

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

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Joachim Walther Julius Curtius  
aus Mosbach

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1999

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

Gutachter:

Priv.-Doz. Dr. Frank Arnold

Prof. Dr. Ulrich Platt

Dissertation  
submitted to the  
Combined Faculties for the Natural Sciences and for Mathematics  
of the Rupertus Carola University of  
Heidelberg, Germany,  
for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

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

presented by

Diplom-Physicist: Joachim Walther Julius Curtius  
born in : Mosbach

Heidelberg, May 26, 1999

Referees: Priv.-Doz. Dr. Frank Arnold  
Prof. Dr. Ulrich Platt

## **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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie. Die Methode ist schnell und sehr empfindlich (Zeitauflösung  $\approx 3$  s, Nachweisgrenze  $\approx 10$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolschicht in 5 km Höhe. Während der Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6 wurde das VACA-System zur Messung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\epsilon$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mixing ratios reached up to 1.5 ppbv at a plume age of 1.1 s. Conversion rates  $\epsilon$  characterizing the conversion of fuel sulfur into  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.