

- Speziell für den Nachweis von Aerosol-Schwefelsäure müßte eigentlich die **Gasphasen-Schwefelsäure** separat bestimmt werden und von den gemessenen Konzentrationen subtrahiert werden. Die Gasphasen-Schwefelsäure tritt sowohl in der Stratosphäre, wie in der Troposphäre wegen des äußerst geringen Dampfdrucks der Schwefelsäure [Roe79] in Konzentrationen auf, die um Größenordnungen geringer sind als die Schwefelsäure-Konzentrationen im Aerosol (Gasphasen-Schwefelsäure in Bodenluft: ca. $1 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ [Rei94a]; Gasphasen-Schwefelsäure in stratosphärischer Luft: ca. $1 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [Schl87]). Daher wird angenommen, daß vom VACA-System Aerosol-Schwefelsäure gemessen wird. Bei Messungen im Abgasstrahl von Düsentriebwerken mißt das VACA-System Gesamtschwefelsäure, also Gasphase und Aerosolphase, da in diesem Fall die Schwefelsäure noch nicht notwendig kondensiert sein muß.

3.3 Das VACA-System

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Aerosolpartikeln wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Massenspektrometersonde bestehend aus einem beheizten Strömungsrohr SR, einer Strömungskanionenquelle SIQ, einem Strömungsreaktor und einem Quadrupolmassenspektrometer QMS eingesetzt. Einen schematischen Aufbau dieses VACA-Systems, wie er bei den Flugzeugmessungen der Kampagnen ACE2 und SULFUR 6 eingesetzt wurde, zeigt Abbildung 3.6. Das Probengas mit den Aerosolpartikeln wird mit Hilfe der Saugleistung der Strömungsröhrepumpe (SRP) durch eine kritische Öffnung (KÖ) in das Strömungsrohr gezogen. Im Bereich der Heizstrecke werden Aerosolpartikel bei Temperaturen um 100°C verdampft. Die gasförmige Schwefelsäure aus den Aerosolteilchen wird nun mit der in Abschnitt 3.1.1.4 beschriebenen Methode nachgewiesen, indem $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Edukt-Ionen, die in der SIQ erzeugt wurden, in das Probengas injiziert werden. Edukt-Ionen reagieren mit der gasförmigen Schwefelsäure gemäß der Reaktionsgleichungen R(3.4)-R(3.6) und es folgt der massenspektrometrische Nachweis, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Somit kann die H_2SO_4 -Konzentration in der Einheit Moleküle pro Kubikzentimeter bestimmt werden. Aus dieser Konzentration können,

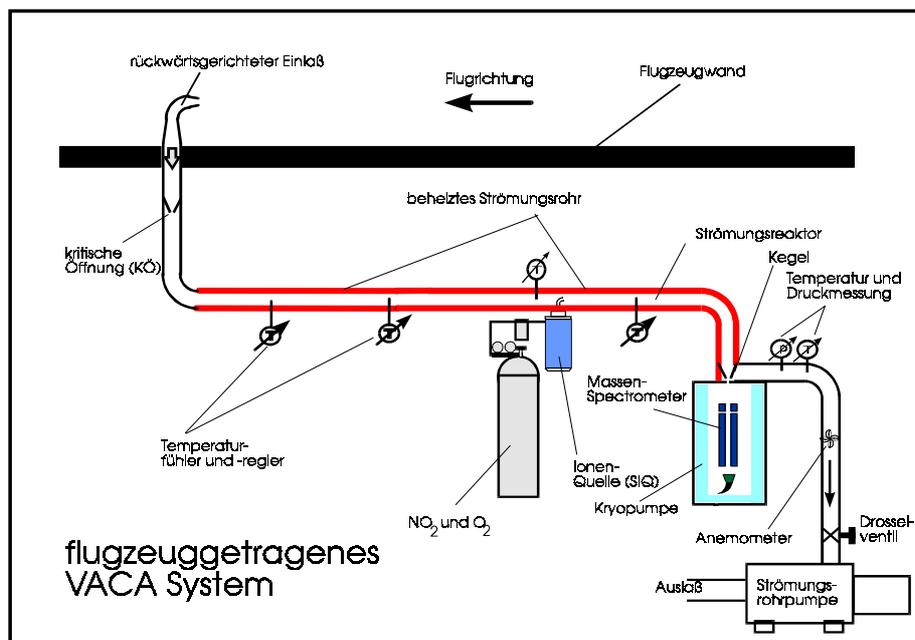


Abbildung 3.6: Schemaszizze der VACA-Apparatur.

sofern Druck, Temperatur und Gasgemisch bekannt sind, die Volumen- bzw. Massenmischungsverhältnisse (VMR) bzw. (MMR) gebildet werden. Unter einer Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration soll im folgenden immer diese hier definierte Konzentration gemeint sein und nicht eine Bestimmung der H₂SO₄-Säurenkonzentration im Tröpfchen selbst, wobei diese Konzentration ebenfalls bei bekannter Aerosolgesamtmasse berechnet werden kann.

Um den Druck im Strömungsreaktor abzusenken, wird der Probegasstrom durch eine kritische Öffnung geleitet. Eine kritische Strömung liegt vor, wenn der Druck hinter der Öffnung kleiner ist als der halbe Vordruck. Das Probegas strömt dann mit Schallgeschwindigkeit durch die Öffnung. Es gilt für den Strom durch die Öffnung nach [Wut86] für Luft:

$$(3.19) \quad \Phi = 0.93 s d^2 p_{\text{vor}} \sqrt{\frac{T}{293}}$$

wobei die Formel den Fluß in Standardliter pro Minute angibt, p_{vor} der Vordruck vor der Öffnung in hPa ist und d der geometrische Durchmesser der Öffnung in cm ist. Es muß gelten $d > L$, d.h. die Weite der Öffnung soll groß sein gegen ihre Länge L . Der effektive Durchmesser ist gewöhnlich nicht der geometrische Durchmesser der Düse, denn die Strömung kann nicht auf der vollen Fläche mit Schallgeschwindigkeit strömen, da in den Randbereichen eine Grenzschicht zur Wand existiert. Um den effektiven Durchmesser zu erhalten muß daher mit einem Einschnürfaktor s gerechnet werden. Vergleiche mit Flüssen durch Flowcontroller ergaben für die von unserer Werkstatt gefertigten kritischen Öffnungen (0.1 bis 0.25 cm Durchmesser) eine recht gute Übereinstimmung mit den Flowcontrollerwerten, wenn ein Faktor $s=0.86$ angenommen wurde.

Um das Gas effektiv auf die gewünschten Temperaturen zu erwärmen, wird das KF-40 Strömungsrohr von außen mit Heizleitern der Firma Thermokoax (Gleichstrom, 28 V, 70 W pro Stück) oder Heizbändern der Firma Horst (Wechselstrom 230V, 140 W/m) umwickelt. Die Heizleiter werden mit hitzebeständigen Metallkabelbindern fixiert. Nach außen wird das gesamte Strömungsrohr mit einer Spezial-Isolierung verkleidet (Firma Microtherm). Diese Isolierung vermeidet unnötige Wärmeverluste nach außen, sorgt für eine gleichmäßige Erwärmung der Strömungsrohrwände und verhindert, daß sich der Operator an heißen Teilen verbrennt (bei den äußerst beengten Verhältnissen im Flugzeug besonders wichtig). Im VACA-Flugzeugrack ist die Aufzeichnung der Temperatur an fünf verschiedenen Stellen im Strömungsrohr vorgesehen. Die Heizung kann automatisch auf einen eingestellten Temperaturwert geregelt werden, die Heizleiter können aber auch manuell einzeln an- oder ausgeschaltet werden. Der Wärmeübertrag vom Strömungsrohr auf das Probegas erwies sich empirisch als ausreichend, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 m/s und einem Strömungsrohrdruck von 100 hPa erwärmt sich das Gas innerhalb von ca. 15-25 cm von Außentemperatur auf den eingestellten Temperaturwert.

Um die Länge der Heizstrecke richtig zu dimensionieren, ist die Zeit, die benötigt wird um Schwefelsäure-Wasser-Partikel bei einer bestimmten Temperatur zu verdampfen, zu bestimmen. Die folgende Abschätzung stellt eine gute Näherung für die Kinetik des Verdampfens von Aerosoltröpfchen dar [Hof89]:

$$(3.20) \quad \frac{dr}{dt} = 0.044 * \alpha_{st} * \frac{p_{\text{sätt}}}{\rho} * \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}$$

Diese Gleichung verknüpft die zeitliche Änderung des Radius r der Aerosolteilchen mit dem Sättigungsdampfdruck $p_{\text{sätt}}$ der verdampfenden Substanz, der Dichte ρ des Tröpfchens, dem

Molgewicht M , der Temperatur in $^{\circ}\text{K}$ und dem Koeffizienten α_{st} ("sticking coefficient"), der beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül an der Teilchenoberfläche haften bleibt. Eine ganz ähnliche Gleichung findet sich auch bei Willeke [Wil93], S. 465. Weiterhin berechnet Hoffmann die Zeitskalen, die sich ergeben um bei verschiedenen Temperaturen 99.9% des Volumens von H_2SO_4 -Aerosolpartikeln⁶ zu verdampfen. Für eine Temperatur von 393 K ergeben sich Verdampfungszeiten von 10ms für $0.1\mu\text{m}$ große Teilchen, wie sie typisch waren für unsere flugzeuggetragenen Messungen in der Freien Troposphäre während der ACE-Kampagne. Die Aerosolpartikel sollten also bei typischen Strömungsgeschwindigkeiten von 1-5 m/s auf einer Heizstrecke von 1-5 cm verdampfen.

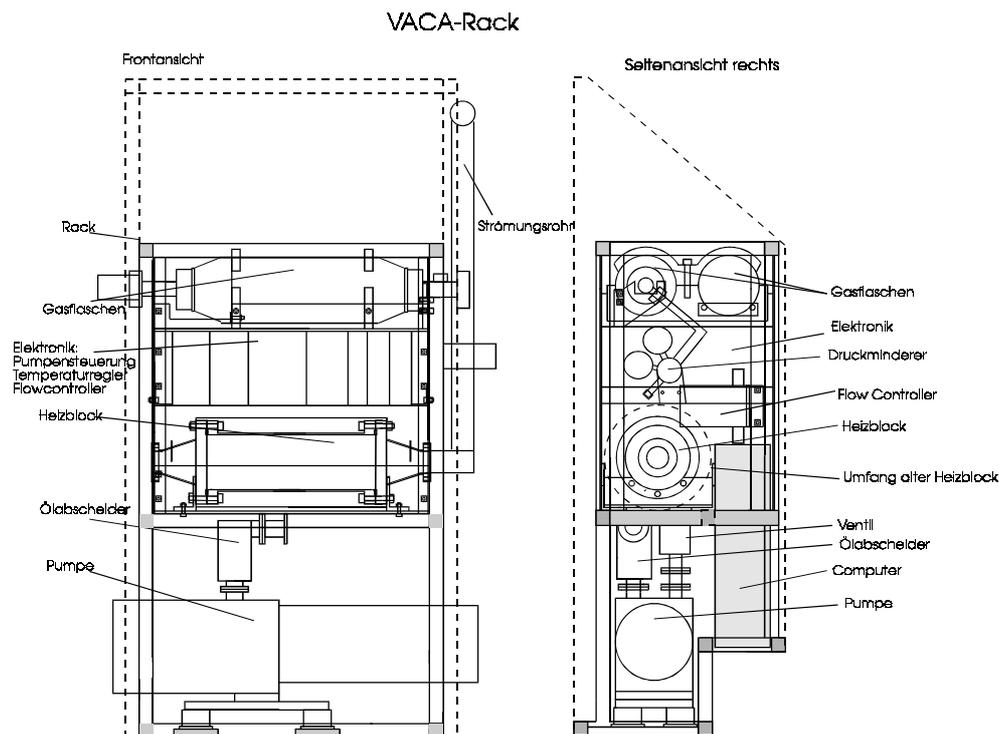


Abbildung 3.7: Detailzeichnung des VACA-Racks, wie es auf der Cessna-Citation eingesetzt wurde. Der Platz für einen Heizblock ist vorgesehen, wie im Text erläutert, wurde der Heizblock später durch ein beheiztes Strömungsrohr ersetzt.

Zunächst wurde für Testmessungen noch der von Hoffmann, 1989, entwickelte Heizblock eingesetzt um das Aerosol zu erwärmen. Es handelt sich um einen Kupferzylinder von 20 cm Länge und 15 cm Durchmesser, der mit 105 Bohrungen von 4 mm Durchmesser längs der Zylinderachse versehen ist. Von außen ist der Zylinder mit fünf Heizleitern umwickelt. Der Block ist über zwei CF-150 Flange in das Strömungsrohr eingelassen. Das Probegas durchströmt die 105 Bohrungen und wird dort erwärmt. Testmessungen zeigten, daß diese Art des Aerosolverdampfens einige gravierende Nachteile mit sich bringt, insbesondere bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten. Das Kupfer besitzt eine sehr unreine Oberfläche, die zudem in Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen $>200^{\circ}\text{C}$ zündet⁷. Die engen

⁶ Hoffmann geht dabei davon aus, daß im H_2SO_4 - H_2O -Gemisch infolge des um viele Größenordnungen kleineren Dampfdrucks von Schwefelsäure gegenüber Wasser [Roe79], [Aye80] aus den Aerosolpartikeln zunächst das Wasser fast vollständig verdampft und dann erst die nahezu reine Schwefelsäure, s. hierzu auch Abbildung 2.4.

⁷ Zunder nennt man die lockere Metall-Oxidschicht, die sich an der Oberfläche von Kupfer oder Eisen bildet, wenn diese Metalle in Gegenwart von Sauerstoff erhitzt werden.

Bohrungen führen zu hohen Wandverlusten der Schwefelsäure im Block. Das Temperaturverhalten des Blocks ist auf Grund seiner großen Masse (30kg) sehr träge, was eine flexible Anpassung der Temperatur unmöglich macht. Da es sich zeigte, daß es zum Verdampfen der Schwefelsäure ausreicht, das KF-40-Edelstahlrohr zu beheizen, wurde auf den Kupferblock verzichtet. Das Strömungsrohr ist bis zum Massenspektrometer beheizt, um ein erneutes Clustern/Nukleation von H_2SO_4 und H_2O zu vermeiden und um Wandverluste zu minimieren (an kalten Wänden kondensieren H_2SO_4 und H_2O).

Der Gasfluß im Strömungsrohr wird von einer Pumpe angetrieben. Im Flugzeug wurde eine auf 28V Gleichstrombetrieb umgebaute Pumpe des Typs Pascal 21 der Firma Alcatel verwendet. Sie besitzt eine Saugleistung von 21 m^3 pro Stunde und ermöglicht eine mittlere Gasgeschwindigkeit von maximal 6 m/s im KF-40Rohr. Der Gasstrom (und damit die Flußgeschwindigkeit und der Strömungsrohrdruck) kann über ein Drosselventil vor dem Pumpeneingang geregelt werden. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit wird mit einem Flügelrad-Anemometer der Firma Höntzsch gemessen. Ein Kegel vor dem Einlaß zum Massenspektrometer lenkt den gesamten Probengasstrom direkt an der Einlaßöffnung des Massenspektrometers vorbei. Somit wird vermieden, daß sich in einer laminaren Strömung ein Totraum vor der Einlaßöffnung bildet.

Der hier beschriebene VACA-Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit in ein Flugzeugrack integriert und die sicherheitstechnische Zulassung des VACA-Experiments beim Luftfahrtbundesamt beantragt und erworben. Eine Detailzeichnung des VACA-Racks zeigt Abbildung 3.7. Eine Beschreibung des Flugzeugeinlaßes wird in Abschnitt 5.2 gegeben.

3.4 Eichapparatur für VACA

In den folgenden Abschnitten sollen kurz die Geräte beschrieben werden, die zur Kalibration und Charakterisierung des VACA-Systems benutzt wurden. Es handelt sich dabei um einen Aerosol-Generator, einen Elektrostatischen Beweglichkeits-Analysator ("Differential Mobility Analyser" (DMA)) und einen Kondensationskernzähler. Alle drei Systeme sind kommerzielle Geräte der Firma TSI. Eine ausführliche Beschreibung und Bebilderung der Systeme findet sich in [Cur96], [TSI93AN], [TSI94AG], [TSI94CN], und [TSI94EC].

3.4.1 Das Aerosolgenerator-System

Der bei den Experimenten zur Kalibrierung des VACA-Systems verwendete Aerosolgenerator besteht aus folgenden Komponenten: Filtered Air Supply (TSI Modell 3074), Aerosolgenerator (TSI Modell 3076) und Trockner (TSI Modell 3062).

Mit dem Filtered Air Supply FAS wird trockene, partikelfreie Druckluft erzeugt. Er wird an die Labor-Druckluftversorgung oder eine N_2 -Druckgasflasche angeschlossen und mit Hilfe eines Tröpfchenabscheiders und einer Silika-Gel-Trocknereinheit werden der Druckluft Wassertröpfchen und -dampf entzogen. Mit einem Druckminderer wird der gewünschte Hinterdruck eingestellt. Ein Vorfilter hält grobe, ein Glasfiber-Filter alle feinen Aerosolpartikel zurück.

Der Aerosol-Generator (AEG), ein Constant Output Atomizer, arbeitet nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe. Die gefilterte Druckluft (Vordruck $\sim 1500 \text{ hPa}$) aus dem FAS wird durch eine kleine Öffnung gepreßt. Im Gas-Jet, der hinter der Öffnung entsteht, herrscht ein Unterdruck, der Flüssigkeit aus dem Reservoir-Gefäß durch eine Kapillare ansaugt. Die Flüssigkeit wird im Jet zerstäubt. Große Tröpfchen impaktieren an einer Wand, auf die der Gas-Jet geleitet wird und fließen zurück in das Reservoir-Gefäß. Feine Tröpfchen werden mit dem Gas durch eine Öffnung in der Decke des Atomizers getragen. Es können verschiedene Substanzgemische zerstäubt werden. Als Lösungsmittel eignen sich destilliertes Wasser und Alkohol (für die Erzeugung von Öl-Partikeln). Im destillierten Wasser können Natrium-

Chlorid, Schwefelsäure (in entsprechender Verdünnung) oder Ammoniumsulfat gelöst werden. Auch Suspensionen aus destilliertem Wasser und Polystyrenkügelchen sind für den Aerosolgenerator geeignet. Der AEG hat einen zeitlich recht konstanten Ausstoß von etwa 1×10^7 Partikeln pro Kubikzentimeter (abhängig vom eingestellten Vordruck). Die Durchmesser der erzeugten Aerosolteilchen sind, nachdem sie den Aerosoltrockner (s.u.) durchlaufen haben, etwa log-normalverteilt mit einer geometrischen Standardabweichung $\sigma \leq 2.1$ und einem mittleren Partikeldurchmesser \bar{d}_p bis zu $0.3 \mu\text{m}$. \bar{d}_p läßt sich durch Änderung der Konzentration der verwendeten Lösung variieren.

Der Aerosoltrockner besteht aus einem Tröpfchenabscheider und einem Diffusionstrockner. Der Tröpfchenabscheider entfernt große Tröpfchen aus dem Aerosolfluß. Der Diffusionstrockner besteht aus zwei konzentrischen Zylindern. Der innere Zylinder ist aus feinem Maschendraht gefertigt, der äußere aus Plexiglas. Zwischen beide Zylinder wird Silika-Gel gefüllt, das wegen seiner Hygroskopizität dem durch den inneren Zylinder strömenden Gas Wassermoleküle entzieht. Damit ist es unwahrscheinlicher, daß Wasser, das von den durchströmenden Aerosolpartikeln abgedampft wird, wieder an den Partikeln rekondensiert, die Aerosolpartikel werden "getrocknet". Der Aerosoltrockner ist für einen Aerosolfluß von 0-4 l/min geeignet. Bei einer relativen Feuchte von 60% am Trocknereingang beträgt die relative Feuchte am Trocknerausgang 20%.

3.4.2 Der Elektrostatische Beweglichkeits-Analysator

Für die elektrische Beweglichkeit Z eines Aerosolteilchens gilt [Hin82], [Cur96]:

$$(3.21) \quad Z = \frac{v_{\text{end}}}{E} = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_p}$$

Die Formel setzt die Endgeschwindigkeit v_{end} eines Aerosolteilchens in einem elektrischen Feld in Relation zur Feldstärke E . n gibt die Anzahl der Elementarladungen an, die das Aerosolteilchen trägt, e ist die Elementarladung, η ist die Viskosität des Gases. C_c ist die Cunningham-Slip-Correction; sie hängt von der Partikelgröße d_p ab und beschreibt gewissermaßen den Schlupf bei der durch Stokes'sche Reibung charakterisierten Bewegung eines kleinen Partikels im Gas.

Der DMA dient dazu, Aerosolpartikel entsprechend ihrer elektrischen Beweglichkeit zu trennen. Da die elektrische Beweglichkeit durch Gleichung (3.21) mit dem Partikeldurchmesser verknüpft ist, können Partikel einer bestimmten Größe aus einer Aerosolgrößenverteilung extrahiert werden. Zu beachten ist hierbei, daß über die Größe C_c der Durchmesser auch implizit in Gleichung (3.21) einfließt. Da die Cunningham-Slip-Correction für verschiedene elektrische Beweglichkeiten Z tabelliert ist [TSI94EC], stellt dies kein Problem für die Ermittlung der Aerosoldurchmesser dar. Im folgenden soll nun kurz das Funktionsprinzip des DMA erläutert werden: Der DMA besteht im wesentlichen aus einem Aerosol Neutralizer (auch Bipolar Charger genannt) und einem speziellen Zylinderkondensator. Das Aerosol wird durch die als "polydisperse aerosol inlet" gekennzeichnete Öffnung eingelassen und danach in den Neutralizer geleitet. Der Neutralizer ist eine Kammer mit Aerosolein- und -auslaß. In der Kammer ist eine Kapsel befestigt, die das radioaktive Gas ^{85}Kr (β -Strahler, Quellstärke 2 mCi, $t_{1/2}=10.5$ a) enthält. Die Elektronen, die aus dem radioaktiven Zerfall eines Neutrons im ^{85}Kr -Kern entstehen, treten zum Teil durch die Kapselwand und ionisieren Gasmoleküle in der Kammer. Die Aerosolpartikel kollidieren mit den Ionen und werden geladen. Die geladenen Aerosolpartikel ziehen Ionen mit entgegengesetzter Ladung an, die die Partikel wieder neutralisieren. Im

Gleichgewichtszustand⁸ gibt eine Boltzmann-Gleichgewichts-Verteilung die statistisch erwartete Ladungsverteilung der Aerosolpartikel an. Für Partikel mit einem Radius größer 0.01µm ist die Fraktion $f_n(d)$ der Teilchen eines Durchmessers d , die n Elementarladungen tragen, gegeben durch die Gleichung [Hin82]:

$$(3.22) \quad f_n = \frac{2e}{\sqrt{\pi d k T}} \exp\left(\frac{-n^2 e^2}{d k T}\right)$$

Diese Formel gilt im cgs-System, d.h. die Konstanten und Einheiten sind: $e=4.8 \cdot 10^{-10}$ stC (ster Coulomb), $k=1.38 \cdot 10^{-16}$ dyn·cm/K, d in cm. Die Intensität der β -Strahlung des radioaktiven Präparats ist so gewählt, daß bei Flüssen von bis zu 5 slm die Aerosolpartikel eine Boltzmann-Gleichgewichts-Verteilung annehmen. Abbildung 3.8 illustriert die Form der Ladungsverteilung für Aerosolpartikel verschiedener Größe.

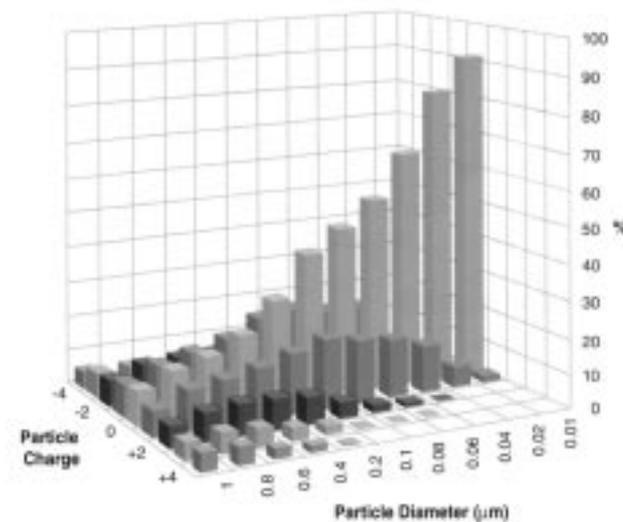


Abbildung 3.8: Ladungsverteilung für Aerosolpartikel unterschiedlicher Größe, aus [TSI98PI].

Nachdem das Aerosol im Neutralizer eine Boltzmann-Ladungsverteilung angenommen hat, wird es in den Zylinderkondensator eingeschleust. An der inneren Elektrode des Kondensators wird eine negative Spannung eingestellt (0 bis -11000 V). Positiv geladene Aerosolteilchen werden zur inneren Elektrode hingezogen. Gleichzeitig wird der Aerosolstrom in einem partikelfreien Gasvorhang ("sheath air" = "einwickelnder Luftstrom oder Hüllstrom", sprich ein Luftstrom, der den Aerosolstrom einwickelt) mit dem Fluß q_c durch den Zylinderkondensator gespült. Die geladenen Partikel bewegen sich auf recht exakt berechenbaren Bahnen (bis auf Brown'sche Diffusionsbewegung der Teilchen) durch den Gasvorhang auf die innere Elektrode zu. Je nach eingestellter Spannung und eingeregelter Flüssen treten Partikel der Beweglichkeiten $[Z-\Delta Z/2, Z+\Delta Z/2]$ durch einen schmalen Spalt (Δ) in der inneren Elektrode und werden von dort beispielsweise in den Kondensationskernzähler weitergeleitet. So können die Aerosolpartikel nach ihren elektrischen Beweglichkeiten getrennt werden. Am Ausgang "monodisperse aerosol out" steht

⁸ Gleichgewicht heißt hier, daß die Fraktion $f_n(d_p)$ der n -fach ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) geladenen Partikel sich im Verlauf der Zeit nicht statistisch signifikant ändert.

nach dem Durchlaufen des DMA ein geladenes monodisperses Aerosol zur Verfügung. Die Gasströme werden durch Flußmesser und spezielle Ventile, in denen die Anzahl der Aerosolpartikel fast nicht reduziert wird, eingeregelt.

Die Firma TSI gibt den Zusammenhang zwischen eingestellter Spannung V und elektrischer Beweglichkeit Z der extrahierten Teilchen mit der Formel

$$(3.23) \quad Z = \frac{\left[(q_t - \frac{1}{2}(q_s + q_a)) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \right]}{2\pi V L}$$

an und für die Größe ΔZ :

$$(3.24) \quad \Delta Z = \frac{\left[(q_s + q_a) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \right]}{2\pi V L}.$$

Hierbei sind: q_a der monodisperse Aerosolfluß, q_s der polydisperse Aerosolfluß am Eingang, q_t der Gesamtfluß ($q_t = q_a + q_c$), $r_1 = 0.937 \text{ cm}$ ($r_2 = 1.958 \text{ cm}$) der Radius der inneren (äußeren) Kondensatorelektrode, L die Kondensatorlänge zwischen Aerosoleinlaß und Spalt ($L = 44.44 \text{ cm}$). Somit kann zusammen mit Gleichung (3.21) die Größe der extrahierten Teilchen bestimmt werden. Die Effektivität der Extraktion von Partikeln der Beweglichkeiten im Intervall $[Z - \Delta Z/2, Z + \Delta Z/2]$ durch den Spalt beträgt 50% [Kea83]. Typische Größen für die eingestellten Flüsse sind $q_c = 3 \text{ slm}$ und $q_a = q_s = 0.3 \text{ slm}$. Durch eine Änderung dieser Flüsse kann der Größenbereich, in dem gemessen wird, variiert werden.

Vor dem Aerosoleingang des DMA wurde ein Impaktor verwendet. In einem Impaktor wird der Aerosolstrom in einem scharfen 90° -Bogen geführt. Aerosolpartikel, deren Größe die Grenz-Partikelgröße d_{cut} übersteigt, sind zu träge und können dem Richtungswechsel der Gasstromlinien nicht folgen. Diese Partikel schlagen an der Wand des Impaktors auf, bleiben dort hängen und werden so aus dem Aerosolstrom entfernt.

3.4.3 Der Kondensationskernzähler

Zur Bestimmung der Konzentration der Aerosolpartikel wurde ein Kondensationskernzähler TSI 3010 (im folgenden abgekürzt CPC = "Condensation Particle Counter") eingesetzt. Der CPC bestimmt die Anzahl von Aerosolpartikeln in einem Probengasstrom. Der Probengasstrom (PGS) (1 slm) wird von einer externen Pumpe durch den CPC gezogen und von einer kritischen Öffnung reguliert. Der PGS wird zunächst durch ein mit Butanol (1-Butanol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) getränktes, beheiztes Plastik-Schwämmchen geleitet, den Saturator Block. Hier wird das Gas bis zur Sättigung mit Butanol angereichert. Danach wird der PGS in einen Kühlturm geleitet, der durch ein Peltier-Element auf einer Temperatur von 16°C gehalten wird. Das Butanol ist nun in der Gasphase übersättigt und kondensiert schnell an den Aerosolpartikeln, wodurch diese auf eine Größe anwachsen, die bequem mit einem optischen Zähler registriert werden kann. Der CPC TSI 3010 kann Aerosolpartikel ab einer Größe von $d_{\text{min}} = 10 \text{ nm}$ nachweisen. Über eine Veränderung der Temperaturen von Saturator Block und Kühlelement kann d_{min} beeinflusst werden. Eine ausführliche Beschreibung des CPC einschließlich der Beschreibung der Korrekturen bei zu hohen CN-Konzentrationen (> 10000 Partikel pro ccm) wurde in [Cur96] gegeben.

4 Labormessungen zur Kalibration des VACA-Systems

Durch Labormessungen mit dem VACA-System sollten verschiedene Ziele erreicht werden. In erster Linie sollte durch eine Kalibration der quantitative Nachweis von Aerosol-Schwefelsäure sichergestellt werden. Weiterhin sollte der Einfluß verschiedener Parameter wie Temperatur und Druck im Strömungsreaktor untersucht und die Anordnung hinsichtlich Nachweiseffizienz und Nachweisgrenze optimiert werden. Die im folgenden Abschnitt beschriebene Kalibriereinheit dient dazu, Schwefelsäure-Wasser-Aerosolpartikel von bekannter Größe und mit bekanntem H_2SO_4 -Massenanteil bereitzustellen.

4.1 Aufbau

Zur Kalibration des VACA-Systems wurde der in Abbildung 4.1 dargestellte Aufbau gewählt. Der Aerosol-Generator wurde gewöhnlich mit einem 0.1 gewichtsprozentigen Schwefelsäure-Wassergemisch betrieben, der Gasfluß im Generator wurde entweder mit gefilterter und getrockneter Labordruckluft oder mit trockenem Stickstoff 4.0 erzeugt. Als Vordruck wurden 1500 hPa eingestellt. Diese Einstellungen erwiesen sich als geeignet, um Partikelmengen und Größenverteilungen zu erzeugen, die den Meß- und Einstellungsbereichen der verschiedenen Geräte (DMA, CNC und VACA) angepaßt waren. Im Aerosol-Trockner wurde eine Füllung mit Silica-Gel-Körnern verwendet, die den Wasserdampfgehalt im Aerosol-Fluß auf eine relative Feuchte von etwa 25% regelt und so die Aerosolpartikel abtrocknet. Da der DMA mit einem Aerosolfluß von nur 300 sccm betrieben wurde, mußte der überschüssige Aerosolfluß aus dem Generator über einen Filter der Labor-Abluft zugeführt werden. Vor dem Eintritt in den DMA passiert das Aerosol einen Impaktor mit einer Öffnungsweite von 0.0457 cm und einer 50%-Abschneidegrenze von $0.677 \mu\text{m}$ bei einem Fluß von 300 sccm. Der DMA wird im sogenannten "Recycling-Modus" (auch "closed loop"-Konfiguration genannt) betrieben, d. h., der Fluß des Hüllstroms q_c von 3 slm wird mit einer kleinen Membranpumpe ständig umgewälzt. Der Vorteil des Recyclings ist, daß auf diese Weise sichergestellt ist, daß genau die gleiche Menge Hüllstrom ein- wie ausgeführt wird, und somit eine mögliche Fehlerquelle bei der Größenklassifizierung ausgeschaltet wird. Filter innerhalb des DMA am Ein- und Ausgang des Hüllstroms gewährleisten einen partikelfreien Hüllstrom. Ein weiterer Vorteil ist, daß somit der Hüllstrom annähernd die gleiche relative Feuchte wie der Aerosolstrom besitzt, wodurch die Aerosolteilchen nicht durch weiteres Trocknen innerhalb des DMA ihre Größe verändern. Ein Nachteil des Recyclings besteht darin, daß sich im Laufe der Messung die relative Feuchte im DMA nach und nach leicht erhöht, da mit dem Aerosolstrom eingetragener Wasserdampf nicht vollständig aus dem System entfernt wird. Gewöhnlich nahm innerhalb einer Messung von 5-6 Stunden die am Hygrometer gemessene Feuchte von 25% auf 45% zu.

Die relative Feuchte RH und die Temperatur des Aerosolstroms wird am Ausgang des DMA gemessen. Mit Hilfe der folgenden Umrechnung kann aus der relativen Feuchte der Schwefelsäureanteil in den Aerosolpartikeln festgelegt werden. Für diese Bestimmungen wurden die Parameterisierungen von H_2SO_4 - H_2O -Aerosol nach *Tabazadeh et al.*, 1997, verwendet [Tab97]. Es wurde aus der Tabelle 1 dieses Papers für verschiedene H_2SO_4 -Gewichtsanteile der Wasserdampfpartialdruck, der sich über den Aerosolpartikeln einstellt, berechnet: $p_{\text{H}_2\text{O}} = \exp(a + b/T + c/T^2)$, wobei die Werte a, b und c für Schwefelsäure-Gewichtsanteile zwischen 10 und 80 % in der Tabelle des Papers gegeben sind. Diese Werte werden mit dem Sättigungsdampfdruck über reinem Wasser in Relation gesetzt: $\text{RH} = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ (die temperaturabhängige Parameterisierung von $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ist ebenfalls in dem

Paper angegeben). Umgekehrt kann dann mit einer numerischen Interpolation jeder Temperatur und relativen Feuchte eine Schwefelsäurekonzentration der Partikel angegeben werden. Ein ungefähre Wert für Raumtemperatur kann auch der mit "RH" bezeichneten Kurve in Abbildung 2.3 entnommen werden. Für die Messung der relativen Feuchte des Aerosols wurde ein Feuchtemeßwertgeber, Typ HMP 233, der Firma Vaisala verwendet.

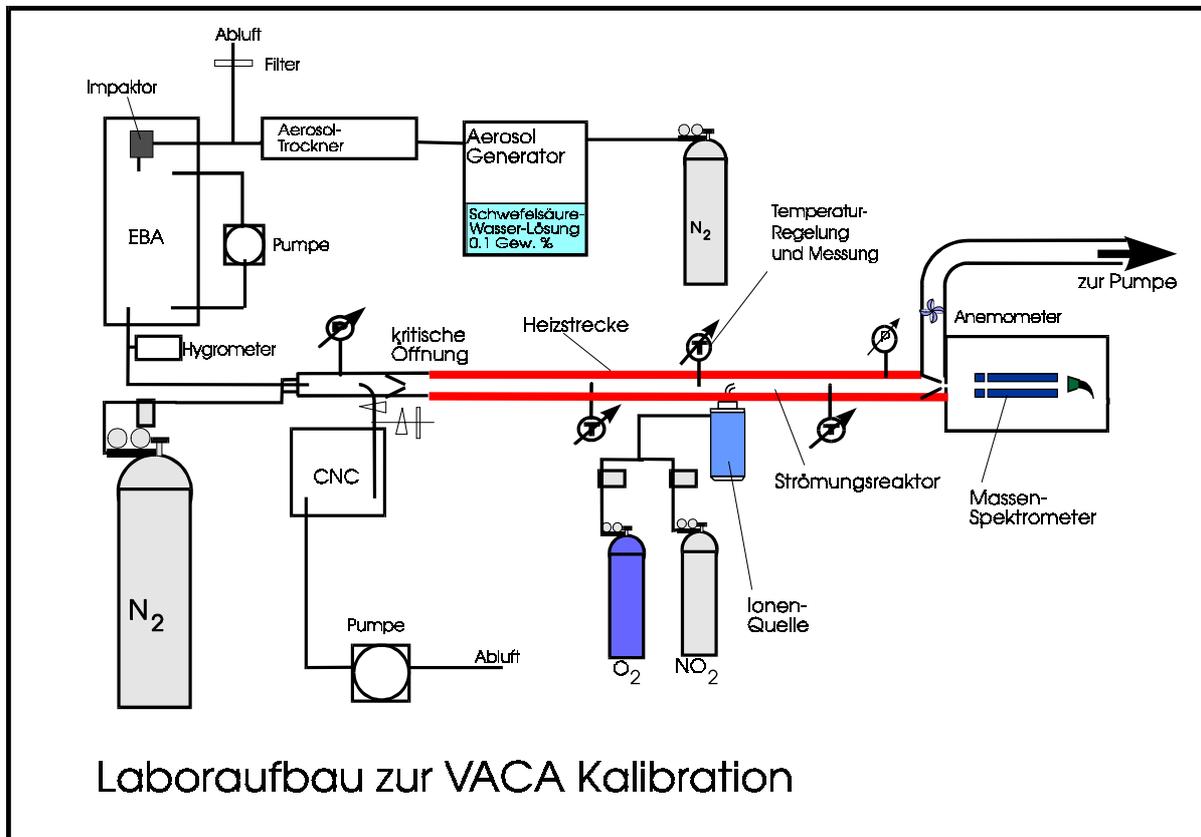


Abbildung 4.1: Schematische Übersicht des Aufbaus zur Kalibration des VACA-Geräts. Mit einem Aerosol-Generator werden Schwefelsäure-Wasser-Partikel erzeugt. Der Elektrostatische Beweglichkeits-Analysator (EBA=DMA) filtert eine Aerosolgröße aus der Verteilung heraus, diese wird mit N₂ verdünnt, und durch eine kritische Öffnung in den beheizten Strömungsreaktor des VACA-Systems eingelassen. Die Anzahl der Aerosol-Partikel wird mit einem Kondensationskernzähler (CNC) fortwährend überwacht.

Der Aerosolstrom wird nun mit einem N₂-Fluß verdünnt, um im Strömungsreaktor vergleichbare Gasflüsse wie bei den atmosphärischen Messungen zu erreichen. Die Mischung der beiden Ströme geschieht, indem der Aerosolstrom über ein 3/8-Zoll-Rohr in die Mitte eines KF-40 Edelstahlrohres eingeleitet wird, während der Stickstoff ringförmig am Rande des KF-40 Rohres eingelassen wird. Somit sollen Verluste von Aerosolpartikeln bei der Vermischung vermieden werden. Mit einem Sensor wird der Druck vor der kritischen Öffnung bestimmt, er betrug typischerweise 980 hPa, CNC und DMA wurden also bei annähernd Normaldruck betrieben. Über eine 3/8-Zoll-Leitung wird ein Fluß von 1 slm zum Kondensationskernzähler abgezweigt. Dieser Fluß wird entgegen der Strömungsrichtung knapp unterhalb der Mitte des KF-40 Strömungsrohres entnommen. Ein Vergleich mit einer Entnahme senkrecht zur Strömungsrichtung aus der Mitte des Strömungsrohres und mit einer Entnahme am äußersten Rand des Strömungsrohres für verschiedene Aerosolgrößen zwischen

70 und 500 nm lieferte fast identische Aerosolkonzentrationen oder bis zu 5% kleinere Konzentrationen für die zweit- und drittgenannte Entnahmetechnik. Dies zeigt, daß das Aerosol sich gut mit dem Trägergas vermischt, und daß die Art der Entnahme relativ unkritisch ist. Der gesamte Gasstrom passiert nun eine kritische Öffnung, die in die Mitte eines Edelstahlkegels eingeschraubt wird, der im Strömungsrohr eingelassen ist. Zur Verfügung standen kritische Öffnungen mit Durchmessern von 1, 1.3, 1.5, 2 und 2.5 mm. Dies entspricht Flüssen durch die kritische Öffnung von 7.8, 13.2, 17.6 31.3 und 49.0 slm (vgl. Gleichung (3.19)). Der Vordruck von 980 hPa wurde mit Hilfe eines 50 slm Flow-Controllers der Firma Tylan aufrechterhalten. Es schließen sich nun die Heizstrecke, die Ionenquelle, das Massenspektrometer und das Anemometer an, wie sie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurden.

Der Aufbau erlaubt die Bereitstellung von Schwefelsäure-Wasser-Aerosolpartikeln bekannter Größe, Anzahl und Komposition, es kann also die erwartete Gesamtkonzentration der Schwefelsäure bestimmt werden und so die Konzentrations-Messung des VACA-Systems kalibriert werden. Weiterhin kann das VACA-System systematisch studiert und optimiert werden. Es wurden im Labor drei verschiedene Systeme untersucht: Das VACA-Labor-System bestand aus einem turbomolekular-bepumpten Massenspektrometer und einem Strömungsrohraufbau aus geraden Strömungsrohren. Die Längen der Heizstrecke, der kalten Strömungsrohre und der Abstand zwischen Ionenquelle und Massenspektrometer entsprach annähernd den während der ACE-Kampagne verwendeten Abständen. Das VACA-ACE-System war eine exakte Nachbildung des Systems, das während der ACE-Kampagne (s. Kapitel 5) zum Einsatz kam, mit allen Bögen und Bälgen im Strömungsrohr und unter Verwendung der kryogen bepumpten AAMAS-Sonde. Ebenso wurde als VACA-S6-System exakt der Aufbau benutzt, der während der SULFUR 6 Kampagne zum Einsatz kam.

Als Nachweiseffizienz f definieren wir das Verhältnis zwischen der vom VACA-System gemessenen Schwefelsäure-Konzentration $[H_2SO_4]_{mess.}$ und der Schwefelsäurekonzentration, die von der Kalibriereinheit bereitgestellt wird $[H_2SO_4]_{erw.}$.

$$(4.1) \quad f = \frac{[H_2SO_4]_{mess.}}{[H_2SO_4]_{erw.}} = \frac{[H_2SO_4]_{VACA}}{[H_2SO_4]_{Kalib.-Einh.}}$$

4.2 Massenspektren der Labormessungen

Abbildung 4.2 (a) zeigt ein Spektrum negativer Ionen, das bei einer Laboreichung mit dem VACA-System vor der SULFUR 5 Kampagne aufgenommen wurde. Es ist ein Spektrum mit einem großen Massenbereich bis 314 amu. Es wurde bei diesem Experiment eine kleine Menge Schwefelsäure-Wasser-Aerosol im Stickstoffpuffer eingelassen. Man sieht die Eduktlinien NO_3^- bei $m62$ und $NO_3^-(HNO_3)$ bei $m125$, sowie deren Hydrate $NO_3^-(H_2O)$ ($m80$) und $NO_3^-(HNO_3)(H_2O)$ ($m143$); weiterhin sind die uns interessierenden Produkt-Ionen HSO_4^- ($m97$) und $HSO_4^-(HNO_3)$ ($m160$) sichtbar.

Neben diesen Linien treten noch die unbekanntenen Massen $m146$, $m153$, $m162$, $m197$, $m203$, $m205$, $m206$, $m216$, $m222$, $m224$, $m226$, $m244$, $m249$ und $m251$ auf. Der Vergleich dieser unbekanntenen Linien, die hier bei reinen H_2SO_4 - H_2O -Aerosolpartikeln im Stickstoffpuffer auftreten, wird später bei den in der Atmosphäre oder im Flugzeugabgas aufgenommenen Spektren helfen, zu entscheiden, ob es sich bei diesen Linien um weitere atmosphärische Spurengase handeln könnte, oder ob es sich um selbstproduzierte Linien handelt (vgl. Abschnitt 5.3).

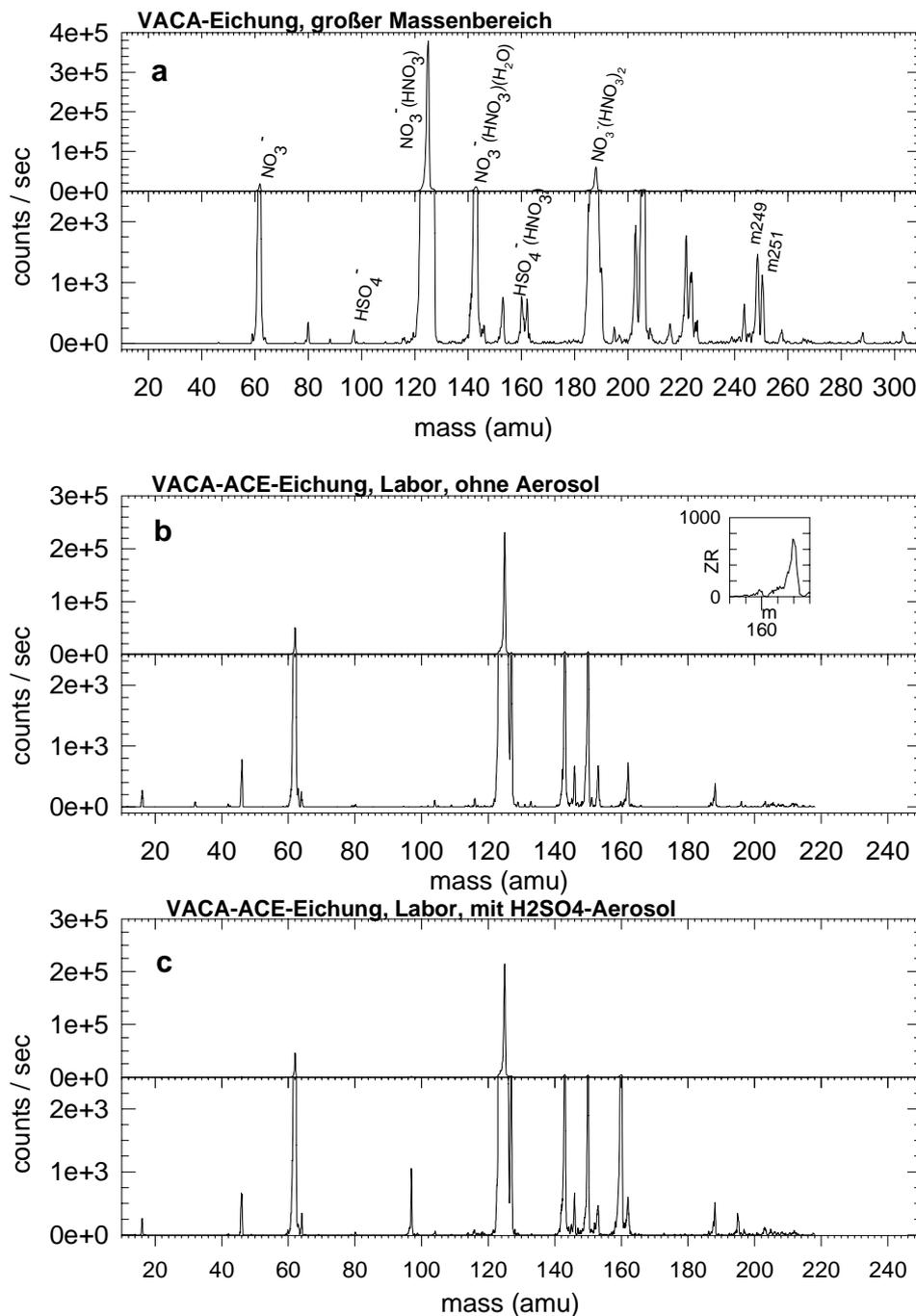


Abbildung 4.2: Laborspektren negativer Ionen; (a) aufgenommen mit einem großen Massenbereich (bis 314 amu), wie er bei den Flugzeugmessungen verwendet wurde und mit geringen Mengen H₂SO₄-H₂O-Aerosol-Einlaß, T > 130°C, p=111 hPa; (b) Messung des instrumentellen Untergrunds bei der VACA-ACE Kalibration; (c) Spektrum aus der VACA-ACE Kalibration mit Einlaß von H₂SO₄-H₂O-Partikeln im N₂-Puffer. Bedingungen bei (b) und (c): Temperatur = 100°C, p = 100 hPa, d_p=166nm.

Spektrum b) wurde bei der Eichung des VACA-ACE-Systems aufgenommen. Es handelt sich um eine Untergrundmessung, bei der keine Schwefelsäure-Partikel eingelassen wurden. Dennoch tritt auf den Schwefelsäurelinien, insbesondere bei der Masse m160 eine kleine

Linie auf (s. Vergrößerung). Dieser instrumentelle Untergrund wird in den Abschnitten 4.3 und 4.4 noch weiter diskutiert werden. Als unbekannte Linien treten hier zusätzlich die Massen m_{104} , m_{116} , m_{146} , m_{150} , m_{153} , m_{162} , m_{196} und m_{203} auf. Eine Fragmentierungsstudie, durchgeführt von *Hanke* und *Kiendler*, mit einem Ion-Trap-Massenspektrometer ergab die Massen m_{104} als Fragment der m_{150} und m_{116} als Fragment der m_{162} . Die Abspaltung der neutralen Masse 46 deutet darauf hin, daß jeweils NO_2 abgespalten wird. Die Identität der Ionen m_{104} und m_{116} (auch als Linien in den Spektren zu erkennen) ist nicht bekannt. Diese Ionen ließen sich in den Fragmentierungsstudien auch nicht weiter fragmentieren. Bei einer Fragmentierung der m_{304} wurden die Massen m_{242} und m_{258} beobachtet, die m_{242} fragmentiert weiter in die Massen m_{212} , m_{120} und m_{166} ; die Fragmentierungen mit ihren Identifikationen (soweit möglich) werden in [Kie99a] und [Han99] dokumentiert. Vergrößert man den NO_2 -Fluß in der SIQ, so beobachtet man eine Zunahme der Linie m_{150} . Dies legt nahe, daß die Linie durch Ionen, die aus NO_2 gebildet werden oder durch eine Verunreinigung des SIQ-Gases, entsteht.

Spektrum c) zeigt ein Spektrum, das unter gleichen Bedingungen wie b) aufgenommen wurde, in diesem Fall jedoch mit H_2SO_4 - H_2O -Aerosol-Einlaß. Zum Spektrum b) treten nur die Schwefelsäure-Produktlinien HSO_4^- (m_{97}), HSO_4^- (HNO_3) (m_{160}) und HSO_4^- (H_2SO_4) (m_{195}) deutlich hinzu.

4.3 Temperatur-Abhängigkeit

Zunächst soll der Einfluß der Temperatur auf das Verdampfen der Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen untersucht werden. Die Abbildung 4.3 zeigt das gemessene H_2SO_4 -Mischungsverhältnis als Funktion der Strömungsrohrtemperatur für verschiedene Aerosolgrößen (70 nm, 200 nm, 325 nm und 555 nm). Die Messungen wurden mit der VACA-Laborapparatur durchgeführt. Man sieht, daß jeweils ab einer Temperatur von ca. 80°C ein Plateau erreicht wird. Ab dieser Temperatur scheinen die Partikel vollständig zu verdampfen. Über den Temperaturbereich 80 - 140°C bleibt das Signal konstant, die Schwefelsäure scheint in diesem Temperaturbereich auch nicht thermisch zu zerfallen. Nur für die 70 nm Aerosolteilchen wird ein leichter Anstieg des Mischungsverhältnisses mit steigender Temperatur beobachtet. Ebenfalls abgebildet sind die Untergrundmessungen, die regelmäßig zwischen den einzelnen Messungen durchgeführt wurden (weiße Symbole). Man erkennt, daß der Untergrund bei allen Messungen mit steigender Temperatur zunimmt. Schwefelsäure, die aus den Strömungsrohrwänden ausgeheizt wird, ist für diese Zunahme wahrscheinlich die Erklärung. Es ist aber auch möglich, daß das Untergrundsignal - zumindest zum Teil - von Ionen erzeugt wird, die zwar die gleiche Masse wie die Schwefelsäure-Ionen (m_{97} und/oder m_{160}) besitzen, aber eine andere chemischer Identität haben. Für 70-nm-Partikel bei 180°C wird der Untergrund so groß, daß er das eigentliche Meßsignal übertrifft (bei allen gezeigten H_2SO_4 -Signalen wurde der Untergrund nicht abgezogen).

Das Plateau wird bei einer Temperatur erreicht, die niedriger liegt, als die Temperatur, die von *Clarke et al.*, 1991, für das Verdampfen von Schwefelsäure-Wasser-Partikeln beobachtet wurde (s. Abbildung 4.4), bzw. niedriger als Temperaturen, die nach Abbildung 2.3 unter Standarddruck dem Siedepunkt von Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen entsprechen. Dies ist verständlich, denn die Messungen fanden bei einem Druck von 40-50 hPa im Strömungsrohr statt. Der kleinere Druck bewirkt, daß die Partikel schon bei niedrigeren Temperaturen zu sieden beginnen. Allgemein verdampfen die Aerosolpartikel auf Grund des Kelvineffekts leichter, als ein entsprechendes makroskopisches Gemisch mit glatter Oberfläche bei sonst gleichen Bedingungen.

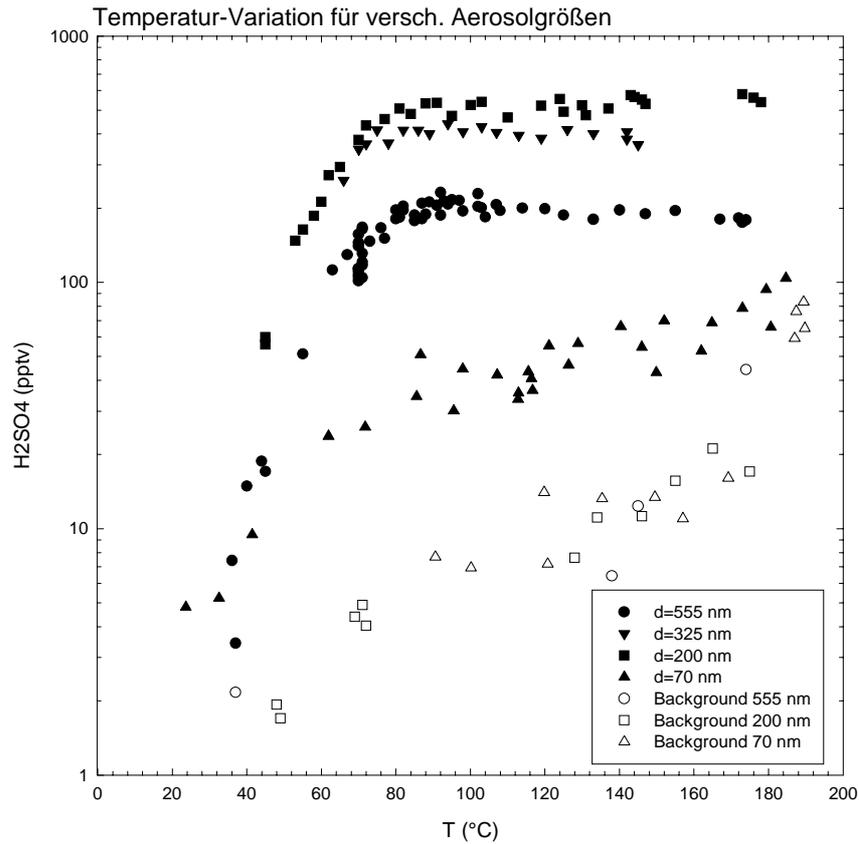


Abbildung 4.3: Schwefelsäuresignal gemessen mit der VACA-Laborapparatur für verschiedene H₂SO₄-H₂O-Aerosolgrößen zwischen 70 und 555 nm Durchmesser. Ab einer Temperatur von ca. 80°C wird jeweils ein Plateau erreicht. Leere Symbole stellen Hintergrundmessungen dar.

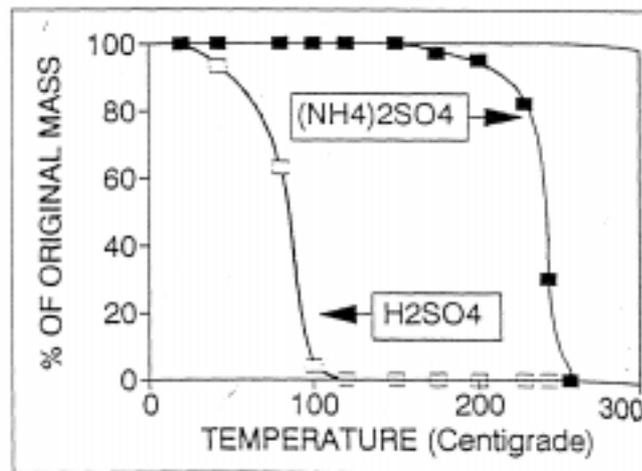


Abbildung 4.4: verbleibende Massenfraktion von Aerosolpartikeln aus Schwefelsäure bzw. Ammoniumsulfat, als Funktion der Temperatur, aus [Cla91].

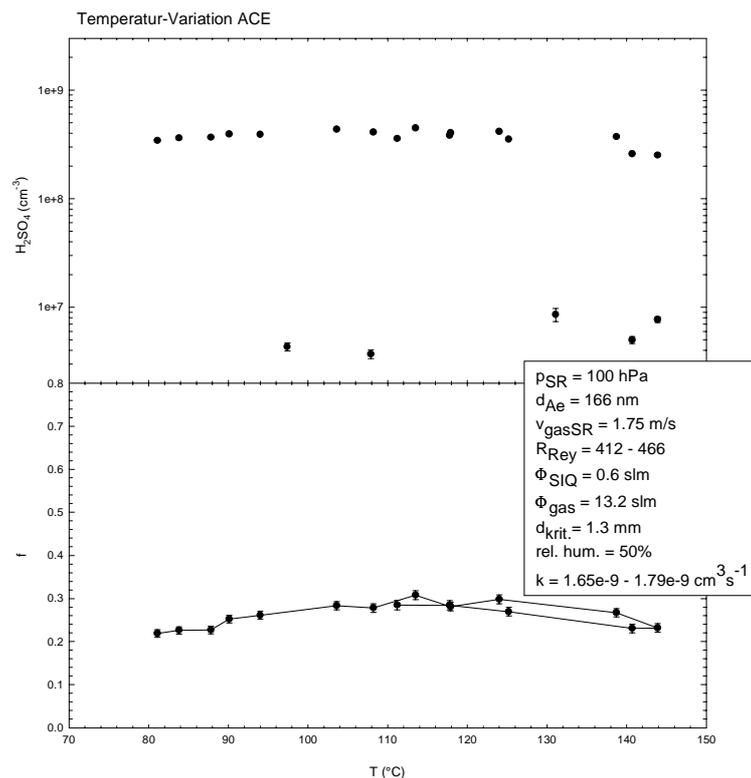


Abbildung 4.5: Messungen der Schwefelsäure-Konzentrationen als Funktion der Temperatur für Aerosolteilchen von 166 nm Durchmesser, die mit dem VACA-ACE-System verdampft wurden. Meßwerte $< 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ sind Untergrundmessungen ohne Aerosoleinlaß (oben). Bestimmung der Nachweiseffizienz f für dieselben Meßwerte (unten).

Abbildung 4.5 zeigt das Temperaturverhalten des VACA-ACE-Systems, für Partikel mit $d_p = 166 \text{ nm}$. Auch hier liegen die Werte über den ganzen Temperaturbereich recht konstant auf einem Plateau. Die Fraktion f liegt zwischen 22 und 29%. Der Strömungsrohrdruck beträgt bei dieser Messung 100 hPa, die weiteren Parameter sind im Kasten auf der Abbildung angegeben.

Es muß angemerkt werden, daß sich das Temperaturverhalten des Systems nicht bei allen durchgeführten Messungen so unproblematisch darstellte wie hier aufgezeigt. In manchen Fällen nahm die gemessene H_2SO_4 -Konzentration bei $T > 120^{\circ}C$ mit steigender Temperatur deutlich ab, und es ließ sich kein eindeutiges Plateau feststellen. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bisher nicht gefunden werden. Ein thermischer Zerfall der Schwefelsäure ist unwahrscheinlich, denn ein solcher Zerfall sollte auch bei den Messungen auftreten, bei denen ein Plateau festgestellt wurde, da die Aufenthaltszeit der Schwefelsäure im beheizten Teil des Strömungsrohres ähnlich lang oder länger war, als bei den Messungen, bei denen kein Plateau beobachtet wurde.

4.4 Einfluß der Aerosolgröße und Einfluß mehrfach geladener Aerosol-Partikel

Wird am DMA eine Spannung V_m eingestellt, so passieren Aerosolteilchen mit der elektrischen Beweglichkeit Z_m das System (Gleichung (3.23)). Dies sind nach Gleichung (3.21) sowohl einfach geladene Teilchen mit Durchmesser d_m , als auch zweifach geladene

Teilchen mit Durchmessern $d_{2m}=2 \cdot d_m \cdot C_c(d_{2m})/C_c(d_m)$. Entsprechendes gilt für drei-, vier-, fünffach geladene Teilchen usw. Insbesondere für die Massenverteilung der Aerosolpartikel spielt dieser Sachverhalt eine entscheidende Rolle, da die Korrekturen durch mehrfach geladene Teilchen in diese Verteilung mit der dritten Potenz des Durchmessers eingehen. Mit Gleichung (3.22) kann leicht überprüft werden, daß ein signifikanter Anteil der Aerosolpartikel zwischen 100 und 500 nm zwei-, drei- und mehrfach geladen sind (s. auch Abbildung 3.8). Daher wurde ein Algorithmus entwickelt, um die mehrfach geladenen Partikel in den Aerosolverteilungen zu berücksichtigen. Durch die Verwendung des Impaktors kann davon ausgegangen werden, daß bei den größten angelegten Spannungen Z_{\max} am DMA nur einfach geladene Partikel gemessen werden, da mehrfach geladene Partikel Durchmesser d_{im} ($i=2,3,4,\dots$) besitzen, die größer als die Abschneidegröße d_{cut} des Impaktors sind. Aus der gemessenen Anzahl einfach geladener Teilchen bei Z_{\max} können mit Gleichung (3.22) die zugehörigen Anzahlen n_i von mehrfach geladenen Partikeln berechnet werden. Diese n_i müssen von den gemessenen CN-Konzentrationen bei den elektrischen Beweglichkeiten $Z_j = Z_{\max}/i$ abgezogen werden. Man erhält so beispielsweise für $Z_2=Z_{\max}/2$ durch Abziehen die richtige Konzentration einfach geladener Partikel bei Z_2 und kann aus dieser wiederum die Einflüsse auf Beweglichkeiten für die gilt $Z=Z_{\max}/(2 \cdot i)$ ausrechnen. Rekursiv können somit die Anteile n_i von ein-, zwei-, drei-, vier- und fünffach geladenen Partikeln an den gemessenen CN-Konzentrationen $n(Z)$ bestimmt werden. Mit

$$n(Z) = \sum_{i=1 \dots 5} n_i$$

gilt dann die Gleichung:

$$(4.2) \quad m(Z) = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\sum_{i=1}^5 \left(\frac{d_{iz} C_c(iZ)}{2 C_c(Z)_{i=1}} \right)^3 n_i \right)$$

zur Bestimmung der Gesamtmasse $m(Z)$ des Aerosols aus dem DMA. Wird nun mit der Umrechnung nach [Tab97] aus der gemessenen relativen Feuchte der Gewichtsanteil der Schwefelsäure bestimmt, so folgt die Anzahl von Schwefelsäuremolekülen im Aerosol. Die Dichte ρ , die in Gleichung (4.2) eingeht, läßt sich aus den im Gmelin-Handbuch [Gme60] tabellierten Werten für Schwefelsäure-Wassergemische bei verschiedenen Temperaturen ablesen. Die Dichte beträgt beispielsweise 1.30 g/ccm für ein Gemisch von 40 Gew.-% H_2SO_4 , 1.39 g/ccm für 50 Gew.-%, 1.49 g/ccm für 60 Gew.-% und 1.61 g/ccm für 70 Gew.-% (bei $T=25^\circ C$).

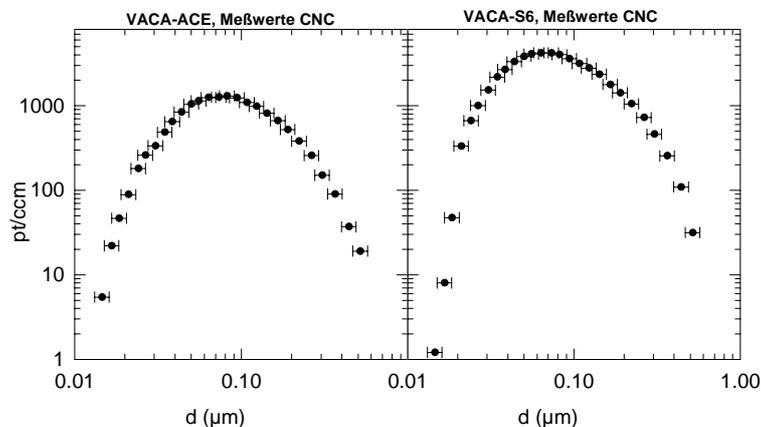


Abbildung 4.6: Gemessene Partikelkonzentrationen aufgetragen gegen die Partikelgröße: VACA-ACE links, VACA-S6 rechts. Die horizontalen Fehlerbalken geben die Breite des Größenintervalls an, aus dem die gemessenen Partikel stammen.

Im folgenden soll der tatsächliche Einfluß der mehrfach geladenen Aerosolpartikel anhand von Messungen aufgezeigt werden und das Verhalten des VACA-Systems als Funktion der Aerosolgröße untersucht werden.

Die Abbildung 4.6 zeigt die am CN-Counter gemessene Partikelkonzentration als Funktion der Aerosolgröße für zwei Meßreihen: (a) den ACE-Aufbau des VACA-Systems links und (b) den S6-Aufbau des VACA-Systems rechts. Die Unregelmäßigkeit in der linken Verteilung bei etwa 30 nm ist wohl durch ein Nachregeln des Aerosolflusses zu erklären. Die Form der Verteilung und die Lage des Maximums sind sehr ähnlich. Das Maximum der Verteilung liegt in beiden Fällen bei etwa 70 nm. Die Unterschiede in der Anzahl sind bedingt durch die Verwendung unterschiedlicher N₂-Verdünnungsflüsse.

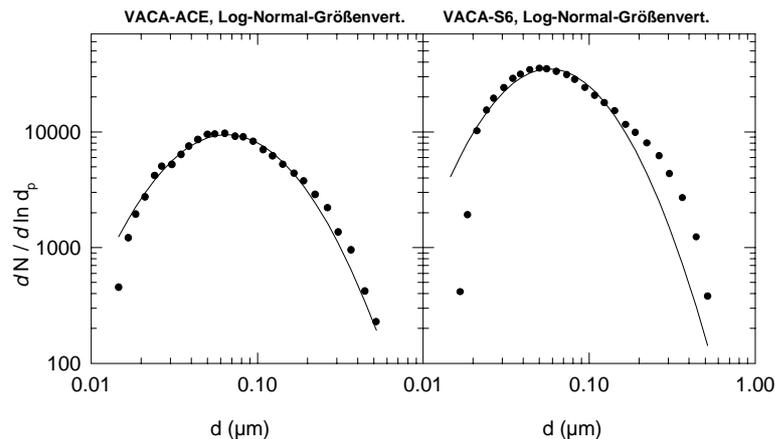


Abbildung 4.7: aus den gemessenen Partikelkonzentrationen abgeleitete Gesamt-Größenverteilung des Aerosols vor dem DMA mit uni-modalen lognormal-fits; VACA-ACE links, VACA-S6 rechts.

Die Abbildung 4.7 zeigt die aus den Daten gewonnenen Größenverteilungen des gesamten Aerosols (ungeladene und geladene Partikel) an, wie es vor Eintritt in den DMA vorliegt. Die Auftragung als $dN/d\ln(d_p)$ stellt die übliche Darstellungsweise dar, mit der die Daten leicht mit einer sogenannten Log-Normalverteilung der Form

$$n_N(\ln d_p) = \frac{dN}{d \ln d_p} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln \bar{d}_p)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right]$$

verglichen werden können. Die Ermittlung, die Herleitung und Bedeutung eines Log-Normal-Fits ist ausführlich in [Cur96], [Sei98], und [Hin82] beschrieben. Aus den Fits ergeben sich die charakteristischen Parameter der Verteilung zu $\sigma_{ACE} = 2.10$, $\sigma_{S6} = 1.94$, $\bar{d}_{p, ACE} = 65 \text{ nm}$, $\bar{d}_{p, S6} = 58 \text{ nm}$, $N_{ACE} = 17610$, $N_{S6} = 58140$. Hierbei stellt σ_g die geometrische Standardabweichung dar, \bar{d}_p ist der mittlere Durchmesser der Größenverteilung, (Maximum der Verteilung) und N die Gesamtanzahl der Aerosolpartikel. Man sieht, daß im Fall der ACE-Eichung über den ganzen Größenbereich eine fast exakte Log-Normalverteilung vorliegt. Bei der S6-Eichung entspricht der rechte Zweig der

Verteilung nicht ganz einer unimodalen Log-Normalverteilung⁹. Beide Größenverteilungen wurden mit dem Aerosolgenerator mit 0.1-gewichtsprozentiger H₂SO₄ in destilliertem Wasser erzeugt, mit gleichen Einstellungen des Generators. Es sollten sich also gleiche Verteilungen ergeben. In σ und \overline{d}_p stimmen die Verteilungen gut überein; da zwei unterschiedliche kritische Düsen ($d_{krACE} = 1.5$ mm und $d_{krS6} = 1$ mm) verwendet wurden, war der N₂-Verdünnungsfluß unterschiedlich, was die Unterschiede in N erklärt¹⁰. Bei der Berechnung wurden die Ladungskorrekturen berücksichtigt.

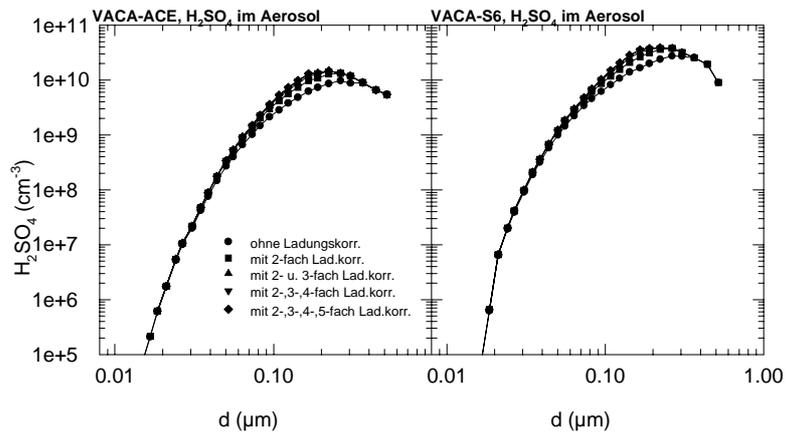


Abbildung 4.8: H₂SO₄-Konzentrationen im Aerosol als Funktion der Partikelgröße, abgeleitet aus der gemessenen Aerosolgrößenverteilung. Angegeben ist die Konzentration pro cc im Strömungsrohr vor der kritischen Öffnung (s. Abbildung 4.1 Position des CNC). Kreise: ohne Korrektur für mehrfach geladene Aerosolpartikel; sonstige Symbole: mit Korrektur von Mehrfachladungen, wie angegeben; VACA-ACE links, VACA-S6 rechts.

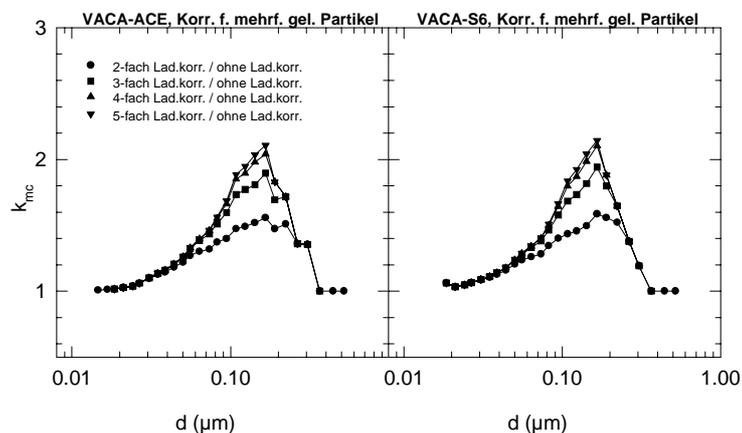


Abbildung 4.9: aus Abbildung 4.8 abgeleitete aerosolgrößenabhängige Korrekturfaktoren k_{mc} für Mehrfachladungen; VACA-ACE links, VACA-S6 rechts.

Abbildung 4.8 zeigt die nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelten, erwarteten H₂SO₄-Konzentrationen als Funktion des Partikeldurchmessers. Die Verteilung verlagert sich

⁹ Die Ursachen für diese Abweichung sind unklar. Messungen anderer Autoren [Wan90] zeigen aber, daß es nicht ungewöhnlich ist, wenn die Aerosolgrößenverteilung aus einem Aerosolgenerator, wie er von unserer Gruppe verwendet wird, in der gezeigten Form asymmetrisch ist, d.h. der rechte Zweig der Verteilung über einer log-Normalverteilung liegt, der linke Zweig hingegen etwas steiler als log-normal abfällt.

¹⁰ Die Verdünnung wurde nicht herausgerechnet.

gegenüber den in Abbildung 4.6 gezeigten Verteilungen erheblich nach rechts. Das Maximum der Verteilung liegt jetzt etwa bei 250 nm. Der Einfluß der Ladungskorrektur auf das Aussehen der Verteilung und auf den Betrag der erwarteten H_2SO_4 -Konzentration ist erheblich. Da jeder Meßpunkt ein diskretes Partikelgrößenintervall darstellt und die Ladungskorrekturen jeweils dem nächstliegenden Intervall zugeordnet wurden, ist die Form der Verteilung nicht ganz log-normal, sondern etwas "uneben".

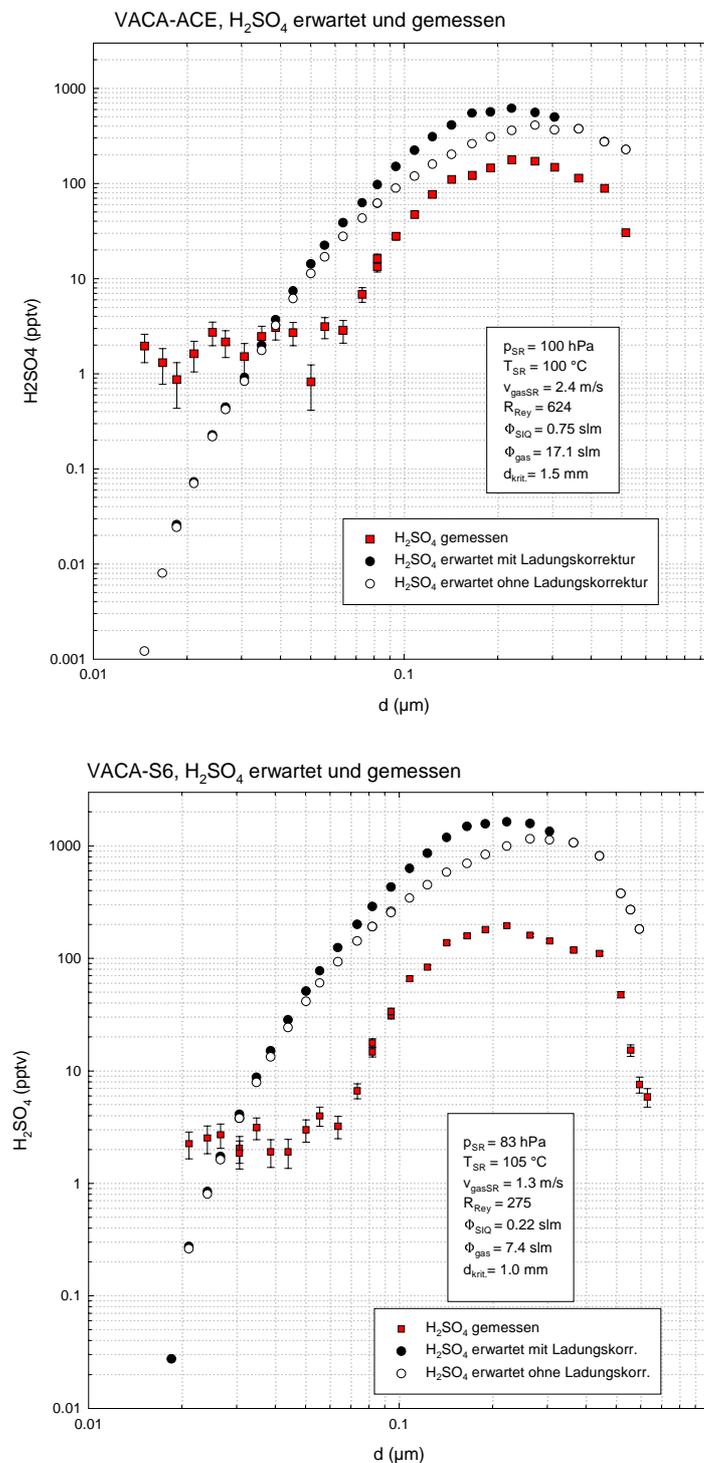


Abbildung 4.10: Vergleich der erwarteten Konzentration (ohne Korrektur von Mehrfachladungen (leere Kreise) und mit Korrektur (volle Kreise)) mit der gemessenen H_2SO_4 -Konzentration, aufgetragen gegen den Aerosoldurchmesser; VACA-ACE oben, VACA-S6 unten.

Wir definieren $k_{mc} = [\text{H}_2\text{SO}_4]_{mc}/[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{no corr}}$ als das Verhältnis der erwarteten Schwefelsäure-Konzentration mit Berücksichtigung der Ladungskorrektur zur Konzentration, die man ohne Ladungskorrektur erhält. Abbildung 4.9 zeigt die Faktoren k_{mc} , welche den Verhältnissen der in Abbildung 4.8 gezeigten Kurven entsprechen. Für beide Eichungen ergeben sich sehr ähnliche Faktoren. Für Partikel der Größe 166 nm wird die Ladungskorrektur jeweils maximal und beträgt knapp 2.1. Die "Unebenheit" der Abbildung 4.8 pflanzt sich hier fort und wird in der linearen Darstellung noch offensichtlicher.

Abbildung 4.10 vergleicht nun die mit dem VACA-System gemessene Schwefelsäure mit der erwarteten Schwefelsäure. Man erkennt einen korrelierten Verlauf. In beiden Meßreihen beträgt der instrumentelle Hintergrund etwa 2-3 pptv, so daß sich erst ab Aerosolgrößen von etwa 70 nm das Signal deutlich vom Untergrund abhebt. Man sieht auch, daß für keine Aerosolgröße vom VACA-System das volle erwartete Signal gemessen wird. Wandverluste u.ä., wie sie in den folgenden Abschnitten diskutiert werden, spielen eine erhebliche Rolle. Die Temperatur wurde für beide Messungen konstant bei etwa 100°C gehalten, die weiteren Bedingungen der Messung sind im eingefügten Kasten auf der Abbildung angegeben. Durch die Verwendung unterschiedlich großer kritischer Öffnungen war die Strömungsgeschwindigkeit und damit auch die Aufenthaltszeit von Partikeln und Gas im Strömungsreaktor recht verschieden. Hieraus ergeben sich unterschiedlich starke Wandverluste, die die Differenzen der Nachweiseffizienzen zwischen den beiden Fällen erklären.

Der Grund für den instrumentellen Hintergrund von 2-3 pptv ist wahrscheinlich in erster Linie selbstgebildete H_2SO_4 . Untersuchungen von *Hanke* zeigen, daß in den von uns verwendeten NO_2 -Gasgemischen (Mischung von 2500 ppmv NO_2 in synthetischer Luft, Hersteller Messer-Griesheim) oft eine geringe Beimischung von SO_2 vorhanden ist. Dieses SO_2 reagiert in der Quelle entweder mit HO_2^- zu HSO_4^- -Ionen oder mit OH zu HSO_3 weiter, welches dann schnell gasförmige Schwefelsäure bildet [Han99]. Wie die Untersuchungen zum Temperaturverhalten gezeigt haben, kann aber auch H_2SO_4 , die von den Wänden abdampft, die Ursache für den Untergrund sein. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Schwefelsäurelinien von Ionen anderer chemischer Identität maskiert werden.

Abbildung 4.11 zeigt nun das Verhältnis $1/f$ von erwarteter zu gemessener Schwefelsäure als Funktion des Aerosoldurchmessers. Zwischen 100 und 500 nm ist die Nachweiseffizienz in beiden Fällen relativ konstant. Für Teilchen kleiner 100 nm nimmt das Verhältnis in beiden Fällen mit abnehmendem Durchmesser stark zu, bis der Anstieg überdeckt wird durch den instrumentellen Hintergrund, der das Verhältnis bei den sehr kleinen Teilchen auf Werte kleiner eins drückt.

Für die Messungen, die während der Meßkampagne ACE gewonnen wurden, kann davon ausgegangen werden, daß die Korrekturen der VACA-Werte unabhängig von der Aerosolgrößenverteilung sind, da die von der Universität Stockholm gemessenen Größenverteilungen zeigen, daß die Gesamtmasse des Aerosols hauptsächlich von Partikeln zwischen 100 und 500 nm stammt.

Für die Messungen der SULFUR-Kampagnen stellt dies ein Problem dar. Da die erwarteten frisch gebildeten Schwefelsäure-Wasser-Partikel im Flugzeugabgas sehr klein sind (0-10 nm) [Schr98] (s. auch Abschnitt 2.3), muß eigentlich die Nachweiseffizienz für diese Teilchengrößen untersucht werden. Hinreichend Aerosolmasse von solch kleinen Teilchen zu produzieren, ist aber mit unserem Aerosolgenerator und DMA nicht möglich. Sollte der hier beobachtete Anstieg von $1/f$ bei kleinen Partikeldurchmessern sich in weiteren Messungen bestätigen, so müßten für die VACA-Messungen der SULFUR 6 Kampagne die Werte entsprechend korrigiert werden. Auf diesen Punkt wird im Abschnitt 6.3 weiter eingegangen werden. Um den Anstieg von $1/f$ für Partikel < 100 nm beurteilen zu können, muß man den Fehler der $1/f$ -Werte berücksichtigen. Eine genaue Angabe dieses Fehlers ist sehr schwierig,

da von allen Werten zunächst ein mittlerer Hintergrundwert abgezogen werden müßte und dann statistische und systematische Fehler einberechnet werden müssen. Im Größenbereich 10-50 nm erhält man dann auch negative Werte und sehr große Fehler. Dies zeigt, daß eine Bestimmung von $1/f$ in diesem Bereich eigentlich keinen Sinn hat. Bei Größen von 50-100 nm hingegen ist der Fehler, der durch den Untergrund verursacht wird, immer noch groß (ca. 50%), der beobachtete Anstieg kann aber nicht mehr als statistischer Fehler erklärt werden. Sofern bei der Messung keine unerkannten systematischen Fehler vorlagen, ist der Anstieg echt. Als Erklärung des Effekts kämen verstärkte Wandverluste kleinerer Partikel, bedingt durch die größere Diffusionskonstante der kleineren Partikel in Frage. Wie in Abschnitt 4.6 erläutert, können diese zusätzlichen Verluste den Anstieg aber quantitativ *nicht* erklären. Die zwei hohen $1/f$ -Werte in der rechten Verteilung bei etwa 600 nm Partikelgröße sind wahrscheinlich Artefakte, die durch die geringe Zählrate des CN-Counters bei Aerosolgrößen nahe an der Abschneidgrenze des Impaktors verursacht werden.

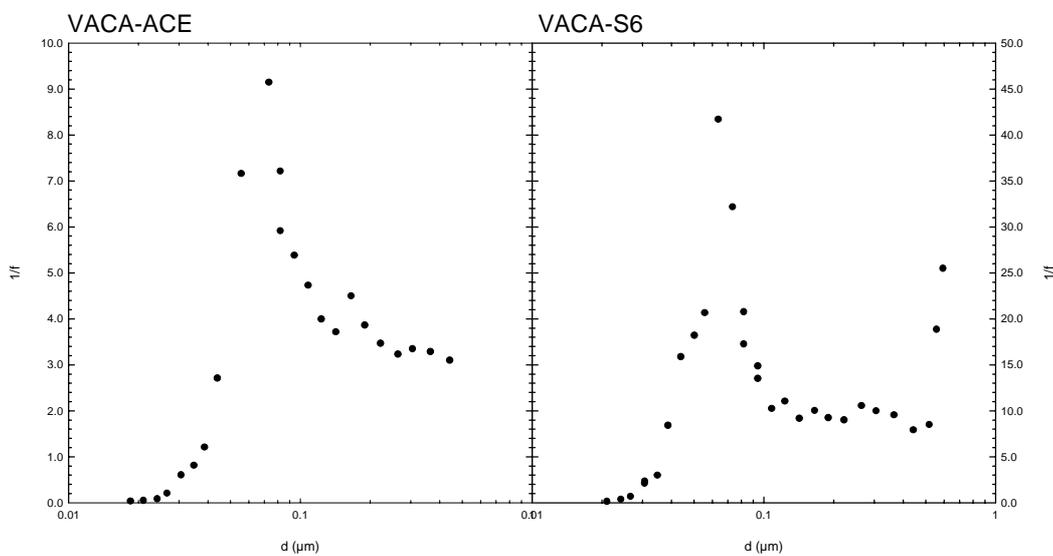


Abbildung 4.11: Verhältnis $1/f$ der erwarteten zur gemessenen H_2SO_4 -Konzentration als Funktion der Aerosolgröße; VACA-ACE links, VACA-S6 rechts.

4.5 Ionenlaufzeiten und Einfluß der Ionenquelle

Die in der Hochfrequenzentladung der SIQ produzierten Ionen werden durch ein Edelstahlröhrchen von 3 mm Durchmesser in das Probengas in Strömungsrichtung injiziert. Je nach Menge der eingestellten SIQ-Gasflüsse ist die Geschwindigkeit des austretenden Gas/Ionen-Jets unterschiedlich und kann beträchtlich über der Strömungsgeschwindigkeit des Probengases liegen. Damit eine Ionen-Molekül-Reaktion zwischen Ionen aus der SIQ und Molekülen im Probengas stattfinden kann, müssen die beiden Gasströme sich zunächst vermischen. Die Vermischung benötigt einige Millisekunden Zeit, da eine laminare Strömung vorliegt (Reynoldszahlen zwischen 100 und 1000). Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, daß die volle Zeitspanne, in der die Ionen sich zwischen SIQ und Einlaßöffnung befinden, tatsächlich für Reaktionen zur Verfügung steht.

Zunächst wurde die tatsächliche Aufenthaltszeit der Ionen zwischen SIQ-Einlaß und Massenspektrometer-Einlaßöffnung mit der in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Gitterpuls-Methode gemessen. Unterschiedliche Aufenthaltszeiten wurden durch eine Variation des Drucks im Strömungsrohr mit Hilfe eines Dosierventils vor der Strömungsrohrpumpe erzeugt, während der Gesamtfluß durch die kritische Öffnung und die Länge der Reaktionsstrecke

konstant gehalten wurden. Durchgeführt wurden die Messungen am Laborsystem mit zwei verschiedenen Reaktionsstrecken: einer Strecke von 108 cm (ähnlich der VACA-ACE-Apparatur) und einer Strecke von 61 cm (ähnlich VACA-S6). Als Sperrspannung wurden 70 V benutzt, das Gitter wurde für je 10 ms entsperrt. Abbildung 4.12 zeigt eine Serie von Laufzeitspektren, die mit der kürzeren Meßstrecke bei Drücken zwischen 10 und 120 hPa aufgenommen wurden. Man sieht, daß der Ionenpuls sich "lehrbuchmäßig" aufweitet und die Höhe des Pulses durch Diffusion und durch Ionenverluste (Rekombination und Wandverluste) abnimmt. Warum die Peaks bei 40 und bei 10 hPa tiefer liegen, als erwartet, konnte anhand des Meßprotokolls zwar nicht mehr belegt werden, spielt für die Ermittlung der Ionenlaufzeiten aber keine Rolle. Die Laufzeit wurde berechnet, indem für jeden Puls der Medianwert der Ionenverteilung und die zu diesem Medianwert zugehörige Laufzeit bestimmt wurde. Weiterhin wurden 5ms abgezogen, um die ursprüngliche Pulsbreite zu berücksichtigen, und die erhaltene Zeit, die der Ionenaufenthaltszeit zwischen Gitter und Frontplatte entspricht, auf die Strecke SIQ-Einlaß - Frontplatte umgerechnet.

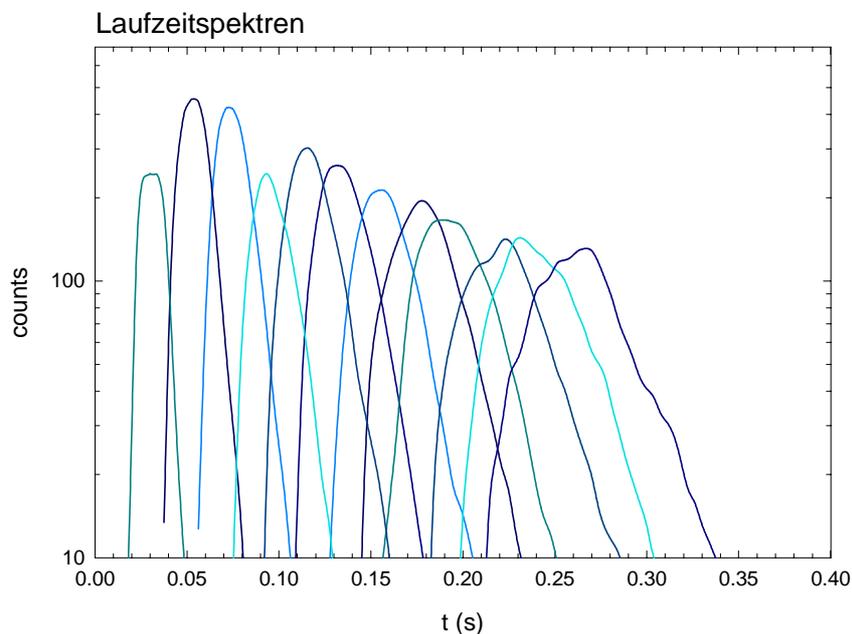


Abbildung 4.12: Spektren von Ionenpulsen nach unterschiedlicher Laufzeit für den kürzeren Laboraufbau (61 cm, "S6-Setup"). Der Druck wurde zwischen 10 und 120 hPa in 10-hPa-Schritten variiert.

Es ergeben sich die in Abbildung 4.13 (links) gezeigten Ionenlaufzeiten als Funktion des Strömungsrohrdrucks. Für beide untersuchten Strecken ist der Zusammenhang über den ganzen Druckbereich streng linear. Vergleichen wir nun die Ionengeschwindigkeiten mit den mittleren Geschwindigkeiten des Probengases. Die mittlere Probengasgeschwindigkeit folgt aus

$$\bar{v}_{gas} = \frac{\Phi_{ges} p_o}{A p_{SR}},$$

wobei für den Gesamtfluß $\phi_{ges} = \phi_{kr} + \phi_{SIQ} = 145$ sccm/s und die Fläche des Strömungsrohres $A = 12.56$ cm² benutzt wurde. Man sieht in Abbildung 4.13 (rechts), daß die Ionengeschwindigkeiten in beiden Fällen beträchtlich größer sind als die mittlere

Gasgeschwindigkeit. Dies bestätigt, daß es sich um eine laminare Strömung mit einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil handelt ($Re = 413$). Weiterhin zeigt es, daß die Ionen sich überwiegend in der Mitte der Strömung aufhalten. Aus der linearen Regression erhält man für das mittlere Verhältnis der Geschwindigkeiten einen Faktor 1.86 für das S6-Setup und einen Faktor 1.68 für das ACE-Setup, mit Korrelationskoeffizienten $r^2 = 0.997$ und 0.999 . Der Meßpunkt des S6-Setups für 10 hPa ($v_{\text{gas}}=11$ m/s) wurde nicht berücksichtigt, da hier wohl ein Meßfehler unterlaufen ist (siehe auch Abbildung 4.12). Um für die Flugzeugmessungen oder die übrigen Kalibrationsmessungen die Ionenlaufzeiten zwischen SIQ und Frontplatte zu bestimmen, müssen die mittleren Gasgeschwindigkeiten, die aus dem Fluß durch die kritische Öffnung, aus den eingestellten Flowcontrollerflüssen oder aus den Anemometerwerten bestimmt wurden, mit diesen Faktoren umgerechnet werden.

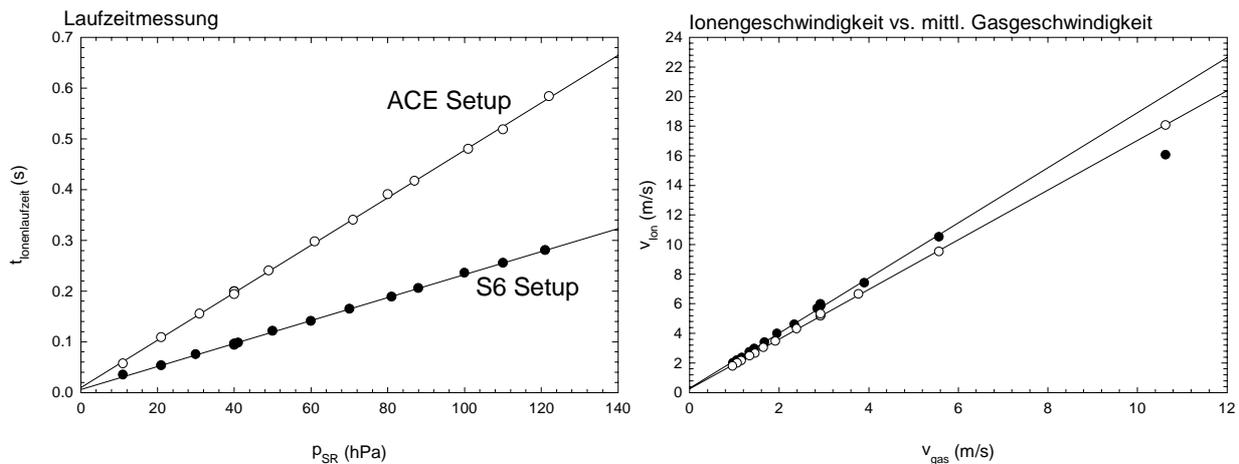


Abbildung 4.13: Ionenaufenthaltszeiten im Strömungsrohr für zwei Streckenlängen als Funktion des Strömungsrohrdrucks (links). Mittlere Ionengeschwindigkeit vs. mittlere Gasgeschwindigkeit (rechts).

Wie bereits erwähnt, führen größere SIQ-Flüsse dazu, daß das SIQ-Gas mit höherer Geschwindigkeit in das Probegas injiziert wird, und somit auf gleicher Streckenlänge SIQ-Gas und Probegas sich erst später durchmischen. Die effektive Reaktionszeit wird kürzer. Diesen Effekt macht die Abbildung 4.14 deutlich: hier wurde zunächst der NO_2 -Fluß variiert, während der O_2 -Fluß ganz auf null gesetzt wurde; im rechten Teil der Abbildung wurde dann der O_2 -Fluß variiert, bei konstantem NO_2 -Fluß (0,22 slm). Aufgetragen ist das Verhältnis f , wobei die gemessene Schwefelsäure unter der Annahme ermittelt wurde, daß die volle Ionenlaufzeit als Reaktionszeit zur Verfügung stünde. Der Effekt ist in beiden Fällen derselbe: je schneller das SIQ-Gas injiziert wird, desto kürzer ist die tatsächliche Reaktionszeit. Wie in der oberen Abbildung zu sehen, wurde die NO_2 -Variation mit zwei verschiedenen kritischen Öffnungen durchgeführt. Die hieraus resultierenden Unterschiede in den Aufenthaltszeiten der Schwefelsäure im Strömungsreaktor führen zu unterschiedlichen Wandverlusten und damit zu verschiedenen Nachweiseffizienzen f (s. nächster Abschnitt), aber für beide kritische Öffnungen bleibt der gleiche Effekt: f nimmt mit steigendem SIQ-Fluß ab.

Weiterhin wurde das in Abbildung 4.15 dargestellte Experiment durchgeführt: der NO_2 - und der O_2 -Fluß wurden hier so variiert, daß der netto-SIQ-Fluß konstant blieb. Wie man sieht, ändert sich f - im Rahmen des Fehlers - nicht. Es kommt also nur auf die Menge des eingelassenen SIQ-Gases an, nicht auf die Art des Gases.

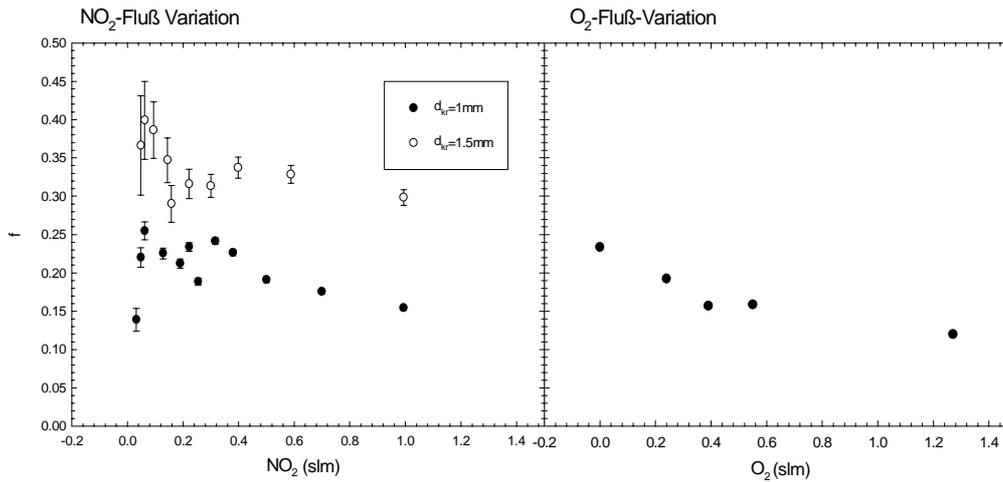


Abbildung 4.14: Links: Abnahme der Nachweiseffizienz f bei zunehmendem NO₂-Fluß durch die SIQ (O₂-Fluß = 0 slm). Meßreihen für zwei Probengasflüsse: $d_{kr} = 1.5$ mm, $\Phi = 17.6$ slm, $Re \approx 600$ (helle Kreise), und $d_{kr} = 1.0$ mm, $\Phi = 7.8$ slm, $Re \approx 230$ (dunkle Quadrate). Rechts: Abnahme der Nachweiseffizienz f bei zunehmendem O₂-Fluß durch die SIQ; NO₂-Fluß = 0.22 slm = const., $d_{kr} = 1.0$ mm, $\Phi = 7.8$ slm, $Re = 235-320$.

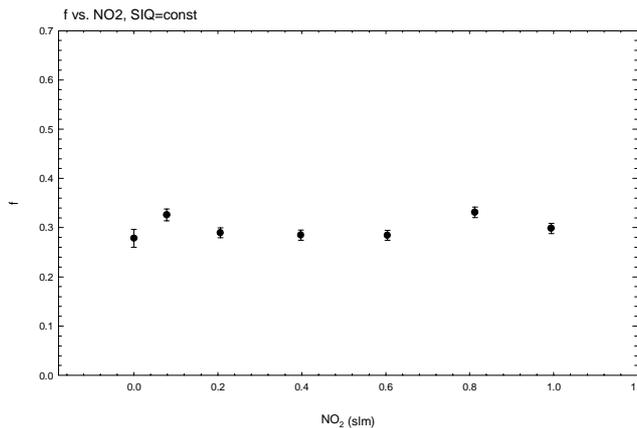


Abbildung 4.15: Variation von NO₂ und O₂-Fluß, so daß der netto-Fluß durch die SIQ konstant ist. Als Fehlerbalken eingetragen sind nur die statistischen Fehler der Zählrate. $d_{kr} = 1.5$ mm, $\Phi = 17.6$ slm, $Re = 630$.

Es sei noch angemerkt, daß für alle in dieser Arbeit vorgenommenen Auswertungen die massenspektrometrisch bestimmte Konzentration der Schwefelsäure im Strömungsrohr mit dem Faktor ϕ_{ges}/ϕ_{kr} multipliziert wurde, um den direkten Einfluß der Verdünnung des Probengases durch das SIQ-Gas zu berücksichtigen.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß der SIQ-Gasstrom einen nicht unerheblichen Einfluß auf die nachgewiesene Spurengaskonzentration hat. Der Fluß sollte, um hohe Nachweiseffizienzen zu erreichen, möglichst klein gewählt werden. Idealerweise sollte das SIQ-Gas mit der gleichen Geschwindigkeit in den Strömungsreaktor einströmen, wie das Probengas, sofern hierdurch nicht zu viele Ionen bereits in der Quelle verloren gehen und so die Eduktzählrate auf nicht mehr akzeptable Werte absinkt.

Um den Einfluß des Ionenquelleneffekts zu berücksichtigen, wurden die Kalibrationen des ACE- und S6-Systems jeweils mit den im Flug verwendeten SIQ-Flüssen durchgeführt. Bei zukünftigen Messungen mit der SIQ in einer laminaren Strömung sollte versucht werden, durch eine veränderte mechanische Konstruktion des SIQ-Einlasses eine bessere und

schnellere Durchmischung von Probengas und SIQ-Gas zu erreichen. Eine Injektion des SIQ-Gases durch mehrere Röhrchen parallel an mehreren Stellen des Strömungsrohrquerschnitts (nicht nur in der Mitte der Strömung) und senkrecht zur Strömungsrichtung des Probengases wäre beispielsweise denkbar. So wäre eine homogenere Durchmischung der Gasströme zu erreichen, ohne daß die Ionen eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente in Strömungsrichtung des Probengases erhalten.

4.6 Wandverluste und Druck-Abhängigkeit

Ionen, reaktive oder "klebrige" Gasmoleküle und Aerosolteilchen, die an die Wände des Strömungsrohres stoßen, werden leicht aus dem Gasstrom entfernt. Ionen werden an den Wänden entladen, reaktive Verbindungen, wie etwa Radikale, reagieren mit den Molekülen an der Wandoberfläche (Chemisorbtion) oder sie reagieren katalytisch, "klebrige" Moleküle, wie HNO₃ oder H₂SO₄, bleiben an der Oberfläche haften (Adsorbition), das Festhaften von Aerosolteilchen an der Wand nennt man Adhäsion.

Der Verlust von Ionen an den Wänden (wie auch durch Ionen-Ionen-Rekombination) spielt für unsere Nachweismethode eine untergeordnete Rolle, da Edukt- und Produkt-Ionen etwa gleichermaßen an den Wänden verlorengehen und es bei der Spurengasbestimmung nur auf das Verhältnis der Ionen zueinander ankommt. Die Massenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ($D \sim m^{-0.4}$), der bestimmt, wie schnell die Ionen an die Wand getragen werden, kann gewöhnlich vernachlässigt werden.

Wandverluste von Schwefelsäure im Strömungsrohr führen jedoch zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Konzentration. Die Schwefelsäure kann auf zwei Arten im Strömungsrohr verloren gehen: erstens durch Wandverluste der Partikel im kalten Bereich des Strömungsrohres und zweitens durch Verlust der Gasphasenschwefelsäure im beheizten Bereich.

Die Wandverluste von Aerosolpartikeln in einem kreisförmigen Rohr bei laminarer Strömung sind in [Hin82] beschrieben. Man führt den dimensionslosen Parameter μ ein: $\mu = D \cdot L / \phi$, wobei $D(d_p)$ der aerosolgrößenabhängige Diffusionskoeffizient (tabelliert in [Hin82]) ist, L die Länge des Rohres und $\phi = A \cdot v \cdot p_{SR} / p_0$ der Fluß durch das Rohr ist. Die Transmission durch das Rohr $P = n_{aus} / n_{ein}$ ist dann:

$$P = 1 - 5.5\mu^{2/3} + 3.77\mu \quad \mu < 0.007$$

$$P = 0.82 \exp(-11.5\mu) + 0.0975 \exp(-70.1\mu) + 0.0325 \exp(-179\mu) \quad \mu > 0.007$$

Hiermit läßt sich die Transmission der Aerosolteilchen im kalten Bereich für die Strömungsrohranordnung während der ACE 2-Flüge abschätzen: Ausgehend von einer mittleren Aerosolgröße von 100 nm ($D = 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), einer unbeheizten Strecke L_k von 183 cm und einer typischen Geschwindigkeit von 250 cm/s ergibt sich eine Transmission von 99%. Für Aerosolteilchen dieser Größe sind die Verluste also zu vernachlässigen. Da die Diffusionskonstante vom Partikeldurchmesser abhängt und für kleine Aerosolpartikel stark zunimmt, ergeben sich beträchtliche Verluste auf der Kaltstrecke für Partikel < 5 nm. Dies ist bei der Messung im Flugzeugabgas zu beachten. Die Diffusionsverluste im unbeheizten Strömungsrohr erklären leider nicht die in Abschnitt 4.4 beobachtete Abhängigkeit der Nachweiseffizienz von der Aerosolgröße bei kleineren Partikeldurchmessern, denn bei Partikelgrößen von 50-100 nm spielen die Verluste im unbeheizten Teil immer noch fast keine Rolle ($< 5\%$).

Wenden wir uns nun den Wandverlusten im beheizten Teil des Strömungsrohres zu. Diffusion von Spurengasen und Ionen zur Wand in laminarer und turbulenter Strömung wurde bereits in

verschiedenen Arbeiten unserer Gruppe experimentell untersucht [Schu91], [Rei94a], [Han96], [Gri97]. Die theoretischen Grundlagen sind beispielsweise in [Roe94] dargelegt. In kurzer Zusammenfassung läßt sich festhalten, daß die Verluste exponentiell mit der Aufenthaltszeit t_a des Spurenstoffes im Strömungsrohr zunehmen. Es gilt:

$$(4.3) \quad c(t_a) = c_0 \exp(-k t_a)$$

Der Koeffizient k hängt wiederum von diversen Parametern ab, wie beispielsweise der kinematischen Zähigkeit des Probengases und der Diffusionskonstante des Spurengases im Trägergas, s. [Schu91]. Faßt man all diese Abhängigkeiten durch den neuen Koeffizienten α zusammen und interessiert sich an dieser Stelle nur für die Abhängigkeit vom Strömungsrohrdruck, so gilt bei molekularer Diffusion: $k = \alpha/p_{SR}$. Diese $1/p$ -Abhängigkeit wurde für Ionen von [Gri97] auch experimentell bestätigt. Variiert man den Druck im Strömungsrohr, indem man mit einem Drosselventil vor der Strömungsrohrpumpe die Saugleistung der Pumpe verändert, so gilt für die Aufenthaltszeit t_a im beheizten Teil des Strömungsrohres $t_a=L_h/v_{gas}$ mit $v_{gas}=(\phi_{ges} p_0)/(A_{SR} p_{SR})$. Hier ist $\phi_{ges} = \phi_{SIQ} + \phi_{kr}$ der (konstante) Gesamtgasfluß im Strömungsrohr. Setzt man all diese Beziehungen in (4.3) ein, so kürzt sich die Abhängigkeit vom Druck heraus. Man erwartet also für diese Art der Druckvariation keine Abhängigkeit vom Druck. Stattdessen wird für einen bestimmten Fluß ϕ und eine Heizstrecke L_h die Konzentration um einen druckunabhängigen Faktor reduziert. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen, die in Abbildung 4.16 dargestellt sind: die Nachweiseffizienz des VACA-Systems sinkt bei ansteigendem Strömungsrohrdruck. Abgebildet sind links die Meßwerte, die am VACA-ACE System gewonnen wurden. Es sind vier Meßreihen für unterschiedliche kritische Öffnungen zwischen 1 und 2 mm Durchmesser gezeigt. Als Fehler eingetragen ist nur der statistische Fehler der Zählrate. Alle Messungen fanden bei einem SIQ-Fluß von 1.9 slm statt. Im rechten Teil der Abbildung sind Meßreihen dargestellt, die mit dem VACA-S6 System gemessen wurden. Hier wurde mit zwei verschiedenen kritischen Öffnungen (1.0 und 1.5 mm) und bei einem SIQ-Fluß von 1.7 slm die Druckvariation durchgeführt. In allen Fällen sinkt mit steigendem Druck die Nachweiseffizienz stark ab. Im Einzelnen ist das Verhalten der beiden VACA-Systeme jedoch recht unterschiedlich. Der Abfall von f mit steigendem Druck ist wesentlich stärker beim S6-System als beim ACE-System, obwohl die Heiztemperatur und die Aerosolpartikelgröße bei beiden Meßreihen gleich waren (jeweils $T \sim 100^\circ\text{C}$ und $d_p = 166 \text{ nm}$). Der Unterschied besteht also nur in der räumlichen Anordnung der Strömungsrohraufbauten. Um diese Unterschiede zu verdeutlichen, sind die einzelnen Abstände für die verschiedenen benutzten VACA-Systeme in Tabelle 4.1 angegeben.

	ACE	SULFUR 6	SULFUR 5	Labor
Abstand SIQ-Frontplatte	103 cm	58.5 cm	40.5 cm	103 cm
beheizte Strecke	142 cm	111.5 cm	87 cm	165 cm
Kaltstrecke	183 cm	91.5 cm	324 cm	40 cm
Bälge/90°-Winkel im beheiz. Teil	1 / 4	1 / 2	1 / 3	0 / 0

Tabelle 4.1: Geometrien der verwendeten VACA-Systeme im Überblick

Als Grund für das unterschiedliche Verhalten der Systeme kommt insbesondere eine unterschiedliche effektive Reaktionszeit in Frage. Durch die in beiden Systemen verschiedene Streckenlänge zwischen SIQ und Frontplatte des Massenspektrometers wird auch der Einfluß der Mischungszeit von SIQ-Gas und Probengas unterschiedlich sein. Diese Mischungszeit dürfte vom Strömungsrohrdruck abhängen, da sich der SIQ-Gasjet je nach Dichte des Probengases besser oder schlechter durchmischt. In welchem Ausmaß nun Wandverluste oder die Mischungszeit des SIQ-Gases für die reduzierte Nachweiseffizienz verantwortlich sind,

kann durch diese Experimente nicht abschließend geklärt werden. Fest steht, daß die Nachweiseffizienz vom Druck im Strömungsrohr und vom Gesamtfluß ϕ_{ges} abhängt. Wenden wir uns zunächst der Korrektur der S6-Meßdaten zu. Während des SULFUR 6 Meßfluges (Verfolgung der B737) wurde auf drei Flugniveaus gemessen. Die Strömungsbedingungen im VACA-S6-System während dieses Fluges sind in Tabelle 4.2 gegeben.

Flugfläche	Höhe (km)	ϕ_{kr} (slm)	p_{SR} (hPa)	v_{SR} (m/s)	p_{auss} (hPa)	Korr.fakt.
190	5.8	24.5	75	4.6	490	2.4
290	8.8	18.0	57	4.6	360	3.0
350	10.7	11.9	85	2.2	239	6.5

Tabelle 4.2: Strömungsbedingungen im VACA-S6-System während der B737-Verfolgung ($d_{\text{kr}} = 2.5 \text{ mm}$). Die letzte Spalte gibt die aus den Kalibrationsmessungen ermittelten Korrekturfaktoren für die Schwefelsäuremessung.

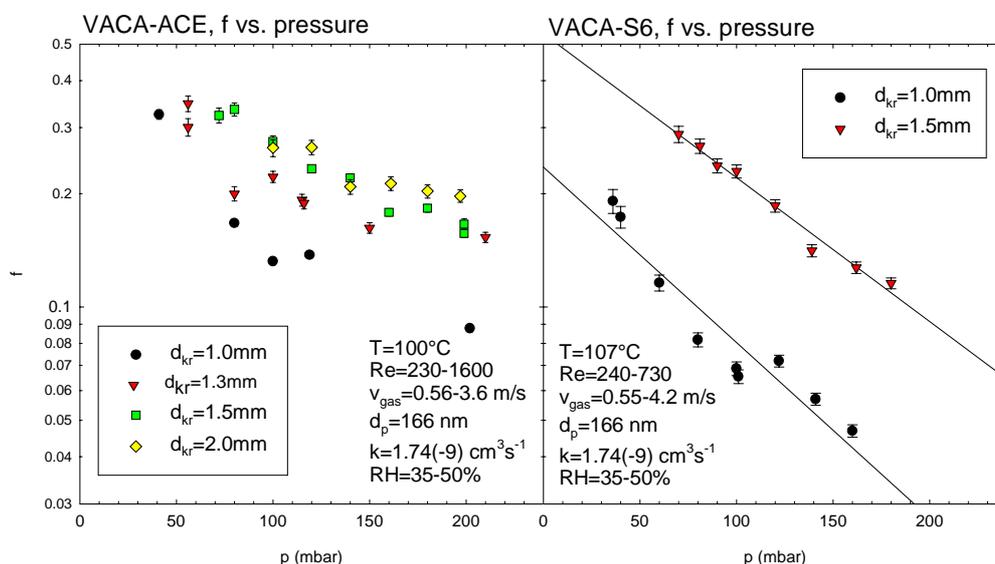


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Nachweiseffizienz f vom Strömungsrohrdruck. VACA-ACE links: $\phi_{\text{SIQ}} = 1.9 \text{ slm}$; VACA-S6 rechts: $\phi_{\text{SIQ}} = 1.7 \text{ slm}$.

Aus den in Abbildung 4.16 gezeigten Nachweiseffizienzen des VACA-S6-Systems bei den Drücken 75, 57 und 85 hPa bei den beiden Flüssen durch die kritischen Öffnungen von 17.6 und 7.8 slm wurden die Nachweiseffizienzen für die gleichen Drücke bei Flüssen von 11.9, 18.0 und 24.5 slm linear interpoliert. Es ergeben sich die drei in der letzten Spalte von Tabelle 4.2 angegebenen Werte als Korrekturfaktoren $1/f$ für die im Flug gemessenen H_2SO_4 -Konzentrationen.

Um die während der ACE Kampagne gemessenen H_2SO_4 -Konzentrationen zu korrigieren, ist der Aufwand etwas größer, da dort meist Vertikalprofile abgeflogen wurden, was mit einer Vielzahl von Drücken und Flüssen durch die kritische Öffnung einhergeht. Daher wurden die Meßwerte gegen die Zeitspanne t_a aufgetragen, die sich das Probengas im beheizten Teil des Strömungsrohrs befindet. Dies ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Es sind alle Messungen aus Abbildung 4.16 und die Messungen für einen weiteren SIQ-Fluß gezeigt. Die Abhängigkeit der Nachweiseffizienz von den zwei Parametern Druck und Fluß wird jetzt reduziert auf eine einzige Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit t_a , wenn man (mit etwas Wohlwollen) eine

exponentielle Regressionsgerade durch alle Meßwerte, die zu einem SIQ-Fluß gehören, legt. Als Inverse der Regressionsgeraden ergeben sich die Korrekturfunktionen:

$$(4.4) \quad k = 2.6 \times 10^{m_{SIQ} t_a}$$

mit den Koeffizienten $m_{SIQ}=0.30$ und 0.39 für die SIQ-Flüsse von 0.7 und 1.9 slm. Um die während der ACE-Flüge gemessenen H_2SO_4 -Konzentrationen zu korrigieren, ermittelt man zu jeder gemessenen Konzentration die zugehörige Aufenthaltszeit t_a , bestimmt daraus k und multipliziert die Konzentration dann mit k . Der Fehler dieser Korrektur ist mindestens so groß wie die Streuung der in Abbildung 4.17 gezeigten Meßwerte um die Regressionsgerade. Die Streuung beträgt etwa 35%. Man stellt weiterhin fest, daß die Regressionsgerade auch für $t_a = 0$ s nicht den Punkt $f = 1$ schneidet. Das bedeutet unter anderem, daß nicht allein Wandverluste für die reduzierte Nachweiseffizienz verantwortlich gemacht werden können. Auch hier muß wohl die Mischungszeit von SIQ-Gas und Probengas als Grund genannt werden. Die Tatsache, daß die größten Nachweiseffizienzen bei den kürzesten Aufenthaltszeiten auftreten deutet auch darauf hin, daß die Aerosolpartikel in der zur Verfügung stehenden Zeit, vor Erreichen der SIQ, vollständig verdampfen, wie nach den Berechnungen von [Hof89] zu erwarten.

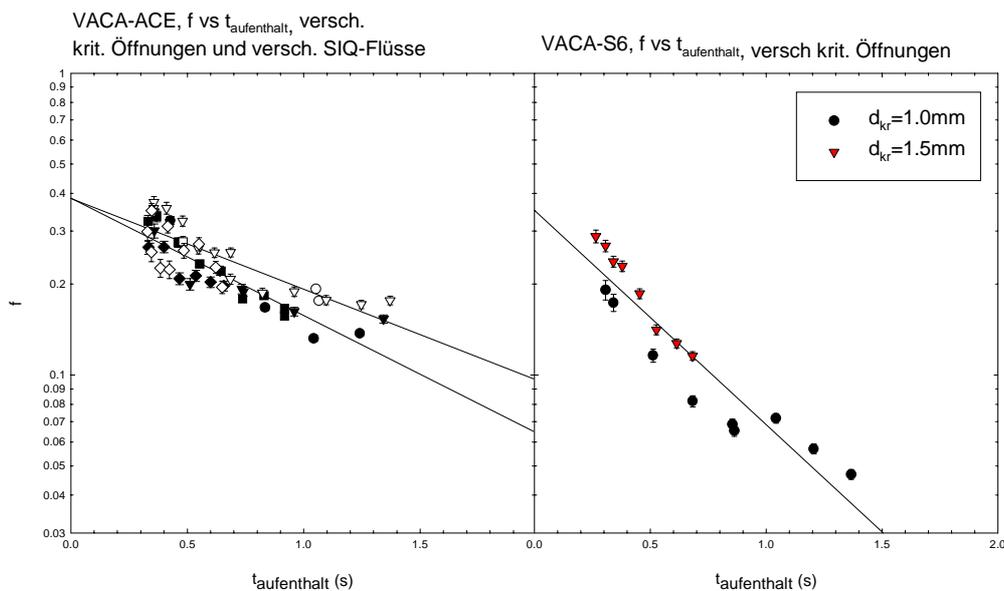


Abbildung 4.17: Nachweiseffizienz f als Funktion der Aufenthaltszeit im beheizten Teil des Strömungsrohrs. VACA-ACE (links) $\phi_{SIQ} = 0.7$ slm (weiße Symbole), und $\phi_{SIQ} = 1.9$ slm (schwarze Symbole), $d_{kr} = 1$ mm (Kreise), $d_{kr} = 1,3$ mm (Dreiecke) $d_{kr} = 1.5$ mm (Quadrate) $d_{kr} = 2$ mm (Rauten); VACA-S6 (rechts) $\phi_{SIQ} = 1.7$ slm.

4.7 Weitere Untersuchungen

Zur Charakterisierung des VACA-Systems wurden noch einige weitere Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wird überprüft, ob sich das System bei konstant gehaltenen Systemeinstellungen über eine längere Meßzeit hinweg konstant verhält. Es wäre denkbar, daß man eine Drift der Nachweiseffizienz mit der Zeit feststellt, wenn H_2SO_4 zwar an den Wänden verloren geht, die Wände im Laufe der Zeit aber mit H_2SO_4 abgesättigt werden und dann keine weitere H_2SO_4 mehr aufnehmen. Die Wände könnten sogar H_2SO_4 abgeben, wenn

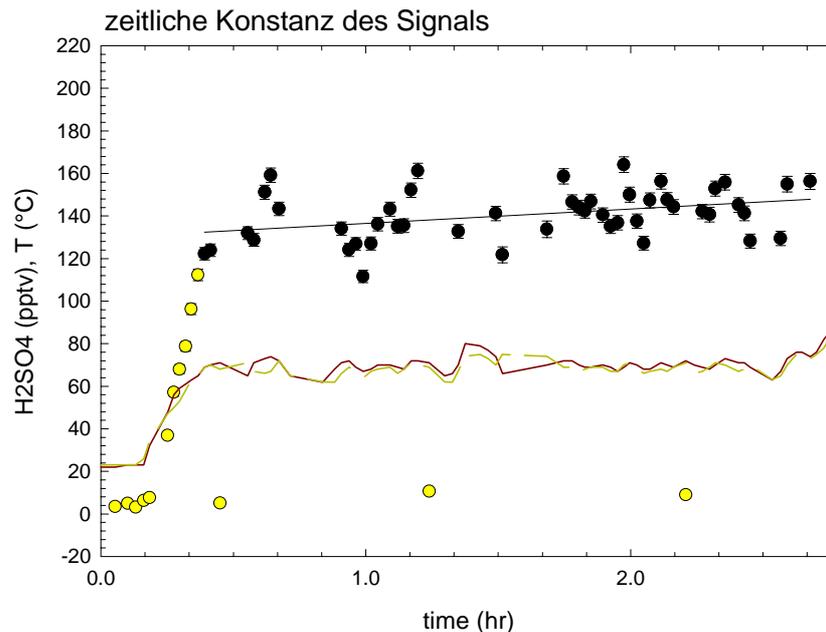


Abbildung 4.18: Untersuchung zur zeitlichen Konstanz des Meßsignals des VACA-Systems. Kreise: Schwefelsäure-Mischungsverhältnisse, durchgezogene Linien: Temperatursignal der beiden Thermometer.

die H₂SO₄-Konzentration im Strömungsrohr reduziert wird. Deshalb wurde an der VACA-Labor-Apparatur über mehrere Stunden hinweg unter gleichbleibenden Bedingungen Schwefelsäure eingelassen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.18 aufgetragen. Die Heiztemperatur wurde zunächst von Raumtemperatur auf etwa 70°C hochgefahren und dann für mehr als zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Schwefelsäurekonzentrationen liegen bei 140 ± 20 pptv. Der Grund für die Schwankungen des Schwefelsäuresignals ist nicht allein die Statistik der Zählrate, wie man an den eingezeichneten Fehlerbalken (statistischer Fehler) ablesen kann. Wahrscheinlich sind insbesondere Driften des Aerosol-Flowcontrollers im DMA für diese Schwankungen maßgeblich, des weiteren befindet man sich bei Temperaturen von 70°C noch an der Kante des Temperaturplateaus und kleine Temperaturänderungen könnten die Schwankungen bewirken. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß höchstens eine leichte Drift des Signals über mehrere Stunden hinweg auftritt. Lineare Regression der Werte ergibt eine Steigung von 7 ± 8 pptv/h, d.h. das Signal kann für die typische Dauer eines Meßfluges (3 hr) als im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant angesehen werden. Wie aus den wiederholten Untergrundmessungen zu entnehmen ist, steigt der Untergrund über die Meßzeit hinweg leicht an von ca. 5 pptv am Anfang der Messung auf 9,5 pptv am Ende. Der Anstieg des Untergrunds könnte also die leichte Drift des Signals erklären.

Eine weitere Frage ist, ob bei schnellen Änderungen der Schwefelsäurekonzentration das VACA-System entsprechend schnell reagiert, oder ob sich sogenannte "Memory-Effekte" einstellen können, d.h. auf Grund instrumenteller Probleme die zeitliche Änderung der Konzentration verschliffen wird. Für die Untersuchung von Memoryeffekten eignen sind die Daten der SULFUR-5 Kampagne am besten, da bei den Verfolgungsflügen das Meßsystem innerhalb von Zehntelsekunden Konzentrationsschwankungen um fast zwei Größenordnungen ausgesetzt ist. Wie in Abschnitt 6.2.1 anhand der Abbildung 6.5 gezeigt werden wird, sind im VACA-System keinerlei Memoryeffekte feststellbar.

Bisher wurde ausschließlich Schwefelsäure-Wasser-Aerosol untersucht. In der unteren Troposphäre wird die im Aerosol vorhandene Schwefelsäure häufig durch die Aufnahme von Ammoniak neutralisiert. Es bilden sich dann im Aerosol, je nach Grad der Neutralisation feste Sulfate wie Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, Ammoniumbisulfat $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ oder Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sowie die wäßrigen Lösungen der Elektrolyte NH_4^+ , SO_4^{2-} , und HSO_4^- . Das Temperaturverhalten von Partikeln im VACA-System, die aus Lösungen von Schwefelsäure, Ammoniak und Wasser, bestehen, soll nun betrachtet werden. Zu diesem Zweck wurde der Aerosolgenerator nacheinander mit vier verschiedenen Ammoniak-Schwefelsäurelösungen betrieben: a) Schwefelsäure 0.1 Gew.-% in destilliertem Wasser, b) Ammoniumsulfat 0.1 Gew.-% in aqua dest., c) Ammoniumbisulfat 0.1 Gew.-% in aq. dest., d) NH_3 und H_2SO_4 im Mol-Verhältnis 1:2 als 0.1 gewichtsprozentige Lösung in destilliertem Wasser. In vier Meßreihen wurde das Temperaturverhalten der Lösungen untersucht. Fall a) dient als Referenz. Für Fall b), c) und d) lag die gemessene relative Feuchte durchgehend bei 24%-30%. Demnach kann nach *Seinfeld und Pandis*, 1998, Kapitel 9.4.2., davon ausgegangen werden, daß das Aerosol in Fall b) reines, festes Ammoniumsulfat ohne Wasseranteil sein sollte, in Fall c) reines, festes Ammoniumbisulfat ohne Wasseranteil und in Fall d) der Schwefel zu 50 % als festes Ammoniumbisulfat und zu 50 % als wässrige Schwefelsäure vorliegen sollte [Sei98].

Das Temperaturverhalten der vier Aerosolzusammensetzungen ist in Abbildung 4.19 veranschaulicht. Sowohl Ammoniumsulfat, als auch Ammoniumbisulfat verdampfen¹¹ bis zu Temperaturen von 160°C kaum (<10% des Schwefelsäuresignals). Dies ist im Einklang mit den in Abbildung 4.4 gezeigten Temperaturen für das Verdampfen von Ammoniumsulfat. Auch aus dem 1:2-Gemisch verdampft der Schwefel nicht vollständig, denn dann müßte das Schwefelsäuresignal ähnlich hoch sein, wie für das reine Schwefelsäure-Aerosol. Für Temperaturen über 130°C erreicht das Signal hier etwa den halben Wert des reinen Schwefelsäuresignals. Es scheint also, daß der Schwefelsäureanteil verdampft, der nicht durch mindestens ein Ammoniak-Molekül pro Schwefelsäuremolekül neutralisiert wird.

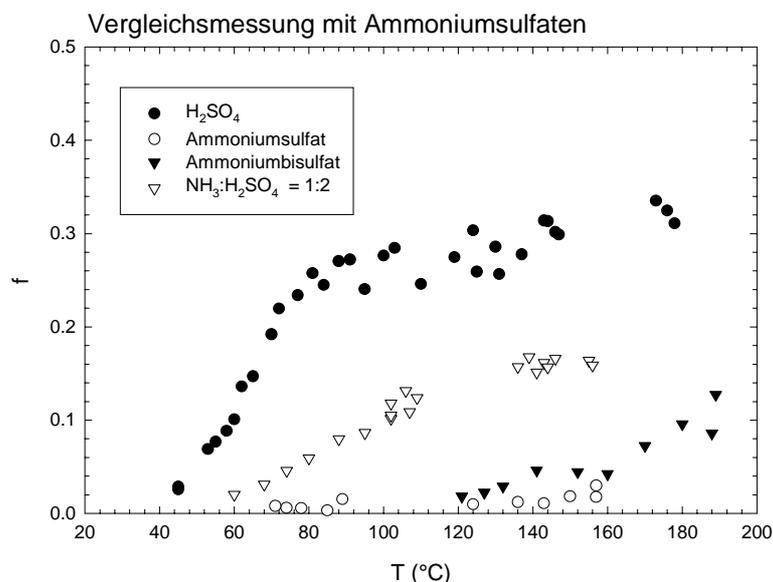


Abbildung 4.19: Schwefelsäurekonzentrationen, zur Vergleichbarkeit umgerechnet in Nachweiseffizienzen f , als Funktion der Temperatur für a) reine Schwefelsäure, b) Ammoniumsulfat, c) Ammoniumbisulfat und d) Ammoniak-Schwefelsäurelösung im Mol-Verhältnis 2:1; jeweils Aerosolpartikel mit $d_p = 200$ nm.

¹¹ man erwartet, daß die Salze wieder als Ammoniak und Schwefelsäure verdampfen würden.

Es bleibt zu betonen, daß mit der VACA-Messung in der freien Troposphäre nicht "total sulfate" gemessen wird, sondern tatsächlich nur der Anteil der echten Schwefelsäure.

4.8 Zusammenfassung

Die Labormessungen und Kalibrationen zum VACA-System ergaben als Resultate:

- variiert man die Temperatur beim Verdampfen von Schwefelsäure-Wasser-Aerosolteilchen, so findet man ab Temperaturen von 70-80 °C für alle Aerosolgrößen ein Plateau, das darauf schließen läßt, daß die Schwefelsäure vollständig verdampft. Es wird für H₂SO₄-Messungen mit dem VACA-System eine Betriebstemperatur von 100°C empfohlen. Ein Ausheizen des Systems (mit $T_{\text{ausheiz}} > T_{\text{mess}}$) vor der Messung ist ratsam, um den Untergrund zu verringern.
- bei der Kalibrierung des VACA-Systems mit einem DMA sind Mehrfachladungen der Aerosolpartikel zu berücksichtigen. Die Nachweiseffizienz des VACA-Systems ist für Aerosolpartikel zwischen 100 und 500 nm Durchmesser nicht von der Aerosolgröße abhängig. Für kleinere Aerosolteilchen scheint die Nachweiseffizienz stark abzunehmen, dieses Verhalten sollte in zukünftigen Messungen validiert bzw. genauer untersucht werden.
- es sollte bei Messungen mit einer SIQ und laminarer Strömung nicht die Reaktionszeit direkt aus der mittleren Gasgeschwindigkeit abgeleitet werden. Einerseits ist die mittlere Ionengeschwindigkeit größer als die mittlere Gasgeschwindigkeit, andererseits ist die effektive Reaktionszeit noch kürzer als die Ionenverweilzeit zwischen SIQ und Frontplatte, da eine Vermischungszeit von SIQ-Gas und Probengas berücksichtigt werden muß. Diese Mischungszeit wird beeinflußt vom Verhältnis der Flüsse SIQ-Gas zu Probengas, von der Länge der Reaktionsstrecke, von der Geometrie des Strömungsreaktors, vom Druck und der Reynoldszahl. Sie sollte daher durch Kalibrationen experimentell bestimmt werden. Die Austrittsgeschwindigkeit des SIQ-Gases sollte an die Gasgeschwindigkeit angepaßt werden. Eine schnellere Durchmischung von Probengas und SIQ-Gas sollte in Zukunft durch eine neue Konstruktion des SIQ-Einlasses angestrebt werden.
- die Nachweiseffizienz des VACA-Systems für Schwefelsäure ist auf Grund von Wandverlusten vom Druck, bzw. von der Aufenthaltszeit t_a des Aerosols im beheizten Teil des VACA-Systems abhängig. Daher müssen Meßwerte, die bei Flugzeugmessungen gewonnen wurden, mit einer Korrekturfunktion, die die Aufenthaltszeit beinhaltet, korrigiert werden. Wegen der Abhängigkeit der Wandverluste von der Geometrie des Strömungsrohres ist für jede im Flugzeug verwendete Apparatur eine eigene Kalibration nötig. Es sollte generell mit möglichst großen Probengasflüssen und mit einer kurzen Aufenthaltszeit der Schwefelsäure im Strömungsrohr gearbeitet werden.
- das VACA-System zeigt keine Drift der Nachweiseffizienz mit der Meßzeit. Auch Memoryeffekte wurden nicht festgestellt. Bei den verwendeten Temperaturen wird nur reine Schwefelsäure verdampft. Ammoniumsulfat und Ammoniumbisulfat verdampfen kaum.
- die untere Nachweisgrenze des Systems liegt bei einigen pptv H₂SO₄. Sie ist vor allem begrenzt durch das Untergrundsignal, das wahrscheinlich aus selbstproduzierter H₂SO₄ aus der Ionenquelle bzw. aus dem SIQ-Gas stammt. Für zukünftige Messungen sollte man versuchen, diesen Untergrund zu verkleinern. Neue Messungen von , 1999, zeigen, daß sich der H₂SO₄-Untergrund aus einer NO₂-SIQ deutlich senken läßt, wenn man reines NO₂ als SIQ-Gas statt des bisher verwendeten Gasgemischs benutzt, und wenn ein radioaktives Präperat (Polonium) statt der Hochfrequenzentladung als Ionenquelle benutzt wird [Han99]. Sowohl für die Kalibrationsmessungen mit sehr kleinen Aerosolteilchen (vgl. Abbildung 4.10) als auch für atmosphärische Messungen bei geringen Konzentrationen wäre dies wünschenswert. Allerdings ist sowohl für das radioaktive

Präparat, als auch für das hochgiftige reine NO₂ eine sicherheitstechnische Zulassung im Forschungsflugzeug ausgesprochen aufwendig.

- die Meßbedingungen der VACA-Kalibrationen stimmen nicht in allen Punkten mit den Bedingungen im Flug überein. A) Es wurde mit trockenem Stickstoff als Trägergas gearbeitet, ein möglicher Einfluß von Wasserdampf (z.B. erhöhte Wandverluste durch Bildung eines H₂SO₄-H₂O-Films an der Strömungswand) wurde nicht untersucht. B) Der Vordruck vor der kritischen Öffnung betrug immer etwa 980 hPa, um den DMA bei annähernd Standardbedingungen betreiben zu können und Überschlüsse der Hochspannung bei niedrigen Betriebsdrücken zu vermeiden. Sollten Verluste von Aerosolpartikeln an der kritischen Öffnung vom Vordruck abhängen, so wird dies in der Kalibration nicht berücksichtigt. C) Es konnte keine ausreichende Kalibration mit Partikeln kleiner als 70 nm durchgeführt werden. Um das System für Untersuchungen von frisch nukleierten Partikeln zu benutzen, insbesondere für voll quantitative Messungen im Flugzeugabgas (Partikelgröße 1-10 nm), ist eine solche Kalibration, bei der in ausreichender Menge kleine Partikel generiert werden, erforderlich. D) Verluste von Aerosolpartikeln am rückwärtsgerichteten Probegas-Einlaß des Meßflugzeugs wurden nicht experimentell untersucht, da hierfür aufwendige Tests in einem Windkanal nötig wären. Diese Verluste werden in Abschnitt 5.3 theoretisch charakterisiert.
- zukünftige Kalibrationen sollten einen Vergleich mit Filtermessungen¹² beinhalten. Somit bestünde eine zusätzliche Möglichkeit der Überprüfung der VACA-Ergebnisse und Unsicherheiten in der Ableitung der erwarteten Aerosolmasse, in die der Partikeldurchmesser mit der dritten Potenz eingeht, sowie Unsicherheiten in der Korrektur von Mehrfachladungen würden bei dieser sehr direkten Kalibrationsmethode vermieden.

¹² Durch Sammeln der Aerosolpartikel auf einem Filter, Auswaschen des Filters und anschließende ionenchromatographische Analyse kann der Anteil der Sulfat-Ionen SO₄²⁻ im Aerosol bestimmt werden (s. Abschnitt 2.1) Das Verfahren stellt eine gängige Methode der chemischen Aerosolkompositionsanalyse dar, wird aber in unserer Gruppe nicht verwendet.