

**Aerosol-Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf
von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen,
flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde**

Ein neuartiges, flugzeuggetragenes Instrument, genannt "VACA" (Volatile Aerosol Component Analyzer), zur quantitativen Bestimmung von Aerosol-Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$) wurde entwickelt. Die VACA-Methode basiert auf dem Verdampfen von Aerosolteilchen mit anschließendem Nachweis der gasförmigen H_2SO_4 durch Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie. Die Methode ist schnell und sehr empfindlich (Zeitauflösung ≈ 3 s, Nachweisgrenze ≈ 10 pptv) und bietet erstmalig die Möglichkeit zur on-line Messung von Aerosol-Schwefelsäure. Das VACA-System wurde in Laboruntersuchungen charakterisiert und kalibriert. Es wurde für flugzeuggetragene Messungen vorbereitet und bei der internationalen Meßkampagne ACE 2 für Messungen in der Freien Troposphäre eingesetzt. Vertikalprofile der Konzentration der Aerosol-Schwefelsäure zwischen 2 und 13 km Höhe zeigen wiederholt eine ausgeprägte H_2SO_4 -Aerosolschicht in 5 km Höhe. Während der Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6 wurde das VACA-System zur Messung von H_2SO_4 im Abgas von Düsenflugzeugen im Flug eingesetzt. Es konnte erstmalig direkt Schwefelsäure im Flugzeugabgas nachgewiesen werden. Mischungsverhältnisse bis zu 1.5 ppbv bei einem Abgasalter von 1.1 s wurden beobachtet. Die Bestimmung des Konversionsfaktors ϵ für die Umwandlung von Treibstoffschwefel in Schwefelsäure ergab Werte von $\epsilon > 0.4\%$ (ATTAS, Treibstoffschwefelgehalt=FSC=2700 ppm) bzw. $\epsilon = 3.3 \pm 1.8\%$ (B-737, FSC=56ppmm). Weiterhin zeigten Messungen von Chemi-Ionen, die von Flugzeugtriebwerken emittiert werden, daß zahlreiche Ionen großer Masse (>450 amu) entstehen. Dies bestätigt die Existenz einer Ionen-induzierten Aerosol-Mode.

**Aerosol sulfuric acid in the atmosphere and in jet aircraft exhaust:
Development and application of a novel aircraft-borne
mass spectrometer apparatus**

Main focus of this work was the development and application of a novel aircraft-borne instrument termed Volatile Aerosol Component Analyzer (VACA) for the quantitative measurement of sulfuric acid contained in aerosol particles ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$). By this method $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ is evaporated, and subsequently detected by Ion Molecule Reaction Mass Spectrometry. The VACA instrument is fast and very sensitive (time resolution 3s, detection limit 10 pptv). It represents the first instrument to measure $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ on-line. The system was characterized and calibrated in laboratory studies. It was prepared for aircraft-borne operation and used for measurements in the Free Troposphere during the international ACE 2 campaign. Vertical profiles of $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ at altitudes between 2 and 13 km repeatedly revealed a distinct layer of $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ around 5 km. The measurements during the SULFUR 5 and SULFUR 6 campaigns allowed the first direct detection of $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ in the exhaust plume of jet aircraft in flight. Here H_2SO_4 mixing ratios reached up to 1.5 ppbv at a plume age of 1.1 s. Conversion rates ϵ characterizing the conversion of fuel sulfur into H_2SO_4 were derived ($\epsilon > 0.4\%$, ATTAS aircraft, fuel sulfur content=FSC=2700 ppm and $\epsilon = 3.3 \pm 1.8\%$, B-737, FSC=56 ppmm). Additionally measurements of chemiions produced by jet engines in flight revealed large quantities of massive chemiions ($m > 450$ amu) indicating the existence of an ion-induced aerosol-mode.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die VACA-Methode (Volatile Aerosol Component Analyser) zur Bestimmung von Aerosolschwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$) wesentlich fortentwickelt und erstmalig flugzeuggetragen eingesetzt werden. Das Verfahren beruht darauf, H_2SO_4 bei Temperaturen von ca. 100°C aus Aerosolpartikeln zu verdampfen und anschließend die gasförmige Schwefelsäure mit Hilfe von Ionen-Molekül-Reaktionen massenspektrometrisch nachzuweisen. Durch eine Umstellung des Heizmechanismus wurde die Nachweiseffizienz wesentlich verbessert. Optimierungen des verwendeten Massenspektrometers und der eingestellten Bedingungen im Strömungsreaktor führten zu einer erheblichen Steigerung der Auflösung der Massenspektren und der Nachweisempfindlichkeit (vgl. [Cur96]). Durch Laboruntersuchungen konnte das VACA-System kalibriert werden. Einflüsse von Heiztemperatur, Strömungsrohrdruck, Gasfluß durch den Strömungsreaktor, Gasfluß durch die Ionenquelle, instrumentellem Untergrund und Aerosolpartikelgröße wurden untersucht und charakterisiert.

Der Meßaufbau wurde für flugzeuggetragene Messungen angepaßt und das VACA-System erstmalig flugzeuggetragen zur Messung von Aerosolschwefelsäure in der Freien Troposphäre und im Abgas von Düsenflugzeugen eingesetzt. Bei Messungen in der Freien Troposphäre, die im Rahmen der ACE 2 Meßkampagne in der Umgebung von Teneriffa stattfanden, wurden Vertikalprofile der Aerosolschwefelsäure in Höhen zwischen 2 und 14 km bestimmt. In diesen Profilen zeigte sich wiederholt eine ausgeprägte Schichtung der Aerosolschwefelsäure in ca. 5 km Höhe. Die H_2SO_4 -Volumenmischungsverhältnisse innerhalb dieser Schicht betragen bis zu 450 pptv, außerhalb der Schicht wurden typische Werte von 10-150 pptv gemessen. Durch Vergleich der H_2SO_4 -Messungen mit Bestimmungen der Gesamtmasse von Aerosolpartikeln mit Durchmessern $< 1.3 \mu\text{m}$ (Universität Stockholm) zeigte sich, daß in Höhen oberhalb von 4 km die Partikel vorwiegend aus Schwefelsäure bestehen (ca. 70 Gew.-%).

Im Rahmen der Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6 wurde das VACA-System bei Verfolgungsflügen hinter Düsenflugzeugen eingesetzt. Es gelang erstmalig der direkte Nachweis von Schwefelsäure im Abgas eines Düsenflugzeugs im Flug. Bei einem Treibstoffschwefelgehalt von 2700 ppmm wurde eine Untergrenze des Schwefelkonversionsfaktors $\varepsilon > 0.4 \%$ abgeleitet. Die SULFUR 6 Messungen ergaben einen ε -Wert von $3.3 \pm 1.8\%$, gemessen im Abgas einer B-737. Durch weitere Labormessungen muß für letzteren Wert geklärt werden, ob es sich auch hier nur um eine Untergrenze handelt, oder ob dies den wahren Wert beschreibt.

Ebenfalls erstmalig wurden mit Messungen in der Integralmode des Massenspektrometers massereiche Chemi-Ionen ($m > 450 \text{ amu}$) im Abgasstrahl eines Düsenflugzeugs im Flug beobachtet. Eine Untergrenze für die Konzentration der Chemi-Ionen von $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ bei einem Plume-Alter von einer Sekunde wurde abgeschätzt. Die Ionen-Messung korreliert eng mit der Temperaturerhöhung im Abgasstrahl. Die These, daß Chemi-Ionen-Cluster als Nukleationskeime für eine eigene Aerosol-Mode im Abgasstrahl dienen, wird durch diese Messungen unterstützt.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit HNO_3 -Messungen vorgestellt, die in einer Cirruswolke in der polaren Troposphäre durchgeführt wurden. Die Probleme und Fehlergrenzen dieser Messung wurden diskutiert. Die Messung erlaubt in Verbindung mit Messungen des reaktiven Stickstoffs (Gas- und Partikelphase) und der Partikelgrößenverteilung zwei unterschiedliche

Interpretationen zur Aufnahme von HNO_3 an der Oberfläche von Eispartikeln. Eine Interpretation besagt, daß alle verfügbare Salpetersäure an den Eispartikeloberflächen aufgenommen wird, in der Luftmasse aber nur wenig HNO_3 enthalten war. Durch Meßfehler wird entweder die gemessene HNO_3 überschätzt, oder das gemessene in Partikeln enthaltene NO_y wird unterschätzt. Die alternative Interpretation dagegen besagt, daß weniger als ein Prozent eines Monolayers HNO_3 an den Eispartikeln aufgenommen wird, und das beobachtete Partikel- NO_y in kleineren Aerosolpartikeln und nicht in den Cirruswolkeneteilchen gebunden ist. Um die Datenqualität bei ähnlichen HNO_3 -Messungen in der Zukunft zu verbessern, wird eine instrumentelle Weiterentwicklung, bei der eine in-flight Nullmessung und eine in-flight Kalibration durchgeführt werden können, für notwendig erachtet.

Einige Verbesserungen des VACA-Systems sind denkbar. Eine Umstellung der Nitrat-Ionenquelle auf einen Betrieb mit reinem NO_2 und mit einem radioaktiven Präparat könnte das Untergrundsignal senken und so die Nachweisgrenze verbessern. Eine veränderte Konstruktion zur Injektion der Ionen in das Probengas könnte Probleme bei der Vermischung von Ionen und Probengas vermindern. Ein neuer Hochfrequenzoszillator, der es erlaubt, einzelne Massenlinien gezielt anzusteuern, anstatt immer den gesamten Massenbereich zu durchfahren, könnte die zeitliche Auflösung und die Zählratenstatistik der VACA-Messungen verbessern.

Zur Absicherung der durchgeführten Kalibrationen sollte ein Vergleich mit Filtermessungen durchgeführt werden. Um die Kalibration der SULFUR 6 Messungen zu verbessern, sollten mit Hilfe eines Nukleationsofens und eines Vienna-Type DMA Aerosolteilchen erzeugt werden, die genauso klein sind, wie die neu gebildeten $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel im Flugzeugabgas. Eine in-flight Kalibration wäre für die VACA-Messungen wünschenswert. Diese dürfte aber nur sehr schwer zu realisieren sein, zumindest in einem kleinen Flugzeug wie der Falcon.

Weitere flugzeuggetragene Messungen mit dem VACA-System in der Freien Troposphäre könnten klären, ob eine H_2SO_4 -Aerosolschicht, wie sie während der ACE 2-Messungen beobachtet wurde, ein ungewöhnlicher Zufall oder ein häufig anzutreffendes Phänomen ist. Mit zusätzlichen Messungen im Flugzeugabgas könnte untersucht werden, ob die Konversionsrate ϵ vom Schwefelgehalt des Treibstoffs, vom Triebwerkstyp und/oder vom Lastzustand des Triebwerks abhängt. Insbesondere eine Messung bei einem typischen Treibstoffschwefelgehalt von 200-500 ppm wäre sinnvoll.

Es würde sich anbieten, die Messungen durch eine Erweiterung des Temperaturbereichs auch auf Ammoniumsulfat auszuweiten. Damit wäre eine Messung des sogenannten "total sulfate" im Aerosol möglich. Eine Ausweitung der Aerosolkompositionsanalyse auf den Spurenstoff HNO_3 durch die Verwendung einer anderen Ionenquelle, die nicht selbst HNO_3 produziert, wäre ebenfalls interessant. Allerdings ist bei HNO_3 die Unterscheidung zwischen Aerosalsalpetersäure und Gasphasensalpetersäure meist komplizierter als bei Schwefelsäure.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die VACA-Methode geeignet ist, den Schwefelsäureanteil im Aerosol mit hoher zeitlicher Auflösung und einer niedrigen Nachweisgrenze zu bestimmen. Sie stellt damit eine wichtige Erweiterung der bisherigen Meßinstrumente und Methoden zur Analyse von Aerosolpartikeln dar.