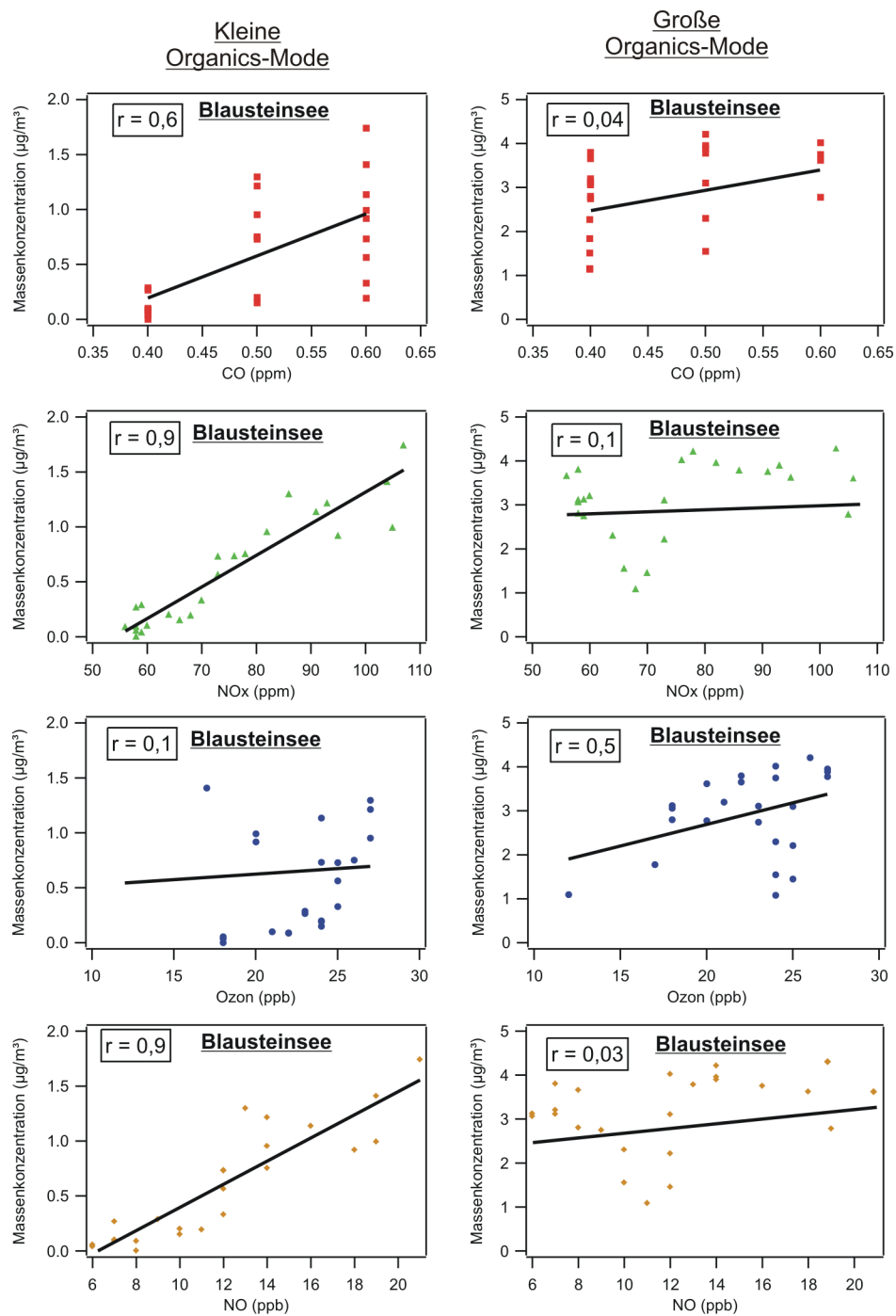


Abbildung D.2:

Korrelation der kleinen und großen Organics-Mode der Aerosolpartikel am Blausteinsee mit CO, NO_x, Ozon und NO.

Abbildungsverzeichnis

0.1	Schematische Darstellung der Größeneinteilung des atmosphärischen Aerosols, nach [Allan, 2004]. Die Grenzen der einzelnen Bereiche können variieren.	4
1.1	Schematische Darstellung der Röhren in einem Quadrupolmassenspektrometer.	14
1.2	Stabilitätsdiagramm des Quadrupolmassenspektrometers. Dargestellt sind die Bereiche, in denen die Ionen-Flugbahnen stabil bzw. instabil sind.	15
1.3	Schema des Quadrupol-Analysators von Balzers.	16
1.4	Schematische Darstellung der Ionenquelle.	17
2.1	Schematische Darstellung des Aerosolmassenspektrometers (AMS).	22
2.2	Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse im AMS nach [Zhang et al., 2004c]. Die schwarze Linie ist die mit FLUENT berechnete Transmissionseffizienz. Die rote Kurve ist die mit Ammoniumnitratpartikeln gemessene Transmissionseffizienz.	23
2.3	Gemessene Kurve des Verstärkungsfaktors.	26
2.4	Schematische Darstellung der Spannung des SEVs gegen die Ionenrate. Der rote Balken zeigt den optimalen Bereich für die Spannung des SEVs.	27
2.5	Gemessene Flugzeitkurve eines Ammoniumnitratpartikels mit einer Größe von $D_{\text{mob}} = 500$ nm.	30
2.6	Geschwindigkeit gegen vakuum-aerodynamischen Durchmesser für Ammoniumnitratpartikel bei einem Druck von 1013 hPa. Die Messpunkte sind mit Gleichung 2.5 angefügt; die Kalibrationsparameter d^* und b können für weitere Messungen verwendet werden.	30
2.7	Schematische Darstellung des Auflösungsvermögens des Quadrupolmassenspektrometers.	31
2.8	Manuelle Überprüfung der Chopperposition: Aufgetragen ist das Airbeamsignal gegen die Chopperpositionen geschlossen, offen und chopped.	33
2.9	Massenspektrum der Organics von m/z 10 bis 100 und das dazugehörige Deltamuster.	42

2.10	Verschiedene Darstellungsarten eines Massenspektrums mit dem Analyse-Programm von J. Allan.	45
2.11	Darstellung der Massengrößenverteilung der Massenfragmente 48 (SO^+) und 64 (SO_2^+).	46
2.12	Massengrößenverteilung von Ammoniumnitratpartikeln, gemessen mit dem AMS und die dazugehörige Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS (linkes Bild). Im rechten Bild ist die Volumengrößenverteilung in Abhängigkeit des vakuum-aerodynamischen Durchmessers gezeigt.	48
2.13	Vergleich der Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS und dem SMPS für Ammoniumnitratpartikel. Die Massenkonzentrationen des SMPS wurden aus den Volumenkonzentrationen mit einer Dichte von $1,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ berechnet.	48
2.14	Die auf den Airbeam korrigierte Massengrößenverteilung des Ammoniums.	49
3.1	Korrelation zwischen der Partikelmasse, gemessen mit dem AMS und der Partikelmasse, gemessen mit dem High-Volume-Filter-Sammler (HVS).	60
3.2	Oberes Bild: Zeitreihe der Massenkonzentrationen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics für den Messzeitraum vom 20. bis 30.05.2002. Zusätzlich ist die Umgebungstemperatur (graue Kurve) gezeigt. Unteres Bild: Vergleich der Massenkonzentrationen (Summe von Sulfat, Organics, Ammonium und Nitrat), gemessen mit dem AMS, mit den Volumenkonzentrationen, gemessen mit SMPS und OPC über den gesamten Messzeitraum.	61
3.3	Korrelation zwischen dem gemessenen Ammonium (gemessen mit dem AMS) und dem berechneten Ammonium. Aus Übersichtsgründen sind die Fehler nur exemplarisch wiedergegeben.	63
3.4	Vergleich der Massenspektren eines warmen Tages (22.5.2002, oberes Bild) und eines kalten Tages (24.5.2002, unteres Bild).	64
3.5	Lokale Windrichtungen und Windgeschwindigkeiten für den 23.05.2002.	66
3.6	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 23.05.2002.	66
3.7	Massengrößenverteilungen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, gemittelt über den gesamten Messzeitraum.	68
3.8	Massengrößenverteilungen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, gemessen von [Drewnick et al., 2004a] während der PMTACS-NY-Messkampagne.	69

3.9	Massengrößenverteilungen, gemessen mit dem AMS, SMPS, OPC (linke y-Achse) und ELPI (rechte y-Achse) für die erste Woche vom 20. bis 26.5.2002.	70
3.10	Massengrößenverteilungen, gemessen mit dem AMS, SMPS und ELPI für die zweite Woche vom 27. bis 30.5.2002.	71
3.11	Zeitreihe der Anzahlgrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS, für den 18.05.2002. Zwischen 10 und 13:30 Uhr konnte eine zusätzliche Nukleationsmode Durchmesser zwischen $D_{\text{mob}} = 10$ und 20 nm gemessen werden.	75
3.12	Bild I): Vergleich der Anzahlkonzentrationen zwischen einem Tag mit Nukleationsereignis (18.05.2002) und einem Tag ohne Nukleationsereignis (29.05.2002), aufgeteilt in die Anzahldichte der Nukleationspartikel (N_{3-10}) und der Anzahldichte des Gesamtaerosols. Bild II) zeigt die Anzahlkonzentration N_{3-10} mit den Parametern zur Klassifizierung eines Nukleationsereignisses nach [Birmili et al., 2003]. . .	76
3.13	Zeitlicher Verlauf der absoluten Feuchte (rote Kurve), der Globalstrahlung (blaue Kurve), der relativen Feuchte (grüne Kurve) und Temperatur (schwarze Kurve) für den 18.05.2002 (oberes Bild) und den 29.05.2002 (unteres Bild).	78
3.14	Zeitreihe der Schwefelsäure- und OH-Konzentrationen für den 18.05.2002 und den 29.05.2002.	79
3.15	Massengrößenverteilung für Nitrat, Sulfat, Ammonium und Organics sowie der Summe dieser vier chemischen Substanzen (Gesamt-AMS), gemessen mit dem AMS für das Nukleationsereignis von 10:00 - 13:30 Uhr am 18.05.2002. Zusätzlich ist die Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS für diesen Zeitraum dargestellt.	81
3.16	Massenspektren der Organics, gemittelt über den gesamten Messzeitraum von HAZE2002 (oberes Bild), aufgenommen an der Autobahn (mittleres Bild) und von verbranntem Diesel aus dem Labor (unteres Bild) [Weimer, 2003]. Alle Spektren sind normiert auf m/z 43. . . .	82
3.17	Beispiel zur Fragmentierung von Dicarbonsäuren. Gezeigt ist das Massenspektrum von Oxalsäure aus der NIST-Internetdatenbank. .	83
3.18	Tagesgänge der Organics (gemittelt über den gesamten Messzeitraum) und der Massenfragmente 44 und 57.	85
3.19	Korrelation der Gesamtmassenkonzentration der Organics mit der Massenkonzentration von m/z 44 für Messungen in der freien Troposphäre während CLACE3 auf dem Jungfraujoch, für Messungen von Abgasaerosol eines Diesel-Pkws auf dem Rollenprüfstand, für Messungen während HAZE2002 und an der Autobahn.	86
3.20	Deltamuster der organischen Komponenten, gemessen während HAZE2002 und an der Autobahn.	87

3.21	Gemessene relative Feuchte und mit Gleichung 3.11 berechnete Deliqueszenzfeuchte in Abhängigkeit von der Temperatur (in Kelvin).	89
3.22	Gemessene Ammoniumnitrat- und Sulfat-Konzentrationen, umgerechnet in Volumenmischungsverhältnisse, gegen die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich ist die mit Gleichung 3.21 berechnete Ammoniumnitrat-Konzentration (grüne Kurve) und die Gleichgewichtskonstante gezeigt.	92
4.1	Schematische Darstellung der Emissionen des Diesel-Pkws und der anschließenden Partikelbildungsprozesse. Die einzelnen Vorgänge sind im laufenden Text detailliert beschrieben.	95
4.2	Aufbau am Rollenprüfstand des Ford Forschungszentrums in Aachen.	99
4.3	Charakteristisches Massenspektrum der Dieselabgaspartikel, aufgenommen bei 120 km/h, 50 kW Last und 360 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff. Aus Übersichtsgründen sind nur die Beträge des Sulfats und der Organics gezeigt.	100
4.4	Vergleich der Massenspektren der organischen Komponenten von: a) unseren Messungen auf dem Rollenprüfstand, b) Messungen von Abgaspartikeln von Diesel-Lkws nach [Canagaratna et al., 2004], c) Partikeln von vernebeltem Motoröl aus dem Labor nach [Weimer, 2003], d) Partikeln von vernebeltem Motoröl aus dem Labor nach [Canagaratna et al., 2004]. Alle Massenspektren sind auf das intensivste Signal bei m/z 43 normiert.	102
4.5	Massengrößenverteilung für Sulfat und Organics, gemessen bei 120 km/h, 15 kW Last und 360 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff. Zusätzlich ist die Volumengrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS, gezeigt.	103
4.6	Vakuum-aerodynamischer Durchmesser gegen Mobilitätsdurchmesser für Aerosolpartikel aus verbranntem Diesel und Propan aus Labormessungen von [Weimer, 2003] und [Slowik et al., 2003].	104
4.7	Massengrößenverteilung und Volumenverteilung für Abgaspartikel gemessen bei 120 km/h, 15 kW Last und 360 ppm Schwefelgehalt. Der vakuum-aerodynamische Durchmesser, bestimmt durch das AMS, wurde mit einer effektiven Dichte von $\rho_{\text{eff}} = 0,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ umgerechnet.	105
4.8	Vergleich der Sulfat-Massenkonzentrationen, gemessen mit dem AMS, mit den Sulfat-Massenkonzentrationen, gemessen mit Filterproben für Lastzustände zwischen 20 und 45 kW und einem Schwefelgehalt im Kraftstoff von 2 und 360 ppm.	106

4.9	Massengrößenverteilungen von Sulfat und Organics für verschiedene Lastzustände zwischen 6 und 45 kW. Zusätzlich sind die Volumengrößenverteilungen, gemessen mit dem SMPS, gezeigt.	108
4.10	Massenverhältnis von Sulfat zu Organics, sowie vakuum-aerodynamischer Durchmesser und Mobilitätsdurchmesser, in Abhängigkeit des Lastzustandes. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der berechneten Werte.	109
4.11	Aufbau während des Nukleationspartikel-Experimentes.	110
4.12	Massengrößen- und Volumengrößenverteilungen in Abhängigkeit der eingestellten Verdünnung. Die Volumengrößenverteilung bricht bei 300 nm ab, da der SMPS in einem Größenbereich zwischen 7 und 300 nm gemessen hat.	110
4.13	Aufbau zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Nukleationspartikel.	112
4.14	Massen- und Volumengrößenverteilungen für Messungen mit und ohne Thermo-Denuder.	113
4.15	Karte der beiden Messstandorte: Parkplatz an der Autobahn A4 und Blausteinsee. Quelle: http://www.map24.de	116
4.16	Zeitreihe der meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit, sowie von den Spurengasen O ₃ , CO, NO, NO _x , gemessen an der Autobahn und am Blausteinsee.	117
4.17	Vergleich der Massenspektren, gemessen an der Autobahn, am Blausteinsee und auf dem Rollenprüfstand.	118
4.18	Vergleich der Organics-Massenspektren, aufgenommen an der Autobahn, am Blausteinsee und auf dem Rollenprüfstand.	119
4.19	Massengrößenverteilungen, gemessen an der Autobahn (linkes Bild) und am Blausteinsee (rechtes Bild). Im unteren Bild sind nur die Massengrößenverteilungen der Beiträge aus dem Abgasaerosol gezeigt.	121
4.20	Vergleich der Massengrößenverteilung der Organics, gemessen an der Autobahn mit Größenverteilungen von [Canagaratna et al., 2004] und [Alfarra et al., 2004].	122
4.21	Korrelationen der Massenkonzentrationen der kleinen und großen Organics-Mode mit CO, NO _x , NO und Ozon, gemessen an der Autobahn und am Blausteinsee.	123
4.22	Vergleich der Massengrößenverteilungen der Organics, gemessen an der Autobahn und auf dem Rollenprüfstand.	125
4.23	Massengrößenverteilungen für Sulfat und Organics bei 50, 100 und 120 km/h und 360 und 30 ppm Schwefelgehalt im Kraftstoff. Da der SMPS in einem Größenbereich zwischen 7 und 300 nm gemessen hat, enden die Volumengrößenverteilungen bei $D_{\text{mob}} = 300$ nm.	127

4.24	Vergleich der Sulfat-Massengrößenverteilung, gemessen auf der Teststrecke bei 100 km/h und auf dem Rollenprüfstand bei 120 km/h. Bei beiden Messungen waren 360 ppm Schwefel im Kraftstoff und die Steigung betrug 15 kW.	128
A.1	Beispiel eines Massenspektrums zu den Fragmentationstabellen A.1-A.3 in einem Massenbereich von m/z 15 bis m/z 20.	154
C.1	Massengrößenverteilungen für Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics vom 20. - 30.05.2002. Jedes Diagramm stellt das jeweilige Tagesmittel dar.	164
C.2	Zeitreihe der meteorologischen Parameter Temperatur, Luftdruck, Niederschlag, Windrichtung und Windgeschwindigkeit vom 20. - 30.05.2002. Diese Daten wurden im Rahmen des GAW-Programms am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg gemessen. . .	165
C.3	Zeitreihe der Schwefelsäure- und OH-Konzentrationen vom 17. - 30.05.2002. Diese Daten wurden im Rahmen des GAW-Programms am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg mit Hilfe eines selektiven chemischen Ionisations-Massenspektrometers gemessen [Berresheim et al., 2000].	166
C.4	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 20.05.2002.	166
C.5	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 21.05.2002.	167
C.6	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 22.05.2002.	167
C.7	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 24.05.2002.	168
C.8	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 25.05.2002.	168
C.9	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 26.05.2002.	169
C.10	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 27.05.2002.	169
C.11	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 28.05.2002.	170
C.12	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 29.05.2002.	170
C.13	Rückwärtstrajektorien, berechnet mit dem LM1-Modell des DWD für den 30.05.2002.	171

D.1	Korrelation der kleinen und großen Organics-Mode der Aerosolpartikel an der Autobahn mit CO, NO _x , Ozon und NO.	174
D.2	Korrelation der kleinen und großen Organics-Mode der Aerosolpartikel am Blausteinsee mit CO, NO _x , Ozon und NO.	175

Tabellenverzeichnis

1.1	Aufistung der an der Ionenquelle angelegten Spannungen von V1 bis V7.	18
2.1	Relative Ionisationseffizienz R_{IE} und Sammeleffizienz S von Sulfat, Ammonium, Nitrat und Organics zur Berechnung der Massenkonzentrationen.	36
2.2	Einteilung der Ionenfolgen in Deltagruppen nach [Canagaratna et al., 2004] und [McLafferty und Turecek, 1992].	43
3.1	Statistische Werte der Massenkonzentrationen von Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organics, aufgeteilt in die erste Woche (20. bis 26.5.2002) und zweite Woche (27. bis 30.5.2002): Mittelwert, 1σ , Median, Maximum und Minimum.	62
3.2	Durchmesser, Massenkonzentrationen und Standardabweichung der Massengrößenverteilungen, getrennt für die jeweiligen Fitkurven vom 20. bis 30.05.2002.	73
3.3	Parameter zur Klassifizierung eines Nukleationsereignisses: Plateaukonzentration für N_{3-10} , Zeit für das Anwachsen von N_{3-10} bis zum Plateau, Zeit für die Abnahme von N_{3-10} , Anteil der Nukleationspartikel an der Gesamt-Anzahldichte. Zusätzlich zu unserem Ergebnis sind die von [Birmili et al., 2003] gezeigt.	77
4.1	Messungen im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Ford Forschungszentrum in Aachen.	98
A.1	Fragmentationstabelle der chemischen Komponenten von Sulfat (FragS), Schwefeltrioxid (FragST), Schwefelsäure (FragSA) und den Organics (FragO).	153
A.2	Fragmentationstabelle der Gasphase von Wasser (FragRH), der Fragmente $^{16}\text{O}^+$ und $^{16}\text{O}_2^{2+}$ des Sauerstoffs in der Gasphase (FragO16), der Fragmente des Wassers in der Partikelphase (FragW) und von Ammonium (FragA).	153
A.3	Fragmentationstabelle der chemischen Komponenten von Luft (FragL), Nitrat (FragN), Kalium (FragK) und Chlorid (FragCl).	155

B.1	Einstellungen des SMPS während der Messungen von Dieselabgas (Kapitel 4).	159
B.2	Einstellungen des SMPS während HAZE2002 (Kapitel 3).	160

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	dimensionslos	Parameter
β	dimensionslos	Parameter
A	dimensionslos	Verstärkungsfaktor
B	dimensionslos	Skalierungsfaktor
b	dimensionslos	Kalibrationsparameter
C_c	dimensionslos	Cunningham'sche Gleitkorrektur
C_i	$\mu\text{ g/m}^3$	Massenkonzentration der chemischen Substanz i
χ	dimensionslos	dynamischer Formfaktor
χ_J	dimensionslos	Jayne'scher Formfaktor
D	%	Chopper Sammel-Arbeitszyklus
D_{va}	nm	vakuum-aerodynamischer Durchmesser
D_{mob}	nm	Mobilitätsdurchmesser
D_a	nm	aerodynamischer Durchmesser
D_v	nm	volumenäquivalenter Durchmesser
D_o	nm	optischer Durchmesser
DF	%	Deliquescenzfeuchte
Δ	dimensionslos	Delta-Gruppe
η	g/cms	dynamische Zähigkeit der Luft
f	Hz	Chopperfrequenz
F_i	Moleküle/s	molekularer Fluss der chemischen Substanz i
F_D	g/cms ²	Widerstandskraft
f_{NO_3}	dimensionslos	Anteil von Nitrat an NH_4NO_3
γ	dimensionslos	Parameter
G	dimensionslos	Verstärkungsfaktor
I	Hz	Ionenrate
I_{if}	Hz	Ionenrate des f-ten Fragmentes der chemischen Substanz i
I_i^{ToF}	dimensionslos	gemittelte Ionen/ToF-Periode der chemischen Substanz i
IE_i	dimensionslos	Ionisationseffizienz der chemischen Substanz i
J	1/cm ³ s	Partikelbildungsrate
K	dimensionslos	Gleichgewichtskonstante
Kn	dimensionslos	Knudsen-Zahl
L	cm	Länge der ToF-Kammer
λ	nm	mittlere freie Weglänge
m/z	dimensionlos	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis eines Ions
M_i	g/mol	Molekular der chemischen Substanz i
N_A	1/mol	Avogadrozahl

Symbol	Einheit	Bezeichnung
N_I	dimensionslos	gemittelte Ionenanzahl pro ToF-Periode
$N(D)$	$1/\text{m}^3$	Anzahlkonzentration
N_{3-10}	$1/\text{cm}^3$	Anzahlkonzentration der Partikel in einem Größenbereich von 3 - 10 nm
Q	cm^3/s	Einlassfluss
R	Ω	Widerstand des Vorverstärkers
r	dimensionslos	Pearson'scher Korrelationskoeffizient
rh	%	relative Feuchte
R^2	dimensionslos	Bestimmtheitsmaß
R_{IE}	dimensionslos	relative Ionisationseffizienz
ρ_p	g/cm^3	Partikeldichte
ρ_0	g/cm^3	Einheitsdichte
S	dimensionslos	Sammeleffizienz
σ	dimensionslos	Standardabweichung
t	s	Zeit
T	$^\circ\text{C}$	Temperatur
U_{SEV}	kV	Spannung des SEVs
v	m/s	Partikelgeschwindigkeit
v_{gin}	m/s	Gas- und Partikelgeschwindigkeit in der aerodynamischen Linse
v_{ga}	m/s	asymptotische Geschwindigkeit für $D_{va} \rightarrow 0$
X_{if}	dimensionslos	detektierter Anteil von Ionen der chemischen Substanz i des f-ten Fragments