

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Sven Eichkorn
aus Konstanz

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2001

Entwicklung eines flugzeuggetragenen
Ionen-Massenspektrometers mit großem
Massenbereich: Messungen im Labor, im
Abgasstrahl von Düsenflugzeugen und in der
oberen Troposphäre

Gutachter: Prof. Dr. Frank Arnold
Prof. Dr. Bernd Jähne

Entwicklung eines flugzeuggetragenen Ionen-Massenspektrometers mit großem Massenbereich: Messungen im Labor, im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen und in der oberen Troposphäre

Aerosolpartikel beeinflussen die Wolkenbildung und das Klima. Um die Entstehung von Aerosolpartikeln, insbesondere die ioneninduzierte Nukleation, zu untersuchen, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Massenspektrometer zur Detektion von Ionen bis zu 9000 atomaren Masseneinheiten (amu) entwickelt (LIOMAS). Im Labor wurde die Sonde kalibriert, getestet und optimiert. Die ioneninduzierte Nukleation im System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ wurde im Labor in einem Strömungsreaktor in Abhängigkeit von der Konzentration der Vorläufergase und der Verweilzeit der Ionen untersucht. Messungen im Abgasstrahl von Düsentriebwerken ergaben, dass (i) vom Triebwerk produzierte Chemi-Ionen als Aerosolvorläufer wirken, (ii) das Wachstum negativer Ionen effizienter, als das Wachstum positiver Ionen ist und (iii) bei niedrigem Schwefelgehalt des Treibstoffes ein Ionenwachstum ohne die Beteiligung schwefelhaltiger Gase stattfindet. In der oberen Troposphäre wurden erstmals Ionen detektiert, deren Masse mindestens 2500 amu betrug. Das Auftreten solcher massereichen Ionen wird in Abhängigkeit von meteorologischen Parametern, Spurengas- und Partikelkonzentrationen diskutiert. Diese Beobachtung massereicher Ionen deutet darauf hin, dass in der oberen Troposphäre gelegentlich ioneninduzierte Nukleation stattfindet.

Development of an aircraft-based ion mass spectrometer probe with a large mass range: Measurements in the laboratory, aircraft exhaust plumes and the upper troposphere

Aerosol particles have an impact on cloud formation and climate. The onhand thesis investigates the nucleation of aerosol particles, especially the ion-induced nucleation. For this purpose a large ion mass spectrometer (LIOMAS) for the detection of ions up to 9000 atomic mass units (amu) was developed. The apparatus was tested, calibrated and optimized in the laboratory. The ion-induced nucleation of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ was studied in a flow reactor in dependency of the concentration of precursor gases and the ion residence time. Measurements in the exhaust of jet engines revealed, that (i) chemions produced by jet engine act as aerosol precursors, (ii) ion growth of negative ions is more efficient than the growth of positive ions, (iii) for low fuel sulfur contents an efficient ion growth takes place without the influence of sulfur gases. Massive ions up to at least 2500 amu have been detected in the upper troposphere. The occurrence of such massive ions was investigated in dependence of atmospheric parameters and concentrations of trace gases and particles. The detection of massive ions points out, that ion-induced nucleation occasionally takes place in the upper troposphere.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Atmosphärische Ionen und Aerosolpartikelbildung	5
2.1	Atmosphärische Ionen	5
2.1.1	Quellen und Senken	5
2.1.2	Ionenevolution	9
2.2	Nukleation von Aerosolpartikeln	11
2.2.1	Homogene und ioneninduzierte Nukleation	11
2.2.2	Heteromolekulare Nukleation	16
2.2.3	Nukleation in der oberen Troposphäre	17
2.3	Partikelbildung im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen	19
2.3.1	Flugzeug Emissionen	20
2.3.2	Die Rolle der Chemi-Ionen	22
2.3.3	Auswirkungen auf Wolkenbildung und Klima	24
3	Die Messmethode	27
3.1	Quadrupol-Massenspektrometer	28
3.1.1	Theorie und Funktionsweise	28
3.1.2	Hoch-Pass-Modus	31
3.1.3	Massenbereich	35
3.1.4	Messfehler	37
3.1.5	Flug- und Labor-Messsonden	38
3.2	Elektrostatische Sonde	40
3.2.1	Bestimmung der Ionendichte	40
3.2.2	Beweglichkeitsspektren	42
3.2.3	Flugzeuggetragene Elektrostatische Sonde	43
3.2.4	Elektrostatische Sonde im Strömungsrohr	45
4	Vorbereitende Laborarbeiten	47
4.1	Frequenz des Oszillators	48
4.2	Durchmesser des Stabsystems	50

4.3	Einfluss der Brubaker-Linse	52
4.4	Einfluss der Achsspannung	53
4.5	Ionen-Beschleunigung	54
4.6	Elektronen-Beschleunigung	56
4.7	Dunkelzählrate	57
4.8	Massenabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit	59
4.9	Lognormal-Fit	64
5	Messung im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen	71
5.1	Experimenteller Aufbau	72
5.2	Ionenevolution im Strömungsrohr	75
5.3	Ergebnisse	79
5.3.1	Variation des Abstandes	80
5.3.2	Variation der Laststufe	85
5.3.3	Einfluss des Treibstoffschwefelgehaltes	87
5.3.4	Vergleich positiver und negativer Ionen	88
5.3.5	Vergleich der Bodenmessung mit den Messungen im Flug	91
5.4	Diskussion	94
6	Labormessung: Ioneninduzierte Nukleation	97
6.1	Versuchsaufbau und chemische Prozesse	98
6.2	Nukleation: Homogen oder ioneninduziert?	102
6.3	Chemische Zusammensetzung der Ionen	106
6.3.1	Negative Ionen	106
6.3.2	Positive Ionen	113
6.3.3	Negative und Positive Ionen im Vergleich	114
6.4	Messreihe ioneninduzierter Nukleation positiver Ionen	120
6.5	Diskussion	128
7	Flugzeug Messkampagne UFA	131
7.1	Instrumentierung	132
7.2	Durchführung	135
7.3	Flug Ub2: Hintergrundsituation und Ionenwachstum	137
7.4	Der Flug Ub5: Ionenwachstum bei Konvektion	151
7.5	Statistik der Ionenwachstums-Ereignisse	156
7.6	Wolkeneffekt	161
7.7	Diskussion	164
8	Zusammenfassung	167

A Meteorologische Daten	171
A.1 Der Flug Ub2	171
A.2 Der Flug Ub5	173
 Literaturverzeichnis	 175
 Abbildungsverzeichnis	 188
 Tabellenverzeichnis	 193
 Abkürzungen	 195

Kapitel 1

Einleitung

In der Atmosphäre existieren kleine Partikel, die scheinbar „schweben“, da ihre Sedimentationsgeschwindigkeit sehr gering ist. Ein Zweiphasensystem aus Gas und flüssigen oder festen Partikeln wird als Aerosol bezeichnet. Beispiele für Aerosole sind Rauch, Nebel und Wolken. Aerosolpartikel (AP) besitzen Durchmesser zwischen Nanometern und rund $100\text{ }\mu\text{m}$ und sind überall in der Atmosphäre sowohl in städtischen Regionen, als auch in von Kontaminationen unbeeinflussten Gebieten in großen Konzentrationen enthalten. Man unterscheidet zwischen *primären Aerosolpartikeln* die als feste Substanzen z.B. durch das Aufwirbeln von Staub und Sand in die Atmosphäre eingetragen werden und *sekundären Aerosolpartikeln*, die in der Atmosphäre durch die Kondensation von Gasen gebildet werden. Durch Eingreifen in den Strahlungshaushalt beeinflussen Aerosolpartikel das irdische Klima. Diese Wechselwirkung kann auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden:

- Als *direkter Aerosoleffekt* wird die Rückstreuung, bzw. Absorption des Sonnenlichtes durch Aerosolpartikel bezeichnet. Die Partikel stellen Zentren für „Mie-Streuung“ dar. Der Effekt führt zu einer Abkühlung der Erdoberfläche und zu einer Erwärmung der oberen Schichten der Atmosphäre.
- Der *indirekte Aerosoleffekt* entsteht durch den Einfluß von Aerosolpartikeln auf Wolken. Ausreichend große Partikel ($50\text{ - }100\text{ }\mu\text{m}$) können durch die Aufnahme von Wasserdampf „aktiviert“ werden und wirken als Wolkenkondensationskerne. Aerosolpartikel erleichtern somit die Entstehung von Wolken und verändern sowohl die Größe als auch die Anzahl der Wolkentröpfchen. Aus hohen Konzentrationen von Aerosolpartikeln resultiert somit eine Verlängerung der Lebensdauer von Wolken und eine veränderte Wechselwirkung der Wolken mit dem Strahlungsfeld. Der Einfluss dieses Effektes auf die Temperatur der Erdoberfläche ist weniger eindeutig. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass hohe Wolken zu einer Erhöhung der Temperatur und niedrige Wolken zu einer Erniedrigung der Temperatur auf der Erdoberfläche führen.

Dieser große Einfluss von Aerosolpartikeln auf Wolkenbildung und Klima führte dazu, dass die Erforschung des atmosphärischen Aerosols in den letzten Jahren ins Zentrum der Atmosphärenforschung gerückt ist. Dennoch ist über die Entstehung von sekundären Aerosolpartikeln und die Natur und Konzentration möglicher gasförmiger Vorläufersubstanzen wenig bekannt. Die Aerosolentstehung kann zum einen *homogen*, durch spontane Nukleation eines (monomolekular) oder mehrerer (heteromolekular) Gase, erfolgen, wenn die Gase in entsprechend hoher Übersättigung vorliegen. Zum anderen können sich Gase bei dem Vorhandensein von Nukleationskeimen an diese anlagern, man spricht dann von *heterogener Nukleation*. Die *ioneninduzierte Nukleation*, bei der atmosphärische Ionen als Kondensationskeime wirken, stellt einen Spezialfall der heterogenen Nukleation dar. Aufgrund elektrostatischer Kräfte setzt die ioneninduzierte Nukleation schon bei einer geringeren Übersättigung, als für die homogene Nukleation nötig wäre, ein. Die Theorie zur Nukleation von Aerosolpartikeln und deren Zusammenhang mit atmosphärischen Ionen wird in Kapitel 2 behandelt.

Aufgrund der tiefen Temperaturen und relativ hohen Konzentrationen von Vorläufergasen ist die obere Troposphäre eine Region, in der sehr effektiv Aerosolpartikel gebildet werden können. Dies wird durch Messungen mit Kondensationskern-Zählern belegt, die hohe Konzentrationen von Partikeln mit Durchmessern oberhalb von 3 nm nachweisen können [Sch00b, Zah00, Reu99, Web99]. Solche ultrafeinen Partikel haben eine kurze Lebensdauer und müssen daher in der oberen Troposphäre gebildet worden sein. Zudem ist der Hauptteil dieser Partikel volatil, was auf aus der Gasphase entstandene sekundäre Aerosolpartikel hindeutet [Sch00b]. Über die Entstehung dieser Partikel, und die Rolle möglicher gasförmiger Vorläufersubstanzen ist jedoch wenig bekannt. In neueren Arbeiten wurde ein möglicher Einfluss atmosphärischer Ionen auf die Entstehung und das Wachstum von Aerosolpartikeln diskutiert [Tur98, Yu00b].

Eine effektive Quelle für den Eintrag sowohl primärer (Rußpartikel), als auch sekundärer Aerosolpartikel (v.a. Kondensation von H_2SO_4 und H_2O , [Cur98]) in die Atmosphäre, stellt der Abgasstrahl von Düsenflugzeugen dar (Kapitel 2). In jüngerer Zeit sind in mehreren Publikationen die von Triebwerken emittierten „Chemi-Ionen“ als mögliche Nukleationskeime für die Partikelproduktion im Abgasstrahl diskutiert worden [Fre94, Yu97, Kä98b, Woh00b].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Ionenmassenspektrometer mit großem Massenbereich (LIOMAS, large ion mass spectrometer) entwickelt. Mit LIO-MAS können in einer sehr empfindlichen Hoch-Pass-Mode Ionen im Massenbereich von 1 - 9 000 amu (atomic mass units) nachgewiesen werden. Laboruntersuchungen, die der Kalibration und Empfindlichkeitssteigerung der Sonde dienten, sind in Kapitel 4 dargestellt. Die Funktionsweise des Spektrometers wird in Kapitel 3 beschrieben. Ionen der Masse 9 000 amu entsprechen einem Partikeldurchmesser von ca. 3 nm. Aerosolpartikel können bisher erst oberhalb eines Durchmessers von 3 nm mit Kondensationskern-

Zählern nachgewiesen werden. Durch die Entwicklung von LIOMAS ist es nun gelungen, diese untere Detektionsgrenze für geladene Partikel bis in den molekularen Bereich auszudehnen. Dies ermöglicht neue Einblicke in den Mechanismus der ioneninduzierten Nukleation.

Die Entstehung von Aerosolpartikeln im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen über ioneninduzierte Nukleation wurde durch den Einsatz von LIOMAS erstmals experimentell bestätigt [Woh00a]. Messungen im Abgasstrahl eines am Boden stehenden Flugzeuges und im Abgasstrahl von in Reiseflughöhe verfolgten Flugzeugen sind in Kapitel 5 dargestellt. Bei diesen Messungen wurde u.a. der Einfluss der Polarität der Ionen und des Schwefelgehaltes des Treibstoffes auf die Aerosolpartikelbildung untersucht.

Laboruntersuchungen zur Bildung von massereichen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Cluster-Ionen werden in Kapitel 6 diskutiert. Der Vorteil von LIOMAS besteht darin, dass das Größenwachstum der Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Vorläufersubstanzen und von der Verweilzeit im Strömungsrohr über einen großen Massenbereich kontinuierlich systematisch verfolgt werden kann.

Die Flugzeugmesskampagne UFA (Upper tropospheric Formation of Aerosol particles) diente der Erforschung der Entstehung von Aerosolpartikeln in der oberen Troposphäre. Hierzu wurden auf mehreren Flügen gezielte Messungen von Aerosolpartikeln und deren gasförmigen und ionischen Vorläufersubstanzen durchgeführt. Mit LIOMAS wurden erstmals massereiche Ionen bis zu 2 500 amu in der wolkenfreien oberen Troposphäre nachgewiesen und Rückschlüsse auf die ioneninduzierte Nukleation, sowie auf die die Nukleation begünstigenden atmosphärischen Bedingungen gezogen. Diese Messungen sind in Kapitel 7 dargestellt.

Kapitel 2

Atmosphärische Ionen und Aerosolpartikelbildung

2.1 Atmosphärische Ionen

Die Erkenntnis, dass „der Blitz ein elektrisches Phänomen ist“, begründete schon im Laufe des 18. Jahrhunderts die Anfänge der Erforschung der atmosphärischen Elektrizität. Im klassischen Konzept der globalen Elektrizität wird die Erde mit ihrer Atmosphäre als Kugelkondensator betrachtet. Dabei wird sowohl die flüssige, als auch die feste Oberfläche der Erde als innere, die oberen Schichten der Atmosphäre (Ionosphäre) als äußere Elektrode betrachtet. Die elektrische Leitfähigkeit dieser beiden Elektroden ist um Größenordnungen höher, als die der dazwischen liegenden Atmosphäre. Die relativ kleine Leitfähigkeit der Atmosphäre wird von atmosphärischen Ionen getragen. Dieser „globale Kugelkondensator“ wird durch Gewitter auf mehrere hundert kV aufgeladen (ca. 100 Blitze pro Sekunde auf der gesamten Erde, [Dol99]). Die Ladung der Erde ist negativ, die der oberen Atmosphäre positiv. Unter ruhigen Wetterbedingungen führt dies zu einem zur Erdoberfläche hin gerichteten Strom positiver Ionen. Über die gesamte Erdoberfläche integriert beträgt dieser Strom 1.5 kA.

Die atmosphärischen Ionen kontrollieren somit die elektrischen Eigenschaften der Atmosphäre, spielen aber auch eine Rolle bei der Aerosolentstehung und können dazu genutzt werden, Konzentrationen neutraler Spurengase der Atmosphäre zu bestimmen. In den folgenden Abschnitten werden die Quellen und Senken atmosphärischer Ionen, sowie die Ionenzusammensetzung der Atmosphäre diskutiert.

2.1.1 Quellen und Senken atmosphärischer Ionen

Die Ionisationsenergie der in der Atmosphäre am häufigsten vorhandenen Gase N_2 und O_2 beträgt 15.58 und 12.07 eV [Lia88], daher können nur energiereiche Partikel oder

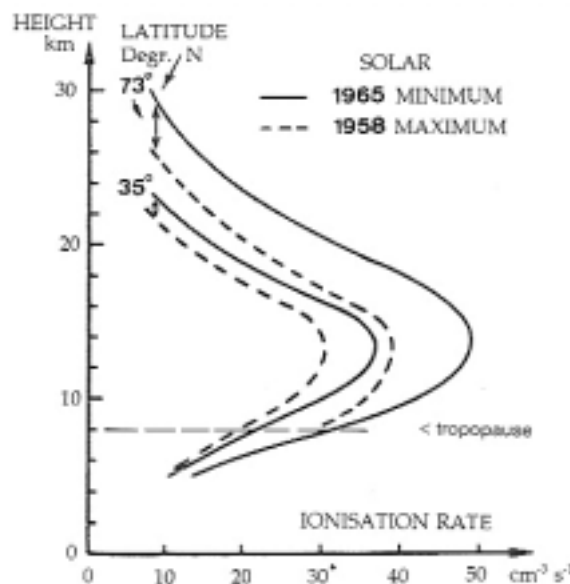


Abbildung 2.1: Ionisierungsrate in Abhängigkeit von der Höhe, für 2 verschiedene geographische Breiten und 2 unterschiedliche Phasen im Sonnenfleckenzyklus (minimale und maximale Solare Aktivität). Aus [Rei92].

sehr kurzwellige elektromagnetische Strahlung diese Gase ionisieren.

Ionisierung durch galaktische kosmische Strahlung (GCR) ist die wichtigste Ionisierungsquelle in der freien Troposphäre und der Stratosphäre (2-50 km). Die GCR besteht hauptsächlich aus extraterrestrischen Protonen (90 %) und α -Teilchen (9 %) sowie einer kleineren Menge schwerer Elemente mit Energien zwischen 10^9 und 10^{17} eV [Vig95, Lal67]. Beim Zusammenstoß der Protonen bzw. α -Teilchen mit Bestandteilen der Atmosphäre werden in Kern-Prozessen weitere Teilchen, hauptsächlich Positronen, Elektronen, Lichtquanten und schwere Nukleonen gebildet. Diese reagieren mit Gas-Molekülen, wobei die beobachteten atmosphärischen Ionen entstehen (siehe folgenden Abschnitt). Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist wegen der hohen Energie der kosmischen Strahlung für alle Gase beinahe gleich groß. Aufgrund zunehmender Teilchendichte nimmt die Erzeugung von Ionenpaaren mit abnehmender Höhe zu und erreicht bei ca. 13-15 km ein Maximum von 30-40 Ionenpaaren $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (Abbildung 2.1). In geringeren Höhen sinkt die Ionisierungsrate auf Grund der durch Absorption abnehmenden Stärke der galaktischen kosmischen Strahlung. Die aus allen Raumrichtungen annähernd gleich verteilt anfliegenden Teilchen der GCR werden entsprechend ihrem Impuls durch das Erdmagnetfeld, bevorzugt in Richtung der Pole, abgelenkt. Hieraus resultiert eine Breitenabhängigkeit der Ionisierungsrate. Die Ionisierungsrate ist in hohen geographischen Breiten höher (Abbildung 2.1). Die GCR zeigt eine Antikorrelation mit dem Sonnenzyklus, denn im solaren Maximum wird die galaktische kosmische Strahlung zunehmend durch das interplanetare Medium abgeschirmt.

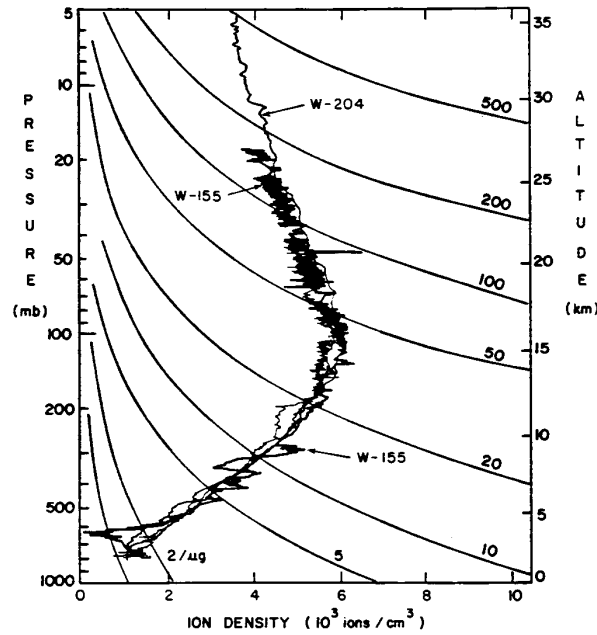


Abbildung 2.2: Ionendichte in Abhängigkeit von der Höhe. Aufgenommen von [Ros81] in 4 Ballonmessungen über Laramie, Wyoming. Die zusätzlichen Linien sind Linien konstanter Molfraktion.

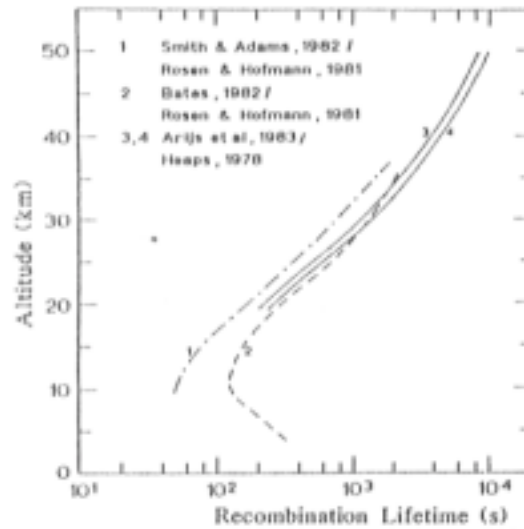


Abbildung 2.3: Ionen-Ionen-Rekombinations-Lebensdauer als Funktion der Höhe. Aus [Vig95].

Die Ionisierungsrate nimmt somit im solaren Maximum ab (Abbildung 2.1). [Sve97] berichten von einer Korrelation des Wolkenbedeckungsgrades mit der im Laufe eines Sonnenzyklus variierenden GCR. Implizit deutet dies auf mögliche positive Korrelationen zwischen Ionendichte und Wolkenentstehung hin.

Die *Ionisierung durch radioaktive Substanzen* führt dazu, dass die Ionisierungsrate nahe am Erdboden (< 1 km) wieder zunimmt. Die GCR ist hier kaum noch wirk-

sam, aber hochenergetische Partikel aus radioaktiven Zerfällen im Boden und in der Atmosphäre sind in der Lage atmosphärische Bestandteile zu ionisieren. Die Ionisierungsrate durch radioaktive Substanzen hängt dabei von ihrem Ionisierungsvermögen und der Reichweite der ausgesandten α -, β - und γ -Strahlung ab. In unterschiedlichen Böden kommen die Elemente der Uran- und Thoriumszerfallsreihen und außerdem das radioaktive Kalium vor. Wichtigste Quelle radioaktiver Strahlung ist Radon. Die Ionisierung, die durch radioaktive Substanzen verursacht wird, kann durch radioaktive Verschmutzung der Atmosphäre, z.B. durch den Ausstoß von Kr^{85} aus Kernkraftwerken, steigen.

Lokal begrenzte, sehr hohe Ionenkonzentrationen werden durch *Ionisierung in Blitzen* erzeugt.

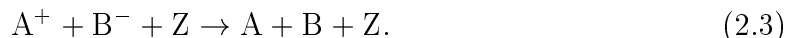
Die wichtigste Senke für atmosphärische Ionen stellt die *Ionen-Ionen-Rekombination* dar. Die Rekombination zwischen positiv und negativ geladenen Ionen läuft über folgende Mechanismen ab. In hohen Schichten der Atmosphäre spielt der Zweikörperprozess eine wichtige Rolle:



Mit steigendem Druck in der unteren Atmosphäre wird der Dreikörper Rekombinationskoeffizient immer größer [Bat82, Bat85]. Der einfachste Dreikörperprozess ist:



In der Stratosphäre und der Troposphäre spielt der folgende Dreikörperprozess eine zentrale Rolle:



Weitere Senken für atmosphärische Ionen sind *Ionenverluste an Aerosol- und Wolkenpartikeln* und die *ioneninduzierte Nukleation*. Unter der Annahme, dass die Konzentration positiver und negativer Ionen (n) gleich hoch ist, kann die zeitliche Änderung der Ionenkonzentration durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [Har00]:

$$dn/dt = q - \alpha n^2 - \beta n Z - \gamma n. \quad (2.4)$$

Hierbei bedeutet q die Ionenproduktionsrate, α der Ionen-Ionen Rekombinationskoeffizient (z.B. $\alpha = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$, in 10 km Höhe, [Bat82]), β der Ionen-Aerosol-Anlagerungs-Koeffizient. Z ist ein Maß für die Aerosol- und Wolkenoberflächendichte und γ ein Koeffizient für die ioneninduzierte Nukleation.

Zwischen Ionenproduktion und Ionenverlust stellt sich ein Gleichgewicht ein, das zu einer höhenabhängigen Ionendichte führt. In Abbildung 2.2 ist ein von [Ros81] gemessenes Höhenprofil der Ionendichte dargestellt. Die maximale Ionendichte von ca. 6 000 Ionen/ cm^3 wird in einer Höhe von ca. 15 km erreicht. In dem für die vorliegenden

Messungen relevanten Bereich zwischen 7 und 12 km beträgt die Ionendichte 4000 - 5000 Ionen/cm³. Messungen der Ionendichte in der Troposphäre und Stratosphäre wurden hauptsächlich mit Ballon getragenen elektrostatischen Sonden durchgeführt [Ros88]. Lokale, temporäre Abweichungen der Ionendichte vom mittleren Ionendichteprofil können durch Blitze, durch hoch energetische „air showers“ [Har00], eine große Aerosoloberflächendichte oder Wolken [Ros88] hervorgerufen werden. Die Ionen-Ionen-Rekombinations-Lebensdauer, als Funktion der Höhe, ist in Abbildung 2.3 dargestellt. In den Höhen zwischen 7 und 12 km beträgt die Lebensdauer der Ionen gegenüber Rekombination 50 - 150 s.

2.1.2 Ionenevolution

Die ersten atmosphärischen Ionenmessungen wurden 1963 durchgeführt [Nar65]. Seit-her wurden große Fortschritte darin erzielt, die Evolution und Verteilung atmosphärischer Ionen aufzuklären. Hierzu trugen auch zahlreiche Messungen unserer Arbeitsgruppe mit ballon-, raketen- und flugzeuggetragenen Massenspektrometern bei, z.B. [Arn71, Arn77]. Bei *positiven Ionen* werden durch GCR zunächst die Ionen N₂⁺, O₂⁺, N⁺ und O⁺ gebildet, diese werden schnell hauptsächlich in die Ionen O₂⁺ und NO⁺ umgewandelt. O₂⁺ und NO⁺ gehen eine Reihe von Cluster- und Ligenandenaustausch-Reaktionen ein und bilden so die Ionen O₂⁺(H₂O) und NO⁺(H₂O)₃. Die Reaktion mit H₂O führt schliesslich zur Bildung von Protonenhydratclustern H₃O⁺(H₂O)_n [Vig95]. Die Protonenhydrate sind sehr stabil, sie werden in einer Zeit von ca. 10⁻³ s gebildet. In der Stratosphäre beträgt $n = 3 - 5$, in der Troposphäre, wo die Wasserdampfkonzentration hoch ist, steigt n an. Mit Molekülen, die eine höhere Protonenaffinität als H₂O besitzen, können die Protonenhydrate Protontransferreaktionen eingehen und so Moleküle der Form H⁺(X)_n(H₂O)_m bilden. Durch die mit der Höhe variierenden Konzentrationen verschiedener Substanzen X mit hohen Protonenaffinitäten ergibt sich so eine höhenabhängige Verteilung der atmosphärischen Ionen. Teilt man die atmosphärischen positiven Ionen entsprechend ihren Kernionen in Gruppen ein, so erhält man die höhenabhängige Verteilung, die in Abbildung 2.4 dargestellt ist. In Höhen über 30 km herrschen Protonenhydrate vor. Zwischen 30 und 13 km Höhe stellt v.a. protoniertes Acetonitril (CH₃CN) das Kernion der atmosphärischen Ionen. Darunter sind bis in eine Höhe von ca. 7 km Ionen mit protoniertem Azeton ((CH₃)₂CO) als Kernion vorherrschend. Als Liganden stehen v.a. H₂O und weitere Azeton Moleküle zur Verfügung, so dass die in Kapitel 7 beobachteten Ionenmassenverteilungen, die im „Hintergrundfall“ bis zu einer Masse von ca. 300 amu reichen, entstehen. In niedrigeren Höhen (< 7 km) werden v.a. protonierte Ammonium Ionen, sowie Pyridin (C₅H₅N) [Sch89] und z.B. Piccolin und Trimethylammin beobachtet.

Negative Ionen werden zumeist durch Elektronenanlagerung an O₂ gebildet. Im

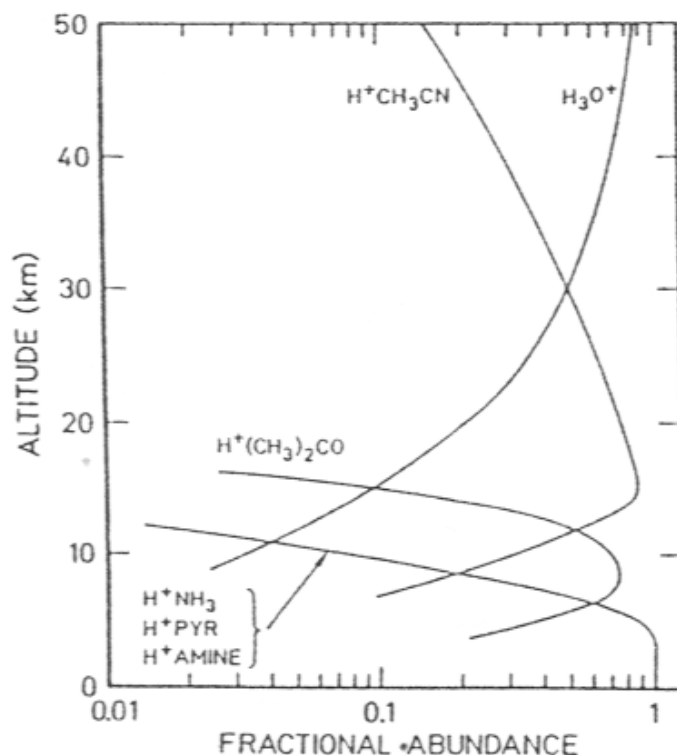


Abbildung 2.4: Fraktionshäufigkeiten positiver Ionen in Abhängigkeit von der Höhe. Die Ionen sind in Gruppen, nach ihren Kernionen sortiert. Die Anzahl und Art der Liganden wird nicht berücksichtigt. Aus [Vig95].

Laufe von 10^{-3} s werden durch Reaktionen mit relativ häufigen Spezies wie O, O₂, CO₂, O₃ und H₂O Ionen der Form CO₃⁻(H₂O)_n gebildet [Arn78b]. Hieraus entstehen die stabileren NO₃⁻(HNO₃)_n Ionen. Durch Reaktion mit H₂SO₄ können hieraus Ionen mit HSO₄⁻ Kern gebildet werden [Arn80]. Diese Reaktion wird auch ausgenutzt, um mittels PACIMS (Passive Chemische Ionisations Massenspektrometrie) die H₂SO₄ Konzentration der Atmosphäre zu bestimmen [Arn81, Vig81]. Die Höhenverteilung negativer Ionen ist wesentlich übersichtlicher, als die positiver Ionen. Zwischen 0 und 30 km Höhe dominieren NO₃⁻ Kernionen (90 %), lediglich 10 % der Ionen besitzen HSO₄⁻ Kerne. Zwischen 32 und 42 km kehrt sich das Verhältnis um, da auf Grund zunehmender Temperatur (Verdampfung von Aerosolpartikeln) die Konzentration der gasförmigen H₂SO₄ zunimmt. NO₃⁻ Kernionen können so durch HSO₄⁻ Kernionen ersetzt werden. In niedrigeren Höhen liegt H₂SO₄ vor allem in Aerosolpartikeln kondensiert vor.

Ziel der in Kapitel 7 dargestellten Messungen ist es, zu klären, ob atmosphärische Ionen innerhalb ihrer Rekombinations-Lebensdauer durch Aufnahme kondensierbarer Substanzen zu massereichen Cluster-Ionen, oder gar zu stabilen Aerosolpartikeln über ioneninduzierte Nukleation anwachsen können.

2.2 Nukleation von Aerosolpartikeln

2.2.1 Homogene und ioneninduzierte Nukleation

Wenn der Partialdruck eines Dampfes p , in der Gasphase über einer Flüssigkeit seinen Sättigungsdampfdruck p_S^0 (bezogen auf eine unendlich ausgedehnte, ebene Flüssigkeitsoberfläche) überschreitet, dann kondensiert der Dampf auf der Flüssigkeitsoberfläche, bis das Sättigungsverhältnis $S = p/p_S^0$ den Wert 1 erreicht. Wenn keine flüssige Phase, oder eine flüssige Phase nur in Form von Tröpfchen bereits vorhanden ist, kann das S wesentlich größer als 1 werden, ehe Kondensation einsetzt. Der Sättigungsdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche nimmt mit dem Krümmungsradius zu. Dieses Verhalten ist als Kelvin-Effekt bekannt und liegt an der Anzahl benachbarter Moleküle in der flüssigen Phase, die mit der Krümmung der Oberfläche abnimmt. Die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um Moleküle aus der flüssigen Phase zu entfernen und in die Gasphase zu überführen, nimmt mit der Krümmung ab, dadurch können mehr Moleküle in die Gasphase entweichen, wodurch der Dampfdruck steigt.

Ein thermodynamischer Prozess in der Natur läuft spontan ab, wenn die freie Energie $G = U + pV - TS$ des Systems bei diesem Prozess abnimmt, d.h., wenn $\Delta G < 0$ ist. Dabei bedeuten U die innere Energie und S die Entropie. Ein Gleichgewichtszustand wird durch ein Extremum der freien Enthalpie (auch Gibbs freie Energie genannt) gekennzeichnet. Diese Sachverhalte folgen unmittelbar aus den beiden thermodynamischen Hauptsätzen [Roe94].

Die treibende Kraft für den Übergang eines Moleküls von der Gasphase (Index v) in die flüssige Phase (Index l) ist die Änderung der freien Enthalpie:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{hom}^n &= G_l - G_v \\
 &= n(g_l - g_v) + A\gamma \\
 &= -nk_B T \ln S + (4\pi)^{1/3} (3v_l)^{2/3} \gamma n^{2/3} \\
 &\propto -n \ln S + n^{2/3}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Hierbei ist n die Anzahl der Moleküle in dem Tropfen, g_l und g_v sind die freien Enthalpien pro Molekül in der flüssigen Phase, und in der Gasphase. A ist die Oberfläche des Tropfens, γ die Oberflächenspannung. Der erste Term der Gleichung wird Volumenterm genannt, er enthält die Differenz der freien Enthalpie aller Moleküle die im Tröpfchen sind, im Vergleich dazu, wenn sie in der Gasphase wären. Der zweite Term ist der Oberflächenterm und beschreibt die Arbeit, die nötig ist, um die Oberfläche des Tröpfchens bei dem Hinzufügen eines Moleküls aus der Gasphase zu erhöhen. Für $S < 1$ sind beide Terme positiv. Damit ist ΔG positiv, und wird mit steigendem n zunehmen (siehe Abbildung 2.6, oben), der Nukleations-Prozess läuft somit nicht ab. Wenn $S > 1$ gilt, wird der erste Term für große n und der zweite Term für $n \rightarrow 0$

dominieren. Das bedeutet, dass ΔG_{hom}^n zuerst mit n zunimmt, und dann, wenn ein bestimmtes kritisches n^* erreicht ist, mit weiter zunehmendem n sinkt (siehe Abbildung 2.6, oben). Die kritische Clustergröße n^* und der kritische Wert ΔG^* kann durch Differenziation der Gleichung 2.5 erhalten werden:

$$n^* = \frac{4\pi v_l^2}{3} \left(\frac{2\gamma}{k_B T \ln S} \right)^3 \quad \Delta G^* = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} v_l^{2/3} \gamma n^{*2/3} \quad (2.6)$$

Wenn ein Cluster die kritische Molekülanzahl n^* erreicht hat, wird die freie Enthalpie bei jedem weiteren, kondensierenden Molekül abnehmen. Daher kann es ohne thermodynamische Limitierung, durch kinetische Anlagerungen (kinetisch limitiert) weiter wachsen. Die kritische Anzahl der Moleküle n^* hängt stark von dem Sättigungsverhältnis S ab (siehe Abbildung 2.6). Dieses Cluster wird kritisches Cluster genannt.

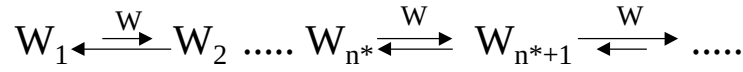


Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung des Nukleationsprozesses

Vereinfachend kann man den Prozess der Nukleation durch das Schema der Abbildung 2.5 ausdrücken. Durch kinetische Anlagerung von Molekülen W und das Molekül W_1 können Cluster W_n entstehen. Diesem Prozess entgegen wirkt jedoch die thermische Dissoziation dieser Cluster, die mit abnehmendem n größer wird (Kelvin-Effekt). Ab einer bestimmten Clustergröße W_{n^*} wird die Wahrscheinlichkeit für den Vorwärts- und Rückwärtsprozess gleich groß. Kritische Cluster können in kinetischer Limitierung weiter wachsen, da nun die Wahrscheinlichkeit der Ablagerung geringer ist, als die der Anlagerung.

Die Anzahl der Moleküle, die sich je Sekunde an den kritischen Cluster anlagern, multipliziert mit der Anzahldicke kritischer Cluster, wird als die Nukleationsrate J_m definiert und gibt somit die Massen- bzw. Molekülzunahme je Zeiteinheit aller nukleierten Partikel wieder. Alternativ dazu kann man auch die Nukleationsrate J_n der Partikelanzahl definieren, die die Anzahl der je Zeiteinheit neu gebildeten Partikel (kritischen Cluster) beschreibt.

Wenn in der Atmosphäre Kondensationskerne vorhanden sind, die einen gewissen Anfangsradius für die Kondensation bzw. Nukleation zur Verfügung stellen, wird der Prozess erleichtert. Man spricht in diesem Fall von *heterogener Nukleation*. Ein Beispiel ist die Aktivierung bestehender Aerosolpartikel durch Wasserdampf zu Wassertropfen. Einen Spezialfall der heterogenen Nukleation stellt die ioneninduzierte Nukleation, die Anlagerung weiterer Moleküle an ein Ion, dar. Die klassische makroskopische Theorie besagt, dass die freie Energie, die nötig ist, um ein geladenes Partikel des Radius r_0 in

den Radius r zu überführen, durch die Thomson Gleichung [Tho06] beschrieben wird:

$$\Delta G_c^n = \Delta G_{Hom} + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0}(1 - \epsilon^{-1})(r_0^{-1} - r^{-1}) \quad (2.7)$$

$$\propto -n \ln S + n^{2/3} - n^{-1/3} + const. \quad (2.8)$$

q ist die Elementarladung, ϵ_0 die Influenzkonstante und ϵ die relative Dielektrizitätskonstante der nukleierenden Flüssigkeit. Die Dielektrizitätskonstante des Dampfes wird als 1 angenommen. Die ersten 2 Terme beschreiben die Änderung der freien Enthalpie durch homogene Nukleation (Gleichung 2.5), der dritte Term erweitert diese Gleichung für geladene Partikel. Er beschreibt die Änderung des elektrischen Feldes, die durch die Kondensation eines Filmes eines bestimmten Radius und eines bestimmten ϵ hervorgerufen wird. Die Thomson Gleichung ist ein makroskopisches Model und enthält keine Informationen über die Struktur der Ionen und das Vorzeichen deren Ladung. Somit wird eine Nukleationsrate vorausgesagt, die unabhängig vom Vorzeichen ist. Dies ist sicherlich eine starke Vereinfachung und wird durch unsere, in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellten, Messungen widerlegt*.

Für einige grundsätzliche Überlegungen reicht die Gleichung jedoch aus. Der zusätzliche Term $\propto n^{-1/3}$ in Gleichung 2.8 im Vergleich zu ΔG_{hom}^n hat wichtige Konsequenzen für sehr kleine Cluster: Bei der homogenen Nukleation geht ΔG_{hom}^n gegen 0 für $n \rightarrow 0$. Bei der Kondensation auf einem Ion wird ΔG_c^n für $n \rightarrow 0$ sehr groß. Das führt zu einem Minimum von $\Delta G_c^n = \Delta G^i$ für ein bestimmtes $n^i > 0$ (siehe Abbildung 2.6, unten). Dieses Minimum ist für die spontane Bildung von kleinen Cluster-Ionen verantwortlich und führt somit zu einem Maximum der Ionenverteilung bei einem $n > 1$. Dieses Minimum von ΔG_c^n kommt dadurch zustande, dass durch den Kelvin-Effekt bei der Annäherung von n an 1 der Sättigungsdampfdruck extrem steigt. Für ein geladenes Molekül ist der maximale Sättigungsdampfdruck für ein gewisses n ungleich 1 erreicht, dies führt zu einem zusätzlichen Extremum. Diese „Klein-Ionen“ sind im thermodynamischen Gleichgewicht. Insbesondere ist die Anlagerung polarer Moleküle wie H_2SO_4 und H_2O an ein Ion stark vereinfacht. Die Ladung stabilisiert das Cluster. Die Ionen-Molekül-Stoßrate ist gegenüber der Stoßrate zweier ungeladener Moleküle um ca. einen Faktor 10 erhöht [Yu00a]. Solche Ionen-Cluster sind sowohl aus Messungen in der Atmosphäre, als auch aus Labormessungen bekannt (siehe Abschnitt 2.1.2, Kapitel 5, 6, 7).

Im Schema der Abbildung 2.5 bewirkt das Vorhandensein eines zentralen Ions somit sowohl die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der Vorwärtsrichtung, als auch eine Erniedrigung der Wahrscheinlichkeit des Abdampfens.

Wenn man Gleichung 2.8 nach n ableitet, erhält man die Anzahl der Moleküle n^i

*Die chemischen Eigenschaften der Ionen und kondensierenden Materie führen dazu, dass sich gewisse Moleküle bevorzugt an Ionen eines bestimmten Vorzeichens anlagern.

und n^* in dem stabilsten und dem kritischen Cluster. Daraus erhält man eine Beziehung zwischen diesen Größen und der Übersättigung S :

$$S = \exp \left(\frac{v_l}{k_B T} \left[2\gamma \left(\frac{4\pi}{3v_l n^{*,i}} \right)^{1/3} - \frac{q^2}{32\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{4\pi}{3v_l n^{*,i}} \right)^{4/3} \right] \right). \quad (2.9)$$

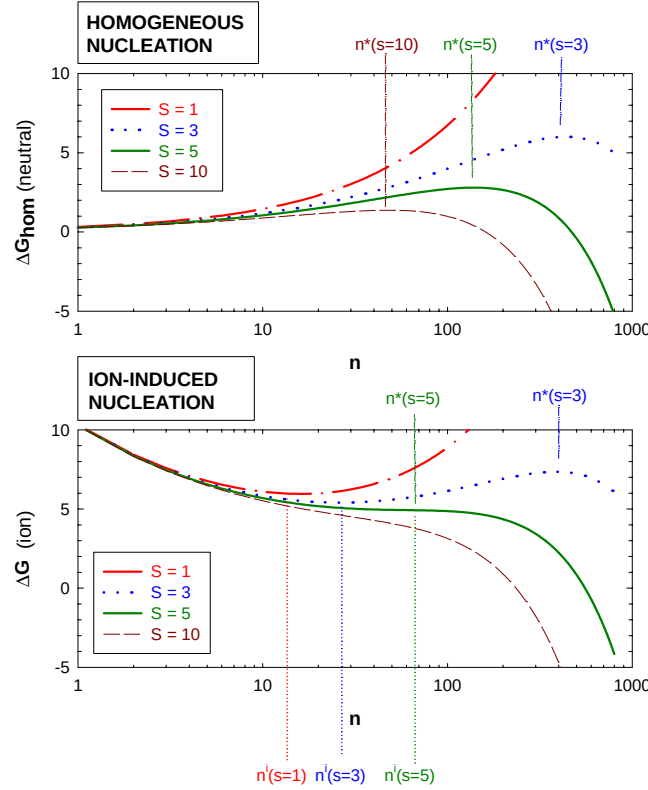


Abbildung 2.6: ΔG bei der homogenen (oben) und ioneninduzierten (unten) Nukleation in Abhängigkeit von der Clustergröße n , für verschiedene Übersättigungen. Aus [Woh00a].

In Abbildung 2.6 ist die freie Enthalpie für die homogene Nukleation (oberer Teil der Abbildung) und für die ioneninduzierte Nukleation (unterer Teil) dargestellt. Man sieht, dass für $S \leq 1$ weder homogene, noch ioneninduzierte Nukleation möglich ist. Für $S > 1$ muss bei beiden Prozessen die gleiche Schwelle $\Delta G = \Delta G^*$ überwunden werden. Jedoch geschieht dies bei der ioneninduzierten Nukleation leichter, weil eine große Population kleiner Cluster-Ionen um n^i existiert ($n^i > 1$), die Boltzmann verteilt ist, und somit besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit dafür Cluster mit n^* Molekülen anzutreffen. Die neutralen Moleküle sind vorwiegend Monomere (das Maximum der Boltzmannverteilung liegt bei $n = 1$). Dadurch ist der Teil der Cluster, der über die kritische Anzahl n^* („Ausläufer“ der Boltzmannverteilung mit $n \geq n^*$) wachsen kann, für geladene Teilchen wesentlich größer als für neutrale Teilchen. Für $S < 1$ ist das Ionenspektrum zunächst ein-modal, mit einer scharfen Verteilung um das Maximum

n^i , bei steigendem S wird es dann bi-modal, da ein Teil der Ionen über die kritische Anzahl n^* wachsen kann. Solche bi-modalen Verteilungen wurden bei unseren Labor-messungen und im Abgasstrahl eines Düsenflugzeuges am Boden (Kapitel 6 und 5) detektiert. Bei großem S , wenn $n^i \geq n^*$ gilt, wird die Verteilung wieder ein-modal, es existiert keine Schwelle für die Ioneninduzierte Nukleation mehr. Alle Ionen können zu Aerosolpartikeln anwachsen (solche Situationen sind im Abgasstrahl von Düsentriebwerken im Flug detektiert worden, Abschnitt 5.3.5). Die Ionen der Nukleations-Mode sind über einen großen Bereich verteilt. Ihre durchschnittliche Größe hängt bei fester Übersättigung S nur von der Zeit ab, die sie zur Verfügung haben um mit neutralen Gasmolekülen und Clustern wechselzuwirken. Die Ionen der Nukleationsmode wachsen in kinetischer Limitierung. Das neutrale Spektrum wird dagegen immer ein-modal sein.

Für die Bildung von Aerosolpartikeln durch Ioneninduzierte Nukleation ist noch ein anderes Detail von Interesse. Durch elektrostatische Anziehungskräfte können sich entgegengesetzt geladene unterkritische Cluster anziehen und so größere Cluster bilden, die u.U. sogar überkritische Cluster sind. Diese Aerosolbildung durch Ionen-Ionen Rekombination wurde von [Arn82a] vorgeschlagen, und von [Tur98] aufgegriffen. In der vorliegenden Arbeit können hierzu keine Aussagen getroffen werden, da dieser Effekt eine Senke für Ionen darstellt, die so entstandenen überkritischen Cluster können von LIOMAS nicht detektiert werden. Mit LIOMAS lässt sich nur der Wachstumsprozess geladener Teilchen beobachten, d.h. die Anlagerung von Molekülen an Kernionen. Ein Wachstum der Ionen der nicht „nukleierten“ Mode spiegelt jedoch eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit dafür wider, dass die durch Rekombination entstehenden Cluster eine überkritische Größe besitzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ioneninduzierte Nukleation aus folgenden Gründen gegenüber der homogenen Nukleation bevorzugt abläuft:

- spontane Bildung von Cluster-Ionen, insbesondere durch Anlagerung polarer Moleküle
- Stabilisierung dieser Pränukleations Embryos durch elektrostatische Kräfte, Verringerung des Abdampfens
- Ionen-Molekül-Stoß-Ratenkoeffizient wesentlich größer als geometrischer Stoßquerschnitt zwischen neutralen Reaktionspartnern
- Erhöhung der Vorwärtsrichtung durch Wechselwirkung zwischen Dipol und elektrischer Ladung
- Erhöhte Wahrscheinlichkeit für $n > n^*$ durch Population um $n = n^i$
- Ionen-Ionen Rekombination führt zu neutralen Clustern, für die $n > n^*$ gelten kann

Die ioneninduzierte Nukleation ist durch die Ionenkonzentration limitiert. Die Nukleationsrate durch ioneninduzierte Nukleation kann nie die Ionen-Produktionsrate übersteigen.

Ioneninduzierte Nukleation findet im Abgasstrahl von Düsentriebwerken statt (siehe Kapitel 5), dies wurde von unserer Gruppe erstmals bewiesen [Woh00b]. In der Wilson-Kammer wird die ioneninduzierte Nukleation dazu ausgenutzt, um die Bahnen von Elementarteilchen sichtbar zu machen. In Kapitel 6 wird ein Mechanismus der ioneninduzierten Nukleation im Labor beschrieben. Nach theoretischen Überlegungen von Yu und Turco, sollte ioneninduzierte Nukleation auch in der Hintergrundatmosphäre ablaufen [Tur98, Yu00b, Yu00a]. Dies wird erstmals experimentell in Kapitel 7 untersucht.

2.2.2 Heteromolekulare Nukleation

Die bisherigen Betrachtungen wurden vereinfachend für ein System, das nur aus einer kondensierenden Spezies besteht, durchgeführt. Der allgemeinere Fall, mit dem man es auch in der Natur meistens zu tun hat, ist die heteromolekulare Nukleation, bei der also mehrere kondensierende Spezies vorhanden sind. Um den Fall der homogenen heteromolekularen Nukleation zu betrachten, muss S in der Kelvin Gleichung (Gleichung 2.6) durch ein allgemeineres $S' = S_a^{1-X_b^*} S_b^{X_b^*}$, und das molekulare Volumen v_l durch $\bar{v} = (1 - X_b)v_a + X_b v_b$ ersetzt werden (X_a und X_b bezeichnen die Konzentrationen des Dampfes der Spezies a und b). Dies drückt aus, dass die Nukleation drastisch erhöht sein kann, wenn eine Mischung der Spezies a und b einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck besitzt, als der Dampfdruck der einzelnen Komponenten a und b . Dies ist zum Beispiel für eine Mischung von H_2SO_4 und H_2O der Fall. Durch die starken Bindungen die diese Komponenten miteinander eingehen ist die Existenz der flüssigen Phase der Mischung energetisch bevorzugt, im Vergleich zur flüssigen Phase der einzelnen Komponenten (siehe z.B. [Roe94]). Die freie Enthalpie stellt nun (aufgetragen in Abhängigkeit von der relativen Konzentration der zwei Spezies) eine zweidimensionale Oberfläche dar, auf der das kritische Cluster im Sattelpunkt sitzt. Durch Ableiten erhält man die Zusammensetzung des kritischen Clusters (n_a^* , n_b^*). Diese Betrachtungen sind jedoch auch für die ioneninduzierte Nukleation richtig, so dass die Zusammensetzung und Größe des kritischen Clusters identisch bleibt (siehe [Mä92, Kul91]). Die Population der kleinen Ionen-Cluster existiert ebenfalls, so dass die ioneninduzierte Nukleation auch im heteromolekularen Fall bevorzugt abläuft.

2.2.3 Bildung von Aerosolpartikeln in der oberen Troposphäre

Schlüsselparameter für atmosphärische Teilchenneubildung sind nach theoretischem Verständnis mindestens drei Faktoren:

- Die Partialdrücke, d.h. die Sättigung kondensierbarer Spurengase, in erster Linie H_2SO_4 , aber auch einer Vielzahl bisher nicht identifizierter organischer Verbindungen.
- Die Wasserdampfsättigung (relative Feuchte, RH), die innerhalb binärer ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$), ternärer ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$), und womöglich auch komplizierterer Systeme die Nukleationsraten entscheidend (siehe oben) mitbestimmt.
- Die Größe bereits vorhandener Aerosoloberfläche, welche mit der Nukleation um die kondensierbaren Spezies konkurriert.

Hohe Partialdrücke, hohe RH und geringe bereits vorhandene Aerosoloberflächen favorisieren prinzipiell die Nukleation. Aufgrund der vorangehenden Überlegungen kann davon ausgegangen werden, dass dies sowohl für ioneninduzierte als auch homogene Nukleation gilt, wobei INU prinzipiell früher (niedrigere Partialdrucke, RH und höhere Oberfläche) einsetzen sollte, jedoch durch die Konzentration, bzw. die Produktionsrate der atmosphärischen Ionen limitiert ist.

Trotz dieses qualitativen Verständnisses der Nukleation ist es anhand der klassischen Nukleationsmodelle nicht ohne weiteres möglich Nukleation in der Atmosphäre umfassend quantitativ zu beschreiben und vorher zu sagen. [Reu00] kann die Nukleation und das Wachstum der in der OT gemessenen Aerosolpartikel nicht mit theoretischen Modellen erklären. Im Gegensatz dazu findet [Web99] mit zunehmender Höhe eine zunehmende Übereinstimmung der detektierten Nukleationsergebnisse mit der Theorie.

Neuere Arbeiten versuchen, weitere, die Nukleation beeinflussende Parameter zu berücksichtigen. Hierbei spielen insbesondere dynamische Prozesse eine Rolle [Eas94, Big97, Nil98]. So sollen folgende Bedingungen die Nukleation begünstigen:

- Atmosphärische Wellen, Schwerewellen
- Leichte und starke Turbulenzen
- Hohe Dynamik, Durchmischung
- Konvektionen

Dieses Verhalten wird insbesondere dadurch erklärt, dass die Nukleationsrate um ca. einen Faktor 10 steigt, wenn die Temperatur eines Luftpaketes, z.B. durch Durchmischung oder Konvektion, schnell um 2-3°C abkühlt. Experimentelle Nachweise

erhöhter Partikelproduktion in konvektiven Zellen wurden von [Cla99b, Reu99, Zah00] erbracht.

[Sch00b] stellt umfangreiche Messungen, insbesondere von ultrafeinen Aerosolpartikeln (> 3 nm) vor, untersucht diese unter dem Aspekt der Partikelneubildung, definiert „Burst“[†] Ereignisse und klassifiziert mittlere Aerosolprofile für verschiedene Jahreszeiten und Breiten. Es stellt sich heraus, dass Teilchenneubildung häufig direkt mit dem Lebenszyklus von Wolken verknüpft ist. Insbesondere scheint bei der in der Auflösung begriffenen Wolke (z.B. die Wolkenränder) effiziente Partikelneubildung stattzufinden. Eine sich auflösende Wolke ist durch eine (noch) hohe RH und niedrige Partikeloberfläche (Scavenging durch Ausregnen, Verdunstung) gekennzeichnet. An der Oberfläche von Wolken spielen zusätzlich erhöhte aktinische Flüsse, und somit eine u.U. größere photochemische Produktion von kondensierbaren Gasen eine Rolle. In [Cla99b, Cla99a] wird ebenfalls von erhöhter Partikelproduktion in der Nähe von Wolken, bzw. in wolkenprozessierten Luftmassen, berichtet.

Das in [Sch00b] dargestellte mittlere Aerosolprofil mittlerer Breiten der Sommermonate (diese Bedingungen entsprechen denen der Messkampagne UFA, Kapitel 7), weist von der Erdoberfläche (ca. $20\,000\text{ cm}^{-3}$) aus abnehmende Aerosolkonzentrationen auf. In ca. 4 km Höhe wird ein lokales Minimum ($< 1\,000\text{ cm}^{-3}$) durchlaufen. Zur Tropopause steigt die mittlere Konzentration auf ca. $3\,000\text{ cm}^{-3}$ wieder stark an und nimmt in der unteren Stratosphäre mit der Höhe wieder ab. Jedoch zeichnen sich die Aerosolkonzentrationen insbesondere durch starke, kleinräumige Variabilitäten aus. Dieses Ansteigen der Konzentration zwischen 4 km Höhe und Tropopause deutet auf eine konstante Aerosolpartikel-Quelle in der oberen Troposphäre hin. Wäre nur konvektiver Transport für das Vorhandensein von AP verantwortlich, würde die Konzentration monoton mit der Höhe abnehmen. Da zusätzlich ein mit der Höhe zunehmender Teil der Partikel volatil[‡] ist, wird „gas to particle conversion“, also die Bildung von Aerosolpartikeln aus der Gasphase als Quelle für diese Partikel aufgeführt. Starke Partikel Neubildungsereignisse („Bursts“) treten vorwiegend in Antikorrelation mit größeren Partikeln (> 100 nm) auf, und sind oberhalb von 6 km anzahlmäßig häufig, aber räumlich eng begrenzt. Die hauptsächlich volatilen ultrafeinen Partikel sind aber praktisch immer vorhanden und machen eine Nettoquelle und einen substanziellen Anteil am Gesamtaerosol aus. Die OT ist also eine Zone der Atmosphäre, in der effektive Partikelneubildung stattfindet. Ziel des Projektes UFA (Kapitel 7), und der vorliegenden

[†]Kurzzeitige kräftige Schwankungen der AP die sich hauptsächlich in $N3$ und $N5$ und weniger in $N14$ (Partikeldurchmesser $< 3, 5, 14$ nm) bemerkbar machen. In der Troposphäre werden so Konzentrationen von mehreren $1\,000$ bis $10\,000\text{ AP/cm}^3$ erreicht.

[‡]Bei Erhitzen verdampfen die AP. Im Gegensatz dazu sind Partikel aus starken bodennahen Primärquellen vor allem nicht flüchtige Rußpartikel, Seesalzpartikel, oder mineralische Komponenten.

Arbeit ist es, die Mechanismen dieser Partikelproduktion zu untersuchen und zu klären, ob und zu welchem Anteil die Partikelbildung über ioneninduzierte Nukleation abläuft.

In der Tropopausenregion sind die Aerosolverteilungen durch eine lange Verweilzeit[§], und geringere Partikelneubildung gekennzeichnet. Oberhalb der Tropopause nimmt die AP Konzentration stark ab (s.o.). C.A. Brock berichtet, dass in Zeiten ohne vulkanische Aktivität[¶], v.a. der Transport von in der OT produzierten AP in die untere Stratosphäre, die Quelle stratosphärischen Aerosols darstellt [Bro95]. [Zah00, Reu99] berichten jedoch von Partikelproduktion in von troposphärischer Luft unbeeinflussten stratosphärischen Luftmassen, die nach einer konvektiven Hebung der Tropopause stattgefunden hat.

Die untere Detektionsgrenze herkömmlicher Partikel-Zähler von 3 nm führt dazu, dass zwischen tatsächlichem Nukleationsereignis und möglicher Detektion des selben einige Zeit (u.U. mehrere Stunden) vergeht, in der die frisch gebildeten Partikel durch Koagulation und Kondensation die entsprechende Größe erreichen. Diese zeitliche Lücke kann dafür verantwortlich sein, dass sich die theoretischen Vorgaben nicht immer gut mit den tatsächlichen Nukleationsereignissen decken. LIOMAS verringert die Detektionsgrenze für geladene Teilchen bis in den molekularen Bereich, so dass Nukleationsereignisse ohne zeitliche Verschiebung sichtbar gemacht werden sollten.

2.3 Partikelbildung im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen

Der Luftverkehr hat in den letzten Jahrzehnten ständig zugenommen. Die Anzahl der Passagierkilometer hat sich seit 1960 jährlich um 9 % erhöht, nahezu ebenso stark ist das Frachtaufkommen gestiegen [Pen99]. Mit diesem Wachstum geht ein ständiger Anstieg der Emissionen von Flugzeugen einher, denn die Effizienzsteigerung und Schadstoffreduzierung bei neueren Flugzeugen kann die Erhöhung des Flugaufkommens nicht aufwiegen. Die Regionen des stärksten Luftverkehrsaufkommens sind Nordamerika und Europa. Auch für die Zukunft wird weiterhin ein großes Wachstum des Flugaufkommens prognostiziert, wobei in Asien das Wachstum besonders groß sein wird. Bis zum Jahr 2015 wird mit einer Verdoppelung des Kerosinverbrauchs gerechnet [Bra98].

In diesem Abschnitt werden die Prozesse der Partikelbildung im Abgasstrahl erläutert und auf die möglichen Auswirkungen des Luftverkehrs auf Wolkenbildung und Klima hingewiesen. Hierbei geht es vorwiegend um die Rolle der Ionen bei der Partikelbildung. Messungen, die bei der Messkampagne Schwefel 6 im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden [Woh00b, Arn00, Eic01] haben dazu bei-

[§]Geringeres Scavenging auf Grund geringerer Feuchte d.h. Coagulation und Kondensation.

[¶]Vulkaneruptionen stellen eine Quelle stratosphärischen Aerosols dar.

getragen, die Wichtigkeit der Chemi-Ionen bei der Partikelbildung im Abgasstrahl zu beweisen.

2.3.1 Flugzeug Emissionen

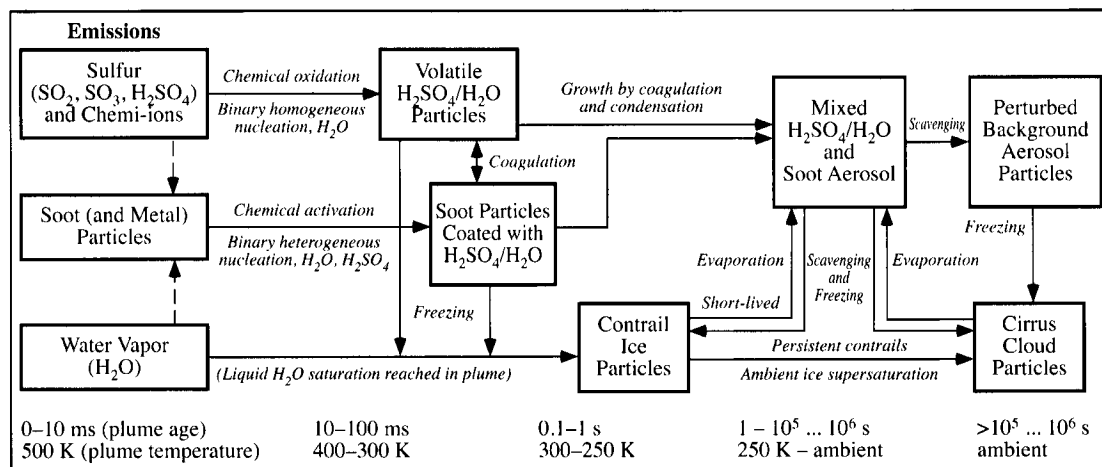


Abbildung 2.7: Bildung und Prozessierung von Aerosolpartikeln und Contrails im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen aus: [Pen99]

Die primären Emissionen von Düsenflugzeugen bestehen aus den Treibhausgasen CO_2 und H_2O , sowie NO , NO_2 (NO_x), Schwefel Oxiden (SO_x), Chemi-Ionen und Ruß (Abbildung 2.7). Die gebildeten Mengen CO_2 und H_2O sind recht gut bekannt. Für die Schwefel- und Stickstoffhaltigen Verbindungen und die Rußpartikel ist die Unsicherheit wesentlich größer. Auf die Chemi-Ionen wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

CO_2 und H_2O Emissionen nehmen als Treibhausgase Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde. CO_2 und H_2O sind unvermeidbare Produkte der Verbrennung. CO_2 aus der Verbrennung ist ein langlebiges Spurengas und verhält sich ebenso, wie von anderen Quellen emittiertes CO_2 . Der relative Einfluss des Flugzeug CO_2 bestimmt sich aus dem Verhältnis des beim Flugverkehr produzierten CO_2 und CO_2 , das durch andere anthropogene Quellen verursacht wurde.

Die von Flugzeugen produzierte Menge H_2O ist sehr klein im Vergleich zur natürlichen Konzentration dieses Gases in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre. Ob ein Contrail gebildet wird oder nicht hängt von der H_2O Konzentration und der Temperatur der durchflogenen Luftmasse ab und hängt nicht von der H_2O Produktion des Triebwerkes ab. Daher scheint die Emission von H_2O unkritisch in Bezug auf das Klima zu sein. Für eine mögliche zukünftige Flotte von Überschallflugzeugen, die besonders hoch fliegen, könnte dies jedoch anders sein (niedrigere H_2O Konzentrationen in der mittleren Stratosphäre).

NO_x Emissionen aus Flugzeugantrieben wurden in den letzten Jahren durch Bodenmessungen und in-situ Messungen quantifiziert [Sch96, Sch97a, Pen99, Zie00]. [Pen99] schätzt den Anteil der Flugzeug produzierten NO_x Konzentration in den Regionen mit dem stärksten Luftverkehr zu 20 % des gesamten NO_x ab. Durch erhöhte NO_x Konzentrationen wird die Konzentration des Treibhausgases O_3 erhöht und die Lebensdauer von Methan, das ebenfalls ein Treibhausgas ist, herabgesetzt (durch erhöhte OH Konzentration bei der O_3 Bildung).

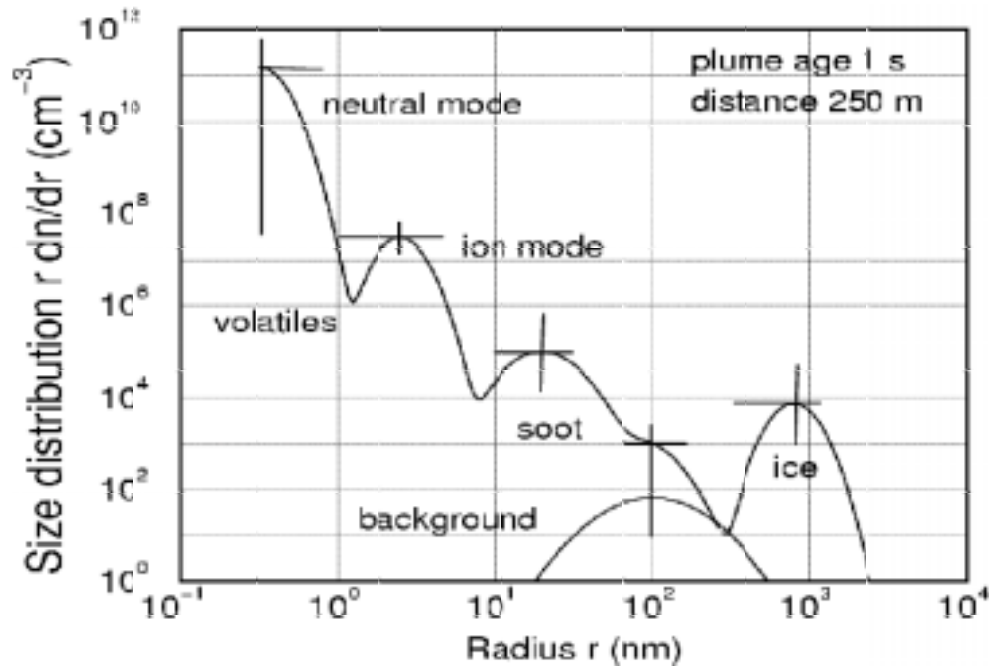


Abbildung 2.8: Schematische Größenverteilung der Partikel im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen, bei einem Alter des Abgasstrahls von 1 s (aus [Pen99]).

Von Flugzeugen direkt emittierte Aerosolpartikel bestehen aus Ruß und Metall. Die Anzahl der emittierten Rußpartikel hängt nicht signifikant vom benutzten Treibstoff ab [Pen99] und beträgt zwischen 10^{15} und 10^{16} Partikel pro kg verbranntem Treibstoff. Ruß besteht aus kleinen, Kohlenstoff haltigen Kugeln, die sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern. Der Durchmesser, von typischen Flugzeugabgas Rußpartikeln ist ungefähr 30 nm mit einem weiteren kleinen Maximum bei 100 - 200 nm (siehe Abbildung 2.8).

Die Existenz großer Mengen (10^{17} /kg Treibstoff) volatiler Aerosolpartikel mit Größen von 3 - 10 nm im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen wurde bei in-situ Messungen nachgewiesen [Pet97, Sch98, Sch00a]. Die Vorläufergase dieser flüssigen Aerosolpartikel sind Wasserdampf, oxidierte Schwefelverbindungen, Chemi-Ionen und unverbrannte Kohlenwasserstoffe.

Kerosin enthält typischerweise 400 mg Schwefel pro Kilogramm Treibstoff (FSC ,

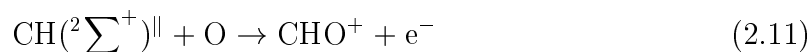
fuel sulfur content) [Bus95b]. Erlaubt sind bis zu 3 000 mg S pro kg Treibstoff. Damit werden etwa 60 000 t Schwefel pro Jahr durch den Flugverkehr in der Atmosphäre deponiert. Dieser zumeist in Höhen von 9-12 km emittierte Schwefel hat höhere Aufenthaltszeiten in der Atmosphäre als bodennah emittierter Schwefel, da besonders in der unteren Stratosphäre weniger Wolkentröpfchen vorhanden sind, die den Schwefel aufnehmen und oxidieren bzw. durch Ausregnen entfernen können. Der Treibstoffschwefel ist in verschiedenen organischen Verbindungen enthalten, aus denen das Kerosin besteht. Bei der Verbrennung des Treibstoffs wird der Schwefel zu SO_2 aufoxidiert. Ein kleiner Teil dieses SO_2 wird über den Stockwell-Calvert-Mechanismus (siehe Kapitel 6, Gleichung 6.1, [Cal78, Sto83]) mit OH-Radikalen, die ebenfalls vom Triebwerk emittiert werden [Tre98], zu SO_3 und weiter zu H_2SO_4 aufoxidiert [Rei93, Rei94b, Fre94, Arn98, Cur98]. Hierbei interessiert besonders die Effizienz ϵ , mit der der Treibstoffschwefel in H_2SO_4 umgewandelt wird. Messungen unserer Arbeitsgruppe ergaben einen Wert von 3% [Cur99a] und wiesen erstmals die Existenz von H_2SO_4 im Abgasstrahl direkt nach. Bei niedrigen FSC 's deuten hohe ϵ Werte (bis zu 50%) darauf hin, dass außer Schwefelsäure noch andere Spezies an Partikelentstehung und Wachstum beteiligt sind. In der Diskussion sind vor allem organische Verbindungen. [Kä98b] proklamiert daher, dass unterhalb eines gewissen FSC -Wertes (100 mg/kg) der Emissionsindex volatiler Partikel nicht mehr proportional zum FSC abnimmt.

H_2SO_4 wird auf Grund seines niedrigen Dampfdruckes über verschiedene Prozesse in Partikel umgewandelt, bzw. an bestehende Partikel angelagert (Abbildung 2.7). Beim Abkühlen des Abgasstrahls kann sich H_2SO_4 zusammen mit H_2O an Rußpartikel anlagern. Somit bewirkt H_2SO_4 eine Aktivierung dieser Partikel. Die Beschichtung mit Schwefelsäure und Wasser kann dazu führen, dass hydrophobe Partikel hydrophil werden.

Beim weiteren Abkühlen des Abgasstrahls kann $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ übersättigt sein und über binäre homogene Nukleation Partikel gebildet werden. Noch effektiver und früher kann sich H_2SO_4 aber an Chemi-Ionen anlagern (siehe folgender Abschnitt und Kapitel 5 und 6).

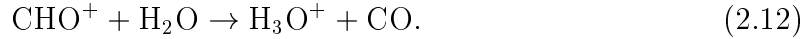
2.3.2 Die Rolle der Chemi-Ionen

Als Chemi-Ionen bezeichnet man Ionen, die bei den Verbrennungsprozessen im Inneren eines Düsentriebwerkes entstehen. Sie werden nicht durch thermische Ionisationsprozesse, sondern durch Radikal-Radikal-Reaktionen gebildet, z.B. [Cal83]:



^{||}Angeregter Zustand des Radikals.

wobei die CHO^+ -Ionen schnell zu Hydronium-Ionen weiterreagieren:



Die freien Elektronen lagern sich schnell an verschiedene Moleküle an:



Diese negativen Ionen reagieren dann wiederum auf verschiedenen Reaktionspfaden relativ schnell zu den stabilen NO_3^- - und HSO_4^- -Ionen weiter, die anschließend H_2O , H_2SO_4 und HNO_3 Moleküle anlagern [Cal83, Fre94, Arn98].

Messungen von Chemi-Ionen aus Flugzeugtriebwerken am Boden in Linien-Mode geben Aufschluß über die chemische Identität der Ionen. Hierzu wurden in unserer Gruppe von A. Frenzel, Th. Stilp, St. Aberle und A. Kiendler, positive wie negative Ionen aus Kerosinflammern und aus Triebwerken bei Bodenmessungen untersucht [Fre93, Sti96, Abe98, Kie99, Kie00a, Kie00b, Kie01b, Kie01a]. Massenspektren negativer Ionen zeigen hauptsächlich Cluster der Form $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$ mit $n=0, 1, 2, 3$. Aber auch die Ionen $\text{HSO}_4^-(\text{SO}_3)$, $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$ und $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m$ mit $m=0, 1, 2$ wurden beobachtet [Arn98]. Es sind bei positiven und negativen Ionenmessungen Hinweise darauf gefunden worden, dass sich auch organische Moleküle an Chemi-Ionen anlagern. Der begrenzte Massenbereich der Messungen in Spektrallinien-Mode kann jedoch bedeuten, dass ein Teil der Chemi-Ionen zu massereich ist um detektiert zu werden.

Die Konzentration von Chemi-Ionen wurde von unserer Gruppe erstmals hinter einem Düsentriebwerk am Boden bei sehr jungen Abgasaltern im ms Bereich gemessen [Arn00]. Die anfängliche Konzentration liegt im Bereich von 10^8 - 10^9 cm^{-3} und nimmt durch Ionen-Ionen Rekombination und Verdünnung des Abgasstrahls schnell ab.

Erste Messungen negativer Ionen eines Ionen-Massenspektrometers in Hoch-Pass-Modus (HPM) am Boden zeigten schon, dass die Ionen-Konzentration bis zum Ende des Massenbereiches von 550 amu nicht abnahm [Fre93]. Ähnliche Ergebnisse lieferten die ersten HPM Messungen im Abgasstrahl eines Düsenflugzeuges im Flug [Arn99]. Solche Messungen wurden bei stark erweitertem Massenbereich (9 000 amu) im Rahmen der vorliegenden Arbeit wiederholt [Woh00a, Eic01] und sind in Kapitel 5 dargestellt. Diese Messungen belegen, dass im Abgasstrahl vorhandene Ionen schnell zu Größen bis zu 9 000 amu und mehr anwachsen. Bei den Messungen am Boden weisen die Chemi-Ionen eine bi-modale Verteilung (siehe Abschnitte 2.2, 5) aus „Klein-Ionen“ im thermodynamischen Gleichgewicht und aus „nukleierten-Ionen“ auf. Im Flug, bei größeren

Abgasaltern und tieferen Temperaturen sind alle Ionen über die kritische Clustergröße gewachsen.

Frenzel und Arnold, [Fre94], diskutierten erstmals die mögliche Rolle von Chemi-Ionen bei der Neubildung von Aerosolpartikeln im Abgasstrahl von Düsentriebwerken. In jüngster Zeit veröffentlichte Modellrechnungen [Yu98b, Yu98a, Yu97, Kä98b] haben eine möglicherweise wichtige Rolle der Chemi-Ionen bei der Neubildung von Aerosolpartikeln im Abgasstrahl weiter herausgearbeitet.

Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, können die Chemi-Ionen durch anziehende elektrostatische- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr effektiv Gase mit niedrigem Dampfdruck wie Schwefelsäure und Wasser oder auch organische Moleküle anlagern. Dies führt zu einem effektiven Wachstum nahezu aller Ionen, das schneller, als das Wachstum neutraler Cluster ist. Durch Ionen-Ionen Rekombination können stabile Aerosolpartikel entstehen [Arn80, Tur98]. Die Verteilung frisch nukleierter Partikel (Abgasalter: 1 s) spaltet sich dadurch in zwei Moden auf, wobei die kleinere Mode, die die neutralen Cluster repräsentiert, einen Durchmesser von weniger als 1 nm besitzt, und die größere Mode, die die Ionen-Mode darstellt, um einen mittleren Durchmesser von 3 nm gruppiert ist (siehe Abbildung 2.8). Die Partikel dieser Mode sind groß genug, um mit optischen Partikel-Zählern detektiert werden zu können. Die klassische Nukleationstheorie konnte die gemessenen großen Konzentrationen kleiner Partikel nicht erklären. Erst die Annahme des hier erwähnten schnelleren Wachstums der Ionen-Mode konnte die experimentellen Ergebnisse wiedergeben [Kä98b].

2.3.3 Auswirkungen auf Wolkenbildung und Klima

Aus ihren Langzeitbeobachtungen von Aerosol in 9-13 km Höhe schätzen Hofmann et al. einen Anstieg der Partikelkonzentrationen um mindestens 5-13 % innerhalb der letzten 25 Jahre, der auf Flugzeugemissionen zurückzuführen ist [Hof98]. B. Kärcher schätzt für die nördliche Hemisphäre ab, daß die Änderung der Konzentration von Schwefelsäure-Aerosolpartikeln in der unteren Stratosphäre, die durch den heutigen Unterschall-Flugverkehr verursacht wird, 105 cm^{-3} betragen könnte, bei einer Hintergrundkonzentration von ca. 200 cm^{-3} . Die Aerosoloberfläche könnte zu $0.2 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ von Überschallflugzeugen stammen, bei einer Hintergrundaerosoloberfläche von $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ [Kä98a].

Die Emissionen des Luftverkehrs tragen zum direkten und indirekten Klimaeffekt durch Aerosolpartikel bei (siehe Kapitel 1). Hierbei ist der direkte Effekt klein, verglichen mit den anderen anthropogenen Emissionen. Der Strahlungsantrieb durch Kondensstreifenbildung wird jedoch auf 0.02 W/m^2 geschätzt [Min99]. Der indirekte Effekt als Strahlungsantrieb durch zusätzliche Cirruswolken, die vom Luftverkehr induziert würden, ist noch ungewiss. [Bou99] gibt jedoch an, dass die Bedeckung des Himmels

mit Cirruswolken im globalen Mittel jährlich um 1.1 % über den Kontinenten und um 3.5 % über den Ozeanen zunimmt. Er führt diese Zunahme auf den Luftverkehr zurück.

Ist die Temperatur des freien Abgasstrahls so weit abgesunken, dass die bestehende Wasserdampfkonzentration in der Gasphase übersättigt gegenüber der flüssigen Phase ist, so entsteht ein Kondensstreifen. Kondensstreifen bewirken eine Temperaturerhöhung in der oberen Atmosphäre und reduzieren sowohl die Sonnenstrahlung, die die Erdoberfläche erreicht, als auch die langwellige Abstrahlung der Erde in den Weltraum. Somit reduzieren Kondensstreifen die täglichen Temperaturunterschiede und führen zu einer Erwärmung der Troposphäre [Pen99]. Bei gegebener atmosphärischer Temperatur und relativer Feuchte kann vorausgesagt werden, ob sich ein Kondensstreifen bildet oder nicht [Pen99]. Neuere, effektivere Triebwerke produzieren niedrigere Abgasstrahltemperaturen und produzieren dadurch Kondensstreifen über einen größeren Höhenbereich [Pen99]. Dieser löst sich bei weiterer Verdünnung des Abgasstrahls wieder auf, wenn die Umgebungsluft trocken genug ist. Ist diese jedoch gegenüber Eis übersättigt, so kann sich ein langlebiger Kondensstreifen ausbilden, der sich möglicherweise in eine Cirruswolke weiterentwickeln kann. Oftmals ist die Eisübersättigung zu gering, um auf natürlichem Wege Cirren zu bilden, so wirken Flugzeuge als Trigger für die Cirrenbildung [Pen99]. Über diesen Mechanismus kann der Luftverkehr den Wolkenbedeckungsgrad und somit den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen.

Eine neuere Studie von Yu und Turco zeigt, dass in einem gealterten Abgasstrahl die Aerosolpartikel, die durch Chemi-Ionen gebildet wurden, groß genug werden können, um als Wolkenkondensationskern bei der Cirrenbildung zu wirken [Yu99].

Kapitel 3

Die Messmethode

In der Arbeitsgruppe „Umweltphysik Atmosphärischer Spurenstoffe“ am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg werden seit Jahren Messungen chemischer Spurengase (HNO_3 , SO_2 , Aceton, Acetonitril und andere) und Ionen durchgeführt. Für die Spurengasmessung wurde in der Gruppe eine Form der CIMS-Methode (Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie, siehe z.B. [Möh93, Gri97]) entwickelt. Atmosphärische Spurengase, die nur in Konzentrationen von einigen pmol/mol bis nmol/mol vorliegen, können mit ballon-, raketen- und insbesondere flugzeuggetragenen Massenspektrometern nachgewiesen werden. Die Methode wurde in der Vergangenheit sehr erfolgreich zur Untersuchung atmosphärischer Fragestellungen eingesetzt [Arn78a, Arn82b, Arn85, Sch86, Arn97a, Arn97b]. Die chemische Identität natürlicher Ionen wurde untersucht [Arn78a]. Messungen natürlicher Ionen werden desweiteren zur Bestimmung der H_2SO_4 Konzentration in der Atmosphäre mittels PACIMS (Passive-Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie, siehe z.B. [Möh93, Gri97]) genutzt. In der Vergangenheit sind auch Ionenmessungen im Abgas von Düsenflugzeugen und am Laborbrenner durchgeführt worden [Fre94, Kie99, Kie00a, Kie01a, Kie01b].

Um flugzeuggestützte Messungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre durchzuführen, sind sehr robuste und kompakte Messgeräte notwendig. Auf Forschungsflugzeugen, wie der Falcon Mystere des DLR (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt), ist die mechanische Beanspruchung sehr hoch und es steht nur ein sehr begrenztes Raumangebot zur Verfügung. Die Messplattform Flugzeug bedeutet auch, dass umfangreiche Sicherheitsvorschriften einzuhalten sind und aufwändige Genehmigungsverfahren durchlaufen werden müssen, um neue Messgeräte bzw. Komponenten zuzulassen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der an der Arbeitsgruppe und am Institut bestehenden Erfahrungen ein Large Ion Mass Spectrometer (LIOMAS) entwickelt und eingesetzt um massereiche Ionen (bis zu 9 000 amu bzw. 2 500 amu je nach Konfiguration) in der Hintergrundatmosphäre, im Abgasstrahl von Düsenflug-

zeugen und im Labor nachzuweisen. Die Funktionsweise und der Aufbau des LIOMAS Gerätes werden in diesem Kapitel beschrieben.

In Zusammenarbeit mit Stefan Wilhelm wurde eine flugzeuggetragene elektrostatische Sonde (ESP) zur Bestimmung der atmosphärischen Gesamtionenkonzentration entwickelt [Wil00]. Messprinzip und Konstruktion werden in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Zur Kalibration der LIOMAS Sonde wurde eine zweite elektrostatische Sonde im Labor und auf dem Flugzeug direkt im Strömungsröhr (Abschnitt 3.2.4) hinter der LIOMAS Einlassöffnung eingesetzt.

3.1 Quadrupol-Massenspektrometer

3.1.1 Theorie und Funktionsweise

Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) ist ein rein elektrischer Massenfilter. Ionen verschiedener Masse werden dadurch getrennt, dass sie in einem elektrischen Feld stabile oder instabile Trajektorien durchlaufen.

Die massenselektive Wirkung von elektrischen Quadrupol-Feldern wurde von W. Paul vorgeschlagen, wofür er 1989 den Nobelpreis für Physik erhielt [Pau53, Pau58, Pau90]. Die Weiterentwicklung ist in der Literatur eingehend beschrieben [Daw76]. Hier soll die prinzipielle Funktionsweise eines solchen Filters erläutert werden. Das ideale QMS besteht aus vier unendlich langen Grenzflächen hyperbolischen Querschnitts, die auf den Potenzialen Φ_0 und $-\Phi_0$ gehalten werden. Bei Anordnung der hyperbolischen Profile im Abstand r_0 vom Ursprung, mit den Scheitelpunkten auf den x- und y-Achsen und der Längsachse der Grenzfläche in z-Richtung, herrscht im Raum zwischen den Grenzflächen das Potenzial:

$$\Phi(x, y) = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} \quad (3.1)$$

Aus technischen Gründen werden die hyperbolischen Profile in der Praxis durch metallische Zylinder mit einem Radius $r = 1.148 \cdot r_0$ [Daw76] realisiert. Hierbei ist r der Radius der Stäbe und r_0 der halbe Abstand zweier gegenüberliegender Stäbe. Die Stablänge beträgt 10-30 cm. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 3.1 die Anordnung eines solchen Stabsystems.

Werden die Grenzflächen auf das Potenzial $\Phi_0 = U + V \cos \omega t$ gelegt, so gelten für ein Ion mit einfacher Ladung e folgende Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}x + \left(\frac{e}{mr_0^2} \right) (U + V \cdot \cos \omega t) \cdot x &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2}y - \left(\frac{e}{mr_0^2} \right) (U + V \cdot \cos \omega t) \cdot y &= 0 \end{aligned}$$

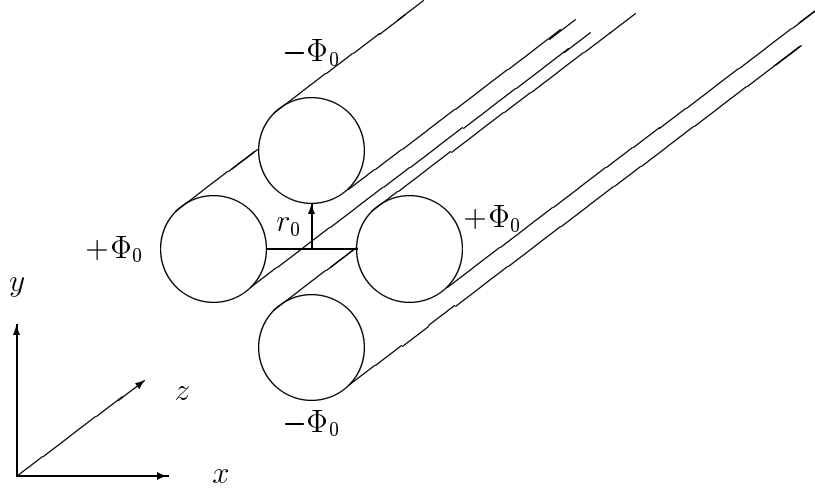


Abbildung 3.1: Schema des Stabsystems zur Erzeugung des Quadrupolfeldes (aus [Gri97]).

$$\frac{d^2}{dt^2}z = 0 \quad (3.2)$$

Mit den Transformationen

$$a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2}, \quad q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (3.3)$$

vereinfachen sich die Differentialgleichungen zu

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}x + (a + 2q \cos \omega t)x &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2}y - (a + 2q \cos \omega t)y &= 0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

die als Mathieusche Differentialgleichungen bekannt sind. Die Lösungen der Differentialgleichungen hängen von a und q ab und sind unabhängig von den Anfangsbedingungen. Es gibt zwei Klassen von Lösungen, stabile, bei denen x und y beschränkt bleiben und instabile, bei denen x und y über alle Grenzen anwachsen. Trägt man in einem Diagramm a gegen q auf, so gibt es einen Stabilitätsbereich (Abb. 3.2), in dem sich alle Ionen mit stabilen Bahnen befinden. Durch die geeignete Wahl von a und q legt man einen Arbeitspunkt fest, der innerhalb des stabilen Bereichs liegen sollte. Die durch diesen Punkt gehende Ursprungsgerade (die sog. Arbeitsgerade), legt einen gewissen q -Bereich, δq fest, für den noch stabile Bahnen existieren. Aus diesem δq ergibt sich für ein bestimmtes m die zugelassene Massenunschärfe Δm . Das Verhältnis $R = m/\Delta m$, wird als Massenaufösung des Spektrometers bezeichnet. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass die zugelassene q -Unschärfe umso kleiner wird, und damit die Auflösung R umso größer, je näher der gewählte Arbeitspunkt an der Spitze des Stabilitätsdreiecks liegt.

Wenn bei konstantem Arbeitspunkt (a, q) nun U und V bei konstantem Verhältnis U/V linear erhöht werden, liegen immer größer werdende Massen m ($\pm\Delta m/2$) im stabilen Bereich δq . Durch diese Variation von U und V erhält man ein Massenspektrum.

Im Idealfall (hyperbolische Profile, unendlich lange Stäbe) hängt die Stabilität der Bahnen nicht von dem Anfangsort u_0 oder der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Ionen ab, sofern u_0 und v_0 so klein sind, dass sie innerhalb der sogenannten Akzeptanzellipse im Phasenraum (u, v) liegen, so dass die Maximalamplitude der stabilen Bahn kleiner als r_0 bleibt.

Zur Charakterisierung der Güte eines Massenspektrometers ist es sinnvoll, die Größe der Transmission T einzuführen. Die Transmission für Ionen der Masse m ist definiert als der Quotient aus Ionenfluss am Detektor und Ionenfluss durch die Einlassöffnung:

$$T(m) = \frac{\Phi_{Ch}(m)}{\Phi_{E\delta}(m)} \quad (3.5)$$

Zwischen T und der Auflösung R besteht für hohe Auflösung nach [Daw80] die Beziehung:

$$T \propto \frac{1}{R^2} = \frac{\Delta m^2}{m^2} \quad (3.6)$$

Diese Verknüpfung zwischen Transmission und Auflösung macht deutlich, dass eine höhere Auflösung nur mit Einbußen bei der Transmission verwirklicht werden kann, was eine geringere Ionenzählrate zur Folge hat und umgekehrt. Bei konstanter Linienbreite werden die schweren Massen unterrepräsentiert, was als Massendiskriminierung bezeichnet wird.

Wie bereits erwähnt, benutzen reale Quadrupol-Massenspektrometer nicht hyperbolisch geformte Stäbe sondern kreisrunde. Durch die Verwendung von runden Stäben wird das ideale Potenzial nicht erreicht und es kann zu Störungen kommen. Außerdem ist ein solches Stabsystem nur begrenzt lang. Dadurch treten Randfelder auf, die die Bahnen der Ionen stören können. Die Verwendung einer sog. Brubaker-Linse, die im Hoch-Pass-Modus (siehe Abschnitt 3.1.2) betrieben wird, kann die Einflüsse der Randfelder auf die Eigenschaften des Filters reduzieren [Möh89].

Mit Hilfe einer konstanten anziehenden Achsspannung U -achs (und einer typischerweise etwas niedrigeren Spannung an der Brubakerlinse U -bl) werden die Ionen aus dem Gasjet hinter der Einlassöffnung extrahiert und in z -Richtung beschleunigt. Typische Achs- und Brubakerspannungen betragen zwischen ± 20 und ± 150 V (siehe Abbildung 3.3).

Der Nachweis der Ionen geschieht mit Hilfe eines Channeltrons, einem Kanalelektronenvervielfacher (Abbildung 3.3). Der Eingang des Channeltrons liegt auf einer hohen, anziehenden Spannung (U -ib = $\pm 1 - 2$ kV). Die durch diese Spannung beschleunigten Ionen schlagen Elektronen aus einer Dynodenschicht. Diese Elektronen werden von

einer anliegenden Hochspannung (ca. 2-3 kV, floating, d.h. diese positive Spannung schließt sich an die positive bzw. negative Spannung U_{ib} an) angezogen und treffen auf eine weitere Dynodenschicht, aus der beim Auftreffen der Elektronen wiederum Sekundärelektronen herausgeschlagen werden. Es entsteht eine Elektronenkaskade, die, sofern sie eine gewisse Schwelle überschreitet (pulse counting mode), am Schluss als Spannungspuls ausgekoppelt wird. Dieser wird verstärkt und danach zeitlich aufgelöst gemessen.

Bisher wurden die Massenspektrometer der Arbeitsgruppe genutzt, um Ionen bis ca. max. 1000 amu nachzuweisen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, massereiche Ionen (massenaufgelöst bis zu 9000 amu) nachzuweisen. Hierzu musste die Nachweiseffizienz des Systems (insbesondere des Channeltrons, [Gal91], Abschnitt 4.8) bei steigender Massenzahl untersucht werden. Desweiteren wurden verschiedene Oszillatoren und Stabsysteme erprobt, um die Nachweiseffizienz zu steigern. Die Laboruntersuchungen hierzu sind in Kapitel 4 dargestellt.

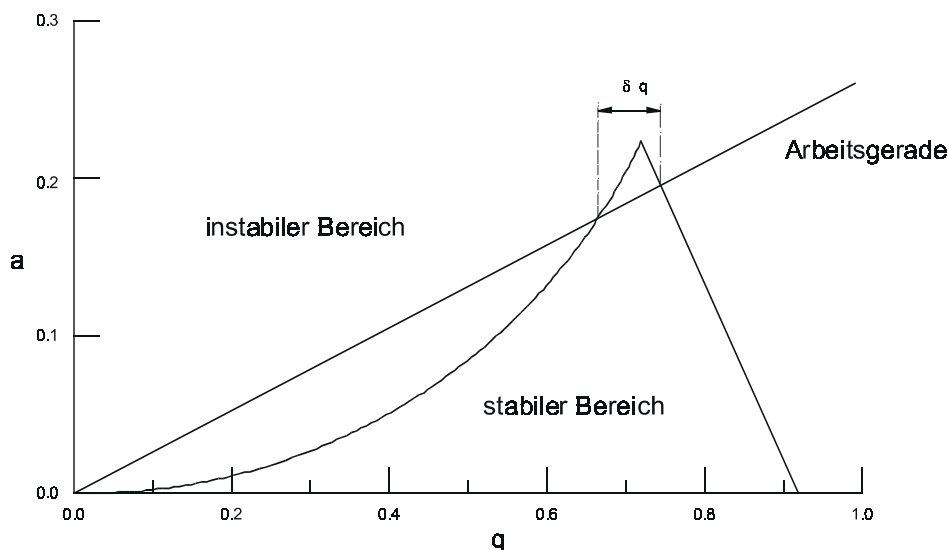


Abbildung 3.2: Stabilitätsdiagramm eines Quadrupolmassenspektrometers (aus [Sti96]).

3.1.2 Hoch-Pass-Modus

Herkömmliche Massenspektrometer werden in Linienmode betrieben: nur Ionen einer bestimmten Masse m , bei einem bestimmten zugelassenen Δm , können auf stabilen Bahnen das Stabsystem passieren. Bei einem Massenscan entstehen so Massenspektren, mit linienförmigen Peaks an den Stellen, die der Masse der nachgewiesenen Ionen

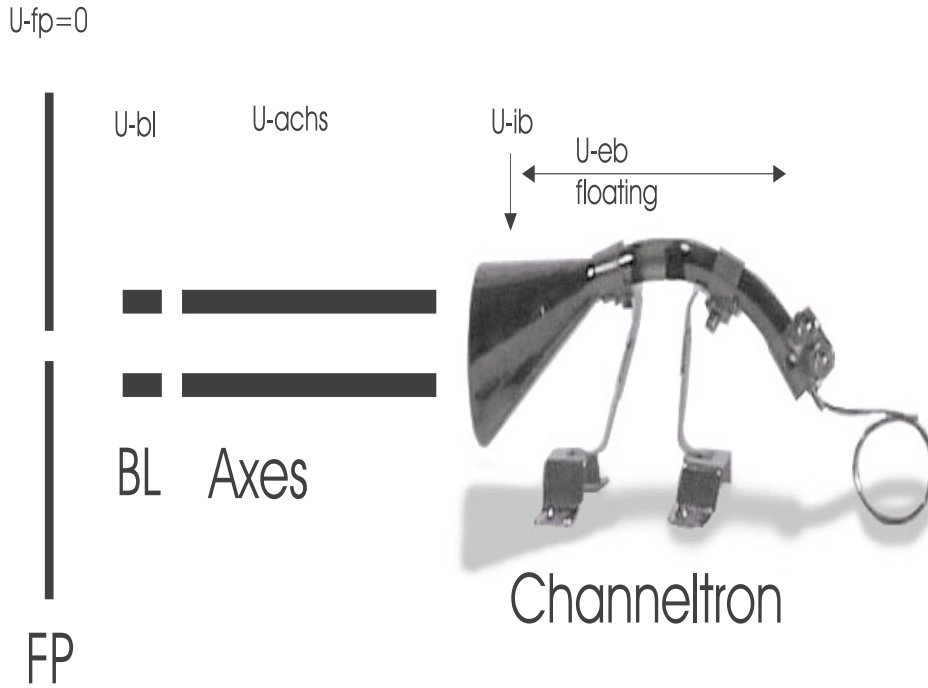


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Stabsystems mit Channeltron und der anliegenden Gleichspannungen: die Brubaker-Linse (BL) und die Achsen liegen zur Frontplatte (FP) auf dem Gleichspannungspotenzial $U\text{-bl}$ und $U\text{-achs}$ (je $\pm 20 - 150$ V). $U\text{-ib}$: Ionenbeschleunigung ($\pm 1 - 2$ kV) um die Ionen zum Channeltron hin zu beschleunigen. Durch $U\text{-eb}$ ($+ 2 - 3$ kV floating) wird die Elektronenlawine zum Pulsverstärker geleitet. In den Klammern stehen die Wertebereiche, die für die Parameter gewählt werden können. Die oberen Vorzeichen gelten für negative, die unteren für positive Ionen.

entspricht. Zwei solche Linienspektren sind in Abbildung 3.4 zu sehen. Hierbei wurde bei einem B-Moden-Spektrum (2. Abschnitt des automatischen Messablaufes, siehe Abschnitt 3.1.5) eine niedrigere Auflösung R gewählt, die Linien werden somit breiter und höher. Deutlich ist am Verhältnis der Ionen mit den Massen 188 und 125 zu erkennen, daß in der A-Mode (1. Abschnitt des automatischen Messablaufes, siehe Abschnitt 3.1.5) die Linie 188 stärker diskriminiert ist.

Um ein Massenspektrometer im Hoch-Pass-Modus (HPM, aus der Literatur auch unter dem Namen „RF-only mode“ oder „Integral-Modus“ bekannt) zu betreiben, wird der Gleichspannungsanteil U des Potentials $\Phi_0 = U + V \cos \omega t$ gleich Null gesetzt. Somit wird a zu Null und die Arbeitsgerade liegt auf der x-Achse des Stabilitätsdreiecks (Abbildung 3.2). Alle Ionen für die $q \leq 0.908$ gilt, d.h. alle Ionen oberhalb der Grenzmasse

$$m \geq \frac{2eV}{0.908 r_0^2 \omega^2} \quad (3.7)$$

befinden sich im stabilen Bereich. Wird nun, wie im Spektral-Modus, die Wechsel-

spannung V linear hochfahren, so liegen für sehr kleine V alle Massen innerhalb des Stabilitätsdreiecks. Mit größer werdenden V fallen zunächst die leichten Massen, dann die schwereren aus dem Bereich $q < 0.908$ heraus. Die Zählrate bei maximalem V ist ein Maß für die Gesamtzahl aller Ionen, mit $m > m_{max}$ (Gleichung 3.7). Trägt man die Zählrate gegen die angelegte Spannung V , die direkt proportional zu m ist, auf, erhält man ein HPM-Spektrum, wie es im oberen Teil der Abbildung 3.4 zu erkennen ist. Das Spektrum weist bei den Massen, für die Ionen in Linienmode nachgewiesen wurden, Kanten auf. Die Höhe der Kanten ist proportional zur Ionenkonzentration. Im HP-Modus tritt keine Massendiskriminierung auf [Daw85], da die meisten Ionen weit entfernt vom Rand des Stabilitätsdreiecks sind (alle $q < 0.908$ ergeben stabile Bahnen). Kleine Störungen führen zu Verlusten von Ionen, die in der Nähe der Begrenzung des stabilen Bereichs liegen (siehe unten), was letztendlich zur Massendiskriminierung der Linienmode führt. Linienspektren können aus HPM-Spektren durch Differentiation gewonnen werden. Um die Massenskala des HP-Modus an die Skala der Spektral-Moden anzupassen wurde die spektrale Masseneichung mit dem Faktor $0.706/0.908$ multipliziert, der dem Verhältnis der zugehörigen q -Grenzwerte entspricht (q -Wert der Spitze des Stabilitätsdreiecks / q -Wert der rechten Ecke).

Ein in HPM betriebenes Massenspektrometer besitzt eine hohe Empfindlichkeit [Daw85], da Ionen vieler verschiedener Massen auf stabilen Bahnen durch das Stabsystem geleitet werden. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn ein großer Massenbereich durchlaufen werden soll (weil dann für jede Masse in Linienmode eine sehr geringe Zeit zur Verfügung steht) und wenn die nachzuweisenden Ionen auf viele verschiedene Massen verteilt sind, von denen jede einzelne in Linienmode unter Umständen unter der Nachweisgrenze liegt. Da für die Ionenmessungen im Abgasstrahl von Düsentriebwerken, in der Hintergrundatmosphäre und im Labor beide angeführten Kriterien zutreffen, wurden bei fast allen Messungen der vorliegenden Arbeit die Massenspektrometer in HPM betrieben. Bei den Labormessungen (Abschnitt 6.3) und bei Wolkendurchflügen in der Atmosphäre (Abschnitt 7.6) wurden einige unterstützende Spektrallinien Messungen durchgeführt. In der Literatur findet man, dass der HP-Modus vorwiegend für Brubaker-Linsen [Möh89], bei Ionen-Fragmentierungs-Studien in TQMS Systemen (Tripelquadrupol Massenspektrometer, [Möh89, Yos79]) und zur Erzeugung von Linienspektren mit nachgeschalteten speziellen Feldkonfigurationen (ac mode, [Hol78, Yan82]) verwendet wird.

HPM-Spektren weisen drei Charakteristika auf (Abbildung 3.4): erstens beginnt das Spektrum nicht, wie zu erwarten wäre bei Masse null mit der maximalen Zählrate, sondern steigt erst allmählich auf den Maximalwert an („Anlaufeffekt“), zweitens ist die Kantenform nicht die einer idealen Kante, sondern ist mehr oder minder abgerundet und drittens sind im unteren Massenbereich regelmäßige *Oszillationen* der Zählrate zu sehen.

Der *Anlaufeffekt* erklärt sich durch die am Anfang des Massenbereichs geringe Spannung V : die Feldstärken sind hier noch nicht groß genug, um Ionen, die nicht genau in z -Richtung eingeschossen werden, auf stabile Bahnen zu lenken, bevor sie an den Quadrupolstäben entladen werden [Mil86, Mun95a, Mun95b]. Die Fläche der Akzeptanzellipse ist von der Amplitude V abhängig, und solange V klein ist, ist die Ellipse kleiner als der Bereich, aus dem Ionen eingeschossen werden. Wie stark dieser Anlaufeffekt ist, ist von der Masse der Ionen und von den Einschussbedingungen abhängig, nämlich der Geometrie von Einlassöffnung und Stabsystem, sowie dem Vordruck. Von F. Muntean [Mun95a] wurde der Anlaufeffekt durch Computersimulation für verschiedene Ionentrajektorien untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass der Anlaufeffekt mit zunehmender Divergenz des Ionen-Eintrittsstrahls stärker wird, denn mit zunehmendem Eintrittswinkel der Ionen steigt die Höhe der Ionenoszillation in x - und y -Richtung, und somit wird die Wahrscheinlichkeit, dass Ionen an den Stäben verloren gehen, größer.

Die *Kantenform* bestimmt die Auflösung des Systems, bzw. die Möglichkeit zwei verschiedene Massen noch trennen zu können. Im weiteren soll vereinfachend von hoher bzw. niedriger Auflösung des in HPM betriebenen Systems gesprochen werden. Für die exakte Definition der Auflösung wäre ein anderes Δm nötig, als das bei der Definition von R in Abschnitt 3.1.1 verwendete, denn Δm umfasst im HP-Modus den gesamten Massenbereich, oberhalb der variierten Grenzmasse (Gleichung 3.7). Die abgerundete Kantenform kommt einerseits dadurch zustande, dass für gewisse q -Werte, knapp unter dem Grenzwert 0.908 zwar eigentlich stabile Bahnen bestehen, je nach Anfangsbedingungen aber die Ionenbahnen zu groß werden können, und so die Ionen trotz der stabilen Bahnen an den Stäben verloren gehen können. Andererseits können für gewisse q -Werte knapp über dem Grenzwert die Ionenbahnen zwar instabil sein, aber dennoch wächst ein gewisser Teil der Ionenbahnen innerhalb des Filters noch nicht über den Radius r_0 hinaus an, die Ionen können dann trotz instabiler Bahnen nachgewiesen werden. Nach [Mun95a] bewirken sowohl eine zunehmende Abweichung des Ioneneintrittsstrahls von der exakten Mitte des Stabsystems, als auch eine Verringerung des Stabsystemdurchmessers (siehe Abschnitt 4.2) eine Abrundung der Kanten. Die Vergrößerung des Ioneneintrittsstrahls (Frontplattenöffnung) führt ebenfalls zu einer Reduzierung der Transmission bei hohem q -Wert (d.h. wenn sich q dem Grenzwert 0.908 nähert), also zu einer Abrundung der Kanten [Mun95a].

Die beobachteten *Resonanzoszillationen* im HPM-Spektrum werden von Miller und Denton [Mil86] beschrieben und theoretisch erklärt. Die *Oszillationen* entstehen durch das periodische Fokussieren und Defokussieren des Ionenstrahls im fokussierenden Feld des Quadrupols: betrachtet man Ionen einer Masse m , so werden diese durch die Ionen-Beschleunigungsspannung auf eine Geschwindigkeit v_z in Richtung der Stabachsen gebracht. Beim Massenscan wird die Amplitude V der Hochfrequenzspannung erhöht, was eine kontinuierliche Änderung der Ionentrajektorie, insbesondere der Lage der Zo-

nen mit geringer Auslenkung senkrecht zur Flugrichtung (Fokussierung) und großer Auslenkung (Defokussierung), zur Folge hat [Mil86, Mun95a, Mun95b]. Je nach Massenspektrometer kann die maximale Auslenkung der Ionen senkrecht zur Flugrichtung groß im Vergleich zur Öffnung am Stabsystemausgang bzw. am Channeltroneingang sein [Yos79]. Dort sind die Ionenentrajektorien je nach anliegendem V mehr oder weniger fokussiert und gehen daher mit einer geringeren bzw. größeren Wahrscheinlichkeit verloren, was einer höheren bzw. niedrigeren Nachweiswahrscheinlichkeit entspricht. So entstehen beim Massenscan die in Abbildung 3.4 beobachteten Oszillationen. Der Effekt wird mit abnehmendem Stabsystemdurchmesser größer [Mun95a]. Ionen anderer Masse besitzen bei gleicher Ionen Beschleunigungsspannung auch eine andere Geschwindigkeit v_z und zeichnen sich so durch andere räumliche Lagen der Zonen der Fokussierung und Defokussierung und somit anderen Oszillationen im HPM-Spektrum aus.

Um mit den gewonnenen HPM-Massenspektren trotz nicht idealer Transmission quantitative Aussagen treffen zu können wurde ein Fit-Algorithmus entwickelt, der den Anlaufeffekt, die Kantenform und die Oszillationen berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.9 und [Wie00]).

Für weitere Informationen und Untersuchungen zum HP-Modus sei auf [Mil86, Daw85, Mun95a, Mun95b, Hol78, Ros83, Yos79] verwiesen.

3.1.3 Massenbereich

Durch Gleichung 3.7 ist der Massenbereich eines in HPM betriebenen Quadrupolmassenspektrometers festgelegt: der Massenbereich wird durch die maximal erreichbare HF-Spannung V bestimmt, da r_0 und die Frequenz des Hochfrequenzfeldes ω Konstanten des verwendeten Massenspektrometers darstellen. V ist jedoch auf Grund beschränkter Leistungsfähigkeit des HF-Generators und auf Grund möglicher Funkenüberschläge am Stabsystem auf ca. 5 000 V begrenzt. Um den Massenbereich dennoch weiter zu erhöhen müssen die Gerätekonstanten r_0 und ω modifiziert werden. Herkömmliche Massenspektrometer der Arbeitsgruppe arbeiten typischerweise mit einem Stabdurchmesser ($2 \cdot r$) von 16 mm (was einem r_0 von 7.0 mm entspricht) und einer HF-Frequenz ω von 1.4 MHz. Beide Größen gehen quadratisch in 3.3 ein, eine Halbierung von r_0 bzw. eine Halbierung von ω sollten jeweils eine Vervierfachung des Massenbereiches mit sich bringen. Das LIOMAS Gerät wurde zuerst mit einem Oszillator der Frequenz 0.5 MHz und einem Stabsystem des Durchmessers 8 mm betrieben, wobei ein massenaufgelöster Bereich von ca. 9 000 amu erreicht wurde (Kapitel 5, 6). Zum Einsatz in der Hintergrundatmosphäre wurde ein 4.6 mm Stabsystem mit 1.4 MHz Oszillator verwendet, wobei sich der Massenscan bis zu einer Obergrenze von 2600 amu erstreckte (Kapitel 7).

Die Masseneichung wird mit Hilfe einer Elektronenstoss-Ionenquelle durchgeführt. Durch Einleiten der Edelgase Xenon und Krypton entstehen Kanten im HPM Spek-

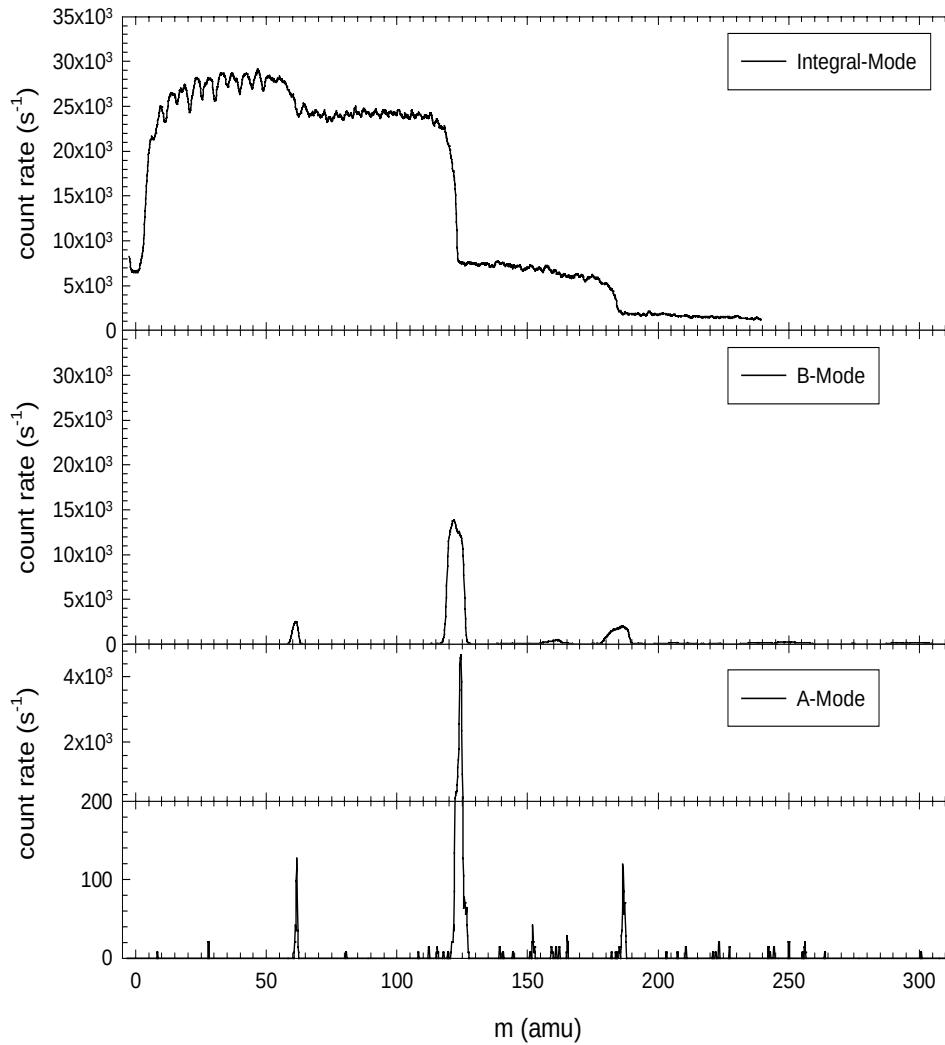


Abbildung 3.4: Die unteren 3 Panele der Abbildung zeigen zwei Linien-Spektren mit hoher (A-Mode) und niedriger (B-Mode) Auflösung R . Oben ist ein entsprechendes Hoch-Pass-Modus-Spektrum zu sehen. Es weist Kanten an den Stellen auf, an denen Linien im Linien-Spektrum zu erkennen sind (nach [Cur99a]).

trum an den Stellen 131.3 und 83.8 amu (diese Massen stellen die Schwerpunkte der Xenon und Krypton Isotopenverteilung dar). Ebenfalls sichtbar ist eine Kante an der Stelle 44 amu, die durch die Elektronenstoss-Ionisation von CO_2 entsteht. Die mit Hilfe dieser Kanten durchgeführte Masseneichung kann mit $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ Cluster-Ionen überprüft werden (siehe Abbildung 4.3, Kanten an den Stellen 62, 125, 188, ... amu, NO_3^- -Ionenquelle). Der Nachteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass die verwendeten Kanten im Vergleich zum gesamten Massenbereich von LIOMAS sehr kleine Massen besitzen. Ein Fehler bei der Bestimmung der Steigung (Masse/Kanal) der Masseneichung bleibt als konstanter relativer Fehler erhalten und bewirkt somit einen linear steigenden absoluten Fehler. Die Masse kann nur mit der Genauigkeit von 3 - 5 % ange-

geben werden. Dieser Fehler ist jedoch ein systematischer Fehler, d.h. die Massenskala ist für alle Spektren einer Messung in gleicher Weise beeinflusst. Da in der vorliegenden Arbeit auf Grund der Massenauflösung (siehe 4.2) keine Aussagen über die chemische Identität der Ionen getroffen werden konnten, sondern die grobe Massenverteilung bestimmt wurde, spielt der Fehler der Massenskala nur eine untergeordnete Rolle.

Es wurde der Versuch unternommen, die Masseneichung mit im Labor produzierten massereichen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Cluster-Ionen durchzuführen. Dabei wurden durch verschiedene Spannungen an einer vorgeschalteten elektrostatischen Sonde nur Ionen oberhalb einer gewissen, variierbaren Grenzmasse (Gleichungen 3.7, 3.15 und 3.16) zum Spektrometer weiter geleitet. Die zugelassene Massenunschärfe war jedoch zu groß, um Kanten im Spektrum beobachten zu können. Eine weitere Möglichkeit, die bisherige Masseneichung zu verbessern, besteht darin, andere Substanzen zu ionisieren, mit denen Ionen bekannter größerer Massen produziert werden (z.B. UltramarkTM-1621, [Kai89]).

3.1.4 Messfehler

Einige mögliche Fehlerquellen müssen bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden. Die meisten der Fehlerquellen werden in den entsprechenden Kapiteln genauer diskutiert, an dieser Stelle soll ein Überblick gegeben werden:

- *Ionenverluste im Strömungsrohr* werden in Abschnitt 5.2 diskutiert. Durch *Ionen-Ionen Rekombination* neutralisieren sich Ionen entgegengesetzter Polarität. Ionen, die in Kontakt mit den Wänden des Strömungsrohrs kommen, gehen ebenfalls für die Messung verloren (*Wandverluste*). [Gri97] untersucht Ionenverluste im Strömungsrohr experimentell.
- Der *statistische Fehler der Zählraten* wird aus der Wurzel der tatsächlich gezählten Channeltronpulse ermittelt. Bei Messsituationen, bei denen über lange Zeit mit hohen Zählraten gemessen werden kann (Kapitel 5 und 6), ist der Einfluss entsprechend gering. Bei den atmosphärischen Messungen (Kapitel 7) ist der statistische Fehler dagegen recht groß: Bei einer Mittelung über 5 min und 21 Kanäle beträgt der statistische Fehler 8 % im Maximum eines typischen HP-Spektrums und 50 % für den hohen Massenbereich im „Ionen-Wachstumsereignis-Fall“ (siehe Kapitel 7).
- Im Gasjet, der durch die Einlassöffnung in das Massenspektrometer tritt, werden Ionen durch ein elektrisches Feld zum Massenspektrometer hin beschleunigt. Stoßen die Ionen hierbei mit Gasmolekülen des Jets zusammen, so zerbrechen sie leicht, z.B. können Liganden vom Kernion abgetrennt werden. Diesen Effekt nennt man *Ionen-Fragmentierung*. Am Channeltron werden somit teilweise Ionen nachgewiesen, die eine geringere Masse haben als die ursprünglichen Ionen.

- Die *Empfindlichkeit des Massenspektrometers* wird durch Druck und Reinheit des Spektrometerraumes und den Zustand des Channeltrons beeinflusst. Die Empfindlichkeit kann sich auch innerhalb eines Fluges ändern. Bei der Messkampagne UFA-b wurde die Empfindlichkeit und die Dunkelzählrate (siehe Abschnitt 4.7) der Sonde daher vor und nach den Flügen kontrolliert.
- Die *Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von der Masse der Ionen* wird in Abschnitt 4.8 untersucht.
- Der Einfluss der *Transmission* der verwendeten Systeme auf Massenauflösung und Massenverteilung werden in den Abschnitten 3.1.2, 4.2 und 4.9 diskutiert.
- Über den Fehler bei der *Masseneichung* wurde in Abschnitt 3.1.3 berichtet.
- Der Fehler bei der Bestimmung der *Ionenverteilung über die Lognormal Prozedur* wird in Abschnitt 4.9 behandelt.

3.1.5 Flug- und Labor-Messsonden

Für atmosphärische Messungen kommen in unserer Gruppe sehr kompakt gebaute Massenspektrometer auf Forschungsflugzeugen zum Einsatz. Diese werden durch eine mit flüssigem Neon gefüllte Kryopumpe bepumpt. Die Verwendung einer Kryopumpe ermöglicht eine große Pumpleistung bei geringem Platzbedarf. Dadurch können große Flüsse in den Hochvakuumteil des Massenspektrometers zugelassen werden. Der Gasdruck im Spektrometerraum muss sehr niedrig sein, um Stöße der Ionen mit Neutralgasmolekülen und Spannungsüberschläge an den Hochspannungsdurchführungen zu vermeiden. In unserer Gruppe sind mehrere solcher Sonden entwickelt und gebaut worden. In dieser Arbeit wurden die Massenspektrometer mit den Bezeichnungen LIOMAS 1 und LIOMAS 2 verwendet. LIOMAS 1 ist ein QMS mit $2 \cdot r = 8$ mm Flugsystem, das bereits in der Arbeitsgruppe vorhanden war und durch einen neuen 0.5 MHz Oszillator modifiziert wurde. LIOMAS 2 besitzt ein Stabsystem mit $2 \cdot r = 4.6$ mm und wurde unter Anleitung des Autors gebaut (siehe Tabelle 3.1).

Diese beiden Sonden unterscheiden sich durch den Stabsystemdurchmesser und die Frequenz des HF-Generators. Der massenaufgelöste Bereich von LIOMAS 1 reicht bis 9 000, der von LIOMAS 2 bis 2600 amu. Die Stablänge beträgt bei LIOMAS 1 20.2 cm plus Brubakerlinse und bei LIOMAS 2 11.5 cm (keine Brubakerlinse). Warum diese Konfigurationen gewählt wurden, wird in Kapitel 4 dargestellt.

Abb. 3.5 zeigt eine Schemazeichnung des Messprinzips, wie es für die flugzeuggetragenen Messungen eingesetzt wurde (vgl. Kap. 7). Durch die Bewegung des Flugzeugs wird Umgebungsluft durch eine Edelstahlleitung (Innendurchmesser: 4 cm, KF 40) geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit ist durch den Rohrwiderstand ca. viermal

kleiner als die Geschwindigkeit des Flugzeuges und beträgt 50 - 70 m/s. Für die Messung natürlicher Ionen ist es wichtig die Edelstahlleitung kurz zu halten und möglichst wenig gebogene Rohrstücke zu verwenden um die Verluste der Ionen an den Wänden zu minimieren. Durch die Einlassöffnung der Frontplatte gelangt ein kleiner Teil des Luftstromes in den Spektrometerraum. Die natürlichen Ionen werden durch das QMS gefiltert und am Channeltron nachgewiesen. Der Gasstrom gelangt am Boden des Flugzeuges zusammen mit dem Abgas der Pumpen wieder nach außen. Zur Unterstützung der Kryopumpe wird eine Turbomolekularpumpe mit einer Drehschieberpumpe eingesetzt. Eine mit flüssigem Neon betriebene Kryopumpe kann Helium nicht pumpen. Ohne eine zusätzliche Turbomolekularpumpe würde sich Helium im Massenspektrometerraum anreichern. Da Neon aber eine etwa 20 mal größere Wärmekapazität als Helium besitzt, erreicht man mit flüssigem Neon eine längere Betriebszeit der Pumpe, als wenn sie mit He betrieben würde.

Die Sonden sind mit einer Elektronik ausgestattet, die es erlaubt einen automatischen Messzyklus ablaufen zu lassen. Dieser besteht in der Regel aus einer sogenannten A-Mode und einer B-Mode, die jeweils für positive und negative Spektren gemessen werden. Im HP-Modus besteht der Unterschied zwischen A- und B-Mode lediglich darin, dass für die einzelnen Moden unterschiedliche Achs- und Brubaker-Spannungen eingestellt werden können. Der Scan jedes Spektrums dauert 3.2s, um den vollständigen Ablauf einmal zu durchlaufen werden daher 12.8s benötigt. Bei Labormessungen und ersten Testmessungen in der Hintergrundatmosphäre der vorliegenden Arbeit zeigte sich, dass beim Umschalten zwischen positiver und negativer Ionen-Mode und umgekehrt ein elektronisches Signal am Anfang des A-Moden Massenspektrums gemessen wird. Dieses Signal klingt von 1000 c/s (counts/s) am Anfang auf 0 nach ca. einem Drittel des Massenbereichs ab. Ionenmessungen mit geringen Zählraten, wie sie in der Hintergrundatmosphäre zu erwarten sind, würden durch ein solches Signal empfindlich gestört, es könnten nur die B-Moden Spektren, die ohne vorausgehendes Umschalten zustande kommen, verwendet werden. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde bei der Kampagne UFA-b darauf verzichtet, Spektren negativer Ionen aufzunehmen. Der automatische Messablauf beinhaltet dann nur einen Wechsel von A- und B-Mode positiver Ionen.

Elektronik zur Messung von Druck, Temperatur, Gasgeschwindigkeit und zur Datenaufzeichnung ist ebenfalls in den Sonden untergebracht.

Da flüssiges Neon sehr teuer ist, wurden Labormessungen an Turbo-Molekular-Pumpständen durchgeführt. Die Stabsysteme werden zu diesem Zweck aus der Kryopumpe genommen und passen auf einen Stutzen am Laborpumpstand. Dieser hat die gleichen geometrischen Abmessungen wie die Kryopumpe, so dass die Abstände erhalten bleiben. Zur Steuerung und Datenerfassung wird die gleiche Elektronik wie bei den Flugsystemen verwendet. Aufgrund der geringeren Pumpleistung des Laborpump-

standes* wurden Einlassöffnungen mit geringerem Querschnitt verwendet. Dennoch können hier im Strömungsrohr vor der Frontplatte nur geringere Drücke (ca. 100 mbar, im Vergleich zu 300 - 400 mbar im Flug) zugelassen werden. Die verwendeten Systeme Lab-LIOMAS 1 und 2 sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

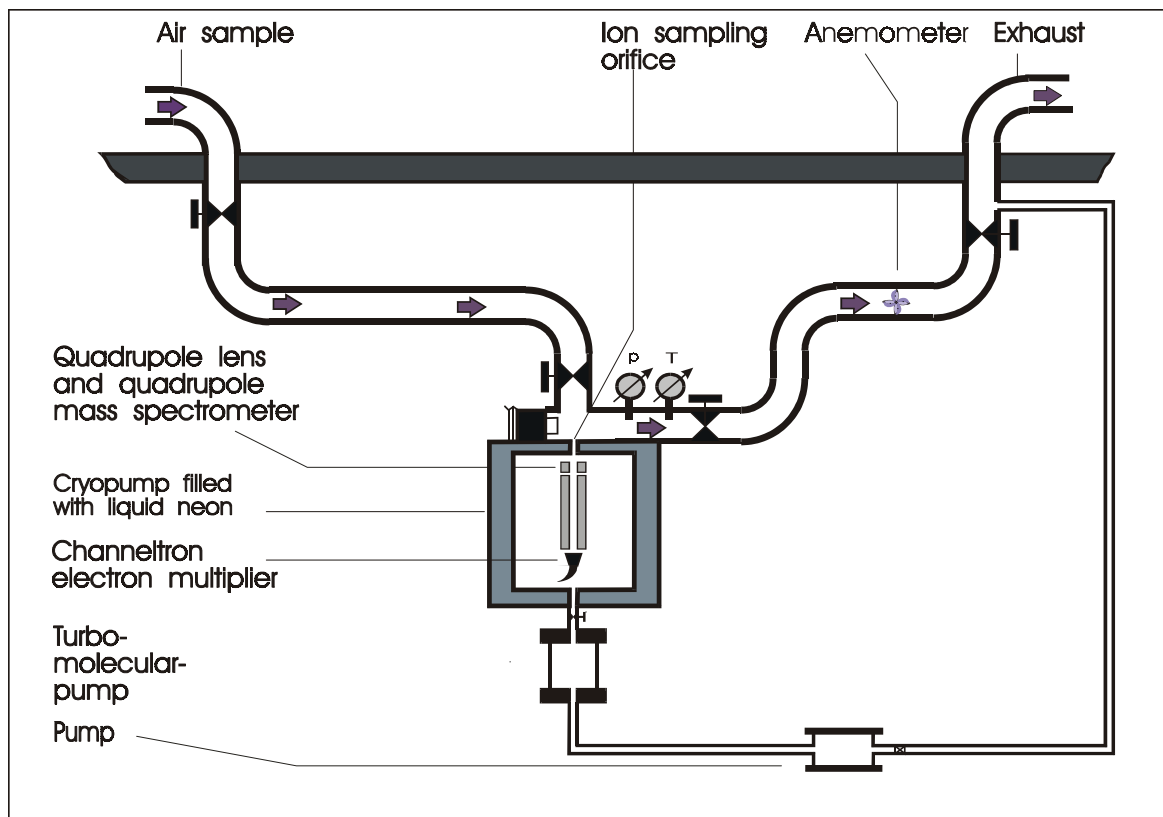


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der LIOMAS Flugapparatur. Atmosphärische Luft wird passiv durch ein Strömungsrohr geleitet. Ein kleiner Teil der Luft gelangt durch die Einlassöffnung in den Spektrometerraum. Die Ionen, die sich auf stabilen Bahnen befinden, werden am Channeltron nachgewiesen (nach [Sch94]).

3.2 Elektrostatische Sonde

3.2.1 Bestimmung der Ionendichte

In Abbildung 3.6 ist die Funktionsweise des von H. Gerdien [Ger05] vorgestellten Aspirationsapparates dargestellt. Durch einen an beiden Enden offenen Zylinderkondensator wird aktiv oder passiv Luft geleitet. Zwischen der äußeren und inneren Elektrode wird eine Spannung angelegt (Zugspannung). Das durch die Potenzialdifferenz entstehende elektrische Feld beschleunigt Ionen je nach deren Polarität in Richtung der äußeren

*Vorpumpe: Pfeiffer Duo 60 A, 60 m³/h, Turbomolekularpumpe: Pfeiffer TMP 2200, 22001/s.

	LIOMAS 1	LIOMAS 2	Lab-LIOMAS 1	Lab-LIOMAS 2
Stabdurchmesser	8 mm	4.6 mm	8 mm	4.6 mm
Stablänge	20.2 cm	11.5 cm	20.2 cm	11.5 cm
Brub-Länge	1.1 cm	-	1.1 cm	-
Einlassöffnung	0.2 mm	0.15 mm	0.1 mm	0.1 mm
Abst. Stabsystem- Einlassöffnung	2.2 cm	1.1 cm	1.4 cm	1.1 cm
Fassungsvermögen der Kryopumpe	0.8 l	1.5 l	-	-
HF-Frequenz	0.5 MHz	1.4 MHz	0.5/1.4 MHz	0.5 MHz
Ionenkegel	ja	nein	ja	ja
Massenbereich	9 000 amu	2 600 amu	9 000 amu	2 800 amu
Messkampagne	Sulfur 6	Ufa-b	Labor	Labor

Tabelle 3.1: Konfigurationen der verwendeten Flug- und Labor-LIOMAS-Sonden.

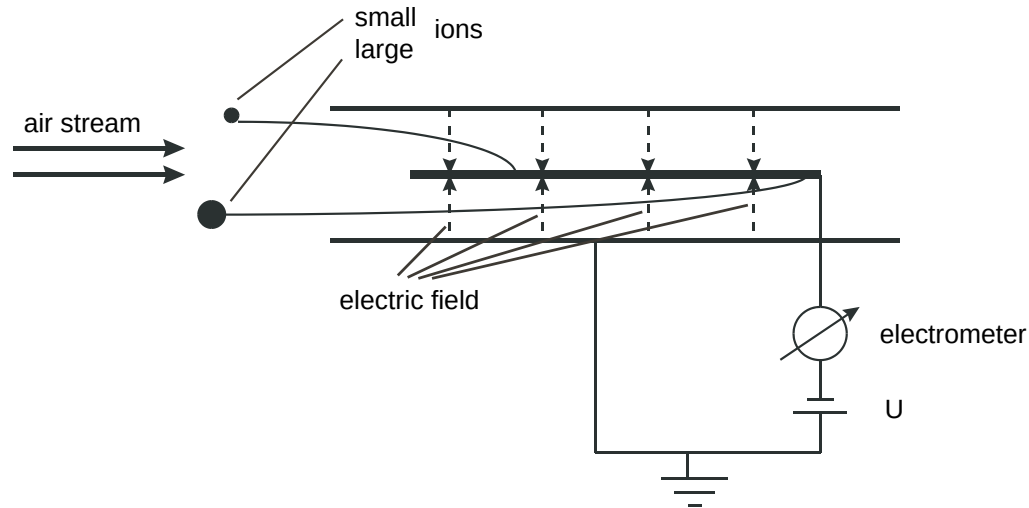


Abbildung 3.6: Schema einer elektrostatischen Sonde. Das elektrische Feld und die Flugbahnen unterschiedlich schwerer Ionen sind idealisiert eingezeichnet (nach [Wil00]).

oder inneren Elektrode. Die zur inneren Elektrode gelangten Ionen können mit einem Elektrometer als Strom gemessen werden:

$$I = \frac{dQ}{dt}. \quad (3.8)$$

Die auf der Mittelelektrode je Zeiteinheit deponierte Ladung

$$Q = ne \quad (3.9)$$

ergibt unter der Annahme, dass im Luftstrom nur einfach geladene Ionen vorhanden waren, die Anzahl der Ionen, die je Zeiteinheit den Kondensator passiert haben. Unter

Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit v im Rohr kann mit der Querschnittsfläche A , über den Fluss Φ , die Ionendichte q bestimmt werden.

$$\Phi = \frac{dV}{dt} = vA \quad (3.10)$$

$$q = \frac{dQ}{dV} = \frac{I}{\Phi} = \frac{I}{vA} \quad (3.11)$$

3.2.2 Beweglichkeitsspektren

Variiert man unter sonst konstanten Bedingungen die Potenzialdifferenz zwischen äußerer und innerer Elektrode an der Gerdiensohle, so erhält man eine Information über die Massenverteilung der Ionen [Kil71][Wie99][Wil00].

Das elektrische Feld E eines Zylinderkondensators mit Innenradius r_i und Aussenradius r_a ist bei der Potenzialdifferenz U :

$$E(r) = \frac{U}{r \ln(r_a/r_i)} \quad (3.12)$$

Die Geschwindigkeit $u(r) = dr/dt$ der Ionen in Richtung Elektroden, wird von der Beweglichkeit k bestimmt:

$$u(r) = k(m)E(r) \quad (3.13)$$

Die Ionen halten sich maximal die Durchflugszeit $t_{drift} = l/v_{luft}$ im Kondensator auf. Durch Integration über die Flugstrecke erhält man

$$\frac{l}{v_{luft}} = \int_{r_i}^{r_a} dr \frac{1}{k_{grenz} E(r)}. \quad (3.14)$$

Setzt man $E(r)$ aus Gleichung 3.12 ein, integriert über r und löst nach k_{grenz} auf, ergibt sich

$$k_{grenz} = \frac{v_{luft}}{lU} \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) \frac{1}{2}(r_a^2 - r_i^2). \quad (3.15)$$

Die Beweglichkeit k_{grenz} ist also die Beweglichkeit der schwersten Ionen, die für eine feste Kondensatorgeometrie, eine bestimmte Luftgeschwindigkeit und feste Spannung, auch von ganz außen an die Elektroden gezogen werden. Mit Hilfe der von Kilpatrick gefundenen Beziehung zwischen Masse m und Beweglichkeit $k(m)$

$$k(m) = 11,2 \cdot m^{-0,415} \cdot \frac{T[K] \cdot 1013}{173 \cdot p[hPa]} \left[\frac{cm^2}{V \cdot s} \right] \quad (3.16)$$

und damit

$$U \sim m_{grenz}^{0,415} \quad (3.17)$$

lässt sich aus dem Stromverlauf $I(U)$ ein Beweglichkeitsspektrum gewinnen.

3.2.3 Flugzeuggetragene Elektrostatische Sonde (ESP)

Um die Gesamtionenkonzentration in der freien Atmosphäre zu bestimmen wurde von Stefan Wilhelm im Rahmen seiner Diplomarbeit [Wil00] unter der Mitbetreuung des Autors eine flugzeuggetragene Elektrostatische Sonde entwickelt. Die Sonde wird im Weiteren ESP (Electrostatic Probe) genannt. Die ESP wurde im März 2000 erstmals erfolgreich auf dem Forschungsflugzeug Falcon während der Messkampagne INCA eingesetzt [Wil00]. Mit den Erfahrungen dieser Kampagne konnten bis zur Messkampagne UFA-b (Sommer 2000) einige Verbesserungen realisiert werden. Bei UFA-b wurde die Sonde erstmals gleichzeitig mit der LIOMAS Sonde eingesetzt (Kapitel 7).

Es sollte eine Sonde entstehen um die Gesamtionenkonzentration in der freien Atmosphäre, im Abgasstrahl von verfolgten Düsenflugzeugen, im Abgasstrahl von Triebwerken bei Bodenmessungen und an Triebwerkstestständen zu messen. Insbesondere sollte die Sonde zur Unterstützung, zum Vergleich und zur Kalibration des LIOMAS eingesetzt werden.

In einer Arbeit unserer Gruppe [Gri97] wurde eine exponentielle Abnahme der Ionendichte mit zunehmender Länge eines durchströmten Rohres gefunden. Um Ionenverluste zu minimieren war es daher nötig die Zuleitung zur Elektrostatischen Sonde möglichst kurz zu halten. Dies lässt sich am besten mit einem als Außenlast des Flugzeuges angebrachten direkt durchströmten Rohr erreichen.

In Verbindung mit den Ingenieuren des DLR wurden die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert, eine solche Außenlast am Forschungsflugzeug Falcon anzubringen. Dabei spielen bei der Konstruktion und der Auswahl des Montageortes nicht nur wissenschaftliche und technische, sondern auch sicherheitsrelevante und flugzeugspezifische Gründe eine Rolle. Prinzipiell waren drei Montageorte denkbar.

Erstens hätte die Sonde auf der *Flugzeugdecke* montiert werden können, was den Vorteil hat, dass hier bei Start und Landung keine Verschmutzung vom Boden an die Sonde gelangen kann. Die Nähe zu den meisten anderen Lufteinlässen ist sichergestellt. Dies stellt aber auch gleichzeitig einen Nachteil dar, da andere Einlässe von einer solchen Aussenlast abgeschattet werden könnten. An dieser Stelle müsste die Sonde beheizt werden, um zu vermeiden, dass Eis entsteht, das sich lösen und in die Triebwerke oder das Leitwerk gelangen könnte. Dies stellt einen großen technischen Aufwand dar.

Zweitens hätte die Sonde auch *unterhalb der Tragflächen* angebracht werden können. Die Vereisung wäre hier nicht kritisch, da kein Eis in die Triebwerke gelangen kann. Jedoch müssen aus Platzgründen die zur Messung notwendigen Bauteile im Inneren der Kabine untergebracht werden, woraus sich lange Signalwege von der Sonde zum Elektrometer ergeben. Bei einer Strommessung im Bereich von pA muss die Kabellänge möglichst kurz gehalten werden.

Die meisten Vorteile sprachen für die Möglichkeit, die Sonde *unterhalb des Flug-*

zeugrumpfes zu montieren. Zwar besteht hier die Gefahr, dass die Sonde verschmutzt werden könnte, allerdings ist es nicht nötig die Sonde zu beheizen um sie vor Vereisung zu schützen. Die Kabel können sehr kurz gehalten werden, denn das Elektrometer wurde im Inneren der Kabine direkt auf die Bodenplatte, die der Sonde als Befestigung dient, montiert. Die Kabel sind so keinen Druckschwankungen, die ebenfalls die Messung verfälschen könnten, ausgesetzt. Ein weiterer Vorteil ist, dass an diesem Montageort selten andere Instrumente angebracht werden. Auf diese Weise erfährt die Sonde keine Beeinflussung durch andere Instrumente und keine anderen Instrumente werden durch die ESP gestört. Bei der Kampagne INCA war das Forschungsflugzeug praktisch schon voll besetzt, dennoch wurde unserer Arbeitsgruppe kurzfristig die Möglichkeit eingeräumt die ESP einzusetzen, weil der Platzbedarf so gering ist. Kostbare Flugstunden können so noch besser ausgenutzt werden.

Um die Daten der ESP mit dem LIOMAS zu vergleichen sollte die ESP Ionen mindestens bis zu einer Masse von 10 000 amu (Gleichungen 3.15, 3.16) nachweisen können. Nach Gleichung 3.15 müsste hierzu lediglich l und U groß genug gewählt werden. Allerdings können diese Parameter nicht frei gewählt werden: l darf aus Stabilitäts- und Gewichtsgründen nicht zu groß werden. U darf aus sicherheitstechnischen Gründen nicht größer als 500 V sein. Als weitere Variationsmöglichkeit steht das Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser r_a/r_i zur Verfügung. Je kleiner dieses Verhältnis gewählt wird, desto größer wird der Massenbereich. Jedoch wird dadurch die von der Luft durchströmte Fläche kleiner und somit verringert sich der zu messende Ionenstrom und demzufolge das Signal-zu-Rauschen Verhältnis. In der Diplomarbeit von Stefan Wilhelm [Wil00] sind hierzu Rechnungen gemacht worden, woraufhin die Abmessungen der ESP zu $r_a = 1$ cm, $r_i = 0.075$ cm und $l = 60$ cm festgelegt wurden. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Sonde unterschreitet die Fluggeschwindigkeit um einen Faktor 3.5-4.5. Die Beweglichkeit der Ionen (Gleichung 3.15), die noch nachgewiesen werden können, liegt bei $0.32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was einer Masse von ca. 80 000 amu entspricht (Druck: 300 mbar, Temperatur: 235 K, v_{ESP} : 60 m/s).

Um mit dem verwendeten Elektrometer Keithley 6514[†] den Ionenstrom auf die Mittelelektrode messen zu können musste diese auf Masse liegen und die Zugspannung an die Außenelektrode angelegt werden. Da eine Außenlast am Flugzeug auf Masse liegen muss war es nötig eine Hülle um die Sonde zu konstruieren, die gegen die äußere Elektrode isoliert ist. Simulationen der sich ergebenden Potenzialverläufe sind in [Wil00] zu finden.

Für die Durchflussmessung wurde das Prinzip der Venturi-Düse realisiert, das auf der Messung der Druckdifferenz bei Querschnittsveränderung des Rohres basiert [Koh68]. Die Düse konnte als Querschnittsverengung von Radius 1 cm, auf 0.8 cm in

[†]Z.B. bei Messbereich 20 pA Auflösung von 0.1 fA [KI99].

das Ende des durchströmten Rohres eingebaut werden. Zur Messung des Druckes steht ein Differenzdrucktransmitter zur Verfügung. Dieser wird im Innenraum des Flugzeuges montiert, wodurch die Temperatur am Ort der Druckmessung weitgehend konstant bleibt. Für die Berechnung des Volumenstromes wird die in [VDI95] beschriebene Formel

$$Q_v = \frac{1}{\varrho_0} \frac{C}{\sqrt{1 - m^4}} \varepsilon \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{2 \Delta p \varrho_0} \quad (3.18)$$

verwendet. Dabei ist C der Durchflusskoeffizient, der den Zusammenhang zwischen tatsächlichem und theoretischem Durchfluss für ein inkompressibles Fluid beschreibt. ε ist die Expansionszahl, die die Kompressibilität des Fluids berücksichtigt und ϱ_0 die Dichte vor der Düse. Zahlenwerte für C und ε findet man in [VDI95].

Die Daten werden mittels einer Datenerfassungs-Karte der Firma National Instruments auf einem Laptop aufgezeichnet.

Eine Fotografie der ESP ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die Sonde wird mit der unten zu erkennenden Platte nach oben an die Bodenplatte des Forschungsflugzeuges Falcon montiert und passiv durchströmt. Die zwei Leitungen im linken Fuß (in Flugrichtung hinten) verbinden die Venturi Düse mit dem Differenzdrucktransmitter. Im rechten Fuß sind die Spannungsversorgung für die Zugspannung und die Leitung zwischen Mittelelektrode und Elektrometer untergebracht. Die Sonde wurde in der Zentralen Mechanikwerkstatt des Max-Planck-Instituts für Kernphysik gefertigt. Aus Stabilitäts- und Gewichtsründen wurden bei der Fertigung die Materialien Titan und Aluminium verwendet. Eine Ausführliche Konstruktionsbeschreibung und Konstruktionspläne sind in [Wil00] zu finden.

Bei dem ersten Einsatz der Sonde auf der Messkampagne INCA wurde von teilweise hohen Kriechströmen[‡] und Ablagerungen zwischen Außenelektrode und Isolierung berichtet [Wil00]. Die Sonde musste regelmäßig demontiert und gereinigt werden um den Dunkelstrom am Boden konstant niedrig zu halten. Um diese Probleme zumindest teilweise zu minimieren wurde die Außenelektrode eloxiert. Außerdem wurden zwei Löcher in die Isolierung eingebracht, wodurch die Sonde vor und nach dem Flug mit trockenem Stickstoff und Heizlüfter getrocknet und gereinigt werden konnte. So konnte auf der Messkampagne UFA-b der Dunkelstrom am Boden immer im Bereich von 3 pA gehalten werden.

3.2.4 Elektrostatische Sonde im Strömungsrohr (SR-ESP)

Bei einem Einbau ins Flugzeuginnere müssen immer längere, teilweise auch gebogene Rohrstücke verwendet werden. Die oben erwähnten Ionenverluste an den Wänden

[‡] Wahrscheinlich durch Wasserfilme auf den Isolierungen hervorgerufen.

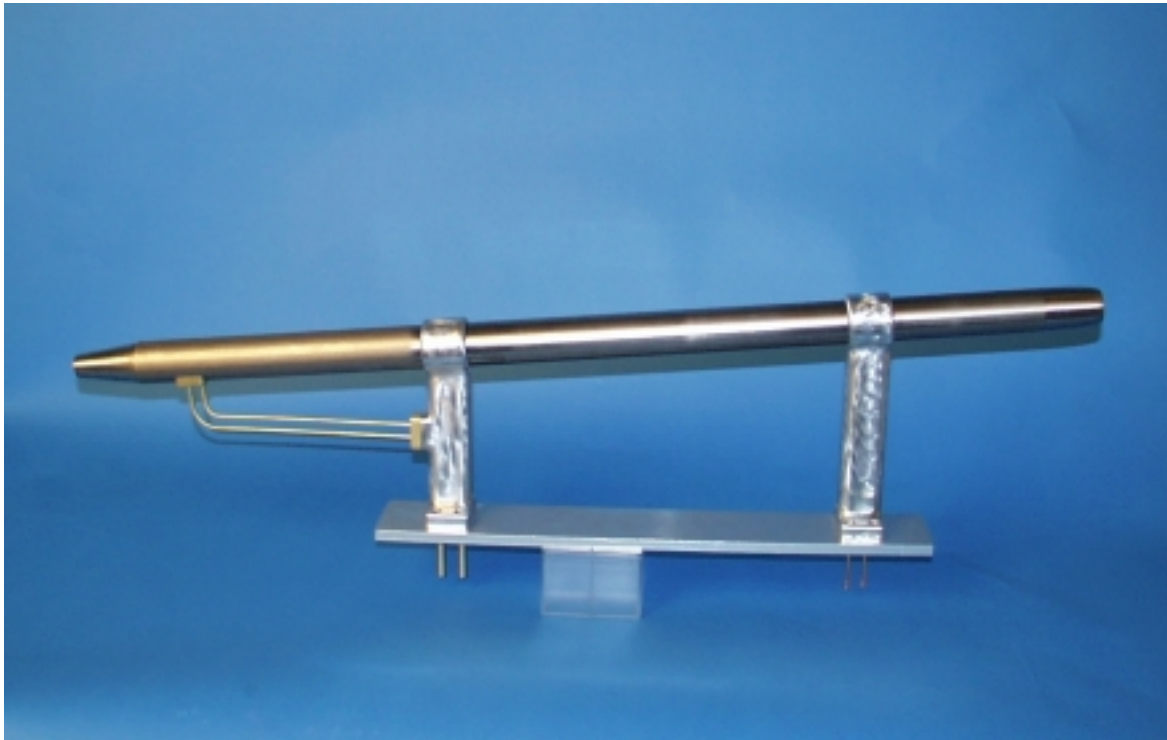


Abbildung 3.7: Fotografie der neu entwickelten elektrostatischen Sonde. Die Sonde wird an einer Bodenplatte des Forschungsflugzeuges Falcon des DLR montiert und von der atmosphärischen Luft passiv durchströmt.

werden durch gebogene Rohrstücke noch drastisch erhöht. Dies führt dazu, dass die Daten der ESP (Außenlast) mit denen des LIOMAS (1 m KF 40 Rohrzuleitung) nur bedingt vergleichbar sind. Aus diesem Grunde wurde eine zweite Elektrostatische Sonde im Strömungsrohr des LIOMAS eingesetzt. Solch eine Sonde ließ sich mit einem im Vergleich zur Außenlast ESP geringen Konstruktionsaufwand realisieren: Zur Bestimmung der Ionendichte im Strömungsrohr wurde ein KF 40 Rohrstück (Länge: 40 cm, Innendurchmesser: 4 cm) mit eingebauter Mittelelektrode (Länge: 29 cm, Durchmesser: 0.15 cm) verwendet. Diese Elektrostatische Sonde, im weiteren Verlauf als Strömungsrohr-Gerdien, bzw. Strömungsrohr-ESP bezeichnet, wurde bei den Labormessungen (Kapitel 6) zur Bestimmung der Gesamtionenkonzentration eingesetzt. Für den Flugzeugeinsatz wurde das Rohrstück isoliert. Spannungsversorgung und Elektrometer (ebenfalls Keithley 6514) wurden in einem Rack untergebracht. Bei beiden Einsätzen wurde der Strömungsrohr-Gerdien möglichst nah hinter der LIOMAS Frontplatte montiert (Labormessungen: 15 cm, Flugapparatur: 48 cm).

Kapitel 4

Vorbereitende Laborarbeiten

Ziel der vorliegenden Arbeit war es mit der LIOMAS Sonde Messungen massereicher Ionen (bis zu 9 000 amu) im Labor, im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen und in der Hintergrundatmosphäre durchzuführen. Hierzu musste die Nachweiseffizienz der Sonde für solche massereichen Ionen im Labor getestet und gesteigert werden. Die größte Anforderung an die Sonde stellte die Ionenmessung in der Hintergrundatmosphäre (Kapitel 7), da dort die geringsten Ionenkonzentrationen nachzuweisen waren und außerdem eine gute Zeitauflösung erreicht werden sollte um die Ionenmessung mit den sonstigen Messparametern vergleichen zu können. Im Folgenden werden vorbereitende Laborarbeiten vorgestellt, die dazu dienten, die Parameter der Sonde (siehe Abbildung 3.3) für eine Steigerung des dynamischen Bereichs* zu optimieren, bzw. Sonden mit der optimalen Konfiguration für die jeweilige Messaufgabe zu entwickeln.

Die in der Arbeitsgruppe verwendeten Ionenquellen basieren auf dem Prinzip der Hochfrequenzgasentladung und produzieren Ionen typischerweise bis zu einer Masse von ca. 400 amu und gleichzeitig elektrisch neutrale Radikale (z.B. OH). Es stehen eine sogenannte offene Ionenquelle (OIQ) und eine Strömungskanalionenquelle (SIQ) zur Verfügung [Möh89]. Um für die Testmessungen Ionen größerer Massenzahlen zur Verfügung zu haben wurde durch definierte Zugabe von SO₂ und H₂O ein effektives Ionenwachstum angeregt. Dieser Mechanismus wurde erstmals in [Woh00a] erwähnt und wird in Kapitel 6 zusammen mit dem experimentellen Aufbau genauer beschrieben. An dieser Stelle ist nur wichtig, dass alle Spektren, die im Folgenden Kapitel zum Vergleich in jeweils einer Abbildung zusammengefasst wurden, unter den gleichen Versuchsbedingungen im Strömungsrohr entstanden sind, d.h. dass die jeweils vorhandene Ionenverteilung identisch sein sollte und die Variation der Zählrate durch die Änderung eines bestimmten instrumentellen Parameters verursacht wurde.

Um die Massenspektren der Ionen, die im Abgasstrahl von einem Düsentriebwerk

*Der dynamische Bereich des Massenspektrometers ist der Bereich zwischen Dunkelzählrate und Maximalzählrate.

am Boden (Kapitel 5) und bei systematischen Labormessungen (Kapitel 6) gewonnen wurden, für eine quantitative Analyse in Massenverteilungen umrechnen zu können, wurde eine Fitprozedur entwickelt, die in Abschnitt 4.9 vorgestellt wird.

4.1 Frequenz des Oszillators

In der Arbeitsgruppe werden Hochfrequenzoszillatoren verwendet, die in miniaturisierter Form in Einzelanfertigung hergestellt werden. Typischerweise besitzen diese eine Frequenz von 1.4 oder 2 MHz. Um den Massenbeich des Spektrometers zu erhöhen wurde ein Oszillator der Frequenz 0.5 MHz angefertigt. Nach Gleichung 3.7 erwartet man bei dem Übergang von 1.4 auf 0.5 MHz eine Steigerung des Massenbereichs um ca. den Faktor 8. Diese Steigerung konnte experimentell bestätigt werden.

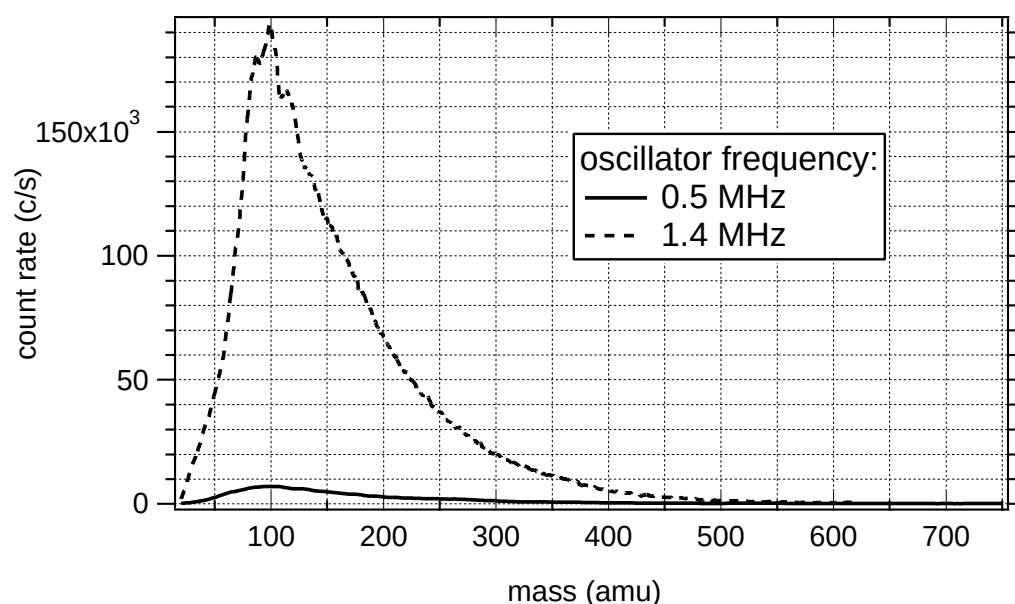


Abbildung 4.1: Vergleich zweier Massenspektren positiver Ionen, die mit Oszillatoren verschiedener Frequenz aufgenommen wurden. Die Zählrate ist bei dem Oszillator mit 0.5 MHz deutlich geringer.

In Abbildung 4.1 sind zwei HPM-Massenspektren zu erkennen, die mit verschiedenen Oszillatoren der Frequenz 0.5 und 1.4 MHz unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Es wurden positive Ionen bei einem Druck im Strömungsrohr von 80 mbar detektiert. Dies gilt auch für die folgenden Spektren des Kapitels (lediglich in Abbildung 4.3 werden negative Ionen dargestellt). Es fällt auf, dass die maximale Zählrate des 0.5 MHz Oszillators um ca. einen Faktor 20 hinter der des 1.4 MHz Oszillators zurück bleibt. Beim Scannen des achtfachen Massebereichs werden sowohl die Sensitivität, als auch die Auflösung erniedrigt [Hol78], da pro Massenbereich weniger Messzeit und weniger Kanäle zur Verfügung stehen. In Abbildung

4.1 werden Zählraten (nicht Gesamtpulse) dargestellt, die Zählrate bei dem größeren Massenbereich (0.5 MHz Oszillator) sollte daher im Maximum nicht erniedrigt sein.

Die Frequenz des Oszillators legt die Zeitspanne fest, in der die Ionen eine Beschleunigung in x- und y-Richtung (also auf die Quadrupolstäbe zu, senkrecht zu ihrer eigentlichen Flugrichtung) erfahren, ehe die Spannungen umgepolt werden und die Beschleunigung in die entgegengesetzte Richtung wirkt. Mit der Erniedrigung der Oszillatorfrequenz erhöht sich also die Amplitude der Ionentrajektorie in x- und y-Richtung, die Zahl der Ionen, die an den Quadrupolstäben verloren geht, nimmt daher zu. Dieser Effekt ist umso größer, je kleiner der Durchmesser des verwendeten Stabsystems ist. Bei dem hier verwendeten 8 mm Stabsystem sind die Zählratenunterschiede sehr groß (ca. Faktor 20, auf dem gesamten Massenbereich des 1.4 MHz Oszillator).

Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass Ionen einer Masse von z.B. 100 amu bei einer Stabsystemlänge von 30 cm beim 0.5 MHz Oszillator ca. 60 und beim 1.4 MHz Oszillator ca. 360 Oszillationen erfahren (v_x : 10 000 m/s), ehe sie am Channeltron nachgewiesen werden. [Daw85] und [Ros83] berichten von abnehmender Auflösung des Systems bei abnehmender Anzahl der Oszillationen.

Die hier nachgewiesenen geringeren Zählraten des 0.5 MHz Oszillators können dann in Kauf genommen werden, wenn durch ein großes Ionenangebot noch akzeptable Absolutzählraten und somit ein ausreichender dynamischer Bereich (Bereich zwischen Dunkelzählrate und maximaler Zählrate der Messung) erreicht werden. Dies war sowohl bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Labormessungen (Kapitel 6, Tabelle 3.1) als auch bei den Messungen im Abgasstrahl eines Düsenflugzeuges (Kapitel 5, Tabelle 3.1) der Fall. Für diese Messungen wurden daher die geringeren Zählraten zugunsten des größeren Massenbereichs akzeptiert und der 0.5 MHz Oszillator verwendet. Für die Messung natürlicher Ionen wurde jedoch der 1.4 MHz Oszillator verwendet (Kapitel 7, Tabelle 3.1). Zur Steigerung des Massenbereichs wurde hier, wie im Folgenden beschrieben, der Durchmesser des Stabsystems verringert.

Für zukünftige Messungen könnte eine Sensitivitätssteigerung bei großem Massenbereich dadurch erreicht werden, dass das QMS mit zwei verschiedenen Oszillatoren angesteuert wird. Ein Oszillator der Frequenz 1.4 oder 2 MHz könnte einen ersten Achsenabschnitt ansteuern und durch die guten Fokussierungseigenschaften dafür sorgen, dass möglichst viele Ionen hinter der Einlassöffnung auf stabile Bahnen geleitet werden. Der große Massenbereich könnte durch einen von einem 0.5 MHz Oszillator angesteuerten zweiten Achsenabschnitt erreicht werden. Um nicht 2 verschiedene Anlaufeffekte zu überlagern wäre es möglich, den ersten Achsenabschnitt bei festem V zu betreiben, also keinen Massenscan durchzuführen. Die verschiedenen Felder müssen gut gegeneinander abgeschirmt werden, um zu vermeiden, dass Randeffekte auftreten. Ein solches Massenspektrometer wird derzeit in unserer Arbeitsgruppe gefertigt.

4.2 Durchmesser des Stabsystems

Bei der Verwendung des 1.4 MHz Oszillators wird am Stabsystem mit einem Durchmesser von 8 mm in HPM ein Massenbereich von ca. 800 - 900 amu erreicht. Um in der Atmosphäre massereiche natürliche Ionen nachzuweisen sollte der Massenbereich weiter gesteigert werden. Durch das Herabsetzen des Stabsystemdurchmessers auf 4.6 mm läßt sich der Massenbereich nach Gleichung 3.7 um einen Faktor 3 erhöhen. Im Experiment wurde bei dem 4.6 mm Laborsystem ein maximaler Massenbereich von 2800 amu und bei dem kryogen bepumpten Flug LIOMAS 2 von 2600 amu (hier konnte die Amplitude der HF-Spannung nicht bis zu 5 kV betrieben werden) erreicht. Diese Werte waren für die Messung ausreichend.

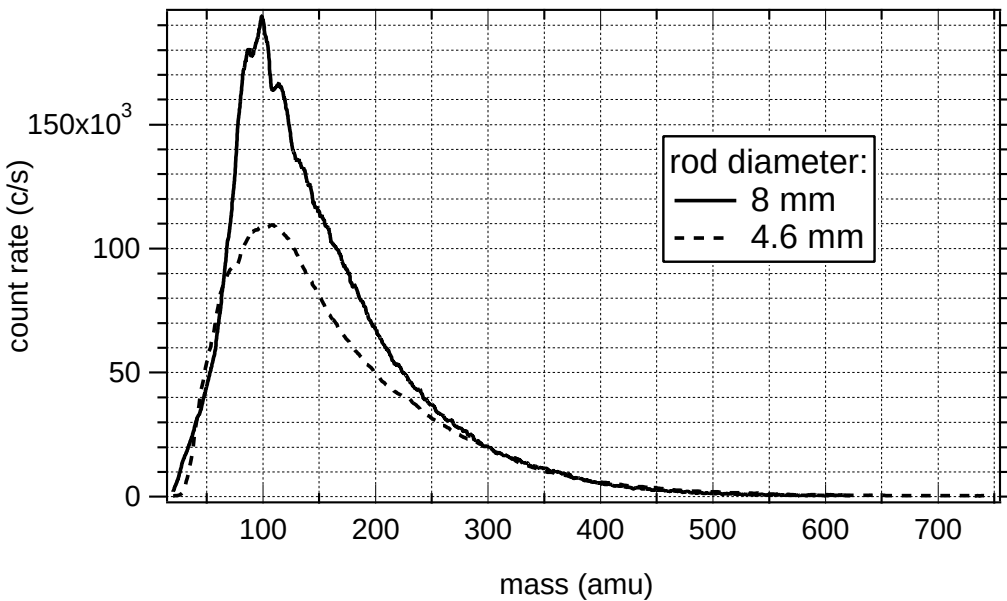


Abbildung 4.2: Spektrometer mit 8 mm und 4.6 mm Stabsystem im Vergleich: Die Zählrate ist bei dem 4.6 mm Stabsystem um ca. 40 % geringer.

Um zu kontrollieren ob die Ionenzählrate an dem mit dem kleineren Stabsystem betriebenen Spektrometer ähnlich der Zählrate an dem mit dem 8 mm Stabsystem betriebenen Spektrometer ist, wurden an beiden Systemen Messungen unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 4.2 zu erkennen. Die Maximalzählrate am 4.6 mm System unterschreitet diejenige am 8 mm System um ca. 40 %. Dies liegt sicherlich an einer größeren Empfindlichkeit bezüglich des Winkels des Ioneneintritts und an einer kleineren Akzeptanzfläche, die durch den geringeren Abstand zwischen den Achsen verursacht wird. Die Ionenverluste an den Stäben sind beim geringeren Durchmesser größer. Die Zählraten liegen bei beiden Systemen jedoch in der gleichen Größenordnung, die Unterschiede sind wesentlich geringer als in Abbildung 4.1. Zur Steigerung des Massenbereichs um ca. einen Faktor 3 wurde diese, um

40 % geringere Zählrate in Kauf genommen.

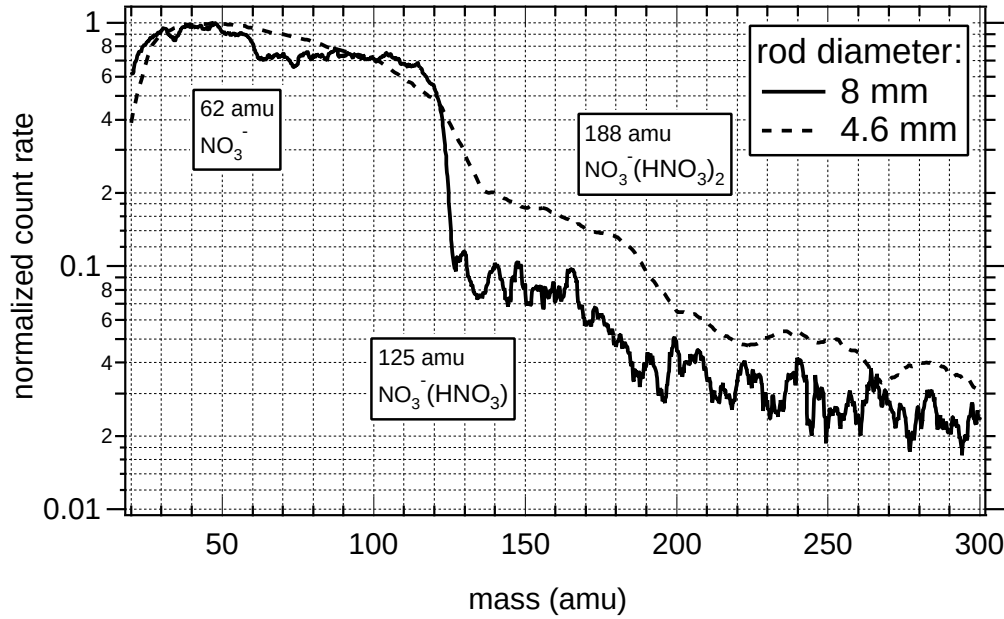


Abbildung 4.3: NO_3^- -Eichung für Stabsysteme mit Durchmesser 8 mm und 4.6 mm im Vergleich. Bei dem 8 mm System sind die Kanten deutlicher ausgeprägt.

In Abbildung 4.3 sind normierte Spektren negativer Ionen dargestellt, die mit einer NO_3^- -SIQ (Einleiten von NO_2 in den Strömungskanal einer SIQ) aufgenommen wurden. Mit der NO_3^- -SIQ werden sehr selektiv Ionen der Form $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ produziert, wodurch im HPM-Massenspektrum Kanten an den Stellen 62, 125, 188, ... amu entstehen. Wie von der Theorie erwartet ([Mun95a], Abschnitt 3.1.2), sind die Kanten (v.a. 62 und 125 amu) beim Stabsystem mit 8 mm Durchmesser wesentlich schärfer ausgeprägt als bei dem Stabsystem mit 4.6 mm Durchmesser, bei dem die Kanten verwaschen sind (die Ionen mit höheren Massen, 188, 251, ... wurden insbesondere beim Spektrum des Stabsystems mit $D = 8$ mm durch Heizen des Strömungsrohres entfernt, siehe Abschnitt 4.9, so dass diese Kanten kaum noch zu erkennen sind). Dies bedeutet, dass die Massenauflösung, bzw. die Möglichkeit Ionen verschiedener Massen zu trennen und zu identifizieren beim 4.6 mm System reduziert sind. Bei den hier durchgeführten Messungen (Kapitel 5, 6, 7) wurden jedoch immer nur breite Ionenverteilungen beobachtet. Die Massenauflösung (bzw. die Häufigkeit einer bestimmten Ionensorte) reichte auch beim 8 mm System im HP-Modus nie aus um die chemische Identität einzelner Ionensorten zu identifizieren, hierzu müssten andere, in Linien-Modus betriebene, in unserer Arbeitsgruppe vorhandene Quadrupolfallen-Massenspektrometer wie, z.B. das PIT-MAS (Paul Ion Trap Mass Spectrometer) verwendet werden.

Mit dem 4.6 mm Stabsystem in Verbindung mit dem 1.4 MHz Oszillator wurden einige Labormessungen und die Kampagne UFA-b (Kapitel 7, Tabelle 3.1) durchgeführt.

Das 8 mm Stabsystem wurde für die Messungen in Kapitel 5 und 6 verwendet (Tabelle 3.1).

4.3 Einfluss der Brubaker-Linse

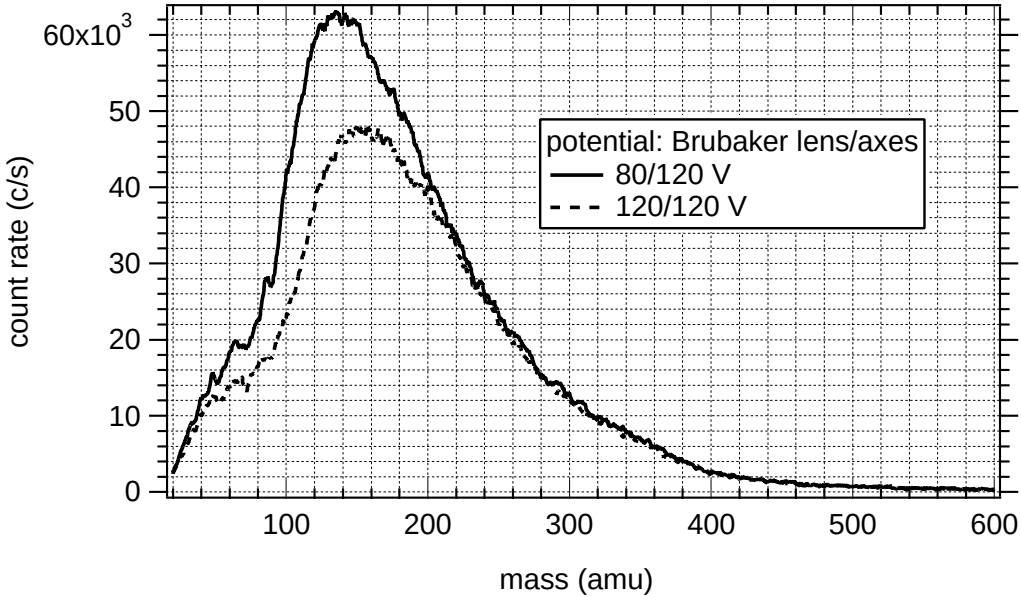


Abbildung 4.4: Test des Einflusses der Brubaker Linse: Wenn die Brubaker Linse auf das gleiche Potenzial wie die Achse gelegt wird sinkt die Zählrate um ca. 25 % ab. Auch im HP-Modus sollte ein Stabsystem mit Brubaker Linse betrieben werden.

Für den Betrieb des Massenspektrometers in HPM sollte die Brubaker Linse, die ja ebenfalls aus einem in HPM betriebenen, vorgeschalteten kurzen Achsenabschnitt besteht, eigentlich keinen Einfluss haben. Der einzige Unterschied zu einem ohne Brubaker Linse betriebenen, entsprechend längeren Stabsystem besteht in der Möglichkeit die Brubakerlinse auf eine konstante Gleichspannung U_{bl} legen zu können, die sich von der Achsspannung des QMS (U_{achs}) unterscheidet. Dieser Unterschied wurde getestet, indem die Spannungen U_{bl} und U_{achs} einmal auf ein für den Betrieb typisches 80/120 V und einmal auf 120/120 V gelegt wurden. Wie in Abbildung 4.4 zu erkennen ist, wird bei dem Verzicht auf die Brubaker Linse eine um ca. 25 % geringere Zählrate erreicht. Die Ionen werden effektiver nachgewiesen, wenn zwischen Brubaker Linse und Achsen eine Potenzialdifferenz herrscht. In Zukunft sollten also auch in HPM betriebene Massenspektrometer mit Brubaker Linse ausgestattet werden. Es wäre sogar denkbar das Stabsystem aus mehreren voneinander isolierten in HPM betriebenen Stabsystemstücken aufzubauen. So könnte ein kontinuierliches Gleichspannungsgefälle eingestellt werden. Es müsste jedoch getestet werden, ob evtl. entstehende Übergangsfelder einen negativen Einfluss auf die Transmission des QMS haben.

Bei dem Bau des Spektrometers LIOMAS 2 für die Messkampagne UFA-b konnte ein in der Arbeitsgruppe vorhandenes 4.6 mm Stabsystem umgebaut und verwendet werden. Dieses Stabsystem besitzt keine Brubaker Linse. Aus zeitlichen Gründen konnte vor der Kampagne keine Brubaker Linse mehr angebaut werden (Tabelle 3.1).

4.4 Einfluss der Achsspannung

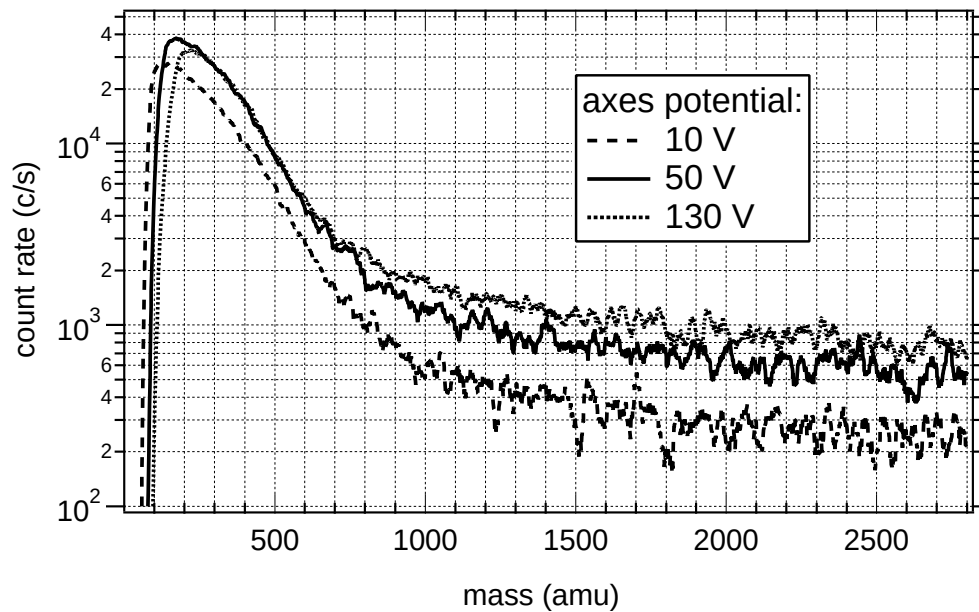


Abbildung 4.5: Vergleich von Spektren, die bei verschiedenen Achsspannungen am Laborsystem aufgenommen wurden: Bei höheren Achsspannungen werden massereiche Ionen besser nachgewiesen.

Die drei Spektren in Abbildung 4.5 entstanden bei drei verschiedenen Achsspannungen. Die Zählrate der massereichen Ionen, ab 600 amu lässt sich durch eine Steigerung der Achsspannung von 10 V auf 130 V verdoppeln. Bei den Zählraten im niedrigeren Massenbereich fällt auf, dass die Erhöhung der Achsspannung auch eine Vergrößerung des Anlauffeffektes mit sich bringt, oder kleine Ionen bei höheren Achsspannungen stärker an den Stäben verloren gehen und dadurch die größte Absolutzählrate bei der mittleren Achsspannung von 50 V gemessen wurde. Bei dem Erhöhen der Achsspannung werden zunächst die Ionen besser auf stabile Bahnen fokussiert, bei weiterer Steigerung der Spannung werden aber zunehmend v.a. leichte Ionen von den Stäben angezogen und gehen an diesen verloren.

Um massereiche Ionen in der Atmosphäre zu detektieren wurden zum einen recht hohe Achsspannungen gewählt, zum Anderen wurde aber auch von der Möglichkeit Gebrauch gemacht in A- und B-Mode verschiedene Achsspannungen einstellen zu können.

In Abbildung 4.6 sind über den gesamten Flug UB4 gemittelte Spektren dargestellt. In der A-Mode wurde das Spektrometer mit 50 V Achsspannung und in der B-Mode mit 130 V Achsspannung betrieben. Zwischen den beiden Spektren besteht kein Unterschied, was darauf hinweist, dass bei dem kryogen bepumpten System der Einfluss der Achsspannung geringer ist als bei dem Laborsystem (Abbildung 4.5). Dies kann durch die unterschiedlichen Frontplattenöffnungen (Labor: 0.1 mm, Flug: 0.15 mm), und eine eventuell unterschiedliche Justierung der Öffnung im Bezug auf die Stabsystemmitte hervorgerufen werden (siehe Kapitel 3). Der niedrigere Druck im kryogen bepumpten System kann dazu führen, dass im Gasjet an der Einlassöffnung weniger Stöße der Ionen mit Gasmolekülen erfolgen und dadurch der Einschuss weniger divergent ist, was dazu führt, dass die Fokussierung besser ist und weniger von den Achsspannungen abhängt.

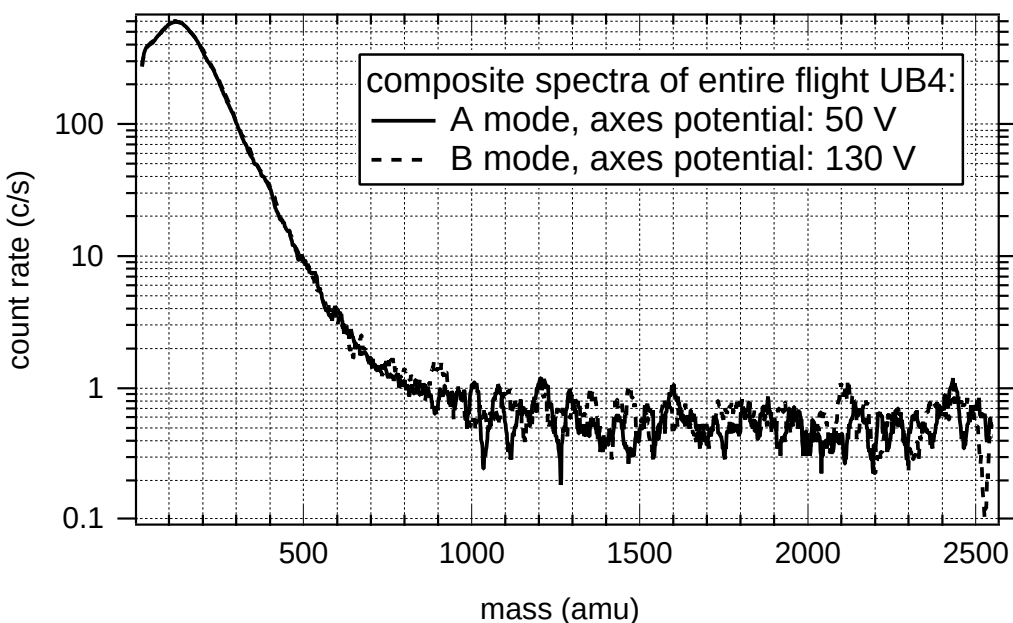


Abbildung 4.6: Spektren positiver Ionen, die bei 2 verschiedenen Achsspannungen (50 und 130 V) aufgenommen und während des gesamten Fluges UB4 gemittelt wurden: Zwischen hoher und niedriger Achsspannung ist am kryogen bepumpten System kein Unterschied zu erkennen.

4.5 Ionen-Beschleunigung

Nach Abbildung 3.3 werden die Ionen durch eine Potenzialdifferenz zwischen Frontplatte und Eingang des Channeltrons von 1-2 kV beschleunigt. Üblicherweise werden die Massenspektrometer der Arbeitsgruppe mit einer Ionen-Beschleunigungsspannung von 1.5 kV betrieben. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Ion am Channeltron eine

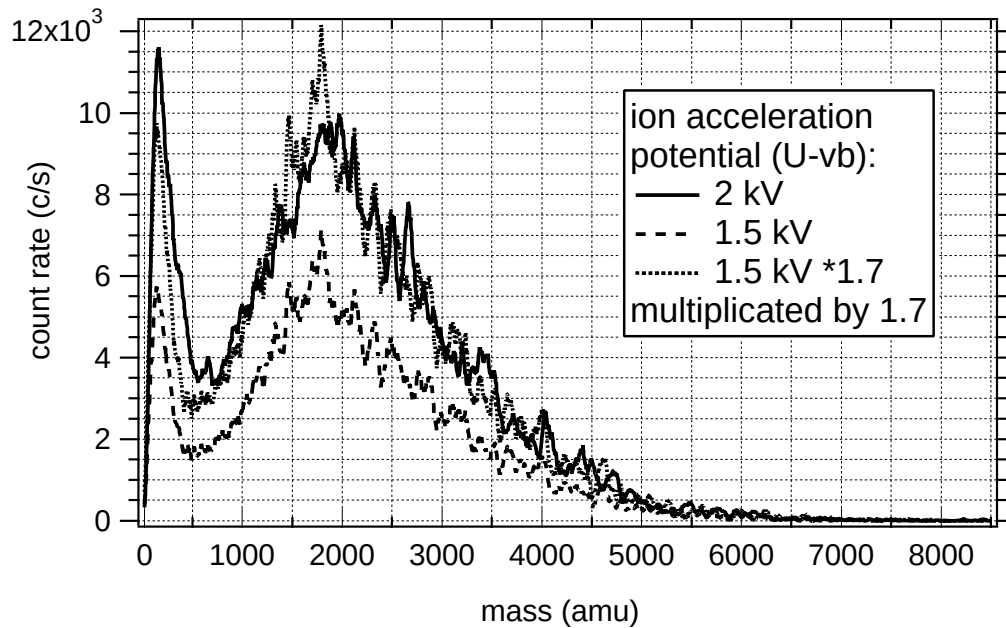


Abbildung 4.7: Spektren, die mit verschiedenen Ionen-Beschleunigungsspannungen aufgenommen wurden: Bei Erhöhung der Ionen Beschleunigungsspannung von 1.5 kV auf 2 kV erhöht sich die Zählrate um 70 %.

Elektronenkaskade auslöst die nachgewiesen werden kann, hängt nach [Gal91] von der Energie, der Geschwindigkeit, der Masse, der Anzahl der Ladungen und dem Auftreffwinkel ab. Durch eine Erhöhung der Ionen-Beschleunigungsspannung sollte sich die Nachweiswahrscheinlichkeit erhöhen. In Abbildung 4.7 erkennt man, dass durch eine Erhöhung von 1.5 auf 2 kV die Ionenzählrate um 70 % gestiegen ist. Das mit 1.5 kV aufgenommene und mit dem Faktor 1.7 multiplizierte Spektrum deckt sich im Massenbereich ab 500 amu mit dem des mit 2 kV aufgenommenen Spektrum. Im Massenbereich unter 500 amu ist ein Faktor 2 nötig um die Spektren zur Deckung zu bringen (leichte Ionen werden durch eine erhöhte Ionen-Beschleunigungsspannung etwas besser verstärkt). Dieser auf dem gesamten Massenbereich nahezu konstante Faktor spricht dafür, dass Ionen auch größerer Masse effektiv, ohne Massendiskriminierung nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.8). Um den dynamischen Bereich des Massenspektrometers bei der Messung zu erhöhen ist es ratsam, die Ionen-Beschleunigungsspannung möglichst hoch zu wählen. Dies gilt jedoch nur, wenn sich dadurch die Dunkelzählrate des Channeltrons nicht wesentlich erhöht. Am 8 mm Stabsystem konnte mit der Steigerung der Ionen Beschleunigungsspannung der dynamische Bereich vergrößert werden. Bei dem Massenspektrometer mit 4.6 mm Stabsystem, das auf der Messkampagne UFA-b eingesetzt wurde, erhöhte jedoch eine Ionen-Beschleunigungsspannung von

2 kV die Dunkelzählrate drastisch[†], so dass das Massenspektrometer mit einer Ionen-Beschleunigungsspannung von 1.5 kV betrieben wurde.

4.6 Elektronen-Beschleunigung

Die Elektronen, die durch den Einschlag eines Ions am Eingang des Channeltrons ausgelöst werden, werden durch eine am Channeltron anliegende Spannung zum Ende des Channeltrons hin beschleunigt und lösen auf dem Weg eine zum Nachweis nötige Elektronenlawine aus. Die Elektronen-Beschleunigungsspannung beträgt 2-3 kV. Bei stufenweiser Steigerung dieser Spannung von 2 auf 3 kV kann man eine sogenannte Channeltroncharakteristik (siehe Abbildung 4.12) aufnehmen, die Zählrate steigt kontinuierlich, ehe sie in ein Plateau mündet. Bei weiterer Erhöhung der Spannung über das Plateau hinaus steigt die Zählrate wiederum steil an (Rückkopplung im Channeltron). Für den Betrieb des Spektrometers wird eine Spannung gewählt, die Zählraten im Bereich des Plateaus produziert. Da sich der Beginn des Plateaus mit zunehmender Lebensdauer des Channeltrons weiter zu größeren Elektronen-Beschleunigungsspannungen hin verschiebt, müssen regelmäßige Charakteristiken aufgenommen werden.

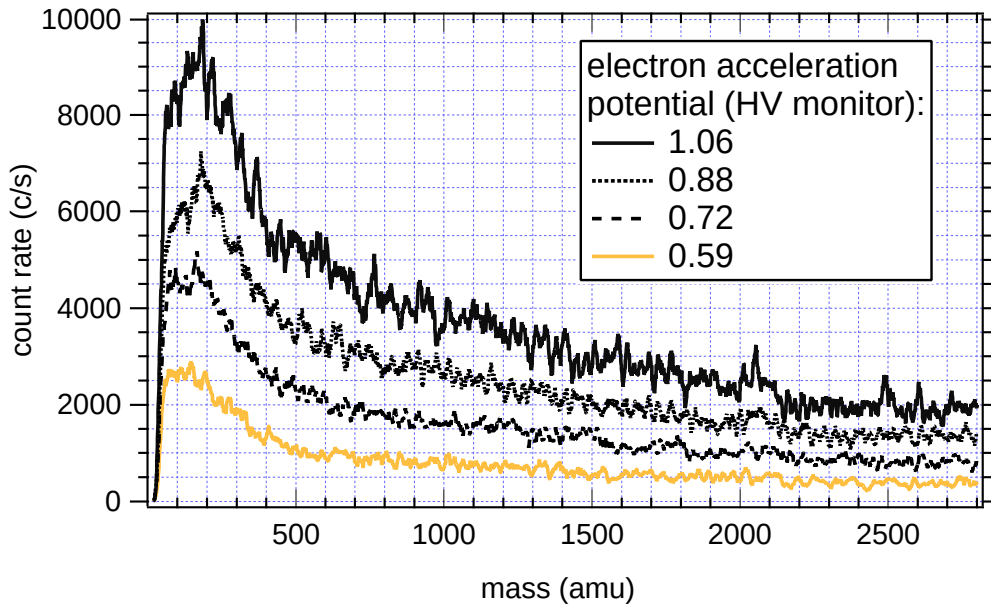


Abbildung 4.8: Spektren, die mit verschiedenen Elektronen-Beschleunigungsspannungen aufgenommen wurden: Bei Erhöhung der Elektronen-Beschleunigungsspannung (des HV Monitors) erhöht sich die Zählrate auf dem gesamten Massenbereich.

In Abbildung 4.8 sind Spektren dargestellt, bei denen für Ionen mit $m \leq 2800$ amu

[†]Dies kann an Ionenproduktion durch Übergreifen der Spannungen auf Grund der geringeren Abstände oder schlechter Isolierungen liegen, Abschnitt 4.7.

systematisch die Elektronen-Beschleunigungsspannung, für die der HV Monitor ein Maß ist, variiert wurde. Durch eine höhere Spannung werden die Ionen auf dem gesamten Massenbereich besser nachgewiesen. Dies verdeutlicht Abbildung 4.9. Spektren verschiedener HV wurden mit einem bestimmten Faktor multipliziert um das Spektrum mit der höchsten HV zu decken. Lediglich im Massenbereich unter 400 amu weichen die Zählraten der so entstandenen Spektren voneinander ab. Dieser Bereich wurde durch die Spannungssteigerung weniger verstärkt. Die Messungen deuten darauf hin, dass

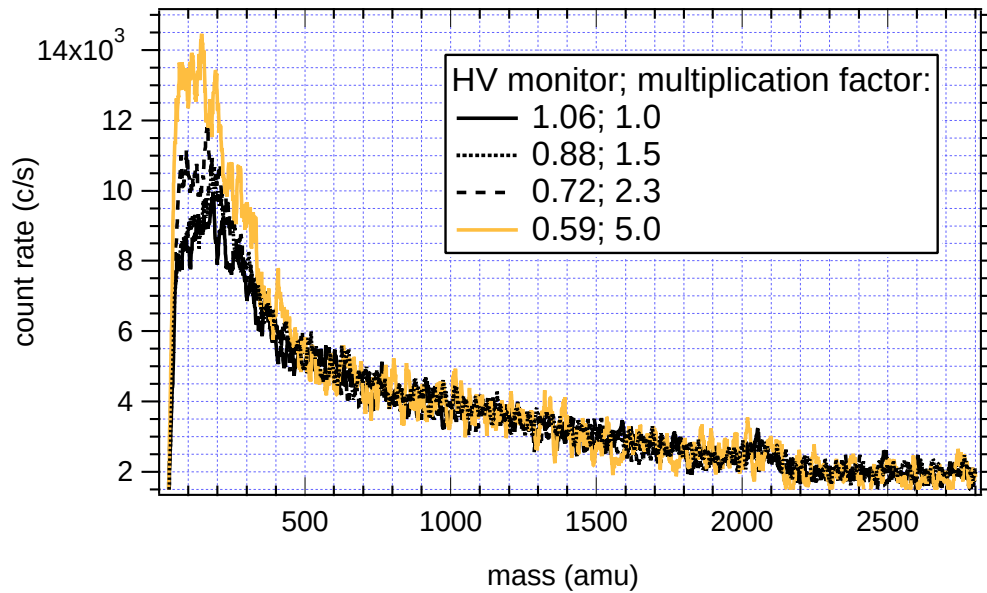


Abbildung 4.9: Um zu testen, wie stark die Ionenzählrate durch eine Erhöhung der Elektronen-Beschleunigungsspannung verstärkt wird, und wie die Massenabhängigkeit ist, wurden die Spektren aus Abbildung 4.8 mit einem Faktor multipliziert. Im Massenbereich ab 500 amu können die Spektren mit dem Spektrum der höchsten Elektronen-Beschleunigungsspannung zur Deckung gebracht werden. Die Ionen $m < 500$ werden durch die Erhöhung der Elektronen-Beschleunigungsspannung weniger verstärkt, als die massereichen Ionen.

für den Nachweis von Ionen in der Hintergrundatmosphäre die Elektronen Beschleunigungsspannung möglichst hoch gewählt werden soll. Der dynamische Bereich kann jedoch wiederum nur dann gesteigert werden, wenn bei der Erhöhung der HV die Dunkelzählrate weniger stark steigt als die Ionenzählrate.

4.7 Dunkelzählrate

Wie bereits mehrfach angesprochen, hängt der dynamische Bereich des in HPM betriebenen Massenspektrometers von der Dunkelzählrate ab. Die Dunkelzählrate ist definiert als die Zählrate, die vom Channeltron und der Nachweiselektronik gezählt wird, wenn kein Ionensignal anliegt [Gal91], wenn also z.B. das Strömungsrohr von trockenem

Stickstoff ohne den Betrieb einer Ionenquelle durchströmt wird. Hohe Dunkelzählraten können auftreten, wenn ein neues Channeltron verwendet wird, oder wenn der Druck im Spektrometerraum auf Grund von Verunreinigungen zu hoch ist. Abhilfe bei dem ersten Problem verschafft der Betrieb des Channeltrons mit hohen Zählraten. Bei Verunreinigungen muss das Spektrometer ausgeheizt und bepumpt oder sogar gereinigt werden.

Da Stabsystem und Channeltron mit sehr hohen Spannungen versorgt werden, müssen Isolierungen, Durchführungen und die Abstände der Komponenten voneinander optimiert sein. Im Extremfall kann es bei Verschmutzungen, defekten Isolierungen oder zu geringen Abständen zu Funkenüberschlägen kommen, die insbesondere im hinteren Teil des Massenbereichs (hohes V) sehr hohe Zählraten produzieren.

Bei der Flugzeugmesssonde LIOMAS 2 konnte die Dunkelzählrate in positiver Ionen-Mode über die gesamte Dauer der Messkampagne UFA-b konstant kleiner als 0.1 c/s gehalten werden, was dazu führte, dass der dynamische Bereich des Massenspektrometers 3 Größenordnungen betrug (im Falle von Wolkendurchflügen sogar 4 Größenordnungen). Entsprechende Tests sind vor und nach den Flügen durchgeführt worden.

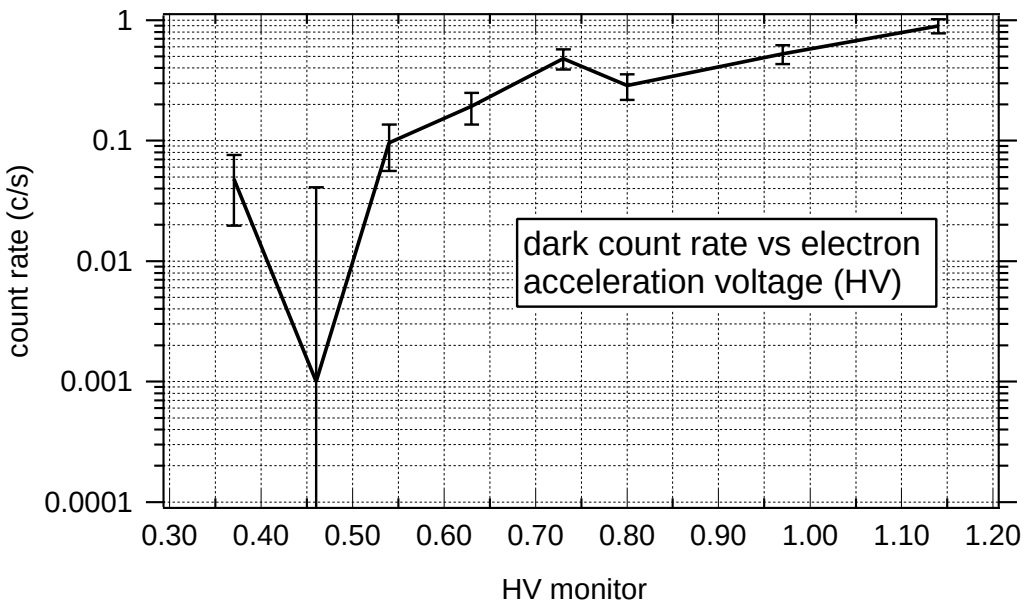


Abbildung 4.10: Dunkelzählrate in Abhängigkeit vom HV-Monitor, der ein Maß für die Elektronen-Beschleunigungsspannung darstellt: Bei steigender Spannung nimmt auch die Dunkelzählrate zu.

Eine Messung der Dunkelzählrate in Abhängigkeit von der Elektronen-Beschleunigungsspannung bzw. dem HV-Monitor ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass bei steigender Elektronen-Beschleunigungsspannung auch die Dunkelzählrate steigt. Deshalb wurden parallel zu Messungen der Channeltron Cha-

rakteristik auch regelmäßig Messungen der Dunkelzählrate in Abhängigkeit von der Elektronen-Beschleunigungsspannung durchgeführt. Für die atmosphärische Messung wurde die Spannung dann auf den Wert optimiert, der dem maximalen Verhältnis von Zählrate zu Dunkelzählrate entspricht.

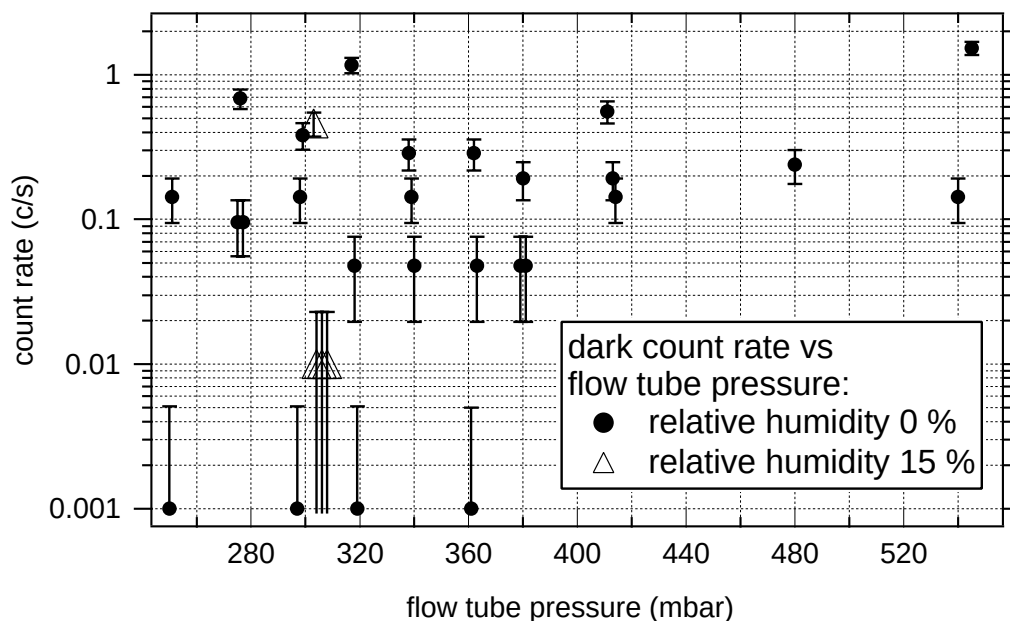


Abbildung 4.11: Dunkelzählrate in Abhängigkeit vom Druck im Strömungsrohr: Es ist kein Einfluss des Gasdruckes auf die Dunkelzählrate zu erkennen.

Der Druck im Spektrometerraum erhöht sich bei steigendem Vordruck. Bei Messungen in der oberen Troposphäre liegt der Vordruck im Strömungsrohr an der Frontplattenöffnung typischerweise in dem Bereich 300 - 400 mbar. Am Boden wurde getestet, ob ein solch hoher Vordruck Einfluss auf die Dunkelzählrate hat. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Bei einer Erhöhung des Strömungsrohrdruckes von 250 auf 500 mbar wurden nur statistische Fluktuationen der Dunkelzählrate festgestellt. Auch eine Erhöhung der relativen Feuchte im Strömungsrohr von 0 auf 15 % brachte keine Erhöhung der Dunkelzählrate mit sich.

4.8 Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Ionenmasse

Mit herkömmlichen Massenspektrometern unserer Arbeitsgruppe werden Ionen typischerweise bis zu einer Masse von 400 amu (bzw. maximal 1 000 amu) nachgewiesen. Bei einer Erweiterung des Massenbereichs auf bis zu 9 000 amu und mehr muss getestet werden, ob die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen über den Massenbereich konstant ist. In [Gal91] wird von abnehmender Nachweiseffizienz am Channeltron mit

der Ionenmasse berichtet, aber keine quantitativen Aussagen über den Effekt gemacht. Dieses Verhalten komme daher, dass die Nachweiswahrscheinlichkeit von der Geschwindigkeit (die sich mit der Ionenmasse ändert), der Energie, dem Auftreffwinkel und der Ladungszahl abhängt [Gal91, Rea87].

In Abbildung 4.7 sind Massenspektren dargestellt, bei denen auch massereiche Ionen bis zu 5000 amu nachgewiesen wurden. Die Tatsache, dass solch schwere Ionen nachgewiesen werden, stellt klar, dass in diesem Massenbereich keine obere Grenzmasse existiert, ab der Ionen nicht mehr nachgewiesen werden. Es kann sich lediglich um ein kontinuierliches Absinken der Nachweiswahrscheinlichkeit handeln. Desweiteren deutet der über den Massenbereich nahezu konstante Verstärkungsfaktor von 1.7 bei einer Steigerung der Ionen-Beschleunigungsspannung von 1.5 auf 2 kV darauf hin, dass sich die Ionennachweiswahrscheinlichkeit auf dem ganzen Massenbereich um den gleichen Faktor ändert, dass diese also v.a. von der Energie und weniger von der massenabhängigen Geschwindigkeit der Ionen abhängt. Leichte Ionen mit $m < 500$ amu wurden um den geringfügig höheren Faktor 2 verstärkt. Gleichartige Tests, bei denen 50 % der produzierten Ionen schwerer als 9000 amu waren, brachten die gleichen Ergebnisse.

Abbildung 4.12 zeigt eine Channeltroncharakteristik, die für verschiedene Massenbereiche getrennt dargestellt ist. In allen Massenbereichen ist das typische Verhalten bei Erhöhung der Elektronen-Beschleunigungsspannung zu erkennen: Steigerung der Zählrate, das Erreichen des Plateaus und weiteres steiles Ansteigen der Zählrate. Diese Channeltroncharakteristik verdeutlicht noch einmal das konstante Ansteigen der Zählrate über den gesamten Massenbereich bei einer Erhöhung der Elektronen-Beschleunigungsspannung, das in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Die Messungen beider Abbildungen sprechen ebenfalls dafür, dass die Nachweiseffizienz bei der Detektion massereicher Ionen nicht wesentlich erniedrigt ist. Lediglich für den Massenbereich unter 500 amu ist eine etwas geringere Verstärkung festgestellt worden. Eine höhere Elektronen-Beschleunigungsspannung erhöht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Elektronenpuls, der von einem auftreffenden Ion ausgelöst wird, stark genug ist um dieses nachweisen zu können. Bei hoher Elektronen-Beschleunigungsspannung werden schon geringe Elektronenpusle ausreichend verstärkt. Kleine, und somit schnelle Ionen lösen beim Auftreffen vermutlich mehr Elektronen aus der Dynodenschicht des Channeltrons aus, als schwerere Ionen. Diese im Mittel geringere Elektronenausbeute muss etwas mehr verstärkt werden, um die Nachweiseffizienz zu steigern. Für die Detektion massereicher Ionen sollte daher eine möglichst hohe Elektronen-Beschleunigungsspannung eingestellt werden.

Schaubild (a) in Abbildung 4.13 zeigt die integrierte Zählrate, der mit LIOMAS gemessenen und durch Lognormal-Fit (siehe Abschnitt 4.9) ermittelten Ionenverteilungen der systematischen Labormessungen (Kapitel 6). Der Mechanismus, der zur Bildung massereicher Ionen führt, ist in Kapitel 6 beschrieben, an dieser Stelle ist lediglich von

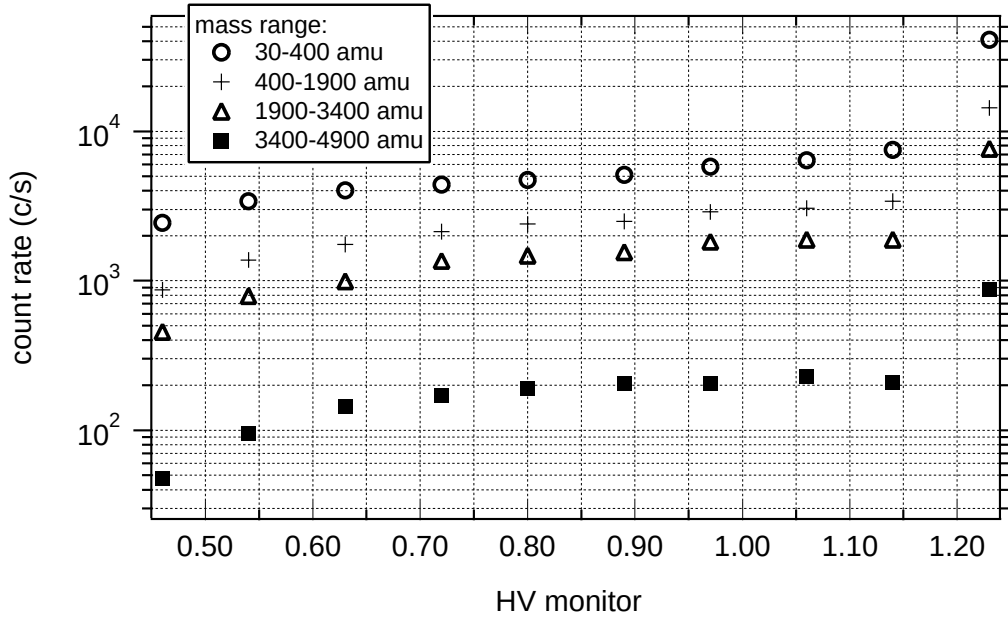


Abbildung 4.12: Channeltroncharakteristik für verschiedene Massenbereiche.

Interesse, dass bei hohen Werten von SO_2 , H_2O und der Reaktionszeit im Strömungsrohr massereiche Ionen entstehen. Helle bzw. große Symbole stehen daher für einen hohen Anteil massereicher Ionen. Die Zählrate sinkt bei größerer Reaktionszeit leicht ab (Ionenverlust durch Rekombination und Wandkontakt), und zeigt keine wesentliche Abhängigkeit von den Versuchsparametern SO_2 und H_2O .

Um die Nachweiswahrscheinlichkeit von LIOMAS zu testen und zu kalibrieren wurden bei allen durchgeführten Messungen auch Messungen der Ionendichte mit der Strömungsrohr-ESP durchgeführt. Der Quotient aus der LIOMAS Zählrate (aus Schaubild a) und gemessener Ionendichte ist in Schaubild (b) der Abbildung 4.13 dargestellt. Der Durchschnitt beträgt $0.038 \text{ (Impulse/s)/(Ionen/cm}^3\text{)}$. Dies bedeutet, dass für jedes Ion/cm^3 im Strömungsrohr 0.038 Impulse/s von LIOMAS detektiert wurden. Es ist zu erkennen, dass sich der Quotient in 2 Felder aufteilt. Die höheren Werte entsprechen niedrigen SO_2 und H_2O Konzentrationen (kleine, bzw. dunkle Symbole), und somit geringen Ionenmassen. Das beobachtete Absinken des Quotienten bei zunehmender Ionenmasse kann mehrere Gründe haben. Erstens kann eine, mit der Ionenmasse nachlassende Nachweiseffizienz zu einem solchen Effekt führen. Jedoch spricht das kompakte Datenfeld aus dem Teil (a) der Abbildung 4.13 gegen einen solchen Effekt. Zweitens ist es möglich, dass massereiche Ionen durch die Lognormal-Fit Auswertung unterschätzt werden, dies wäre z.B. der Fall, wenn die Transmissionskurve (siehe Abschnitt 4.9) flacher als angenommen wäre. Ionenverteilungen, die sich über einen breiteren Massenbereich erstrecken (was bei der nukleierten Mode der Fall ist), würden somit unterschätzt. Drittens ist die ESP im Strömungsrohr hinter der Frontplattenöffnung von LIOMAS angeordnet, was dazu führt, dass die an der ESP nachgewiesene Ionenkonzentration

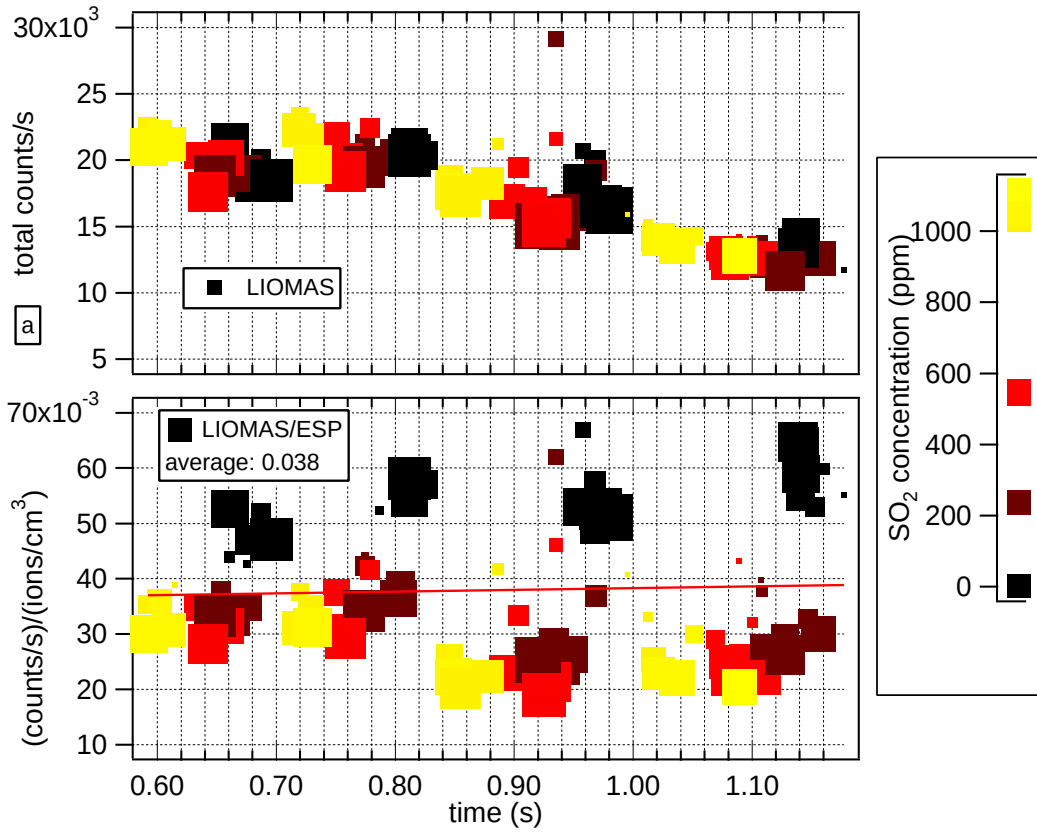


Abbildung 4.13: Umrechnungsfaktor: Zählrate zu Ionendichte. (a) Integrierte Gesamtzählrate der durch den Fit gewonnenen Ionenverteilung. (b) Verhältnis aus der mit der ESP gemessenen Gesamtionenkonzentration und der Gesamtzählrate. Der Farbton gibt die SO₂ Konzentration wieder, die Symbolgröße ist ein Mass für die H₂O Konzentration.

geringer ist (Rekombination und Wandverluste), als die Ionenkonzentration an der Frontplattenöffnung. Massereiche Ionen sind von den Verlustprozessen weniger stark betroffen, so dass die Differenz der tatsächlichen und der gemessenen Ionenkonzentration bei zunehmender Ionenmasse geringer wird, und somit der Quotient LIOMAS/ESP fällt. Viertens könnte ein Teil der Ionen mehr als eine Elementarladung tragen (Mehrfachionisierung wird bei größeren Ionen wahrscheinlicher), was dazu führen würde, dass die Ionendichte von der ESP überschätzt wird und somit der Quotient abfällt. Eine Mehrfachionisierung führt bei LIOMAS zu einer Unterschätzung der Masse, nicht aber zu einer Zählratenänderung.

Durch die Lognormal-Fit Auswertung (siehe Abschnitt 4.9) wird die integrierte Zählrate und der Massenmedian beider Ionen Moden getrennt errechnet. Für die Berechnung des Quotienten in Abbildung 4.13 wurden die Zählraten beider Ionen Moden gemeinsam verwendet. Um den Quotienten nur für die massereichen nukleierten Ionen zu berechnen wurde für die Ionen der kleinen Ionen-Mode ein konstanter, hoher

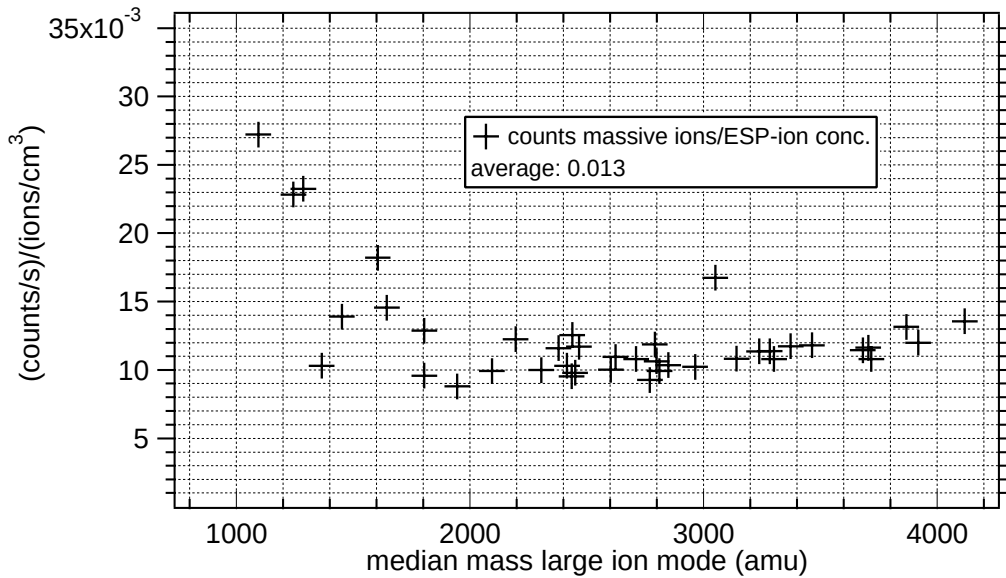


Abbildung 4.14: Umrechnungsfaktor: Zählrate zu Ionendichte der massereichen Ionen. Für die Messungen der Abstandsvariation (17.03.00) wurde der Quotient aus gemessener Ionendichte und der integrierten Zählrate der massereichen Ionen (nukleierte Ionen-Mode) errechnet. Siehe Text.

Quotient vorausgesetzt (Abbildung 4.13 (b), dunkle, kleine Symbole). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Der Durchschnitt liegt mit 0.013 um einen Faktor 3 unter dem durchschnittlichen Quotienten aus Abbildung 4.13 und um einen Faktor 4 unter dem Quotienten leichter Ionen der selben Abbildung. Die nukleierten Ionen stellen nur 10-50 % der Gesamtanzahl der Ionen dar, und durch die Annahme eines konstanten, hohen Quotienten für die kleinen Ionen muss die oben beschriebene Abnahme des Quotienten (bei zunehmender „Nukleation“) durch eine viel stärkere Abnahme der nukleierten Ionen aufgebracht werden. Die Messungen legen nahe, dass Ionen, deren Masse eine gewisse Grenze übersteigt, mit einer um den Faktor 4 geringeren Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Jedoch kann auf Grund der oben erwähnten Punkte (zweitens bis viertens) davon ausgegangen werden, dass der Faktor wesentlich geringer ist. Der Quotient für die massereichen Ionen ist gegen den Massenmedian der nukleierten Mode aufgetragen (Abbildung 4.14) und zeigt in dem Bereich zwischen 1 000 und 4 000 amu keine wesentliche Abhängigkeit von der Masse. Die Nachweiswahrscheinlichkeit von LIOMAS ist auf diesem Massenbereich unabhängig von der Ionenmasse.

Aufgrund der angestellten Überlegungen und Berechnungen wird davon ausgegangen, dass LIOMAS auf dem gesamten Massenbereich Ionen mit einer Wahrscheinlichkeit nachweisen kann, die unabhängig vom Massenbereich ist. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Schwelle in der Nachweisempfindlichkeit besteht, die dazu

führt, dass Ionen oberhalb einer gewissen Schwelle, die unter 1 000 amu liegt, mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Für die Existenz einer solchen Schwelle sprechen auch die oben diskutierten Messungen der Abbildungen 4.7 und 4.9, bei denen die Ionen unterhalb von 500 amu ein anderes Verhalten zeigten als die Ionen oberhalb dieser Masse. Die Nachweiseffizienz ist bei weiterer Steigerung der Ionenmasse unabhängig von der Masse.

In der Zukunft könnte die Empfindlichkeitseichung und auch die Masseneichung durch eine Elektrosprayquelle verbessert werden. Von der Firma TSI wird seit kurzem das „Model 3480 Electrospray Aerosol Generator“ hergestellt, mit dem sich monodisperse Verteilungen geladener Aerosolpartikel der Grösse 3 nm und kleiner herstellen lassen. Die bisher verwendete Strömungsrohr-ESP wäre zur Bestimmung der Ionendichte immer noch nötig, könnte aber durch einen etwas genaueren Aerosol Elektrometer (z.B. TSI 3068A) ersetzt werden. Ein solcher Aerosol Elektrometer besteht aus einem Aerosol Filter (Faraday Cup), von dem, wie von der Elektrode der ESP, die geladenen Aerosolpartikel durch elektrische Felder angezogen werden. Der Strom wird mit einem Elektrometer gemessen.

Um die Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Masse und v.a. die obere nachweisbare Grenzmasse, die oberhalb des aufgelösten LIOMAS Massenbereiches liegt, genauer zu charakterisieren, sind Vergleichsmessungen mit einem DMA (differential mobility analyzer) geplant. Solche Geräte können geladene Partikel oberhalb eines Durchmessers von ca. 1 nm nachweisen, benötigen jedoch eine lange Integrationszeit [Mä92].

Der Einsatz anderer Detektoren könnte unter Umständen zu einer Vergrößerung der Nachweiseffizienz massereicher Ionen führen. Ein Channeltron mit Konversionsdynode ist für die Detektion massereicher Ionen gut geeignet, da die Dynode auf eine sehr hohe Ionen-Beschleunigungsspannung (3-20 kV) gelegt werden kann [Kie99, Gal91]. Wenn ein Detektor verwendet werden würde, der direkt die Ladung der durch das Stabsystem geleiteten Ionen messen würde (Auffänger plus empfindliches Elektrometer, miniaturisierte ESP oder Aerosol Elektrometer), wäre das Signal unabhängig von der Masse, jedoch könnte Mehrfachionisierung zur Überschätzung der vorhandenen ionisierten Partikel führen.

4.9 Lognormal-Fit

Um von den gemessenen HPM Spektren auf Ionenverteilungen schließen zu können ist es prinzipiell möglich die Spektren zu differenzieren. Dabei treten jedoch verschiedene Probleme auf: Aufgrund der Oszillationen und statistischen Schwankungen muss über viele Kanäle (20-400 je nach Zählrate) gemittelt werden um zu vermeiden, dass negative Ionenkonzentrationen errechnet werden. Die Zählrate am Ende des Massenbe-

reichs wird nicht berücksichtigt und geht beim Ableiten verloren. Diese Zählrate gibt ein Maß dafür an, wieviele Ionen vorhanden sind, die eine Masse besitzen, die größer als der Massenbereich des Spektrometers ist. Die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene, von der Idealform abweichende Transmission (Anlaufeffekt, Oszillationen, abgerundete Kanten) wird nicht berücksichtigt.

Die erwähnten Probleme können durch eine numerische Lösung bewältigt werden. In Zusammenarbeit mit Dirk Wiedner [Wie00] wurde hierzu eine Fitprozedur entwickelt, wobei folgende Annahmen gemacht werden mussten:

- Die nachzuweisenden Ionen weisen eine *Lognormal Verteilung* auf.
- Die Entstehung des HPM Spektrums ist durch eine zuvor im Experiment bestimmte, auf den gesamten Massenbereich übertragbare *Transmissionskurve* (s.u.) festgelegt. So kann die Transmission korrigiert werden.

Die Annahme, dass die Ionen *lognormal* verteilt sind begründet sich dadurch, dass in der Aerosol Wissenschaft oftmals gemessene Aerosolpartikelverteilungen durch lognormal Verteilungen dargestellt, bzw. gefittet werden können (z.B. [Hin99, Sei98, Roe94, Sch00a]). Außerdem wird die Vorgehensweise dadurch gerechtfertigt, dass sich die durch Differentiation der gemessenen HPM Spektren gewonnenen Ionenverteilungen durch Lognormalverteilungen darstellen lassen. Bei den Messungen im Abgasstrahl eines Düsenflugzeuges (Kapitel 5) und bei den Labormessungen (Kapitel 6) wurden Ionenverteilungen detektiert, die aus einer Mode kleiner Ionen (100 - 500 amu) und aus einer Mode schwerer Ionen, die je nach Versuchsbedingungen mehr oder weniger gewachsen waren, bestanden. In der Fitprozedur gibt es die Möglichkeit, eine 1-, 2- und 3-Modale Verteilung anzunehmen.

Die Lognormalverteilung ist die Normalverteilung des Logarithmus einer Größe, hier der Masse. Sie berücksichtigt, dass Aerosole Größenverteilungen haben, die oft über mehrere Größenordnungen gehen. Der Anteil df der Ionen mit Massen zwischen $\ln m_p$ und $\ln m_p + d \ln m_p$ ist gegeben durch:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left(-\frac{(\ln m_p - \ln CMM)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right) d \ln m_p \quad (4.1)$$

CMM ist der Median der Massen, σ_g ist die geometrische Standardabweichung:

$$\ln \sigma_g = \left(\frac{\sum n_i (\ln m_i - \ln CMM)^2}{N - 1} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

Die geometrische Standardabweichung ist ein Maß der Breite der Verteilung. Es liegen 95 Prozent der Ionenmassen im Intervall

$$[\exp(\ln CMM - 2 \ln \sigma_g), \exp(\ln CMM + 2 \ln \sigma_g)] \quad (4.3)$$

Dies kann man umformen zu:

$$[CMM/\sigma_g^2, CMM \times \sigma_g^2] \quad (4.4)$$

Ist die Masse der Ionen lognormalverteilt, so sind auch Durchmesser und Oberfläche mit gleichem σ_g lognormalverteilt. Dies erleichtert die mathematische Behandlung der Größenverteilung von Aerosolteilchen [Hin99].

Hat man Median, Breite und Integrierte-Höhe (Gesamtzählrate) der Massenverteilung durch den Fit gewonnen, kann man diese Verteilung darstellen, oder man vergleicht diese Parameter direkt für verschiedene Messsituationen miteinander.

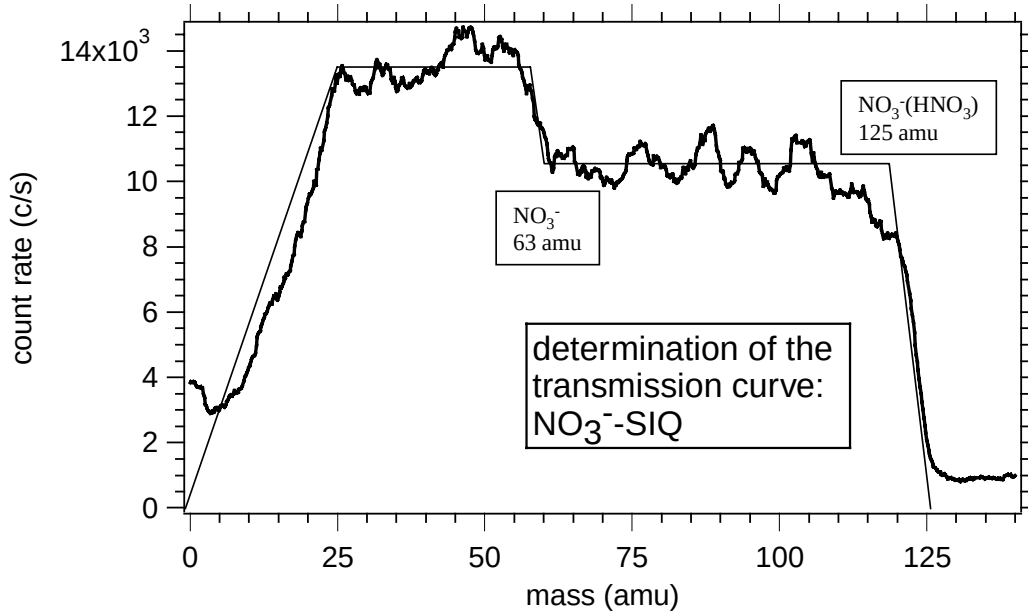


Abbildung 4.15: Zur Bestimmung der Transmissionskurve werden gezielt $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ Ionen produziert und nachgewiesen. Als Näherung wird eine Transmission mit linearem Anstieg („Anlaufeffekt“) bis zu einem Viertel der Masse verwendet.

Die *Transmissionskurve* repräsentiert die Abhängigkeit des gemessenen Ionenstromes von dem Arbeitspunkt (q , $a = 0$) und wird durch eine Eichung mit einer NO_3^- -SIQ bestimmt. Wenn eine SIQ mit Sauerstoff unter Zugabe von NO_2 betrieben wird entstehen sehr selektiv Ionen der Form $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$. Durch Erhitzen des Strömungsrohres können die Ionen für die $n > 1$ gilt, weitgehend unterdrückt werden und es entsteht ein Spektrum, wie es in Abbildung 4.15 dargestellt ist. Das Spektrum zeigt die Antwort des Massenspektrometers, wenn nur zwei verschiedene Ionensorten vorhanden sind. Statt diese Kurve gegen die Masse aufzutragen kann sie auch gegen den Matthieuparameter q , für ein bestimmtes m , z.B. das größere dieser beiden m 's (125 amu), aufgetragen werden (Formel 3.3). Die hintere Kante der Kurve liegt dann bei $q = 0.908$ (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Theorie (Abschnitt 3.1.1) besagt, dass diese so bestimmte Trans-

missionskurve $T(q)$ unabhängig von m ist, d.h. sie kann als Transmissionskurve für Ionen jeder beliebiger Masse verwendet werden.

In der Abbildung ist eine lineare Regressionskurve eingezeichnet, die verwendet wurde, um die Transmissionskurve anzunähern und numerisch darstellen zu können. Die im Rohspektrum zu erkennenden Oszillationen (Kapitel 3.1.2) werden durch die Regression gemittelt. Für die Analyse der Daten aus Kapitel 5 wurde angenommen, dass die Transmission einer bestimmten Ionenmasse vom Beginn des Massenspektrums von Null aus linear ansteigt bis zu einem Punkt, der einem Viertel dieser bestimmten Masse entspricht. Ab diesem Punkt ist die Transmission konstant, bis 95 % der nachzuweisenden Masse erreicht sind und fällt dann linear auf Null zur nachzuweisenden Masse ab. Dies stellt nur eine lineare Näherung dar, insbesondere werden die abgerundeten Kanten des Spektrums so nicht ideal wiedergegeben. Die zu scharfen Kanten der numerisch implementierten Transmissionskurve ergeben beim Fit eine etwas zu große Breite der berechneten Verteilungen. In Zukunft sollten auch kompliziertere Näherungskurven numerisch integriert werden, die dieses Verhalten besser repräsentieren.

Prinzipiell muss der Benutzer eine Schätzung der Fitparameter, nämlich den Massenmedian, die Integrierte-Höhe und Breite der Ionenverteilungen eingeben. Die Prozedur bestimmt dann das HPM Spektrum, das bei dieser Verteilung der Ionen von einem Massenspektrometer mit der zuvor bestimmten Transmissionskurve aufgenommen werden würde. Dieses Spektrum wird vom Computer mit den Rohdaten verglichen, und die Fitparameter werden so lange geändert, bis das Quadrat der Abweichung der Rohdaten von dem gefitteten Spektrum minimal ist. Die Schätzung der Fitparameter muss sehr genau erfolgen, ansonsten divergiert die Fitprozedur.

Im oberen Teil der Abbildung 4.16 ist ein im Abgasstrahl eines Düsenflugzeuges (Kapitel 5) gemessenes Rohspektrum und die daran gefittete Kurve zu erkennen. Das gefittete Spektrum gibt die Rohdaten sehr gut wieder. Die mit den Fitparametern gewonnene Ionenverteilungen ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Zusätzlich sind die Verteilungen beider Moden einzeln eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die zwei Moden stark überschneiden. Der Fit ist daher auch nicht ganz eindeutig, eine etwas breitere kleine Ionen-Mode führt z.B. dazu, dass sowohl Integrierte-Höhe² als auch Breite² erniedrigt werden, und unter Umständen die Rohdaten durch den Fit doch recht gut wiedergegeben werden. Es wurden einige Tests durchgeführt, bei denen mit unterschiedlichen Ausgangs-Fitparametern aber nur geringfügig unterschiedliche Fitergebnisse erzielt wurden. Mit der Fitprozedur ist ein Weg gefunden, verschiedene Artefakte des Gerätes zu korrigieren und die gemessenen Spektren in Ionenverteilungen umzurechnen. In diesen Ionenverteilungen können auch Ionen enthalten sein, die größer als der Massenbereich von LIOMAS sind (Massenbereich im unteren Teil von Abbildung 4.16 $> 10\,000$ amu).

Um die Berechnungen möglichst genau zu machen muss die Transmissionskurve

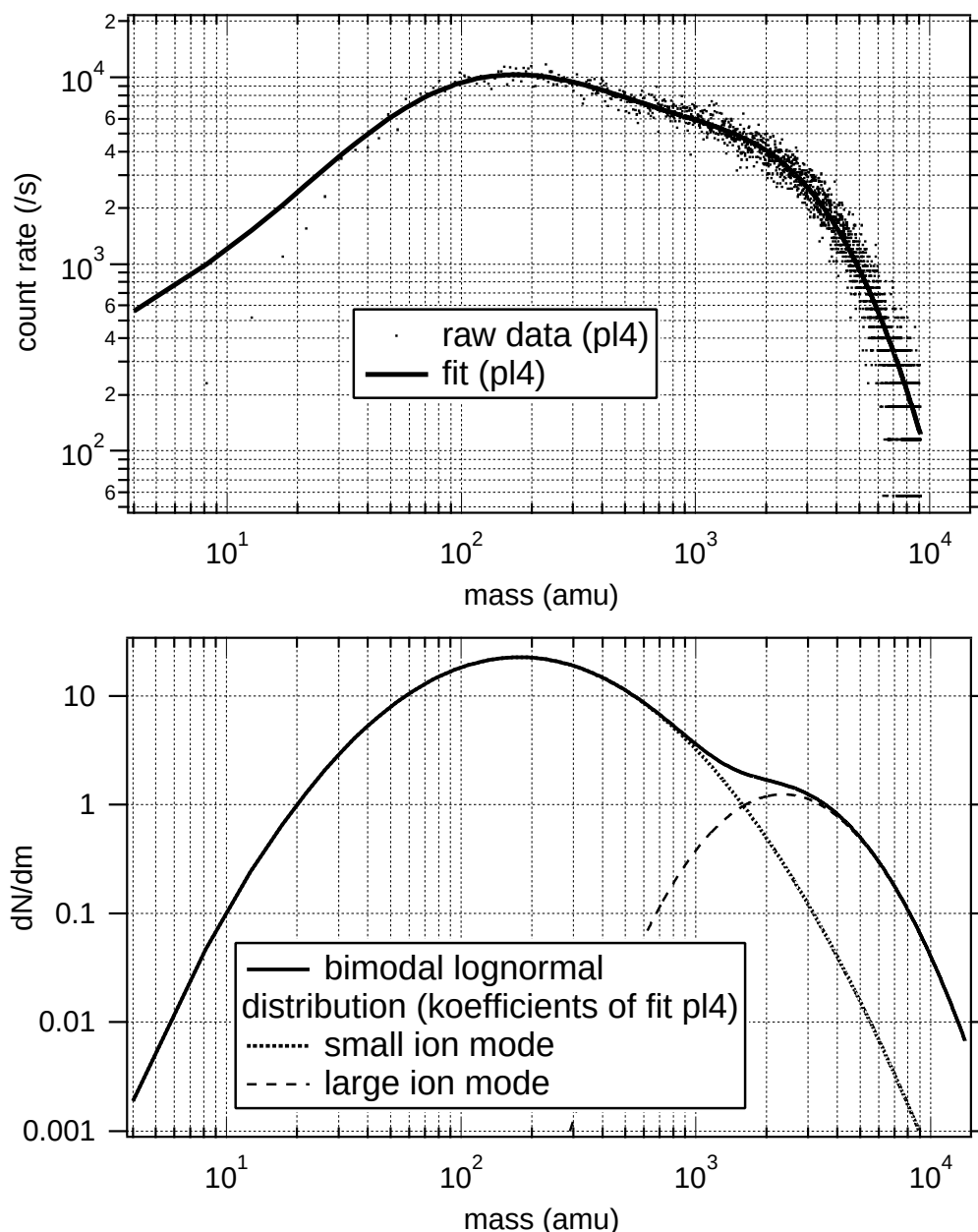


Abbildung 4.16: Auf der oberen Abbildung ist ein HPM-Spektrum (positive Ionen, Abgasstrahl eines Düsentriebwerkes, Versuchsnummer 4) zu erkennen, an das mit der Lognormal-Fitprozedur ein Spektrum gefittet wurde. Die Ionenmassenverteilung dieses Fits ist in der unteren Abbildung zu erkennen.

sehr gut bekannt sein. Für die Messungen aus Kapitel 5 konnte eine Transmissionskurve leider nur nach der Kampagne an einem Laborpumpstand ermittelt werden. Die Fits sind unter der Annahme entstanden, dass sich die Transmissionskurve des bei der Messung verwendeten kryogen bepumpten Systems nicht von dem Laborsystem unterscheidet. Bei einer Änderung der angenommen Transmissionskurve (linearer Anstieg bis zu einem Drittel oder einem Fünftel der nachzuweisenden Masse) ändern sich

die Fitparameter, Massenmedian, Breite und Höhe der Verteilung um weniger als 5 %. Ausserdem ist dieser Fehler ein systematischer Fehler, der sich auf alle Verteilungen in gleicher Weise auswirkt. Wenn man die Transmissionskurve flacher annimmt als sie in Wirklichkeit ist, werden die Höhen der Verteilungen überschätzt, was besonders für breite Ionenverteilungen gilt. Ein solcher systematischer Fehler würde die Diskussion in Kapitel 5 kaum beeinflussen. Die für die Auswertung der Labormessungen (Kapitel 6) verwendete Transmissionskurve wurde mehrmals experimentell bestimmt und wird in [Wie00] genauer beschrieben.

In [Wie00] wurde berichtet, dass die Fitprozedur dann schlechte Werte liefert, wenn der Anteil der Zählrate der schweren Ionen-Mode unter 5 % der gesamten Zählrate liegt, weil dann eine Abweichung des Fits von den Messdaten im oberen Massenbereich numerisch wenig zur Gesamtabweichung beiträgt. Aus diesem Grunde konnten die in der Hintergrundatmosphäre gewonnen Spektren (Kapitel 7) nicht gefittet werden.

In Zukunft sollten die Transmissionskurven noch genauer bestimmt und diese numerisch exakter approximiert werden. Die Fitprozedur müsste stärker automatisiert werden, ein schnellerer, stabilerer Algorithmus wäre wünschenswert.

Kapitel 5

Ionenmessung im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen

Im September 1998 fand in Oberpfaffenhofen die Messkampagne *Sulfur 6* statt. Die vom DLR-IPA (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Physik der Atmosphäre) initiierte und koordinierte Messkampagne beschäftigte sich mit dem Einfluss der Emissionen des Luftverkehrs auf die Entstehung von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre. Insbesondere sollten die Auswirkungen des Schwefelgehaltes des Treibstoffes auf Schadstoff-, Partikel- und Ionenemissionen untersucht werden. Auf Verfolgungsflügen wurde der Abgasstrahl von Flugzeugen des Typs Boeing 737-700 der Lufthansa sowie des Forschungsflugzeuges ATTAS (Advanced Technology Testing Aircraft System, betrieben von DLR) untersucht. Ergebnisse dieser Messungen sind nachzulesen unter [Cur99a, Cur99b, Sch00a]. Die ersten Messungen der Ionenverteilung von LIOMAS im Abgasstrahl der ATTAS im Flug mit einem Massenbereich von 9 000 amu werden von [Woh00b] beschrieben. In dem folgenden Kapitel werden Messungen mit LIOMAS im Abgasstrahl der am Boden stehenden ATTAS dargestellt. Messungen am Boden erlauben es bei kleinerem Alter des Abgasstrahls (hier: 7-35 ms) und über längere Zeit als im Flug zu messen sowie eine größere Anzahl von Instrumenten einzusetzen. Bei diesem Bodentest wurden von unserer Gruppe außer LIOMAS noch zwei PIT-MAS Sonden [Kie99], [Kie01a], [Kie01b] zur Identifikation negativer und positiver Chemi-Ionen und eine Elektrostatische Sonde zur Bestimmung der Konzentration von Chemi-Ionen [Arn00] eingesetzt. Die Chemi-Ionen Konzentrations- und Identifikations-Messungen werden zur Interpretation der LIOMAS Daten benutzt. Die Bodenmessungen werden in Abschnitt 5.3.5 mit den Flugmessungen verglichen.



Abbildung 5.1: Fotografie des experimentellen Aufbaus: Kurz hinter der Turbine, der am Boden stehenden ATTAS wurde ein Stativ aufgebaut, welches die Elektrostatische Sonde und das Strömungsrohr mit Einlassöffnung trägt. Im weißen Messbus waren die Massenspektrometer untergebracht.

5.1 Experimenteller Aufbau

Die Messungen wurden auf einer mit Lärmschutzwand ausgerüsteten Plattform für Bodentests von Flugzeugen durchgeführt. Hinter der Turbine der ATTAS wurde ein Stativ aufgebaut, welches die Elektrostatische Sonde und das Strömungsrohr trug. Eine Fotografie der Anordnung ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Abbildung 5.2 beinhaltet die Schemazeichnung des Aufbaus. Die Elektrostatische Sonde wurde von der Luft des Abgasstrahles passiv durchströmt. Das Strömungsrohr (Innendurchmesser: 4 cm, Edelstahl) verjüngt sich konisch zu einer Einlassöffnung, deren Durchmesser 3 mm beträgt. Der Abstand zwischen Einlassöffnung und Turbinenausgang betrug entweder 1.4, 2.2 oder 4.2 m. Durch zwei parallel geschaltete Strömungsrohrpumpen* wurde durch die Einlassöffnung Luft aus dem Abgasstrahl in das Strömungsrohr gesaugt (Gasdruck im Strömungsrohr: 75-116 mbar). Nach einer Strömungsrohrlänge von 3.1 m gelangte ein kleiner Teil der Luft durch die Einlassöffnung der Frontplatte von LIOMAS in den Spektrometerraum. Die restliche Luft wurde weiter durch das Strömungsrohr geleitet

*Pfeiffer Mono 60 A, 1 500 slm/min.

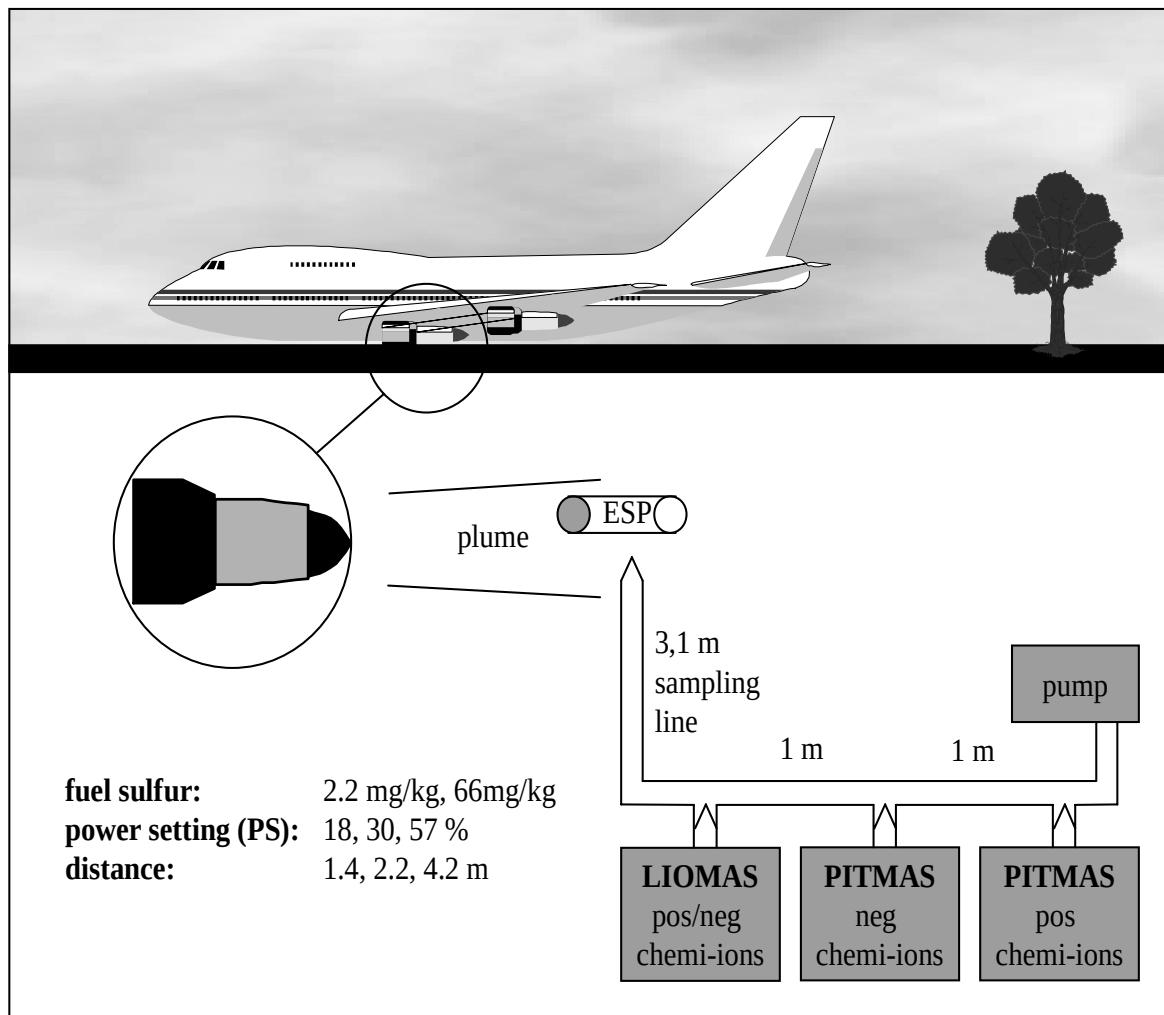


Abbildung 5.2: Schematische Anordnung der Experimente bei der Schwefel 6 Bodenmessung: Es sind das LIOMAS Instrument, sowie die Elektrostatische Sonde und die zwei PIT-MAS Sonden zu erkennen. Bei drei verschiedenen Laststufen (18 % „Idle“, 30 % „half thrust“, 57 % „MCT“, maximum continuous thrust) wurde im Abstand von 1.4 m und bei zwei weiteren Abständen (2.2, 4.2 m) mit der mittleren Laststufe jeweils Messungen mit zwei verschiedenen Schwefelgehalten des Treibstoffs durchgeführt.

und stand für die Spektrometer PIT-MAS 1 und 2 zur Analyse zur Verfügung (siehe Skizze Abbildung 5.2).

Die Triebwerke der ATTAS wurden mit den drei verschiedenen Laststufen „Idle“, „half thrust“ und „MCT“ (maximum continuous thrust) betrieben. „Idle“, „half thrust“ und „MCT“ entsprechen 18, 30 und 57 % der maximalen Leistung. Der Treibstoffverbrauch betrug 0.06, 0.15 und 0.28 kg/s für die Laststufen „Idle“, half thrust“ und „MCT“. Zur Verbrennung standen in zwei Tanks der ATTAS Treibstoffe mit unterschiedlichem Schwefelgehalt von 2.2 mg/kg und 66 mg/kg zur Verfügung. Beides sind eher niedrige Schwefeltreibstoffgehalte, zugelassen für den Reiseverkehr sind Schwefel-

NR.	Laststufe	FSC (mg/kg)	Abstand (m)	t_{pl} (s)	Ionen (cm^{-3})	p_{SR} (mbar)	t_{SR} (s)
0	„Idle“	2.2	1.4	0.028	8.7e+07	75	0.295
1	„Idle“	66	1.4	0.028	8.7e+07	75	0.301
2	„half thrust“	66	1.4	0.012	1.16e+08	68	0.316
3	„MCT“	66	1.4	0.0074	-	57	0.323
4	„Idle“	2.2	1.4	0.028	8.7e+07	103	0.413
5	„half thrust“	2.2	1.4	0.012	1.16e+08	94	0.419
6	„MCT“	2.2	1.4	0.0074	-	78	0.437
7	„half thrust“	2.2	2.2	0.018	5.7e+07	100	0.408
8	„half thrust“	66	2.2	0.018	5.7e+07	100	0.408
9	„half thrust“	66	4.2	0.035	1.7e+07	116	0.373
10	„half thrust“	2.2	4.2	0.035	1.7e+07	116	0.395

Tabelle 5.1: Versuchsbedingungen beim Bodentest. Zu jeder Versuchsnummer sind die entsprechenden Werte der Laststufe, des Treibstoffschwefelgehaltes, des Abstandes der kritischen Öffnung von der Turbine, des Alter des Abgasstrahls (t_{pl}), der gemessenen Ionenkonzentration, des Druckes im Strömungsrohr (p_{SR}) und der Verweilzeit der Ionen im Strömungsrohr (t_{SR}) angegeben. Der Treibstoffverbrauch betrug 0.06, 0.15 und 0.28 kg/s für die Laststufen „Idle“, *half thrust* und „MCT“.

gehalte bis zu 3000 mg/kg, der durchschnittliche FSC beträgt ca. 400 mg/kg [Pen99]. Bei 3 verschiedenen Laststufen im Abstand von 1.4 m und 2 zusätzlichen Abständen (2.2 und 4.2 m) bei der mittleren Laststufe, wurden jeweils 2 verschiedene Treibstoffe verwendet. Es entstanden so insgesamt 10 Messsituationen (siehe Tabelle 5.1, Nummer 1-10), für die jeweils 15 Minuten Messzeit zur Verfügung standen. Der Aufbau und die verschiedenen Versuchsbedingungen sind in Abbildung 5.2 skizziert.

Die Einlassöffnung des Strömungsrohres stellt eine kritische Öffnung dar, durch die der kritische Fluss [Wut86]

$$\Phi = 15.7 \cdot d^2 \cdot p_0 \quad (5.1)$$

ins Strömungsrohr gelangt. Hierbei ist d der Durchmesser der kritischen Öffnung (in cm) und p_0 der Druck vor der kritischen Öffnung, Φ erhält man in mbar l/s. Bei diesem bestimmten kritischen Fluss Φ , der nur vom Vordruck p_0 abhängt, stellt sich dann je nach eingestellter Saugleistung der Pumpe im Strömungsrohr ein bestimmter Druck p_{SR} und eine Geschwindigkeit v_{SR} ein, die aufgezeichnet werden (Tabelle 5.1). In Abhängigkeit von der Laststufe des Triebwerkes und des Abstandes verändert sich die Strömungsgeschwindigkeit des Abgasstrahls vor der Einlassöffnung und damit auch der Druck p_0 und Fluss Φ , wodurch sich trotz gleicher Saugleistung für verschiedene Laststufen und Abstände verschiedene p_{SR} einstellen (78-116 mbar Versuchsnummern

4-10). Der Fluss Φ wurde aus den Größen v_{SR} und p_{SR} berechnet und dazu benutzt, um über Gleichung 5.1 p_0 , den Druck im Abgasstrahl vor der Einlassöffnung, zu berechnen. Die Saugleistung der Pumpe wurde nur einmal, nämlich während Versuchsnummer 4 variiert, wodurch p_{SR} von 75 auf 103 mbar erhöht wurde. Der bei 75 mbar aufgenommene erste Teil von Versuchsnummer 4 wurde mit Versuchsnummer 0 bezeichnet (Tabelle 5.1).

Wie in Tabelle 3.1 aufgeführt und in Kapitel 4 beschrieben, wurde das kryogen bepumpt LIOMAS mit einem 8 mm Stabsystem und einer Frequenz des Oszillators von 0.5 MHz betrieben und deckte so einen massenaufgelösten Messbereich von 9 000 amu ab. Es wurden über den automatischen Messablauf alternierend positive und negative Ionenspektren aufgenommen. Für jede der Versuchsbedingungen entstand ein gemitteltetes Spektrum positiver und eines negativer Ionen.

5.2 Ionenevolution im Strömungsrohr

Bei der Interpretation der gewonnenen Daten muss berücksichtigt werden, dass der ins Strömungsrohr geleitete Teil des Abgases eine weitere Entwicklung im Strömungsrohr durchmacht. Am Spektrometer werden nicht exakt die Ionen nachgewiesen, die für eine bestimmte Zeit (Tabelle 5.1, Alter des Abgasstrahls, t_{pt}) eine Evolution im *freien Abgasstrahl* mitgemacht haben, sondern viel mehr Ionen, deren Zusammensetzung einer Kombination aus *Entwicklung im freien Abgasstrahl und weiteren Entwicklung im Strömungsrohr* entspricht. Bei den durchgeführten Versuchen betrug die Aufenthaltsdauer im freien Abgasstrahl 7-35 ms und war somit immer wesentlich kleiner als die Aufenthaltsdauer im Strömungsrohr (390-440 ms). Für die Ionenevolution ist jedoch das Produkt aus Aufenthaltsdauer und Druck ausschlaggebend, welches im freien Abgasstrahl 7.5-35.5 und im Strömungsrohr 22.1-46.0 s mbar betrug. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung und signalisieren, dass der Aufenthalt der Ionen im Strömungsrohr einen etwas größeren Einfluss auf die Gesamtevolution der Ionen haben sollte, als der Aufenthalt im freien Abgasstrahl.

Versuchsnummer 0 unterscheidet sich von Versuchsnummer 4 nur durch den Strömungsrohrdruck (75 und 103 mbar) und der daraus resultierenden unterschiedlichen Aufenthaltsdauer der Ionen im Strömungsrohr (30 und 41 ms). Die Ionen sind somit bei höherem Druck für eine längere Zeit einer höheren Konzentration (Moleküle/cm³) der kondensierenden Gase ausgesetzt. Alle anderen Bedingungen wie Abstand, FSC und Laststufe waren identisch. Daher können die Spektren der Versuchsnummern 0 und 4 (Abbildung 5.3) betrachtet werden, um die Ionenevolution im Strömungsrohr genauer zu untersuchen. Zuvor werden anhand dieser Spektren Fehlerbetrachtungen angestellt und die physikalischen Eigenschaften detektierten Chemionen diskutiert.

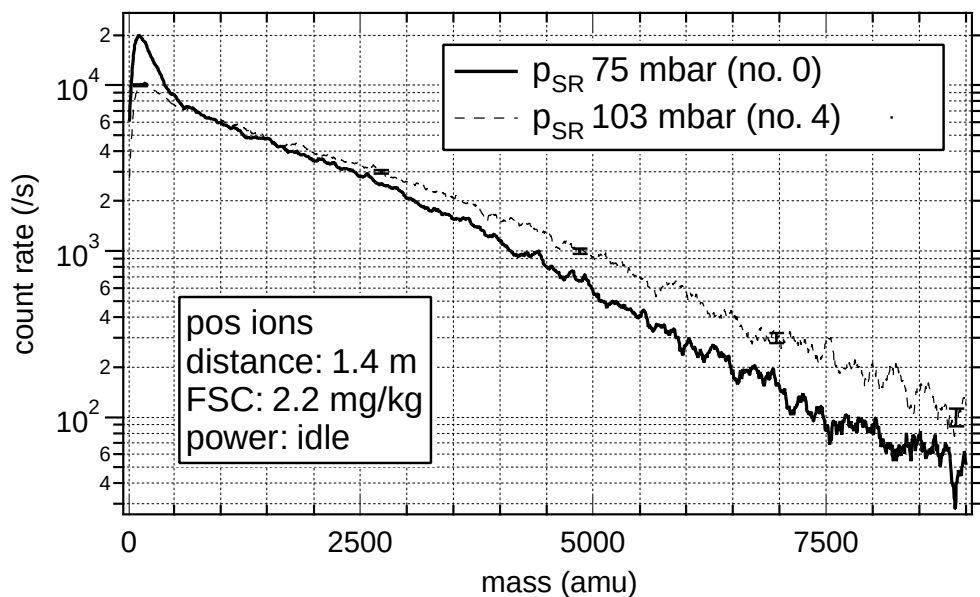


Abbildung 5.3: Positive Ionen bei unterschiedlichem Strömungsrohrdruck: durch Rekombination sinkt die Zählrate bei höherem Strömungsrohrdruck (längere Aufenthaltsdauer) ab. Der Anteil schwerer Ionen steigt durch Ionenwachstum und verminderte Verlustprozesse schwerer Ionen (niedrigere Diffusions- und Rekombinationskoeffizienten).

Für das Spektrum zu Versuch Nummer 4 sind an 5 Stellen exemplarisch die Fehlerbalken des statistischen Fehlers eingetragen: nach einer Glättung der 2048 Kanäle über 21 Kanäle, wie sie bei den in diesem Kapitel dargestellten Spektren durchgeführt wurde müsste das Spektrum eigentlich durch 100 Punkte dargestellt werden. Aufgrund der langen Messzeit, die je Versuchsnummer zur Verfügung stand, konnte für jeden dieser 100 Punkte je Spektrum ca. eine Sekunde Daten erfasst werden. Der statistische Fehler kann also direkt aus der Zählrate errechnet werden und beträgt zwischen 1 (Beginn des Spektrums) und 10 % (Ende des Massenbereichs). Bei diesen Messungen ist der statistische Fehler klein im Vergleich zu den in Kapitel 3 diskutierten Oszillationen, die auch im Spektrum zu erkennen sind. Der Fehler bei der Errechnung der Ionenverteilungen mit der Fitprozedur wurde in Abschnitt 4.9 diskutiert. Die Ergebnisse des Fits dieser Spektren sind in der Tabelle 5.2 für positive und in der Tabelle 5.3 für negative Ionen dargestellt.

Betrachtet man das Spektrum der Versuchsnummer 0 in Abbildung 5.3, so erkennt man einige prinzipielle physikalische und chemische Eigenschaften der Chemi-Ionen, die bei den Bodenmessungen detektiert wurden. Das HPM-Spektrum fällt in dem Massenbereich < 500 amu vom Maximum aus steil ab. Dieser steile Abfall spiegelt die Tatsache wider, dass eine Mode kleiner Ionen existiert, die an den kinetischen Wechselwirkungen mit den kondensierenden Gasen zwar teilnimmt, bei denen jedoch das Abdampfen angelagerter Moleküle sehr stark ist (Kelvin-Effekt, Rückreaktion, thermische Dissoziation,

Abschnitt 2.2). Diese Ionenmode befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, eine Verlängerung der Verweilzeit im Strömungsrohr würde die chemische Zusammensetzung nur unwesentlich verändern. Dies wird in den Abbildungen 6.9 und 6.6 bei den Labormessungen für positive und negative $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Cluster-Ionen gezeigt. Für den Massenbereich oberhalb von ≈ 500 amu ist der Abfall des HPM-Spektrums deutlich weniger steil. Hier scheint nun die kritische Clustergröße überschritten zu sein, die kinetische Anlagerung von Molekülen an die Ionen ist effektiver, als das Abdampfen (siehe Abschnitt 2.2). Ionen, die die kritische Clustergröße überschritten haben wachsen in kinetischer Limitierung, d.h. ihre Größe hängt von der zur Verfügung stehenden Zeit und der Konzentration der kondensierenden Gase ab. Dieses Verhalten ist ebenfalls in den Abbildungen 6.9 und 6.6 bei den Labormessungen für positive und negative $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Cluster-Ionen dargestellt. Die Aufteilung in eine Mode kleiner Ionen und eine Mode großer, „nukleierter“ Ionen ist bei allen Spektren dieses Kapitels zu erkennen, jedoch für positive und negative Ionen unterschiedlich stark ausgeprägt (siehe Abschnitt 5.3.4). Die Aufteilung in 2 Moden wird in Abschnitt 2.2 für die ioneninduziert Nukleation von der Theorie vorausgesagt.

Die gemessenen Ionenverteilungen der Versuchsnummern 0 und 4 unterscheiden sich deutlich voneinander: bei einer Erhöhung des Strömungsrohrdruckes von 75 auf 103 mbar unter ansonsten unveränderten Bedingungen sinkt die Zählrate der Mode der kleinen positiven Ionen um 46 % (Mass1, Tabelle 5.2), die der schweren Ionen um 22 %, wobei die Massenmediane beider Ionen-Moden um ca. ein Drittel ansteigen. Die Erhöhung der Massenmediane spiegelt die Tatsache wider, dass trotz, im Vergleich zum freien Abgasstrahl, erniedrigtem Druck das Ionenwachstum im Strömungsrohr voranschreitet. Die Erniedrigung der Ionenzählraten in den jeweiligen Moden verdeutlicht die Ionenverluste durch Rekombination und Wandverluste. Wobei die Rekombination den wesentlich höheren Anteil hat, da sich bei den Wandverlusten folgende Effekte gegenseitig abschwächen: die Aufenthaltsdauer ist zum Druck proportional und die Diffusion wird mit steigendem Druck langsamer. Zwar können durch Ionen-Ionen Rekombination stabile neutrale Cluster entstehen ([Arn82a], [Yu97]), jedoch stellt die Ionen-Ionen Rekombination eine Senke für geladene Cluster dar, so dass durch Rekombination neutralisierte Teilchen nicht mehr nachgewiesen werden können. Die Erniedrigung der Ionenzählrate der kleinen Ionen ist höher als die der schweren Ionen, was zum Einen dadurch zustande kommt, dass beide Verlustprozesse für schwere Ionen langsamer sind wegen eines verminderten Diffusionskoeffizienten bei den Wandverlusten und Erniedrigung des Rekombinationskoeffizienten auf Grund geringerer Mobilität (siehe [Dat87], Kapitel 6). Zum Anderen wird durch Ionenwachstum die Mode der schweren Ionen mit Ionen aus der Mode der kleinen Ionen aufgefüllt. Im Strömungsrohr findet also ein zusätzliches Ionenwachstum statt, da die Aerosol Vorläufergase mit eingeleitet werden und sich an die Ionen anlagern können. Dieser Mechanismus wird durch die Tempe-

raturreduktion im Strömungsrohr begünstigt [Wie00], [Kul90]. Die Druckreduktion im Strömungsrohr um ca. einen Faktor 10 führt dazu, dass die Zeitskala der Ionenevolution im Strömungsrohr im Vergleich zum freien Abgasstrahl stark reduziert ist.

Die negativen Ionen zeigen bei der Erhöhung des Strömungsrohrdruckes (Versuchsnummern 0 und 4) ebenfalls eine Erhöhung der Massenmediane (Tabelle 5.3), jedoch geringere Verluste in der ersten Mode (- 40 %) und sogar ein Zugewinn in der zweiten Mode (+ 14 %). Dies verdeutlicht, dass das Anwachsen der negativen Ionen schneller voranschreitet (siehe Abschnitt 5.3.4) und dass gewachsene Ionen geringere Verluste aufweisen.

Zusammenfassend können folgende Prozesse, die bei der Ionenevolution im Strömungsrohr eine Rolle spielen, aufgelistet werden:

- Ionen-Ionen Rekombination (massenabhängig)
- Wandverluste (massenabhängig)
- Ionenwachstum
- Druckreduktion
- Änderung der Aufenthaltszeit
- Temperaturreduktion

Die drastischen Änderungen, die durch diese Prozesse bei den positiven und negativen Ionenverteilungen durch eine Druckänderung (Abbildung 5.3) hervorgerufen wird, zwingt dazu, bei der Interpretation der Messungen in Bezug auf den Einfluss der Messparameter (Abstand, Laststufe, Schwefelgehalt, Polarität der Ionen) vorsichtig vorzugehen. Durch die Druckänderung bei Versuchsnummer 4 können die Spektren der Versuchsnummern 0 - 3 nicht mit denen der Versuchsnummern 4 - 10 zur Interpretation des Einflusses des Schwefelgehaltes auf die Ionengrößenverteilung verglichen werden. Dieser Vergleich kann aber mit den Spektren der Versuchsnummern 7,8 und 9,10 angestellt werden, die jeweils bei gleichen Bedingungen (Laststufe, t_{SR} und p_{SR}) gewonnen wurden (siehe Abschnitt 5.3.3). Bei den Untersuchungen mit verschiedenem Abstand (Abschnitt 5.3.1) und verschiedenen Laststufen (Abschnitt 5.3.2) muss auf Grund des unterschiedlichen Drucks im Strömungsrohr die Aussagekraft eingeschränkt werden. Die Änderung des Strömungsrohrdruckes kommt hier jedoch im Unterschied zu der oben diskutierten Änderung durch einen erhöhten Fluss durch die kritische Öffnung und nicht durch eine erniedrigte Saugleistung zustande. Dadurch bleibt die Verweilzeit im Strömungsrohr weitgehend konstant. Es werden also wesentlich geringere Effekte als die oben dargestellten erwartet.

Nr.	<i>Mass1</i>	<i>Breite1</i>	<i>IH1</i>	<i>IH1-norm</i>	<i>Mass2</i>	<i>Breite2</i>	<i>IH2</i>	<i>IH2-norm</i>
0	269	1.95	23665	0.798	2354	1.81	6007	0.202
1	259	1.76	34625	0.859	2087	1.87	5669	0.140
2	226	1.76	33128	0.839	1216	2.08	6363	0.161
3	239	1.87	13528	0.821	1352	2.10	2950	0.179
4	382	2.40	12908	0.733	3181	1.74	4707	0.267
5	269	1.91	10878	0.631	1903	1.96	6362	0.369
6	385	3.01	2112	0.736	2170	1.93	756	0.264
7	276	2.02	6011	0.657	1982	1.87	3131	0.343
8	268	1.93	6118	0.681	1965	1.90	2866	0.319
9	308	2.04	2540	0.706	2112	1.76	1059	0.294
10	370	2.24	2583	0.734	2419	1.65	936	0.266

Tabelle 5.2: Zu jeder Versuchsnummer sind die Ergebnisse des Fits der Spektren *positiver Ionen* aufgelistet. Die Fitparameter sind in der jeweiligen Mode der Massenmedian, die Breite der Verteilung, deren integrale Höhe (*IH*) und deren normierte integrale Höhe (*IH-norm*).

Der Vergleich der Spektren positiver und negativer Polarität kann bei jeder Versuchsnummer durchgeführt werden, da die Spektren alternierend, also unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden (siehe Abschnitt 5.3.4).

Die Evolution der zu messenden Spezies im Strömungsrohr stellt bei Untersuchungen im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen auf dem Boden immer ein Problem dar. Die hier dargestellten Messungen hatten den Vorteil, dass die Sammelleitung recht kurz gehalten werden konnte, wobei ein noch kürzeres Strömungsrohr die Messungen noch weniger beeinflusst hätte. Bei zukünftigen Messungen sollte darauf geachtet werden, dass t_{SR} bei verschiedenen Abständen und Laststufen durch Nachregulieren der Saugleistung der Pumpe konstant gehalten wird. Eine schnelle Verdünnung der Luft aus dem Abgas mit reinem Stickstoff würde dazu beitragen die Prozesse im Strömungsrohr zu reduzieren. Desweiteren sollten theoretische Modelle entwickelt werden, die eine quantitative Berücksichtigung der Ionen Evolution im Strömungsrohr ermöglichen.

5.3 Ergebnisse

Schon bei den im vorigen Abschnitt diskutierten Spektren zeigt sich deutlich, dass massereiche Ionen im Abgasstrahl eines am Boden stehenden Flugzeuges nachgewiesen wurden. Durch Prozesse, die auch in der Sammelleitung noch voranschreiten findet ein Ionenwachstum statt.

In den Tabellen 5.2 (positive Ionen) und 5.3 (negative Ionen) sind die Ergebnisse aller hier durchgeführten Versuche nach Versuchsnummern aufgeteilt dargestellt.

Nr.	<i>Mass1</i>	<i>Breite1</i>	<i>IH1</i>	<i>IH1-norm</i>	<i>Mass2</i>	<i>Breite2</i>	<i>IH2</i>	<i>IH2-norm</i>
0	309	1.64	171809	0.720	1680	2.34	66768	0.280
1	307	1.62	324259	0.832	1695	2.21	65420	0.168
2	254	1.63	431319	0.952	1817	2.16	21782	0.048
3	221	1.57	94841	0.909	3149	4.29	9462	0.091
4	385	1.64	103615	0.576	2359	2.25	76369	0.424
5	303	1.63	141403	0.778	1770	2.33	40463	0.222
6	230	1.51	9400	0.592	4000	4.85	6469	0.408
7	351	1.43	58306	0.689	1524	2.39	26329	0.311
8	327	1.32	50402	0.686	1473	2.45	23053	0.314
9	1554	2.64	7400	0.848	3578	1.30	1327	0.152
10	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5.3: Zu jeder Versuchsnummer sind die Ergebnisse des Fits der Spektren *negativer Ionen* aufgelistet.

Die Ionenverteilungen wurden nach (Abschnitt 4.9) durch eine Fitprozedur aus den Rohdaten gewonnen. Für die weitere Interpretation sind vor allem die Größen *Mass1* und *Mass2* als Massenmedian der kleinen und großen Ionen-Mode und *Integrierte-Höhe1* und *Integrierte-Höhe2* als integrierte Ionenzählrate der Ionenverteilung in der gesamten kleinen und großen Ionen-Mode von Bedeutung. *Integrierte-Höhe1-norm* und *Integrierte-Höhe2-norm* liefern direkt den prozentualen Anteil der Ionen in der jeweiligen Mode. Bei der Versuchsnummer 10 konnte für negative Ionen kein Fit durchgeführt werden[†], das entsprechende geglättete und normierte Rohspektrum ist aber in Abbildung 5.7 dargestellt. In diesem Kapitel werden nur in Abbildung 5.4 gefittete Verteilungen gezeigt, ansonsten werden die geglätteten Rohspektren dargestellt und auch vorwiegend für die Interpretation der Daten genutzt. Teilweise werden die Fitergebnisse aus den Tabellen 5.2 und 5.3 zur Interpretation mit herangezogen.

In den folgenden Abschnitten werden die Ionenverteilungen auf ihre Abhängigkeit von den Versuchsparametern Abstand, Laststufe, Treibstoffschwefelgehalt und Ionenpolarität untersucht. Anschließend findet ein Vergleich mit Ionenverteilungen statt, die bei Verfolgungsflügen am 28.09.98 und im September 2000 gemessen wurden.

5.3.1 Variation des Abstandes

Die Spektren positiver Ionen der Versuchsnummern 5, 7 und 10 wurden mit 1.4, 2.2 und 4.2m Abstand vom Turbinenausgang zur Öffnung des Strömungsrohres aufge-

[†]Die vom Benutzer vorgegebene erste Näherung für den Fit muss sehr nah an dem Rohspektrum liegen, sonst divergiert der Fit. Hier konnte keine erste Näherung gefunden werden, die zu einem erfolgreichen Fit führte, siehe 4.9.

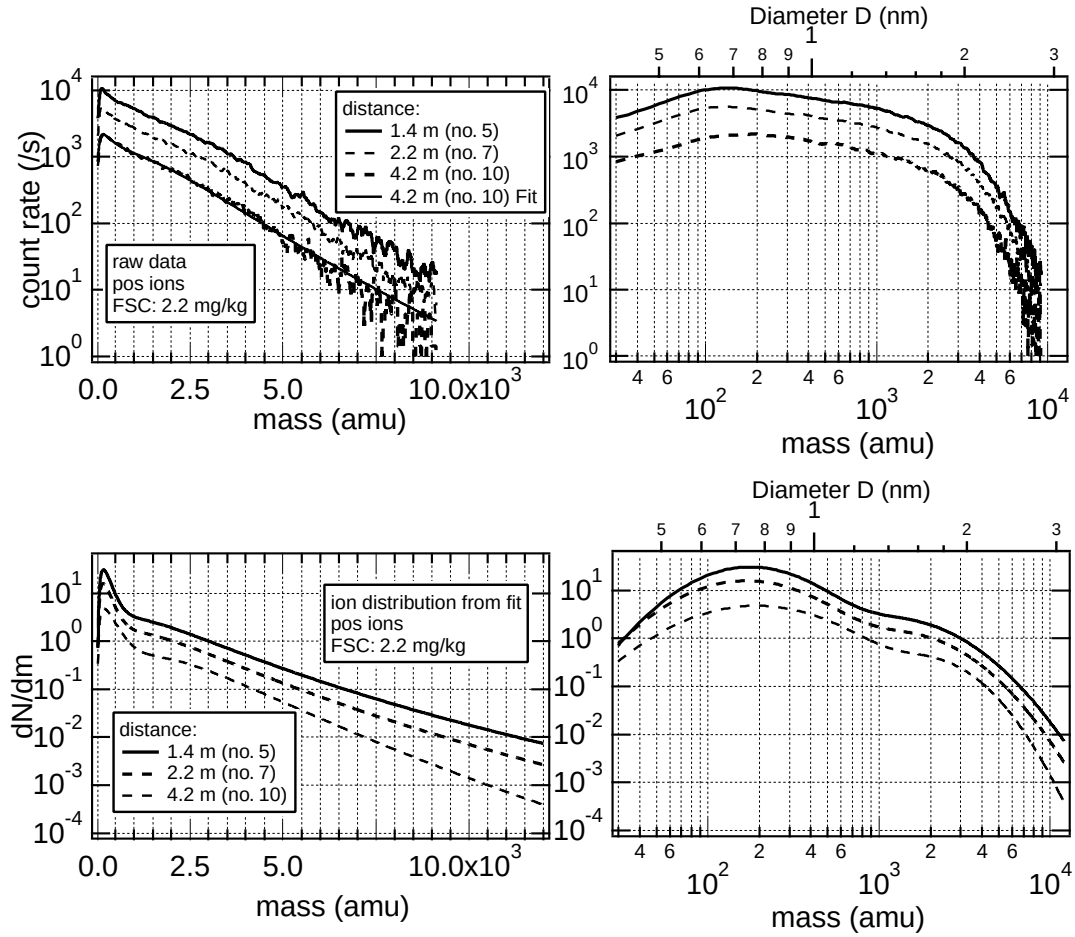


Abbildung 5.4: In jedem Panel sind Daten zu 3 verschiedenen Abständen (1.4, 2.2 und 4.2 m, Versuchsnummern 5, 7, 10) dargestellt. Oben sind die HPM-Spektren positiver Ionen dargestellt. Die unteren Panele zeigen die Ionenmassenverteilungen positiver Ionen, die über den Lognormal-Fit gewonnen wurden. Die beiden linken Abbildungen weisen eine halb-logarithmische Darstellung auf. Rechts wurde eine doppelt-logarithmische Darstellung gewählt, zusätzlich sind die entsprechenden Durchmesser angegeben. Zum Vergleich wurde bei 4.2 m Abstand das gefittete Spektrum mit eingezeichnet. Die Zählrate nimmt mit zunehmendem Abstand ab.

nommen und sind im oberen Teil der Abbildung 5.4 geglättet dargestellt. Für 4.2 m Abstand ist das gefittete Spektrum mit eingezeichnet. Das gefittete Spektrum gibt die Rohdaten gut wieder. Im unteren Teil der Abbildung sind die aus den Fitparametern resultierenden Ionenverteilungen zu sehen. Rechts sind jeweils die gleichen Spektren, mit logarithmischer Massenskala und den entsprechenden Durchmessern angegeben. Für die Berechnung der Durchmesser wurden sphärische Partikel mit einer Dichte von 1.4 g/cm³ vorausgesetzt[†]. In dem rechten unteren Schaubild ist zu erkennen, dass sich

[†]Schwefelsäure Wasser Cluster besitzen bei einem Schwefelsäure Massenanteil von 0.1-0.7 eine Dichte von 1.1-1.7 g/cm³.

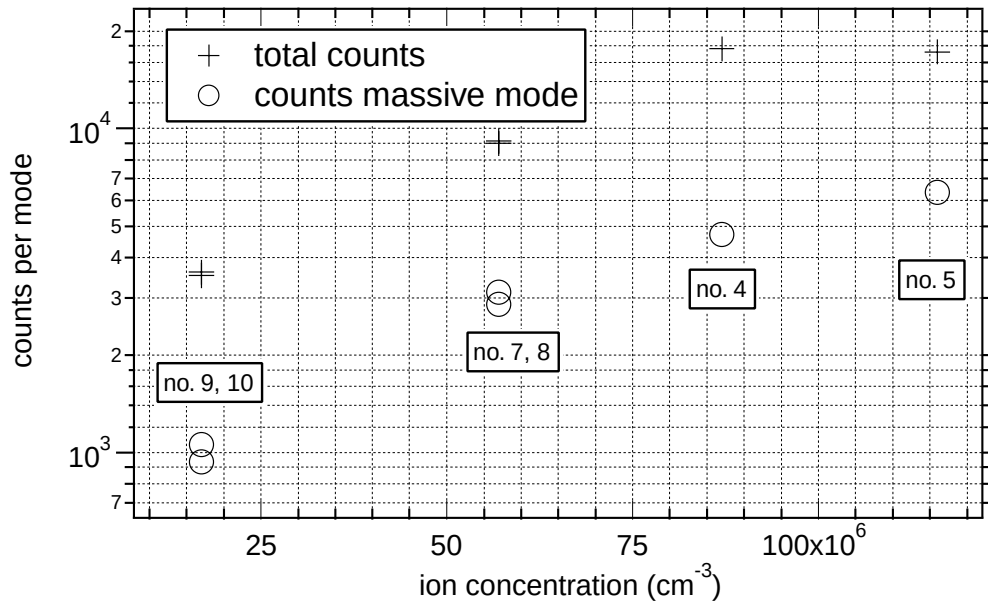


Abbildung 5.5: Integrierte-Gesamtzählrate (über den gesamten Massenbereich integrierte Zählrate, beide Ionen-Moden, Integrierte-Höhe1 + Integrierte-Höhe2) und Integrierte-Höhe der 2. Mode (integrierte Zählrate der Mode massereicher Ionen) in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration im freien Abgasstrahl. Deutlich ist die Zunahme der Höhen mit der Ionenkonzentration zu erkennen.

beide Ionen-Moden stark überschneiden (dies ist besonders bei den positiven Ionen der Fall). Die numerische Aufteilung in eine Mode kleiner Ionen und in eine Mode nukleierter, massereicher Ionen durch den Lognormal-Fit ist daher nicht ganz eindeutig (siehe auch Abbildung 4.15, in der die Verteilungen beider Ionen-Moden bei positiven Ionen der Versuchsnummer 4 gesondert eingetragen sind).

Bei den Spektren der Abbildung 5.4 wurde der Treibstoff mit dem niedrigen FSC verwendet. Wie bereits erwähnt, konnte p_{SR} nicht konstant gehalten werden und veränderte sich von 95 über 100 auf 116 mbar. Nach Abschnitt 5.2 und Tabelle 5.1 sind durch den erhöhten Fluss die Aufenthaltszeiten im Strömungsrohr weitgehend konstant geblieben, so dass beim Vergleich der Spektren nur geringfügig unterschiedliche Einflüsse des Strömungsrohres zu erwarten sind. Die Massenmediane bleiben bei der Steigerung des Abstandes weitgehend erhalten. Die Integrale Höhe beider Ionen-Moden, bzw. die Zählrate der Spektren nimmt um den Faktor 3 ab. Die gleichzeitig durchgeführten Messungen der Chemi-Ionenkonzentration im Abgasstrahl an der Einlassöffnung ([Arn00], [Wie99]), die auch in Tabelle 5.1 dargestellt sind, belegen, dass bei der Steigerung des Abstandes von 1.4 auf 2.2 und 4.2 m die Ionendichte durch Ionen-Ionen Rekombination und Verdünnung des Abgasstrahls von $1.16 \cdot 10^8$ und $5.7 \cdot 10^7$ auf $1.7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ abnimmt (wobei Ionen bis zu einer Masse von 2 500 amu bei „half thrust“ und 3 250 amu bei „Idle“ nachgewiesen wurden, [Wie99]). Die starke Ernied-

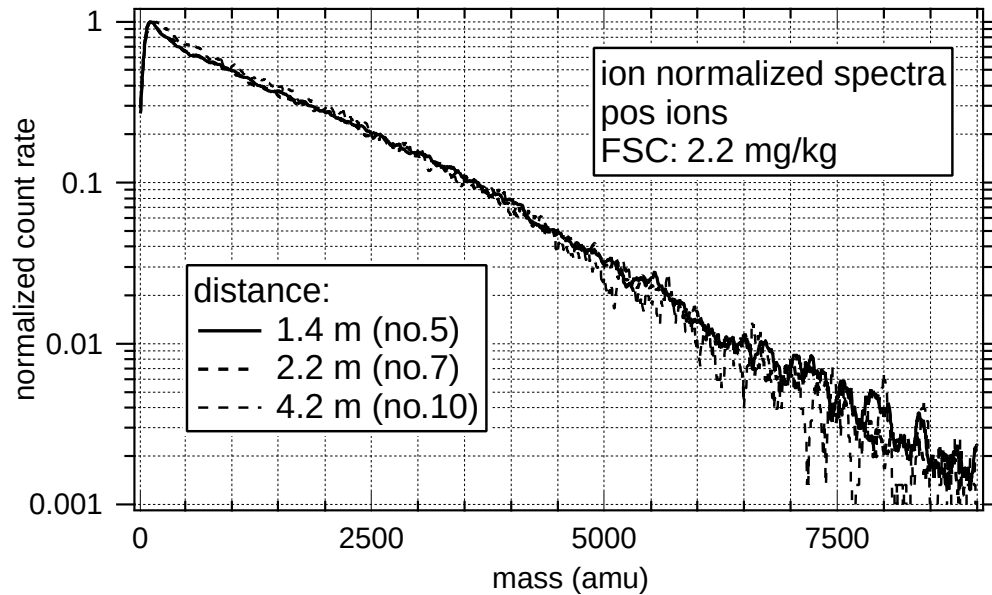


Abbildung 5.6: Die normierten Spektren positiver Ionen, die bei unterschiedlichen Abständen aufgenommen wurden, zeigen keine Variation in der Ionenverteilung.

rigung der Ionenzählraten bei steigendem Abstand spiegelt also die geringer werdende Ionendichte im freien Abgasstrahl wider. Dies ist in Abbildung 5.5 verdeutlicht. Die Integrierte-Zählrate in beiden Moden und die Integrierte-Zählrate in der Mode massiver Ionen ist gegen die mit der elektrostatischen Sonde gemessenen Ionenkonzentration im freien Abgasstrahl an der Eintrittsöffnung des Strömungsrohres aufgetragen. Die Zählraten wachsen mit steigender Ionenkonzentration.

Wenn man die Spektren positiver Ionen der Laststufen 5, 7 und 10 auf die Maximalzählrate normiert, erhält man Abbildung 5.6. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Massenschwerpunkte der Ionenverteilungen im Rahmen der Messgenauigkeit bei steigendem Abstand konstant bleiben. Um eine Veränderung der Massenschwerpunkte durch das zunehmende Alter des freien Abgasstrahls zu erkennen, hätte die Differenz der Abstände größer sein müssen. Für die hier dargestellten Messungen kann zusammengefasst werden, dass sich die Schwerpunkte der Massenverteilung der positiven Ionen bei einer Erhöhung des Abstandes von 1.4 auf 4.2 m nicht merklich verändern.

Bei den Spektren negativer Ionen der gleichen Versuchsnummern fällt auf, dass vermutlich hauptsächlich durch Ionen-Ionen Rekombination, die Zählrate ebenfalls stark mit dem Abstand abfällt. Durch Normieren dieser Spektren erhält man Abbildung 5.7. Für Versuchsnummer 5 und 7 ergibt sich die gleiche Aussage wie für positive Ionen: es kann bei einer Erhöhung des Abstandes von 1.4 auf 2.2 m keine Erhöhung des Ionenwachstums festgestellt werden. Jedoch zeigt das Spektrum bei 4.2 m eine gänzlich veränderte Ionenverteilung. Die Mode der kleinen Ionen hat sich zugunsten der großen

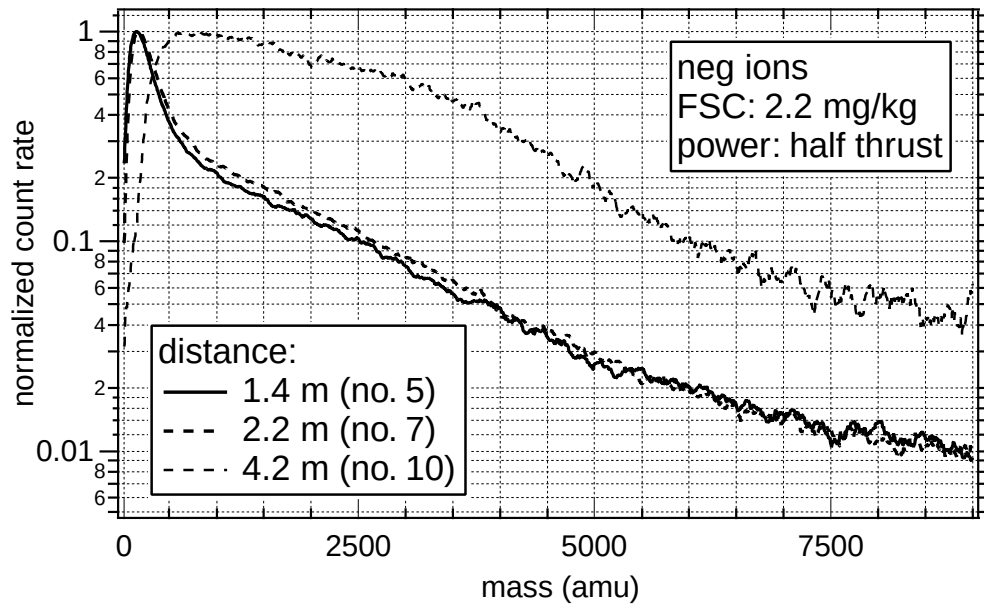


Abbildung 5.7: Normierte HPM-Spektren negativer Ionen bei unterschiedlichem Abstand: Bei einem Abstand von 4.2 m ist der Schwerpunkt des Massenspektrums deutlich zu größeren Massen hin verschoben.

Ionen entleert, oder ist zumindest stark angewachsen. Das Spektrum von Versuchsnummer 9, das mit normalem Schwefelgehalt aufgenommen wurde, zeigt das gleiche Verhalten. Die Fitprozedur ergibt hier eine Verdreifachung des Massenmedians der kleinen Ionen-Mode und eine Verdoppelung des Medians der großen Ionen-Mode. Vermutlich haben alle detektierten Ionen eine Masse, die über der kritischen Clustergröße liegt, eine Beschreibung durch eine 1-modale Verteilung ist daher gerechtfertigt, jedoch konnte dies numerisch nicht realisiert werden (divergierende Fitprozedur). Bei Erhöhung des Abstandes von 2.2 auf 4.2 m kann bei negativen Ionen also ein deutliches Ionenwachstum festgestellt werden. Da die Verweilzeiten der Ionen im Strömungsrohr bei den Versuchsnummern 7 und 10 identisch waren, wird davon ausgegangen, dass das beobachtete Ionenwachstum negativer Ionen im freien Abgasstrahl stattfand. Der Übergang von den bei den Bodenmessungen zumeist detektierten bi-modalen Ionenverteilungen zu den ein-modalen Verteilungen (alle Ionen „nukleiert“), die bei größeren Abständen im Flug detektiert wurden (siehe Abschnitt 5.3.5), hat für negative Ionen somit schon bei einem Abstand von 4.2 m ($t_{pl} = 35$ ms) hinter dem Triebwerk stattgefunden. Ein zusätzlicher Einfluss könnte jedoch durch die Temperatur des Strömungsrohres hervorgerufen werden, die bei größeren Abständen niedriger ist, und so ein Ionenwachstum begünstigt, dann hätte sich bei den Spektren positiver Ionen aber auch ein stärkerer Unterschied zwischen den Abständen bemerkbar machen sollen.

5.3.2 Variation der Laststufe

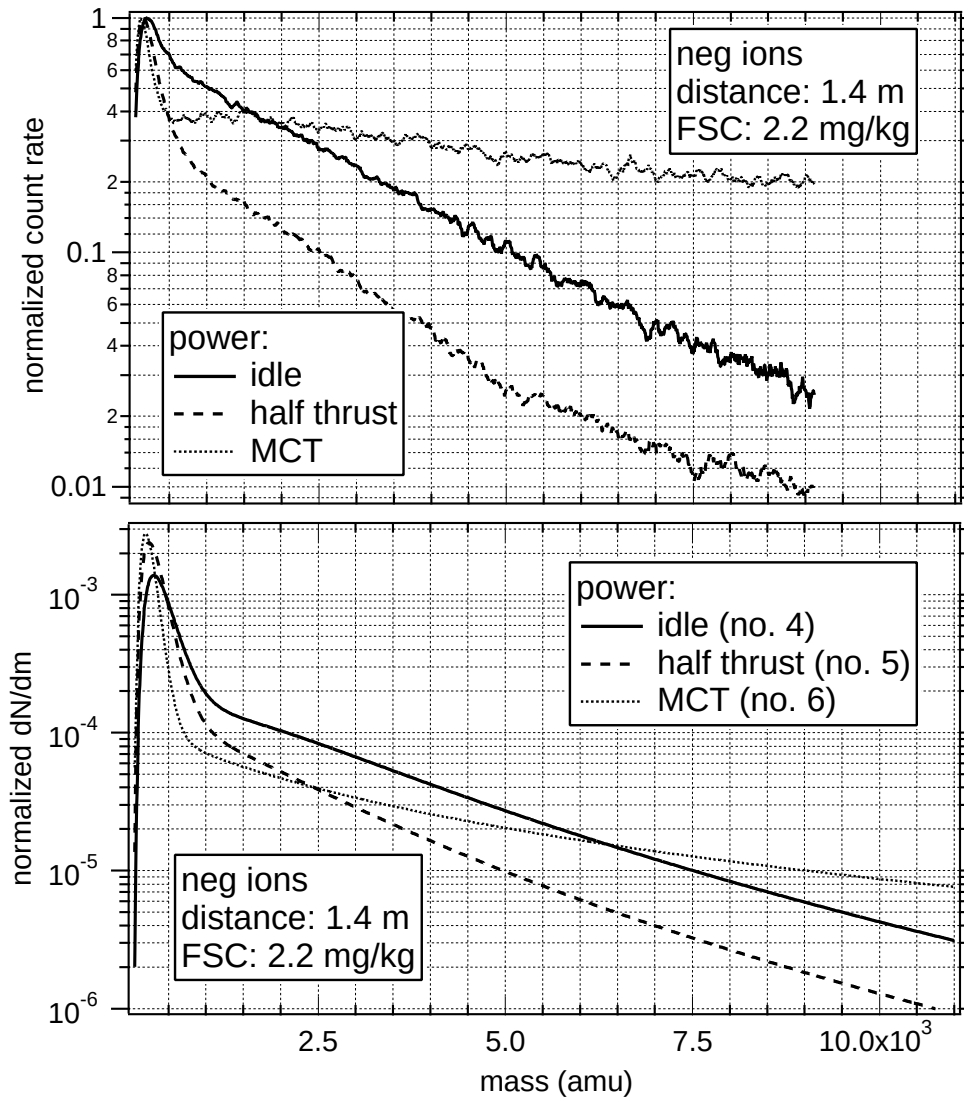


Abbildung 5.8: Oben: Auf die maximale LIOMAS Zählrate normierte Spektren negativer Ionen bei steigender Last. Unten: Über Lognormal-Fit ermittelte, auf die Integrierte-Gesamtzählrate normierte Ionenmassenverteilungen, der gleichen Versuchsnummern. Zum Einen nimmt der Prozentsatz der nicht nukleierten Ionen durch das sinkende Alter des Abgasstrahls zu, zum Anderen werden bei „MCT“ vermehrt massereiche Ionen produziert. Der Treibstoffverbrauch betrug 0.06, 0.15 und 0.28 kg/s für die Laststufen „Idle“, *half thrust* und „MCT“.

Bei Erhöhung der Leistung des ATTAS Triebwerkes von „Idle“ auf „*half thrust*“ (Versuchsnummer 2, 3 und 4, 5) sinkt bei positiven Ionen die Gesamtzählrate leicht ab, wobei die Zählrate der schweren Ionen-Mode leicht ansteigt. Dieses Absinken der Gesamtzählrate steht im Widerspruch zu den Messungen negativer Ionen und den Mes-

sungen der Gesamtionenkonzentration, die für half thrust eine um 30 % höhere Ionenkonzentration ergab. Bei weiterer Erhöhung auf „MCT“ sinken die Zählraten positiver und negativer Ionen stark ab. An der Einlassöffnung des Strömungsrohres würde man durch das geringere Alter des Abgasstrahls eine steigende Ionenkonzentration erwarten, jedoch konnte kein Wert angegeben werden, da die Abgasgeschwindigkeit in der Elektrostatischen Sonde nicht bestimmt werden konnte [Wie99]. So sollten eigentlich die Zählraten bei steigender Last steigen, jedoch gelangt bei steigender Laststufe, auf Grund der steigenden Abgasgeschwindigkeit und sinkendem p_0 (siehe Abschnitt 5.1), ein kleinerer Fluss des Abgases und somit auch weniger Chemi-Ionen durch die kritische Öffnung in das Strömungsrohr. Die Aufenthaltsdauer im Strömungsrohr (t_{SR}) steigt bei steigender Last von 0.41 bei „Idle“ auf 0.44 s bei „MCT“, wobei der Wert für „half thrust“ nahe bei dem für „Idle“ liegt. Normiert man die Zählraten auf den Fluss durch die kritische Öffnung, dann steigt diese normierte Zählrate bei dem Wechsel von „Idle“ auf „half thrust“ erwartungsgemäß an. Bei weiterer Erhöhung der Laststufe auf „MCT“ sinkt jedoch auch die normierte Zählrate weiterhin entgegen den Erwartungen. Die wesentlich niedrigeren Zählraten bei „MCT“ (positive und negative Ionen) können daher wahrscheinlich nur zum Teil durch den geringeren Fluss und durch Verlustprozesse im Strömungsrohr erklärt werden. Da bei „MCT“ ein großer Anteil Ionen mit einer Massenzahl $> 9\,000$ amu detektiert wurde (siehe unten) kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der Ionen zu Massen angewachsen ist, die nicht mehr, oder nur noch mit geringerer Wahrscheinlichkeit detektiert werden können und so die Zählrate zu niedrig ist. Es ist auch möglich, dass diese massereichen Ionen mit geringerer Effizienz nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.8).

Im oberen Teil der Abbildung 5.8 sind die auf die maximale LIOMAS Zählrate normierten HPM-Spektren negativer Ionen der Versuchsnummern 4, 5 und 6 dargestellt (wobei die Spektren der Versuchsnummern 1, 2 und 3 das gleiche Verhalten zeigen). Diese Versuchsnummern repräsentieren die Laststufen „Idle“, „half thrust“ und „MCT“ (Treibstoffverbrauch: 0.06, 0.15 und 0.28 kg/s). Der untere Teil der Abbildung zeigt die durch Lognormal-Fit gewonnenen, auf die Integrierte-Gesamtzählrate (Integrierte-Höhe1 + Integrierte-Höhe2) des Fits normierten Ionenmassenverteilungen der gleichen Versuchsnummern. Wenn man die Spektren (oder Verteilungen) im vorderen Bereich (< 500 amu) betrachtet, wird deutlich, dass bei steigender Laststufe ein zunehmender Anteil leichter Ionen vorhanden ist, deren Massenschwerpunkt kleiner wird. Dieses Verhalten spiegelt das geringer werdende Alter des Abgasstrahls wider. Im oberen Massenbereich zeigt sich ein ähnliches Verhalten bei den Spektren von „Idle“ und „half thrust“, die geringere Masse der „half thrust“ Spektren entspricht einem geringeren Ionenwachstum auf Grund weniger zur Verfügung stehenden Zeit. Bei weiter steigender Last zu „MCT“ ändert sich das Verhalten drastisch. Der sehr flache Verlauf des Spektrums ab der Massenzahl 500 deutet daraufhin, dass die Ionen, die gewachsen

sind, sehr schnell sehr gross werden, 20 % der Ionen sind schwerer als 9 000 amu. Diese erhöhte Produktion massereicher Ionen kann zum einen durch eine erhöhte Produktion von kondensierbaren Gasen auf Grund des bei der Laststufe „MCT“ stark erhöhten Treibstoffverbrauches hervorgerufen werden. Zum Anderen ist aber auch denkbar, dass es sich um ein Anlagern der Chemi-Ionen an neutrale Partikel, die bei dieser Laststufe evtl. in größerer Anzahl emittiert werden, handelt (z.B. Ruß, jedoch beträgt die Masse eines Rußpartikels mehr als 10^7 amu, und es ist fraglich, ob mit der Sonde solch massereiche Partikel detektiert werden können). Der Prozess durch den diese massereichen Ionen produziert werden ist ebenfalls nicht auf den freien Abgasstrahl begrenzt, sondern findet auch im Strömungsrohr statt, denn die Spektren der Versuchsnummern 1, 2 und 3 (gleiche Laststufen und Abstand, aber höherer *FSC* und niedrigere Verweilzeit im Strömungsrohr) zeigen zwar qualitativ das gleiche Verhalten, jedoch sind weniger Ionen am Wachstum beteiligt (3 % > 9 000 amu).

Die normierten positiven Spektren der drei Laststufen zeigen ein ähnliches Verhalten: zum Einen nehmen bei steigender Laststufe die nicht nukleierten, kleinen Ionen auf Grund des geringer werdenden Abgasalters zu, zum Anderen werden bei MCT große, schnell gewachsene Ionen detektiert.

5.3.3 Einfluss des Treibstoffschwefelgehaltes

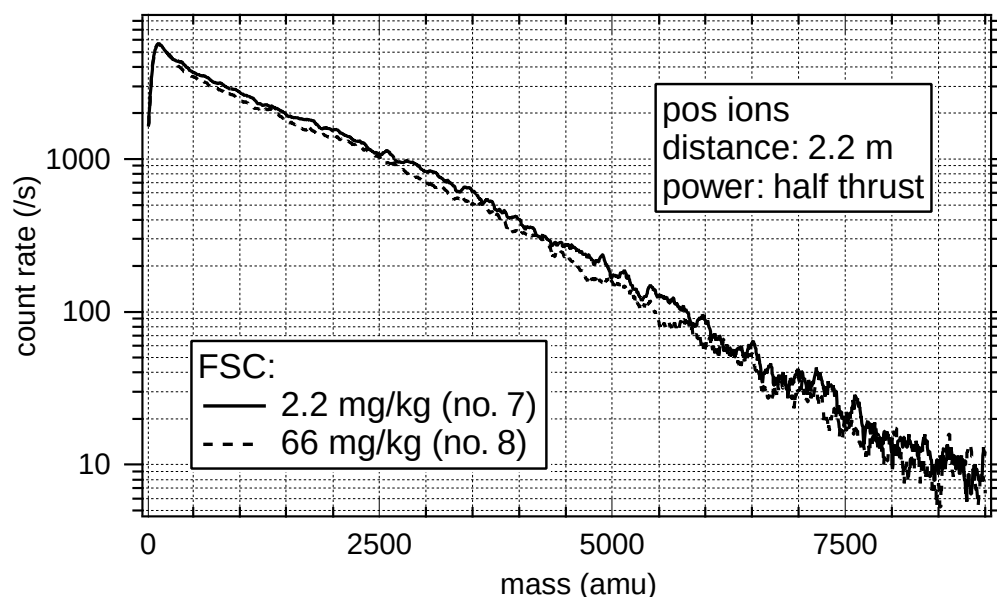


Abbildung 5.9: Positive Spektren bei unterschiedlichem *FSC*: die Erhöhung des *FSC* von 2.2 auf 66 mg/kg verändert die Größenverteilung der Ionen nicht.

Abbildung 5.9 zeigt die Spektren positiver Ionen der Versuchsnummern 7 und 8, die bei einem Abstand von 2.2 m und „half thrust“ mit verschiedenen Schwefelgehal-

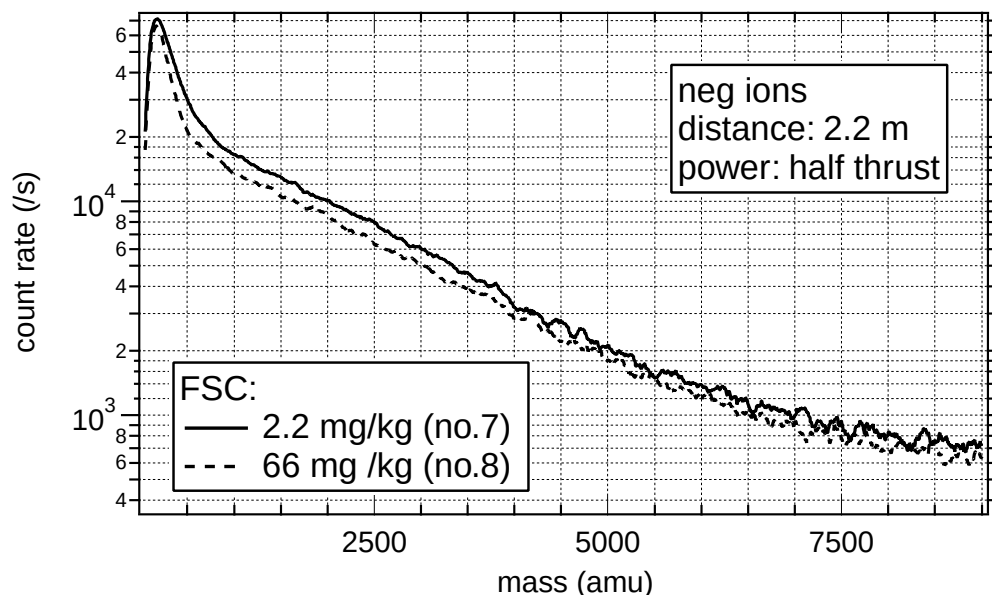


Abbildung 5.10: Negative Spektren bei unterschiedlichem FSC : die Erhöhung des FSC von 2.2 auf 66 mg/kg verändert die Größenverteilung der Ionen nur geringfügig. Bei dem höheren FSC ist der Anteil von Ionen mit Massen < 500 amu leicht erhöht.

ten des Treibstoffes aufgenommen wurden. Alle sonstigen Parameter, wie Druck und Geschwindigkeit im Strömungsrohr waren konstant. Die Spektren sind nahezu identisch. Bei einer Erhöhung des Schwefelgehaltes des Treibstoffes von 2.2 auf 66 mg/kg verändert sich die Ionenverteilung nicht. Dieses Verhalten wurde auch für die Versuchsnummern 9 und 10 und für negative Ionen bei diesen Versuchen festgestellt. Bei den negativen Ionen (siehe Abbildung 5.10) lässt sich jedoch ein geringfügiges Zunehmen des Anteils der kleinen Ionen feststellen, was vermutlich von einer leicht zunehmenden Konzentration der Schwefel-Masselinien 195, 293, 295 ($\text{HSO}_4^-/(\text{H}_2\text{SO}_4)_{1,2}$) und 275 ($\text{HSO}_4^-/\text{SO}_3$), kommt, die auch simultan mit dem PIT-MAS Instrument beobachtet wurden [Kie99].

Die Messungen zeigen, dass sich die Massenverteilungen der positiven und negativen Ionen bei einer Erhöhung des FSC von 2.2 auf 66 mg/kg kaum verändern. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die bei beiden Polaritäten und FSC 's detektierten massereichen Ionen nicht durch H_2SO_4 Kondensation entstanden sind, sondern andere Moleküle für das Entstehen dieser massereichen Ionen verantwortlich sind (siehe Abschnitt 5.4).

5.3.4 Vergleich positiver und negativer Ionen

Den großen Zählratenunterschieden zwischen Spektren positiver und negativer Ionen soll hier keine Bedeutung im Sinne von daraus zu interpretierenden höheren Konzentra-

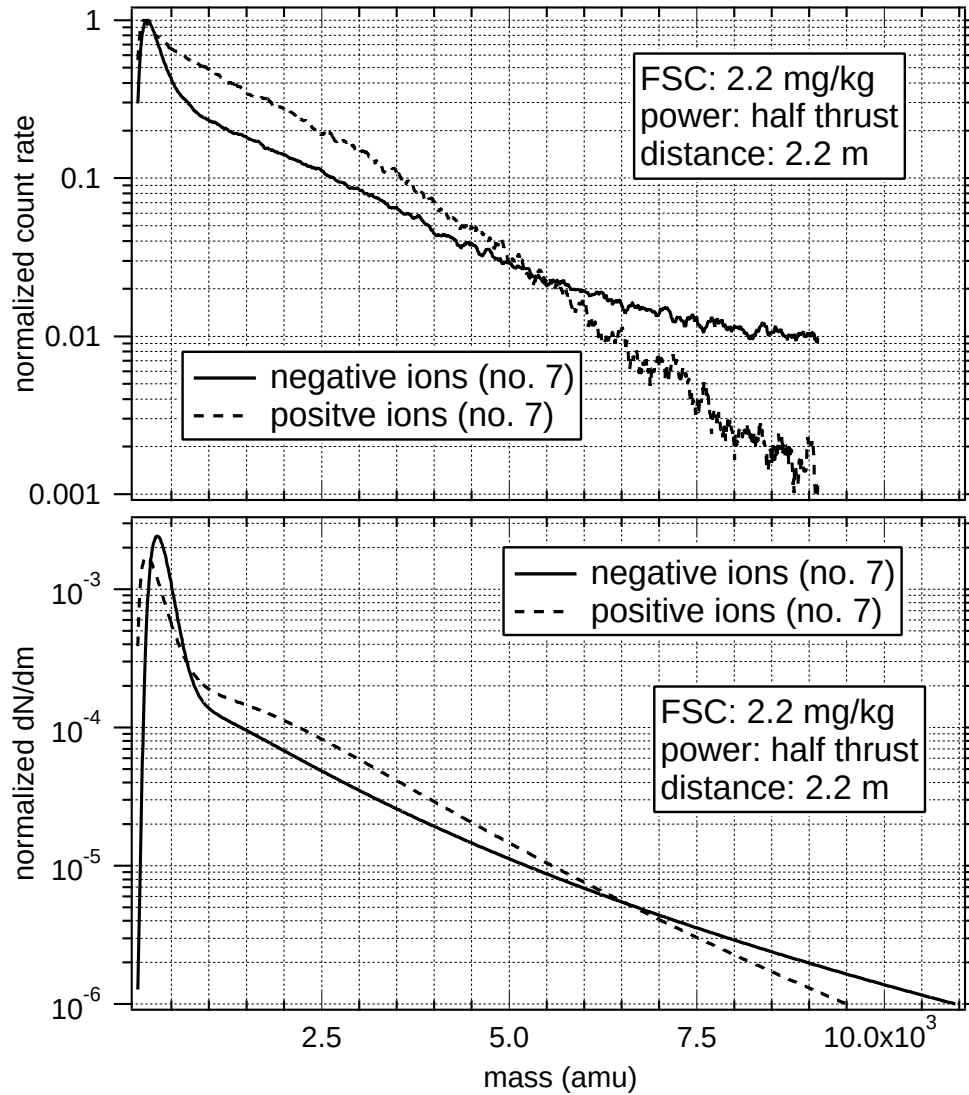


Abbildung 5.11: Negative und positive Spektren im Vergleich: Die positiven Ionen sind gleichmässiger über den Massenbereich von LIOMAS ($< 9\,000$) verteilt. Bei negativen Ionen ist der Anteil kleiner Ionen größer. Die nukleierten negativen Ionen wachsen zu größeren Massen an. Oben: Auf die maximale LIOMAS Zählrate normierte HPM-Spektren. Unten: Über Lognormal-Fit ermittelte, auf die Integrierte-Gesamtzählrate normierte Ionenmassenverteilungen, der gleichen Versuchsnummern.

tionen beigemessen werden. Die Massenspektrometer der Arbeitsgruppe zeigen immer für negative Ionen deutlich höhere Zählraten. Es wird davon ausgegangen, dass auf Grund der bei negativen Ionen deutlich höheren Spannung am Ende des Channeltrons die negativen Ionen besser verstärkt werden[§]. Dies spiegelt sich auch in deut-

[§]Ionen- und Elektronen-Beschleunigungsspannung haben bei negativen Ionen das gleiche Vorzeichen und addieren sich, so dass am Ende des Channeltrons bei negativen Ionen eine Spannung von ca. +4.5 und bei positiven Ionen nur von ca. +1.5 kV anliegen, Kapitel 3 und Abbildung 3.3.

lich erhöhten Dunkelzählraten beim Betrieb des MS in negativer Ionen-Mode wider. Hierbei kann es sich auch um das Einfangen freier Elektronen handeln, was nicht als Dunkelzählrate bezeichnet wird. Um die Konzentration beider Ionensorten genau zu bestimmen müssten zwei Elektrostatische Sonden gleichzeitig betrieben werden. Aufgrund dieser Problematik werden hier nur normierte Spektren und Massenverteilungen positiver und negativer Ionen verglichen. Die auf die maximale LIOMAS Zählrate normierten HPM-Spektren positiver und negativer Ionen von Versuchsnummer 7 (*FSC*: 2.2 mg/kg, Laststufe: „*half thrust*“, Abstand: 2.2 m) sind im oberen Teil der Abbildung 5.11 dargestellt. Der untere Teil der Abbildung zeigt die auf die Integrierte-Gesamtzählrate der Verteilungen normierten Ionenmassenverteilungen positiver und negativer Ionen der gleichen Versuchsnummer. Zwischen den Spektren (und Massenverteilungen) der positiven und negativen Ionen bestehen deutliche Unterschiede: Bei den negativen Ionen sind 2 Moden, die der kleinen Ionen und die der nukleierten, massereichen Ionen deutlich ausgeprägt. Dies spiegelt sich im anfänglichen steilen Abfall des negativen normierten Spektrums wider (Abbildung oben). Ab einer Masse von 700 amu fällt das negative Spektrum deutlich weniger steil ab, was darauf hindeutet, dass Ionen in der Nukleations-Mode zu großen Massen angewachsen sind. Das Spektrum positiver Ionen fällt über den gesamten Massenbereich, abgesehen von einem etwas steileren Abfall für $m < 500$ amu, relativ gleichmäßig ab. Der Unterschied zwischen den beiden Ionen-Moden ist weniger stark ausgeprägt: In der Mode der kleinen Ionen ist ein wesentlich geringerer Anteil der Ionen zu beobachten, als bei den negativen Ionen. Der Großteil der positiven Ionen ist relativ gleichmäßig über den gesamten Massenbereich von LIOMAS ($< 9\,000$) verteilt. 1 % der negativen Ionen (siehe Abbildung oben) erreichen eine Masse von 8 000 amu und mehr, wohingegen bei positiven Ionen dies nur für 0.2 % der Ionen der Fall ist. Bei den positiven Ionen nimmt zwar scheinbar ein größerer Teil der Ionen an dem Wachstumsprozess teil, das Ionenwachstum der positiven Ionen ist aber weniger stark ausgeprägt. Das schwächere Wachstum positiver Ionen wurde auch bei den Labormessungen in Kapitel 6 beobachtet.

Die gleichmäßige Verteilung der positiven Ionen über den gesamten Massenbereich wurde auch von [Kie99] bei den parallel durchgeführten PIT-MAS Messungen festgestellt: Nahezu alle Massenlinien (bei einem Massenbereich bis zu 2 000 amu) sind besetzt, wobei sich periodische Muster zeigen, die durch ihre 14 amu Abstände auf organische Moleküle (CH_2 -Gruppen) hindeuten. Bei den negativen Ionen wurden die oben erwähnten prominenten Schwefellinien festgestellt.

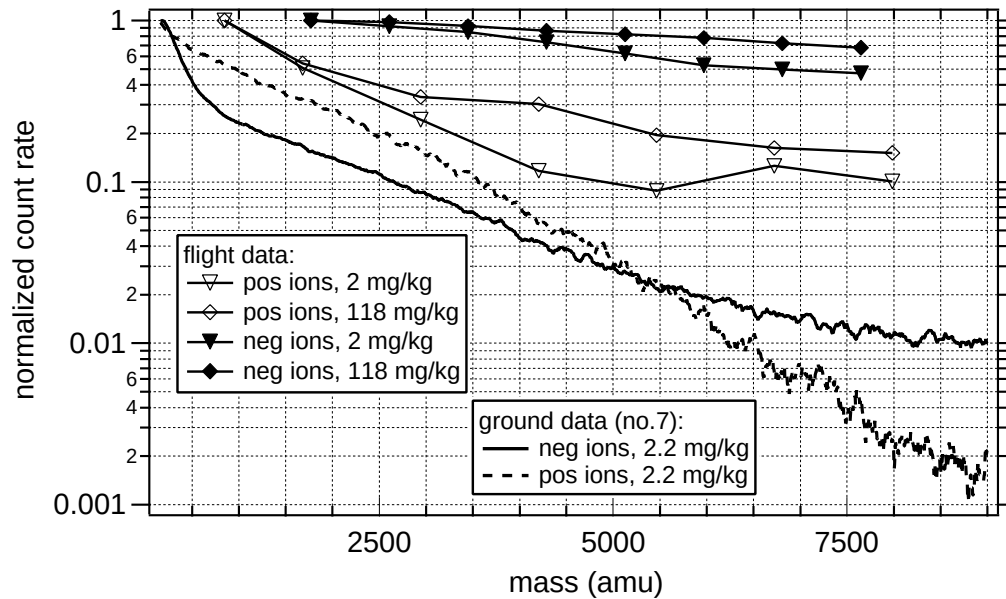


Abbildung 5.12: Spektren die im Abgasstrahl des Flugzeuges ATTAS bei Bodenmessungen (Abgasalter: 7 - 35 ms) und im Flug (Abgasalter: 0.6 - 6.2 s) gewonnen wurden: Im Flug ist ein größerer Anteil der Ionen zu großen Massen angewachsen.

5.3.5 Vergleich der Bodenmessung mit den Messungen im Flug

Bei sämtlichen Messungen die am Boden hinter Triebwerken stattfinden ist bei der Interpretation der Daten darauf zu achten, dass die Übertragbarkeit auf eine Situation in Reiseflughöhe nur eingeschränkt möglich ist. So sind Umgebungstemperatur, Druck und relative Feuchte deutlich von den Bedingungen am Boden verschieden. Vor diesem Hintergrund ist es interessant, die am Boden gemessenen Daten mit denen die im Flug gewonnen wurden zu vergleichen, um auf den Einfluss dieser unterschiedlichen Bedingungen schließen zu können. Es wurden mit der selben Sonde Messungen hinter dem selben Flugzeug am 28.09.98 in Reiseflughöhe und am 01.10.98 am Boden durchgeführt, in Abbildung 5.12 werden Spektren aus beiden Messungen dargestellt. Alle dargestellten Spektren wurden bei dem gleichen Treibstoffverbrauch gewonnen: Der Treibstoffverbrauch der ATTAS bei einer Flughöhe von ca. 8000 m beträgt 0.15 kg/s und entspricht somit dem Treibstoffverbrauch der Laststufe „half thrust“ der Bodenmessungen. In der Abbildung wurde darauf verzichtet, den Teil der normierten Spektren darzustellen, der den Anlaufstrom repräsentiert.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ionen im Flug eine wesentlich größere Masse erreicht haben. So haben im Flug 50 % der negativen und 20 % der positiven Ionen Massen $m > 7000$, wohingegen das auf dem Boden nur für 1.5 und 0.6 % der negativen und positiven Ionen gilt (FSC jeweils 2 mg/kg). Bei den Spektren des Fluges ist keine

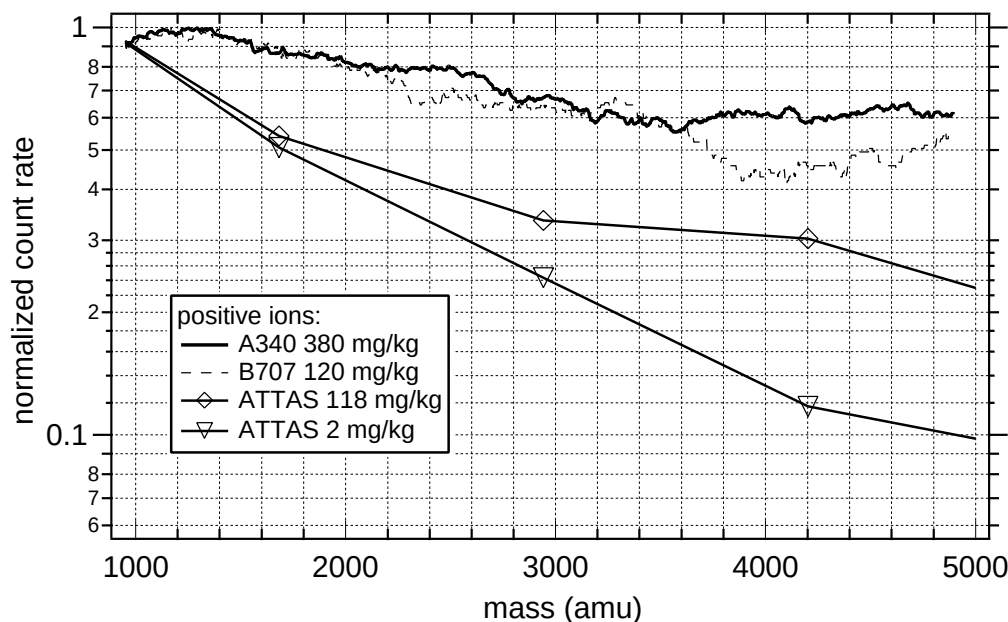


Abbildung 5.13: Messungen der Ionenverteilung positiver Ionen, die hinter den Flugzeugen A340, B707 und ATTAS in Reiseflughöhe gewonnen wurden. Das Alter des Abgasstrahles betrug für die Messungen hinter den ersten beiden Flugzeugen 0.5 - 1.2 s und für die Messungen hinter der ATTAS 0.6 - 6.2 s

Mode kleiner Ionen mehr zu erkennen, alle detektierten Ionen sind über die kritische Clustergröße angewachsen. Dies kann als stärkeres Wachstum der im Flug gemessenen Ionen interpretiert werden. Dafür spricht, dass das Abgasalter bei den Flugmessungen deutlich höher war (Flug: 0.6 - 6 s, Boden freier Strahl: 7 - 35 ms). Der bei den Bodenmessungen nachgewiesene Ionenwachstumseffekt (z.B. bei 4.2 m Abstand bei negativen Ionen) hält bei zunehmendem Alter des Abgasstrahls an. Desweiteren verhindern die erheblich tieferen Temperaturen beim Flug (250 K) im Vergleich zum Boden (290 K) das Abdampfen von Molekülen, die sich an Ionen angelagert haben und begünstigen so das Größenwachstum der Ionen. Der Luftdruck ist zwar am Boden um ca. einen Faktor 3 größer als im Flug, jedoch wird nach der kurzen Aufenthaltsdauer im freien Abgasstrahl der Druck im Strömungsrohr um ca. einen Faktor 10 reduziert und so die Zeitskala der Evolution erhöht. Der Wasserdampfpartialdruck ist am Boden höher als im Flug, was eigentlich zu einem erhöhten Ionenwachstum führen sollte (siehe Kapitel 6), jedoch scheint dieser Einfluss schwächer zu sein als die Effekte die das größere Strahlalter und die niedrigere Temperatur mit sich bringen. Wie bei den Bodenmessungen wachsen auch im Flug die negativen Ionen effektiver als die positiven Ionen. Wurde bei den Bodenmessungen bei einem Erhöhen des FSC von 2.2 auf 66 mg/kg keine Änderung der Ionenmassenverteilung festgestellt, so ist im Flug für negative Ionen bei einer Erhöhung des FSC von 2 auf 118 mg/kg ein deutlich stärkeres Wachstum

zu erkennen. Für positive Ionen ist das Wachstum bei der Erhöhung des FSC von 2 auf 118 mg/kg im Flug nur leicht erhöht. Die Tatsache, dass auch im Flug bei nahezu schwefelfreiem Treibstoff (2.2 mg/kg) sehr massereiche Ionen detektiert wurden, spricht ebenfalls dafür, dass eine andere Spezies als H_2SO_4 für das Entstehen massereicher Ionen verantwortlich ist. Die Grenze des FSC , ab der der Einfluss von H_2SO_4 auf die Ionengrößenverteilung deutlich wird, scheint zwischen 66 und 118 mg/kg zu liegen.

Im Rahmen der Messkampagne UFA-a, die im September 1999 in Oberpfaffenhofen stattfand, wurden Verfolgungsflüge hinter einem Airbus A340 der Lufthansa und einer Boeing B707 der Luftwaffe durchgeführt. LIOMAS wurde während dieser Flüge in positiver Ionen Mode, mit einem maximalen Massenbereich von 5000 amu betrieben. Der FSC des von dem Airbus verbrannten Treibstoffes betrug 380 mg/kg und der FSC des Treibstoffes der B707 betrug 120 mg/kg. Der Abstand des Messflugzeuges zu den verfolgten Flugzeugen betrug in beiden Fällen 100-200 m, woraus sich ein Abgasstrahlalter von 0.5-1.1 s ergibt. Die geglätteten Daten (Glättungsfenster: 351, bei 2048 Kanälen) sind in Abbildung 5.13 zusammen mit den positiven Ionen des ATTAS Verfolgungsfluges aus Abbildung 5.12 dargestellt. Beide Spektren weisen einen deutlich höheren Anteil massereicher Ionen auf, als die Spektren die im Abgasstrahl der ATTAS bei FSC 's von 2 und 118 mg/kg gewonnen wurden. Der Anteil der Ionen, deren Masse 3000 amu übersteigt, beträgt bei dem B707 und A340 Spektrum jeweils 65 % und bei den ATTAS Spektren nur 35 und 25 %.

Der H_2SO_4 Partialdruck p_A im Abgasstrahl hängt von dem Produkt der Größen Treibstoffverbrauch FC , dem FSC , der Konversionseffizienz ϵ und dem Inversen der Plumeverdünnung[¶] ab. Der Treibstoffverbrauch (FC) betrug bei dem A340 0.26 kg/s und bei der B707 0.33 kg/s je Triebwerk. Nimmt man vereinfachend an, dass sowohl ϵ als auch die Plumeverdünnung bei allen hier durchgeführten Verfolgungen gleich waren, so ergibt das Produkt aus FSC und FC ein Maß für die Größe von p_A . Dieses Produkt errechnet sich für den A340 und die B707 zu 98.8 und 39.6 mg/s und für die zwei verschiedenen FSC 's des ATTAS Fluges zu 17.7 und 0.3 mg/s. Der Anteil der Ionen mit Massen über 4000 amu beträgt in der gleichen Reihenfolge 0.6, 0.5, 0.28 und 0.14 (siehe Abbildung 5.13). Der Anteil der massereichen Ionen fällt mit dem Produkt aus FSC und FC .

Der wesentlich größere Anteil massereicher Ionen bei den A340 und B707 Spektren im Vergleich zu den ATTAS Spektren kann somit durch ein H_2SO_4 induziertes Größenwachstum auf Grund gesteigerten H_2SO_4 Partialdruckes erklärt werden. Die höheren H_2SO_4 Partialdrücke werden durch den höheren FSC (A340), aber auch durch den für die wesentlich größeren Flugzeuge B707 und A340 höheren Treibstoffverbrauch hervor-

[¶]Die Plumeverdünnung gibt ein Maß dafür an, mit welcher Masse der Luft der freien Atmosphäre das Abgas, das von einem kg Treibstoff produziert wird durchmischt wird. Die Größe nimmt mit zunehmendem Abstand vom Triebwerk zu.

gerufen. Das Produkt aus FSC und FC der B707 Verfolgung übersteigt das Produkt der ATTAS Verfolgung ($FSC = 118 \text{ mg/kg}$) um den Faktor 2, dies gilt näherungsweise auch für die Fraktion der Ionen mit Massen über 4 000 amu. Für den fast schwefelfreien Fall der ATTAS Verfolgung deutet der immer noch recht hohe Anteil der massereichen Ionen, wie bereits erwähnt darauf hin, dass diese Ionen nicht durch H_2SO_4 entstanden sind.

Das B707 und A340 Spektrum sind nahezu identisch. Erst ab einer Masse von 3 500 amu sind im Abgasstrahl des A340 mit 60 % mehr Ionen, als bei der B707 (50 %) detektiert worden. Auffällig ist, dass insbesondere das Spektrum des A340 ab einer Masse von 3 000 amu nicht mehr abnimmt, was darauf hin deutet, dass die detektierten Ionen eine Masse besitzen, die größer als der Massenbereich von 5 000 amu ist. Ähnlich wie in Abschnitt 5.3.2 angedeutet, könnte es sein, dass ein zweiter Prozess, wie z.B. die Anlagerung von Ionen an Russpartikel dazu führt, dass schnell eine Mode sehr massereicher Ionen entsteht.

Aufgrund des deutlich niedrigeren FSC 's von 120 im Vergleich zu 380 mg/kg würde man für die Ionenverteilung der B707 deutlich niedrigere Ionenmassen erwarten. Bei dem B707 Triebwerk handelt es sich jedoch um ein Triebwerk älteren Typs, dessen Treibstoffeffizienz die des A340 Triebwerkes um 30 % übersteigt. Dieser höhere Treibstoffverbrauch führt dazu, dass die Produkte aus FSC und FC näher beieinander liegen, als die FSC 's, jedoch ist dieses Produkt für den A340 um einen Faktor 2.5 größer als für die B707. Die nahezu identischen Massenverteilungen können unter Umständen durch ein für den A340 niedrigeres ϵ oder eine höhere Plumeverdünnung hervorgerufen werden.

Bei dem Vergleich aller vier bei Verfolgsflügen gewonnen Spektren scheint jedoch die Aussage gerechtfertigt, dass für die FSC 's 118, 120 und 380 mg/kg H_2SO_4 zu einem deutlichen Größenwachstum der positiven Ionen beiträgt.

5.4 Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen der Ionengrößenverteilung im Abgasstrahl der am Boden stehenden ATTAS verdeutlichen, dass bei der Verbrennung entstehende Chemi-Ionen schnell zu Größen anwachsen können, die bis zu 9 000 amu und mehr betragen. Die mit dem Abstand vom Triebwerk, also mit zunehmendem Alter des Abgasstrahls, abnehmenden Zählraten stehen im Einklang mit parallel durchgeführten Messungen der Ionendichte. Die Ionendichte nimmt durch Ionen-Ionen Rekombination und Verdünnung des Abgasstrahls rasch ab [Arn00]. Die Unterschiede der vermessenen Abstände waren jedoch zu gering, um ein zunehmendes Wachstum positiver Ionen mit dem Alter des Abgasstrahles nachzuweisen. Bei negativen Ionen wurde bei dem größten Strahlalter ein erheblich gesteigerter Anteil schwerer Ionen festgestellt. Bei steigender

Laststufe wird auf Grund des sinkenden Alters des Abgasstrahls ein größerer Anteil nicht nukleierter, kleiner Ionen festgestellt. Bei der Laststufe „*MCT*“ scheint ein zweiter, sehr effektiver Wachstumsprozess in Gang zu kommen, der trotz des geringen Abgasalters zur Entstehung massereicher Ionen führt. Das Abnehmen der Ionenzählrate mit steigender Laststufe von „*Idle*“ auf „*half thrust*“ (sinkendes Abgasalter), scheint durch den verringerten Fluss und die verlängerten Aufenthaltszeiten im Strömungsröhr verursacht zu werden. Das weitere Abnehmen der Ionenzählrate bei der Laststufe „*MCT*“ kann hierdurch nur zum Teil erklärt werden, der erwähnte effektive Wachstumsprozess bei dieser Laststufe führt unter Umständen dazu, dass ein Teil der Ionen nicht mehr detektiert werden kann.

Die Messungen zeigen eindeutig, dass zum Einen mit fast schwefelfreiem Treibstoff (2.2 mg/kg) Ionen im Abgas entstehen, die eine Masse von 9 000 amu und mehr besitzen und dass zum anderen diese Ionen durch Erhöhung des *FSC* auf 66 mg/kg kein vermehrtes Größenwachstum zeigen. Dies signalisiert, dass die beobachteten Chemi-Ionen nicht hauptsächlich aus schwefelhaltigen Molekülen wie H_2SO_4 oder SO_3 bestehen. Erst bei einer weiteren Erhöhung auf 118 mg/kg (Flug) zeigt sich ein steigendes Wachstum der Ionen. Schwefel trägt also erst ab einem *FSC* zwischen 66 und 118 mg/kg deutlich zum Größenwachstum der Ionen bei. Die bei der Bodenmessung beobachteten massereichen Ionen müssen durch Nukleation bzw. durch Kondensation anderer Moleküle mit niedrigem Dampfdruck entstehen. Sehr wahrscheinlich sind sie aus organischen Molekülen aufgebaut, was auch durch die PIT-MAS Messungen unserer Arbeitsgruppe im Abgas eines Brenners im Labor und bei den Bodenmessungen unterstützt wird [Kie99, Kie00a, Kie00b, Kie01a, Kie01b]. Solche organischen Chemi-Ionen können durch Protonierung oder Elektronenanlagerung an organische Moleküle, die hohe Protonen- oder Elektronen-Affinitäten besitzen, gebildet werden. Eventuell sind solche organischen Spezies im jungen Abgasstrahl des Flugzeuges vorhanden. Möglicherweise besitzen einige dieser organischen Spezies niedrige Dampfdrücke und sind übersättigt, so dass sie effektiv an die Ionen anlagern können.

Ein ebenso klares Ergebnis der Messungen ist, dass zwar positive und negative Ionen bis zu 9 000 amu und mehr nachgewiesen wurden, aber die negativen Ionen tendenziell massereicher sind. Die positiven Ionen sind mehr oder minder gleichmäßig über den Massenbereich verteilt, wobei bei den negativen eine klarere Trennung zwischen vielen kleinen, noch nicht nukleierten Ionen und einigen Prozent schnell zu großen Massen gewachsenen Ionen besteht.

Im Flug führen tiefe Temperaturen und das größere Alter des Abgasstrahls dazu, dass sowohl die Anzahl der Stöße zwischen Ionen und kondensierbaren Molekülen wesentlich größer ist als auch das Abdampfen angelagerter Moleküle eingeschränkt ist und somit ein wesentlich größerer Prozentsatz der Ionen große Massenzahlen erreicht. Für die *FSC*'s 118, 120 und 380 mg/kg (Flug) trägt H_2SO_4 zu einem deutlichen Größen-

wachstum der Ionen bei.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen stellen die erste experimentelle Untermauerung einiger, in Abschnitt 2.3 erwähnten Modellrechnungen dar. [Yu98b, Yu98a, Yu97, Kä98b] stellten die mögliche Rolle der Chemi-Ionen bei der Partikelproduktion im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen dar. Die vorliegenden Messungen zeigen, dass Chemi-Ionen in der Tat zu großen Massen anwachsen. [Kä98b] stellt fest, dass bei einem FSC unterhalb von 100 mg/kg der Emissionsindex volatiler Partikel nicht mehr proportional zum FSC abnimmt. Bei den vorliegenden Messungen wurde hierzu übereinstimmend eine Schwelle des FSC zwischen 66 und 118 mg/kg festgelegt, unterhalb derer, der FSC keinen Einfluss auf die Massenverteilung der Ionen nimmt.

Ionen-Ionen Rekombination (der massereichen Ionen und auch der leichten Ionen) kann zu stabilen neutralen Clustern führen [Arn80], wenn der Gleichgewichtsdampfdruck der in den Clustern enthaltenen Spezies niedrig genug ist, bzw. die Konzentration der Spezies in der Gasphase hoch genug ist. Bei der Verdünnung des Abgasstrahls könnten solche Cluster, und auch die hier detektierten massereichen geladenen Cluster, auf Grund von Untersättigung jedoch wieder verdampfen. Aufgrund dessen scheint es, dass v.a. H_2SO_4 , das sogar in der Hintergrundatmosphäre der oberen Troposphäre bezüglich H_2SO_4/H_2O Kondensation, stark übersättigt ist, zur Chemi-Ionen induzierten Nukleation von stabilen, langlebigen Aerosolpartikeln führt. Dies erfordert H_2SO_4/H_2O Kondensation auf Chemi-Ionen, was nach den hier vorgestellten Messungen erst ab einem FSC von zwischen 66 und 118 effektiv wird.

Kapitel 6

Labormessung: Ioneninduzierte Nukleation von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

In den Hochfrequenz Gasentladungs-Ionenquellen, die in unserer Arbeitsgruppe benutzt werden, entstehen die Ionen N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+ , NO^+ , NO_2^+ , e^- [Möh89]. Durch Ionen-Molekül-Reaktionen verändern sich diese Ionen, so dass eine Ionenverteilung entsteht, deren maximale Masse ca. 300 amu beträgt. Durch gezielte Zugabe von Wasser und Schwefelsäure kann man erreichen, dass sich diese Gase an die Ionen anlagern und so massereiche Ionen-Cluster entstehen. Solche Experimente ermöglichen es, die Nachweisempfindlichkeit der LIOMAS Sonde zu testen und das Gerät zu optimieren (Kapitel 4, [Woh00a]). Mit dem Aufbau kann aber auch der Mechanismus der Ionen-induzierten Nukleation untersucht werden. Systematische Labormessungen zu diesem Thema wurden in Zusammenarbeit mit Dirk Wiedner durchgeführt [Wie00]. In diesem Kapitel werden zunächst der Versuchsaufbau und die chemischen Prozesse erläutert. Im Anschluss daran finden sich Messungen, die darüber Aufschluss geben sollen, ob die detektierten massereichen Ionen durch Ioneninduzierte Nukleation, oder durch homogene Nukleation entstanden sind. Mit Messungen in Linien-Mode wird die chemische Zusammensetzung der Ionen analysiert. Am Ende des Kapitels werden die systematischen Messungen dargestellt und dabei verschiedene, für Nukleationsprozesse wichtige Parameter abgeleitet.

Laboruntersuchungen zur bimolekularen Nukleation von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ werden von verschiedenen Gruppen durchgeführt [Kim97, Kim98, Bal99, Han00, Ber00]. Theoretische Betrachtungen hierzu sind in der Literatur zu finden [Kul90, Kul91, Brä00]. Bei diesen Untersuchungen handelt es sich jedoch zumeist um homogene Nukleationsprozesse. Die Nukleationsrate wird dadurch bestimmt, dass mit einem Partikelzähler (Kondensationskern-Zähler z.B. TSI 3025A) die Anzahl der Teilchen gemessen wird, die bei einer gewissen Konzentration der Gase H_2SO_4 und H_2O über die Detektionsgrenze (3 nm) des Zählers gewachsen sind. Über die genaue Größe der entstandenen Teilchen

und über die Anzahl und Größe der Teilchen, die einen kleineren Durchmesser als 3 nm haben, können keine Aussagen getroffen werden. Der Vorteil der hier dargestellten Messungen besteht darin, dass mit LIOMAS das kontinuierliche Größenwachstum der (geladenen) Teilchen beobachtet werden kann. Es kann die Anzahl der über eine gewisse (frei zu wählende) Schwelle gewachsenen Teilchen bestimmt werden und gleichzeitig auch die Masse der nukleierten Teilchen bestimmt werden.

6.1 Versuchsaufbau und chemische Prozesse

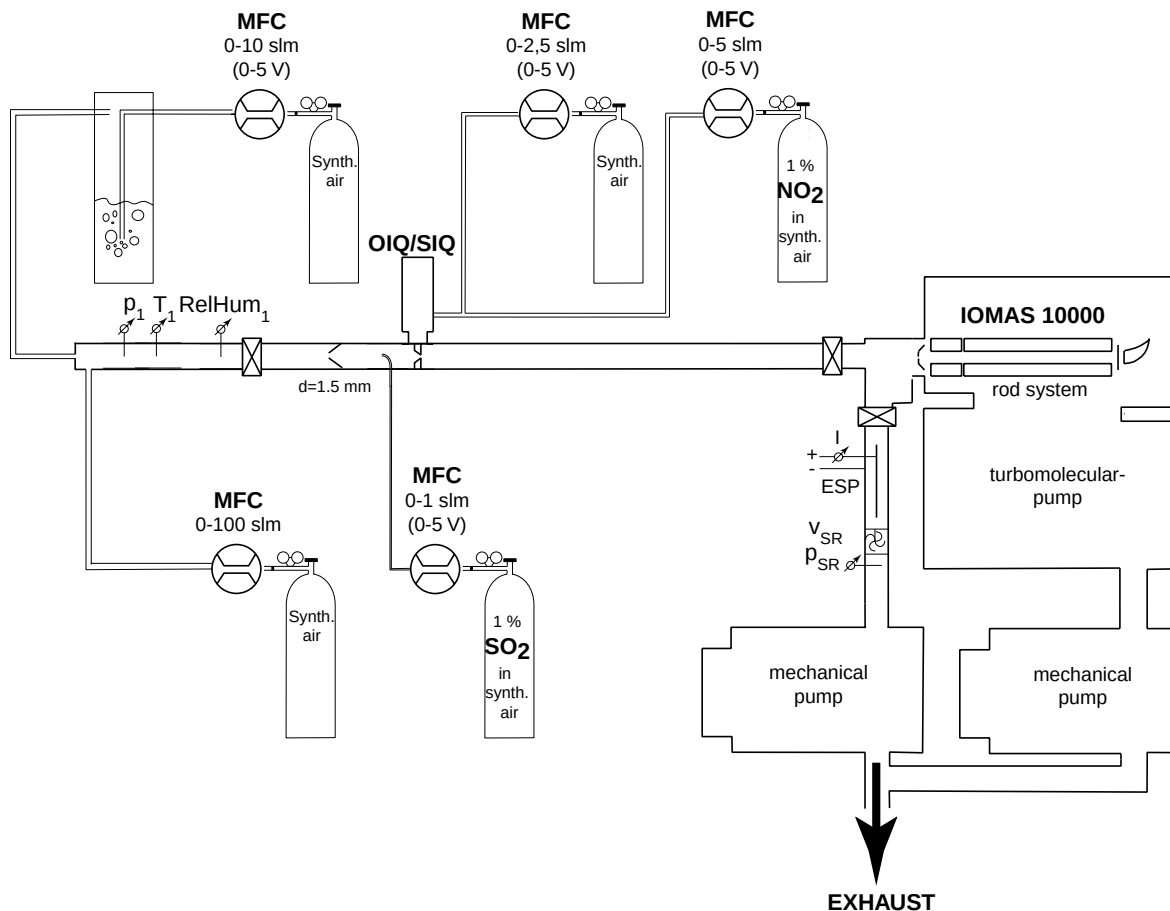


Abbildung 6.1: Versuchsaufbau, der zur Produktion und zur Bestimmung der Massenverteilung von Cluster-Ionen benutzt wird. Relative Feuchte und SO_2 Konzentration können über Massenflussregler (MFC) variiert werden. Über die Strömungrohrlänge und die Strömungsgeschwindigkeit lässt sich die gewünschte Reaktionszeit einstellen. Die Massenverteilung der Ionen (bis zu 9000 amu massenaufgelöst) wird mit der LIOMAS Sonde bestimmt. Zur Messung der Gesamt-Ionenkonzentration steht eine elektrostatische Sonde (Strömungrohr ESP) zur Verfügung.

Zur Erzeugung massereicher Ionen-Cluster wurde das in Abbildung 6.1 dargestell-

te Experiment aufgebaut. Über einen Massenflussregler (0 - 100 slm, Liter pro Minute bei Standardbedingungen) wird synthetische Luft (20.5 % O_2 in N_2 , Reinheit: 4.8, 5.0) in das Strömungsrohr (Edelstahl, Innendurchmesser: 40 mm) geleitet. Mit einem zweiten Massenflussregler (0 - 10 slm) wird synthetische Luft durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet und nimmt so H_2O auf. Über das Verhältnis der beiden Flüsse lässt sich die relative Feuchte im Strömungsrohr variieren. Relative Feuchte und Temperatur werden mit einem Hygrometer (Vaisala HMP 230) bestimmt. Der Druck (Barometer Vacuumbrand DVR 1) betrug in diesem Abschnitt des Strömungsrohres typischerweise 1000 mbar. Durch eine kritische Öffnung (verwendete Durchmesser: 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.9 mm) wird eine definierte Gasmenge geleitet, die nur vom Durchmesser und vom Druck vor der Öffnung abhängt (Gleichung 5.1). Hinter der Öffnung wird der Druck reduziert (zumeist 80 mbar) und so die Strömungsgeschwindigkeit erhöht. Mit einem Massenflussregler kann eine gewünschte Menge SO_2 (0 - 1 slm, 1 % SO_2 in Stickstoff) in den Strömungsreaktor geleitet werden.

Zur Ionenerzeugung werden Hochfrequenz-Gasentladungsquellen verwendet [Möh89, Gri97]. Es wird zwischen 2 Pole eine Spannung von bis zu 15 kV mit einer Frequenz von etwa 20 kHz angelegt. Es stehen eine *offene Ionenquelle (OIQ)*, bei der sich die Elektroden direkt im Strömungsrohr befinden, und eine *Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ)*, bei der sich die Elektroden in einem separaten Strömungskanal befinden, zur Verfügung. Bei beiden Typen entstehen außer Ionen auch Radikale wie NO und OH [Rei94a]. Zumeist wurde bei den hier beschriebenen Versuchen eine SIQ benutzt. Mit der SIQ werden weit weniger Radikale, aber auch niedrigere Ionenkonzentrationen erzeugt. Wird der Gasfluss über die SIQ (0 - 2.5 slm synthetische Luft), mit dem Ionen und Radikale durch den Strömungskanal ins Strömungsrohr geleitet werden, konstant gehalten, kann davon ausgegangen werden, dass Ionen- und Radikalausbeute konstant und unabhängig von den Bedingungen im Strömungsrohr sind. Im Gegensatz zur OIQ, bei der Ionen in Abhängigkeit von Feuchte, Druck und Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsreaktor entstehen.

Ein kleiner Teil des Gasstromes gelangt durch die Frontplattenöffnung (0.1 mm) in den Spektrometerraum der LIOMAS Sonde. Durch Verwendung des 0.5 MHz Oszillators und eines 8 mm Stabsystemes (siehe Tabelle 3.1) kann die Ionenverteilung bis zu einer Grenzmasse von 9 000 amu bestimmt werden.

Am Ausgang des Rezipienten ist die elektrostatische Sonde (Strömungsrohr-ESP) angebracht, um die Gesamtionenkonzentration zu messen.

Die Strömung wird durch eine mechanische Pumpe (Pfeiffer Mono, 60 A) angetrieben.

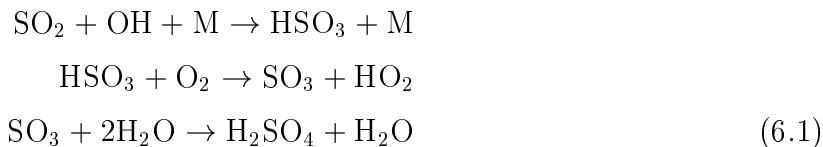
Bei den Messungen können folgende Größen systematisch variiert werden:

- SO_2 -Konzentration im Strömungsrohr

- H₂O-Gehalt im Strömungsrohr
- Länge des Strömungsrohres, Verweilzeit
- Durchmesser der kritischen Öffnung, Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit
- Druck im Strömungsrohr
- Fluss durch die SIQ
- Temperatur im Strömungsrohr

Bei der Durchführung der Versuche wurde darauf geachtet, dass pro Messreihe möglichst nur ein Parameter variiert wurde. Es wurden systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der ioneninduzierten Nukleation von den ersten 4 Parametern durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug zwischen 0.5 und 1.3 s. Druck und Temperatur im Strömungsrohr und der Fluss durch die SIQ wurden zumeist konstant gehalten (80 mbar, Zimmertemperatur, 0.5 slm) und nur bei einigen qualitativen Untersuchungen variiert [Wie00].

Schwefelsäure wird über den Stockwell-Calvert-Mechanismus [Sto83] in der Gasphase gebildet:



Dieser Mechanismus wurde von unserer Gruppe untersucht [Rei93, Rei94a, Rei94b]. Das benötigte SO₂ wird wie oben beschrieben über einen Massenflussregler in das Strömungsrohr geleitet. OH Radikale entstehen als Nebenprodukt der Ionenerzeugung. Da bei dem Mechanismus netto kein reaktiver Wasserstoff (HO_x) verbraucht wird, können die Reaktionen mehrfach durchlaufen werden und so auch relativ große Mengen SO₂ mit Hilfe von relativ wenig HO_x in Schwefelsäure umgewandelt werden. Die HO_x Radikale werden in der Ionenquelle wie folgt gebildet. Zunächst wird aus molekularem Sauerstoff mit der Ionenquelle das angeregte, metastabile Sauerstoffatom O(¹D) erzeugt. Dieses kann durch Stöße mit N₂ oder O₂ in den Grundzustand O(³P) übergeführt werden, oder durch Reaktion mit H₂O Hydroxylradikale bilden:



Das Hydroxylradikal wird durch eine Reaktion von HO₂ mit NO, das ebenfalls in der Ionenquelle entsteht, zurückgebildet,



und steht so wieder für die Umwandlung von SO_2 zur Verfügung. Abgebrochen wird der Kreislauf durch die Reaktion von OH mit NO oder NO_2 , bei der HONO bzw. HNO_3 gebildet werden. Wie oft die Kette durchlaufen wird, ehe OH verloren geht bestimmt sich somit aus den Verhältnissen der jeweiligen Reaktionsraten und Konzentrationen:

$$\text{Kettenlänge} \sim k_S[\text{SO}_2]/k_{\text{NO}}[\text{NO}] \quad (6.4)$$

Für eine hier typische SO_2 -Konzentration von 10^{15} cm^{-3} und eine NO-Konzentration von 10^{13} cm^{-3} ([Rei94a], für OIQ berechnet) erhält man eine Kettelänge von ca. 10. Um die Reaktionen 10 mal zu durchlaufen werden ca. 0.1-0.4 s benötigt [Han99]. Da bei einer SIQ geringere NO Konzentrationen zu erwarten sind, kann sich sowohl die Kettenlänge, als auch die benötigte Zeit entsprechend verlängern. Es kann daher sein, dass der Verstärkungsmechanismus bis zur Frontplatte noch nicht abgeschlossen ist, bzw. die H_2SO_4 Produktion auf der gesamten Reaktionsstrecke voranschreitet. Für die vollständige Umwandlung von SO_3 in H_2SO_4 nach Gleichung 6.1 sind nach [Rei94a] 2000 ppm H_2O nötig. Dieser Wert wurde in der Reaktionszone bei den vorliegenden Messungen schon bei den niedrigsten, einstellbaren relativen Feuchten von 8 % (vor der kritischen Öffnung, 1000 mbar) erreicht.

Die H_2SO_4 -Konzentration konnte bei den hier durchgeführten Laboruntersuchungen leider nicht gemessen werden. Die H_2SO_4 -Konzentration wurde jedoch aus den Daten abgeschätzt (siehe Abschnitte 6.3 und 6.4). Mittels CIMS könnte die H_2SO_4 -Konzentration der Gasphase bei späteren Messungen bestimmt werden. Ideal wäre zusätzlich, die Gesamt H_2SO_4 -Konzentration (Gasphase und kondensierte Phase) mit der ebenfalls in der Arbeitsgruppe entwickelten VACA Sonde (volatile aerosol component analyzer, [Cur98, Cur99a, Cur99b]) nachzuweisen.

Mit diesen Techniken könnte die H_2SO_4 Konzentration aber nur an einem gewissen Punkt (möglichst nahe bei der LIOMAS-Einlassöffnung) nachgewiesen werden. Da die Schwefelsäure im Strömungsrohr mit einer gewissen Zeitkonstanten gebildet wird, gleichzeitig aber auch sowohl an Wänden als auch an den Ionen und sogar durch homogene Nukleation verloren geht, ändert sich die Konzentration entlang des Strömungsrohres ständig. Genauere Betrachtungen können nur mit Modellrechnungen angestellt werden (z.B. [Brä00]).

Für die in diesem Kapitel dargestellten Versuche wird für eine Abschätzung der H_2SO_4 Konzentration davon ausgegangen, dass die H_2SO_4 Konzentration proportional zur SO_2 Konzentration ist. Dies wird dadurch gerechtfertigt, dass auf Grund der bei den Messungen konstant gehaltenen Quellenbedingungen eine weitgehend konstante OH und NO Produktion herrschen sollte. Von Reiner wurde die H_2SO_4 Konzentration in Abhängigkeit von der SO_2 Konzentration bestimmt (wobei eine OIQ als Radikalquelle verwendet wurde) [Rei94a]. Es ergab sich eine nahezu lineare Abhängigkeit mit dem

Faktor 10^{-5} :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10^{-5} \cdot [\text{SO}_2]. \quad (6.5)$$

Schon geringe Konzentrationen von HNO_3 oder NH_3 können die Nukleationsrate empfindlich beeinflussen [Kor99, Bal99, Ber00]. Wie oben dargestellt kann HNO_3 aus NO_2 und OH gebildet werden, oder ebenso wie NH_3 durch Verschmutzungen der Strömungsrohrwände in die Gasphase gelangen. Für zukünftige Messungen wäre es daher von Vorteil zum Einen bei jeder Variation der Strömungsrohrlänge frisch gereinigtes Strömungsrohr zu verwenden. Zum Anderen sollte das Entstehen von HNO_3 in der SIQ durch das Verwenden einer radioaktiven Ionenquelle [Han99], bei der weniger Radikale entstehen, reduziert werden. Die Schwefelsäuresynthese könnte mittels einer OH-Quelle [Rei00] in Gang gebracht werden. Eine andere Möglichkeit zur Bereitstellung der Schwefelsäure im Strömungsrohr besteht darin, einen Gasstrom zur H_2SO_4 Anreicherung über beheizte 98 %ige Schwefelsäure zu leiten [Bal99].

Die Ionenevolution ist geprägt durch die Verlustprozesse Ionen-Ionen Rekombination und Wandverluste und v.a. durch die Anlagerungsprozesse der leicht kondensierbaren Gase $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Es entstehen massereiche, nukleierte (überkritische, siehe Abschnitt 2) Ionen-Cluster, die zusammen mit den „nicht gewachsenen Klein-Ionen“ von LIOMAS detektiert werden. Die chemische Zusammensetzung der Ionen wird in Abschnitt 6.3 näher erläutert.

6.2 Nukleation: Homogen oder ioneninduziert?

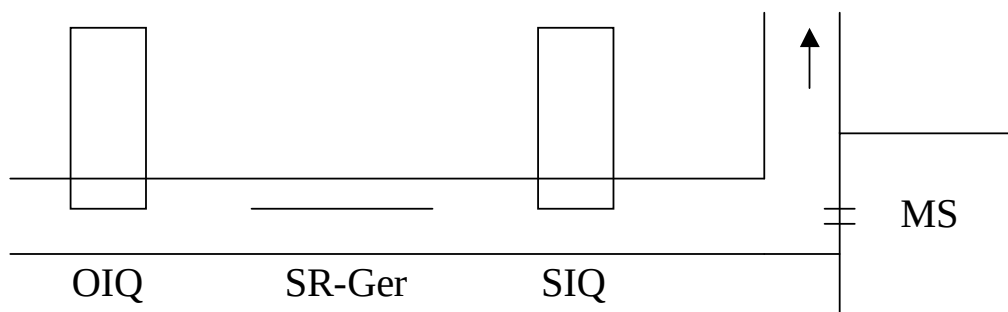


Abbildung 6.2: Skizze des Aufbaus, der verwendet wurde, um zu testen, ob ioneninduzierte oder homogene Nukleation im Strömungsrohr dominiert. Abstand OIQ-SIQ: 102 cm, Abstand SIQ-Frontplatte: 17-42 cm. OIQ: offene Ionenquelle, SR-Ger: elektrostatische Sonde im Strömungsrohr, SIQ: Strömungskanal-Ionenquelle, MS: Massenspektrometer.

Um zu testen, ob die Nukleation im Strömungsrohr nur an Ionen stattfindet, oder ob die Übersättigungen auch für homogene Nukleation ausreichen und die detektierten

massereichen Ionen durch Ionenanlagerung an homogen nukleierte Teilchen entstehen und welcher der beiden möglichen Mechanismen der dominierende ist, wurde ein modifizierter Aufbau verwendet. Die Anordnung ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Es wurden 2 Ionenquellen, eine OIQ und eine SIQ ins Strömungsrohr eingebaut. Die elektrostatische Sonde war im Strömungsrohr zwischen den beiden Quellen angeordnet. Die Zufuhr von synthetischer Luft, H_2O und SO_2 geschah wie in Abbildung 6.1. Für die Analyse der Daten dieses Abschnitts werden die HPM-Spektren, nicht die gefitteten Ionenverteilungen verwendet.

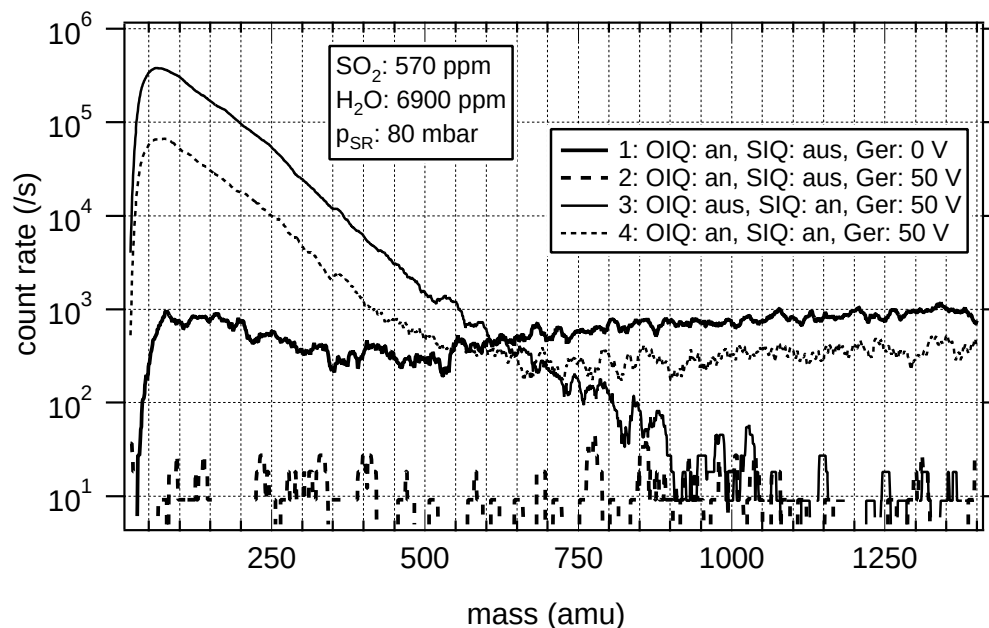


Abbildung 6.3: Ioneninduzierte oder homogene Nukleation, Spektren die bei verschiedenen Kombinationen von Ionenquelle und elektrostatischer Sonde aufgenommen wurden. Es wurde der Aufbau von Abbildung 6.2 verwendet. Die Einstellungen der Quellen und der elektrostatischen Sonde sind der Legende zu entnehmen.

Es wurden bei 4 verschiedenen Einstellungen der Quellen und elektrostatische Sonden Spektren aufgenommen, die in Abbildung 6.3 dargestellt sind.

1. OIQ: an, SIQ: aus, Ger: 0 V
2. OIQ: an, SIQ: aus, Ger: 50 V
3. OIQ: aus, SIQ: an, Ger: 50 V
4. OIQ: an, SIQ: an, Ger: 50 V

Ein Spektrum (1) entstand, bei dem nur die OIQ betrieben wurde. Elektrostatische Sonde und SIQ waren ausgeschaltet. Wie bei den später dargestellten Labormessungen

(Abschnitte 6.3 und 6.4) entstehen durch Anlagerung kondensierbarer Gase massereiche Ionen. Mindestens 50 % der Ionen, eher wesentlich mehr*, sind über die kritische Masse (siehe Kapitel 2) gewachsen. Die Ionenkonzentration an der elektrostatischen Sonde beträgt $1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Dieses Spektrum dient dazu, die Konzentration der Partikel zu bestimmen, die durch ioneninduzierte Nukleation, und eventuell zusätzlich durch Anlagerung von Ionen an homogen gebildete neutrale Partikel, entstanden sind. Spektrum (2) wurde mit der OIQ (SIQ aus) und Anlegen von 50 V an die Elektrostatische Sonde aufgenommen: Die Zählrate befindet sich im gesamten Massenbereich auf dem Niveau des Untergrundes. Mit diesem Spektrum wurde bewiesen, dass alle von der OIQ produzierten Ionen von der ESP abgefangen werden. Bei Spektrum 3 wurde nur die SIQ, nicht aber die OIQ betrieben. Da bei Anwesenheit von SO_2 auch von der SIQ H_2SO_4 produziert wird wurde dieses Spektrum aufgenommen, um zu vergleichen, bis zu welcher Größe die Ionen auf dieser kurzen Strecke (mit dem von der SIQ produzierten H_2SO_4) anwachsen können. Das HPM-Spektrum fällt kontinuierlich ab. Nur 0.01 % der Ionen besitzt eine Masse über 850 amu. Bei Spektrum 4 wurde neben der SIQ auch die OIQ betrieben, und so die H_2SO_4 -Produktion und der Nukleationsmechanismus verstärkt. Die Ionen der OIQ wurden jedoch durch die an die ESP angelegten 50 V abgefangen. Das Spektrum 4 zeigt ein gänzlich anderes Verhalten als Spektrum 3, obwohl die Ionen der OIQ abgefangen wurden: Die Gesamtzählrate ist wesentlich niedriger und es werden auch massereiche Ionen nachgewiesen. Diese massereichen Ionen sind dadurch entstanden, dass sich Ionen aus der SIQ an vorhandene, durch homogene, bimolekulare $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Nukleation entstandene Aerosolpartikel anlagern. Durch verkürzen des Abstandes zwischen SIQ und Frontplatte (von 42 auf 17 cm) ändert sich die Massenverteilung der massereichen Ionen nicht merklich. Wenn es sich um ioneninduzierte Nukleation, des durch die OIQ entstehenden H_2SO_4 an die von der SIQ produzierten Ionen handeln würde, dann müsste sich die Ionenverteilung bei einer Halbierung der Verweilzeit drastisch ändern (dies wird aus den Erfahrungen der quantitativen Messungen, Abschnitt 6.4, gefolgert). Die Ergebnisse deuten aber darauf hin, dass die entstandene Massenverteilung von Prozessen, die auf der längeren Strecke zwischen OIQ und SIQ (102 cm) ablaufen, dominiert wird. Es wird also gefolgert, dass homogene Nukleation stattfindet. Es könnte sich aber auch um neutrale Partikel handeln, die durch Rekombination entstanden sind, dies wäre auch eine Form der ioneninduzierten Nukleation (siehe Abschnitt 2.2). Um die Größenordnung beider Prozesse zu ermitteln kann folgende Abschätzung durchgeführt werden:

Die Rate $Q = dN_{ai}^+/dt$ mit der vorhandene AP ionisiert werden errechnet sich nach

*Vergleichbare Zählraten in den Maximas um 100 und 1200 amu, aber die massereiche Ionen leisten einen gewissen Beitrag zum ersten Maximum, außerdem führt die größere Breite der Verteilung der Mode der massereichen Ionen dazu, dass die HPM-Zählrate im 2. Maximum niedriger ausfällt, als wenn die Ionenverteilung schmaler wäre.

der Formel:

$$Q = \beta \cdot N_A \cdot N^+ - \alpha \cdot N^- \cdot N_{ai}^+(t) \quad (6.6)$$

wobei β der Koeffizient für die Anlagerung von Ionen an Aerosolpartikel ist und für Partikel von 10 - 100 nm ca. $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$ [Dat87] beträgt. Solch große Partikel werden hier sicherlich nicht produziert und könnten auch nicht von LIOMAS nachgewiesen werden. β sinkt mit abnehmender Teilchengröße, eine untere Grenze für β stellt die Ionen-Molekül-Stoßrate ($2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) dar. N_A und N^+ sind die Konzentrationen der AP und der hier gemessenen positiven Ionen. Die Verluste der ionisierten Partikel berechnen sich aus α , dem Ionen-Ionen Rekombinationskoeffizient, der momentanen Konzentration positiv ionisierter AP ($N_{ai}^+(t)$) und der Konzentration negativer Ionen N^- , die als identisch zu N^+ angenommen wird. Integriert man diese Gleichung über die Zeit, so erhält man die (gemessene) Anzahl der ionisierten Aerosolpartikel (N_{ai}^+):

$$N_{ai}^+ = \int_0^t Q \cdot dt = \int_0^t \beta \cdot N_A \cdot N^+(t) \cdot dt - \int_0^t \alpha \cdot N^- \cdot N_{ai}^+(t) \cdot dt. \quad (6.7)$$

Spektrum 4 zeigt einen Anteil von ca. 3 % aller Ionen, die über der kritischen Clustergröße liegen. Die Abnahme der Zählrate im Maximum von Spektrum 3 zu Spektrum 4 deutet jedoch darauf hin, dass dieser Anteil möglicherweise größer ist[†]. Unter der Annahme, dass in Gleichung 6.7 N_A konstant ist (Mehrfachanlagerung von Ionen an AP möglich), kann man für $N^+(t)$ eine lineare Abnahme mit der Zeit von N_0^+ auf den gemessenen Wert ($0.97 \cdot N_0^+$, $t = 0.37 \text{ s}$) angesetzt werden. Im Verlustterm wird für ($N_{ai}^+(t)$) eine Zunahme mit der Zeit angesetzt, später zeigt sich jedoch, dass der Verlustterm nur einen vernachlässigbaren Beitrag zum Ergebnis liefert. Löst man dann Gleichung 6.7 nach N_A auf und setzt β , $N^+(t)$, die Zeit $t = 0.37 \text{ s}$ (Abstand: 42 cm), die die Ionen von der SIQ bis zur FP haben um sich an die AP anzulagern und die Anteile ionisierter AP (N_{ai}^+) von 3 % ein, so erhält man ein N_A von $4 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (für die 2 verschiedenen Werte von β). Eine Verkürzung des Abstandes zwischen SIQ und FP von 42 auf 25 und 17 cm ergab ein ungefähr konstantes N_A , was darauf hindeutet, dass die zusätzliche AP Produktion bei längerer Reaktionszeit durch AP-Verluste an den Wänden kompensiert wird.

Weiter oben wurde erwähnt, dass beim Betrieb der OIQ, ohne SIQ und ESP (Spektrum 1) mindestens 50 % der $1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ Ionen über die kritische Grenze gewachsen waren, durch ioneninduzierte Nukleation (bzw. durch ioneninduzierte und homogene Nukleation) entstanden somit mindestens $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ AP. Diese Konzentration liegt in der Größenordnung der für das kleinere β berechneten Konzentration N_A und um einen Faktor 100 über der für das größere β berechneten Konzentration N_A . Aufgrund der

[†]Die ionisierten AP können wesentlich massereicher sein als die bei dieser Messung niedrige obere Grenze des Massenbereichs und können daher nicht mehr oder nur zu einem geringen Teil nachgewiesen werden

Unsicherheiten bei dem Ionen-Aerosol-Anlagerungs-Koeffizient β kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob die ioneninduzierte Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation bevorzugt abläuft. Aus den hier dargestellten Messungen lässt sich lediglich folgern, dass die ioneninduzierte Nukleation und die homogene Nukleation parallel ablaufen und dass von LIOMAS u.U. eine Mischung aus über ioneninduzierte Nukleation entstandener massereicher Ionen und aus ionisierten neutralen Partikeln nachgewiesen werden. Die Messungen zeigen auch, dass mit LIOMAS sehr kleine, neutrale Partikel nachgewiesen werden können, die mit Hilfe einer Ionenquelle ionisiert wurden.

6.3 Chemische Zusammensetzung der Ionen

Um die chemischen Vorgänge im Strömungsrohr bei der Variation von SO_2 , H_2O und Reaktionszeit zu analysieren wurde die LIOMAS Sonde in Linien-Mode betrieben. Hierfür wurde ein Oszillator der Frequenz 1.4 MHz verwendet. So konnten Ionen bis zu einer Masse von 800 amu mit einer Linienbreite (Breite in halber Höhe) von 2-5 amu (zunehmend mit größer werdender Masse) detektiert werden.

6.3.1 Negative Ionen

In Abbildung 6.4 sind Linienspektren negativer Ionen dargestellt. Die Verweilzeit im Strömungsrohr zwischen Ionenquelle und LIOMAS Frontplattenöffnung betrug 0.78-0.89 s, bei einem Abstand zwischen SIQ und FP von 129 cm. Der Druck im Strömungsrohr betrug 80 mbar, was auch bei allen anderen Spektren dieses Kapitels der Fall war. Der Wasserdampf-Partialdruck betrug 12800-14800 ppm. Die SO_2 Konzentration wurde von Schaubild (a), zu Schaubild (c), von 0 über 236 zu 1043 ppm gesteigert. Bei Spektrum (a), ohne die Zugabe von SO_2 sind vorwiegend Ionen der Form $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_l(\text{H}_2\text{O})_m$, also Nitrationen mit Salpetersäure- und Wasserliganden, zu erkennen. Zur Veranschaulichung sind einige dieser Ionen in Schaubild (a) durch die Indizes (l , m) gekennzeichnet. Ebenfalls zu erkennen sind Massenlinien von Schwefel enthaltenden Ionen: SO_3^- 80, HSO_4^- 97, $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$ 195, 293, 391, $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_m$ 115, 133, 151. Bei der Masselinie 80 amu könnte es sich auch um $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ handeln. Daneben existieren Ionen, die nicht identifiziert werden können, z.B. das Ion mit der Masse 262 amu.

Wenn SO_2 ins Strömungsrohr geleitet wird und so H_2SO_4 entsteht (Schaubild b, c) bilden sich Schwefelsäure-Wasser-Cluster Ionen der Form $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (195, 213, 231, 293, 311, 329, 347, 391, 409, 427, 445, 463, 481). Die Ionen für $m = 0$ sind in Schaubild (b) und (c) gekennzeichnet. Die Massenlinien 257, 275, 355 können durch Ionen der Form $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ erklärt werden, wobei statt des HNO_3 Moleküls ($m = 63$) auch ein SO_2 Molekül ($m = 64$) denkbar wäre und

die Massenzahlen dann um ein amu höher wären. Je mehr SO_2 zugegeben wird, desto stärker nimmt die Höhe der niedrigeren Massenlinien ($n=2$) ab, wobei die Massenlinien mit $n=3$ zunehmen. Das Verhältnis von allen Clustern mit 3 H_2SO_4 Liganden ($\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_m$) dividiert durch alle Cluster mit 2 H_2SO_4 Liganden ($\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_m$) nimmt für steigende SO_2 Konzentrationen von 236 über 546 (nicht in der Abbildung) auf 1 043 ppm von 1.2 über 2.2 auf 3.1 zu. Dieses Verhältnis stellt ein Maß für den Einfluss der steigenden SO_2 Konzentration bzw. für die steigende H_2SO_4 Konzentration dar. Insgesamt nehmen die detektierten Ionen ab, da bei höherer SO_2 Konzentration ein größerer Anteil der Ionen eine überkritische Größe (siehe unten, und Abschnitt 2.2) erreicht, die hier nicht mehr detektiert werden kann. Die Abwesenheit von Clustern mit $n > 3$ in den Linienspektren und die Tatsache, dass in Integralspektren (identische Versuchsbedingungen in Abbildung 6.10) massereichere Ionen detektiert werden, beweist, dass die Cluster mit $n > 3$ über der kritischen Größe liegen und durch Anlagerung von H_2SO_4 zu größeren n -Werten anwachsen konnten. Es wird genug Schwefelsäure gebildet, um auch bei der kleineren SO_2 Konzentration (236 ppm) alle Primärionen umzuwandeln. Diese Veränderung der „Klein-Ionen“ deutet ebenso wie die Überlegungen von Abschnitt 6.2 darauf hin, dass die in HPM detektierten massereichen Ionen durch ioneninduzierte Nukleation und nicht durch homogene Nukleation entstanden sind. Ein Cluster mit $m = 0$ existiert nicht, die entsprechenden Ionen sind wahrscheinlich durch Aufnahme von H_2SO_4 Molekülen gewachsen. Während das Cluster mit $m = 1$ kaum hydratisiert ist, steigt die Hydratisierung mit zunehmendem m . Hieraus lässt sich folgern, dass H_2SO_4 eine stärkere Bindung als H_2O mit dem HSO_4^- -Ion eingeht. [Wie77] führt dieses Phänomen darauf zurück, dass bei vorgegebener relativer Feuchte die relative Azidität[‡] von der Anzahl der H_2SO_4 Moleküle im Cluster abhängt und somit unterschiedlich viele H_2O Moleküle aufgenommen werden. Die Hydrate des Clusters mit $m = 1$ sind wahrscheinlich durch Fragmentierung im Spektrometerraum verloren gegangen, oder durch Anlagerung weiterer H_2SO_4 Moleküle gewachsen. Die Tatsache, dass dieses Wachsen für Cluster mit mindestens einem H_2O deutlich effektiver, als für das unhydratisierte $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$ voranschreitet, deutet darauf hin, dass der Austausch eines H_2O Liganden gegen einen H_2SO_4 Liganden gegenüber der Anlagerung eines H_2SO_4 Moleküls an den Cluster durch Stoß deutlich bevorzugt abläuft.

[‡] RA , analog zur relativen Feuchte für H_2SO_4 definiert.

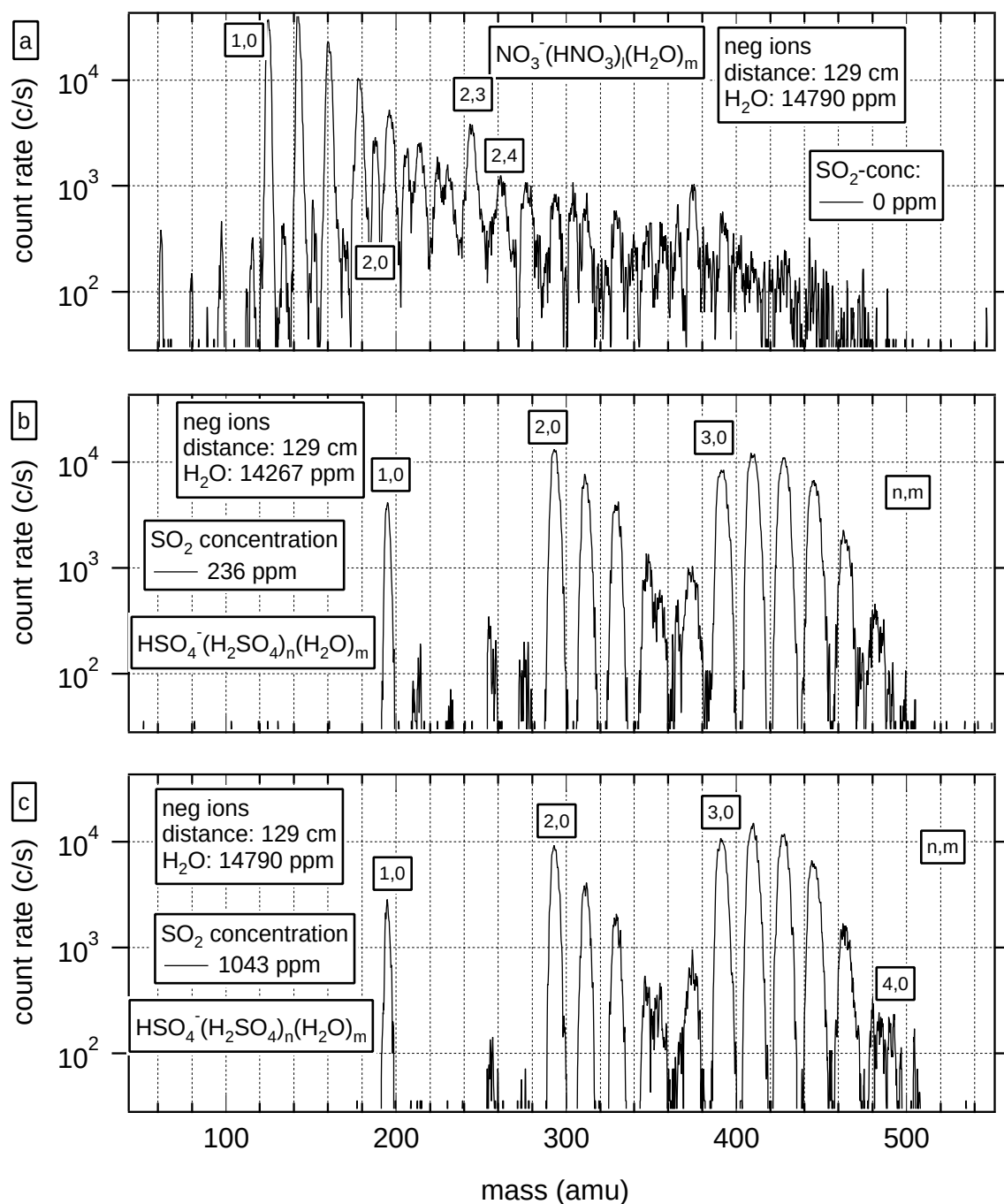


Abbildung 6.4: Linienspektren: Negative Ionen bei steigender SO_2 Konzentration: Oben, (a) 0 ppm, mitte, (b) 236 ppm, unten, (c) 1043 ppm. Ohne Zugabe von SO_2 dominieren Ionen der Form $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_l(\text{H}_2\text{O})_m$. Wenn SO_2 zugegeben wird entstehen $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ Ionen.

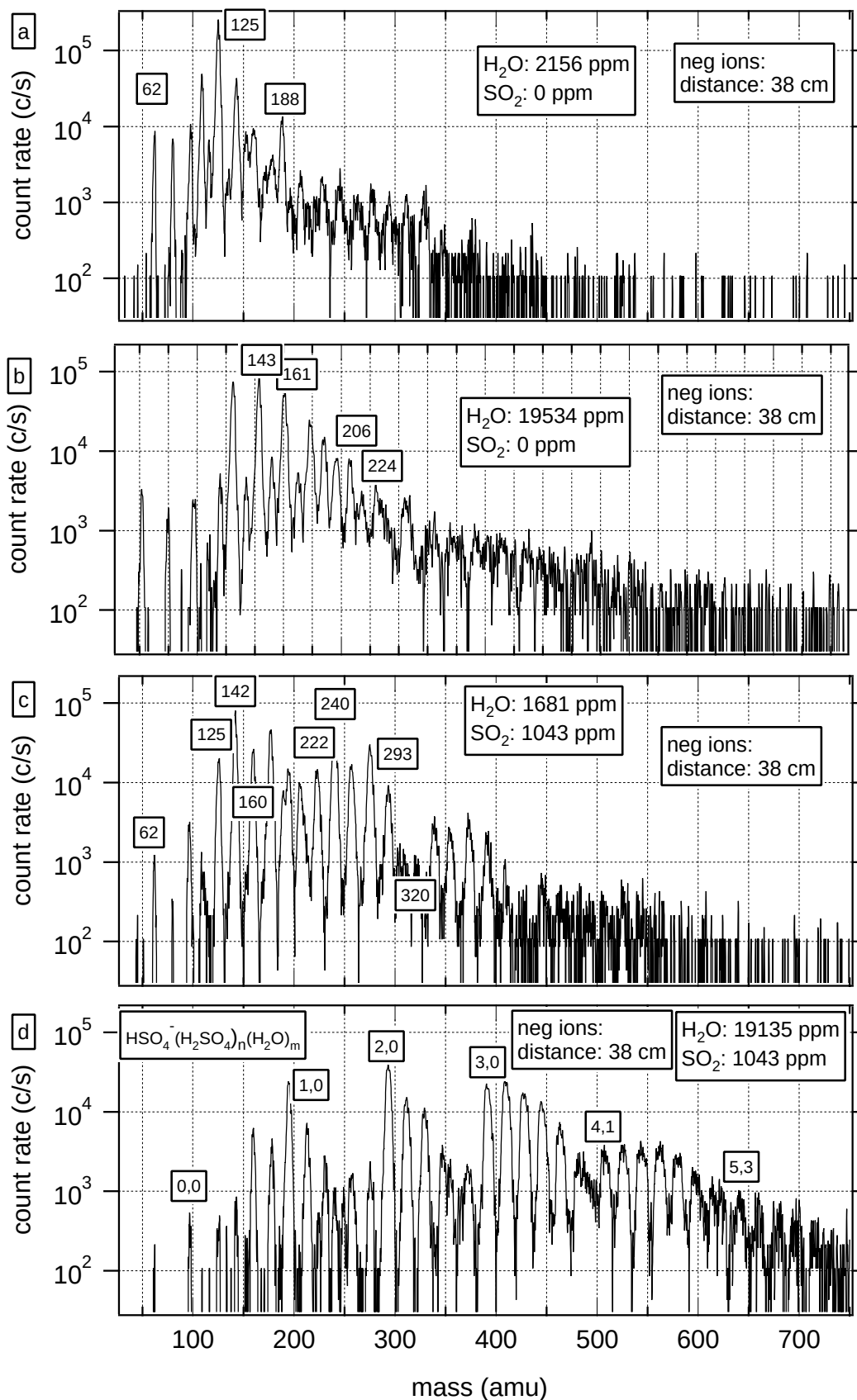


Abbildung 6.5: Linienspektren: Negative Ionen, wenig (a, c) und viel (b, d) H_2O : (a, b) ohne SO_2 , (c, d) 1043 ppm SO_2 . H_2O führt zur Hydratisierung und damit zum Anwachsen der vorhandenen Ionen. H_2O wird aber auch benötigt um H_2SO_4 zu bilden.

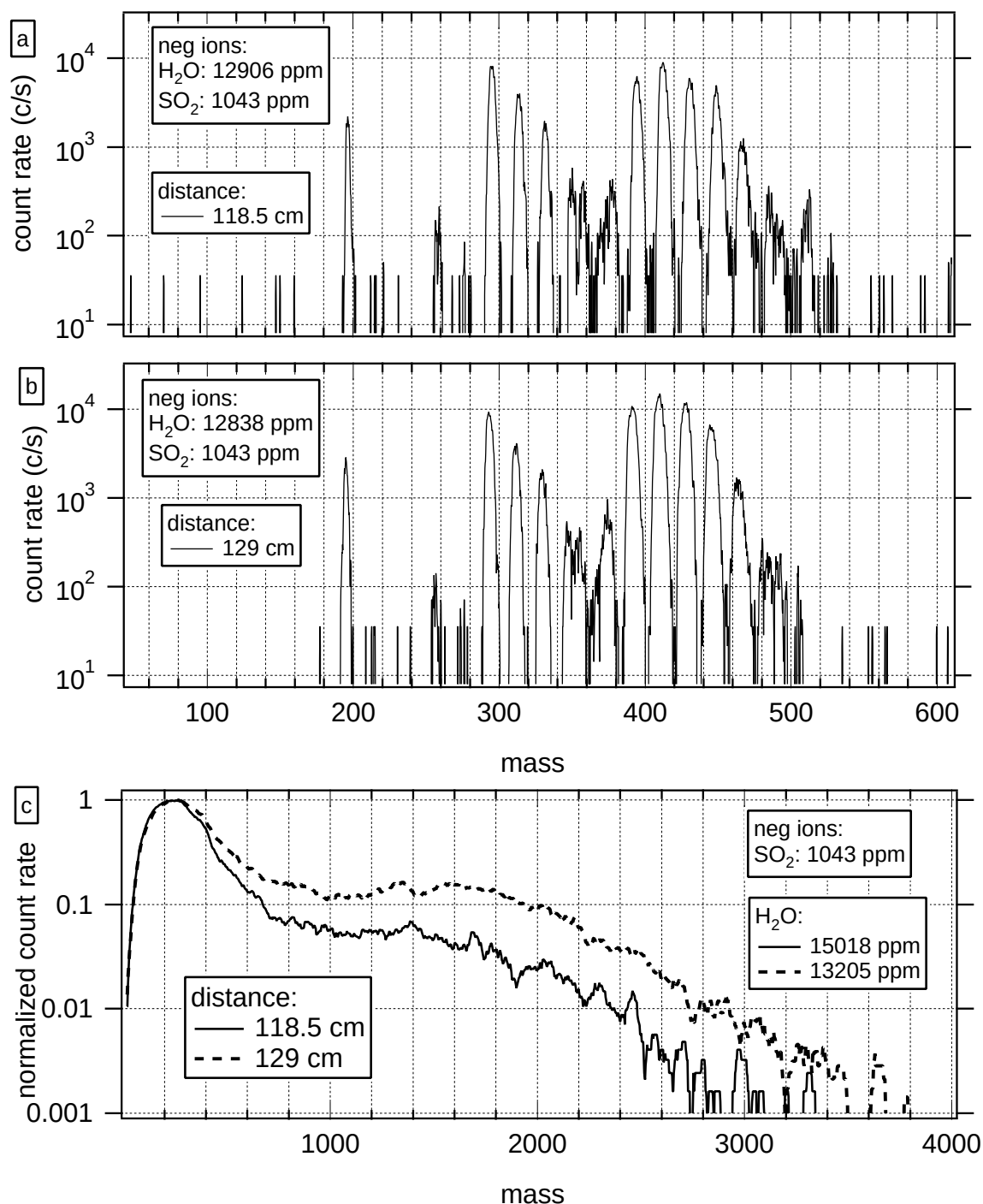


Abbildung 6.6: Negative Ionen: steigender Abstand (Verweilzeit: 0.75 und 0.87 s), (a, b): Linienspektren, (c): Integralspektren bis zu 4000 amu. Bei steigendem Abstand bleiben die Linienspektren weitgehend unverändert (die kleine Ionen-Mode ist im thermodynamischen Gleichgewicht), bei den Integralspektren mit großem Massenbereich sieht man jedoch deutlich, dass die Ionen der massereichen Mode mit zunehmendem Abstand anwachsen (kinetisch limitiert).

Cluster mit $m > 1$ ($C_{>1}$) entstehen aus Clustern mit $m = 1$ (C_1) nach der Formel

$$[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{C}_1]k_c \cdot t \rightarrow [\text{C}_{>1}] \quad (6.8)$$

hierbei ist t die Verweilzeit im Strömungsrohr und k_c die Ionen-Molekül-Stoßrate ($2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, [Sch97b, Su82]). Über einen Exponentialansatz und mit $R = [\text{C}_{>1}]/[\text{C}_1]$ ergibt sich hieraus eine Formel für die H_2SO_4 Konzentration:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \ln(R + 1)/k_c \cdot t \quad (6.9)$$

Aus dem unteren Panel der Abbildung 6.4 (höchste SO_2 Konzentration) kann ein R von 30 abgelesen werden (Summenzählrate aller Ionen mit $m > 1$ /Zählrate der Ionen mit $m = 1$). Die H_2SO_4 Konzentration kann hiermit zu $2.2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden. Dies stellt jedoch nur ein unteres Limit dar, da R dadurch unterschätzt wird, dass ein beträchtlicher Teil der Ionen zu größeren Massen angewachsen ist (siehe Abbildung 6.6) und mit dem kleinen Massenbereich der Linien Mode nicht mehr detektiert werden kann. Weitere Möglichkeiten, die H_2SO_4 Konzentration abzuschätzen werden in Abschnitt 6.4 dargestellt.

Abbildung 6.5 zeigt, wie sich die Spektren unter Zugabe von Wasserdampf verändern (einige Linien sind zur Veranschaulichung gekennzeichnet, s.u.). Die Spektren sind bei einem Abstand von SIQ zu FP von 38 cm und einer Verweilzeit von 0.23–0.27 s aufgenommen worden. Bei den 2 Spektren der oberen Hälfte der Abbildung (a, b) wurde kein SO_2 in das Strömungsrohr geleitet, der Wasserdampf-Partialdruck betrug 2 156 (a) und 19 534 ppm (b). Bei den 2 Spektren der unteren Hälfte der Abbildung (c, d) wurde eine SO_2 Konzentration von 1 043 ppm im Strömungsrohr erzeugt, das H_2O Volumen-Mischungs-Verhältnis betrug 1 681 (c) und 19 135 ppm (d). Das Spektrum (a) weist die gleichen Ionensorten, wie das oben diskutierte Spektrum (a aus Abbildung 6.4, ohne SO_2) auf (z.B. 62, 125, 188, ...). Durch die Zugabe von Wasserdampf nehmen die Linien unterhalb von ca. 130 amu ab und die Linien oberhalb dieser Marke zu. Dies gilt besonders für die Ionen $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_l(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m > 0$ (z.B. 143, 161, 206, 224, 269, 287). Der Schwerpunkt der Ionenverteilung nimmt zu. Durch die höhere Wasserdampfkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit dafür zu, dass Ionen mit H_2O Molekülen stoßen. Die Anzahl der hydratisierten Ionen und der Hydratisierungsgrad steigt.

Das Spektrum (c), das mit wenig H_2O und mit 1 043 ppm SO_2 aufgenommen wurde, weist zum Einen Ionen der Form $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_l$ auf (62, 125, 188, 251), zum Anderen zeigen die Linien 80, 142, 160, 205, 222, 240, 320, ..., dass SO_3 vorhanden ist. Diese Linien sind aus den Bestandteilen SO_3 , NO_3 und HNO_3 zusammengesetzt. Die Identität der Ionen mit den Massenlinien 177, 256, 338, 354 und 373 konnte noch nicht geklärt werden. Es ist nicht genügend H_2O vorhanden, um nach Gleichung 6.1 H_2SO_4 aus SO_3

zu bilden. Wenn H_2O zugegeben wird entsteht das Spektrum (d). Dieses Spektrum besitzt eine ähnliche Form, wie die Spektren (mit SO_2) aus Abbildung 6.4. Dominierend sind die $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ Linien, jedoch sind im Gegensatz zu den Spektren aus Abbildung 6.4 noch zahlreiche Linien im unteren Massenbereich zu erkennen, z.B.: 62, 125, 143, 160, 178, wovon 62 und 125, 143 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_l$ Ionen und deren Hydrate darstellen, und 160, 177/178 als $\text{SO}_3^-(\text{SO}_3)$ und Hydrat oder $\text{HSO}_4^-\text{HNO}_3$ und $\text{HSO}_4^-\text{SO}_3$ identifiziert werden können. Hier macht sich nun die kürzere Reaktionszeit bemerkbar. Entweder wurde durch die kürzere Zeit noch nicht genug Schwefelsäure aufgebaut (wofür das Vorhandensein von SO_3 spricht), um alle Ionen durch Schwefelsäure Ionen zu ersetzen, oder die Reaktionszeit war hierfür nicht ausreichend.

Ein weiterer Unterschied zu den Spektren aus Abbildung 6.4 besteht darin, dass in dem Spektrum (d) aus Abbildung 6.5 $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ Linien bis zu einer Masse von 700 amu deutlich zu erkennen sind. Dies entspricht Clustern mit $n = 4$ und 5 im Vergleich zu einem maximalen n von 3 bei den Spektren aus Abbildung 6.4. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die kritische Clustergröße bei ca. 500 amu bzw. $n = 3$, $m = 5$ liegt. Beim langen Abstand konnten alle Ionen, die diese Größe erreicht hatten, durch weitere Aufnahme von Schwefelsäure zu größeren Massen anwachsen, beim kürzeren Abstand reichte hierfür die Zeit noch nicht aus, daher konnten Cluster mit $n > 3$ beobachtet werden (kinetische Limitierung, siehe Abschnitt 2.2). Die Anzahl der vorhandenen Hydrate nimmt mit steigendem n zu.

Wenn bei konstanter Wasserdampf und SO_2 Konzentration der Abstand von der Ionenquelle zur Frontplatte von 118.5 auf 129 cm vergrößert wird, bleiben die Linienspektren ($m < 750$) nahezu konstant (Abbildung 6.6, oben), denn die kleine Ionen-Mode ist im thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.2). Der untere Teil der Abbildung 6.6 zeigt die, den gleichen Versuchsbedingungen entsprechenden, normierten Integralspektren bis zu einer Masse von 4000 amu. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei steigendem Abstand ein größerer Anteil der Ionen zu größeren Massen gewachsen ist. Die Mode der massereichen Ionen ist kinetisch limitiert (siehe Abschnitt 2.2).

Hier wird auch deutlich, dass die Situation bei den Labormessungen Ähnlichkeit mit der im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen besitzt: In Kapitel 5 wurde ebenfalls die charakteristische bi-modale Verteilung der Ionen gefunden und die Ionen wachsen bei verlängerter Wechselwirkungszeit (Aufenthaltszeit im Strömungsrohr) mit den Vorläufergasen zu größeren Massen an. $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ Ionen wurden von unserer Arbeitsgruppe auch im Abgasstrahl von Düsentriebwerken nachgewiesen (siehe Abschnitt 2.3).

Die Linienspektren negativer Ionen haben verdeutlicht, wie die Prozesse im Strömungsrohr qualitativ ablaufen. SO_2 wird benötigt um Schwefelsäure zu bilden. Hierzu ist aber auch H_2O nötig, SO_3 kann sich zwar auch an Ionen anlagern, lässt den Massenschwerpunkt aber nicht so stark steigen wie H_2SO_4 . Die Linienspektren ver-

deutlichen, dass die Bildung der H_2SO_4 nach dem Schema der Gleichungen 6.1 abläuft. Der Einfluss von H_2O ist daher zweistufig, zum Einen limitiert es unterhalb einer gewissen Schwelle die H_2SO_4 Produktion, zum Anderen führt es durch Stöße mit Ionen dazu, dass sich die Masse der Ionen erhöht und bei größerer Feuchte so eine größere Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass Ionen über die kritische Clustergröße hinauswachsen. Mit zunehmender Reaktionszeit läuft die H_2SO_4 Produktion vollständiger ab. Primärionen (v.a. NO_3^- Kern) werden durch Ionen mit HSO_4^- Kern ersetzt. Ionen, die über der kritischen Größe liegen, bei denen daher das Abdampfen einmal angelagerter Moleküle weniger wahrscheinlich ist, wachsen bei zunehmender Verweilzeit zu größeren Massen an.

6.3.2 Positive Ionen

Die Spektren positiver Ionen in Abbildung 6.7 sind bei einem Abstand von 129 cm (Reaktionszeit 0.81 - 0.89 s) und bei einer Wasserdampf Molfraktion von 13 429 - 14 465 ppm aufgenommen worden. Ohne Zugabe von SO_2 dominieren Ionen der Form $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m$. Außerdem sind viele Ionen vorhanden, deren chemische Identität nicht geklärt werden konnte. Hierbei könnte es sich um organische Verbindungen handeln.

Bei Zugabe von SO_2 entstehen Ionen der Form $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$. Zwischen beiden SO_2 Konzentrationen ist kein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die Anlagerung von Schwefelsäure ist längst nicht so vollständig wie bei den negativen Ionen in Abbildung 6.4, die unter fast identischen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Es sind viele unbekannte Ionen vorhanden, die kein H_2SO_4 anlagern. Die Massenverteilung, bzw. der Massenschwerpunkt ändert sich durch die Zugabe von SO_2 fast nicht. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den negativen Ionen.

In Abbildung 6.8 sind Spektren positiver Ionen dargestellt, die teils ohne SO_2 (a, b) und teils mit SO_2 (c, d) aufgenommen wurden. Bei den Spektren (a, c) wurde ein niedriger H_2O Partialdruck (4 384, 2 613 ppm) und bei den Spektren (b, d) ein hoher H_2O Partialdruck (21 550, 20 431 ppm) eingestellt. Es ist zu erkennen, dass der Einfluss von H_2O und SO_2 bei positiven Ionen qualitativ ähnlich, wie bei negativen Ionen ist: H_2O führt zu einer zunehmenden Hydratisierung der Ionen und damit zu einem Anwachsen der mittleren Masse. Schwefelsäurebildung kann nur einsetzen, wenn H_2O vorhanden ist. Für das Spektrum mit niedrigem Wasser und hohem SO_2 Wert (c) sind die Aussagen nicht so deutlich wie bei den negativen Ionen, jedoch lassen sich die Linien 170, 188, 206 als $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m(\text{SO}_3)$ mit $m = 5-7$ interpretieren.

Die Anlagerung von Schwefelsäure an positive Ionen erfolgt wesentlich weniger effektiv als an negative Ionen. [Vig93] hat gezeigt, dass Schwefelsäure kein Wasser in kleinen Protonium-Hydrat-Clustern ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{m=2-4}$) substituiert. In [Lov99] wird festgestellt, dass die Bindung von Schwefelsäure an protonierte Wasser-Cluster gleich stark, oder

weniger stark als die Bindung von Wasser an ein solches Cluster ist (was an den nahezu identischen Protonenaffinitäten liegt: Schwefelsäure 167.2, Wasser 165.2 kcal/mol). Es wird jedoch nicht ausgeschlossen, dass für $n > 4$ die Bindung von Schwefelsäure stärker wird und somit Schwefelsäure aufgenommen wird. Eindeutig identifizierbare Schwefelsäure Wasser Cluster-Ionen treten in Abbildung 6.8 erst ab $m = 7$ und in Abbildung 6.7 erst ab $m = 4$ auf, was diese Feststellungen bestätigt. Der Grad der Hydratisierung scheint mit der Anlagerung von H_2SO_4 größer zu werden (siehe Markierungen in Abbildung 6.8 d).

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei den beobachteten prominenten positiven Ionen um hydratisierte Ammonium Ionen handelt $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_m$. Da Ammoniak eine sehr hohe Protonenaffinität aufweist (204 kcal/mol) ist eine Protonenaustauschreaktion mit Schwefelsäure nahezu unmöglich.

Eine zunehmende Strömungsröhrlänge (von 118.5 auf 129 cm) lässt die Linienspektren positiver „Klein-Ionen“ ebenfalls weitgehend unbeeinflusst (Abbildung 6.9, thermodynamisches Gleichgewicht der „Klein-Ionen“), jedoch steigt, wie bei den negativen Ionen, der Anteil und die mittlere Masse der nukleierten Ionen (kinetische Limitierung der nukleierten Ionen).

Die in diesem Abschnitt diskutierten Spektren wurden bei 3 verschiedenen Abständen (38, 118.5 und 129 cm) aufgenommen. Den zwei größeren Abständen entsprechen Zeiten von 0.75 und 0.8 s. Dem kleinsten Abstand entsprechen Verweilzeiten von 0.23 - 0.27 s, solch kurze Verweilzeiten wurden nur bei diesen Linienmessungen eingestellt. Bei den später in Abschnitt 6.4 dargestellten Messungen wurde die Reaktionszeit durch Abstandsvariation bzw. Variation der Strömungsgeschwindigkeit zwischen 0.6 und 1.2 s variiert. Der niedrigste Wert liegt also in der Größenordnung der höheren Werte bei den Messungen in Linien-Mode. Für die späteren Messungen kann daher davon ausgegangen werden, dass die H_2SO_4 Produktion (siehe Abbildung 6.4) innerhalb der Reaktionszeit vollständig abgeschlossen ist (dies wurde leider nur für einen Wasserdampfpartialdruck von ca. 14 000 ppm überprüft, nach [Rei94a], sollte das jedoch schon ab einem Wasserdampfpartialdruck von 2000 ppm gelten).

6.3.3 Negative und Positive Ionen im Vergleich

Mit den Linienspektren der vorigen Abschnitte wurde deutlich, dass bei positiven Ionen ein wesentlich geringerer Anteil der Ionen am Wachstumsprozess teilnimmt. Der Wachstumsprozess hängt also von der chemischen Natur der Ionen ab. Die positiven Ionen-Cluster sind v.a. aus H_2O Molekülen aufgebaut, auf Grund der geringen Masse dieses Moleküls im Vergleich zu den aus massereicheren Bestandteilen aufgebauten negativen $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ Ionen sind bei den positiven Ionen wesentlich mehr Stöße erforderlich, bis Ionen eine kritische Größe erreichen. Dies macht den Prozess für

positive Ionen weniger wahrscheinlich. Diese 2 Tatsachen führen dazu, dass das Wachstum positiver Ionen weniger effektiv als das der negativen Ionen ist. Ansonsten wird jedoch davon ausgegangen, dass die Prozesse für beide Polaritäten ähnlich ablaufen, der Teil der Ionen, der die kritische Größe erreicht, kann durch Wechselwirkung mit H_2SO_4 und H_2O zu größeren Massen anwachsen.

In Abbildung 6.10 sind die aus HPM-Spektren abgeleiteten, gefitteten, normierten Ionenmassenverteilungen von negativen und positiven Ionen zu den identischen Versuchsbedingungen (129 cm, H_2O : 13 000 - 14 000 ppm) wie in den Abbildungen 6.4 und 6.7 dargestellt. Der Massenbereich der Sonde betrug 9 000 amu. Es ist festzustellen, dass ein Teil der Ionen beider Polaritäten bei Zugabe von SO_2 ein beträchtliches Größenwachstum erfährt. Das Wachstum der negativen Ionen ist erwartungsgemäß deutlich stärker ausgeprägt.

Für die im Folgenden vorgestellten systematischen Messungen wurden Ionen positiver Polarität gemessen. Zwar sind die Effekte bei negativen Ionen klarer und stärker, jedoch war Teil der Aufgabenstellung die LIOMAS Sonde für die Messkampagne UFA vorzubereiten, auf Grund von in Kapitel 3 erläuterten Überlegungen sollten die atmosphärischen Messungen für positive Ionen durchgeführt werden. Da die Laboruntersuchungen mit positiven Ionen durchgeführt wurden, können die Daten besser verglichen werden (Nachweiswahrscheinlichkeit, Labortests, Labormessungen und atmosphärische Messungen). Massenspektrometer verhalten sich nicht für beide Polaritäten gleich, daher war es sinnvoll für die positive Ionen-Mode Erfahrung zu sammeln. Systematische Labormessungen negativer Ionen könnten in Zukunft durchgeführt werden.

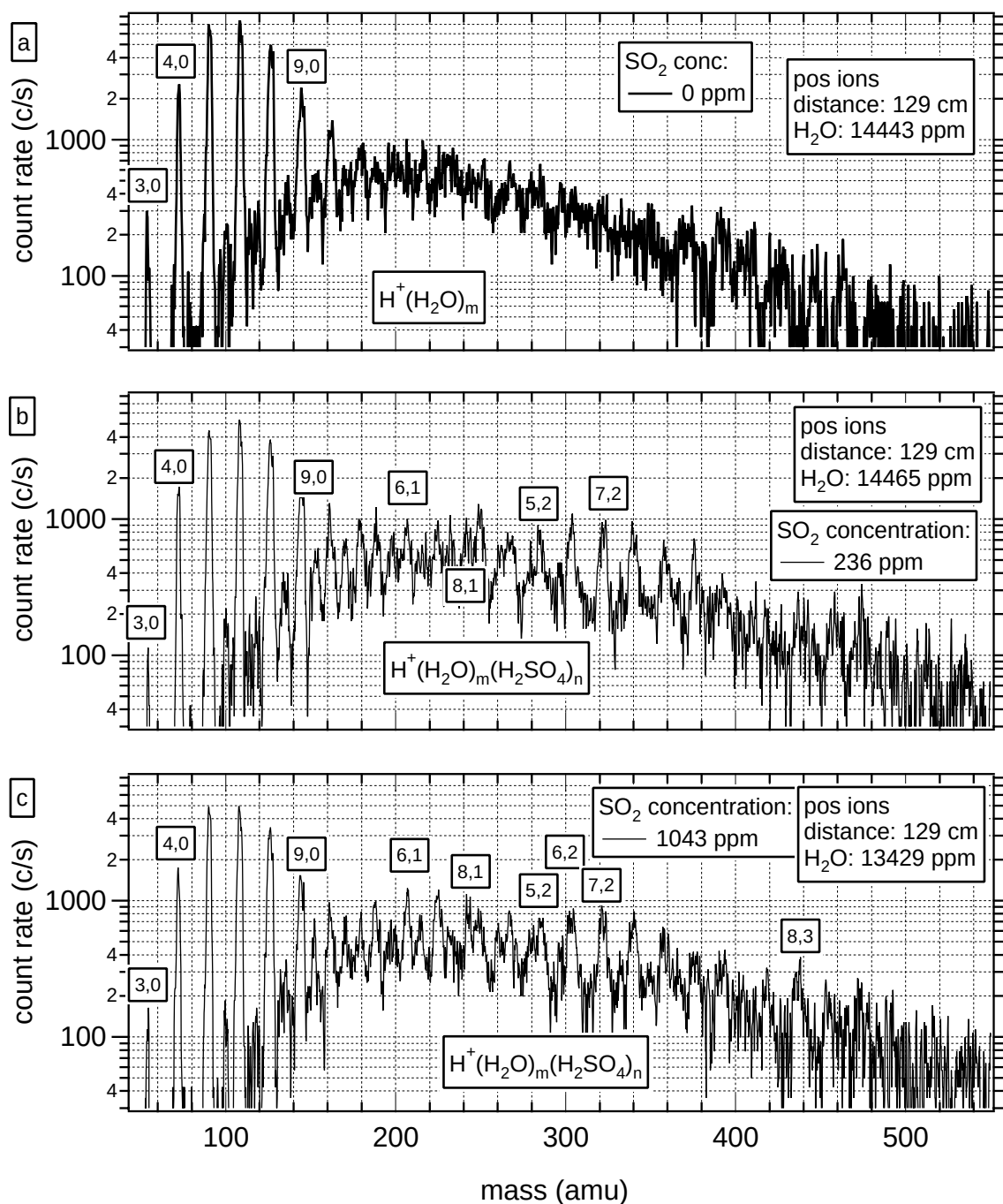


Abbildung 6.7: Linienspektren: Positive Ionen, SO_2 Variation: (a) 0 ppm, (b) 236.1 ppm, (c) 1042.9 ppm. Ohne SO_2 dominieren Ionen der Form $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ (oder $\text{H}^+(\text{NH}_3)$). Bei Zugabe von SO_2 werden einige Ionen in Ionen der Form $\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ umgewandelt, jedoch wird ein wesentlich geringerer Anteil der Ionen umgewandelt, als bei negativen Ionen. In allen Spektren sind viele Ionen vorhanden, deren Identität nicht geklärt werden konnte, hierbei könnte es sich um organische Verbindungen handeln.

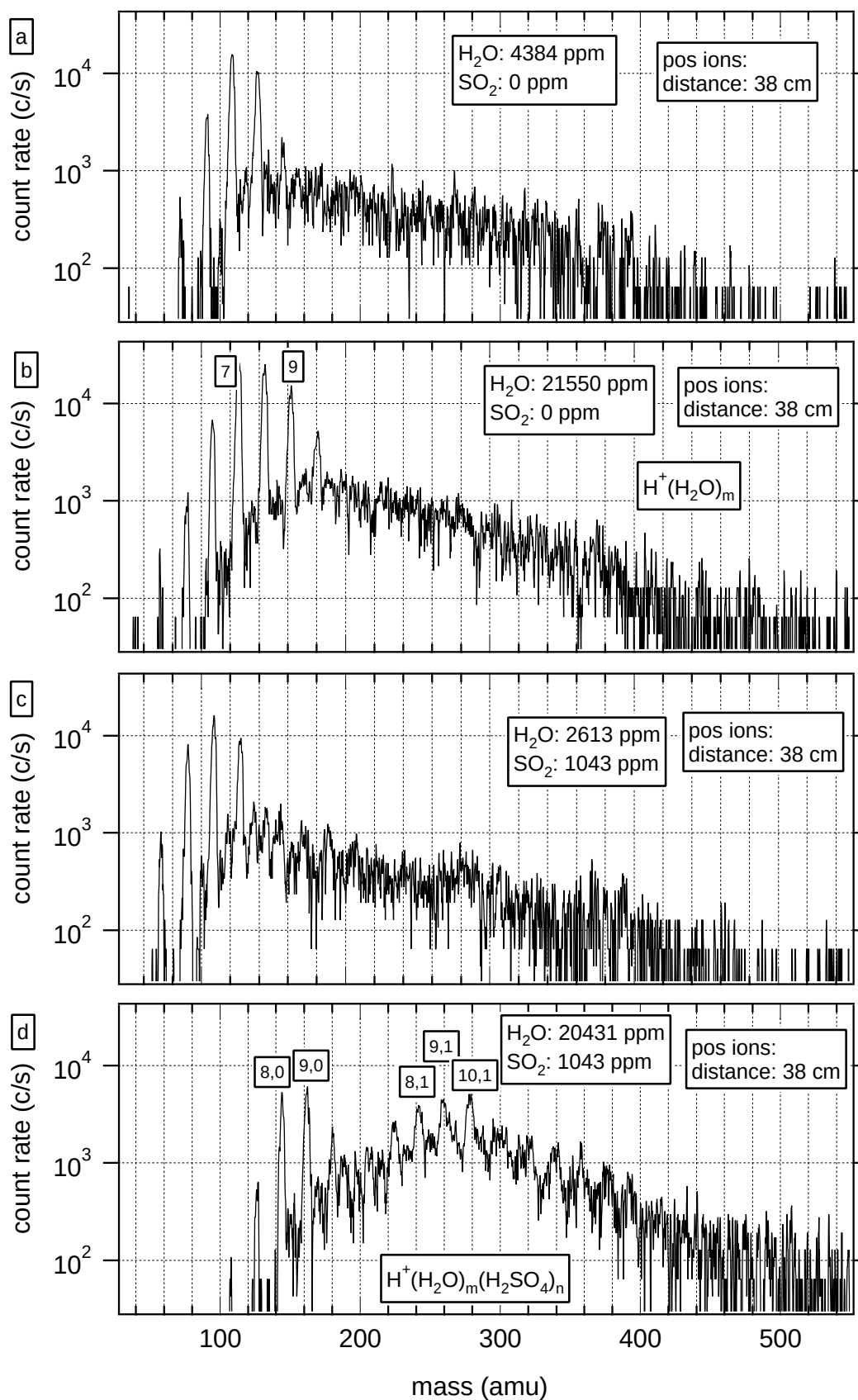


Abbildung 6.8: Linienspektren: Positive Ionen, wenig (a, c) und viel (b, d) H_2O . (a, b) ohne SO_2 , (c, d) 1042 ppm SO_2 . H_2O führt zur Hydratisierung, und damit zum Anwachsen der vorhandenen Ionen. H_2O wird aber auch benötigt um H_2SO_4 zu bilden.

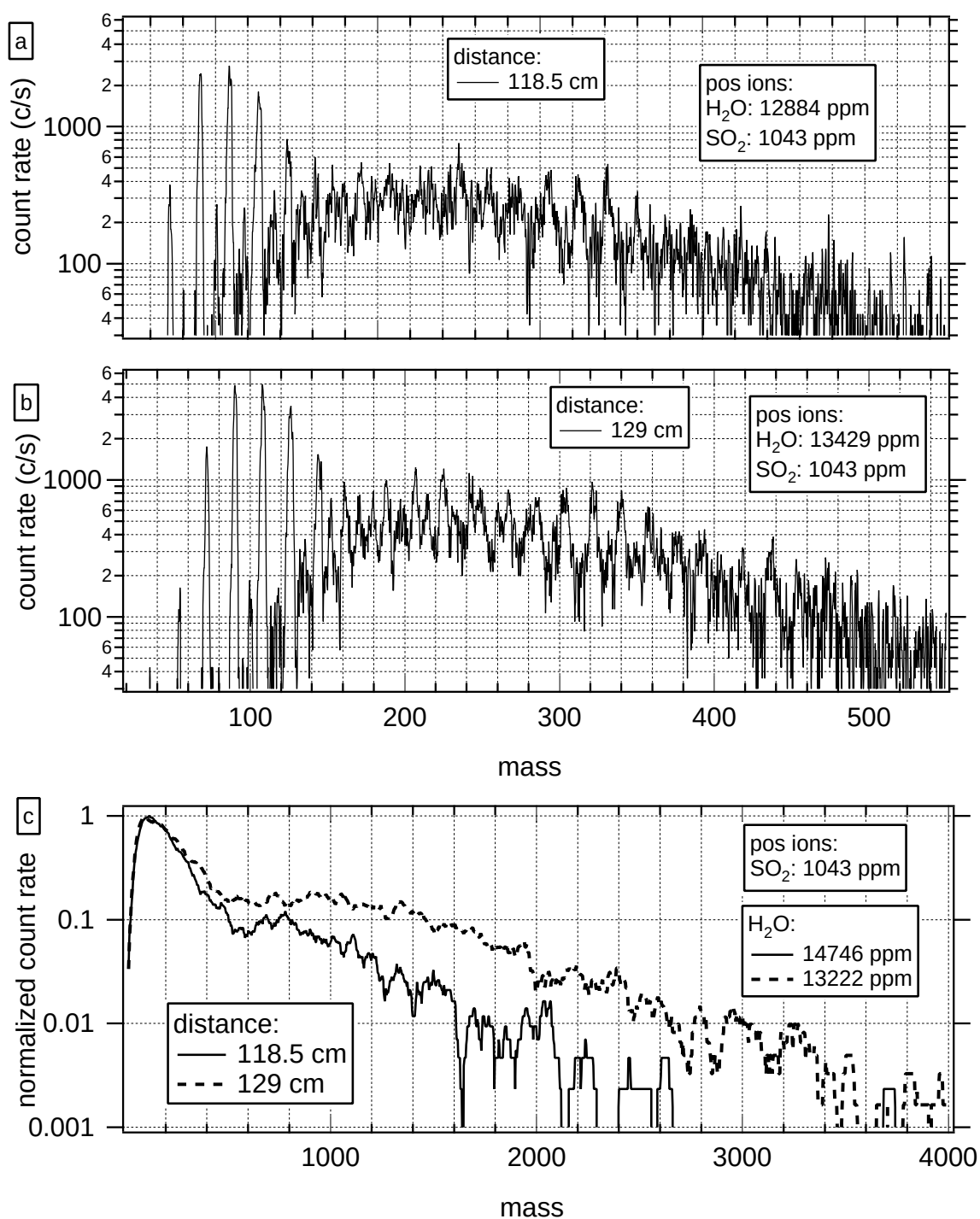


Abbildung 6.9: Positive Ionen: Steigender Abstand (Reaktionszeit: 0.75 und 0.81 s), oben: Linienspektren, unten: Integralspektren bis zu 4000 amu. Bei steigendem Abstand bleiben die kleinen Ionen (Linienspektren) weitgehend unverändert (die kleine Ionen-Mode ist im thermodynamischen Gleichgewicht), bei den Integralspektren mit großem Massenbereich sieht man jedoch deutlich, dass die Ionen der nukleierten Mode mit zunehmendem Abstand anwachsen (kinetisch limitiert).

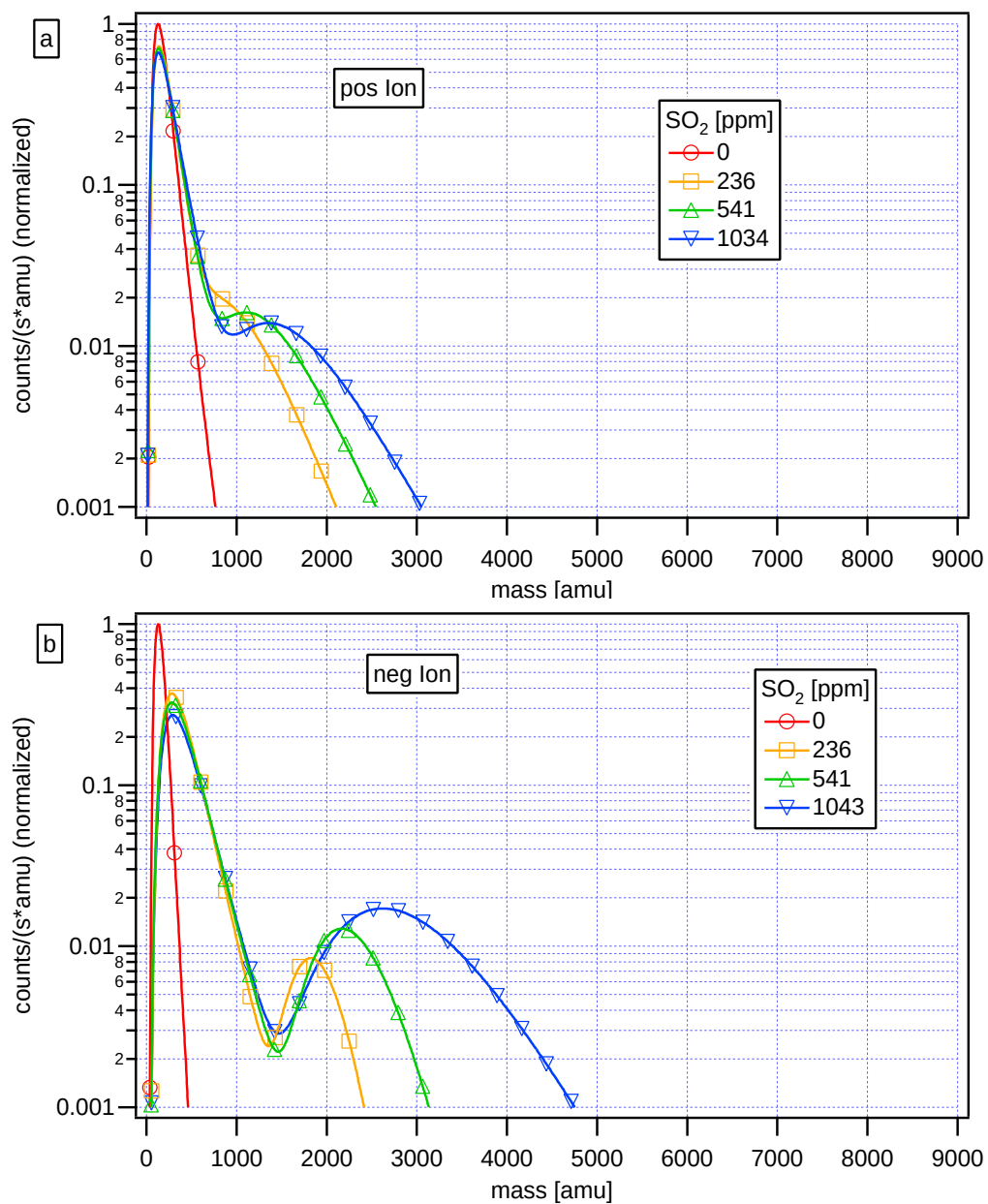


Abbildung 6.10: Normierte Massenverteilungen (Fit) von positiven und negativen Ionen im Vergleich: Bei identischen Versuchsbedingungen wachsen die negativen Ionen deutlich stärker an.

6.4 Messreihe ioneninduzierter Nukleation positiver Ionen

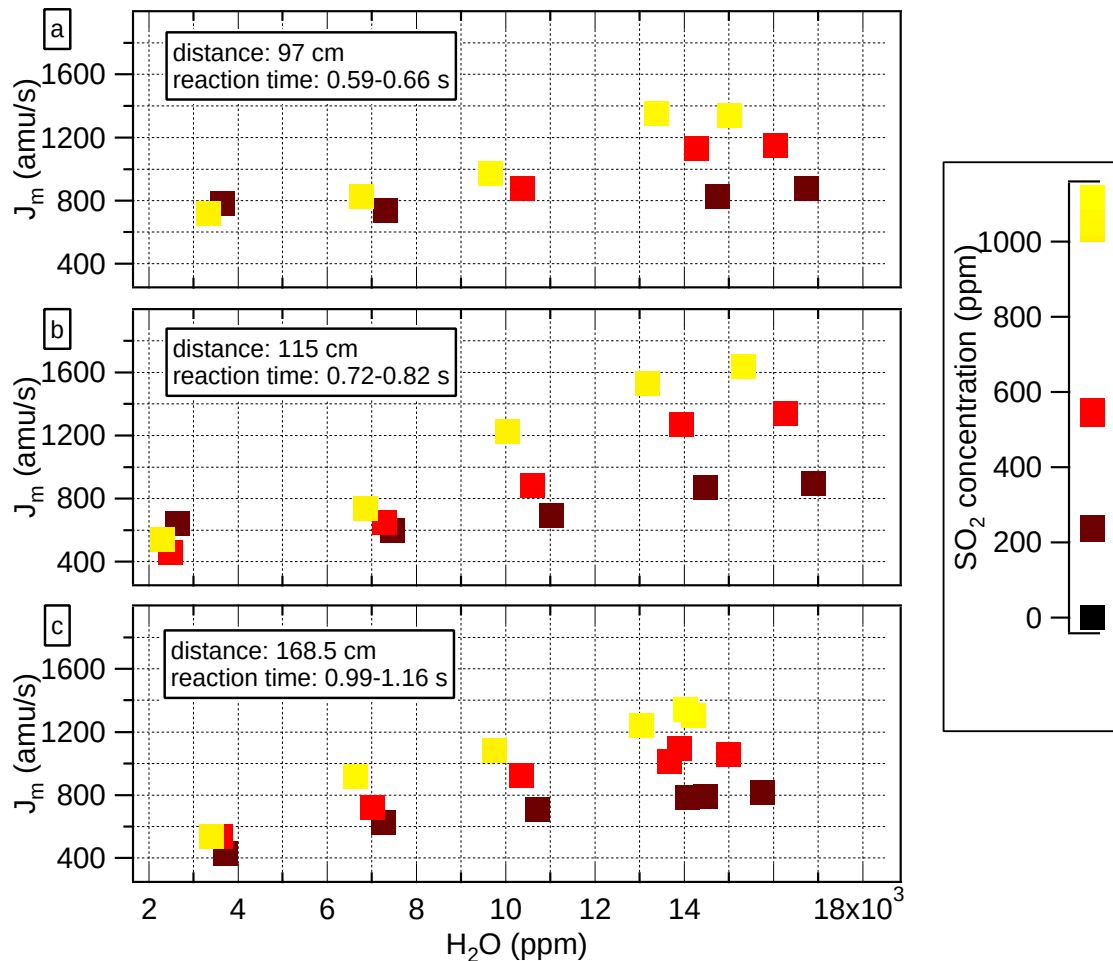


Abbildung 6.11: J_m : Massenzunahme der nukleierten Ionen pro Zeiteinheit. Dargestellt sind die Ergebnisse für 3 Abstände (Zeitintervalle), 5 H_2O (x-Achse) und 3 SO_2 Konzentrationen (Farbton der Symbole).

Im Labor wurden systematische Messungen des Wachstums positiver Ionen in Abhängigkeit von den Versuchsparametern SO_2 , H_2O und Reaktionszeit durchgeführt. Der Gesamtdatensatz wurde bereits von D. Wiedner in seiner Diplomarbeit vorgestellt [Wie00]. Es stellte sich heraus, dass der Massenmedian und die Zählrate der Mode der großen, nukleierten Ionen linear von der H_2O Konzentration und Reaktionszeit und logarithmisch von der SO_2 Konzentration abhängt. Die Proportionalitätsfaktoren wurden durch einen Fit des gesamten Datensatzes gewonnen. An dieser Stelle werden nun einige weiterführende Aspekte des Laborversuches aufgezeigt, insbesondere werden Schlussfolgerungen zur Kinetik der ioneninduzierten Nukleation von

Schwefelsäure-Wasser-Clustern gezogen. Für die Analyse wurden keine original LIO-MAS HPM-Spektren, sondern ausschließlich die Ergebnisse des Lognormal-Fits, die erst quantitative Berechnungen zulassen, verwendet.

In Abbildung 6.11 ist die Wachstumsrate der Masse J_m dargestellt. J_m ist die mittlere Masse der Ionen der nukleierten Mode dividiert durch die Verweilzeit im Strömungsrohr zwischen Ionenquelle und Frontplattenöffnung, also die Masse, die ein Ion, das über die kritische Größe gewachsen ist und sich somit in der Nukleations-Mode befindet, je Zeiteinheit aufbaut. Es handelt sich um Durchschnittswerte für den gesamten Reaktionsweg. J_m ist für 3 verschiedene Abstände (97, 115, 168.5 cm) der Ionenquelle von der Frontplattenöffnung dargestellt. Die verschiedenen H_2O Konzentrationen sind an der x-Achse aufgetragen, die SO_2 Konzentration wird durch den Farbton der Symbole wiedergegeben. Es ist ein deutlicher Anstieg von J_m mit der H_2O und SO_2 Konzentration zu erkennen. Die Werte sind für den Abstand 115 cm am größten. Die niedrigeren Werte bei dem kürzeren Abstand erklären sich dadurch, dass zu Beginn H_2SO_4 erst gebildet werden muss, ehe das Ionenwachstum einsetzen kann. Die maximale H_2SO_4 Konzentration wird wahrscheinlich zwischen 97 und 115 cm erreicht. Bei größeren Abständen als 115 cm scheinen dann die Verlustprozesse von H_2SO_4 größer zu sein als die Neuproduktion, weshalb die J_m Werte für den Abstand 168.5 cm niedriger sind als die für 115 cm.

Die Nukleationsrate der Partikelanzahl J_n ist in Abbildung 6.12 dargestellt. J_n gibt den Anteil der Ionen an, die je Zeiteinheit nukleiert werden. J_n ist also die Anzahl der Ionen in der Mode der massereichen Ionen, dividiert durch die Anzahl aller Ionen und dividiert durch die Reaktionszeit. Auch bei J_n lässt sich ein starker Anstieg mit der H_2O und SO_2 Konzentration feststellen. Die niedrigsten Werte werden bei der kurzen Reaktionszeit gemessen. Am Anfang nukleieren weniger Ionen. Für die beiden größeren Abstände sind die J_n Werte ungefähr gleich groß, wobei bei dem größten Abstand die etwas größeren Werte gemessen wurden. Dies bedeutet, dass Partikelnukleation auch auf der Strecke zwischen 115 und 168.5 cm noch groß ist, bzw. sogar steigt, während das Größenwachstum der nukleierten Teilchen (Abbildung 6.11) auf diesem Streckenabschnitt nachlässt. Dies ist in sofern erstaunlich, da Nukleation und Kondensation immer miteinander konkurrieren und Nukleation v.a. dann vorausgesagt wird, wenn wenig Partikel vorhanden sind, auf denen die Vorläufergase nukleieren können, was im hinteren Streckenabschnitt nicht der Fall ist. Dies kann jedoch durch die gewählte Normierung vorgetäuscht werden: Die im Fall von J_n gewählte Normierung auf die Gesamtanzahl der detektierten Ionen wurde durchgeführt, um die Werte für verschiedene Abstände miteinander vergleichen zu können, so wird der Effekt der mit dem Abstand abnehmenden Zählrate (Rekombination und Wandverluste, siehe Abbildung 4.13 a) ausgeglichen. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass leichte und massereiche Ionen gleich stark verloren gehen, was sicherlich nicht richtig ist. Da leichte Ionen stärker ver-

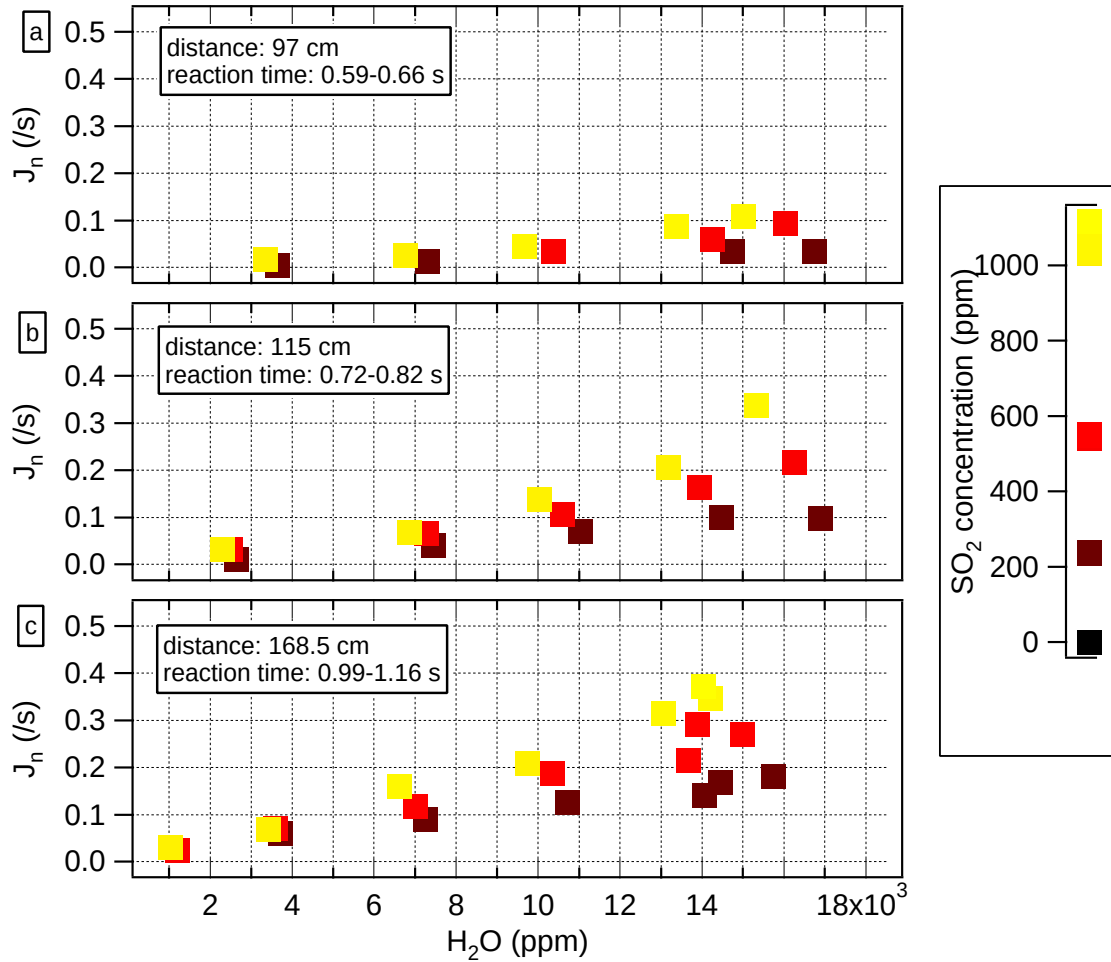


Abbildung 6.12: J_n : Zunahme der Fraktion der nukleierten Ionen (Anzahl nukleierter Ionen/Gesamtzahl der Ionen) pro Zeiteinheit. Dargestellt sind die Ergebnisse für 3 Abstände (Zeitintervalle), 5 H_2O (x-Achse) und 3 SO_2 Konzentrationen (Farbton der Symbole).

loren gehen wird der Anteil der nukleierten Ionen bei größeren Abständen überschätzt. Dieser Effekt wäre bei einer Normierung auf die Anzahl der Ionen der ersten Mode noch größer. Eine Normierung auf die zweite Ionen-Mode (wie sie bei J_m durchgeführt wurde) bringt keine Nukleationsrate der Partikelzahl dieser Teilchen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den folgenden Abbildungen nur die Ergebnisse für den Abstand 115 cm dargestellt, in die Interpretation werden die Daten der Abstände 97 und 168.5 cm jedoch mit einbezogen.

Um die Kinetik der Ionennukleation genauer betrachten zu können wurde folgende Annahme gemacht: Bei den entstehenden H_2SO_4/H_2O -Cluster-Ionen wurden je H_2SO_4 Molekül 3 H_2O Moleküle angelagert (siehe Abschnitt 6.3). Der Massenanteil von H_2SO_4 an den entstehenden H_2SO_4/H_2O -Cluster-Ionen beträgt dann 64 %. Um die Anzahl der Stöße zu berechnen, die ein Ion der nukleierten Mode je Zeiteinheit mit einem H_2SO_4 Molekül erfährt, muss daher nur J_m durch 152 amu (1 H_2SO_4 Molekül, 3 H_2O Moleküle)

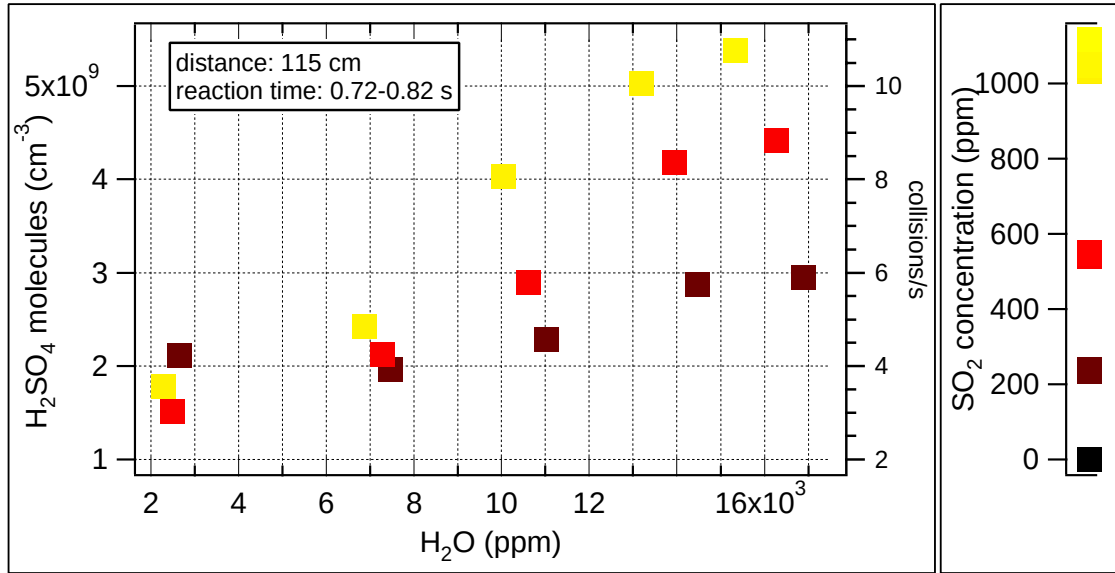


Abbildung 6.13: Für den Datensatz, der bei einem Abstand von 115 cm aufgenommen wurde, ist die abgeleitete H₂SO₄ Konzentration und die Anzahl der Stöße von H₂SO₄ Molekülen mit Ionen je Zeiteinheit dargestellt (siehe Text).

geteilt werden. Das Ergebnis C_s ($1/\tau$, τ Lebensdauer des Ions gegenüber Stoß mit H₂SO₄) ist in Abbildung 6.13 dargestellt (rechte Achse). Eine Ionen-Molekül-Stoßrate von $k_c = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ vorausgesetzt, lässt sich damit die Schwefelsäurekonzentration [H₂SO₄] berechnen, denn die Lebensdauer τ eines Ions gegenüber Kollision mit einem H₂SO₄ Molekül beträgt:

$$\tau = 1/(k_c \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]) \quad (6.10)$$

und somit gilt:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = C_s/k_c \quad (6.11)$$

Die so errechnete H₂SO₄ Konzentration ist in Abbildung 6.13 (linke Achse) dargestellt. Die Werte liegen zwischen $(1.5 - 5.5) \cdot 10^9$. Für die hohen SO₂ und H₂O Konzentrationen wird der Wert $5.5 \cdot 10^9$ erreicht, was um ca. einen Faktor 2.5 über der unteren Abschätzung in Abschnitt 6.3 liegt (vergleichbare SO₂ und H₂O Konzentrationen). Bei steigender H₂O und SO₂ Konzentration wird mehr Schwefelsäure produziert und finden mehr Stöße zwischen Ionen und Schwefelsäure-Molekülen statt. Für den kurzen Abstand (97 cm) ist die durchschnittliche H₂SO₄ Konzentration am niedrigsten, für den mittleren Abstand von 115 cm am höchsten, um für den langen Abstand (168.5 cm) wieder abzusinken. Dies steht im Einklang mit dem oben besprochenen Verhalten von J_m .

Die Anzahl der Stöße, die jedes Ion der Nukleations-Mode mit H₂SO₄ Molekülen je Zeiteinheit eingeht, sollte auch auf die Ionen der kleinen Ionen-Mode übertragbar sein,

da die Ionen-Molekül-Reaktionsrate k_c als unabhängig von der Ionengröße angenommen wurde. In der Mode der „kleinen Ionen“ ist jedoch das Abdampfen (thermische Dissoziation, Kelvin-Effekt) dieser durch Stoß angelagerter Moleküle gleich groß, so dass es zu keinem, oder nur einem geringen Wachstum dieser Ionen kommt. Die in Abbildung 6.13 dargestellte Stoßfrequenz stellt also auch ein Maß für die Stärke des Abdampfens der Moleküle von kleinen Ionen dar.

Mit der gemessenen Ionenkonzentration (ESP) und dem Anteil der nukleierten Ionen, sowie deren mittleren Masse kann man errechnen, wieviele H_2SO_4 Moleküle pro cm^3 an die Ionen angelagert wurden. Das Verhältnis aus angelagerten, d.h. aus der Gasphase entfernten, H_2SO_4 Molekülen zur abgeleiteten H_2SO_4 Konzentration (Abbildung 6.13) der Gasphase beträgt für jede Messsituation weniger als 0.001. Es geht weniger als 0.1 % der gebildeten Schwefelsäure an den Ionen verloren.

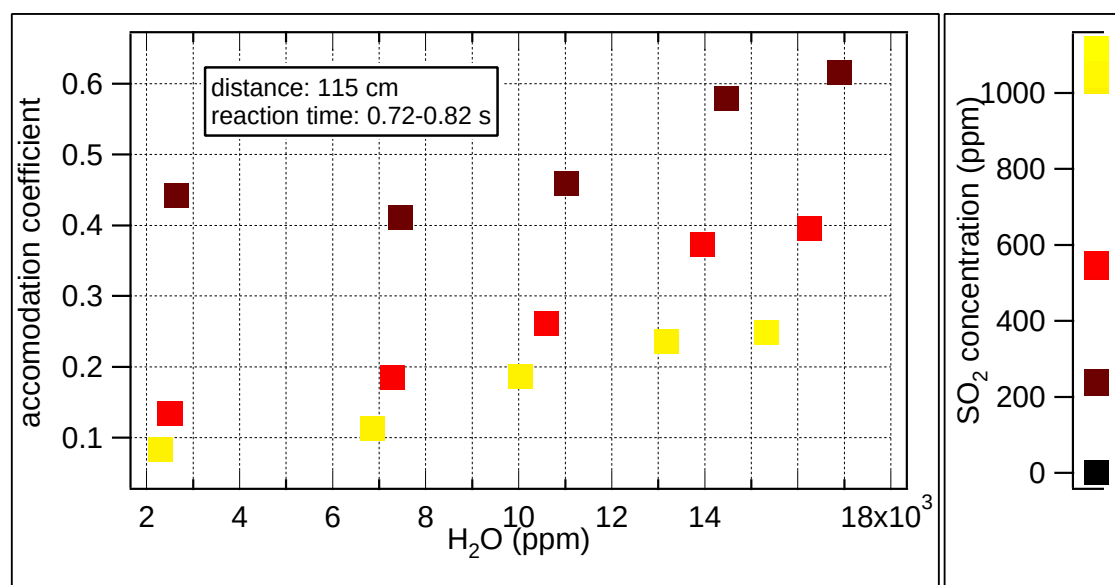


Abbildung 6.14: Akkomodationskoeffizient (siehe Text) in Abhängigkeit von H_2O und SO_2 Konzentration, für den Abstand 115 cm

Bei den Berechnungen der H_2SO_4 Konzentration ist zugrunde gelegt worden, dass das H_2SO_4 Molekül bei jeder Kollision mit dem Ion verbunden bleibt. Dies ist jedoch nicht selbstverständlich. Das Verhältnis von Kollisionen, bei denen die zwei Stoßpartner verbunden bleiben zu der Gesamtzahl der Kollisionen, wird Akkomodationskoeffizient genannt. Bei den obigen Berechnungen wurde also ein Akkomodationskoeffizient von 1 vorausgesetzt. Wenn man umgekehrt einen anderen Weg findet, die H_2SO_4 Konzentration zu messen oder zu berechnen kann mit den vorliegenden Messungen dieser Akkomodationskoeffizient bestimmt werden. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde die SO_2 Konzentration durch einen Massenflussregler festgelegt und war somit bekannt. Setzt man die Proportionalität zwischen SO_2 und H_2SO_4 aus Gleichung 6.5

voraus, so kann man aus den bei den Versuchen gemessenen SO_2 Konzentrationen eine H_2SO_4 Konzentration ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_R$) berechnen. Wenn man die zuvor bestimmte $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (Abbildung 6.13, die Annahme war, dass der Akkomodationskoeffizient 1 ist) durch diese berechnete $[\text{H}_2\text{SO}_4]_R$ dividiert, erhält man den Akkomodationskoeffizienten, der in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Die Werte liegen zwischen 0.1 und 0.6, wobei bei niedrigem SO_2 und hohem H_2O tendenziell höhere Werte erreicht wurden. Der Akkomodationskoeffizient sollte eigentlich nicht von der H_2SO_4 Konzentration abhängen. Die aufgeführten Überlegungen sollen lediglich illustrieren, welche Möglichkeiten der hier dargestellte Versuchsaufbau bietet. Die gemachten Annahmen (Berechnung von $[\text{H}_2\text{SO}_4]_R$) sind recht vage, eigentlich müsste die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ gemessen werden. Von Reiner wurde die H_2SO_4 Produktion in Laborluft, also bei hoher relativer Feuchte, bestimmt [Rei94a]. Die Annahme für die Berechnung der Abbildung 6.14 legte somit zugrunde, dass bei jedem H_2O Wert alles SO_3 in H_2SO_4 umgewandelt wird. Außerdem prüfte [Rei94a] die Proportionalität für SO_2 Konzentrationen $< 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nach, was nur einem Zehntel der hier verwendeten höchsten SO_2 Konzentrationen von $2.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Unter Umständen wird bei höheren SO_2 Konzentrationen nur ein geringerer Teil des SO_2 in H_2SO_4 umgewandelt. Beide Effekte, die hohe zugrunde gelegte Feuchte und die hohe SO_2 Konzentration, führen dazu, dass der Akkomodationskoeffizient bei steigendem H_2O und sinkendem SO_2 steigt. Betrachtet man den gesamten (hier nicht dargestellten) Datensatz der Akkomodationskoeffizienten so fällt auf, dass ab einem gewissen H_2O Partialdruck von ca. 10 000 ppm der Koeffizient nicht mehr von dem Wasserdampf, sondern nur noch von der SO_2 Konzentration abhängt. Die Werte betragen 0.6, 0.35 und 0.25 für SO_2 Konzentrationen von 1 043, 541 und 236 ppm. Der Koeffizient ist kaum von dem Abstand abhängig. Dies spricht dafür, dass lediglich, wie oben erwähnt, der Proportionalitätsfaktor zwischen SO_2 und H_2SO_4 für die höheren SO_2 Werte sinkt, das Konzept ansonsten jedoch plausible Werte liefert.

Nukleation ist streng genommen die Neubildung von Teilchen und Kondensation ist das Anlagern von Molekülen an durch Nukleation gebildeten Teilchen. Nukleation und Kondensation konkurrieren immer miteinander, sofern eine große Partikeloberfläche bereits vorhanden ist, wird Kondensation stattfinden und keine Neubildung von Teilchen. Wobei die Neubildung dann effektiv ablaufen kann, wenn nur wenige Partikel bzw. wenig Partikeloberfläche vorhanden ist. Durch ein weiteres einfaches Gedankenexperiment kann man aus den Messungen bestimmen, welcher Anteil der Masse in Kondensation und welcher in die Nukleation geflossen ist. Hierzu wurde angenommen, dass für das Entstehen eines überkritischen Clusters 500 amu nötig sind (siehe Abschnitt 6.3). So wurde für jeden Messwert das Verhältnis aus der kondensierten Materie (mittlere Masse der nukleierten Ionen - 500) und der für die Nukleation nötigen 500 gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Bei niedrigen Wasserdampf- und SO_2 -Werten wird erwartungsgemäß der größere Teil der Masse für die Partikelneubildung

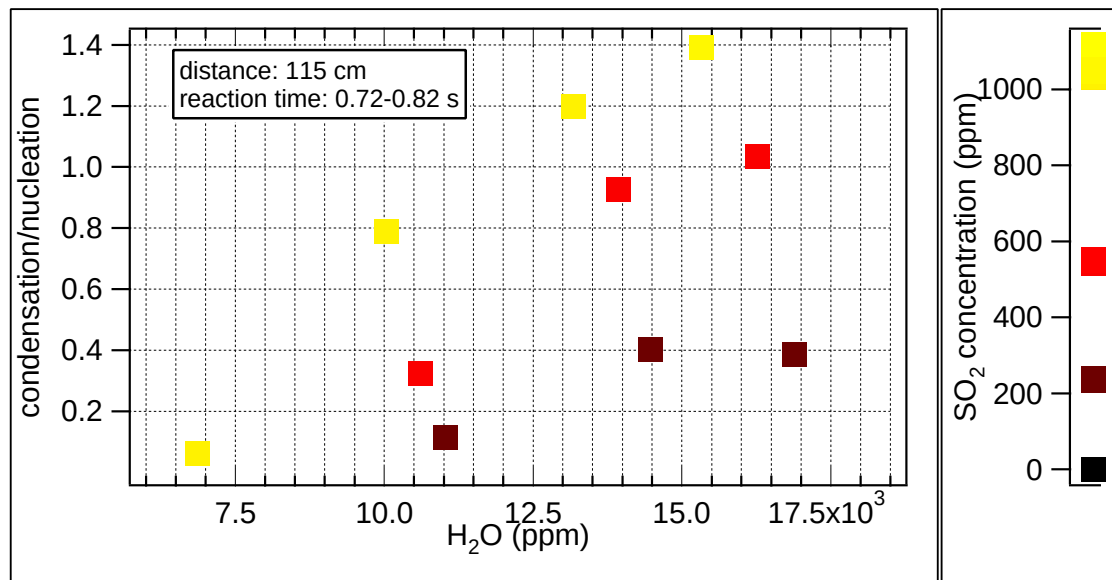


Abbildung 6.15: Verhältnis aus der Masse, die durch Kondensation angelagert wurde und der Masse, die für die Nukleation stabiler Cluster-Ionen (Annahme: 500 amu) aufgewendet wurde.

aufgewendet. Das Verhältnis der Kondensationsmasse zur Nukleationsmasse beträgt hier 0.1 - 1. Lediglich bei den 2 höchsten H₂O Konzentrationen in Kombination mit der höchsten SO₂ Konzentration (15 400 ppm, 13 183 ppm, 1 043 ppm) übersteigt der Anteil der Kondensation den der Nukleation um 20 und 40 %. Normiert man das Verhältnis Kondensation zu Nukleation auf die Zeit und betrachtet die Werte für die verschiedenen Abstände fällt auf, dass im ersten Streckenabschnitt die Nukleation stark überwiegt. Der Anteil der Nukleation übersteigt für jede der Versuchsbedingungen die Kondensation. Bei den Abständen 115 und 168.5 cm nimmt der Anteil der Kondensation bei jeder entsprechenden Messbedingung zu. Beide Abstände weisen ähnliche Werte auf. Für hohe Werte von SO₂ und H₂O ist das Verhältnis größer als eins, für niedrige kleiner als eins. Die Tatsache, dass das Verhältnis zum größten Abstand hin nicht weiter zunimmt spiegelt das Verhalten von J_m bei diesem Abstand wider. Wahrscheinlich ist die H₂SO₄ Konzentration auf dem hinteren Streckenabschnitt durch Verluste an den Wänden und an den Ionen reduziert.

Es wurde bereits mehrfach der Begriff der kritischen Clustergröße als wichtiger Parameter der Nukleation erwähnt (siehe z.B. Abschnitt 2.2). Um diese Größe aus den durchgeführten Messungen zu gewinnen wurde folgender Versuch unternommen. Die Lognormal-Fit Berechnungen ergeben Ionenverteilungen, die aus zwei Ionen-Moden, die der kleinen und die der nukleierten Ionen, bestehen. Es wurde nun davon ausgegangen, dass die kritische Clustergröße dem Massenwert der kleinen Ionen-Mode entspricht, bei dem die Zählrate nur noch 10 % der maximalen Ionen-zählrate der Verteilung der kleinen Ionen-Mode entspricht. Wiederum für den Abstand 115 cm sind

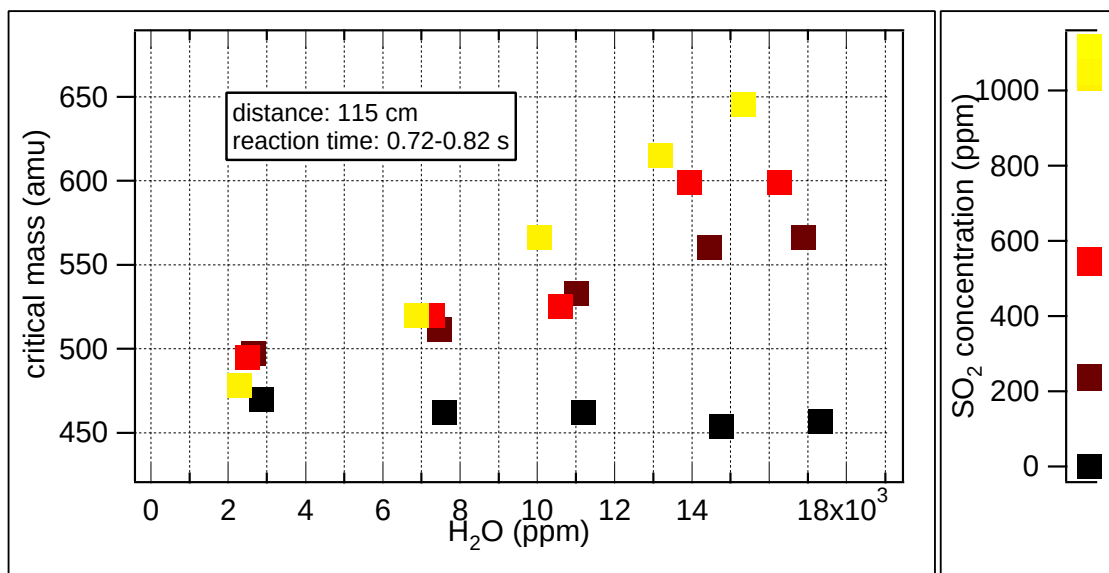


Abbildung 6.16: Masse des kritischen Clusters, für 115 cm Abstand und verschiedene H₂O und SO₂ Konzentrationen.

die Ergebnisse in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Ergebnisse liegen zwischen 500 und 650 amu (450 amu ohne die Zugabe von SO₂, wobei man ohne Nukleation nicht von kritischer Clustergröße sprechen kann, hier handelt es sich lediglich um die Obergrenze der kleinen Ionenmode). Mit steigendem SO₂ und H₂O nimmt die Größe zu. Eigentlich sollte die kritische Größe mit der Übersättigung S , also mit den H₂O und SO₂ Werten abnehmen. Bei steigendem Abstand nimmt die hier berechnete kritische Masse zu, was ebenfalls der Theorie widerspricht. Die durchgeführten Berechnungen scheinen also den Sachverhalt nicht korrekt wieder zu geben, was sicherlich daran liegt, dass die gemachte Annahme recht willkürlich ist. Das Schaubild spiegelt ein Ansteigen der Masse der kleinen Ionen-Mode mit zunehmendem S (und Abstand) wider (was einleuchtend ist), jedoch ist der Wert der kritischen Größe nicht ideal getroffen. Besser wäre es, bei jeder Versuchsbedingung auch Messungen in Linien-Mode durchzuführen, wie sie z.B. in Abbildung 6.4 dargestellt sind, die größten detektierten Massen ergeben dann die kritische Clustergröße. Diese Messungen der Abbildung 6.4 betreffen jedoch negative Ionen, bei denen die Situation im Allgemeinen klarer ist (deutliche Lücke zwischen „Klein-Ionen“ und „nukleierten Ionen“). Es könnte also sein, dass die hier angewendete Methode der Bestimmung der kritischen Clustergröße aus den HPM-Spektren abzuleiten nur bei positiven Ionen fehl schlug und bei negativen Ionen funktionieren würde. Bei positiven Ionen erwartet man eh keine solche Lücke, wie sie in Abbildung 6.4 detektiert wurde. Vielmehr wachsen wahrscheinlich die positiven Ionen durch Anlagern von Schwefelsäure und Wasser weiter, jedoch existiert weiterhin ein Untergrund nicht identifizierbarer Ionen im Bereich der kritischen Clustergröße, die kein H₂SO₄ und H₂O

anlagern, was den Übergang undeutlicher macht und die hier angewendete Methode erschwert.

6.5 Diskussion

Bei den hier durchgeführten Labormessungen zur ioneninduzierten Nukleation von H_2SO_4 und H_2O wurde dargestellt, dass sich H_2SO_4 und H_2O an Ionen positiver und negativer Polarität anlagern kann und so Partikel entstehen, die bei konstanter Übersättigung weiter wachsen. Parallel dazu können auch neutrale Partikel durch Anlagerung von Ionen ionisiert werden (Abschnitt 6.2).

Durch Messungen in Linien-Mode (Abschnitt 6.3) mit einem Massenbereich von 800 amu wurden die chemischen Prozesse und Abläufe im Strömungsrohr aufgeklärt: Über die Gleichungen 6.1 bildet sich H_2SO_4 unter Anwesenheit von SO_2 , H_2O und OH. H_2SO_4 und H_2O lagern sich an Ionen an. In Kombination mit den HPM-Spektren mit großem Massenbereich wurde deutlich gemacht, dass sich die Mode der leichten Ionen im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die Ionen der Nukleations-Mode in kinetischer Limitierung wachsen. Die kritische Clustergröße scheint für eine SO_2 Konzentration von 236 - 1 042 ppm und eine H_2O Konzentration von 14 790 ppm bei ca. 500 amu zu liegen. Dies entspricht 5 H_2O und 3 H_2SO_4 Molekülen, die sich an ein HSO_4^- Kernion angelagert haben.

Bei negativen Ionen werden alle Primär-Ionen in Ionen mit HSO_4^- Kern umgewandelt und können H_2SO_4 und H_2O sehr effektiv anlagern. Bei positiven Ionen ist das Wachstum weniger effektiv, da Ionen existieren, die H_2SO_4 und H_2O schlecht anlagern bzw. erst ab einem hohen Hydratisierungsgrad H_2SO_4 angelagert wird.

Bei den Messungen wurde über eine neue Methode (ein neuartiges Massenspektrometer) die Nukleationsrate der Masse und der Ionenanzahl durch systematische Messungen in Abhängigkeit von den Parametern Reaktionszeit, SO_2 und H_2O bestimmt (Abschnitt 6.4, [Wie00]). Qualitative Messungen ergaben Abhängigkeiten der Nukleationsrate von Polarität, Radikalkonzentration, Temperatur und Druck [Wie00].

Eine Reihe von theoretischen Betrachtungen stellt das Potenzial der Messmethode dar, neue Einblicke in die Kinetik der Nukleation zu erhalten. Der Vorteil liegt darin, dass im Gegensatz zu anderen Labormessungen zur Nukleation nicht nur das Anwachsen von Partikeln über eine gewisse Schwelle detektiert werden kann, sondern das kontinuierliche Größenwachstum im Bereich unter 9 000 amu beobachtet wird. Somit können interessante Parameter der Nukleation (Abschnitt 6.4) wie Anzahl der Wechselwirkungen pro Zeiteinheit, Konzentration des kondensierenden Gases, Akkommodationskoeffizient, Größe der kritischen Cluster und Anteil der nukleierten und der kondensierten Masse abgeleitet werden. Einige dieser Parameter sind durch herkömmliche Experimente schwer zugänglich und stellen bislang die größten Unsicherheiten bei

Modellrechnungen dar [Yu00a].

In Zukunft wäre es interessant solche Laborstudien weiter zu führen, dabei könnten einige Verbesserungen gemacht werden: Der Datensatz sollte erweitert werden, insbesondere sollten auch für negative Ionen systematische Variationen von Verweilzeit, H_2SO_4 und H_2O Konzentration durchgeführt werden. Durch Klimatisierung des Strömungsrohres könnte die Temperaturabhängigkeit der Ioneninduzierten Nukleation systematisch untersucht werden. Um die Abhängigkeit der Nukleation von der H_2SO_4 Konzentration besser bestimmen zu können wäre es nötig, die SO_2 Konzentration über einen größeren Bereich (mehrere Größenordnungen) zu variieren. Um die Komplexität der Vorgänge im Strömungsrohr zu minimieren sollten die Ionen- und H_2SO_4 -Produktion entkoppelt werden. Die H_2SO_4 Produktion sollte abgeschlossen sein, ehe Ionen ins Strömungsrohr geleitet werden. (Dies kann durch Trennen der Radikal- und Ionen-Quelle erreicht werden. Es müsste eine radioaktive Ionenquelle verwendet werden, oder H_2SO_4 Dampf eingeleitet werden). Die H_2SO_4 Konzentration sollte mittels CIMS und VACA gemessen werden (möglichst an mehreren Stellen des Strömungsrohres). Modellrechnungen könnten helfen den Zusammenhang zwischen Theorie und Experiment herzustellen um die Vorgänge besser zu verstehen. Bei dem Verändern der Strömungsrohrlänge sollte immer wieder frisch gereinigtes Strömungsrohr verwendet werden, um Kontaminationen (NH_3 , HNO_3), die einen großen Einfluss auf die Nukleationsrate haben können, zu vermeiden.

Kapitel 7

Flugzeug Messkampagne UFA

Das Projekt UFA (Upper tropospheric Formation of Aerosol particles) beschäftigt sich mit der Erforschung der Bildungsmechanismen von Aerosolpartikeln in der oberen Troposphäre (OT) und der unteren Stratosphäre (US), sowie der chemischen Identität und der Rolle der Vorläufersubstanzen. Zu diesem Zweck wurden bei Flugzeugmesskampagnen gezielte Messungen von Aerosolpartikeln und deren Vorläufergasen durchgeführt. Durch die Neuentwicklung der LIOMAS Sonde (und der ESP) konnte erstmals untersucht werden, ob ioneninduzierte Nukleation in der OT und US stattfindet und wie groß deren Anteil an der Partikelproduktion ist.

Die Messkampagne UFA-b fand im Juli und August 2000 von Oberpfaffenhofen aus statt. Als Messplattform diente das Forschungsflugzeug „Falcon“ des Deutschen Zentrums für Luft und Raumfahrt (DLR). Unter Federführung unserer Arbeitsgruppe (Principal Investigator: Prof. Dr. F. Arnold, Koordination: S. Eichkorn) wurden in Zusammenarbeit mit dem DLR-IPA (Institut für Physik der Atmosphäre) mehrere erfolgreiche Messflüge absolviert. Im direkten Anschluss an die Messkampagne UFA wurde die Messkampagne EXPORT, bei der der Schadstofftransport aus Europa Richtung Osten untersucht werden sollte, durchgeführt. Aus logistischen Gründen wurde die Instrumentierung der Falcon nicht geändert. Daher können in diesem Kapitel die im Rahmen der Messkampagne Export gewonnenen Daten unter dem Aspekt der Aerosolpartikel Produktion analysiert werden und die beiden Messkampagnen als Einheit (UFA) betrachtet werden. Im Folgenden werden zunächst die Instrumente mit denen das Forschungsflugzeug bestückt wurde, und die Durchführung der Messkampagne dargestellt. Im Hauptteil des Kapitels geht es vorwiegend darum, die Ergebnisse der vom Autor durchgeführten Ionenmessungen (LIOMAS und ESP) in Verbindung mit den sonstigen Messparametern zu diskutieren und dadurch Rückschlüsse für die Aerosolpartikelbildung zu ziehen.

7.1 Instrumentierung



Abbildung 7.1: Das Forschungsflugzeug „Falcon“ des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt). Der 2-strahlige Düsenjet diente im Sommer 2000 als Messplattform für die Messkampagne UFA.

Das Forschungsflugzeug Falcon D-CMET (Abbildung 7.1) wird von der Abteilung Flugbetrieb des DLR betrieben. Es ist ein zweistrahliger Düsenjet, dessen Reisegeschwindigkeit in 8-12 km Höhe 180-220 m/s beträgt. Es werden eine maximale Flughöhe von 13 700 m und eine maximale Flugzeit von ca. 4.5 Stunden erreicht. Zum Einbau von Instrumenten stehen im Inneren des Flugzeuges 6 Plätze für 19 Zoll Racks zur Verfügung. Routinemäßig werden von der Arbeitsgruppe DLR-ST (Sensor Technik) meteorologische Messdaten wie Temperatur, Druck, Feuchte, Windgeschwindigkeit sowie die Flugdaten Geschwindigkeit, Position und Höhe zur Verfügung gestellt.

An der Unterseite des Rumpfes des Flugzeuges war die ESP (siehe Kapitel 3) angebracht, um die Gesamtionenkonzentration der durchflogenen Luftmassen zu bestimmen. An der Flugzeugdecke kann man in Abbildung 7.1 die Lufteinlässe der übrigen Instrumente erkennen. Der große Einlass (Durchmesser: 4 cm) in Flugrichtung vorne rechts diente als Einlass für die LIOMAS Sonde. Die Luft wird passiv durch die Edelstahlleitung geleitet. Die Leitung ist im Flugzeuginneren in Abbildung 7.2 oben, vorne zu erkennen. Um Ionenverluste zu minimieren war es für die Detektion natürlicher Ionen nötig, die Zuleitung zum Instrument möglichst kurz (126 cm), und geradlinig zu halten. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 55-65 m/s, woraus eine mittlere Aufent-

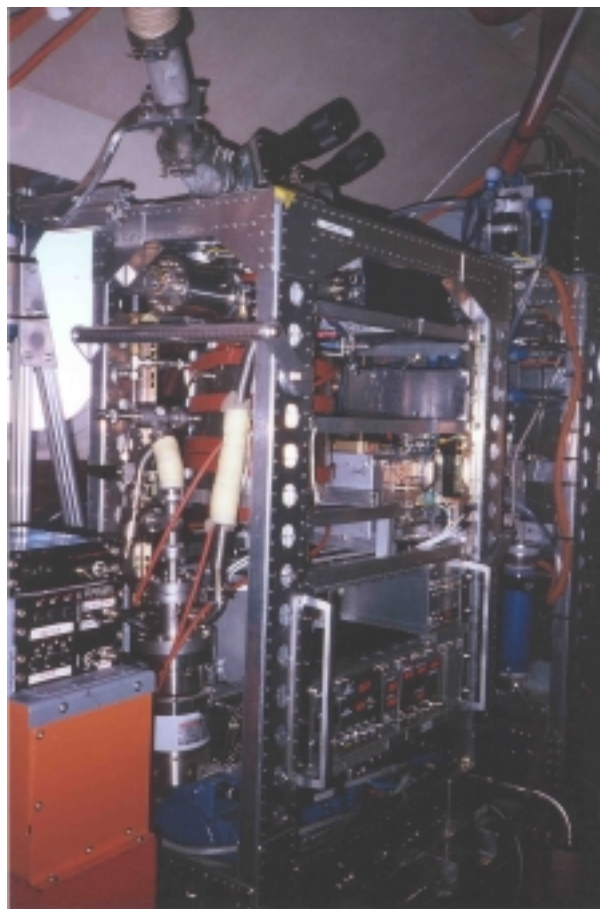


Abbildung 7.2: Die in das Flugzeug integrierte LIOMAS Messsonde. Im Vordergrund oben, ist die Edelstahl Zuleitung zu erkennen. Das System ist in ein 19 Zoll Rack eingebaut (Gesamtgewicht ca. 100 kg) und wird nach jedem Flug, für Tests und um für den nächsten Flug die Kryopumpe mit Neon zu befüllen, aus dem Flugzeug entfernt.

haltszeit der Ionen im Strömungsrohr von 21 ms resultierte. Die LIOMAS Sonde wurde, wie in Tabelle 3.1 dargestellt, mit einem Stabsystem mit 4.6 mm Durchmesser und einem 1.4 MHz Oszillator betrieben, woraus ein maximaler Massenbereich von 2600 amu entstand. In Strömungsrichtung hinter der Frontplatten-Einlassöffnung (48 cm, rechts neben dem auf der Abbildung 7.2 sichtbaren rechten Drehventil) von LIOMAS war die Strömungsrohr-ESP zur Bestimmung der Ionenkonzentration im Strömungsrohr und zum Vergleich mit den LIOMAS Messungen angebracht. Das Strömungsrohr wurde hinter dem Instrument nach unten geführt und ist als Bogen im unteren rechten Teil der Abbildung zu erkennen. Zusammen mit dem Abgas der Pumpen und dem Luftstrom der AAMAS Sonde wird die Strömung am Boden des Flugzeuges wieder nach außen geleitet. Auf der Abbildung 7.2 sind des Weiteren die Turbo Molekular Pumpe (vorne links), der DAT Recorder (oben rechts) für die Datenaufzeichnung und sonstige Elektronikbauteile zu erkennen. Eine Schemazeichnung des Flugzeugeinbaus ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Messgröße	Instrument	Institution
Ionenmassenverteilung ($< 2\,500$ amu)	LIOMAS	MPI-K, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg
Ionenmassenverteilung (< 270 amu), H_2SO_4 SO_2 , HNO_3 , Aceton Acetonitril, Methanol	SIOMAS AAMAS-Sonde	MPI-K MPI-K
Ionenkonzentration	ESP	MPI-K
Partikel > 3 , > 5 , > 14 nm	3 CN-Counter	DLR-IPA, Institut für Physik der Atmosphäre
Partikel > 10 nm 125, 255°C	2 CN-Counter, beheizt	DLR-IPA
Akkumulationsmode	PCASP, Passive Cavity	DLR-IPA
Partikel (0.2-0.8 μm)	Spectrometer Probe	
Wolkenelemente (0.8-2 μm , $> 3\mu\text{m}$)	FSSP, Forward Scattering Spectrometer Probe	DLR-IPA
H_2O	Taupunkthygrometer	DLR-IPA
NO_y , NO	Gold-Konverter	DLR-IPA
CO	UV-Fluoreszenz	DLR-IPA
O_3	UV-Absorption	DLR-IPA
J_{NO_2}	Aktinische Flussmessung	DLR-IPA
Meteorologische Unterstützung (Vorhersage), Analyse	European Centre For Medium Range Weather	KNMI, Königlich Niederländisches
meteorologischer Parameter	Forecasts (ECMWF)	Meteorologisches Institut
Trajektorienrechnungen		

Tabelle 7.1: Instrumentierung für die Messkampagne UFA.

Unserer MPI-K Arbeitsgruppe standen bei der Messkampagne außer dem LIOMAS Rack noch 2 weitere Rackplätze zur Verfügung. Hiervon wurde der eine für die Elektrometer der ESP Sonden und für einen Permeationsofen, der der Kalibration der Spurengasmessung diente, genutzt. Der andere Rackplatz fasste eine AAMAS Sonde (Automatic Aircraft-Borne Mass Spectrometer). Mit der AAMAS Sonde können zum einen in der SIOMAS Mode (Small Ion Mass Spectrometer) natürliche positive und negative Ionen massenaufgelöst in Linienmode bis zu einer Masse von 270 amu detektiert werden. Diese Mode dient auch dazu mit negativen Ionen über Passive Chemische Ionisations Massenspektrometrie (PACIMS, siehe z.B. [Möh89, Woh96, Woh00a]) die H_2SO_4 Konzentration zu bestimmen. Zum Anderen können in der CIMS Mode (Chemische Ionisations Massenspektrometrie, siehe z.B. [Möh89, Gri00]) die Konzentrationen

der Spurengase SO_2 , HNO_3 , Methanol und Aceton bestimmt werden. Die Messungen dieser Sonde werden ausführlich in [Auf01] diskutiert, zur Interpretation jedoch auch in der vorliegenden Arbeit mit herangezogen.

Das DLR-IPA stellte mit einer Kaskade von 5 CN-Countern (Kondensationskern Zähler) nach Partikel Durchmesser aufgelöste Konzentrationsmessungen des atmosphärischen Aerosols zur Verfügung. Es wurde die Anzahl der Partikel je cm^3 bestimmt, deren Durchmesser über der unteren Abschneidegrenze des Zählers* liegt. Die Abschneidegrenzen der CPC's betrugen 3, 5 und 14 nm (siehe Tabelle 7.1). Bei zwei weiteren CPC's mit einer unteren Detektionsgrenze von 10 nm wurde die einströmende Luft auf 125, bzw. 255 °C erhitzt, um eine grobe chemische Information über die Aerosolpartikel zu erhalten. Es kann so getestet werden, welcher Anteil der Aerosolpartikel volatil und welcher nicht volatil ist. Die Anzahl der Partikel in der Akkumulations Mode mit einem Durchmesser von 0.2 - 0.8 μm wurde ebenfalls vom DLR-IPA mit der PCASP (Passive Cavity Spectrometer Probe) bestimmt. Zur Detektion der Wolkenpartikel (Haze Mode: 0.8 - 2 μm , Wolkenpartikel: > 3 μm) stand die FSSP (Forward Scattering Spectrometer Probe) zur Verfügung, die als Außenlast unter der Falcon Tragfläche angebracht wurde. Vom DLR-IPA wurden die Gase H_2O , NO_y , NO , CO , O_3 und der aktinische Fluss gemessen. Alle gemessenen Größen, die entsprechenden Instrumente und die ausführenden Institute sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Für die Partikelbildung stellt die Bestimmung des Wasserdampfpartialdruckes eine entscheidende Größe dar (siehe z.B. auch Kapitel 6). Bei den niedrigen Wasserdampf Konzentrationen in der Tropopausengegend versagen die in die Falcon integrierten Standardmessungen des DLR-ST, der von R. Busen (DLR-IPA) betriebene Taupunkthygrometer kann bei diesen Bedingungen jedoch mit ausreichender Genauigkeit messen [Bus95a].

7.2 Durchführung

Für die Flugplanung standen meteorologische Vorhersagen des KNMI (Royal Netherlands Meteorological Institute, De Bilt, siehe Tabelle 7.1), zur Verfügung, die von P. van Velthoven angefertigt und auf den täglichen Meetings präsentiert wurden. Nach gemeinsamer Diskussion wurde die, für die Thematik der Aerosolpartikelbildung interessanteste, mit der Falcon erreichbare, meteorologische Situation bestimmt. In Zusammenarbeit mit den Piloten des DLR-FB wurden dann die Flugpläne ausgearbeitet. In den 4 Wochen der Messkampagne fanden insgesamt 11 Messflüge statt. Die Flugrouten von 9 Flügen sind in den Abbildungen 7.3 und 7.4 dargestellt. Die Flüge der

*Die Nachweiseffizienz der CPC's steigt ab einer gewissen, einstellbaren Grenze, mit dem Durchmesser der nachzuweisenden Partikel stark an. Die untere Abschneidegrenze ist definiert als der Durchmesser, bei dem 50 % des Aerosols nachgewiesen werden.

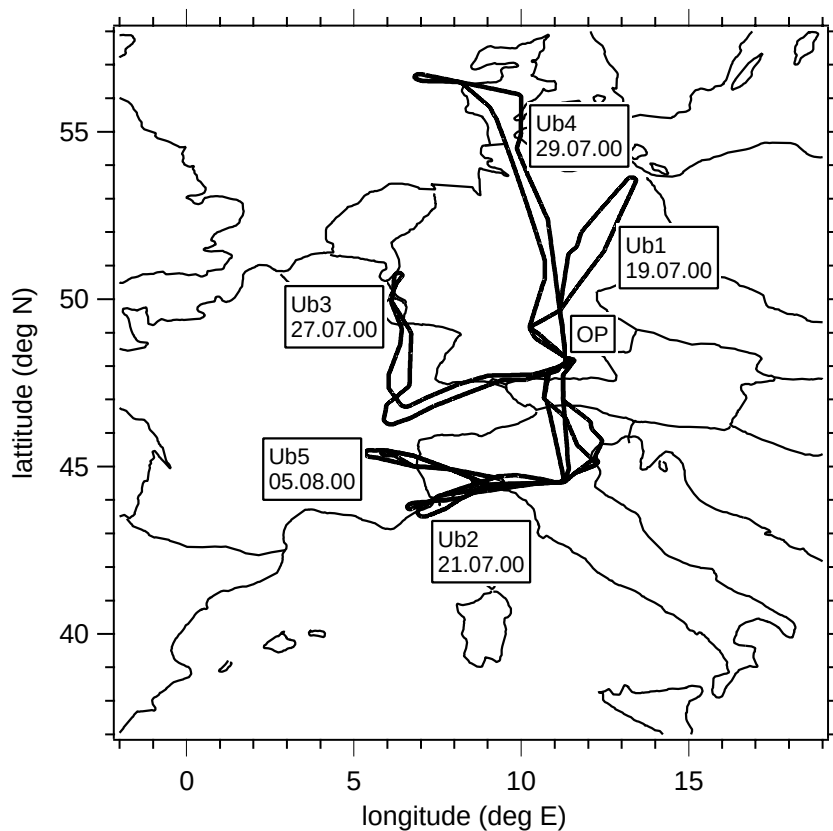


Abbildung 7.3: Flugrouten der Messkampagne UFA: Im Juli und August 2000 wurden von Oberpfaffenhofen aus 5 Messflüge über Deutschland, Frankreich und Italien durchgeführt. Die Flüge Ub2 und Ub5 werden in den Abschnitten 7.3 und 7.4 detailliert beschrieben.

Kampagne UFA sind mit den Kürzeln Ubx (x für die Flugnummer), die der Kampagne Export mit Ex versehen. Es wurden einige der zuvor definierten interessanten meteorologischen Bedingungen (siehe Abschnitt 2.2.3) angetroffen. So konnte der Kontrast zwischen troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen und deren Mischformen in der Tropopausengegend bzw. in Tropopausenfalten untersucht werden. Teilweise herrschte hohe Dynamik im Bereich des Strahlstromes[†] (z.B. Ub2). Es wurden verschmutzte und saubere, trockene und feuchte Luftmassen, sowie hohe Wolken und sich auflösende Wolken durchflogen. Auf einigen Flügen (z.B. Ub4, Ub5) wurden Luftmassen angetroffen, die zuvor durch starke Konvektionen in die OT und US transportiert wurden. Bei dem Flug E3 nahm unsere Gruppe nicht, bei den Flügen E5 und E6 nur mit der AAMAS Sonde teil, da auf Grund von Lieferschwierigkeiten nicht genug flüssiges Neon zur Verfügung stand. Diese Flüge sind daher nicht in Abbildung 7.4 dargestellt. Die eingesetzten Messgeräte beider Gruppen wiesen eine technische Erfolgsquote von nahezu 100 % auf, lediglich die Wasserdampfmessung funktionierte auf dem Flug Ub1

[†]Der Strahlstrom ist eine Zone starker Winde innerhalb der Westwinddriftzone und trennt die Subpolare Tiefdruckrinne vom Subtropischen Hochdruckgürtel

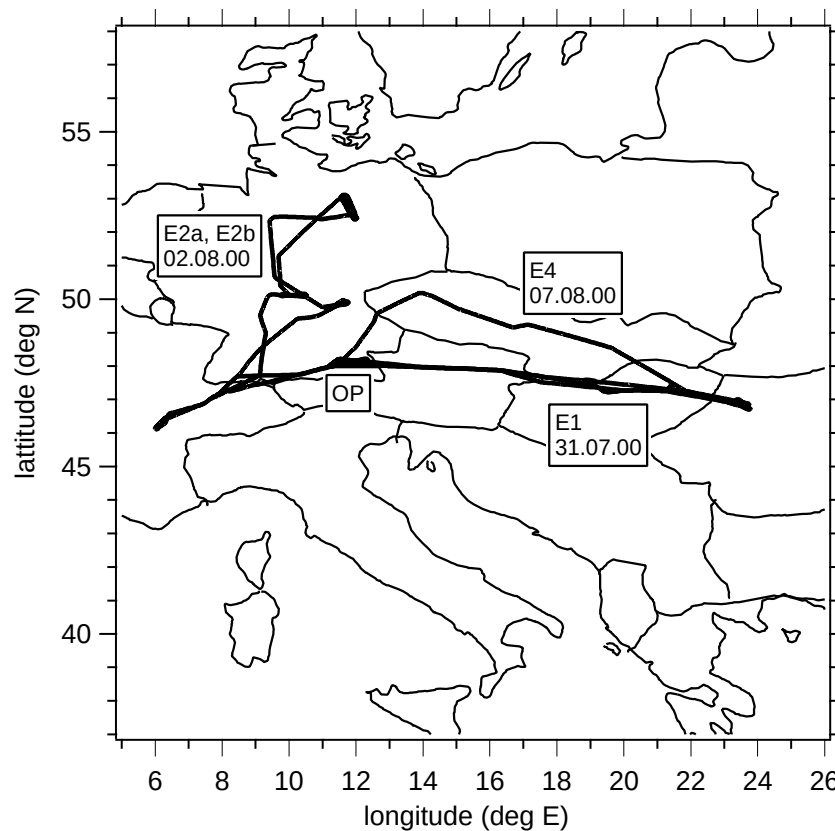


Abbildung 7.4: Flugrouten der Messkampagne Export: Im Juli und August 2000 wurden während der Messkampagne Export vorwiegend Flüge in Richtung Osteuropa absolviert.

nicht und weist auf dem Flug E1 Datenlücken auf.

Einen Tag nach jedem Flug fanden Quicklook-Meetings statt, auf denen die ersten Daten präsentiert und diskutiert wurden. Vom KNMI wurde eine Web-Site erstellt, auf der die Meteorologischen Daten jedes Fluges für alle Kampagnenteilnehmer zugänglich sind. Es finden sich dort Satellitenbilder und Parameter wie Potential Vorticity, Windgeschwindigkeiten, Feuchte, entlang der Flugroute, entlang ausgewählter Profile und für bestimmte Druckflächen. Von besonderem Interesse für die Interpretation der Daten sind die 3-D Rückwärtstrajektorien, mit deren Hilfe die Herkunft der durchflogenen Luftmassen über 5 Tage zurück verfolgt werden kann.

7.3 Der Flug Ub2: Hintergrundsituation und Ionenwachstum

Am 21.07.00 fand der Messflug Ub2 statt. Die Flugroute führte von Oberpfaffenhofen aus in Richtung Venedig, von dort aus wurde die Strecke zwischen Venedig und Cannes

auf vier verschiedenen Flugniveaus (FL[‡] 290, 310, 330, 390) befliegen, wobei FL 310 aus verkehrstechnischen Gründen kurzzeitig verlassen werden musste. Die Flugroute ist in Abbildung 7.3 dargestellt, das Höhenprofil ist in den Datenabbildungen 7.5 und 7.8 zu erkennen. Die meteorologische Situation kann anhand der ECMWF Modelldaten, die in den Abbildungen des Anhangs (A.1, A.2 und A.3) dargestellt sind, geklärt werden. Es bestand eine Tropopausenfalte (Abbildung A.1) im Bereich des Strahlstromes, die ersten zwei Flugstrecken (FL 310, 330) zwischen Venedig und Cannes fanden in der oberen Troposphäre bzw. in der Tropopausenregion und abschnittsweise in der Stratosphäre statt. Bei den zwei höheren Flugniveaus lag der Luftraum über Cannes in der OT und der über Venedig in der Stratosphäre, der größere Teil dieser Strecken wurde in der Stratosphäre zurückgelegt. Die modellierte vertikale Windgeschwindigkeit (Abbildung A.2) zeigt eine schwache aufwärts gerichtete Bewegung, die jedoch nicht bis in die befliegenen Höhen reicht. Anhand von Abbildung A.3 ist zu erkennen, dass im Bereich des Strahlstroms starke Winde bis zu nahezu 60 m/s herrschten.

Aufgrund der geringen Ionendichte in der Hintergrundatmosphäre und der somit geringen LIOMAS Zählrate bzw. schlechten Statistik können aus Einzelspektren keine genauen Ionenverteilungen abgelesen werden. Für die Analyse der Daten werden zwei verschiedene Wege eingeschlagen:

- Um eine *gute Massenauflösung* zu erhalten muss über einen längeren Zeitraum gemittelt werden. Typischerweise werden 50 Einzelspektren aufsummiert, was einer Zeitspanne von 320 s entspricht. (Siehe z.B. Abbildung 7.7).
- Um eine *gute Zeitauflösung* zu erzielen wurde in den HPM-Einzelspektren über Massenbereiche gemittelt. Aufgrund der Natur der HPM-Spektren gibt die Zählrate eines Massenfensters die Zählrate für die Ionen innerhalb des Fensterbereiches und für Ionen, die massereicher als der Fensterbereich sind, an. So kann die Ionenzählrate mit der Zeitauflösung der Einzelspektren (3, bzw. 6 s) beobachtet werden.

Im oberen Panel (a) der Abbildung 7.5 ist der Zeitverlauf der LIOMAS Zählrate von 3 verschiedenen Massenfenstern des Fluges Ub2 dargestellt. Der Bereich 30 - 200 amu repräsentiert die LIOMAS Maximalzählrate. Zumeist brechen die HPM-Spektren bei einer Masse von 300 - 400 amu ab (siehe z.B. 7.7 b, c). Um ein Maß dafür zu bekommen, in welchen Situationen Ionen mit größeren Massen detektiert werden, wurde die Fraktion der Ionen mit 400 - 600 amu als zweites Massenfenster gewählt. Das dritte Massenfenster umfasst den gesamten LIOMAS Massenbereich oberhalb von 600 amu (600 - 2 580 amu). Die Bereiche werden im Folgenden als leichte, mittlere und schwere Ionen bezeichnet. Die Zählrate der leichten Ionen weist starke Schwankungen auf

[‡]Flight level, in Einheiten von 100 Fuß

und liegt zwischen 10 und 300 c/s. Bei den höheren Massenfenstern sind deutlich weniger Symbole zu erkennen, dies liegt daran, dass viele Spektren existieren, in denen in dem jeweiligen Massenbereich keine Impulse gezählt wurden. Für die mittlere Zählrate eines gewissen Zeitraumes ist somit zum Einen die Höhe der einzelnen Symbole entscheidend, zum Anderen aber auch die Dichte der Symbole. Die niedrigsten, am dichtesten besetzten Niveaus entsprechen einem Impuls je Spektrum. Dieses Niveau entspricht 4 c/s im Massenfenster 400 - 600 und nur 0.4 c/s im Massenfenster 600 - 2580, da dieser Massenbereich ca. 10 mal so groß ist, und somit auch die 10-fache Zeit für die Messung zur Verfügung steht. Optisch liegt somit das Ein-Impuls-Niveau des Fensters 400 - 600 über dem des Fensters 600 - 2580. Ein Impuls könnte jedoch auch ein „Dunkel-Impuls“ sein, daher darf diesem optischen Eindruck keine Bedeutung beigegeben werden. Von statistisch signifikant erhöhter Zählrate (oder „Ereignis“) eines Fensters kann erst gesprochen werden, wenn die höheren Impuls-Niveaus besetzt sind, bzw. wenn das Ein-Impuls-Niveau mehrmals hintereinander besetzt ist (siehe unten, und Abschnitt 7.5). Die nächst höheren Niveaus entsprechen 2, 3 u.s.w. Impulsen je Spektrum. Der statistische Fehler beträgt für die Niveaus mit 1, 2, 3 Impulsen 100, 70, 57% und nimmt mit steigender Impulsanzahl weiter ab. Bei den Daten der schweren Ionen sind die Fehlerbalken des statistischen Fehlers mit eingetragen.

Bei den mittleren Ionen fallen zwei Bereiche auf, bei denen die Zählrate im Vergleich zum übrigen Flug deutlich erhöht ist. Die möglichen Ursachen für diese Erhöhung werden später diskutiert.

Um den Anteil der Ionen eines Massenfensters an der Gesamtionenkonzentration zu bestimmen wurden die Zeitverläufe normiert und in Panel (b) der Abbildung 7.5 dargestellt. Die Daten der Einzelspektren wurden mit einem Glättungsfenster von 30 s (5 Einzelspektren) geglättet und mit den Zählraten der kleinen Ionen normiert. Aufgrund der Glättung sind bei den normierten Daten mehr Symbole zu erkennen als bei den Daten von Panel (a) (Spektren mit Zählrate 0 bekommen durch die Glättung eine Zählrate > 0). Die zwei dunkel schraffierten Bereiche markieren die oben erwähnten Bereiche erhöhter Zählrate der mittleren Ionen. Diese Bereiche fallen dadurch auf, dass über einen längeren Zeitraum (> 100 s) der Anteil der mittleren Ionen bei über 10 % liegt. Die Dunkelzählrate wurde vor und nach dem Flug kontrolliert und lag jeweils unter 0.08 c/s. Die auf die Zählrate leichter Ionen normierte Dunkelzählrate ist ebenfalls in Panel (b) der Abbildung 7.5 eingezeichnet. Nur wenn die normierten Zählraten wesentlich höher als die normierte Dunkelzählrate sind, können die detektierten Zählratenerhöhungen als statistisch signifikant angesehen werden. Die normierten Zählraten der massereichen Ionen liegen während des gesamten Fluges selten mehr als um einen Faktor 3 höher als die normierte Dunkelzählrate, daher wird davon ausgegangen, dass die in Panel (a) und (b) dargestellten Zählraten massereicher Ionen während des gesamten Fluges im Bereich des Untergrundes lag. Die normierte Zählrate wird dazu benutzt,

eine obere Grenze für die Konzentration der Ionen mit Massen über 600 anzugeben. Die obere Grenze beträgt über den gesamten Flug 1 %. Dies bedeutet, dass in der „Hintergrundsituation“ höchstens 1 % aller Ionen eine Masse von mehr als 600 amu besitzt. Für die mittleren Ionen betrug die obere Grenze zumeist ca. 1 - 2 %, außer in den dunkel schraffierten Bereichen und in 3 weiteren, kürzeren Bereichen um 47 550, 50 000 und 57 500 s UTC. Zumeist besitzen höchstens 1 - 2 % aller Ionen Massen über 400 amu, außer in den noch näher zu untersuchenden Fällen, der „Ionenwachstums-Ereignissen“.

In Panel (c) ist der mit der ESP gemessene, mit einem laufenden 30 s Mittel geglättete Ionenstrom dargestellt. Zu Beginn des Fluges wurde der Strom negativer Ionen gemessen, ab 46 000 s UTC wurde die Zugspannung umgepolt, und ebenso wie mit LIOMAS das Signal positiver Ionen gemessen. Der Ionenstrom negativer Ionen liegt um einen Faktor 1.5- 5 über dem positiver Ionen. Bei den Flügen Ub4 (2 mal) und E5 wurde ebenfalls zwischen negativer und positiver Ionen-Mode der ESP gewechselt, wobei der Strom negativer Ionen immer um einen Faktor 1.5- 5 über dem positiver Ionen lag. Dies könnte an einem erhöhten Dunkelstrom in negativer Ionen-Mode liegen. Bei Tests am Boden wurden jedoch für beide Polaritäten identische Dunkelströme ermittelt. Der Effekt könnte auch durch Aufladung der Sonde beim Umpolen hervorgerufen werden, da aber sowohl von negativer nach positiver Polarität als auch umgekehrt umgepolt wurde, scheiden solche Aufladungseffekte als Ursache aus. Die Messungen deuten daher darauf hin, dass die atmosphärische Konzentration negativer Ionen in den erwähnten Situationen u.U. über der Konzentration positiver Ionen lag. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen wäre es jedoch nötig mit zwei ESP Sonden gleicher Bauart parallel Messungen durchzuführen, dann könnte die Konzentration positiver und negativer Ionen simultan in der gleichen Luftmasse bestimmt werden.

Der Strom positiver Ionen beträgt 3-8 pA, ehe er auf dem Abstieg ab 57 000 s steil ansteigt (siehe hierzu Abschnitt 7.6). Der Dunkelstrom der Sonde betrug bei den Bodentests während der gesamten Messkampagne ca. 3 pA. Die gemessenen Ströme liegen somit in dem gleichen Bereich, bzw. lediglich einen Faktor 2.5 höher. Dies stellt ein schlechtes Signal-zu-Rauschen Verhältnis dar. In Zukunft sollte versucht werden den Dunkelstrom weiter zu verringern. Dazu ist es nötig, die Isolierungen zwischen Innen- und Außenelektrode zu verbessern. Durch kontinuierliches Heizen, auch während des Fluges, sollten sich Wasserablagerungen verhindern lassen. Die am Boden für die Reinigung und Trocknung der ESP betriebene „Luftspülung“ mit trockenem Stickstoff (siehe Kapitel 3) zwischen Außenelektrode und Isolierung sollte auch im Flug betrieben werden. Desweiteren wäre eine Dunkelstrommessung in regelmäßigen Abständen während des Fluges wünschenswert.

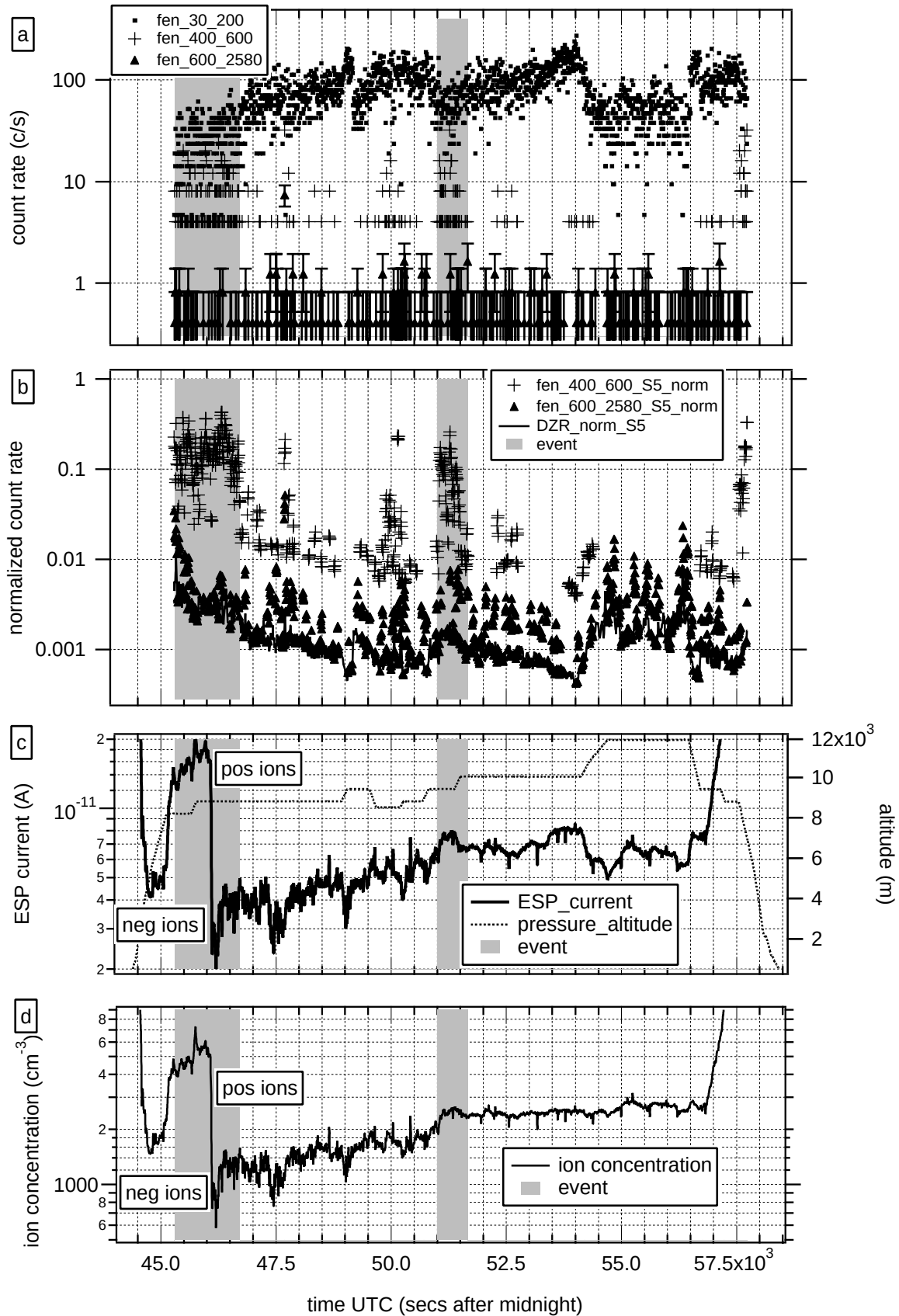


Abbildung 7.5: Flug Ub2: Zeitverläufe der LIOMAS und ESP Daten. (a) LIOMAS Zählrate in den Einzelspektren, gemittelt über 3 Massenbereiche (kleine, mittlere und massereiche Ionen). (b) Normierte Zählrate der mittleren und massereichen Ionen. (c) Von der ESP gemessener Ionenstrom. (d) Aus Stromverlauf und Durchfluss berechnete Ionendichte.

Der ESP-Stromverlauf (Panel b) ist recht gut mit der Zählrate der kleinen Ionen (Panel a) korreliert. Insbesondere zeigen beide Messgeräte ein abnehmendes Ionensignal bei dem Wechsel auf die höchste Flugfläche. Der ESP-Strom ist proportional zur Ionendichte und zum Durchfluss (und somit zur Geschwindigkeit des Flugzeuges). Die Zählrate von LIOMAS sollte zur Ionendichte proportional sein, denn durch eine kritische Öffnung gelangt immer der gleiche Volumenstrom, der Luft vor der kritischen Öffnung (Gleichung 5.1). Jedoch können andere Effekte (wie Ionenverluste an Wänden und durch Rekombination, Ionen-Molekül Wechselwirkungen im Gasjet, ...) dazu führen, dass die Zählrate z.B. auch vom Druck und der Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsrohr abhängt.

Mittels des gemessenen atmosphärischen Druckes, des ESP-Differenzdruckes und der Gleichung 3.18 wird der Durchfluss durch die ESP berechnet und damit die Ionenkonzentration bestimmt. Die Ionenkonzentration beträgt für positive Ionen in dem diskutierten Bereich 1 000 - 3 000 Ionen/cm³ und ist in Panel (c) dargestellt. Die gemessene Ionenkonzentration liegt in den Höhen 9 - 12 km somit um ca. 50 % unter der von Rosen und Hoffmann bestimmten Konzentration der Abbildung 2.2, [Ros81]. Dies kann an einer Unterschätzung der Ionendichte durch eine Überschätzung des Luftflusses durch die ESP, an Ionenverlusten an dem ESP Einlass, oder an einem atmosphärischen Effekt liegen. Der Rückgang des Ionenstromes bei dem Wechsel auf das höchste Flugniveau wird bei der Ionenkonzentration nicht wiedergegeben, und wurde somit durch den auf dem höheren Flugniveau geringeren Durchfluss durch die Sonde verursacht. Dies widerspricht der Aussage, dass die LIOMAS Zählrate proportional zur Ionendichte sein sollte. Es ist möglich, dass das geringe Signal-zu-Rauschen Verhältnis der ESP dazu führt, dass die Korrelation nicht sehr gut ist, jedoch können auch Druckabhängigkeiten der Ionenkonzentration und des Ionennachweises zu diesem Effekt führen.

Ein Normieren der LIOMAS Zählrate kleiner Ionen auf den Strömungsrohr Druck bzw. auf die Strömungsgeschwindigkeit konnte das Absinken der Zählrate auf dem höchsten Flugniveau nur verringern, nicht aber ausgleichen. Eine etwaige Abhängigkeit der Zählrate vom Druck bzw. vom Fluss im Strömungsrohr ist somit zumindest nicht linear.

Der große räumliche Abstand der ESP und die verschiedenen Einlassgeometrien können ebenfalls dazu führen, dass die Geräte nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Aus diesem Grunde wurde die Strömungsrohr-ESP auf allen Flügen im LIOMAS Strömungsrohr betrieben. Die Strömungsrohr-ESP funktionierte technisch zwar immer, leider waren jedoch bei allen Flugeinsätzen hohe Ströme und ein kontinuierliches Ansteigen des Stromes festzustellen (insbesondere bei hohen relativen Feuchten). Dies deutet auf stärker werdende Kriechströme hin. Dieses Gerät wurde eigentlich für Labormessungen gebaut, für einen zukünftigen Flugzeugeinsatz müssen die Isolierungen deutlich verbessert werden. Die Isolatoren sollten aus hydrophobem Material herge-

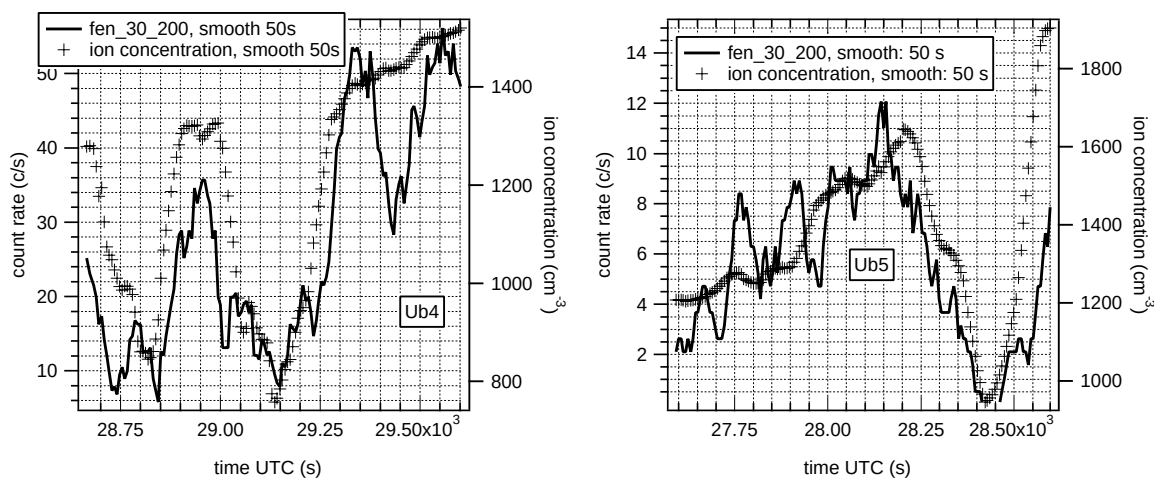


Abbildung 7.6: Vergleich der von der Strömungsrohr-ESP gemessenen Ionendichte und der LIOMAS Zählrate leichter Ionen.

stellt werden. Durch regelmäßiges Reinigen und das Beheizen der Sonde während des Fluges sollten sich Verunreinigungen und Wasserablagerungen verhindern lassen. Die Durchführung der Innenelektrode stellt eine Vertiefung dar, in der sich Wolkenwasser sammeln kann, diese Vertiefung muss entfernt werden.

Lediglich am Anfang einiger Flüge konnten realistische Ionenströme bzw. Ionendichten gemessen werden. Als Beispiele für solche Situationen ist in Abbildung 7.6 die Ionendichte aus Abschnitten der Flüge Ub4 und Ub5 dargestellt. Die Ionendichte im Strömungsrohr betrug zwischen 800 und 1800 cm^{-3} . In der Abbildung ist auch die geglättete Zählrate der kleinen Ionen von LIOMAS dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verläufe der Strömungsrohr-ESP und der LIOMAS Zählrate sehr gut miteinander korreliert sind. Die LIOMAS Zählrate schwankt jeweils um einen Faktor 5, während der Faktor zwischen niedrigsten und höchsten Ionendichten nur ein Faktor 2 beträgt. Dies deutet darauf hin, dass die LIOMAS Zählrate kleiner Ionen sehr empfindlich von der Ionendichte abhängt.

Vor und nach den Flügen durchgeführte Empfindlichkeitstests[§] ergaben schwankende Empfindlichkeiten, die vermutlich durch unterschiedliche Druckverhältnisse im Spektrometer und unterschiedliche Zustände des Channeltrons hervorgerufen werden. Diese längerfristigen Schwankungen dürften jedoch im Laufe eines Fluges keine Rolle spielen, oder sollten sich zumindest eher als Tendenz (z.B. abnehmende Zählrate im Verlaufe eines Fluges), denn als Schwankung bemerkbar machen. Die Vor- und Nachtests sind unabdingbar, und könnten durch den Einsatz einer radioaktiven Ionenquelle, die einen konstanteren Ionenstrom liefert, noch verbessert werden. Eine funktionierende

[§]Bei jeweils konstanten Strömungs- und Ionenquellenbedingungen wurde die Zählrate von LIOMAS und der Ionenstrom der Strömungsrohr-ESP bestimmt. Messungen der Dunkelzählrate wurden ebenfalls durchgeführt.

Strömungsrohr-ESP stellt eine in-Flug Empfindlichkeits-Eichung dar.

Die vorangehenden Überlegungen und Vergleiche mit den ESP Sonden führen zu der Erkenntnis, dass die Schwankungen der Zählrate der kleinen Ionen durch schwankende Ionenkonzentrationen hervorgerufen werden, jedoch spiegelt z.B. eine Verzehnfachung der Zählrate nicht eine Verzehnfachung der Ionendichte wieder. Die Zählratenschwankungen können als Maß für Ionendichteschwankungen betrachtet werden, für eine genaue quantitative Analyse der Ionendichte ist es aber sinnvoller, elektrostatische Sonden zu verwenden. Die zwei eingesetzten ESP-Sonden könnten für zukünftige Messungen durch die oben erwähnten Maßnahmen verbessert werden.

Um die Massenverteilungen atmosphärischer positiver Ionen genauer zu betrachten sind in Abbildung 7.7 drei, über 50 Spektren bzw. über einen Zeitraum von 320 s gemittelte LIOMAS HPM-Spektren doppelt logarithmisch dargestellt. Das Spektrum (a), das in der Abbildung oben dargestellt ist, umfasst einen Zeitraum, der innerhalb des ersten, dunkel schraffierten Bereiches der Abbildung 7.5 liegt. Die maximale Zählrate von 40 c/s wird bei ca. 250 amu erreicht. Das Spektrum fällt vom Maximum aus steil bis zu einer Masse von 600 amu ab. Die Zählrate der Ionen mit $m > 400$ beträgt 20 c/s und der Anteil dieser Ionen an der Gesamtionenkonzentration ist damit 50 %. Die Zählrate der Ionen mit $m > 500$ ist 2 c/s, 5 % der Ionen sind massereicher als 500 amu. Obwohl die Ionen dieses Spektrums deutlich massereicher als im „Hintergrundfall“ sind, besitzt das Spektrum noch keine bi-modale Struktur, wie sie aus den Kapiteln 2, 5 und 6 bekannt ist. Eine möglicherweise vorhandene Nukleations Mode befindet sich noch im Bereich der Untergrundzählrate. Das hier detektierte Ionenwachstums-Ereignis zeigt aber eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit dafür, dass Ionen die kritische Masse erreichen. Ebenso zeigt es eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit dafür auf, dass die Ionen bei Rekombination (was mit LIOMAS nicht detektiert werden kann) eine für einen stabilen Aerosolpartikel ausreichende Masse erreichen. Somit kann dieses Ionenwachstums-Ereignis als Signatur für eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für ionen-induzierte Nukleation gewertet werden. Das mittlere Spektrum (b, 52 438 - 52 763 s) stammt aus einem troposphärischen Abschnitt, bei dem in dem Zeitverlauf (Abbildung 7.5) keine Erhöhung der Zählrate der mittleren Ionen zu erkennen ist. Die Zählrate ist mit 100 c/s deutlich höher, als in Spektrum (a), für 40 % der Ionen gilt $m > 200$ und nur für 2 % gilt $m > 300$. Ab einer Masse von knapp über 400 amu unterscheidet sich die Zählrate nicht mehr von der Dunkelzählrate. Das dritte Spektrum (Abbildung 7.7, unten, c, 56 054 - 56 379 s) stammt aus dem stratosphärischen Abschnitt des höchsten Flugniveaus. Die maximale Zählrate beträgt 50 c/s. Das Spektrum bricht noch früher ab, als Spektrum (b), für 20 % der Ionen gilt $m > 200$, für 4 % der Ionen gilt $m > 240$. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass troposphärische Ionen eine maximale Masse besitzen, die ca. 300 amu beträgt, die maximale Masse stratosphärischer Ionen ist noch etwas geringer. In gewissen Situationen wurden auf dem Flug Ub2 auch Ionen

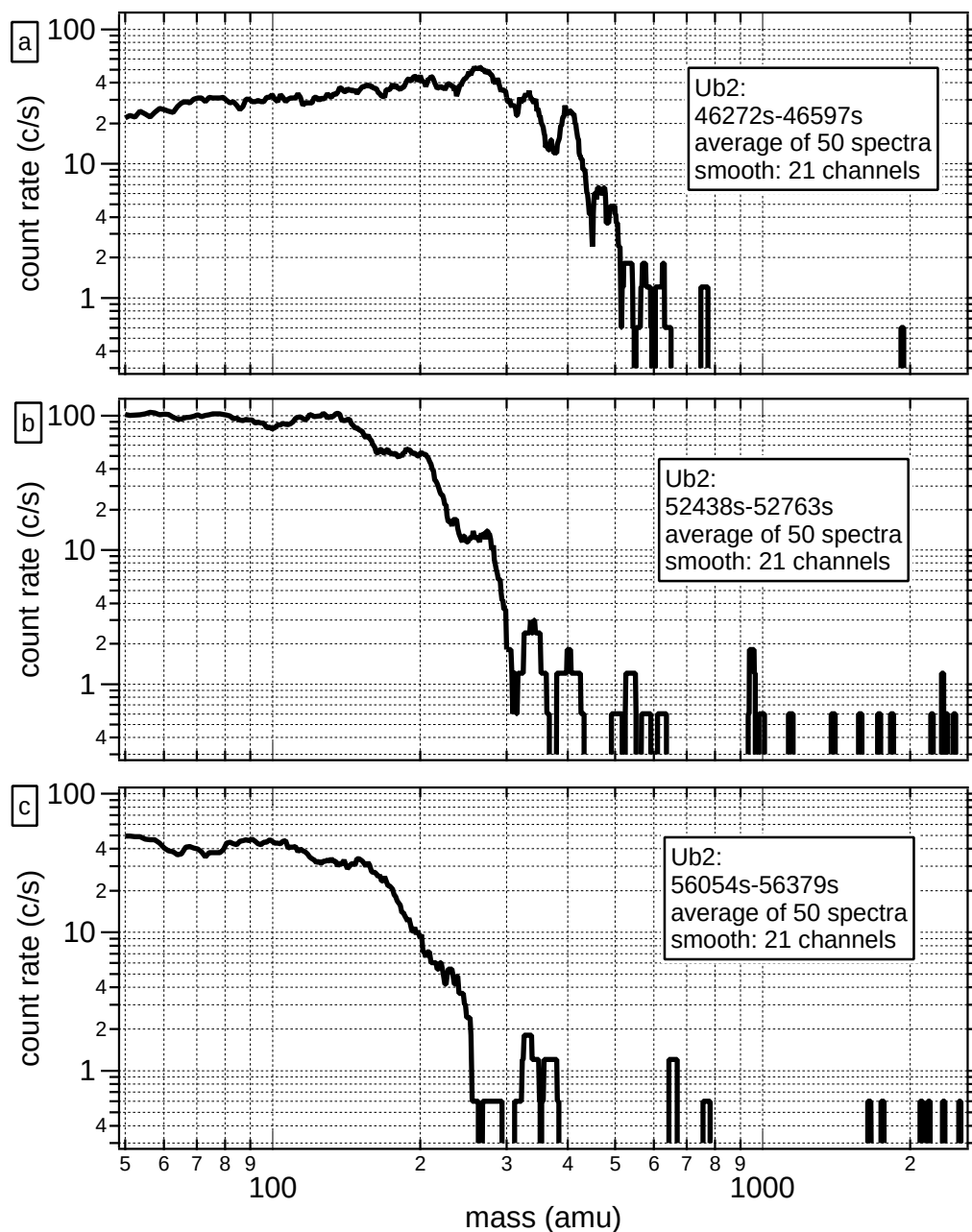


Abbildung 7.7: Über 50 Spektren gemittelte HPM-Spektren von Flug Ub2. Oben: Der Mittelungs-Zeitraum liegt innerhalb des detektierten Ionenwachstums-Ereignisses, die Ionen besitzen Massen bis zu 600 amu. Mitte: Aus troposphärischem Abschnitt von Ub2. Unten: Aus stratosphärischem Abschnitt von Ub2.

detektiert, deren maximale Masse bis zu 600 amu beträgt.

Das Auftreten erhöhter Zählraten im Bereich der mittleren Ionen ist mit einem leichten Absinken der Zählrate der kleinen Ionen verbunden, dies war auch bei den Ionenwachstums-Ereignissen der übrigen Flüge der Fall. Dieses Verhalten kann mehrere Ursachen haben, es könnte sich z.B. um eine Erniedrigung der Zählrate durch

den Anlaufeffekt handeln, massereiche Ionen werden am Anfang des Massenbereiches noch nicht nachgewiesen. Es wurde bereits diskutiert, dass eine Ionenverteilung, die über einen breiteren Massenbereich verteilt ist geringere HPM-Maximalzählraten aufweist, als wenn die gleiche Anzahl von Ionen über einen schmalen Massenbereich verteilt ist (dies liegt wiederum am Anlaufeffekt, siehe Kapitel 4 und [Woh00a]). Bei Ionenwachstums-Ereignissen liegen die Ionen evtl. in einer breiteren Massenverteilung vor, woraus geringere Zählraten resultieren würden. Das Absinken der Zählrate leichter Ionen während Ionenwachstums-Ereignissen könnte auch durch Effekte in der Sammelleitung hervorgerufen werden. Dies würde bedeuten, dass die Verlustprozesse dann, wenn die Wachstums-Ereignisse stattfinden, erhöht wären (kleine Ionen gehen leichter an den Wänden verloren). Solche vermehrten Verlustprozesse sollten nur dann eine Rolle spielen, wenn das Absinken der Zählrate mit schwankendem Druck bzw. mit sinkender Geschwindigkeit im Strömungsrohr korreliert ist, wenn sich also durch eine geänderte Fluggeschwindigkeit oder einen geänderten Anströmwinkel die Strömungsverhältnisse ändern. Dies war nur bei weniger als 20 % der Ionenwachstums-Ereignisse der Fall. Oftmals wurden Ereignisse nach Wolkendurchflügen detektiert, innerhalb von Wolken werden relativ hohe Zählraten bis zu 3 000 c/s registriert (siehe Abschnitt 7.6), daher könnte es sein, dass die Sonde nach Wolkendurchflügen geblendet ist, d.h. eine geringere Empfindlichkeit aufweist. Jedoch sollte dies erst ab Zählraten in der Größenordnung von 10^6 c/s eintreten. Gerade diese Minima nach Wolkendurchflügen werden auch von der ESP Sonde nachgezeichnet, was für einen atmosphärischen Effekt spricht. Bei Flug Ub2, Abbildung 7.5 werden die ZR Minima der kleinen Ionen während den Ereignissen jedoch nicht von der ESP nachgezeichnet. Es wäre auch denkbar, dass es sich um einen atmosphärischen Effekt handelt, bei den Ereignissen handelt es sich zu meist um verschmutzte Luftmassen, es könnte sein, dass die Ionen hier leichter verloren gehen, was aber erst ab einer sehr großen Aerosoloberflächendichte der Fall sein sollte. Im Folgenden soll diesem Effekt jedoch keine Bedeutung zugemessen werden, die Bestimmung der Ionenwachstums-Ereignisse erfolgte auf Grund von Erhöhungen der Absolutzählrate massereicher Ionen (siehe Abschnitt 7.5), und nicht auf Grund von Erhöhungen der normierten Zählraten, die durch ein Absinken der Zählraten kleiner Ionen hervorgerufen werden könnte. Wie bereits erwähnt sollen Zählraten Schwankungen der kleinen Ionen als Hinweis auf sich ändernde Ionenkonzentrationen und sich ändernde Strömungsverhältnisse gesehen werden, aber nicht weiter interpretiert werden.

Um die Mechanismen zu verstehen, die dazu führen, dass in gewissen Situationen die Masse der positiven Ionen ansteigt, können die auf dem Flug gemessenen Zusatzdaten betrachtet werden. Einige dieser Meßparameter sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Auf dem gesamten Flug Ub2 wurden von der FSSP keine Wolken detektiert, daher wurde darauf verzichtet die FSSP Daten darzustellen.

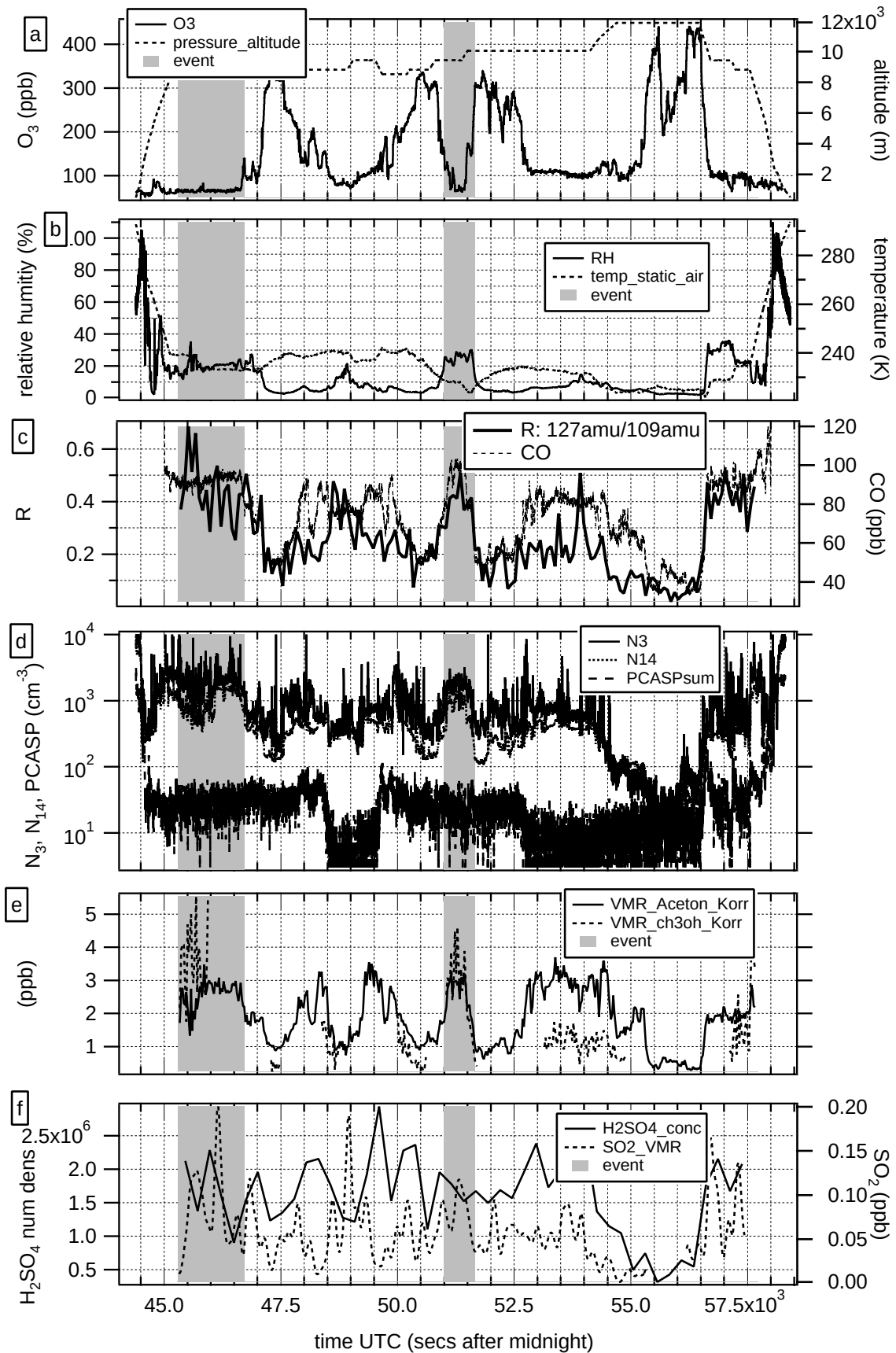


Abbildung 7.8: Zeitverlauf der Vergleichsdaten von Flug Ub2: Relative Feuchte, Temperatur, Flughöhe, Ozon, R (127 amu/109 amu), CO, Konzentration der Partikel mit Durchmesser > 3 nm (N_3), > 14 nm (N_{14}) und des Akkumulations Modes (0.2 - $0.8 \mu\text{m}$, PCASP), Azeton, Methanol, H_2SO_4 und SO_2 .

Eine Unterscheidung zwischen troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen kann auf Grund folgender Definitionen für stratosphärische Luftmassen getroffen werden: Potential vorticity (PV) > 3.5, HNO_3 > 1 ppb oder O_3 > 100 ppb. Der Verlauf von O_3 (Panel (a) der Abbildung 7.8) zeigt, dass auf jeder der vier Flugstrecken zwischen Venedig und Cannes sowohl troposphärische als auch stratosphärische Luftmassen vermessen wurden. Wie bereits erwähnt war auf den beiden ersten Flugstrecken der Übergang gleitender, d.h. es wurde auch eine gewisse Zeit in der Gegend der Tropopause verbracht (abfallende und ansteigende Flanken bei ca. 48 000 und 49 500 s). Auf den höheren Flugflächen ist der Übergang wesentlich schärfer, dies ist durch steile Flanken des O_3 Volumen-Mischungsverhältnisses (VMR) gekennzeichnet. Der Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre erfolgte hier durch die aufgesteilte Flanke der Tropopausenfalte bzw. des Tropopausentroges (siehe Abbildung A.1). Die stratosphärischen Abschnitte sind durch eine niedrige relative Feuchte (Panel b) gekennzeichnet. Phasen hoher relativer Feuchte werden auch durch ein hohes R (Panel c) wiedergegeben. R ist das Verhältnis der Massen $127 (\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_7)$ zu $109 (\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6)$ in den ACIMS Spektren und gibt ein Maß für die Hydratisierung an [Auf01]. Die Konzentrationen von Azeton und Methanol[¶] (Panel e) betragen zwischen 0.3 und 3.5 ppb. Azeton und Methanol stammen aus Quellen am Erdboden und nehmen somit mit der Höhe und insbesondere beim Übergang in die Stratosphäre ab. Hieraus resultiert eine Antikorrelation dieser Spurengase mit O_3 , die im Verlaufe des Fluges Ub2 auch recht gut nachgezeichnet wird. Bei ca. 48 500 s UTC nimmt die Azeton und Methanol Konzentration jedoch stark ab, obwohl durch O_3 die Luftmasse als troposphärische Luftmasse markiert ist. Diese Luftmasse scheint aus besonders reiner, unverschmutzter Luft zu bestehen, was auch durch den Rückgang der Akkumulations Moden Partikel (PCASP, Panel d) dokumentiert wird. Diese Partikel, deren Durchmesser zwischen 0.2 und $0.8 \mu\text{m}$ liegt, tragen den Hauptteil der Aerosoloberfläche. Die Konzentrationen der Aerosolpartikel mit Durchmessern über 3 nm ($N3$) und über 14 nm ($N14$) sind ebenfalls in Panel (d) der Abbildung 7.8 eingetragen. Die Konzentrationen betragen zwischen einigen 10 und wenigen 1 000 AP/cm³. Die niedrigen Werte werden in der Stratosphäre erreicht. Nukleations „Bursts“ (siehe Abschnitt 2.2.3) treten keine auf.

Das SO_2 Volumen-Mischungsverhältnis (Panel f) weist eine hohe Variabilität auf, es beträgt zwischen 10 und 200 ppt. Die Konzentration von H_2SO_4 (Panel f) beträgt $1 - 3.5 \cdot 10^6 / \text{cm}^3$.

Die dunkel unterlegten Bereiche markieren die Bereiche, bei denen die Zählrate der mittleren Ionen (400 - 600 amu) deutlich erhöht sind (Abbildung 7.5). Die relative Feuchte beträgt in beiden Bereichen ca. 20 %, dies stellt lokale Maximas dar, R durchläuft in beiden Bereichen ebenfalls Maximas, die Temperatur beträgt 235 und

[¶]Die Datenlücken von Methanol sind auf Eichphasen zurück zu führen.

230 K. Beide Luftmassen wurden in der oberen Troposphäre ($O_3 < 100$ ppb) detektiert. Die Azeton und Methanol^{||} Werte sind mit 3 ppb sehr hoch, was auf deutlich verschmutzte Luftmassen hindeutet. Dies kann auch aus dem CO Wert (Panel c), der jeweils ca. 95 ppb beträgt, gefolgert werden. Aus den SO_2 und H_2SO_4 Daten ist keine Tendenz für diese Luftmassen zu erkennen. Im Vergleich mit den Aerosolpartikeln wird deutlich, dass bei beiden Luftmassen ein Peak in der Konzentration der Partikel N_3 und N_{14} mit $1000 - 2000 \text{ cm}^{-3}$ bestand. Nahezu alle dieser Partikel sind volatil, denn der Partikel Zähler, dessen Einlass auf 250°C geheizt wurde, weist Konzentrationen von unter 100 cm^{-3} auf (nicht in der Abbildung). Die Anzahl der Partikel der Akkumulations Mode liegt mit einigen 10 im Durchschnitt der troposphärischen Werte des Fluges.

Der Zusammenhang des Ionenwachstums mit RH , N_3 , Azeton und Methanol auf dem Flug Ub2 wird in Abbildung 7.9 nochmals herausgearbeitet. Es sind Scatterplots der normierten Zählrate mittlerer Ionen (400 - 600 amu) gegen RH (Panel a), N_3 (b), Azeton (c) und Methanol (d) dargestellt. Die umrandeten Punkte stellen Messwerte dar, die aus den Bereichen der Ionenwachstums-Ereignissen stammen. Bei allen Schaubildern der Abbildung ist zu erkennen, dass hohe Werte des x-Achsen Messwertes tendenziell mit hohen Werten der normierten Zählrate mittlerer Ionen korreliert sind.

Auf dem Flug herrschten zwar teilweise sehr starke Winde, bis zu 60 m/s, zu den grau markierten Zeiten, der Ionenwachstums-Ereignissen betrugen die Windgeschwindigkeiten jedoch unter 10 m/s.

Durch ACIMS Messungen mit verschiedenen Abständen zwischen Ionenquelle und Massenspektrometer kann abgeleitet werden, dass die Hydratisierung der mit der Ionenquelle produzierten Ionen sehr schnell vor sich geht (< 10 ms). Würde das Wachstum positiver Ionen durch die Anlagerung von Azeton oder Methanol hervorgerufen werden und wäre diese Anlagerung ebenso schnell wie die Hydratisierung, so müssten auch die ACIMS Spektren, mit denen die Konzentration von Azeton und Methanol bestimmt wird, massereiche Ionen zeigen. Selbst die mit einer Massendiskriminierungskorrektur versehenen ACIMS Spektren positiver Ionen zeigen jedoch oberhalb einer Masse von ca. 200 amu keine Ionen mehr [Auf01]. Dies könnte durch eine unterschätzte Massendiskriminierung hervorgerufen werden, wahrscheinlicher erscheint aber, dass für den detektierten Ionenwachstumsprozess mehr Zeit benötigt wird, als den Ionen bei ACIMS zur Verfügung steht und noch andere Spezies als Azeton und Methanol eine Rolle spielen. Die Lebensdauer natürlicher Ionen beträgt ca. 100 s im Vergleich zu der Verweilzeit der ACIMS Ionen im Strömungsrohr von ca. 10 ms. Der Ionenwachstumsprozeß ist ki-

^{||}Die Methanol Werte sind jedoch mit einer großen Unsicherheit behaftet, da das hohe Signal durch eine Korrektur zustande kommt, die mit Hilfe des Wasserdampfsignals durchgeführt wird, bei den hohen Wasserdampferten der beschriebenen Luftmasse besteht die Gefahr der Überkorrektur [Auf01].

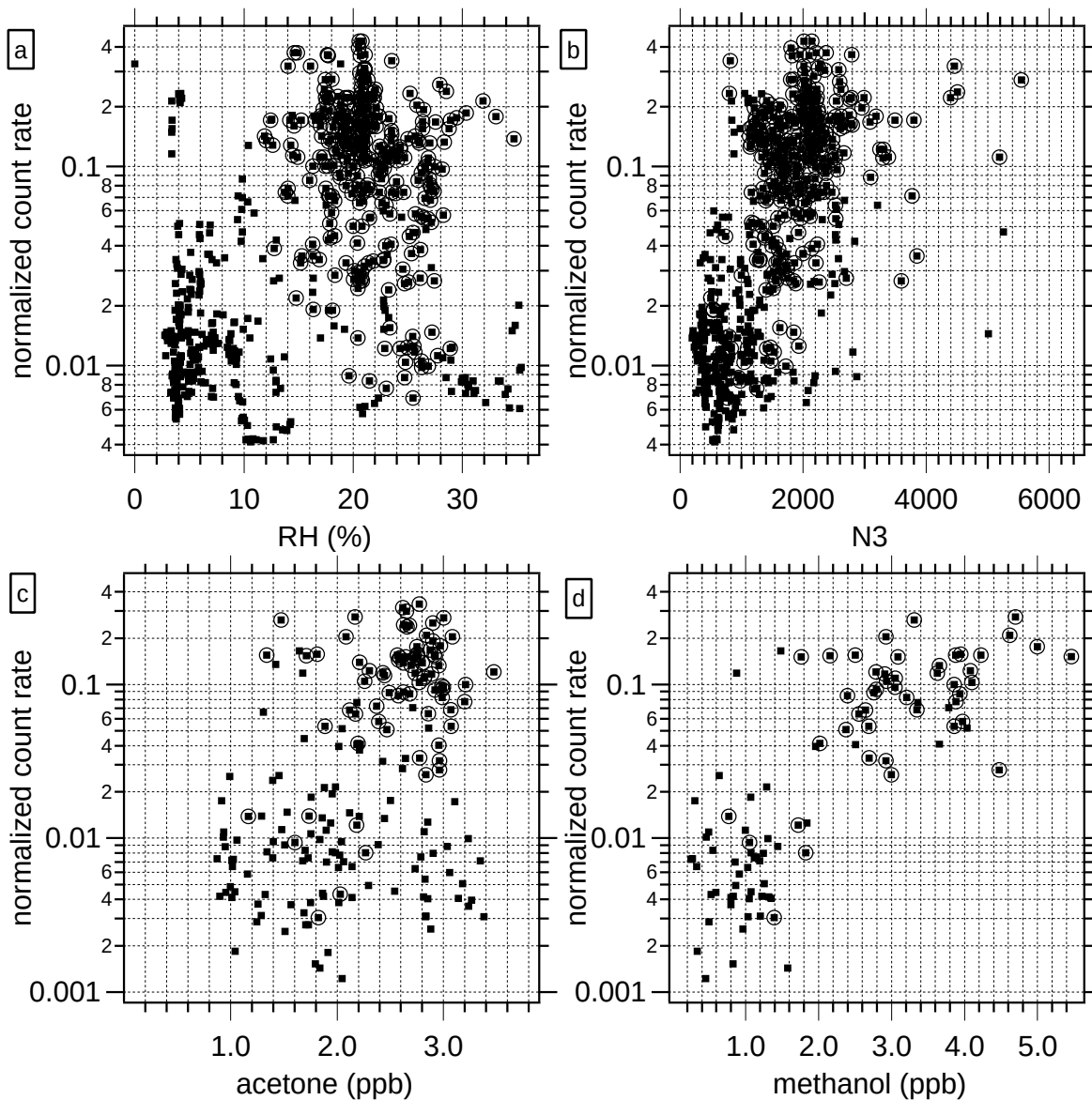


Abbildung 7.9: Flug Ub2: Scatterplots der normierten Zählrate mittlerer Ionen gegen RH , $N3$, Azeton und Methanol. Die Punkte, die von Kreisen umrandet sind, stammen aus den dunkel schraffierten Bereichen von Abbildung 7.5, innerhalb derer ein effektives Ionenwachstum stattfand.

netisch limitiert. Die PACIMS Spektren der AAMAS Sonde (SIOMAS), die nur für negative Ionen zur Verfügung stehen, weisen im ersten schraffierten Bereich neben den bekannten, für die Bestimmung der H_2SO_4 benötigten Massenlinien (62, 97, 125, 160, 188 amu) noch Massenlinien einiger Ionensorten auf, deren chemische Identität nicht geklärt werden konnte. Im zweiten schraffierten Bereich sind vor allem die erwähnten, bekannten Linien zu erkennen.

Das Ionenwachstum scheint durch hohe Werte der relativen Feuchte begünstigt zu werden, jedoch reichen hohe Werte der relativen Feuchte alleine für das Ionenwachs-

tum nicht aus, da sonst auch in dem Flugabschnitt 56 500 - 57 500 s, auf dem die relative Feuchte über 20 % und die Temperatur unter 230 K betrug, deutlich erhöhte Zählraten der mittleren Ionen detektiert worden wären. In diesem Abschnitt herrscht eine etwas höhere Konzentration der Akkumulations Moden Partikel, und niedrigere Konzentrationen von N_3 und N_{14} . Das Azeton Volumen-Mischungsverhältnis beträgt mit 2 ppb weniger, als in den Luftmassen, mit effektivem Ionenwachstum. Ein ähnliches Verhalten ist auch direkt im Anschluss an das erste schraffierte Zeitfenster festzustellen, ab 46 700 s ist die relative Feuchte noch für weitere 400 s auf einem Wert, um die 20 %, der für das Ionenwachstum ausreichen sollte, jedoch sinken CO und Azeton ab, wodurch auch die Zählrate mittlerer Ionen und die normierte Zählrate mittlerer Ionen absinkt. Außer der relativen Feuchte scheinen andere Parameter, wie z.B. CO, Methanol und Azeton, eine Rolle zu spielen. Jedoch könnten auch ganz andere, hier nicht detektierte Substanzen zum Ionenwachstum beitragen. Azeton hätte dann lediglich verschmutzte Luftmassen markiert, in denen auch die Konzentration dieser Substanzen erhöht ist. Das Ionenwachstum geht mit erhöhten Konzentrationen ultrafeiner Aerosol Partikel, die vorwiegend volatil sind, einher.

7.4 Der Flug Ub5: Ionenwachstum bei Konvektion

Am 05.08.2001 fand der Flug Ub5 statt. Die Flugroute führte von Oberpfaffenhofen aus in Richtung Süden bis ca. 45° Nord, von wo aus Richtung Westen bis ca. 5° Ost geflogen wurde, die Ost-West Strecke wurde zweifach in jeder Richtung durchflogen. Die Flugroute ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Der PV Schnitt (Abbildung A.4) zeigt, dass der größte Teil des Fluges in der Stratosphäre zurück gelegt wurde. Es handelt sich um einen Tropopausentrog (Tropopausensenke), der in Auflösung begriffen ist. Von besonderem Interesse ist der Querschnitt des vertikalen Windes (Abbildung A.7), es sind in einem Frontalgebiet aufwärts gerichtete, bis in große Höhen reichende Windbewegungen (Konvektion) zu erkennen, die im Folgenden auch durch die Messdaten wiedergegeben werden. Die relative Feuchte (Abbildung A.6) ist auf den niedrigeren Flugflächen, insbesondere an den westlichen Wendepunkten, höher als auf den hohen Flugflächen. Die Karte des Bedeckungsgrades mit hohen Wolken (A.5) zeigt auf der westlichen Hälfte der Ost-West Flugstrecke eine erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür, hohe Wolken anzutreffen.

Zur Interpretation der LIOMAS Daten (Abbildung 7.10, oben, a) muss bei dem Flug Ub5 die Messung der Wolkenpartikel der FSSP (Panel b) mit herangezogen werden. Bei Wolkendurchflügen wurden mit allen Ionen-Sonden (LIOMAS, ESP, Strömungsrohr-ESP) stark erhöhte Ionenflüsse detektiert, auf diesen Effekt wird in Abschnitt 7.6 eingegangen. An dieser Stelle und für die gesamte Diskussion der „Ionenwachstums-Ereignisse“ sollen nur Passagen des Fluges betrachtet werden, bei denen keine Wolken

auf der Flugstrecke anzutreffen waren. Um die Bereiche ohne Wolken von den Bereichen mit Wolken zu trennen, wurden numerisch die Bereiche des Fluges ermittelt, bei denen der Kanal der FSSP des Haze Modes ($0.8 < d < 2 \mu\text{m}$) unter $1 / \text{cm}^3$ lag. Dieses Kriterium muss mindestens für ein Intervall von 60 s erfüllt sein, damit von der Prozedur der Bereich als „wolkenfrei“ gekennzeichnet wird. Für den Flug Ub5 sind die so ermittelten wolkenfreien Bereiche in Panel (b) dunkel schraffiert. Ebenfalls in der Abbildung zu erkennen sind die FSSP Daten. Am Anfang, Ende, sowie auf der ersten West-Ost Strecke sind deutlich Wolken zu erkennen, die LIOMAS Daten werden in diesen Bereichen nicht diskutiert.

In den wolkenfreien Gebieten schwankt die Zählrate kleiner Ionen zwischen wenigen c/s und 100 c/s. Bei den mittleren Ionen fallen zwei Bereiche (ca. 30 000 und 35 000 s) auf, bei denen die Zählrate erhöht ist, in diesen Bereichen ist auch die Zählrate massereicher Ionen leicht erhöht. Die Zählrate kleiner Ionen ist insbesondere zu Beginn dieser beiden Ionenwachstums-Ereignisse relativ niedrig. Die über diese Bereiche gemittelten HPM-Spektren sind in der Abbildung 7.11 dargestellt. Beide Spektren sind sich recht ähnlich, die Zählrate im Maximum beträgt lediglich 10 c/s, bis zu einer Masse von ca. 700 amu sind Ionenzählraten deutlich oberhalb der Dunkelzählrate in den Spektren zu erkennen. Die Spektren sind wiederum mono-modal, eine Mode nukleierter Ionen deutet sich evtl. im oberen Spektrum durch eine leichte Erhöhung der Zählrate im Massenbereich 700-2 580 amu an. Das erste Ereignis wurde zwischen 2 kleineren Wolkengebieten detektiert, innerhalb des Ereignis-Bereiches scheint jedoch lediglich ein Spektrum von Wolken beeinflusst zu sein, daher wird dieser Bereich als wolkenfrei angesehen und hier diskutiert.

Die Partikel Daten in Abbildung 7.10 Panel (c), zeigen, dass die dunkel unterlegten Bereiche erhöhter Zählrate mittlerer Ionen wiederum mit Bereichen erhöhter N_3 Konzentrationen korreliert sind, bei dem ersten Ereignis erreicht N_3 über $10\,000 / \text{cm}^3$, wobei N_{14} unter 1 000 liegt. Dies entspricht einem Nukleations Burst. Die Konzentration der Akkumulations Moden Partikel durchläuft ein Minimum. In beiden Fällen ist, die Volatilität der Partikel sehr hoch. Bei Beheizen des Lufteinlasses auf 250°C werden lediglich 20-30 N_{10} Partikel/ cm^3 detektiert (nicht in der Abbildung dargestellt). Die relative Feuchte (Panel d) beträgt im ersten Fall nahezu 60 %, was nochmals darauf hin deutet, dass es sich um ein Wolkenrandgebiet handelt. Im zweiten Fall steigt die relative Feuchte von wenigen % bis auf 40 % an. Die Temperatur beträgt jeweils ca. 228 K.

Der Verlauf von O_3 , der zusammen mit dem von CO in Abbildung 7.12, oben dargestellt ist, macht deutlich, dass weite Strecken des Fluges durch die Stratosphäre führten. In den zwei hier interessierenden Gebieten deuten lokale Minimas des O_3 Verlaufes darauf hin, dass eine troposphärische Luftmasse bis in die Stratosphäre transportiert wurden. Dies zeigen auch die gleichzeitigen lokalen Maximas von CO.

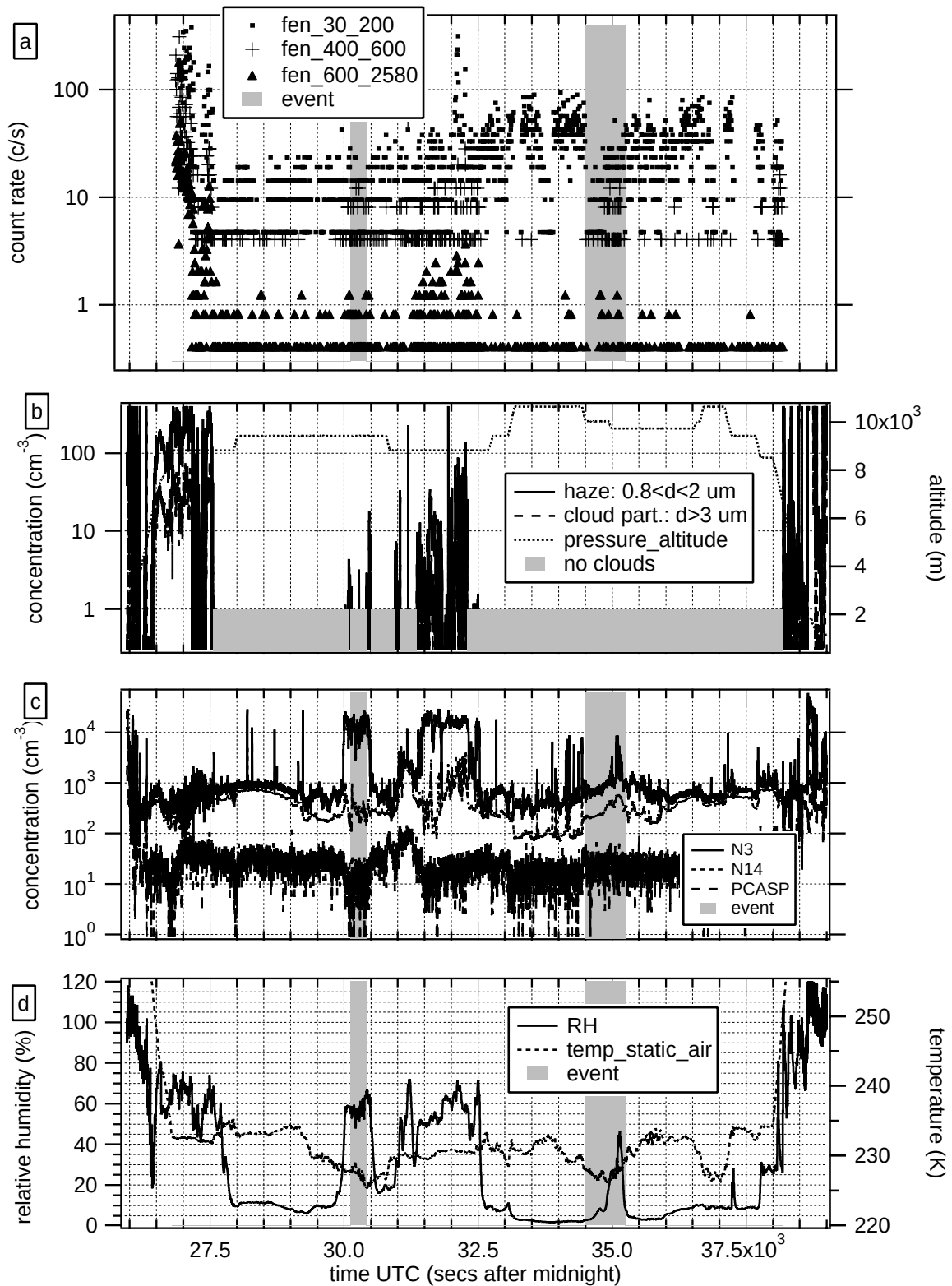


Abbildung 7.10: Der Flug Ub5: Zeitverläufe der LIOMAS Daten (a), FSSP (b), Partikelkonzentrationen (c), relative Feuchte und Temperatur (d).

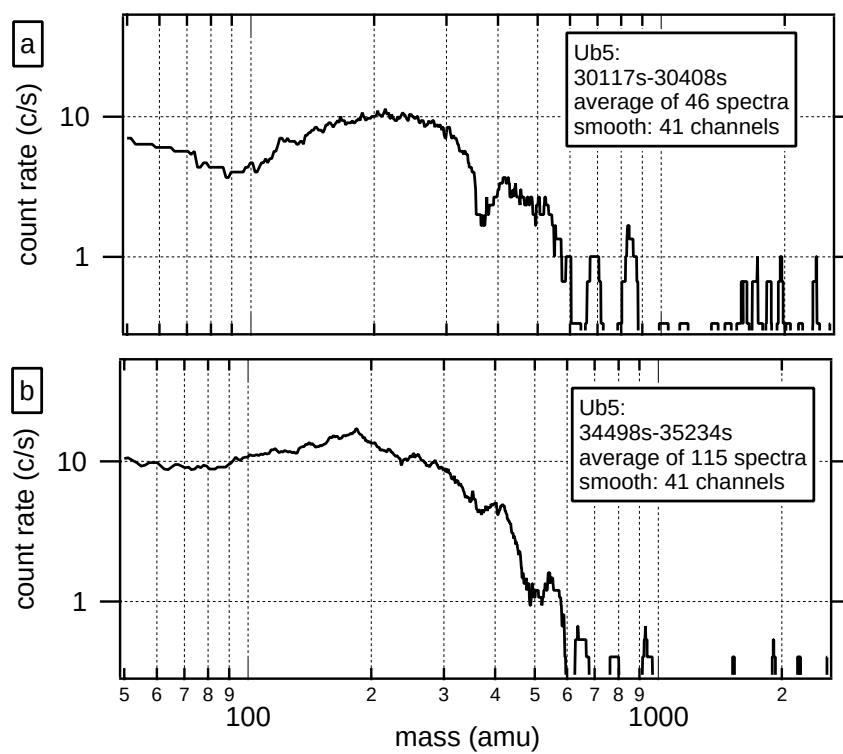


Abbildung 7.11: HPM-Spektren, die über Bereiche von Ub5 gemittelt wurden, bei denen in wolkenfreien Gebieten erhöhte Zählraten mittlerer Ionen detektiert wurden.

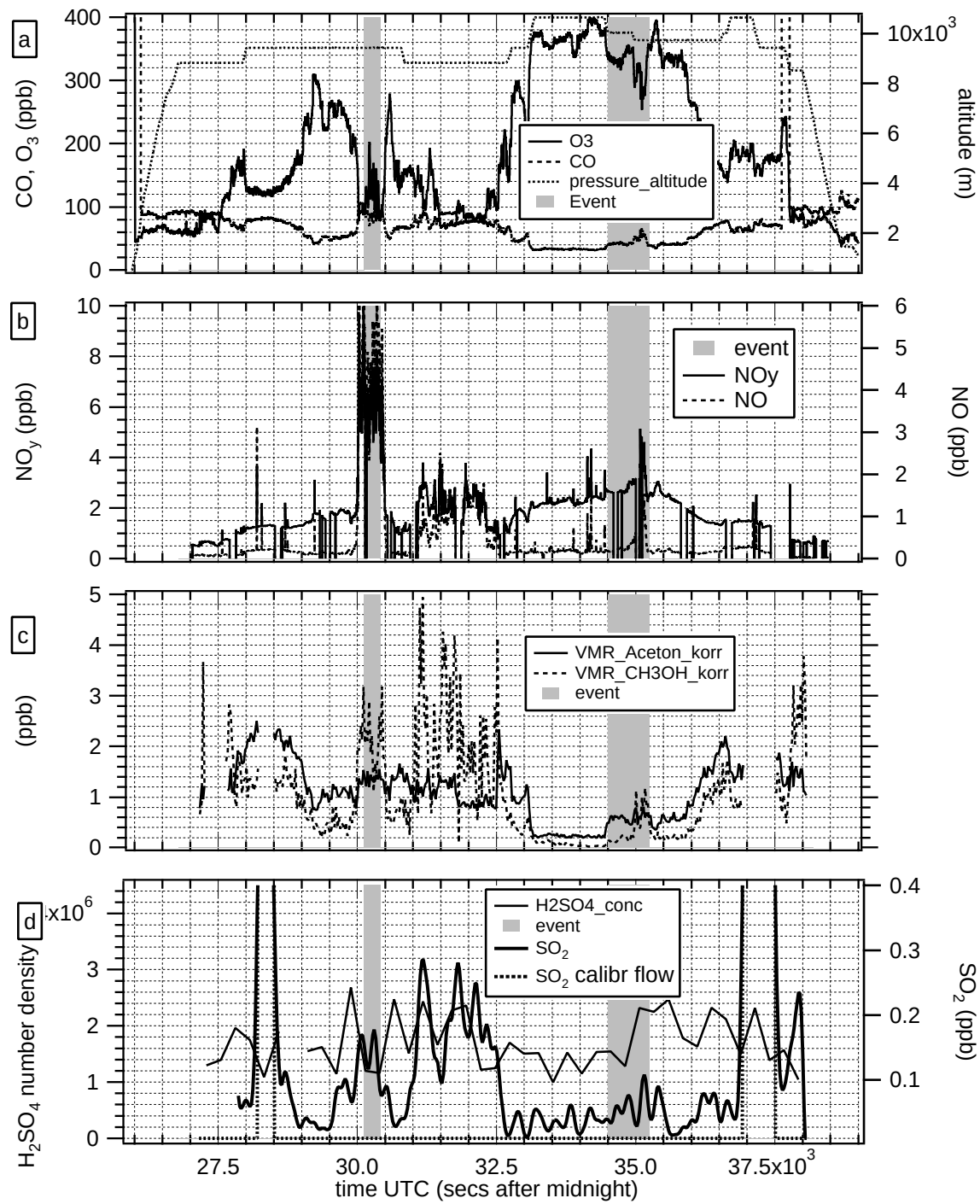


Abbildung 7.12: Ub5, Zeitverläufe von: O_3 , CO , Höhe, NO_y , NO , Azeton, Methanol, SO_2 und H_2SO_4 .

Das Volumen-Mischungs-Verhältnis von NO_y ist in Panel (b) der Abbildung dargestellt, es weist sehr hohe Werte, bis zu 7 ppb auf. Die NO_y Peaks werden von NO Peaks nachgezeichnet, die eine Höhe von 2-4 ppb erreichen. Der erste westliche Wendepunkt des Fluges wurde bei 30 890 erreicht. Die Bereiche, die symmetrisch links und rechts dieses Punktes liegen, entsprechen somit gleichen geographischen Lagen, die in unterschiedlichen Höhen durchflogen wurden. Der höchste NO_y Peak wurde oberhalb eines ausgedehnten Gebietes mit einem NO_y Wert von 2 ppb detektiert, es handelt sich um eine Verschmutzungsblase, die nach oben transportiert wurde. Die Tatsache, dass es sich um eine schnell konvektierte Luftmasse handelt wird auch dadurch belegt, dass das Volumen-Mischungs-Verhältnis von HNO_3 (nicht in der Abbildung) nur bei ca. 0.5 ppb liegt, und somit nur einen sehr geringen Anteil des NO_y ausmacht. HNO_3 entsteht aus NO_2 in einer Reaktion mit OH. Innerhalb von Stunden bis Tagen wird NO_2 in HNO_3 umgewandelt, der Anteil den HNO_3 an dem gesamten NO_y hat, steigt dadurch [Gri00]. Auch auf den höheren Flugniveaus wurden noch recht hohe NO_y Werte detektiert. Die zwei Peaks bei 34 200 und 35 100 s stellen vermutlich die oberen Ausläufer der Verschmutzungsblase dar.

Das VMR von Methanol (Panel c) folgt dem starken NO_y Peak, Azeton nimmt in den schraffierten Bereichen die Werte 1 und 0.6 ppb an, dies entspricht hohen stratosphärischen Werten.

Aus den Verläufen von SO_2 und H_2SO_4 lässt sich auf Grund der großen Streuung wiederum keine Aussage über deren Einfluss auf das Ionenwachstum ableiten.

Bei den beiden Ionenwachstums-Ereignissen, die auf dem Flug Ub5 detektiert wurden, handelt es sich um deutlich verschmutzte Luftmassen, die durch starke Konvektion in die untere Stratosphäre transportiert wurden, bzw. um stratosphärische Luftmassen, die durch starke Konvektion gehoben wurde. Lokale Maxima der relativen Feuchte, der Partikel N_3 , von CO, NO_y , NO, Azeton und Methanol gehen mit dem Ionenwachstum einher.

7.5 Statistik der Ionenwachstums-Ereignisse

Bei den Flügen Ub2 und Ub5 wurden Situationen beschrieben, bei denen die detektierten positiven natürlichen Ionen massereicher waren als im „Hintergrund-Fall“. In diesem Kapitel sollen nun solche Ionenwachstums-Ereignisse aller 9 LIOMAS Flüge die im Sommer 2000 stattfanden vorgestellt werden. Um den „Ereignis-Fall“ vom „Hintergrund-Fall“ zu unterscheiden, wurden folgende Kriterien für den „Ereignis-Fall“ aufgestellt:

- Keine Wolken.

- Innerhalb eines 250 s Intervalles muss das 2-Impuls-Niveau der mittleren Ionen (400 - 600 amu) mindestens 5 mal besetzt sein.
- Innerhalb eines 250 s Intervalles muss das 3-Impuls-Niveau der massereichen Ionen (600 - 2 580 amu) mindestens 5 mal besetzt sein.

Falls nur die zwei ersten Kriterien erfüllt sind, wie es bei den bereits vorgestellten Ereignissen der Flüge Ub2 und Ub5 der Fall ist, wird im Folgenden von einem „schwachen Ereignis“ gesprochen. Die oben eingeführten Kriterien ergeben für das Massenfenster der mittleren Ionen mindestens ca. 20 Impulse, was einer mittleren Zählrate von 2 c/s und damit mindestens der zwanzigfachen Dunkelzählrate entspricht. Das dritte Kriterium ist so formuliert, dass die durchschnittliche Zählrate ca. der fünffachen Dunkelzählrate entspricht.

Mit der Erfüllung der ersten beiden oder aller drei Kriterien ging zumeist die Erniedrigung der Zählrate kleiner Ionen einher, mögliche Ursachen hierfür wurden ausführlich in Abschnitt 7.3 diskutiert.

Während der 9 Messflüge absolvierte LIOMAS eine Gesamtmesszeit von 66 609 s, wobei davon 49 537 s in der wolkenfreien Atmosphäre stattfanden. Die ersten beiden Kriterien waren bei 9 038 s erfüllt, dies entspricht 18 % der wolkenfreien Messzeit. Das dritte Kriterium war zusätzlich während 3 162 s dieser Zeit erfüllt, dies entspricht 6 % der wolkenfreien Messzeit. Diese Zeiten gliedern sich in insgesamt 17 Ereignisse, von denen 11 „schwache Ereignisse“ (1, 2 Kriterium) und 6 „Ereignisse“ (1, 2, 3 Kriterium) darstellen. Die Ereignisse und „schwachen Ereignisse“ dauerten zwischen 200 und 1 400 s, bei einer durchschnittlichen Länge von 530 s. Dies entspricht einer horizontalen Ausdehnung von ca. 100 km. HPM-Spektren der 6 Ereignisse sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Alle Spektren wurden über das gesamte Ereignis gemittelt, und mit einem laufenden Mittel von 41 Kanälen geglättet. In Panel (a) sind die Fehlerbalken des statistischen Fehlers eingezeichnet**. Auf den Flügen Ub4 und E1 wurden jeweils 2 Ereignisse und auf den Flügen E2b und E4 jeweils 1 Ereignis beobachtet. Die Spektren unterscheiden sich deutlich voneinander. Die zweiten Ereignisse der Flüge Ub4 (Ub4-2) und E1 (E1-2) und das Ereignis des Fluges E4 (rechte Hälfte der Abbildung) weisen Ionen auf, die Massen bis ca. 700 amu besitzen (im höheren Massenbereich unterscheidet sich die Zählrate nur wenig von der Dunkelzählrate) und somit nur geringfügig massereicher sind, als die in den Abbildungen 7.7 und 7.11 dargestellten „schwachen Ereignisse“. Im Gegensatz dazu sind in den Spektren der ersten Ereignisse der Flüge

**Der statistische Fehler berechnet sich wie folgt: Durch die Glättung der 2048 Kanäle über 41 Kanäle entstehen 50 Punkte, durch die sich das Spektrum darstellen ließe, die mittlere Zählrate dieser Punkte wird mit der Zeit multipliziert, die zur Messung zur Verfügung standen, dies ist das Produkt aus 41 (Glättung), 0.00158 s (Verweilzeit pro Kanal) und der Anzahl der addierten Spektren. Aus der Anzahl der Impulse pro Punkt lässt sich der Fehler berechnen.

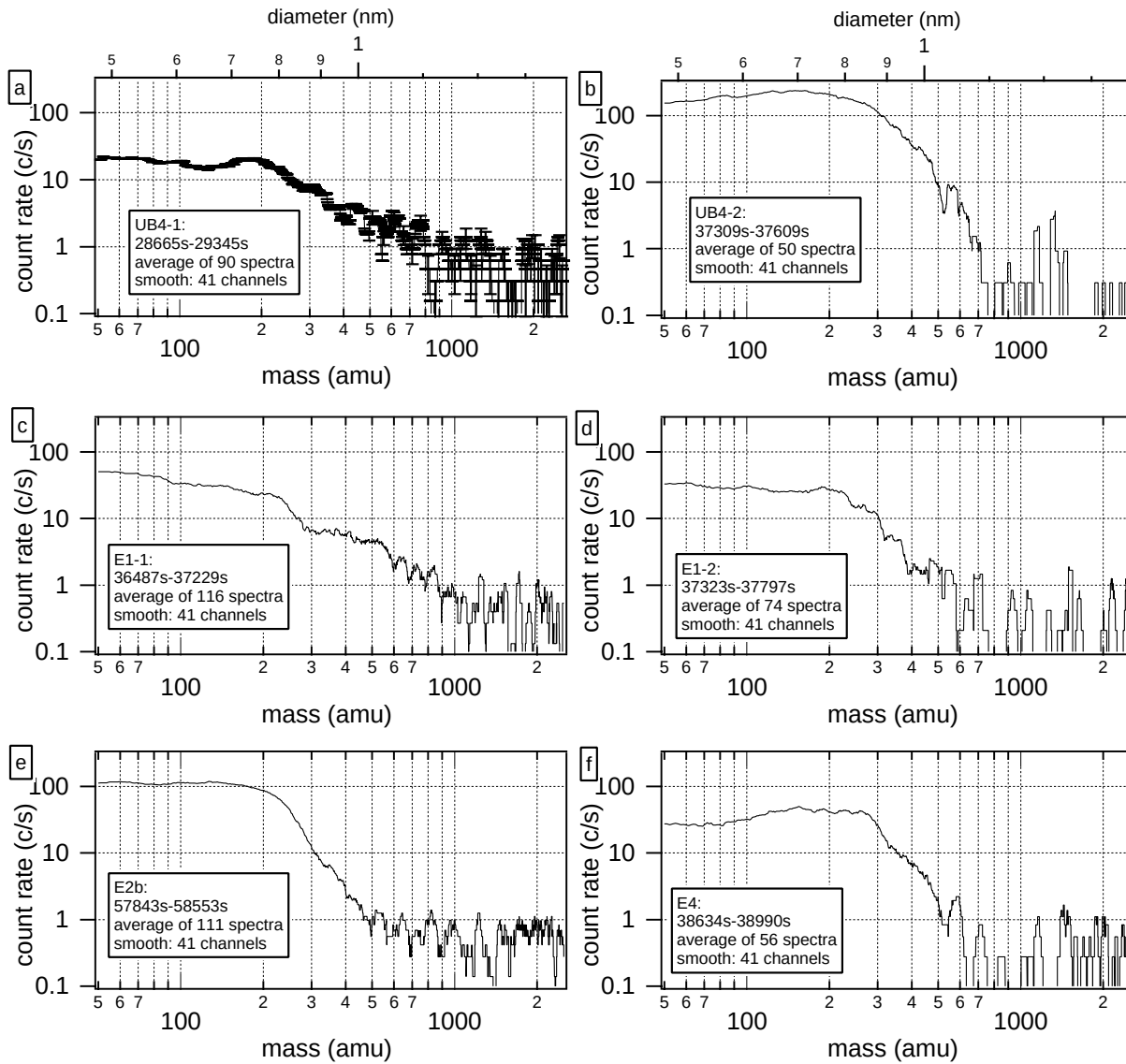


Abbildung 7.13: HPM-Spektren, der sechs stärksten Ionenwachstums-Ereignisse, der Messkampagnen UFA und Export. Die angegebenen Durchmesser sind unter der Annahme sphärischer Partikel einer Dichte von 1.4 g/cm^3 berechnet worden.

Ub4 (Ub4-1) und E1 (E1-1) und im Ereignis des Fluges E2b (linke Hälfte der Abbildung) deutlich Ionen bis zum Ende des Massenbereiches nachgewiesen worden. Der Anteil der Ionen, die massereicher als 2000 amu sind, beträgt ca. 2, 1, und 0.8 %, bei den Ereignissen Ub4-1, E1-1 und E2b. Diese Spektren weisen eine deutliche bi-modale Struktur auf, die an der Abnahme der Steigung des HPM-Spektrums im Bereich 600 - 1000 amu zu erkennen ist. Dies deutet auf die Existenz einer Nukleations-Mode der Ionen hin.

Wenn man annimmt, dass Ionen einer Masse von 2000 amu stabile, frisch nukleierte Aerosolpartikel darstellen und eine Ionenbildungsrate von 30 Ionenpaaren/cm³s

Flug	Dauer	HNO ₃	PV	O ₃	RH	Temp	NO _y	No	CO
	s	ppb	pvu	ppb	%	K	ppb	ppb	ppb
Ub4-1	580	0.4	0.3	55	23	231	6	1.5	80,120
Ub4-2	300	0.9	4	230	40	218	2	0.3	60
E1-1	742	0.5	1-2.5	60,100	28*	235	1,0.5	0.1	80
E1-2	474	0.3	2	60, 80	28-50*	227	1	0.3	90
E2b	710	0.3	0.5	60	30-20	235	0.5	0.05	80
E4	356	0.8	0.8	100-200	35	233	1.5	0.1	75-100

Tabelle 7.2: Flug-/Ereignisname, Beginn und Dauer der Ionenwachstums-Ereignisse. In der Tabelle sind mittlere Werte für die Potential Vorticity (PV), relative Feuchte (RH) und die Temperatur angegeben. Über die Ereignisdauer gemittelte Volumen-Mischungs-Verhältnisse von HNO₃, O₃, NO_y, NO und CO. * ECMWF Daten.

in 10 km Höhe (siehe Abbildung 2.1) voraussetzt, dann entstehen in den Ereignissen Ub4-1, E1-1 und E2b 0.6, 0.33, und 0.24 Aerosolpartikel pro cm³ und s. In einer Stunde könnten somit 2 160, 1 080 und 864 AP/cm³s aufgebaut werden. Dies stellt in der Tat beträchtliche Nukleationsraten über ioneninduzierte Nukleation dar, die bei 4 % (gesamt 2032s) der wolkenfreien Messzeit nachgewiesen wurden. Allerdings stellen diese Nukleationsraten eher untere Grenzen der ioneninduzierten Nukleation dar, denn diese Ionen sind durch Kondensation gewachsen und weniger massereiche Ionen, die zuvor durch Rekombination verloren gingen, könnten ebenso stabile AP produziert haben, was mit LIOMAS nicht nachgewiesen werden kann. Hinzu kämen desweiteren AP, die durch Nukleation negativer Ionen entstanden sind. Natürlich könnte es sich bei den detektierten massereichen Ionen auch um über einen anderen Mechanismus (homogene Nukleation) entstandene neutrale Partikel handeln, an die sich atmosphärische Ionen angelagert haben. Die Wahrscheinlichkeit solch kleine Partikel zu ionisieren ist sehr gering, es müsste dann eine sehr große Anzahl solcher Partikel vorhanden sein, die Erhöhung der LIOMAS Zählrate hätte dann keine ioneninduzierte Nukleation, aber einen sehr starken anderen Nukleationsprozess nachgewiesen.

Unter der Voraussetzung, dass ein Ion dessen Masse 2000 amu beträgt z.B. durch Aufnahme von 20 Molekülen X mit der Masse von je 100 amu während seiner Rekombinationslebensdauer von ca. 100 s entsteht, so beträgt die benötigte Konzentration des Spurengases X nach den Gleichungen 6.10 und 6.11 (X statt H₂SO₄) 10⁸ cm⁻³ bzw. ca. 12 ppt. Dies übersteigt die gemessene H₂SO₄ Konzentration um einen Faktor 50, liegt jedoch weit unter den gemessenen Konzentrationen der Spurengase Azeton und Methanol.

In den Tabellen 7.2 und 7.3 sind zu jedem der 6 Ereignisse die Daten der zusätzlichen Messsonden aufgeführt. Für jede Vergleichsgröße wird ein über den Zeitraum des

Flug	H ₂ SO ₄ 10 ⁷ cm ⁻³	SO ₂ ppt	Azeton ppb	N3 cm ⁻³	N5 cm ⁻³	N14 cm ⁻³	heat cm ⁻³	PCASP cm ⁻³
Ub4-1	0.2	250	1.6	32000	28000	700	100	30
Ub4-2	0.24	100-50	1.6	800	800	300	80	30
E1-1	0.2	50-100	1.9*	400	400	300	130	10
E1-2	0.1	100,220	0.9*	700	700	500	100	10
E2b	0.35	280,100	1-1.8	350	350	200	50	10
E4	0.2	150	1.4	10000	9000	1000	150	30

Tabelle 7.3: Mittlere Konzentrationen der Spurengase H₂SO₄, SO₂ und Azeton, während der Ionenwachstums-Ereignisse. N3, N5 und N14 gibt die Konzentration der Aerosolpartikel mit Durchmessern über 3, 5 und 14 nm an. Heat steht für den auf 255 °C geheizten 10 nm Partikelzähler, mit dem der nicht volatile Anteil der Aerosolpartikel bestimmt wird. PCASP: Konzentration der Aerosol Partikel mit $0.2 < d < 0.8 \mu\text{m}$. * Unkorrigiert, tatsächlich ca. 40 % höher.

Ereignisses gemittelter Wert angegeben. Die PV und O₃ Daten zeigen, dass lediglich Ereignis Ub4-2 in der Stratosphäre und Ereignis E4 im Grenzbereich zwischen Stratosphäre und Troposphäre detektiert wurden, alle anderen Ereignisse wurden in der Troposphäre nachgewiesen. Die relative Feuchte betrug immer über 20 %, die Temperatur lag zwischen 218 und 235 K. Die NO_y und NO Konzentrationen waren bei den Ereignissen des Fluges Ub4 ähnlich wie bei den zuvor diskutierten „schwachen Ereignissen“ des Fluges Ub5 und deuten wiederum auf starken konvektiven Einfluss hin. Die hohen CO Werte mit zumeist mehr als 80 ppb dokumentieren, dass die Ereignisse vorwiegend in verunreinigten Luftmassen anzutreffen sind. Dies zeigen auch die Azeton Werte (Tabelle 7.3), die in allen Ereignissen deutlich über einem ppb lagen. Auf die SO₂ und H₂SO₄ Daten wird in der Diplomarbeit von H. Aufmhoff näher eingegangen [Auf01]. Die große Streuung, v.a. der SO₂ Daten erlaubte es nicht, einen direkten Zusammenhang dieser Spurengase mit den Ionenwachstums-Ereignissen abzuleiten. Bei den Partikeldaten fällt auf, dass nur die Ereignisse Ub4-1 und E4 durch sehr hohe Konzentrationen feiner Partikel ausgezeichnet sind. In diesen beiden Fällen ist auch die Konzentration der Partikel N14 recht niedrig, so dass von „Nukleation Bursts“ in herkömmlichem Sinne gesprochen werden kann. In den anderen Fällen fallen die N3 und N5 Konzentrationen mit Werten von einigen Hundert recht niedrig aus und stellen im Zeitverlauf auch keine lokalen Maxima dar. Der Anteil nicht volatiler Partikel ist durchweg sehr gering, ebenso wie die Konzentration der Akkumulations Moden Partikel (PCASP), die als Maß für die Aerosoloberflächendichte angesehen werden kann. Betrachtet man die 5 Tage Rückwärtstrajektorien der entsprechenden Luftmassen, so fällt bei zwei der stärksten Ereignissen Ub4-1 und E2b auf, dass die Luftmassen innerhalb der letzten 1-3 Tage von der Erdoberfläche bzw. Wasseroberfläche durch starke

Konvektion in die obere Troposphäre transportiert wurden. Die anderen Trajektorien weisen keine Besonderheiten auf.

Die Diskussion kann auch unter Einbeziehung der 11 „schwachen Ereignisse“ erweitert werden, von diesen 11 wurden 4 schon ausführlich in den Abschnitten 7.3 und 7.4 besprochen. Die relative Feuchte betrug immer über 20 %, oftmals änderte sie sich auf bis zu 50 %, da in einigen Fällen solche Ereignisse in der Nähe von Wolken detektiert wurden. Die Temperatur betrug zwischen 222 und 240 K, die in Abschnitt 7.4 beschriebenen Fälle waren die einzigen „schwachen Ereignisse“, bei denen hohe NO_y und NO Werte beobachtet wurden. 3 dieser 11 Ereignisse wurden in der US, 2 in der Tropopausengegend und 6 in der OT detektiert. Die Luftmassen in der US fielen jedoch durch hohe CO und Azeton Werte auf und waren somit durch troposphärische Luftmassen beeinflusst (siehe Abschnitt 7.3). Die Azeton Werte lagen bei den „schwachen Ereignissen“ mit Ausnahme des Fluges Ub2 (Abschnitt 7.3) mit Werten um 1 ppb, etwas niedriger, als bei den „Ereignissen“. Die Konzentrationen der Partikel N_3 und N_5 lagen mit Werten zwischen 400 und 15 000 cm^{-3} , und Häufungen bei 2000 - 3000 im Durchschnitt wesentlich höher als bei den Ereignissen, zumeist wurden lokale Maxima durchlaufen. Der Anteil nicht volatiler Partikel ($< 100 \text{ cm}^{-3}$) und die Konzentration der Akkumulations Moden Partikel ($10 - 40 \text{ cm}^{-3}$) war ebenfalls recht gering.

7.6 Wolkeneffekt

Bei Wolkendurchflügen zeigten alle Ionensonden (LIOMAS, ESP^{††} und SR-ESP) stark erhöhte Ionenflüsse. Zur Illustration ist in Abbildung 7.14 der Flug Ub3, der über weite Strecken innerhalb von Wolken stattfand, dargestellt. Die Flughöhe und die Daten der FSSP (Haze Mode, $0.8 < d < 2 \mu\text{m}$) sind in Panel a zu erkennen. Die ESP (Panel b) zeigt dann, wenn die FSSP Wolken anzeigt, Ströme bis zu 10^8 A . Dies entspricht einer Erhöhung gegenüber den wolkenfreien Flugphasen um ca. 3 Größenordnungen. Bei der SR-ESP (Panel c) sind trotz des in Abschnitt 7.3 erwähnten, im Laufe des Fluges zunehmenden Stromes, in Wolken ebenfalls Erhöhungen des Stromsignales zu erkennen. Sowohl die LIOMAS Zählrate leichter Ionen als auch die Zählrate massereicher Ionen (Panel c) steigen innerhalb von Wolken um 1 - 2 Größenordnungen an.

Die kompakte Korrelation zwischen dem ESP Strom und der LIOMAS Zählrate massereicher Ionen (600 - 2580 amu) wird durch den Scatterplot in Abbildung 7.15 verdeutlicht.

Das LIOMAS HPM-Spektrum (Abbildung 7.16), das über den Zeitraum eines Wolkendurchfluges (54 186 - 54 619 s) gemittelt wurde, zeigt eine hohe Zählrate von ca.

^{††}Mit der ESP wurden zusätzlich stark erhöhte Ionenflüsse bei Auf- und Abstieg des Flugzeuges, insbesondere in feuchten Luftmassen, detektiert.

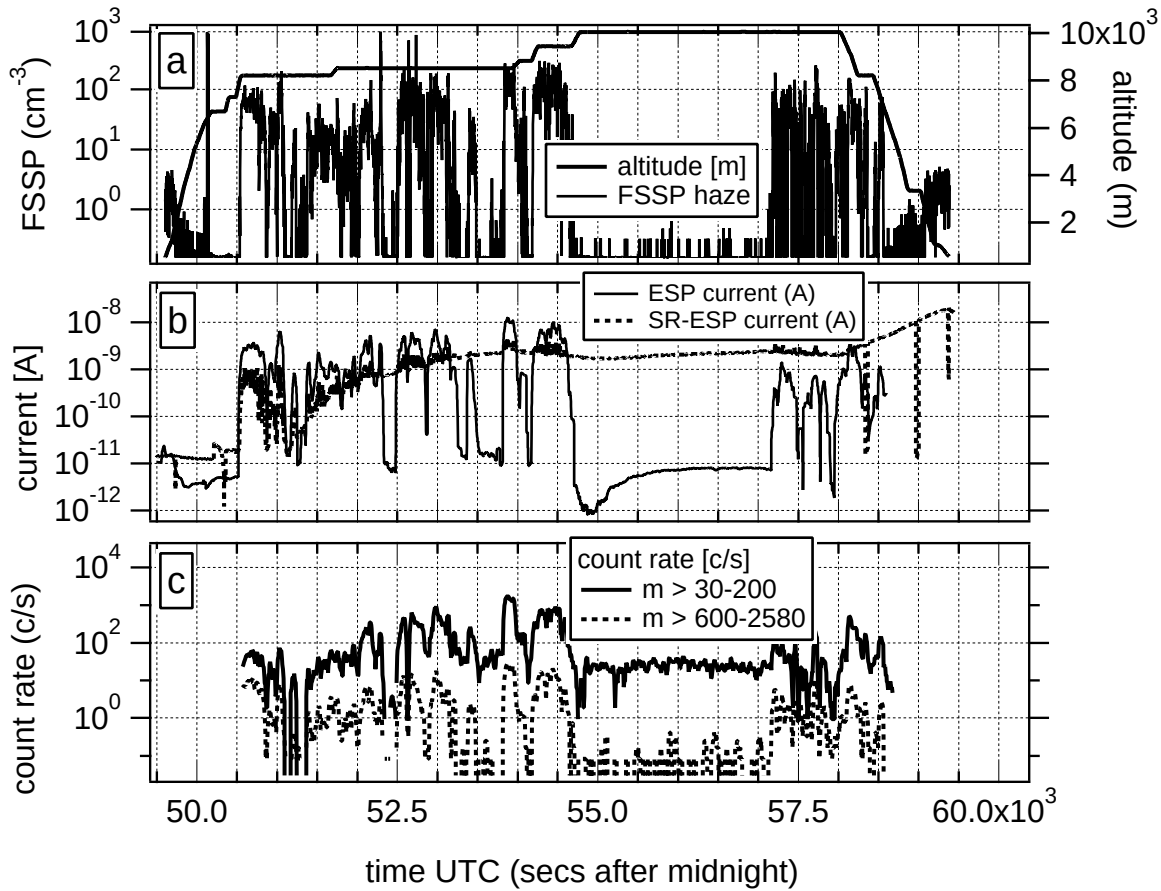


Abbildung 7.14: Flug Ub3: Zeitverlauf der Flughöhe und FSSP haze mode ($0.8 < 2 \mu\text{m}$) (Panel a). Die Stromsignale von ESP und Strömungsrohr-ESP sind Panel b dargestellt. Panel c: LIOMAS Zählraten der leichten Ionen (30-200 amu) und der massereichen Ionen (600-2580 amu).

700 c/s im Maximum. Der Großteil der Ionen besitzt Massen unter 300 amu, jedoch ist eine Mode massereicher Ionen deutlich zu erkennen. Für 5 % der Ionen gilt $m > 300$, für 2 % der Ionen gilt $m > 1000$ und für 0.8 % der Ionen gilt $m > 2500$.

Drei verschiedene Messgeräte, die auf zwei verschiedenen Messtechniken beruhen, zeigen stark erhöhte Ionenflüsse bei Wolkendurchflügen. Dies deutet auf eine effektive Ionenproduktion innerhalb von Wolken bzw. bei Wolkendurchflügen hin. Zusätzlich zeigt die LIOMAS Messung die Anwesenheit sehr massereicher Ionen. Über diesen „Wolkeneffekt“ wurde bereits von S. Wilhelm in seiner Diplomarbeit berichtet [Wil00]. Mögliche Mechanismen, die zur Entstehung dieser „Wolken-Ionen“ führen könnten, sind:

- Fragmentierung von Wolkenelementen bei dem Auftreffen dieser Elemente mit hoher Geschwindigkeit auf das Flugzeug bzw. auf die Sammelleitungen der Messgeräte.

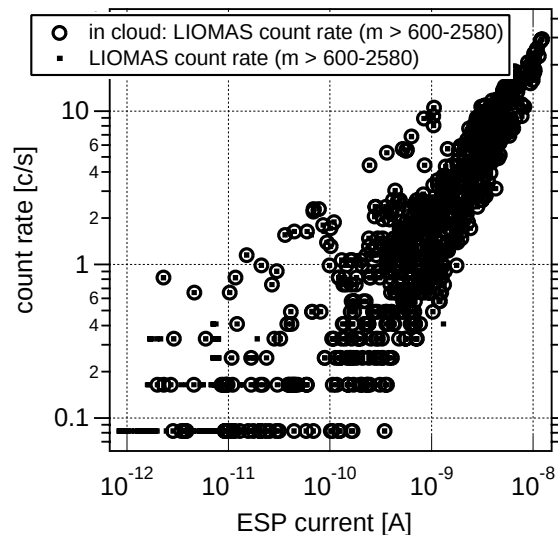


Abbildung 7.15: Ub3: Massereiche Ionen vs ESP Strom. Messpunkte, die innerhalb von Wolken gewonnen wurden, sind durch Kreise gekennzeichnet. Es besteht eine kompakte Korrelation beider Messsignale innerhalb von Wolken.

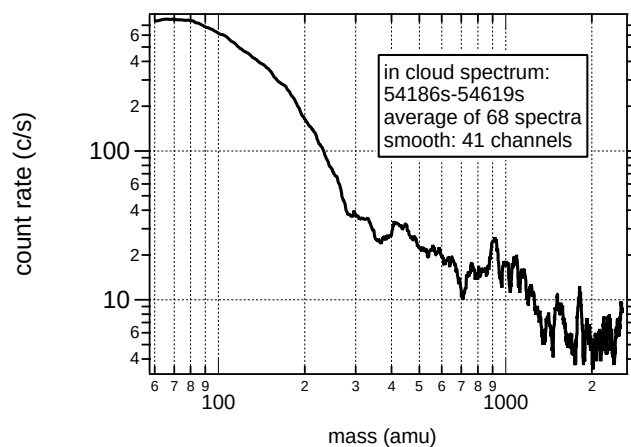


Abbildung 7.16: Ub3: HPM-Spektrum, das innerhalb einer Wolke gewonnen wurde.

- Elektrische Entladungen zwischen Wolken und Flugzeug.
- Natürliche Prozesse der Ionenentstehung innerhalb von Wolken, ohne den Einfluss des Flugzeuges.

Die Entstehung und die Natur der „Wolken-Ionen“ wird gegenwärtig von unserer Gruppe untersucht. Hierzu werden Experimente in einem Wind-Tunnel, bei dem sich die Windgeschwindigkeit systematisch variieren lässt, durchgeführt. Flugzeugmessungen innerhalb von Wolken mit einer PIT-MAS Sonde in Linien-Mode sollen die chemische Natur der Ionen genauer beleuchten.

Die „Wolken-Ionen“ sind aus folgenden Gründen von Interesse. Solche Ionen, insbesondere die massereichen, können zur Bildung von Aerosolpartikeln führen. Die mas-

sereichen Ionen könnten auch von Aerosol Detektoren detektiert werden und wie von LIOMAS fälschlicherweise als erhöhte atmosphärische Konzentrationen interpretiert werden. Desweiteren sollten elektrische Entladungen von der Bildung von Radikalen begleitet sein, was zur Bildung von O_3 , NO_x und HO_x führt. Die flugzeuggetragenen Messungen dieser Gase könnten dann ebenso verfälscht werden.

7.7 Diskussion

LIOMAS wurde im Sommer 2000 in der OT und US auf 9 Messflügen erfolgreich eingesetzt, um die Massenverteilung positiver natürlicher Ionen zu messen. Das Gerät funktionierte technisch zu 100 %. Zum Vergleich standen zahlreiche von anderen Messgeräten gewonnene Daten zur Verfügung.

Es wurden typische Massenverteilungen positiver Ionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre vorgestellt. Unter „ruhigen Hintergrundbedingungen“ (v.a. niedrige relative Feuchte) besitzen weniger als 1-2 % der Ionen eine Masse über 400 amu, bei weniger als 1 % aller Ionen können Massen oberhalb von 600 amu auftreten. In genauer untersuchten Ausnahmefällen ändert sich die Ionenmassenverteilung drastisch. Solche Ausnahmefälle herrschten in 18 % der durchflogenen Luftmassen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Ionenwachstums-Ereignisse im Allgemeinen sowohl in troposphärischen als auch in stratosphärischen Luftmassen detektiert wurden. Bei den stratosphärischen Luftmassen handelte es sich jedoch um stark konvektierte, durch troposphärische Luftmassen beeinflusste Gebiete. Konvektionen lösten auch in einigen der troposphärischen Fälle das Ionenwachstum aus.

Einige Fälle wurden am Rand von Wolkengebieten detektiert. Eine relative Feuchte von mindestens 20 % scheint Voraussetzung für ein effektives Ionenwachstum zu sein, reicht alleine jedoch nicht aus. U.U. beeinflusst ein Stoff, der erst ab einem gewissen Hydratisierungsgrad aufgenommen werden kann, das Ionenwachstum, ein solches Verhalten wurde bei den Labormessungen in Abschnitt 6.3 für H_2SO_4 nachgewiesen. Höhere Feuchten als 60 % wurden in Verbindung mit Ereignissen nicht detektiert, da bei ca. 60 % RH Sättigung über Eis herrscht und sich ab diesen RH Werten zumeist Wolken bilden. Über das Ionenwachstum in Wolken können auf Grund des „Wolkeneffektes“ keine Aussagen gemacht werden. Die niedrigen Temperaturen der OT und US scheinen für das Ionenwachstum immer ausreichend zu sein, Ionenwachstum wurde in Luftmassen mit Temperaturen zwischen 218 und 240 K detektiert, dies entspricht einem breiten Temperaturbereich, der für Höhen oberhalb von 8 km typisch ist.

Alle Luftmassen, in denen Ionenwachstum stattfand, zeichneten sich durch relativ hohe Werte von CO und Azeton aus, wobei bei den starken Wachstums-Ereignissen höhere Azeton Werte gemessen wurden. Ionenwachstum scheint vorwiegend in verschmutzten Luftmassen stattzufinden.

Beim Vergleich mit den Partikeldaten zeichneten sich die interessierenden Luftmassen durch eine niedrige Konzentration der Akkumulations Moden Partikel aus. Die Konzentrationen der ultrafeinen Partikel waren sehr unterschiedlich, wobei bei den starken Ereignissen eher niedrige und bei den „schwachen Ereignissen“ höhere Konzentrationen herrschten und diese im letzteren Fall lokale Maxima durchliefen. Alle Luftmassen zeichneten sich durch einen hohen Anteil volatiler Partikel aus.

In Abschnitt 2.2 wurden von der Theorie und teilweise auch vom Experiment erwartete Bedingungen erwähnt, die die Nukleation favorisieren. Diese Bedingungen stimmen z.T. sehr gut mit den hier detektierten Situationen überein. Es wird davon ausgegangen, dass mit LIOMAS Gebiete detektiert werden können, in denen effektive Partikelneubildung stattfindet. Da die nachgewiesenen Ionen eine viel geringere Größe aufweisen, als die $N3$ Partikel, die mit herkömmlichen Partikelzählern nachgewiesen werden, kann mit LIOMAS ein anderes bzw. v.a. ein früheres Stadium der Nukleation untersucht werden. LIOMAS stellt somit für die Aerosolwissenschaft ein neuartiges Messgerät dar, das neue Einblicke in den Mechanismus der Partikelneubildung gestattet.

Innerhalb von Wolken wurden mit allen Ionenmessgeräten sehr hohe Ionenflüsse gemessen. Die Entstehung dieser Ionen ist noch unklar, zum Einen könnte es sich um einen natürlichen Effekt der Ionenbildung innerhalb von Wolken handeln, wesentlich wahrscheinlicher erscheint jedoch eine Entstehung dieser Ionen beim Auftreffen von Wolkentropfen auf die Lufteinlässe der Messgeräte mit hohen Geschwindigkeiten.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Mit LIOMAS wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neuartiges Messgerät zur Detektion massereicher Ionen entwickelt. LIOMAS Messungen erlauben neue Einblicke in ein frühes Stadium der Nukleation bzw. der Ioneninduzierten Nukleation, dies wurde bei drei verschiedenen Messsituationen und Testmessungen im Labor unter Beweis gestellt.

Im Labor wurde die Sonde kalibriert und weiterentwickelt. Insbesondere wurde die Empfindlichkeit der Sonde in Abhängigkeit von verschiedenen Geräteparametern wie Frequenz des Hochfrequenzgenerators, Durchmesser des Stabsystems, Achsspannung, Ionen- und Elektronen-Beschleunigungsspannung untersucht und mit den optimierten Parametern ein Geräteneubau durchgeführt. Die Nachweisempfindlichkeit stellte sich als weitgehend unabhängig von der Ionenmasse heraus. Durch die Entwicklung des Lognormal-Fits gelang es, die gemessenen HPM-Spektren in Ionenmassenverteilungen umzurechnen und somit quantitative Untersuchungen zu ermöglichen.

In Kapitel 5 wurden Messungen von LIOMAS im Abgasstrahl eines Düsentriebwerkes am Boden und im Abgasstrahl von in Reiseflughöhe verfolgten Flugzeugen dargestellt. Hierbei wurde festgestellt, dass vom Triebwerk produzierte Chemi-Ionen schnell zu großen Massen anwachsen und somit als Aerosolvorläufer dienen. Bei den Bodenmessungen zeigten die Ionen eine bi-modale Struktur von „Klein-Ionen“ im thermodynamischen Gleichgewicht und „nukleierten“ massereichen Ionen in kinetischer Limitierung. Aufgrund der tiefen Temperaturen und größeren Abgasalter hatte sich bei den Messungen in Reiseflughöhe die Mode der „Klein-Ionen“ zugunsten der nukleierten Mode („Groß-Ionen“) entleert. Das Wachstum negativer Ionen erfolgt effizienter, als dasjenige positiver Ionen. Bei niedrigem Schwefelgehalt des Treibstoffes (≤ 66 mg/kg, *FSC*) erfolgt ein effektives Ionenwachstum unabhängig vom *FSC*. Bei höherem Schwefelgehalt (≥ 118 mg/kg) führt H_2SO_4 zu einem zusätzlichen Wachstum der Ionen.

Labormessungen (Kapitel 6) zeigten, dass in einem Strömungsreaktor massereiche $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Cluster-Ionen gebildet werden können. Messungen in Linien-Mode dienten

dazu, die chemischen Prozesse im Strömungsrohr zu analysieren. Die Ionen zeigen eine bi-modale Struktur, wobei die thermodynamische Limitierung der „Klein-Ionen“ und die kinetische Limitierung der massereichen, nukleierten Ionen explizit nachgewiesen werden konnte. Das Wachstum negativer Ionen ist im Vergleich zu dem Wachstum positiver Ionen effizienter. Es wurden systematische Messungen der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Konzentration der Vorläufergase SO_2 und H_2O und von der Verweilzeit der Ionen im Strömungsrohr durchgeführt. Da mit LIOMAS das Wachstum der Ionen kontinuierlich über einen großen Massenbereich verfolgt werden kann, konnten Aussagen über wichtige Parameter der Nukleation, wie die H_2SO_4 Konzentration, die Anzahl der kinetischen Wechselwirkungen, den Akkomodationskoeffizienten und die kritische Masse abgeleitet werden.

Bei umfangreichen Messungen von LIOMAS in der wolkenfreien Hintergrundatmosphäre (Kapitel 7) wurde erstmals die Existenz positiver Ionen mit Massen bis zu mindestens 2 500 amu nachgewiesen. Solche Situationen wurden in 4 % der durchflogenen wolkenfreien Luftmassen detektiert. Unter ungestörten „Hintergrundbedingungen“ besitzen die atmosphärischen Ionen Massen unter 300 amu. In 18 % der Fälle fand ein Wachstum der Ionen bis zu Massen von mindestens 600 amu statt. Es stellte sich heraus, dass solche Ionenwachstums-Ereignisse ab einer relativen Feuchte von 20 % vorwiegend in besonders verschmutzten Luftmassen in der oberen Troposphäre anzutreffen sind. In der unteren Stratosphäre wurde Ionenwachstum nur dann detektiert, wenn die Luftmassen durch Konvektion und troposphärische Luft beeinflusst waren.

In der vorliegenden Arbeit sind zahlreiche Verbesserungsmöglichkeiten für die Sonde aufgeführt worden, wobei einige davon in der nahen Zukunft realisiert werden sollen. Eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit sollte sich mit einer Sonde, die mit zwei verschiedenen Hochfrequenzoszillatoren angesteuert wird, erreichen lassen (siehe Kapitel 4). Ein solches Gerät wird derzeit gefertigt. Für Messungen in der Hintergrundatmosphäre ist eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit auf Grund der geringen Ionendichte von großer Bedeutung. Mit erhöhter Empfindlichkeit könnten auch Messungen mit LIOMAS in der Hintergrundatmosphäre am Boden, wo die Ionendichte noch geringer ist, durchgeführt werden.

Bei einer solchen Sonde ließe sich der Massenbereich durch weitere Absenkung der Frequenz des Oszillators auf 100 000 amu erweitern. Dies wäre v.a. für Labormessungen und Messungen im Abgasstrahl von Düsentriebwerken sehr interessant.

Für die Verbesserung der Masseneichung und der Empfindlichkeitseichung soll demnächst eine Elektrosprayquelle eingesetzt werden. Um die Nachweisempfindlichkeit der Sonde in Abhängigkeit von der Ionenmasse und insbesondere die obere Grenzmasse der noch nachweisbaren Ionen genauer zu charakterisieren sind Vergleichsmessungen mit einem Differential Mobility Analyzer geplant.

In Zukunft sind sowohl im Rahmen von größeren von der Europäischen Union bzw.

dem Bundesministerium für Bildung und Forschung finanzierten Verbundprojekten als auch bei gruppeninternen Vorhaben weitere Einsätze von LIOMAS geplant. Das Projekt PartEmis untersucht die Partikelbildung im Abgasstrahl von Düsentriebwerken an einem Triebwerksteststand. Mit LIOMAS und ESP werden dabei umfangreiche Messungen durchgeführt. Bei Flugzeugmessungen mit einer Ionenfallen Sonde (PIT-MAS) und Experimenten in einem Wolken-Windtunnel soll der „Wolkeneffekt“ genauer untersucht werden. Die Projekte CONTRACE (genehmigt) und UTROPA (beantragt) werden Gelegenheit geben, eine verbesserte LIOMAS Sonde in der Hintergrundatmosphäre mit ähnlichen Vergleichsparametern wie bei UFA einzusetzen und so die Partikelbildung in der oberen Troposphäre weiter zu untersuchen. Hierbei sollten die Ionenmessungen auch auf negative Ionen erweitert werden. Zukünftige Labormessungen könnten systematisch das Wachstum negativer Ionen untersuchen. Hierbei wäre es sinnvoll, die Messungen in Linien-Mode auf einen größeren Massenbereich zu erweitern, um Aussagen über die Größe des kritischen Clusters abzuleiten. Die H_2SO_4 Konzentration sollte mittels CIMS gemessen werden. Eine Klimatisierung des Strömungsreaktors sollte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Nukleation erlauben.

Anhang A

Meteorologische Daten der Messkampagne UFA

A.1 Der Flug Ub2

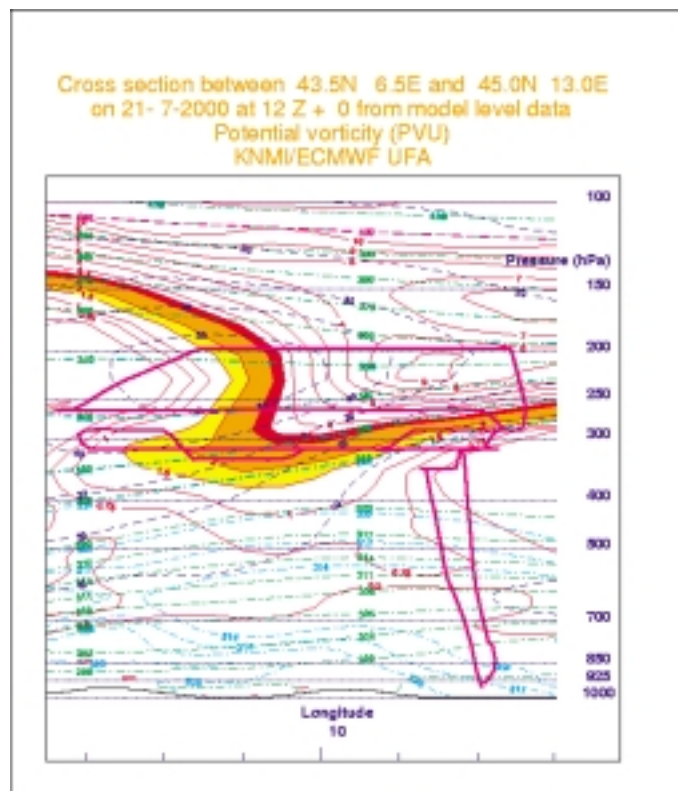


Abbildung A.1: Potential vorticity.

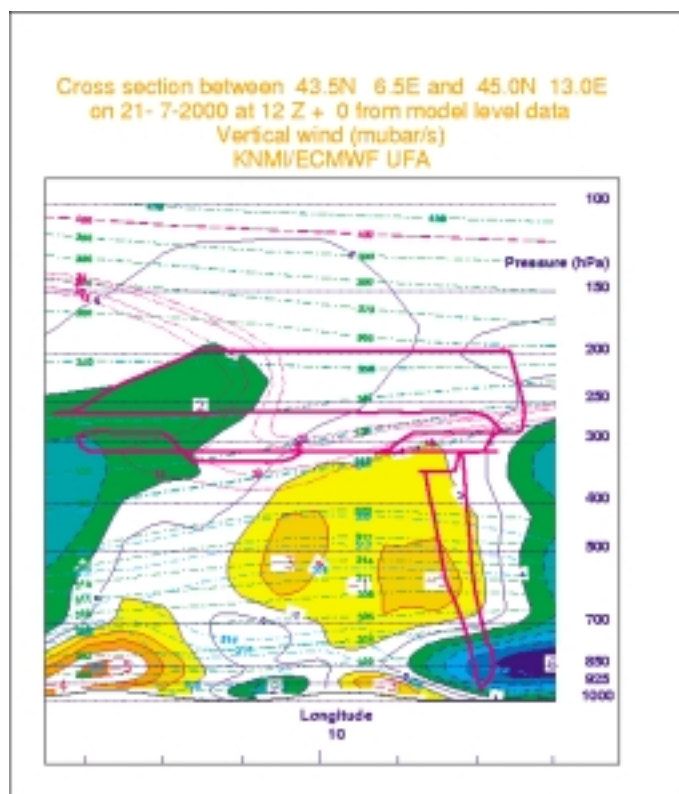


Abbildung A.2: Vertikale Windgeschwindigkeit.

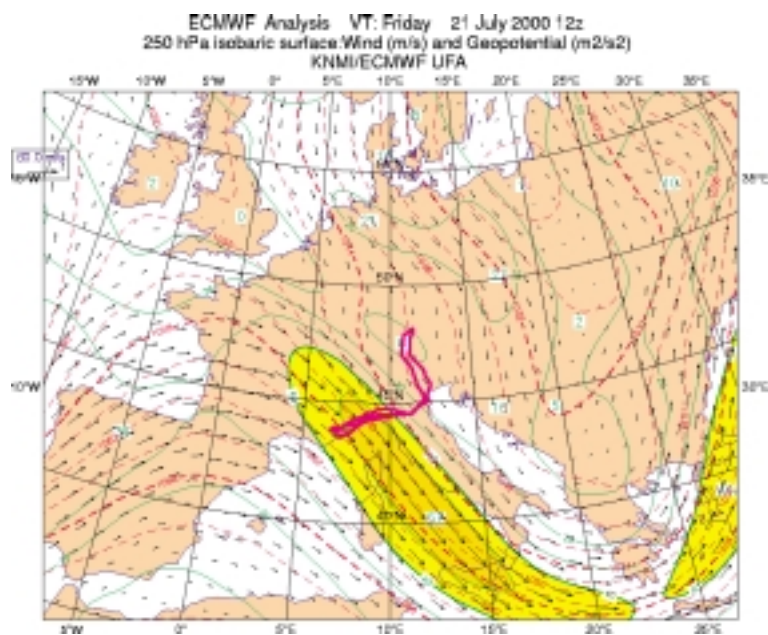


Abbildung A.3: Windgeschwindigkeit auf 250 hPa.

A.2 Der Flug Ub5

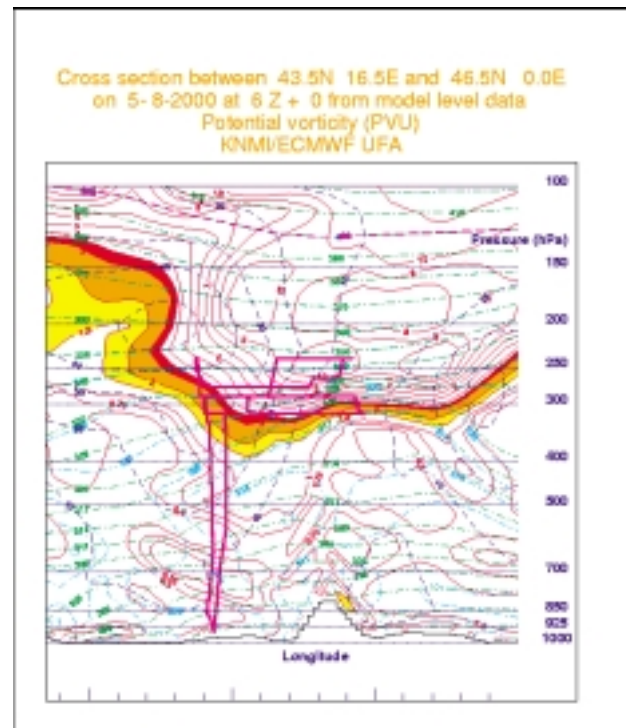


Abbildung A.4: Potential vorticity.

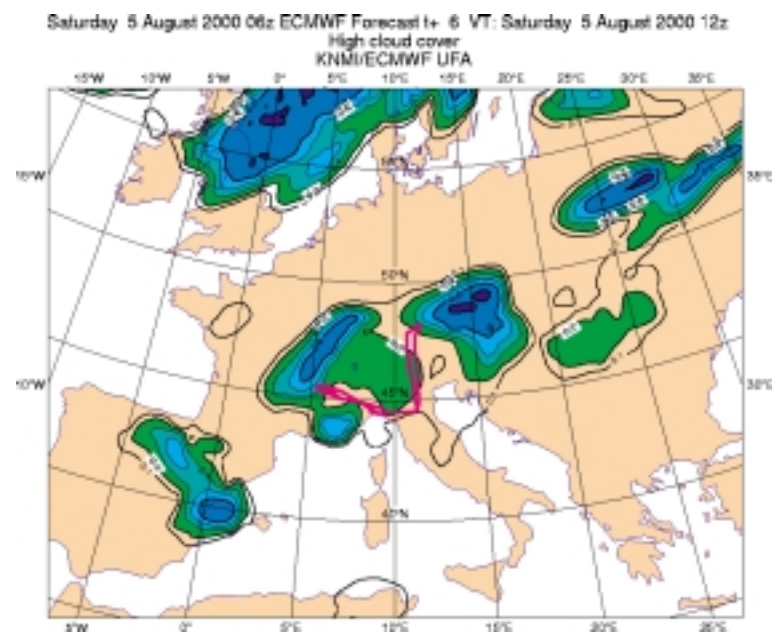


Abbildung A.5: Hohe Wolken.

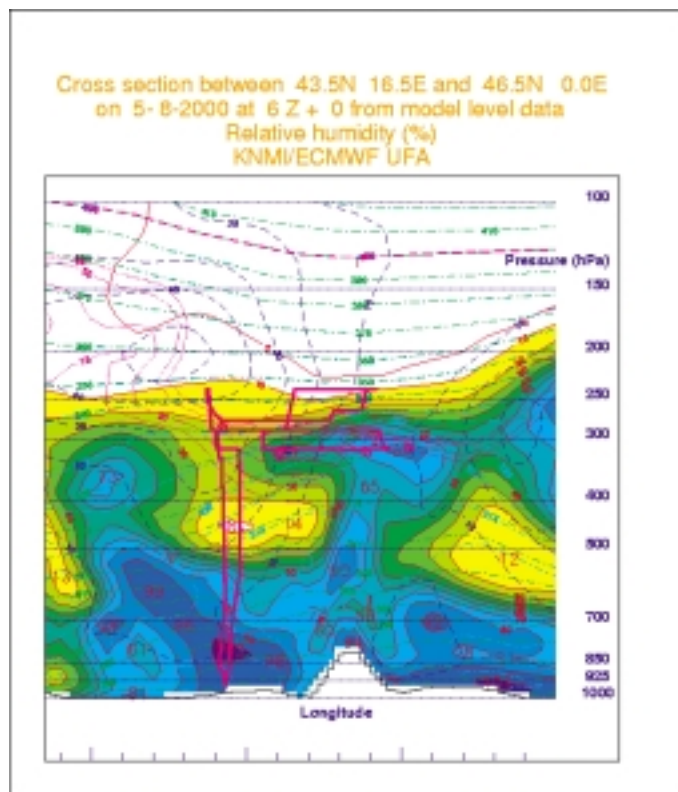


Abbildung A.6: Relative Feuchte.

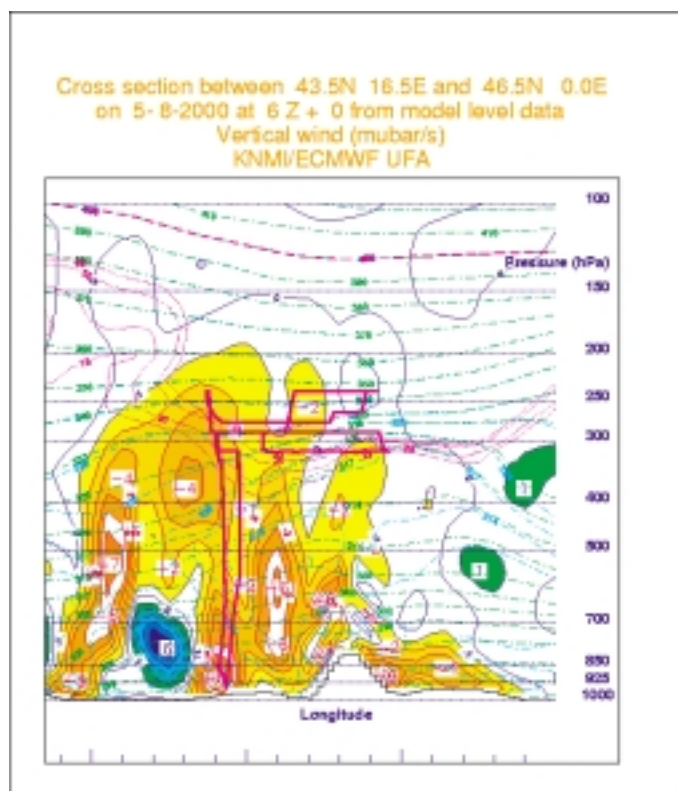


Abbildung A.7: Vertikale Windgeschwindigkeit.

Literaturverzeichnis

- [Abe98] Aberle, S.: *Untersuchungen von Chemiionen mittels eines neuartigen Ionen-fallenmassenspektrometers*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1998.
- [Arn71] Arnold, F., J. Kessel, D. Krankowsky, H. Wieder und J. Zähringer: Negative ions in the lower ionosphere: A mass-spectrometric measurement, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* **33** (1971), 1169.
- [Arn77] Arnold, F., D. Krankowsky und K. Marien: First mass spectrometric measurements of positive ions in the stratosphere, *Nature* **267** (1977), 30.
- [Arn78a] Arnold, F., H. Böhringer und G. Hensen: Composition measurements of stratospheric positive ions, *Geophysical Research Letters* **5** (1978), 653–655.
- [Arn78b] Arnold, F. und G. Hensen: First mass analysis of stratospheric negative ions, *Nature* **257** (1978), 521.
- [Arn80] Arnold, F. und R. Fabian: First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere, *Nature* **283** (1980), 55–57.
- [Arn81] Arnold, F., R. Fabian und W. Joos: Measurements of the height variation of sulfuric acid vapor concentrations in the stratosphere, *Geophysical Research Letters* **8** (1981), 293.
- [Arn82a] Arnold, F.: Ion nucleation - a potential source for stratospheric aerosols, *Nature* **299** (1982), 134.
- [Arn82b] Arnold, F., A. A. Viggiano und H. Schlager: Implications for trace gases and aerosols of large negative ion clusters in the stratosphere, *Nature* **297** (1982), 371–376.
- [Arn85] Arnold, F. und G. Hauck: Lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry, *Nature* **315** (1985), 307–309.

- [Arn97a] Arnold, F., V. Bürger, B. Droste-Franke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider und T. Stilp: Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3017 – 3020.
- [Arn97b] Arnold, F., J. Schneider, K. Gollinger, H. Schlager, P. Schulte, D. Hagen, P. D. Whitefield und P. van Velthoven: Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: Potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 57 – 60.
- [Arn98] Arnold, F., T. Stilp, R. Busen und U. Schumann: Jet engine exhaust chemiion measurements: implications for gaseous SO_3 and H_2SO_4 , *Atmospheric Environment* **32** (1998), 3073–3077.
- [Arn99] Arnold, F., J. Curtius, B. Sierau, V. Bürger, R. Busen und U. Schumann: Detection of massive negative chemiions in the exhaust plume of a jet aircraft in flight, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 1577–1580.
- [Arn00] Arnold, F., A. Kiendler, V. Wiedemer, S. Aberle und T. Stilp: Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft, *Geophysical Research Letters* **27** (2000), 1723–1726.
- [Auf01] Aufmhoff, H.: *Atmosphärische Spurengasmessungen mit Hilfe einer verbesserten flugzeuggetragenen CIMS-Sonde: Erste Methanol-Messungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2001.
- [Bal99] Ball, S. M., D. R. Hanson, F. L. Eisele und P. H. McMurry: Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H_2SO_4 , H_2O , and NH_3 vapors, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 23,709–23,718.
- [Bat82] Bates, D. R.: Recombination of small ions in the troposphere and lower stratosphere, *Planet. Space. Sci.* **30** (1982), 1275–1282.
- [Bat85] Bates, D. R.: Ion-ion recombination in an ambient gas, *Advances in atomic and molecular physics* **20** (1985), 1–40.
- [Ber00] Berndt, O., O. Böge, T. Conrath, F. Stratmann und J. Heintzenberg: Formation of new particles in the system $H_2SO_4(SO_3)/H_2O/(NH_3)$, *Journal of Aerosol Science* **31 Suppl.1** (2000), S554–S555.

- [Big97] Bigg, E. K.: A mechanism for the formation of new particles in the atmosphere, *Atmospheric Research* **43** (1997), 129–137.
- [Bou99] Boucher, O.: Air traffic may increase cirrus cloudiness, *Nature* **397** (1999), 30–31.
- [Brä00] Bräsel, S., M. Wilck und F. Stratmann: New particle formation and growth in a $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ system - first results from a flow-tube-2-D model, *Journal of Aerosol Science* **31 Suppl.1** (2000), S556–S557.
- [Bra98] Brasseur, G. und et al.: European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions, *Atmospheric Environment* (1998), 2329–2418.
- [Bro95] Brock, C. A., P. Hamill, J. C. Wilson, H. H. Jonson und K. R. Chan: Particle formation in the upper troposphere: A source for nuclei for the stratospheric aerosol, *Science* **270** (1995), 1650–1653.
- [Bus95a] Busen, R. und A. L. Buck: A High-Performance Hygrometer for Aircraft Use: Description, Installation, and Flight D, *J. Atmos. Ocean. Techn.* **12** (1995), 73–84.
- [Bus95b] Busen, R. und U. Schumann: Visible contrail formation from fuels with different sulfur contents, *Geophysical Research Letters* **22** (1995), 1357–1360.
- [Cal78] Calvert, J., F. Su, J. Bottenheim und O. Strausz: Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the upper troposphere, *Atmospheric Environment* **12** (1978), 197–226.
- [Cal83] Calcote, H.: Ionic mechanisms of soot formation, *ed. J. Lahey, and G. Prado, Plenum, London* (1983).
- [Cla99a] Clarke, A. D., F. L. Eisele, V. N. Kapustin, K. Moore, D. Tanner, L. Mauldin, M. Litchy, B. Lienert, M. Carroll und G. Albercook: Nucleation in the equatorial free troposphere: Favourable environments during PEM-Tropics, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 5735–5744.
- [Cla99b] Clarke, A. D., V. N. Kapustin, F. L. Eisele, R. J. Weber und P. H. McMurry: Particle production near marine clouds: Sulfuric acid and predictions from classical binary nucleation, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 2425–2428.
- [Cur98] Curtius, J., B. Sierau, F. Arnold, J. Baumann, P. Schulte und U. Schumann: First direct sulfuric acid detection in the exhaust of a jet aircraft in flight, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 923–926.

- [Cur99a] Curtius, J.: *Aerosol Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Cur99b] Curtius, J., F. Arnold und P. Schulte: Measurements of sulfuric acid concentrations in the exhaust of a jet aircraft in flight: Implications for the sulfuric acid formation efficiency, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), in preparation.
- [Dat87] Datta, J., C. Revankar und S. Chakravarty: Influence of aerosol on middle atmospheric conductivities, *Physica Scripta* **36** (1987), 705–710.
- [Daw76] Dawson, P.: *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976.
- [Daw80] Dawson, P. H.: Ion optical properties of quadrupole mass filters, *Advances in Electronics and Electron Physics* **53** (1980), 153 – 208.
- [Daw85] Dawson, P. H.: Performance characteristics of an R.F.-only quadrupole, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **67** (1985), 267–276.
- [Dol99] Dolezalek, H., H. Tammet, J. Latham und M. Uman: Survey and global circuit, *Electrical processes in atmospheres*, S. 1423–1430, Dolezalek, H. and R. Reiter, 1999.
- [Eas94] Easter, R. C. und L. K. Peters: Binary homogenous nucleation: Temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere, *Journal of Applied Meteorology* **33** (1994), 775–784.
- [Eic01] Eichkorn, S., K. H. Wohlfrom und F. Arnold: Massive positive and negative chemiions in the exhaust of a jet engine: Mass distribution measurements and implications for aerosol formation, *Geophysical Research Letters* **paper in preparation** (2001).
- [Fre93] Frenzel, A.: *Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Verkehrsflugzeugen und begleitende Laborexperimente*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1993.
- [Fre94] Frenzel, A. und F. Arnold: Sulfuric acid cluster ion formation by jet engines: Implications for sulfuric acid formation and nucleation, *Proc. Intern. Scientific Coll on impact of emissions from aircraft and spacecraft upon the atmosphere*, Bd. 94-06 von *DLR-Mitt.*, S. 106–112, 1994.

- [Gal91] Galileo Electro-Optics, Galileo Electro-Optics Corporation, Sturbridge, MA: *Channeltron electron multiplier. Handbook for Mass Spectrometry Applications*, 1991.
- [Ger05] Gerdien, H.: Demonstration eines Apparates zur absoluten Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft., *Physikalische Zeitschrift* **23** (1905), 800–801.
- [Gri97] Grimm, F.: *Flugzeuggetragene Messungen mittels Ionen-Molekül-Reaktions Massenspektrometrie: Großräumige Verteilung atmosphärischer Spurengase*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [Gri00] Grimm, F.: *Messungen atmosphärischer Spurengase mittels Flugzeuggetragener Chemischer Ionisations Massenspektrometrie*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [Han99] Hanke, M.: *Development of a novel method for measuring atmospheric peroxy radicals: Calibration, aircraft-borne measurements and selective measurements of HO₂ and RO₂*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Han00] Hanson, D. R. und F. Eisele: Diffusion of H₂SO₄ in humidified Nitrogen: Hydrated H₂SO₄, *Journal of Physical Chemistry* **104** (2000), 1715–1719.
- [Har00] Harrison, R. G.: Cloud formation and the possible significance of charge for atmospheric condensation and ice nuclei, *Space Science Review* **94** (2000), 381–396.
- [Hin99] Hinds, W. C.: *Aerosol Technology*, John Wiley + Sons, 1999.
- [Hof98] Hoffmann, D., R. Stone, M. Wood, T. Deshler und J. Harris: An analysis of 25 years of balloon-borne aerosol data in search of a signature of the subsonic aircraft fleet, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 2433–2436.
- [Hol78] Holme, A., S. Sayyid und J. Leck: A detailed study of the quadrupole mass filter operating with no D.C. component on the rods, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **26** (1978), 191–204.
- [Kä98a] Kärcher, B., R. Busen, A. Petzold, F. Schröder, U. Schumann und E. J. Jensen: Photochemistry of aircraft generated liquid aerosols, soot and ice particles, comparison with observations and sensitivity studies, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 17129–17148.
- [Kä98b] Kärcher, B., F. Yu, F. Schröder und R. Turco: Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: Analysis of growth mechanisms, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 2793–2796.

- [Kai89] Kaiser, R. E. J., R. G. Cooks, J. Moss und P. H. Hemberger: Mass range extension in a quadrupole ion-trap mass spectrometer, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **3** (1989), 50–53.
- [KI99] Keithley Instruments, I.: Model 6514 system electrometer instruction manual **Revision C** (1999).
- [Kie99] Kiendler, A.: *Aufbau und Einsatz einer neuartigen flugzeuggetragenen Ionenfallen-Massenspektrometersonde zur Analyse von Spurengasen und Ionen: Messungen im Labor, im Abgas von Düsentriebwerken und atmosphärische Spurengasmessungen mit Flugzeugen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Kie00a] Kiendler, A., S. Aberle und F. Arnold: Negative chemiions formed in jet fuel combustion: New insights from jet engine and laboratory measurements using a quadrupole ion trap mass spectrometer apparatus, *Atmospheric Environment* **34** (2000), 2623–2632.
- [Kie00b] Kiendler, A., S. Aberle und F. Arnold: Positive ion chemistry in the exhaust plume of an air craft jet engine and a burner: Investigations with a quadrupole ion trap mass spectrometer, *Atmospheric Environment* **34** (2000), 4787–4793.
- [Kie01a] Kiendler, A. und F. Arnold: First composition measurements of positive chemiions in air craft jet engine exhaust: Detection of numerous hydrocarbon ion species, *paper in preparation* (2001).
- [Kie01b] Kiendler, A. und F. Arnold: Improved composition measurements of negative chemiions in air craft jet engine exhaust: Unambiguous identification of sulfuric acid clusterions via sulfur-isotopes, *paper in preparation* (2001).
- [Kil71] Kilpatric, W.: An experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure, *Proc. 19th Ann Conf. on Mass Spectroscopy* (1971), 320.
- [Kim97] Kim, T. O., M. Adatichi und J. Seinfeld: Experimental measurement of competitive ion-induced and binary homogenous nucleation in $\text{SO}_2/\text{HNO}_3/\text{N}_2$ mixtures, *Aerosol Science and Technology* **26** (1997), 527–543.
- [Kim98] Kim, T. O., T. Ishida, M. Adatichi, K. Okuayma und J. Seinfeld: Nanometer-sized particle formation from $\text{NH}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ mixtures by ionizing irradiation, *Aerosol Science and Technology* **29** (1998), 111–125.

- [Koh68] Kohlrausch, F.: *Praktische Physik*, Bd. 1, Lautz, Günter and Taubert, Rolf, 1968.
- [Kor99] Korhonen, P., M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw und J. Seinfeld: Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O in the atmosphere, *Geophysical Research Letters* **104** (1999), 26349–26353.
- [Kul90] Kulmala, M. und A. Laaksonen: Binary nucleation of the sulfuric acid- water system: Comparison of classical theories with different H_2SO_4 saturation vapour pressures, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 696–701.
- [Kul91] Kulmala, M., J. M. Mäkelä und A. Laaksonen: Binary ion induced nucleation: Re-examination of the classical theory, *Report Series in Aerosol Science* **19** (1991), 33–37.
- [Lal67] Lal, D. und B. Peters: Cosmic ray produced radioactivity on the Earth, *Encyclopedia of Physics* (1967), 551–612.
- [Lia88] Lias, S., J. Bartmess, J. Liebmann, J. Holmes, R. Levin und W. Mallard: Gas-phase ion and neutral thermochemistry, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* **17(Supl1)** (1988).
- [Lov99] Lovejoy, E. R.: Ion trap studies of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ reactions with water, ammonia, and a variety of organic compounds, *International Journal of Mass Spectrometry* **190/191** (1999), 231–241.
- [Mä92] Mäkelä, J.: *Studies on irradiation induced aerosol particle formation processes on air containing sulfur dioxide*, Dissertation, University of Helsinki, Helsinki, Finland, 1992.
- [Mil86] Miller, P. E. und M. B. Denton: The transmission properties of an RF-only quadrupole mass filter, *International Journal of Mass Spectrometry Ion Proc.* **72** (1986), 223–238.
- [Min99] Minutolo, P., G. Gambi, A. D. D’Alsessio und S. Carlucci: Spectroscopic characterisation of carbonaceous nanoparticles in premixed flames, *Atmos. Environ.* **33** (1999), 2725–2732.
- [Möh89] Möhler, O.: *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen und Laboruntersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.
- [Möh93] Möhler, O., T. Reiner und F. Arnold: A novel aircraft based tandem mass spectrometer for atmospheric ion and trace gas measurements, *Review of Scientific Instruments* **64** (1993), 1199–1207.

- [Mun95a] Muntean, F.: Transmission study for r.f.-only quadrupoles by computer simulation, *Int. J. Mass. Spec. Ion Proc.* **151** (1995), 197–206.
- [Mun95b] Muntean, F., D. Ursu und N. Lupsa: Ion trajectory analysis for rf-only quadrupoles, *Vacuum* **46** (1995), 131–137.
- [Nar65] Narcisi, R. und A. Bailey: Mass spectrometric measurement of positive ions at altitudes from 64 to 112 kilometers, *Journal of Geophysical Research* **70** (1965), 3687.
- [Nil98] Nilsson, E. D. und M. Kulmala: The potential for atmospheric mixing to enhance the binary nucleation rate, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 1381–1389.
- [Pau53] Paul, W. und H. Steinwedel: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Zeitschrift für Naturforschung* (1953), 448–450.
- [Pau58] Paul, W., H. P. Reinhard und U. von Zahn: Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner, *Zeitschrift für Physik* **152** (1958), 143–182.
- [Pau90] Paul, W.: Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen, *Physikalische Blätter* **46** (1990), 227–236.
- [Pen99] Penner, J. E., D. H. Lister, D. J. Griggs, D. Dokken und M. McFarland: *Aviation and the Global Atmosphere, special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, Cambridge University Press, 1999.
- [Pet97] Petzold, A., R. Busen, F. Schröder, R. Baumann, M. Kuhn, J. Ström, D. Hagen, P. Whitefield, D. Baumgardner, F. Arnold, S. Borrmann und U. Schumann: Near field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 29867–29881.
- [Rea87] Reagan, N., L. Frees und J. Gray: *Journal of Vacuum Science and Technologies* (1987), 2389.
- [Rei92] Reiner, T.: *Atmosphärische Spurengasmessungen mit einem neuartigen flugzeuggetragenen Tandem-Massenspektrometer*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1992.
- [Rei93] Reiner, T. und F. Arnold: Laboratory flow reactor measurements of the reaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Implications for gaseous H_2SO_4

- and aerosol formation in the plume of jet aircraft, *Geophysical Research Letters* **20** (1993), 2659–2662.
- [Rei94a] Reiner, T.: *Labor- und Feldmessungen zur atmosphärischen Bildung gasförmiger Schwefelsäure*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1994.
- [Rei94b] Reiner, T. und F. Arnold: Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Measurements of the rate constant and products identification, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994), 7399–7407.
- [Rei00] Reimann, J.: *Entwicklung und Aufbau einer Kalibrationsquelle für OH-, HO₂- und RO₂-Radikale*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2000.
- [Reu99] de Reus, M., J. Ström, P. Hoor, J. Lelieveld und C. Schiller: Particle production in the lowermost stratosphere by convective lifting of the tropopause, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 23935–23940.
- [Reu00] de Reus, M., J. Ström, J. Curtius, L. Pirjola, E. Vignati, F. Arnold, H. C. Hansson, M. Kulmala, J. Lelieveld und F. Raes: Aerosol production and growth in the upper free troposphere, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 24751–24762.
- [Roe94] Roedel, W.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, 1994.
- [Ros81] Rosen, J. M. und D. J. Hofman: Balloon-borne measurements of the small ion concentration, *Journal of Geophysical Research* **86** (1981), 7399–7405.
- [Ros83] Ross, D. und J. Leck: A novel quadrupole mass spectrometer operating with no DC voltage component on the rods, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **49** (1983), 1–9.
- [Ros88] Rosen, J. M. und D. J. Hofman: A search for large ions in the stratosphere, *Journal of Geophysical Research* **93** (1988), 8415–8422.
- [Sch86] Schlager, H. und F. Arnold: Balloon borne ion mass spectrometry studies of stratospheric positive ions: Unambiguous detection of $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_l(\text{H}_2\text{O})_m$ clusters, *Planet. Space Sci.* **33** (1986), 1363–1366.
- [Sch89] Schulte, P.: *Erste massenspektrometrische Messung atmosphärischer Ionen im Höhenbereich zwischen 2.5 und 4 km*, Dissertation, Heidelberg, 1989.
- [Sch94] Schneider, J.: *Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Verkehrsflugzeugen und im Nordatlantischen Luftkorridor*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1994.

- [Sch96] Schulte, P. und H. Schlager: In flight measurements of cruise altitude nitric oxide emission indices of a commercial jet aircraft, *Geophysical Research Letters* **23** (1996), 165–168.
- [Sch97a] Schlager, H., P. Konopka, P. Schulte, U. Schumann, H. Ziereis, F. Arnold, M. Klemm, D. E. Hagen, P. D. Whitefield und J. Ovarlez: In situ observations of air traffic emission signatures in the North Atlantic flight corridor, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 10739–10750.
- [Sch97b] Schneider, J.: *Aircraft-based mass spectrometric measurements of trace gas distributions in the tropopause region: Implications for stratosphere-troposphere exchange, ozone chemistry and global biomass burning*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [Sch98] Schröder, F., B. Kärcher, A. Petzold, R. Baumann, R. Busen, C. Hoell und U. Schumann: Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations, *Geophysical Research Letters* **25,15** (1998), 2789–2792.
- [Sch00a] Schröder, F., A. Brock, R. Baumann, A. Petzold, R. Busen, P. Schulte und M. Fiebig: In-situ studies on volatile jet exhaust particle emissions - impacts of fuel sulfur content and environmental conditions on nuclei-mode aerosols, *J. Geophys. Res.* **105** (2000), 19941–19954.
- [Sch00b] Schröder, F. P.: *Vertikalverteilung und Neubildungsprozesse des Aerosols und partikelförmige Flugzeugemissionen in der freien Troposphäre und Tropopausenregion*, Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität München, 2000.
- [Sei98] Seinfeld, J. und S. N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [Sti96] Stilp, T.: *Massenspektrometrische Messungen im Abgas von Düsentriebwerken: Chemiionen und Schwefelsäure*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1996.
- [Sto83] Stockwell, W. und J. Calvert: The mechanism of the $HO - SO_2$ reaction, *Atmospheric Environment* **17** (1983), 2231–2235.
- [Su82] Su, T. und W. J. Chesnawitch: Parameterization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations, *J. Chem. Phys.* **76** (1982), 5183–5185.
- [Sve97] Svensmark, H. und E. Friis-Christensen: Variation of cosmic ray flux and global cloud coverage - a missing link in solar-climate relationships, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* **59** (1997), 1225–1231.

- [Tho06] Thomson, J. J.: *Conduction of electricity through gases*, Cambridge University Press, London, 1906.
- [Tre98] Tremmel, H. G., H. Schlager, P. Konopka, P. Schulte, F. Arnold, M. Klemm und B. Droste-Franke: Observations and model calculations of B747 engine exhaust products at cruise altitude and inferred initial OH emissions, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 10803–10816.
- [Tur98] Turco, R. P., J. X. Zhao und F. Yu: A new source of tropospheric aerosols: Ion-ion recombination, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 635–638.
- [VDI95] VDI, Normenausschuß Primäre Meßgeräte und -einrichtungen (NPM) im DIN Deutsches Institut für Normierung e.V.: *Durchflußmessung von Fluiden mit Drosselgeräten (ISO1962-1)*, 1995, ersatz für DIN1952.
- [Vig81] Viggiano, A. und F. Arnold: Extended sulfuric acid concentration measurements in the stratosphere, *Geophysical Research Letters* **8** (1981), 553.
- [Vig93] Viggiano, A.: In-situ mass spectrometry and ion chemistry in the stratosphere and troposphere, *Mass Spectrom. Rev.* **12** (1993), 115–137.
- [Vig95] Viggiano, A. und F. Arnold: Ion chemistry and composition of the atmosphere, H. Volland, Hg., *Atmospheric Electrodynamics*, Kap. 1, S. 1–22, CRC Press, Boca Raton, USA, 1995.
- [Web99] Weber, R., P. McMurry, L. Mauldin, D. Tanner, F. Eisele, A. Clarke und V. Kapustin: New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 307–310.
- [Wie77] Wiendl, E.: *Structure of liquid H_2SO_4 - H_2O clusters around ions: Thermodynamic theory*, S. 76–81, 1977.
- [Wie99] Wiedemer, V.: *Ionen im Abgas von Düsentriebwerken: Messungen der Gesamtionenkonzentration mit einer elektrostatischen Sonde und begleitende Labormessungen mit einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1999.
- [Wie00] Wiedner, D.: *Strömungsrohruntersuchungen zur Aerosolbildung durch Ionen-induzierte Nukleation: Das System H_2SO_4/H_2O* , Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2000.
- [Wil00] Wilhelm, S.: *Flugzeugmessungen atmosphärischer Ionen mittels eines Ionen Massenspektrometers und einer neuartigen elektrostatischen Sonde*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2000.

- [Woh96] Wohlfrom, K.-H.: *Flugzeuggestützte massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Spurenstoffe in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre: Hinweise auf die Bildung, Kondensation und Nukleation gasförmiger Schwefelsäure*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1996.
- [Woh00a] Wohlfrom, K.-H.: *Messungen atmosphärischer Spurengase und Ionen mit flugzeuggetragenen Massenspektrometern: Neue Erkenntnisse für Ozon, Aerosole und den Einfluss des Luftverkehrs auf die Atmosphäre*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [Woh00b] Wohlfrom, K.-H., S. Eichkorn und F. Arnold: Massive positive and negative chemiions in the wake of a jet aircraft: Detection by a novel aircraft-based large ion mass spectrometer, *Geophysical Research Letters* **27** (2000), 3853–3856.
- [Wut86] Wutz, M., H. Adam und W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2. Aufl., 1986.
- [Yan82] Yang, J. und J. Leck: Operation of the quadrupole mass-spectrometer in the ac mode, *Vacuum* **32** (1982), 691–694.
- [Yos79] Yost, R. und C. Enke: High efficiency collision-induced dissociation in an RF-only quadrupole, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **30** (1979), 127–136.
- [Yu97] Yu, F. und R. Turco: The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 1927–1930.
- [Yu98a] Yu, F. und R. Turco: The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparisons with models, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 25915–25934.
- [Yu98b] Yu, F., R. Turco, B. Kärcher und F. Schröder: On the mechanisms controlling the formation and properties of volatile particles in aircraft wakes, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 3839–3842.
- [Yu99] Yu, F. und R. Turco: Evolution of aircraft generated volatile particles in the far wake regime: Potential contributions to ambient CCN/IN, *Geophysical Research Letter* **26** (1999).
- [Yu00a] Yu, F. und R. Turco: From molecular clusters to nanoparticles: The role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation, *Geophysical Research Letters* **submitted**, (2000).

- [Yu00b] Yu, F. und R. Turco: Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation, *Geophysical Research Letters* **27** (2000), 883–886.
- [Zah00] Zahn, A., C. Brenninkmeijer, M. Maiss, D. Scharffe, P. Crutzen, M. Hermann, J. Heintzenberg, A. Wiedensohler, H. Güsten, G. Heinrich, H. Fischer, J. Cuijpers und P. van Velthoven: Identification of extratropical two-way troposphere-stratosphere mixing based on CARIBIC measurements of O₃, CO, and ultrafine particles, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 1527–1535.
- [Zie00] Ziereis, H., H. Schlager, H. Fischer, C. Feigl, P. Hoor, R. Marquardt und V. Wagner: Aircraft measurements of tracer correlations in the Arctic sub-vortex region during the Polar Stratospheric Aerosol Experiment (POLSTAR), *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 305–313.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Höhenprofil der Ionisierungsrate	6
2.2	Höhenprofil der Ionendichte	7
2.3	Höhenprofil der Ionen-Ionen-Rekombinations-Lebensdauer	7
2.4	Höhenabhängigkeit der Fraktionshäufigkeiten positiver Ionen	10
2.5	Darstellung des Nukleationsprozesses	12
2.6	ΔG bei der homogenen und ioneninduzierten Nukleation	14
2.7	Partikel und Contrail Bildung im Abgas von Düsenflugzeugen	20
2.8	Partikelgrößenverteilung im Abgasstrahl von Düsentrriebwerken	21
3.1	Schema des Stabsystems zur Erzeugung des Quadrupolfeldes	29
3.2	Stabilitätsdiagramm eines Quadrupolmassenspektrometers	31
3.3	Schema: Stabsystem mit Channeltron	32
3.4	Linien- und Hoch-Pass-Modus-Spektren im Vergleich	36
3.5	Schematische Darstellung der LIOMAS Flugapparatur	40
3.6	Schema des Gardienkondensators	41
3.7	Fotografie der elektrostatischen Sonde	46
4.1	Frequenz des Oszillators	48
4.2	8 mm und 4.6 mm Stabsystem im Vergleich	50
4.3	NO_3^- -Eichung mit 2 verschiedenen Stabsystemen	51
4.4	Einfluss der Brubaker Linse	52
4.5	Variation der Achsspannung	53
4.6	Variation der Achsspannung im Flug	54
4.7	Variation der Ionen-Beschleunigungsspannung	55
4.8	Variation der Elektronen-Beschleunigungsspannung	56
4.9	Reproduktion einer hohen Elektronen-Beschleunigungsspannung	57
4.10	Dunkelzählrate vs. Elektronen-Beschleunigungsspannung	58
4.11	Dunkelzählrate in Abhängigkeit vom Druck im Strömungsrohr	59
4.12	Channeltroncharakteristik für verschiedene Massenbereiche	61
4.13	Umrechnungsfaktor: Zählrate zu Ionendichte	62
4.14	Umrechnungsfaktor: Zählrate zu Ionendichte der massereichen Ionen.	63

4.15	Bestimmung der Transmissionskurve	66
4.16	Gefittetes Spektrum und Ionen Verteilung	68
5.1	Fotografie des Aufbaus bei der Bodenmessung	72
5.2	Schematische Anordnung der Experimente bei der Bodenmessung . . .	73
5.3	Positive Ionen bei unterschiedlichem Strömungsrohrdruck	76
5.4	HPM-Spektren und Verteilungen positiver Ionen, Abstandsvariation . .	81
5.5	Höhen in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration	82
5.6	Normierte positive Rohspektren bei unterschiedlichem Abstand	83
5.7	Normierte HPM-Spektren negativer Ionen bei unterschiedlichem Abstand	84
5.8	Negative Ionen bei steigender Last	85
5.9	Positive Spektren bei unterschiedlichem FSC	87
5.10	Negative Spektren bei unterschiedlichem FSC	88
5.11	Negative und positive Spektren im Vergleich	89
5.12	Spektren der Bodenmessung und des Fluges im Vergleich	91
5.13	Verteilungen positiver Ionen verschiedener Verfolgungsflüge	92
6.1	Versuchsanordnung der Labormessung	98
6.2	Modifizierter Aufbau	102
6.3	Test: ioneninduzierte oder homogene Nukleation	103
6.4	Linienpektren: Negative Ionen, SO_2 -Reihe	108
6.5	Linienpektren: Negative Ionen, H_2O -Reihe	109
6.6	Negative Ionen: Steigender Abstand	110
6.7	Linienpektren: Positive Ionen, SO_2 -Reihe	116
6.8	Linienpektren: Positive Ionen, H_2O Variation	117
6.9	Positive Ionen: Steigender Abstand	118
6.10	Positive und negative Ionen im Vergleich	119
6.11	J_m : Massenzunahme der nukleierten Ionen	120
6.12	J_n : Zunahme der Fraktion nukleierter Ionen.	122
6.13	Berechnete H_2SO_4 Konzentration	123
6.14	Akkomodations Koeffizient	124
6.15	Anteil kondensierter und nukleierter Masse	126
6.16	Masse des kritischen Clusters	127
7.1	Das Forschungsflugzeug „Falcon“	132
7.2	LIOMAS Messsonde im Flugzeug.	133
7.3	Flugrouten der Messkampagne UFA	136
7.4	Flugrouten der Messkampagne Export	137
7.5	Ub2: LIOMAS und ESP Daten	141
7.6	Vergleich von Strömungsrohr-ESP und LIOMAS.	143

7.7	HPM-Spektren von Flug Ub2.	145
7.8	Vergleichsdaten von Flug Ub2.	147
7.9	Ub2: Scatterplots der normierten Zählrate mittlerer Ionen	150
7.10	Ub5: LIOMAS und Partikel Daten.	153
7.11	HPM-Spektren Ub5	154
7.12	Ub5: O ₃ , CO, Höhe, NO _y , NO, Azeton, Methanol, SO ₂ und H ₂ SO ₄ . . .	155
7.13	HPM-Spektren der Ionenwachstums-Ereignisse.	158
7.14	Flug Ub3: Höhe, FSSP, ESP, SR-ESP, LIOMAS.	162
7.15	Ub3: Massereiche Ionen vs ESP Strom.	163
7.16	Ub3: HPM-Spektrum innerhalb einer Wolke.	163
A.1	Potential vorticity.	171
A.2	Vertikale Windgeschwindigkeit.	172
A.3	Windgeschwindigkeit auf 250 hPa.	172
A.4	Potential vorticity.	173
A.5	Hohe Wolken.	173
A.6	Relative Feuchte.	174
A.7	Vertikale Windgeschwindigkeit.	174

Tabellenverzeichnis

3.1	Konfigurationen der verwendeten Sonden	41
5.1	Versuchsbedingungen beim Bodentest	74
5.2	Positive Ionen: Ergebnisse des Fits der Bodenmessung	79
5.3	Negative Ionen: Ergebnisse des Fits der Bodenmessung	80
7.1	Instrumentierung für die Messkampagne UFA	134
7.2	Ionenwachstums-Ereignisse: Spurengaskonzentrationen	159
7.3	Ionenwachstums-Ereignisse: Partikeldaten	160

Abkürzungen

- **AAMAS** *Automatic Aircraft-Borne Mass Spectrometer*. Automatisches flugzeuggetragenes Massenspektrometer.
- **ACIMS** *Active Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation, die Ionen werden in einer Ionenquelle erzeugt.
- **AP** *Aerosolpartikel*.
- **CIMS** *Chemical Ionization Mass Spectrometry* Chemische Ionisations Massenspektrometrie.
- **DLR** *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt*.
- **DLR-IPA** *DLR-Institut für Physik der Atmosphäre*.
- **DMA** *Differential Mobility Analyzer*.
- **ESP** *Electrostatic Probe*. Flugzeuggetragene elektrostatische Sonde zur Bestimmung der atmosphärischen Ionenkonzentration.
- **FSC** *Fuel Sulfur Content*. Schwefelgehalt des Treibstoffes.
- **HPM** *Hoch-Pass-Modus*.
- **GCR** *Galactic Cosmic Radiation*. Galaktische Kosmische Strahlung.
- **IMR** *Ionen-Molekül-Reaktionen*.
- **IMRMS** *Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie*.
- **LIOMAS** *Large Ion Mass Spectrometer*. Ionen Massenspektrometer zur Detektion massereicher Ionen.
- **MFC** *Mass Flow Controller*. Massen-Durchfluss-Regler.
- **MS** Massenspektrometer oder Massenspektrometrie.
- **OT** *Obere Troposphäre*.

- **PA** Protonenaffinität.
- **PACIMS** *Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation, die Ionen sind natürlichen Ursprungs.
- **PIT-MAS** *Paul Ion Trap Mass Spectrometer*. Flugzeuggetragenes Ionenfallen Massenspektrometer unserer Arbeitsgruppe.
- **ppm, ppb, ppt** *parts per million, billion, trillion by Volume*. Nicht-SI-Einheit für das Volumen-Mischungs-Verhältnis: eine Volumeneinheit des Spurengases auf eine Million / Milliarde / Billion Volumeneinheiten Luft.
SI-Einheiten: 1 ppmV = 1 μ mol/mol; 1 ppbV = 1 nmol/mol; 1 pptV = 1 pmol/mol.
- **QMS** *Quadrupol-Massenspektrometer*.
- **RH** *Relative Humidity*. Relative Feuchte.
- **SR-ESP** *Elektrostatische Sonde im Strömungsrohr*, zur Bestimmung der Ionenkonzentration im Strömungsrohr.
- **US** *Untere Stratosphäre*.
- **VMR** *Volume Mixing Ratio*. Volumen-Mischungs-Verhältnis.

Danksagung

Zu dem Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte:

- Das Direktorium des Max-Planck-Institutes für Kernphysik in Heidelberg hat mir die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit unter ausgezeichneten Bedingungen durchzuführen.
- Herrn Prof. Dr. F. Arnold möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, gute Ideen, anregende Diskussionen und ein reges Interesse an meiner Arbeit danken.
- Herrn Prof. B. Jähne gebührt Dank für die Begutachtung dieser Arbeit.
- Bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung bedanke ich mich für die Finanzierung meiner Stelle und der durchgeführten Messkampagnen.
- Besonderer Dank gilt auch unseren Kooperationspartnern vom DLR-IPA Dr. H. Schlager, Dr. H. Ziereis, Dr. A. Petzold, Dr. F. Schröder, Dr. H. Huntrieser, Dr. R. Busen, P. Stock, Dr. A. Minnikin, sowie dem Flugbetrieb des DLR.
- Bei P. v. Velthoven möchte ich mich für die meteorologische Unterstützung bei den Messkampagnen bedanken.
- In der Arbeitsgruppe hat besonders Karl-Heinz durch die Beantwortung zahlreicher Fragen, gute Ideen und durch die Einweisung in die Messtechniken zum Gelingen beigetragen.
- Joachim hat mir als seinem Zimmerpartner den Einstieg sowohl menschlich als auch wissenschaftlich erleichtert.
- Auch Frank habe ich oft mit Fragen überschüttet.
- Stefan W. hat mir auf zahlreichen Messkampagnen sehr viel geholfen. Ihm möchte ich auch für die gute Stimmung in Raum 267, die das Arbeiten wesentlich erleichtert hat, danken.
- Heinfried, Dirk und Bernhard standen mir bei vielen Messaufgaben tüchtig zur Seite. Vielen Dank.
- Für das gute Klima in der Arbeitsgruppe, die Hilfsbereitschaft, kurzweilige Mittagspausen,... möchte ich mich bei Hank, Astrid, Ute, Jens, Bernd, Eleni, Stefan B., Steffen, Volker, Adam und Thorsten bedanken.
- Ohne Herrn Preissler und Achim Jung, unsere Elektroniker, wäre sicher kein einziges Spektrum zustande gekommen. Vielen Dank für die ausgiebige Unterstützung.

- In der Zentralen Werkstatt wurden von Herrn Mallinger, Herrn Bender und Herrn Heldner alle mechanischen Aufgaben hervorragend ausgeführt. Insbesondere habe ich Herrn Bender die kurzfristige Fertigstellung zweier Sonden vor der Messkampagne im Sommer 2000 zu verdanken.
- Meine Familie hat durch ihre menschliche und großzügige materielle Unterstützung mein Physikstudium und diese Promotion erst ermöglicht.
- Natalie hatte immer Geduld und ein offenes Ohr. Aus den Gesprächen habe ich nötige Kraft und das Durchhaltevermögen für diese Arbeit geschöpft.
- Ohne die Abwechslung bei Sport und Unterhaltung wäre die Durchführung der Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank Jungs.