

EIN NEUER WEG ZUR BESTIMMUNG STARKER SÄUREN  
UND IHRER SALZE IN DER ATMOSPHERE

Der Abteilung Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

Reinhard Nießner

aus

Tuttlingen

1981

Diss 81/48

UNIV.-BIBL.  
DORTMUND

K

~~Diss 8170998~~

Dekan: Prof. Dr. T. Mitchell  
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. D. Klockow  
Referent: Prof. Dr. D. Klockow  
Korreferent: Prof. Dr. F. Huber  
Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1981

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht in:

Atmospheric Environment, 13 (1979) 1665 - 1675

Analytical Chemistry, 52 (1980) 594 - 595

International Journal of Environmental Analytical  
Chemistry, 8 (1980) 163 - 175

International Journal of Environmental Analytical  
Chemistry, 9 (1981) 59 - 70

Sehr herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. D. Klockow, für die Möglichkeit, dieses interessante Gebiet der Partikel erforschen zu dürfen. Bedanken möchte ich mich ebenfalls für die allzeit gewährte großzügige Unterstützung.

Den Herren Dr. Rönicke, Prof. Dr. Fißan und Dr. Slanina danke ich für entscheidende Hilfestellungen zu dieser Arbeit.

Den Werkstätten der Universität Dortmund, vertreten durch Herrn Felser, Herrn Most und Herrn Zupancic danke ich für die ausgezeichnete Anfertigung vieler Werkstücke.

Der Fritz ter Meer-Stiftung möchte ich meinen besonderen Dank für die stetige Förderung aussprechen.

Von meinen Kollegen bin ich besonders Dr. B. Jablonski und Dr. E. Lewin wegen vieler nützlicher Diskussionen und Hilfen verpflichtet.

Allen Ungenannten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle recht herzlich gedankt.

Meiner Familie

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Bildung starker Säuren in der Atmosphäre	1
1.2. Chemisches und physikalisches Verhalten der Säurekomponenten	6
1.3. Analytische Verfahren zur Erfassung starker Säuren in der Atmosphäre	9
1.3.1. Schwefelsäure	9
1.3.2. Salpetersäure	20
1.3.3. Salzsäure	22
2. Aerosolerzeugung und Charakterisierung	25
2.1. Erzeugung monodisperser Aerosole	25
2.2. Erzeugung polydisperser Aerosole	26
2.3. Charakterisierung der erzeugten Aerosole	38
2.3.1. Ermittlung der Größenverteilung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM)	41
2.3.2. Messung von Partikelkonzentrationen im "Accumulation Mode"	45
2.4. Experimentelles	55
2.4.1. Chemikalien, Reagentien, Gase und Filter	55
2.4.2. Geräte	56
2.4.3. Isotopenverdünnungsanalyse (IVA) für Sulfat	59
2.4.4. Probenvorbereitung zur Rasterelektronen- mikroskopie	62

	Seite
3. Erzeugung von Submikron-Schwefelsäure-Aerosolen	63
3.1. Prinzip und Bauweise eines Aerosolgenerators nach dem Kondensationsprinzip	66
3.2. Aerosolmassenausstoß des Generators: Einflußgrößen und Konstanz	70
3.2.1. Einflußgrößen	70
3.2.2. Stabilität des Aerosolmassenausstoßes	76
3.3. Charakterisierung des H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Aerosols mittels eines "Elektrostatischen Aerosolanalysators" (EAA) und REM	79
3.3.1. Theorie und Funktionsprinzip des EAA	81
3.3.2. Ergebnisse der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Aerosolcharakterisierung	86
3.4. Experimentelles	88
3.4.1. Chemikalien, Materialien und Geräte	88
3.4.2. Radio-Thermo-Diffusionstechnik (RTD) zur Protonenbestimmung	89
4. Artefaktmöglichkeiten bei der Filterprobenahme stark saurer Aerosolkomponenten	92
4.1. Wechselwirkung von Aerosol-Schwefelsäure mit verschiedenen Filtermaterialien	94
4.2. Reaktion von Ammoniak mit bereits abgesetzener H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und mit Hydrogensulfat	101
4.3. Topochemische Reaktionen zwischen Partikeln unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf Membranfiltern	106
4.4. Verluste durch Verdampfen bereits abgesetzener Partikel	124

	Seite
4.5. Untersuchung der Wechselwirkung von gasförmiger HCl mit verschiedenen Filtermaterialien durch Photoelektronenspektroskopie (ESCA)	128
4.5.1. Allgemeine Grundlagen zur ESCA	128
4.5.2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse	131
4.6. Konversion gasförmiger Vorläufer wie NO <sub>2</sub> und SO <sub>2</sub> zu starken Säuren an bereits abgeschiedenen Aerosolpartikeln	
4.7. Experimentelles	145
4.7.1. Geräte	145
4.7.2. Chemikalien und Filter	146
5. Versuche zur Anwendung der Photonenelektronenspektroskopie zur Charakterisierung von Aerosolbestandteilen auf Membranen	147
5.1. Qualitative Erkennung von Aerosolkomponenten durch Verdampfungsanalyse	147
5.2. Tiefenprofilmessungen durch Sputtern mit Ar <sup>+</sup> -Ionen: Artefaktbildungen durch Aufbrechen chemischer Bindungen	156
5.3. Experimentelles	163
6. Probenahme und Bestimmung starker Säuren und ihrer Salze	164
6.1. Prinzipielle Möglichkeiten	164
6.2. Verwendung des unterschiedlichen Diffusionsverhalten zur Trennung von Gasen und Partikeln	166

	Seite
6.2.1. Theoretische Grundlagen	166
6.2.2. Thermisches Verhalten von Schwefelsäure und ihren Salzen im Aerosolzustand	172
6.3. Entwicklung einer Probenahmetechnik zur getrennten Erfassung von Schwefelsäure und ihren Salzen	175
6.3.1. Beheiztes Diffusionsrohr ohne Wandbe- schichtung	175
6.3.2. Beheiztes Diffusionsrohr mit Na <sup>36</sup> Cl-Be- schichtung	182
6.3.3. Störungen	192
6.3.4. Beheiztes Diffusionsrohr mit NaCl- oder NaF-Beschichtung	192
6.3.5. Störungsuntersuchungen	195
6.3.6. Arbeitsvorschrift	197
6.3.7. Verfahrenskenngrößen	199
6.4. Abtrennung und Erfassung gasförmiger HNO <sub>3</sub>	201
6.4.1. Abscheidung von HNO <sub>3</sub> in beschichteten Diffusionsrohren	201
6.4.2. Verhalten von NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> und Peroxyacetylnitrat (PAN)	206
6.5. Vorabtrennung und Erfassung gasförmiger HCl	211
6.5.1. Abscheidung von HCl in beschichteten Diffusionsrohren	211
6.5.2. Verhalten von NH <sub>4</sub> Cl, NaCl und FeCl <sub>3</sub> im beheizten NaF-Diffusionsabscheider	215
6.5.3. Störungen	217

	Seite
6.6. Anwendung der Diffusionsabscheidung bei der Untersuchung einiger Reaktionen im Aerosolzustand	217
6.6.1. Anwendung eines NaF-Denuders zur Untersuchung der Sorption von HNO <sub>3</sub> -Gas an frischem NaCl-Aerosol, bzw. an bereits auf Membranfiltern abgeschiedenem Außenluft-Aerosol	217
6.6.2. Reaktion von NaCl und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im Aerosolzustand	221
6.7. Experimentelles	226
6.7.1. Chemikalien und Materialien	226
6.7.2. Geräte	226
6.7.3. Verfahren: Nitratanalyse, photometrisch	228
6.7.4. Verfahren: IVA zur Bestimmung von Chlorid	229
7. Feldmessungen	230
7.1. Versuchsaufbau und Durchführung	230
7.2. Ergebnisse und Diskussion	236
7.3. Experimentelles	243
7.3.1. Chemikalien und Materialien	243
7.3.2. Präparation der H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Denuder zur Sammlung von NH <sub>3</sub>	244
7.3.3. Ammoniak-Bestimmung durch Analyse der H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Wandbeschichtung	244
8. Größenklassifizierende Aerosolprobenahme	246
8.1. Prinzipielle Möglichkeiten	246
8.2. Entwicklung eines virtuellen Impaktors	247

	Seite
8.3. Verwendung einer Diffusionsbatterie (DB) zur größenklassifizierenden Probenahme	252
8.3.1. Eichung einer Diffusionsbatterie im Submikronbereich	255
9. Zusammenfassung	264
10. Literatur	267
Lebenslauf	

## 1. Einleitung

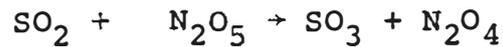
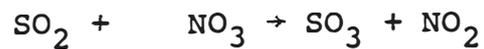
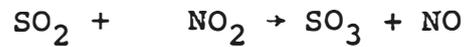
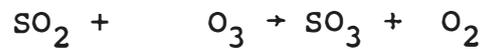
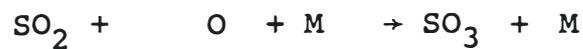
### 1.1. Bildung starker Säuren in der Atmosphäre

In der neueren Luftchemie kommt der Bestimmung starker Säuren in der Atmosphäre immer größere Bedeutung zu. Unter starken Säuren werden hierbei Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verstanden. Verschiedene langfristige Beobachtungen zeigen, daß eine ständig steigende Belastung der Umwelt mit diesen Komponenten zu verzeichnen ist (1 - 4). Dies ist im wesentlichen auf die in den letzten Jahrzehnten erfolgte Steigerung des Gesamtausstoßes an gas- oder partikelförmigen Schadstoffen, insbesondere im Zusammenhang mit der Verwendung fossiler Brennstoffe zur Energiegewinnung, zurückzuführen. Durch verschiedene komplizierte, miteinander verknüpfte Reaktionen in der Atmosphäre werden ständig starke Säuren aus den wichtigsten Vorläufern  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  gebildet.

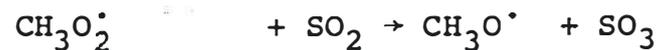
So werden für das Entstehen der Schwefelsäure je nach meteorologischen, physikalischen und chemischen Bedingungen folgende Bildungsmechanismen diskutiert (5 - 10):

A. Homogene Gasphasenreaktionen von SO<sub>2</sub>

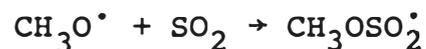
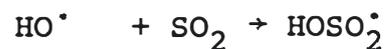
1. Anorganische Reaktionen, die zu SO<sub>3</sub> führen (5, 11 - 18)



2. Reaktionen unter Beteiligung org. Komponenten, die zu SO<sub>3</sub> führen (5, 11, 14, 15, 17, 19 - 22)



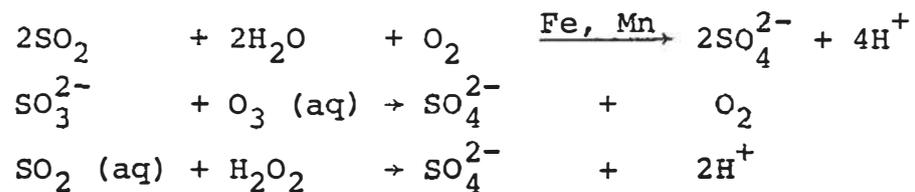
3. Reaktionen, die zu HOSO<sub>2</sub><sup>•</sup> bzw. ROSO<sub>2</sub><sup>•</sup> führen (5, 23 - 25)



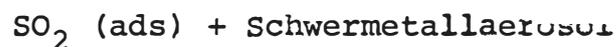
Von den genannten Gasphasenreaktionen dürften lediglich die unter 2. und 3. genannten für die SO<sub>2</sub>-Konversion von Bedeutung sein, insbesondere in verunreinigter Luft mit photochemischer Aktivität (6).

## B. Heterogene Bildung von Sulfat

### 1. Unkatalysierte und katalysierte SO<sub>2</sub>-Oxidation in der wässrigen Phase (26 - 42)



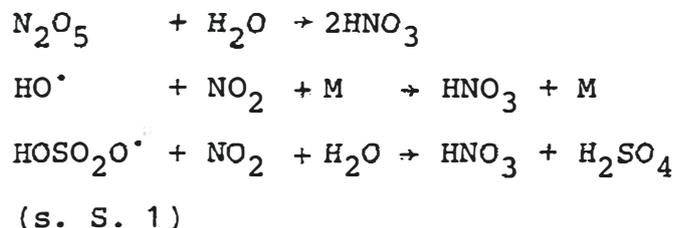
### 2. Heterogene Oxidation von SO<sub>2</sub> am Aerosol (43 - 57)



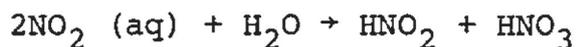
Welche der oben genannten Reaktionen dominiert, hängt sicherlich von den jeweiligen atmosph. Bedingungen ab und läßt sich allgemein nur schwer beantworten. Auf Grund neuer Untersuchungen wird die Oxidation in flüssiger Phase als der wichtigste Umwandlungsprozess angesehen (9).

Die Bildung von gasförmiger bzw. im Wassertropfen gelöster oder an Partikeln sorbierter Salpetersäure wird hauptsächlich auf die Umsetzung von  $\text{NO}_x$  zurückgeführt (5). Dabei können folgende Reaktionen bedeutsam sein:

A. Gasphasenreaktion von  $\text{NO}_x$  (6, 58, 59)



B. Bildung von Salpetersäure durch Disproportionierung von  $\text{NO}_2$  in wässriger Lösung (60, 61)



Einige Autoren (62, 63) können diesen Konversionsweg nicht bestätigen. Über die genannten Umsetzungen hinaus müssen auch Zersetzungsreaktionen von Nitraten (zunächst aus  $\text{HNO}_3$  entstanden) als mögliche Salpetersäurequellen betrachtet werden:

a.) Reaktion von Schwefelsäureaerosol mit Partikelnitrat (64)



b.) Zerfall von thermisch labilem Ammoniumnitrat-Aerosol (65, 66)



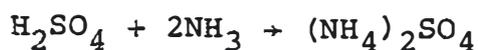
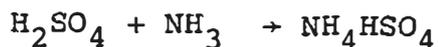
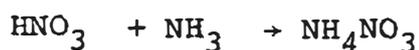
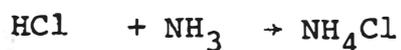
Im Falle der Salpetersäure läßt sich die Frage, welche Reaktion die vorherrschende ist, noch schwieriger beantworten.

Es muß auch damit gerechnet werden, daß neben Schwefelsäure und Salpetersäure auch geringe Mengen Salzsäure in der Atmosphäre vorhanden sind. Als Hauptemittenten werden Müll- und Kohleverbrennungsanlagen (67, 68) betrachtet. Jedoch stellen auch die im Kraftfahrzeugtreibstoff enthaltenen org. Chloride eine bislang wenig beachtete HCl-Quelle dar (67). Die bislang noch nicht gesicherte Reaktion von Schwefelsäureaerosol mit "sea spray"-NaCl über den Meeresoberflächen könnte zusätzlich ein großes Reservoir an Salzsäure darstellen (69, 70).

Insgesamt gesehen muß durch die zunehmend eingeführte katalytische Entgiftung von Automobilabgasen (71), wie auch durch die wieder stärker in den Vordergrund tretende Verwendung von Kohle als Energieträger mit einer weiteren Belastung der Umwelt durch starke Säuren gerechnet werden. Derartige Belastungen sind nicht nur wegen der durch sie hervorgerufenen Korrosionsschäden an techn. Einrichtungen und Gebäuden (72 - 74), sondern auch hinsichtlich ihrer physiologischen Einwirkung auf Mensch, Tier und Pflanze bedeutsam (73, 75 - 82).

## 1.2. Chemisches und physikalisches Verhalten der Säurekomponenten

Da diese Spezies naturgemäß äußerst reaktiv sind, muß bei Anwesenheit geeigneter Reaktionspartner in der Atmosphäre mit einer Umsetzung gerechnet werden. So wäre die oben erwähnte Reaktion von Schwefelsäureaerosol mit "sea spray"-Aerosol aus chemischen Gründen durchaus verständlich. Andere, stärker basische Aerosolbestandteile, wie etwa Calciumcarbonat, stellen ebenfalls aktive Reaktionspartner für starke Säuren dar (53). Noch bedeutsamer für die Säureneutralisation sind gasförmige atmosph. Spurenbestandteile. So bildet Ammoniak eine äußerst wichtige Senke für alle Säuren. Ammoniak wird sowohl in marinen wie in terrestrischen Lebensräumen durch mikrobiologische Aktivitäten erzeugt (83, 84). Durch vollständige bzw. partielle Neutralisation können so folgende partikelförmigen Substanzen gebildet werden:



Die Existenz derartiger Neutralisationsprodukte starker Säuren erscheint bis auf  $\text{NH}_4\text{H}_3(\text{SO}_4)_2$  als gesichert (2, 85 - 90).

Vielfach werden jedoch nicht nur die reinen Komponenten gefunden, sondern es ist auch mit der Existenz gemischter Aerosole zu rechnen (91, 92).

Dies folgt aus der Genesis der starken Säuren, die besonders gut für den Fall der Schwefelsäure untersucht ist. Wenn Schwefelsäure durch eine Gasphasenreaktion gebildet wird, so existieren davon zunächst nur kleine Cluster im Größenbereich um 1 nm. Dieser Bereich wird als "nucleation mode" bezeichnet. Die sehr kleinen Teilchen verhalten sich noch gasähnlich und unterliegen somit stark dem Einfluß der Brown'schen Molekularbewegung. Dies führt nun durch Koagulation rasch zur Bildung größerer Partikel (gas-to-particle-conversion, "accumulation mode") (94, 95). Der Vorgang läßt sich in ungestörten Regionen experimentell gut verfolgen (96 - 98). An der Koagulation sind nun nicht nur Schwefelsäure-Cluster, sondern auch Teilchen anderer chem. Zusammensetzung, Spurengase und Wasser beteiligt. Dies führt dazu, daß sich in der freien Atmosphäre Schwefelsäure im "accumulation mode" (0.03 - 1  $\mu\text{m}$  geom. Durchm.) anreichert und gleichzeitig verschiedene Sulfate bildet (61, 99 - 109).

Im Falle von Salpetersäure liegen die Verhältnisse deutlich komplizierter. Man findet Nitrat sowohl im Bereich der großen Partikel ( $1 - 5 \mu\text{m}$ , "coarse mode"), als auch im "accumulation mode" (110, 111). Dies mag damit zusammenhängen, daß das "coarse mode"-Nitrat durch heterogene Reaktion auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln aus dem genannten Größenbereich entstanden ist (89, 111, 112).

Für Salzsäure liegen bislang keine entsprechenden Daten vor.

Das Vorkommen starker Säuren und ihrer Salze in bestimmten Größenbereichen hat wesentliche Folgen für deren Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre. Während Partikel  $>1 \mu\text{m}$  relativ schnell durch Sedimentation aus dem Aerosol ausscheiden, verbleiben die im "accumulation mode" vorhandenen Partikel je nach meteorologischen Bedingungen bis zu 30 Tagen in der Atmosphäre (113). Auch die durch Niederschlagstätigkeit verursachte Reinigung der Atmosphäre läßt die im "accumulation mode" enthaltenen Säurepartikel weitgehend unbeeinflusst (114, 115).

Partikel aus dem "accumulation mode" haben die Eigenschaft, je nach relativer Luftfeuchte ihre Größe rasch zu verändern (116 - 119) und somit durch Variation der Lichtstreuung die freie Sichtweite erheblich zu beeinflussen (120).

### 1.3. Analytische Verfahren zur Erfassung starker Säuren in der Atmosphäre

#### 1.3.1. Schwefelsäure

Die bislang bekannten Nachweis- und Bestimmungsverfahren für Schwefelsäure und Hydrogensulfate lassen sich generell wie folgt einteilen:

- A. Spektroskopische Verfahren
- B. Ausnutzung der protonierenden Eigenschaften von Schwefelsäure
- C. Messung der elektrischen Leitfähigkeit
- D. Bestimmung durch Reduktion zu  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{S}_2^*$
- E. Ausnutzen spezieller physikalischer Eigenschaften des Schwefelsäureaerosols
- F. Indirekter Nachweis durch Mehrkomponentenanalyse und Korrelation der Einzelkomponenten.

#### A. Spektroskopische Verfahren

Zur Charakterisierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HSO}_4^-$  wurde von mehreren Autoren die Ramanspektroskopie herangezogen (121 - 124). Nach einer anreichernden Probenahme des Aerosols auf einem Filter werden so halbquantitative Molekülinformationen erhalten. Speziell die Laser-Raman-Mikrosonde (124 - 126) sollte die Untersuchung einzelner Partikel

gestatten. Unterhalb einer Partikelgröße von 10  $\mu\text{m}$  ist jedoch die Auflösung nicht mehr ausreichend.

Die IR-Spektroskopie wurde ebenfalls von mehreren Gruppen angewandt (127 - 130). Hierbei ist jedoch bereits durch die Präparationstechnik, es wird ein Aerosol-KBr-Pressling hergestellt, eine Wechselwirkung der reaktiven Spurenkomponente mit der Matrix nicht ausgeschlossen. Die erhaltenen Ergebnisse dienen mehr zur qualitativen Charakterisierung des Aerosols als zur Säurebestimmung.

Nur qualitative Informationen werden auch bei Anwendung der Photoelektronenspektroskopie (ESCA) auf die Identifizierung von sorbierten Schwefeloxiden ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) erhalten (131).

H. R. Schulten und U. Schurath (132) beschreiben die Untersuchung sulfathaltiger Aerosole mittels Felddesorptions-Massenspektrometrie. Zum massenspektrometrischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nachweis durch chemische Ionisation existieren bislang nur qualitative Untersuchungen (133, 134). Es konnte jedoch gezeigt werden, daß eine temperaturkontrollierte Verdampfung in der Ionenquelle die Unterscheidung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gestattet (133). Versuche, durch laserinduzierte IR-Emission einen Schwefel-

säurenachweis vorzunehmen, werden von W. M. Reid (135) beschrieben. Zur in situ-Erfassung von Schwefelsäure wird ein auf IR-Rückstreuung basierendes (7 - 14  $\mu\text{m}$ ) LIDAR-System vorgeschlagen (136). Es ist jedoch anzunehmen, daß dabei die Luftfeuchtigkeit wegen des "Quelleffektes" der Partikel einen großen Einfluß ausübt.

#### B. Ausnutzung der protonierenden Eigenschaften von Schwefelsäure

Als starker Protonendonator ist Schwefelsäure in der Lage, organische Lösungsmittel wie Isopropanol oder Benzaldehyd zu protonieren. Diese wirken gleichzeitig durch ihre niedrige Dielektrizitätskonstante als selektive Lösungsmittel für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und partiell auch für  $\text{HSO}_4^-$ . Zahlreiche Bestimmungsverfahren sind darauf aufgebaut (106, 137 - 141). Allerdings ist eine spezifische Extraktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  nicht gewährleistet (139, 142 - 144).

Eine direkte Veresterung von Schwefelsäure bzw. Hydrogensulfat gelingt mit Diazomethan. Anschließend wird mittels Gaschromatographie der Gehalt an Methyl ester ermittelt (18, 145). Jedoch kann bisher nicht zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  unterschieden werden (146).

Über die Umsetzung zwischen Schwefelsäure und Aminen berichten mehrere Autoren. Nach einer Aerosol-Filterprobenahme verwendet C. Huygen (147) Diäthylamin zur Salzbildung. Das derart gebundene Amin wird anschließend mit  $\text{CS}_2$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zu einem Cu-Dithiocarbamat umgesetzt und photometrisch vermessen. Leider reagieren Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogensulfat ebenfalls.

Bei der Protonierung von radioaktiv markiertem Trimethylamin (148) werden alle auf dem Filter abgeschiedenen sauren Salze erfaßt. Eine Arbeitsgruppe der US-Environmental Protection Agency (EPA) (149, 150) empfiehlt die Verwendung von Acetaldoxim oder Diäthylhydroxylamin als Base. Dabei wird nach der Zumischung des "Schutzreagens" zur Luftprobenahme das gebildete Sulfat auf einem PTFE-Filter gesammelt und in der Hitze (475 K) zu  $\text{SO}_2$  zersetzt, welches dann mittels eines flammenphotometrischen Detektors (FPD) registriert werden kann. Es liegen jedoch bis jetzt keinerlei Angaben über die Spezifität dieser Methode vor. Ähnlich ungeklärt sind bislang die Verhältnisse bei der Umsetzung von Perimidylammoniumbromid (PDA-Br) mit Schwefelsäure (151 - 154). Von den Autoren wurde gezeigt, daß auf einem mit PDA-Br imprägnierten Filter bei Luftfeuchten <40 % rel.

zwar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht aber  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zum entsprechenden Salz  $((\text{PDA})_2 \text{SO}_4)$  reagiert. Jedoch liegen keine Aussagen bezüglich  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  vor (155). Demzufolge ist auch die weitere Behandlung der Probenfilter zum Zwecke der selektiven  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bestimmung (154) mit dieser Unsicherheit behaftet.

Die direkte Gasphasenumsetzung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß, Konversion des überschüssigen  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}$  und Chemolumineszenzdetektion des letzteren erlaubt zwar eine kontinuierliche Messung, erfaßt aber alle sauren Substanzen (156).

Verfahren, welche auf der Einstellung protonenabhängiger Gleichgewichte basieren, wie etwa dem Farbwechsel eines Indikators (Bromphenolblau (140, 157)) oder der Bildung von Brom im System Bromid/Bromat (158), sind naturgemäß zur Erfassung der Gesamtacidität einer Probe brauchbar.

Gleiches gilt für titrimetrische Verfahren (99, 102, 106, 159, 160), sowie für die Radio-Therm-Diffusionstechnik nach Klockow et al. (2, 161, s. auch Kap. 3.4.2.), obwohl hierbei durch geeignete Auswertung bzw. Versuchsführung wenigstens eine Unterscheidung zwischen starken und schwachen Säuren möglich ist.

Eine originelle Bestimmungsmethode für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beruht auf deren zerstörender Wirkung infolge Protolyse (162). Hierbei werden sehr kleine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Teilchen durch Diffusion auf einer Polycarbonatfolie gesammelt. Die dadurch an der Oberfläche der Folie hervorgerufenen Defekte können durch starke Natronlauge zu Löchern ausgeätzt werden. Bringt man die so vorbehandelte Folie als Isolator zwischen die Platten eines Kondensators, so treten bei ausreichend hoher Spannung an den ausgeätzten Stellen Entladungen auf, die gezählt werden können. Die Zahl der Durchschläge dient als Maß für die Zahl der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Teilchen pro  $\text{cm}^3$ .

#### C. Bestimmung mittels der elektrischen Leitfähigkeit

Die durch die hohe Beweglichkeit des Protons in wässrigem Medium verursachte elektrische Leitfähigkeit nutzt M. Beltzer (163) zur kontinuierlichen Bestimmung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Automobilabgasen. Dabei sind auf die Oberfläche des Probennehmers zwei Elektroden aufgedrückt. In Anwesenheit anderer Protonendonatoren als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist das Verfahren unselektiv.

Für hohe Schwefelsäurekonzentrationen ( $>10$  ppm), wie sie in industriellen Abgasen auftreten, verwenden Cheney et al. (164) die Kondensation als Anreicherungsschritt, lösen anschließend das Kondensat in einem Isopropanol/Wasser-Gemisch und bestimmen dann den Schwefelsäureanteil durch Leitfähigkeitsmessung.

D. Bestimmung durch Reduktion zu Schwefeldioxid bzw.  $S_2^*$

Schwefelsäure kann mittels eines Kupferkonverters zu  $SO_2$  reduziert werden (165 - 169), welches sich anschließend mit einer geeigneten Methode bestimmen läßt. Hierbei ist jedoch keine Selektivität in Bezug auf Schwefelsäure gegeben, da  $(NH_4)_2SO_4$  oder  $NH_4HSO_4$  in gleicher Weise reagieren.

Auch die thermische Zersetzung von Salzen, die aus der Umsetzung von  $H_2SO_4$  mit Aminen hervorgehen (149 - 153) (s. oben), führt zu  $SO_2$  und gehört daher in diese Gruppe von Analyseverfahren.

Die Bildung einer angeregten Licht emittierenden  $S_2^*$ -Spezies ist die Grundlage des FPD (170). In Kombination mit Gas-Chromatographie wird er

häufig zur Erfassung flüchtiger Schwefelverbindungen eingesetzt (s. z. B. (171, 172)). Da der Detektor auf alle schwefelhaltigen Verbindungen anspricht, ist er für die selektive Bestimmung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur in Kombination mit einem geeigneten Probenahme- bzw. Probearbeitungsschritt brauchbar. Derartige Maßnahmen sind beispielsweise die Bildung und thermische Zersetzung von Salzen oder die Reduktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Kupfer ( $\text{SO}_2$  als detektierbares Produkt, s. oben).

Eine andere Gruppe von Probenahmesystemen, die sich mit dem FPD kombinieren lassen, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Die Anwendung der MECA-Technik (Molecular Emission Cavity Analysis) auf verschiedene Sulfat-Spezies (173, 174) beruht ebenfalls auf der  $\text{S}_2^*$ -Chemilumineszenz.

#### E. Ausnutzen spezieller physikalischer Eigenschaften des Schwefelsäureaerosols

Die thermische Separation einzelner Sulfatkomponenten vom Probenahmefilter vor der eigentlichen Sulfatanalyse verwendeten mehrere Autoren (142, 175 - 178). Hierbei treten jedoch Schwierigkeiten

beim Abtrennen der Schwefelsäure von den Ammoniumsulfaten auf. Auch gelingt es nicht, die Schwefelsäure quantitativ vom Filter zu desorbieren. Ähnliches gilt für eine Methode, bei welcher versucht wird Schwefelsäure durch ein erwärmtes Probenahmefilter hindurchzutreiben (179).

Bei allen diesen Verfahren wird die Möglichkeit der Reaktion von  $H_2SO_4$  mit anderen Aerosolbestandteilen oder dem Filtermaterial außer Acht gelassen. In diesem Zusammenhang stellt die Kombination eines "Thermodenuders" mit einem FPD (180 - 183) einen wesentlichen Fortschritt dar, da hierbei ohne Filter gearbeitet wird. Die Separation der einzelnen Sulfate im Aerosolstrom wird durch das unterschiedliche Verdampfungsverhalten in einem beheizten Rohr erreicht. Die verdampfte Substanz - hier  $H_2SO_4$  - diffundiert an die Wand eines nachgeschalteten Diffusionsabscheiders (denuder) und wird dadurch dem Aerosol entzogen. Dies hat ein Absinken des FPD-Signals zur Folge. Anstatt eines FPD kann auch ein Nephelometer als kontinuierlich arbeitender Detektor angewandt werden (182, 184). Hierbei werden jedoch nicht nur Schwefelsäure, sondern auch alle anderen thermolabilen Substanzen erfaßt.

Von Knapp et al. (185) wurde das unterschiedliche Verdampfungsverhalten der Sulfate im Vakuum eines Röntgenfluoreszenzgerätes in Verbindung mit der Röntgenfluoreszenzstrahlung zur Charakterisierung verwendet.

Für ppm-Konzentrationen von  $H_2SO_4$  in Abgasströmen verwenden Cheney und Fortune (186) die Taupunktmessung. Das unterschiedliche Wachstum von  $H_2SO_4$ -Tröpfchen bzw.  $(NH_4)_2SO_4$ -Partikeln bei Anwendung eines Feuchtigkeitsgradienten erlauben Charlson et al. (187) sowie Liu et al. (188) die getrennte Erfassung dieser Komponenten durch Streulichtmessungen bzw. durch Messung der Partikelbeweglichkeiten im elektr. Feld.

Morphologische Partikeluntersuchungen auf einem mit  $BaCl_2$  beschichteten Träger erlauben das Erkennen einzelner Schwefelsäuretröpfchen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) (189 - 194). Durch Probenahme auf einer Glasplatte, die mit einem pH-Indikator beschichtet ist, gelingt ebenfalls eine selektive Erfassung saurer Komponenten unter dem optischen Mikroskop (195). Durch Anwendung der Selected Area Electron Diffraction-Technik im Zusammenhang mit REM konnte Russel (196) verschiedene Sulfatpartikel identifizieren.

F. Indirekter Nachweis durch Mehrkomponentenanalyse und Korrelation der Einzelkomponenten.

Indirekte Aussagen über die Menge an starken Säuren in Niederschlägen können dadurch gewonnen werden, daß man in derartigen Proben die wichtigste Elektrolytbestandteile bestimmt und anschließend Kationen und Anionen miteinander korreliert. Hierbei wird angenommen, daß die im Niederschlag enthaltenen Ionen in Form definierter Säuren oder Salze ausgerechnet bzw. ausgewaschen werden. So wurde z. B. gefunden, daß in Regenproben aus dem Südschwarzwald Schwefelsäure die wesentliche Säurekomponente ist (2). In Nordholland konnte durch vergleichbare Verfahren Salpetersäure als wichtigster Säurebestandteil identifiziert werden (197).

Ein völlig anderes Vorgehen stellt die Anwendung der "Gamma Ray Analysis for Light Elements" (GRALE, Protonenaktivierung) zur Ermittlung des S/N-Verhältnisses in Filterproben dar (198). Wenn das S/N-Verhältnis größer ist, als der Verbindung  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  entspricht ( $\text{S/N} = 2.28$ ), kann auf das Vorhandensein freier Schwefelsäure geschlossen werden.

### 1.3.2. Salpetersäure

Die Erfassung der Salpetersäure läßt sich wie folgt unterteilen:

- A. Sorptive Probenahme nach Vorabtrennung des Partikelanteiles und anschließende Nitrat- bzw. Protonenbestimmung
- B. Spektroskopische Verfahren
- C. Morphologische Untersuchungen.

- A. Sorptive Probenahme nach Vorabtrennung des Partikelanteiles und anschließende Nitrat- bzw. Protonenbestimmung

Bei der Bestimmung gasförmiger Salpetersäure verwenden drei Arbeitsgruppen (63, 199, 200) Membranfilter zur Vorabtrennung der Partikel und sorbieren anschließend gasförmige  $\text{HNO}_3$  auf NaCl-imprägnierten Filtern. In diesem Zusammenhang wird die Möglichkeit einer irreversiblen Sorption der Säure am abgeschiedenen Aerosol sowie der Verflüchtigung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vom Vorfilter diskutiert (63, 200).

Lazrus et al. (201) konnte zeigen, daß mit Dibutoxyäthylphtalat getränkte Cellulosefilter  $\text{HNO}_3$  sorbieren. Huebert verwendet für den gleichen Zweck Filter, welche mit Tetra-n-butylammonium-

hydroxid und "Kronisol" (90 % Kerosin / 10 % 2-Äthylhexanol) getränkt sind (202). Hierbei dient ein PTFE-Vorfilter (Fluoropore) zur Partikelabtrennung. Auch Nylon wurde zur selektiven Abtrennung von gasförmiger  $\text{HNO}_3$  vorgeschlagen (203, 204). Der hierauf basierende coulometr. Detektor mißt einmal die Gesamtacidität einer Luftprobe und dann - in Differenz - die Acidität nach Durchgang der Probe durch einen Pfropfen aus Nylonwolle.

#### B. Spektroskopische Verfahren

Zur Erfassung gasförmiger  $\text{HNO}_3$  wurde von mehreren Gruppen die IR- bzw. FT-IR-Spektroskopie eingesetzt (63, 204, 205 - 208). Um die Störung durch atmosphär. Wasserdampf zu umgehen, mißt man bei  $896 \text{ cm}^{-1}$  (209). Bei dieser Wellenlänge ist jedoch der Extinktionskoeff. für  $\text{HNO}_3$  so gering, daß man bei 1 km Lichtweg eine Nachweisgrenze von nur 6 ppb ( $2,81 \mu\text{g HNO}_3/\text{m}^3$ ) erhält.

#### C. Morphologische Untersuchungen

Beschichtet man Probenträger, wie sie in der Elektronenmikroskopie verwendet werden, mit Nitron (3,5,6-Triphenyl-2,3,5,6-tetraazabicyclo-[2.1.1.]hex-1-en) und benutzt dann diese Träger zur Impaktorprobenahme von nitrathaltigen Partikeln,

so kann man durch elektronenmikroskop. Untersuchung der entstandenen Reaktionsflecken zwischen Natriumnitrat, Ammoniumnitrat und Salpetersäuretröpfchen unterscheiden (89, 111, 192, 193).

Eine Zusammenfassung aller gängigen Methoden zur Erfassung atmosphär. Salpetersäure, sowie die Erwähnung eines Denuders zur Probenahme von gasförmiger  $\text{HNO}_3$  findet sich in einem EPA-Bericht von Stevens (209).

### 1.3.3. Salzsäure

Die Überwachung von gasförmiger oder in Tröpfchen gelöster Salzsäure stößt durch die hohe Sorptionsneigung von  $\text{HCl}$  an den verschiedenen Materialien auf Schwierigkeiten. Jedoch läßt sich gerade dieses Verhalten zur selektiven Probenahme ausnützen. So verwenden Hlavay und Guilbault (210) entsprechend beschichtete Schwingquarze zur kontinuierlichen Bestimmung von gasförmiger Salzsäure über den piezoelektr. Effekt. Weiterhin wurde vorgeschlagen,  $\text{HCl}$  hinter einen Aerosolvorfilter auf einem mit  $\text{KOH}$  und Triäthanolamin imprägnierten Filter abzuscheiden (211) Die Anreicherung in einem mit basischem Absorbens (Auramin) gefüllten Rohr (212) birgt die Gefahr in sich, daß partikelförmiges Chlorid miterfaßt wird. Die Sorption von  $\text{HCl}$  an aktiven Oberflächen und eine

damit verbundene Detektion mittels eines Indikatorfarbstoffes (213) liefert bei allen gasförmigen Säuren ein Signal.

Die Reaktionen von Chlorid mit  $\text{CrO}_3$  zu  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgNO}_3$  zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  (214, 215) oder mit Epoxiden zu  $\alpha$ -Chloralkoholen sind zwar zur radiochemischen (216), atomabsorptionsspektrometr. (216) oder gaschromatographischen (216, 217) Bestimmung von HCl empfohlen worden, doch sind ohne eine geeignete Probenahme diese Verfahren keinesweg selektiv für HCl.

Das Prinzip der Diffusionsabscheidung verwenden Bailey et al. (218). Die Salzsäure wird in einem mit  $\text{NaNO}_3$  belegten Glasrohr gesammelt, herausgelöst und dann das Chlorid microcoulom. bestimmt. Ähnlich kann ein mit  $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ -Puffer beschichteter Denuder eingesetzt werden (219). Allerdings werden hierbei alle gasförmigen Säuren erfaßt, da die Endbestimmung über das gebildete Brom (Chemilumineszenzmessung) erfolgt.

Von den optischen Verfahren ist im wesentlichen nur die nichtdispersive IR-Absorption zur HCl-Bestimmung eingesetzt worden (220, 221). Darüberhinaus schlägt Dylis (121) die in situ-Ramanspektroskopie vor; dieses Verfahren hat bis jetzt jedoch noch keine weitere Anwendung erfahren.

Am Schluß des Abschnittes 1.3. kann zusammenfassend gesagt werden, daß bis auf die spektroskopischen Verfahren alle anderen Bestimmungsmethoden für Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure eine mangelnde Selektivität aufweisen. Dafür sind den optischen Verfahren z. T. deutliche Grenzen hinsichtlich ihres Nachweisvermögens gesetzt, was häufig dazu führt, daß man in der Nähe der Erfassungsgrenze mißt und dann die verschiedenartigsten Fremdeinflüsse zu beachten hat.

In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb versucht werden, genügend nachweisstarke Bestimmungsmethoden mit einer anreichernden aber selektiven Probenahme für starke Säuren zu kombinieren. Darüber hinaus sollten auch die Ammoniumsalze dieser Säuren Berücksichtigung finden. Da bis heute nur angenähert bekannt ist, in welchem Partikelgrößenbereich z. B. Schwefelsäure und ihre Salze in der Atmosphäre auftreten, war gleichzeitig beabsichtigt, ein größenklassifizierendes Probenahmesystem zu entwickeln.

## 2. Aerosolerzeugung und -charakterisierung

Zur Klärung der in der Einleitung angesprochenen Probleme war es nötig, einige Instrumente zur Erzeugung und Charakterisierung von Aerosolen in einem möglichst breiten Größenbereich (0.02 - 20  $\mu\text{m}$ ) einzusetzen. Diese Instrumente werden im folgenden beschrieben.

### 2.1. Erzeugung monodisperser Aerosole im Bereich 1 - 20 $\mu\text{m}$

Verwendet wurde hier der sogenannte "Berglund-Liu-Generator" (222). Dieser Aerosolgenerator arbeitet nach dem Prinzip der Instabilität eines zylinderförmigen Flüssigkeitsstrahles. Ein solcher Strahl wird dadurch erzeugt, daß eine Lösung einer schwer flüchtigen Substanz durch eine Blende mit einer Öffnung von 5 - 20  $\mu\text{m}$  gedrückt wird. Wird nun die Blende in Schwingungen versetzt, so werden diese auf den Strahl übertragen. Bei konstanter Frequenz und genügend hoher Amplitude, als auch durch Anwendung eines von der Seite her gegen den Strahl gerichteten Luftstromes zerfällt der Flüssigkeitsstrahl in gleich große Segmente. Nach Verdunsten des Lösungsmittels entstehen sphärische, gleich große Partikel der gelösten Substanz, welche dann durch einen Reinstluftstrom verdünnt und abtransportiert werden. Der Vorteil dieser Erzeugungsweise liegt darin, daß die Partikelgröße berechnet werden kann. Zur Berechnung wird folgende Formel verwendet:

$$D = C^{1/3} \cdot \left( \frac{6Q}{\pi f} \right)^{1/3} \quad [\text{cm}]$$

Q = Volumenfluß der Lösung durch die Blende [ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]

f = Frequenz [ $\text{sec}^{-1}$ ]

C = Volumenverhältnis der gelösten Komponente zum Lösungsmittel

D ist der geometrische Durchmesser der trockenen Aerosolpartikel. Der Aufbau geht aus dem Blockschaltbild Abb. 1 hervor. Der Berglund-Liu-Generator (Fa. TSI Deutschland, Aachen) wird aus dem hauseigenen Preßluftnetz mit druckkonstanter Reinluft versorgt. Über praktische Erfahrungen, sowie über die Reproduzierbarkeit wurde bereits berichtet (223). Die Größenverteilung derart erzeugter Partikel ist durch eine geometr. Standardabw. von  $\sigma_g = 1.03 - 1.07$  charakterisiert (228) was ein prakt. monodisperses Aerosol bedeutet. Dadurch ist dieser Generator besonders zu partikelgrößenabhängigen Eichungen geeignet.

## 2.2. Erzeugung polydisperser Aerosole

Da das Arbeiten mit einem Berglund-Liu-Generator insbesondere bei der Herstellung von Salzaerosolen aus wäbr. Lösungen sehr aufwendig ist, wurde nach einer einfachen Aerosolerzeugungsmöglichkeit gesucht, die zudem zur Simulation natürlicher Verhältnisse, d. h. zur Erzeugung polydisperser Submikron-Aerosole, geeignet ist. Unter polydispersen Aerosolen werden

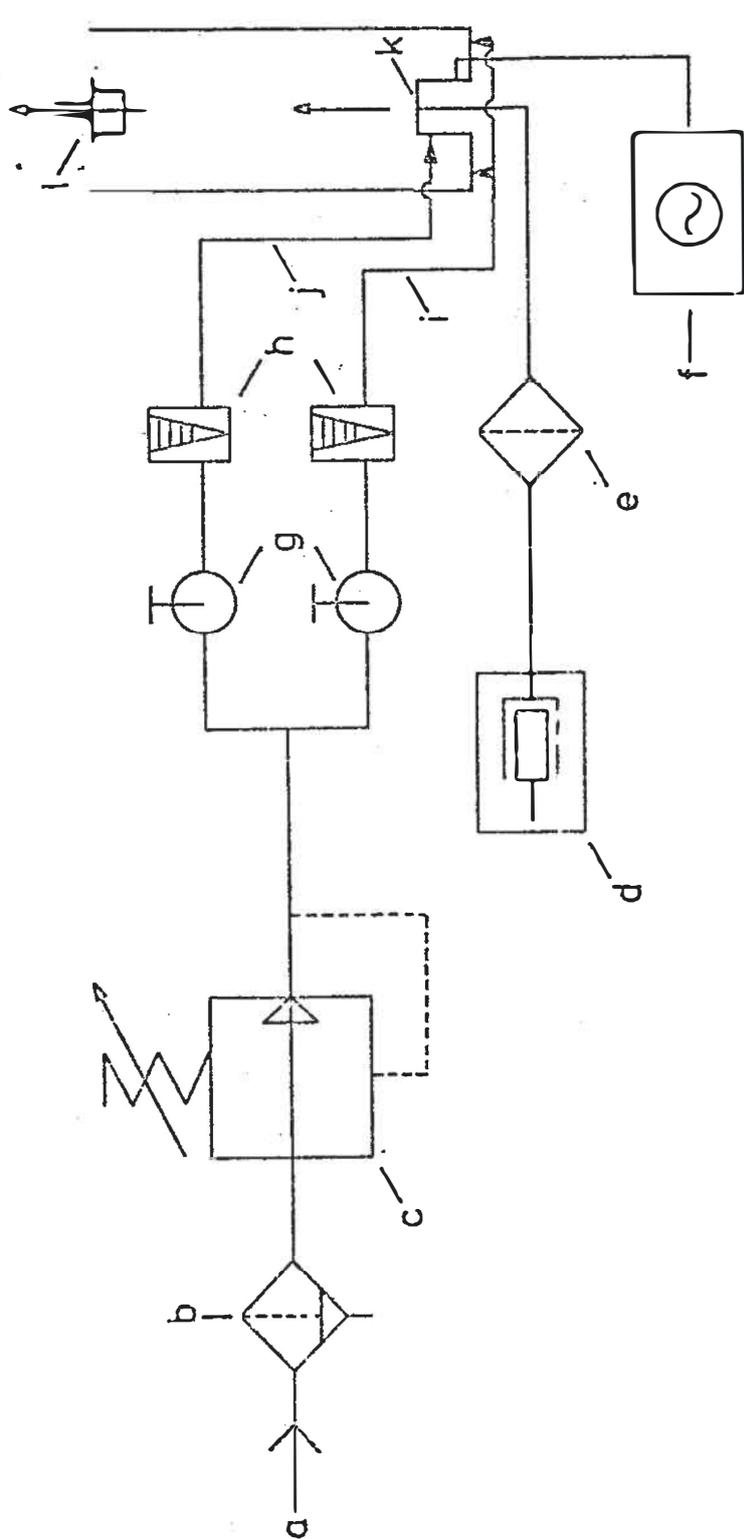


Abb. 1 Schematische Darstellung des Berglund-Liu-Generators

- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| a: Pressluft, ca. 8 bar               | g: Feinregulierventil                       |
| b: Mikrofilter, mit Flüssigkeitsablaß | h: Rotameter                                |
| c: Pilot-Druckregler, 0 - 2 bar       | i: Verdünnungsluft, 0 - 6 m <sup>3</sup> /h |
| d: Motor Kolbenpumpe                  | j: Dispersionsluft, 0 - 2,5 L/min           |
| e: Mikrofilter                        | k: Düsentisch                               |
| f: Oszillator                         | l: Probenahmekopf (Filterhalter)            |

solche verstanden, die hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften homogen sind, jedoch in ihrer Partikelgrößenverteilung und somit in ihren aerodynamischen Eigenschaften streuen.

Zur Erzeugung polydisperser Aerosole wurde ein Versprühen von Lösungen analog zum "Atomizer" nach Collison (224) gewählt. Der Gesamtaufbau ist aus Abb. 2 ersichtlich. Das Versprühen geschieht mit Hilfe eines Gasstromes, welcher durch eine Glasdüse von 0,04 cm Durchmesser im rechten Winkel über eine vertikal angeordnete Flüssigkeitszuführung streicht. Es zeigte sich, daß für höchste Stabilitätsanforderungen an den Aerosolausstoß ein Betrieb mit Druckflaschen-Stickstoff bei einem Vordruck von  $10 \text{ kp/cm}^2$  angezeigt war. Das hauseigene Preßluftnetz wies einen nicht genügend pulsationsfreien Vordruck von  $\sim 6 \text{ kp/cm}^2$  auf. Durch das an der Düse austretende Gas entsteht am Ende der Flüssigkeitszuführung ein Unterdruck, welcher bewirkt, daß die Flüssigkeit in den Gasstrom gezogen und zerstäubt wird. Die großen Tropfen ( $> 5 \mu\text{m}$ ) werden dabei von der etwa 4 cm entfernten Prallwand aufgefangen und wieder dem Flüssigkeitsreservoir zugeführt. Die kleinen Tropfen hingegen werden vom Gasstrom mitgeführt. Betrieben wurde der Generator entweder mit trockenem Stickstoff oder trockener Preßluft bei einem Durchfluß von 210 - 280 l/h. Es wurden wässrige Lösungen chemisch reiner Komponenten ( $10^{-1} - 10^{-3} \text{ M}$ ) eingesetzt. Die mit der

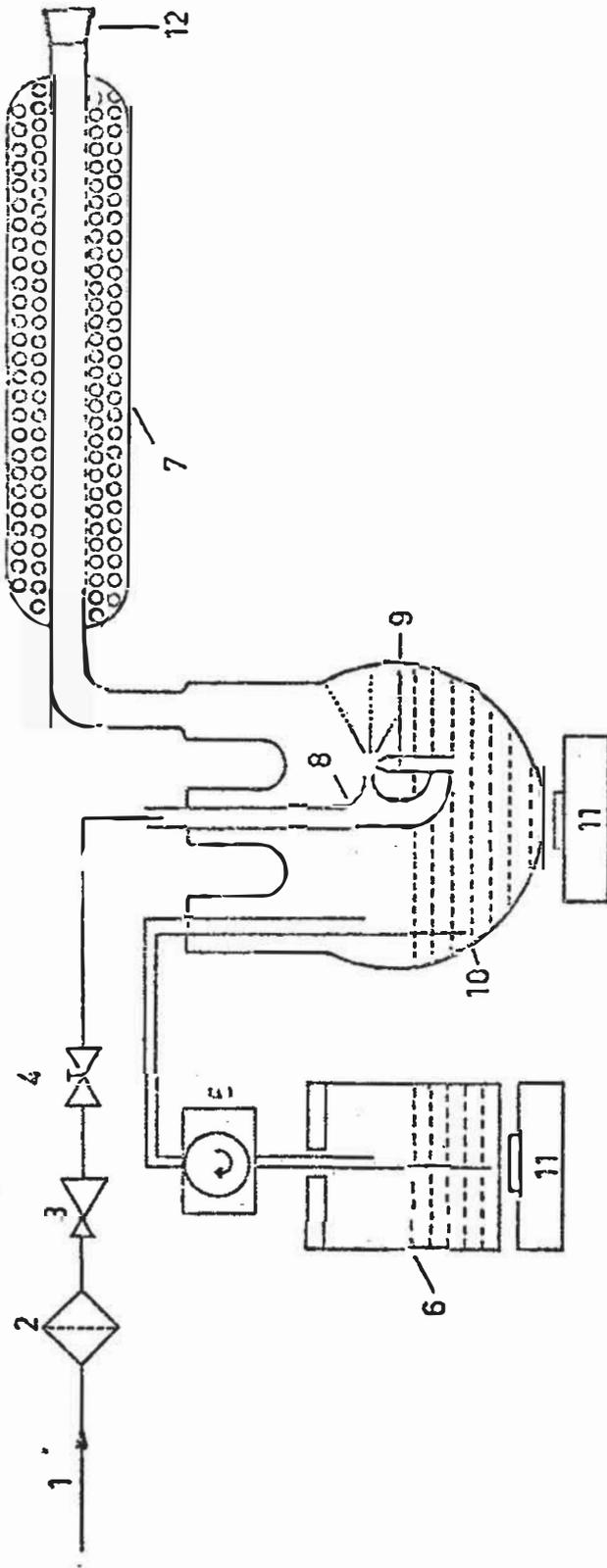


Abb. 2 Sprüh-Generator ("Atomizer") mit Diffusionstrockner

- 1: Pressluft oder Stickstoff
- 2: Mikrofilter
- 3: Vordruckregler, 0 - 6 bar
- 4: Feinregulierventil
- 5: Umwälzpumpe
- 6: Vorratsbehälter, 2.5 L Inhalt
- 7: Diffusionstrockner, mit Silicagel gefüllt
- 8: Sprühdüse
- 9: Flüssigkeitszuführung
- 10: Dreihalskolben, 1 L Inhalt
- 11: Magnetührer

Zeit erfolgende Substanzanreicherung durch Verdunstung des Lösungsmittels konnte bei Verwendung nur eines Lösungsvorrates (500 ml) bis zu einer Betriebsdauer von 3 h vernachlässigt werden. Falls über einen längeren Zeitraum ein konstanter Aerosolausstoß erforderlich war, konnte eine Anreicherung durch Zuschalten eines größeren Reservoirs (2,5 l, Umpumpen) vermindert werden.

Zur Trocknung des feuchten Aerosols (~100 % rel. Feuchte kam ein mit Silica-Gel beladener Diffusionstrockner (s. Abb. 2a) zum Einsatz. Dieser besteht aus einem 50 cm langen und 18 cm dicken Glasrohr mit einer innen koaxial eingeschmolzenen Edelstahlnetzröhre. Das Stahlnetz hat eine lichte Maschenweite von 100  $\mu\text{m}$ . Um die Röhre herum ist trockenes Silica-Gel geschichtet. Dieser Trockner wirkt durch die Diffusion des Wasserdampfes zum Silica-Gel. Die trocknenden Aerosolpartikel (0.05 - 0.5  $\mu\text{m}$  Durchmesser) diffundieren auf Grund ihrer trägen Masse nicht durch das Netz, sondern werden vom Trägergasstrom mitgeführt; gewisse Verluste treten lediglich durch Gravitationsdeposition der sehr großen Partikel (>1  $\mu\text{m}$ ) auf. Am Trocknerausgang kann nun das Aerosol entweder verdünnt oder anderweitig behandelt werden.

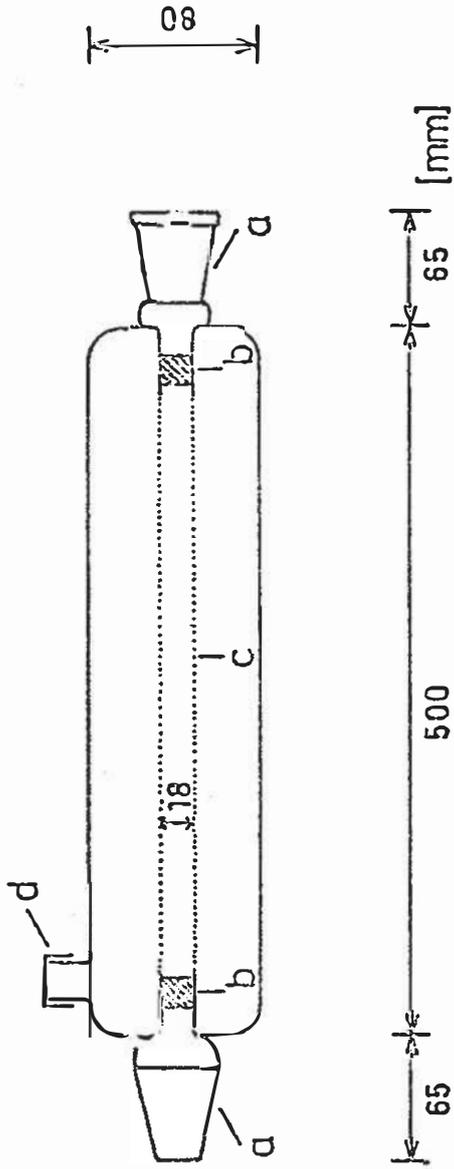


Abb. 2a Diffusionstrockner

a: NS 29/32-Ansatz

b: Übergangsstück; Vacon 10, Fa. Vakuum-Schmelze GmbH, Hanau

c: Edelstahlnetzröhre, lichte Maschenweite ca. 100  $\mu\text{m}$

d: Verschlusskappe mit Gewinde (Einfüllstutzen für Silicagel)

Zur Ermittlung der Wirksamkeit des Diffusionstrockners wurde ein Taupunkt-Psychrometer verwendet. Damit läßt sich die relative Feuchte eines Gasstromes ermitteln. Die Ergebnisse (Tab. 1) zeigen, daß sich durch die Anwendung eines solchen Trockners eine einfache, aber wirksame Senkung der rel. Feuchte der erzeugten Aerosolströme erreichen läßt. Jedoch ist ersichtlich, daß eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auch eine Erhöhung der Feuchte am Ausgang des Trockners zur Folge hat.

	Q [l/h]	v [cm/sec]	rel. Feuchte [%]
ohne Trockner	248	14.0	
	297	16.8	~100
	329	18.6	
Mit Trockner	248	14.0	12
	288	16.3	17
	332	18.8	22

Tabelle 1

Wirksamkeit des Silica-Gel-Diffusionstrockners.

Zusätzlich wurde noch die Kapazität des Trockners überprüft. Bei einem Volumenfluß von  $Q = 240$  l/h und einer Feuchtigkeit von 80 % rel. am Eingang ( $T = 23^{\circ}$  C) ergab sich nach 72 h Betriebszeit ein Anwachsen der

rel. Feuchte am Ausgang auf 30 %. Diese Werte charakterisieren die Verwendbarkeit des Trockners bei der Probenahme von feuchter Außenluft.

Durch Verdüsen einer 0.005 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung und Sammeln eines Teiles des erzeugten Aerosols auf einem Nuclepore-Filter (0.4  $\mu\text{m}$  Porenweite) wurde überprüft, ob der Sprüh-Generator innerhalb begrenzter Zeitintervalle konstante Aerosolmengen ausstößt. Der Filterhalter war hierbei über einen Strömungsteiler an den Ausgang des Diffusionstrockners angeschlossen (s. Abb. 2b). Das verwendete Nuclepore-Filter (Polycarbonat-Membran) besitzt, wie in einer früheren Untersuchung (223) schon gezeigt wurde, einen äußerst geringen Sulfatblindwert und ist sehr gut für eine Extraktion mit Wasser geeignet. Als Analysenverfahren für die wäßrigen Extrakte wurde die IVA für Sulfat eingesetzt (225).

Es wurden 3 bis 4 Proben bei einer Probenahmedauer von 1, 3, 5, 8 und 10 Minuten gezogen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Wie ersichtlich, ist bei guter Druckkonstanz eine lineare Beziehung zwischen erzeugter Menge an Sulfat-Aerosol und Probenahmezeit, als auch eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit des Sulfatausstoßes gewährleistet. Die Langzeitstabilität der verwendeten Anordnung konnte im Rahmen mehrerer Ringanalysen belegt werden (226).

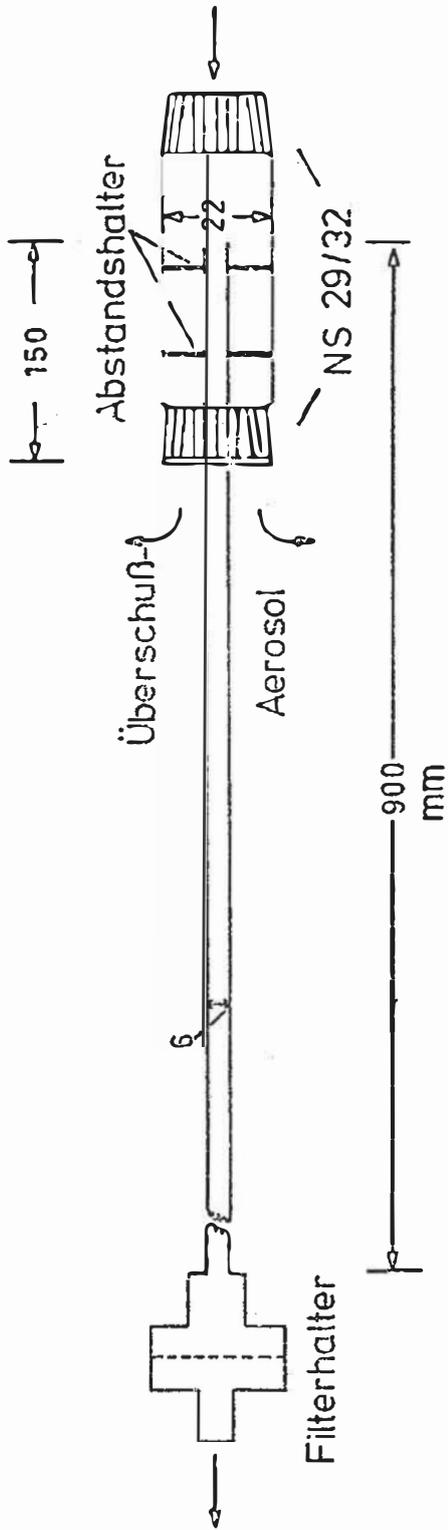


Abb. 2b Strömungsteiler zur Filterprobenahme von Testaerosolen  
hinter dem Diffusionstrockner

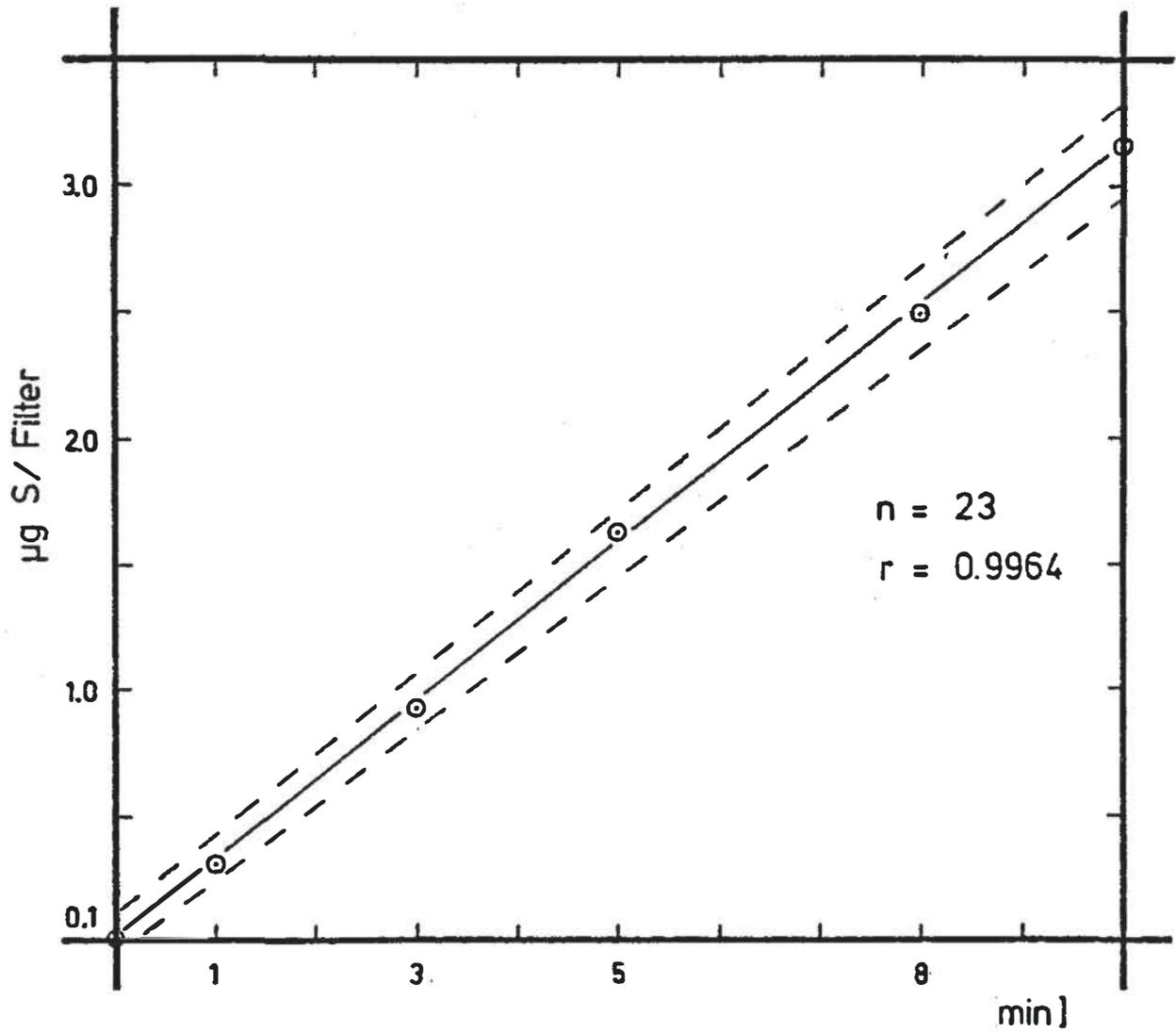


Abb. 3 Sprüh-Generator: Gesammelte Menge an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Funktion der Zeit.

Regressionsgerade:  $Y$  [ $\mu\text{gS/Filter}$ ] =  
 $(0.3117 \pm 0.0121) \cdot X$  [min] +  
 $(0.014 \pm 0.710)$  für  $p = 0.95$ ,  
 $f = 21$

Hierbei wurde eine  $10^{-3}$  M, bzw.  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur verschiedenen Zeiten verdüst. Die Probenahme erfolgte sowohl mit Nucleopore-Filtern als auch mit Schleicher & Schüll-Cellulosefiltern 589<sup>2</sup> L. Die insgesamt je Ringversuch beaufschlagten 36 Filter wurden zur Analyse auf 8 verschiedene Laboratorien verteilt. Wie die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, treten trotz systematischer Abweichungen zwischen den einzelnen Labors nur relativ geringe Standardabweichungen auf. Dies deutet darauf hin, daß Aerosolerzeugung und Probenahme geeignet sind, auch über längere Betriebszeiten (bis zu 8 Std.) eine gleichbleibende Belegung der Filter zu garantieren. Daher ist es z.B. auch möglich gewesen, mit dem beschriebenen Generator ein Relativverfahren wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (Erfassung von Sulfatspuren auf Membranfiltern) zu eichen (227).

Der Sprüh-Generator wurde im folgenden für die Erzeugung aller festen Testaerosole im Submikronbereich verwendet. Auf eine elektrische Neutralisierung der bei diesem Herstellungsverfahren stets geladenen Aerosolpartikel mittels eines radioaktiven Präparates wurde in den meisten Fällen verzichtet.

	Ringversuch I	Ringversuch II	Ringversuch III
Labor Nr.	Filter SS 589 <sup>2</sup> L	SS 589 <sup>2</sup> L	SS 589 <sup>2</sup> L Nuclepore
1	0.69 ±	2.16 ± 0.14	3.70 ± 1.13    5.80 ± 1.27
2	-	-	-
3	-	1.50 ± 0.15	-
4	0.56 ± 0.07	1.50 ± 0.13	3.16 ± 0.75    4.08 ± 0.13
5	0.52 ± 0.21	2.90 ± 1.02	3.99 ± 0.04    4.08 ± 0.07
6	0.18 ± 0.06	2.20 ± 0.05	2.93 ± 0.03    3.09 ± 0.01
7	0.78 ± 0.07	2.70 ± 0.10	3.38 ± 0.73    4.03 ± 0.38
8	0.55 ± 0.06	2.30 ± 0.13	3.40 ±        3.60 ±

Tabelle 2

Ergebnisse aus 3 Ringversuchen unter Anwendung des Aerosolgenerators im Langzeitbetrieb. Alle Angaben in µg S/Filter.

Konz. der verdüsten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. in Ringversuch I 10<sup>-3</sup> M, in den Ringversuchen II und III 5 · 10<sup>-3</sup> M. Methoden: Labor 1: Bariumchloranilat - Methode; Labor 3: Methylthymolblau-Methode; Labor 4: Isotopenverdünnungsanalyse (IVA); Labor 5: Ionenchromatographie (IC); Labor 6: IVA; Labor 7: IC; Labor 8: Röntgenfluoreszenzanalyse. Zahl der je Ringversuch analysierten Filter: 36.

### 2.3. Charakterisierung der erzeugten Aerosole

Ein Aerosol besteht aus vielen Partikeln oder Tröpfchen, die in einem Trägergasgemisch dispergiert sind. Zur vollständigen Beschreibung eines solchen Partikelkollektivs werden folgende Informationen benötigt:

Chemische Zusammensetzung der einzelnen Partikel

"Größe" der einzelnen Partikel

Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit bzw. pro Kollekti

Elektrische Ladung der einzelnen Partikel

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand des Trägergases

In den meisten Fällen ist jedoch eine derart vollständige Charakterisierung nicht möglich. So gewinnt man durch Mikroskopie Informationen über Größe, Form und Anzahl der Partikel, aber noch keinerlei Aussage über die anderen Parameter. Besonders schwierig ist die Beschreibung eines Partikeldurchmessers. So gibt es je nach angewandtem Meßverfahren mehrere Möglichkeiten einen Partikeldurchmesser zu definieren (229 - 233):

Geometrischer Durchmesser

Stokesscher Durchmesser

Aerodynamischer Durchmesser

Diffusionsdurchmesser

Streulichtdurchmesser

Reibungsdurchmesser

Elektrostatistischer Durchmesser

Kelvin-Äquivalentdurchmesser (237)

Thermophoretischer Durchmesser

Dielektrischer Durchmesser

In der Praxis werden nun mehrere Parameter der Aerosolcharakterisierung vereinigt; man erhält z. B. aus der Anzahl der Partikel pro Kollektiv und ihrem geometrischen Durchmesser eine Partikelgrößenverteilung. Daraus läßt sich die Häufigkeit von Partikeln bestimmter Größen entnehmen. Außer der Anzahl kann auch die Häufigkeit der Oberfläche, des Volumens oder der Masse der Partikel in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser in einem untersuchten Größenbereich angegeben werden. Meistens werden Partikelgrößenverteilungen als Verteilungssummen dargestellt. Die Verteilungssumme gibt den auf das Gesamtkollektiv bezogenen Anteil von Partikeln an, die kleiner als eine betrachtete Partikelgröße sind. Zur Charakterisierung der Breite der Häufigkeitsverteilung werden dabei die Zahlenwerte der Parameter

einer Verteilungsfunktion angegeben, welche die experimentell gefundene Häufigkeitsverteilung am besten wiedergibt. Solche Verteilungsfunktionen sind die Exponential-, die Gauß- und die logarithmische Normalverteilung. Dabei zeigt es sich, daß für künstlich erzeugte und für natürliche Aerosole letztere Verteilung eine gute Annäherung darstellt (234, 235). Der mathematische Ausdruck hierfür lautet:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d \ln \sigma_g} \exp \left( -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln d - \ln d_{50}}{\ln \sigma_g} \right]^2 \right)$$

$P(d)$  kennzeichnet die Häufigkeit von Partikeln mit dem Durchmesser  $d$  (als Bruchteil von 1), wobei

$$(\ln \sigma_g)^2 = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\ln d_i - \ln d_{50})^2}{N - 1}$$

$n_i$  = Zahl der Partikel mit Durchmesser  $d_i$

$N$  = Gesamtzahl der Partikel ( $\sum_{i=1}^k n_i$ ; mit  $k$  als Zahl der beobachteten Partikelgrößen.)

ist. Die Größe  $d_{50}$  ist derjenige Durchmesser, bei dem die Verteilungssumme den Wert 0.5 annimmt, der sogenannte mediane Durchmesser. Mit  $\sigma_g$  wird die geometrische Standardabweichung bezeichnet, welche ein Maß für die Breite einer logarithm. Verteilung darstellt.

Aus obiger Gleichung läßt sich ableiten, daß  $\sigma_g$  aus  $d_{50}$  und  $d_{84,13}$  bzw.  $d_{15,87}$  berechnet werden kann (232):

$$\sigma_g = \frac{d_{84,13}}{d_{50}} = \frac{d_{50}}{d_{15,87}}$$

Ein monodisperses Aerosol liegt vereinbarungsgemäß dann vor, wenn  $\ln \sigma_g \leq 0.2$  ( $\sigma_g \leq 1.22$ ) ist (236).

### 2.3.1. Ermittlung der Größenverteilung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Von den Aerosolen, die mit dem in 2.2. beschriebenen Generator erzeugt werden können, wurden Partikelgrößenverteilungen ermittelt. Hierzu wurden zunächst repräsentative  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{NaCl}$ -Aerosolproben auf Nuclepore-Filtern gezogen (s. Abb. 2b). Willkürlich gewählte Ausschnitte dieser Filter wurden unter dem REM bei bis zu 50.000 facher Vergrößerung abgebildet und photographiert (Präparation und Arbeitstechnik s. 2.4.4.). Jedes Bild entspricht dabei einer Filterfläche von  $\sim 1.5 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ . Es wurden soviel Filterausschnitte aufgenommen, bis eine Partikelzahl zwischen 250 - 650 vermessen werden konnte. Bei nicht sphärischen Partikeln wurde das Mittel zwischen längster und kürzester Achse als Durchmesser angenommen. Zur Vermessung wurde der jeweils in das Bild eingeblendete Maßstab verwen-

det (s. Beispiel Abb. 4a). Der vermessene Größenbereich lag zwischen 0.072 und 0.505  $\mu\text{m}$  Durchmesser, die Intervallbreite bei 0.072  $\mu\text{m}$ . Die damit erhaltenen Häufigkeitsverteilungen sind in log-normaler Summenhäufigkeitsdarstellung in Abb. 4b wiedergegeben. Durch Anwendung unterschiedlicher Konzentrationen der zu verdüsenden Lösungen oder Variation des Zerstäuberdruckes (Durchflusses) konnten entsprechende Änderungen des  $d_{50}$ -Wertes beobachtet werden. Die Parameter der in Abb. 4b dargestellten Verteilungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt:

	$10^{-3}$ M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{-1}$ M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$5 \cdot 10^{-3}$ M NaCl	$10^{-2}$ M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.084	0.10	0.092	0.145
$\ln \sigma_g$	0.59	0.64	0.60	0.63
Q [L/h]	210	210	210	280

Tab. 3

Parameter der Größenverteilung der mit dem Sprühgenerator erzeugten Testaerosole. Geometr. Durchmesser aus REM-Messungen.

Wie zu ersehen ist, liegt der mediane geometrische Durchmesser in einem für die Simulation atmosphärischer Verhältnisse sehr günstigem Bereich, nämlich im "accumulation mode". Der nach obigen Angaben berechnete Wert von  $\ln \sigma_g$  zeigt, daß erwartungsgemäß ein polydisperses Aerosol vorliegt.

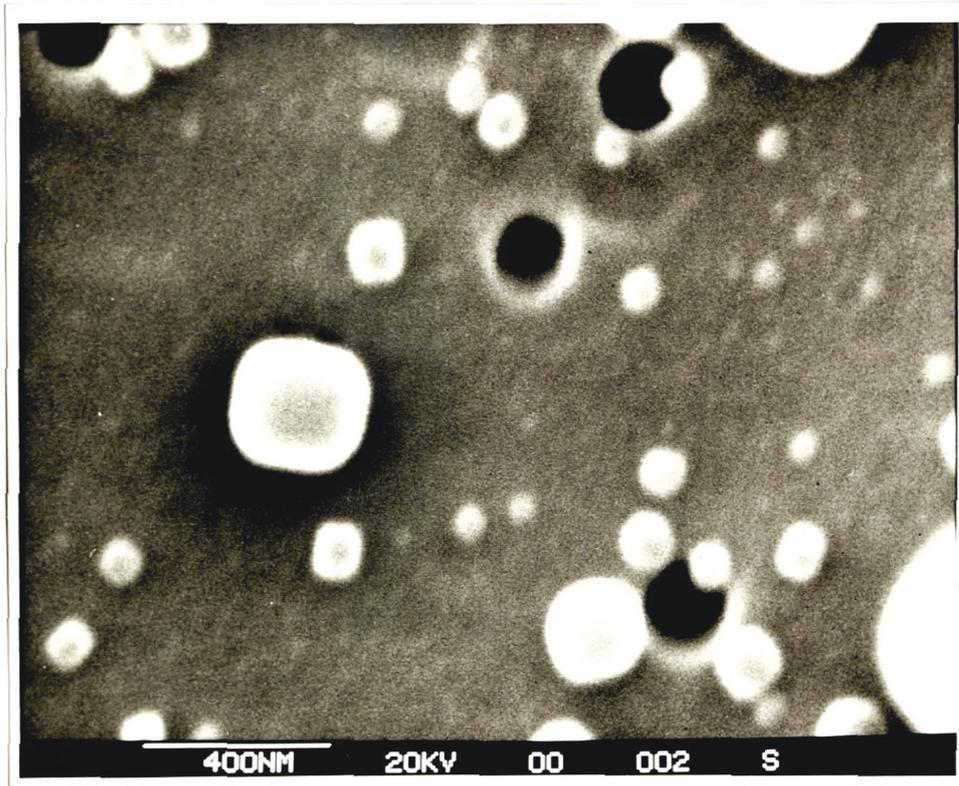


Abb. 4a REM-Abbildung von NaCl-Partikeln  
auf einer Nuclepore-Filteroberfläche

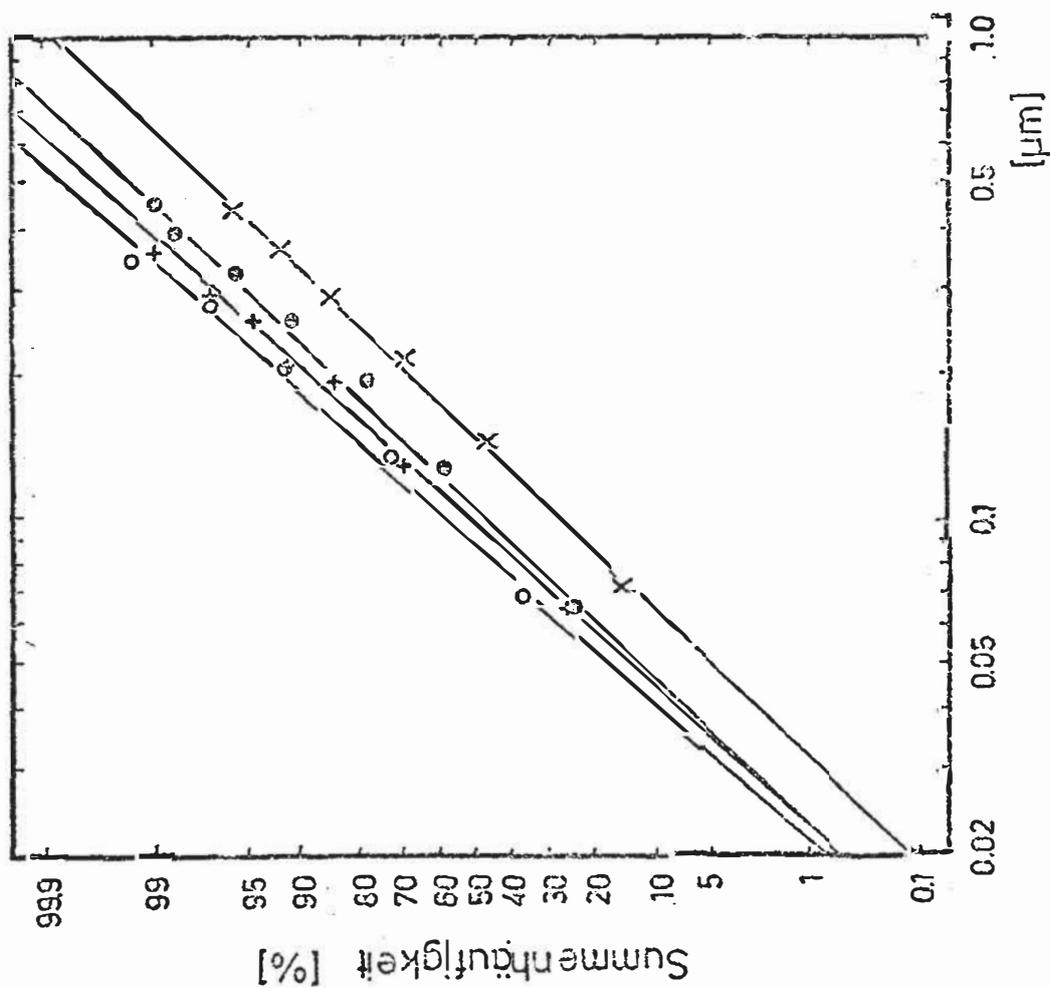
Abb. 4b

Partikelgrößenverteilungen  
polydisperser Testaerosole  
(Sprüh-Generator)

Geometr. Durchmesser aus

REM-Messungen:

- o-  $10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $Q = 210$  L/h
- x-  $10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $Q = 280$  L/h
- $10^{-1}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $Q = 210$  L/h
- +-  $5 \cdot 10^{-3}$  M NaCl,  $Q = 210$  L/h



2.3.2. Messung von Partikelkonzentrationen im  
"Accumulation Mode"

Während der Untersuchung von dynamischen Aerosol-systemen (Aerosolgeneratoren, Diffusionsbatterien und Diffusionsabscheidern) war es unumgänglich, über eine Meßeinrichtung zur Kontrolle der Partikelkonzentrationen zu verfügen. Auf der Suche nach einer leicht realisierbaren Methode wurde unter den z. Z. gängigen Verfahren - "electrical mobility analyzer" (238), Laser-Impuls-Zähler (239), diskontinuierlicher Kernkondensationszähler (240 - 243) und kontinuierlicher Kernkondensationszähler (244 - 248), der letztere ausgewählt. Der kontinuierliche Kernkondensationszähler (CFC = continuous flow counter ist technisch relativ leicht zu realisieren und erlaubt durch seine Arbeitsweise eine pulsationsfreie Anpassung an größenselektionierende Partikel-Probenahmesysteme.

Ein derartiger CFC wurde von Sinclair und Hoopes (235) beschrieben. In verbesserter Form (Detektionslimit:  $1 \text{ cm}^{-3}$ ) wurde diese Technik auch von Bricard et al. (246) verwendet. Es wurde nun eine vereinfachte Modifikation dieser Geräte nachgebaut, deren Aufbau aus Abb. 5 ersichtlich ist. Das aus zwei Kupferrohren bestehende Gerät enthält im oberen Teil (A) ein Reservoir, welches in drei Kammern mit n-Butanol

gefüllt ist. Das Reservoir wird mittels eines Thermostaten auf  $35 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$  gehalten. Das zu vermessende Aerosol strömt mit einem Volumenfluß von 232 L/h durch die drei Kammern und vermischt sich hier durch die Wirkung der Verwirbelungsblenden mit dem Alkoholdampf.

Danach gelangt die Aerosol-Alkoholdampfmischung in das zweite Rohr (B). Dieses wird mittels Kühlwasser auf  $10 - 15^{\circ}\text{C}$  gekühlt (Temperatur muß auf  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  genau gemessen werden). Der vorher teilweise gesättigte Gasstrom ist kurz nach dem Eintreten in diese Kühlzone übersättigt und die Partikel beginnen nun als Kondensationskerne zu wirken. Dabei wachsen die Teilchen bis auf eine mit dem Auge sichtbare Größe an ( $> 5 \mu\text{m}$ ), was zu einer Nebelbildung führt. Dessen "Dichte" wird kontinuierlich durch eine optische Transmissionsmessung mittels einer aus Lichtquelle und Fotozelle bestehenden Meßstrecke registriert. Aus Vereinfachungsgründen wurde auf jegliche Strahlenbündelung verzichtet. Das erhaltene Gleichspannungssignal wird zum einen digitalisiert an ein Display ausgegeben (erlaubt die momentane Kontrolle), als auch als Analogsignal auf einen X-Y-Schreiber übermittelt, um so eine zeitliche Registrierung der Partikelkonzentration zu ermöglichen.

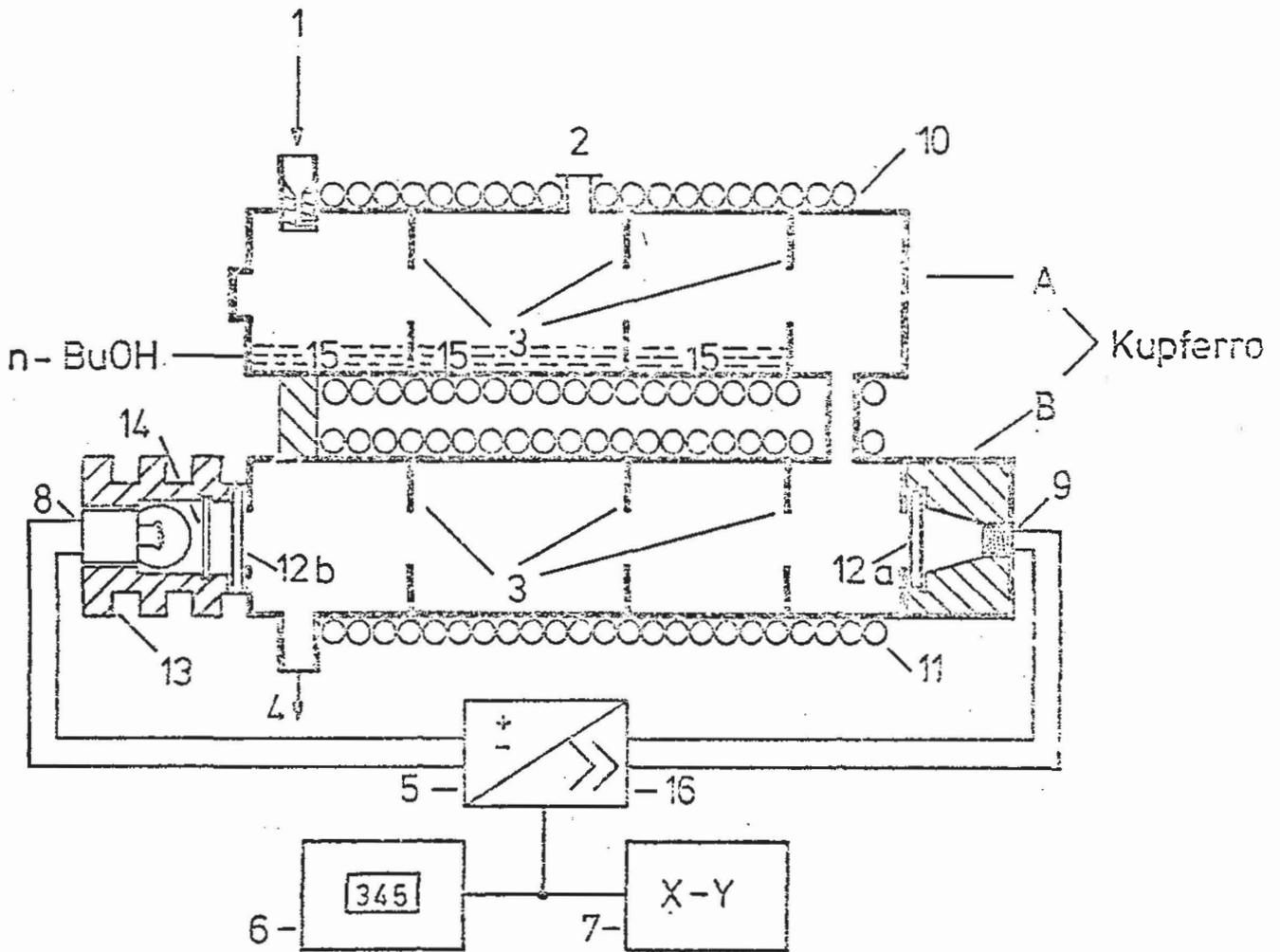


Abb. 5 Kontinuierlicher Kernzähler (CFC); Rohr A = Sättigung, Rohr B = Übersättigung

- |   |  |
|---|--|
| 1: Lufteinlaß                                 | 10: Cu-Rohr; 35°C                              |
| 2: Einfüllstutzen für n-Butanol               | 11: Cu-Rohr; 10 - 15°C                         |
| 3: Verwirbelungsblenden                       | 12a: Glastrennscheibe mit Heizung              |
| 4: Luftauslaß                                 | 12b: Glastrennscheibe                          |
| 5: Hochstabilisiertes Netzteil und Verstärker | 13: Kühlkörper mit Fassung für die Lichtquelle |
| 6: Digital-Display                            | 14: Einschub für die Eichscheibe               |
| 7: Zweikanal-Potentiometer-Schreiber          | 15: n-Butanol                                  |
| 8: Lichtquelle                                | 16: Verstärker                                 |
| 9: Photozelle                                 |  |

Die Funktion von Lichtquelle und Fotozelle kann leicht durch Einschleiben zweier unterschiedlich mattierter Glasscheiben in den Strahlengang überprüft werden. Zusätzlich ist noch eine Heizmöglichkeit für das Fenster vor der Fotozelle gegeben, um so vor Inbetriebnahme des Gerätes eine Belegung mit n-Butanol zu beseitigen. Das Gerät benötigt eine Einlaufzeit von 1,5 h.

Der Aufbau des CFC aus Kupfer gestattet eine rasche Temperaturanpassung der Kammervolumina an die vorgegebenen äußeren Temperaturen. Der Aerosol-Durchfluß wird durch eine kritische Düse begrenzt. Die Verwirbelungsblenden im Kühlrohr (B) führen dazu, daß der Kondensationsvorgang über das gesamte Kammer-  
volumen hinweg wirksam wird.

Geeicht wurde das Gerät durch Vergleich mit einem diskontinuierlich arbeitenden Kernkondensationszähler (DNC = discontinuous nuclei counter) nach Verzar (96, 240), auf dem Schauinsland bei Freiburg i. Br. Bei diesem Kernzähler wird die Meßluft in ein Rohr geleitet, dabei gleichzeitig mit Wasserdampf gesättigt und komprimiert. Durch eine rasche Expansion wird nun die Meßluft adiabatisch abgekühlt und mit Wasserdampf übersättigt. Die Partikel in der Meßluft wirken auch hier als Kondensationskerne und wachsen zu kleinen Wassertröpfchen an. Die Messung

der Tröpfchen-Zahl erfolgt ebenfalls durch eine Transmissionsmessung. Dieses Gerät war seinerseits zuvor gegen einen Scholz'schen Kernkondensationszähler geeicht (249, 250) worden. Der Vergleich von CFC und DNC erfolgte mit der in Abb. 6a skizzierten Anordnung. Als Testaerosole dienten Zigarettenrauch oder Ammoniumchlorid, die zunächst in einen Plexiglaskessel von 55 l Inhalt eingesaugt wurden. Durch das darauf folgende ständige Absaugen über die Kernzähler und Nachströmen von Außenluft bzw. Raumluft wurde so eine exponentielle Verdünnung der Partikelkonzentration erreicht.

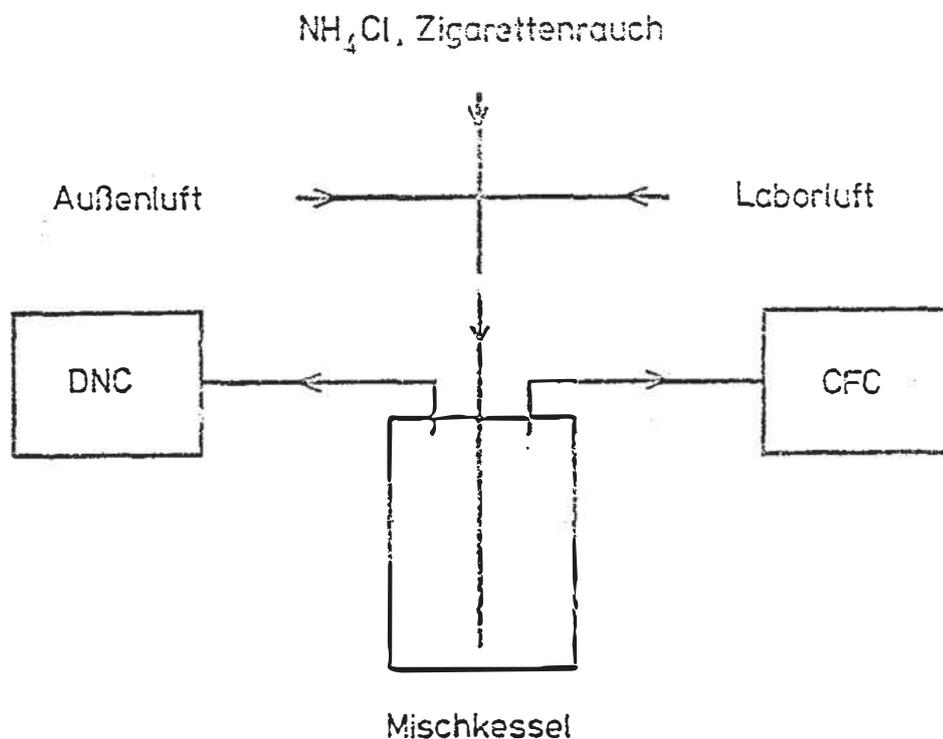


Abb. 6a Eichen des CFC gegen einen geeichten DNC.

Durch Vergleich der vom CFC erhaltenen Transmissionswerte mit der vom DNC ausgewiesenen Partikelkonzentration konnte so eine Eichkurve für den CFC erhalten werden. Diese ist in Abb. 6b dargestellt und verläuft, wie ersichtlich ist, von  $1000 \text{ cm}^{-3}$  an linear. Ein Unterschied zwischen organischem und anorg. Material hinsichtlich seiner Wirksamkeit als Kondensationskerne konnte nicht festgestellt werden.

Die Linearität der in Abb. 6b dargestellten Eichkurve wurde durch das folgende Experiment bestätigt: Es wurde ein polydisperses NaCl-Aerosol ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) laufend erzeugt und in einem 50 l-Behälter mit reiner Verdünnungsluft gemischt, so daß vom CFC Proben mit abnehmendem Partikelgehalt angesaugt wurden. Die gemessenen Transmissionen wurden mit Hilfe der Eichkurve (Abb. 6b) in Partikelkonzentrationen umgerechnet. Wie die in Abb. 7 dargestellte Funktion "Partikelkonzentration gegen Verdünnung" zeigt, liegen die gemessenen Werte eng um die Gerade, die aus der Verdünnung theoret. zu erwarten ist. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß der vereinfachte CFC in der Lage ist, relative Konzentrationsänderungen richtig anzuzeigen.

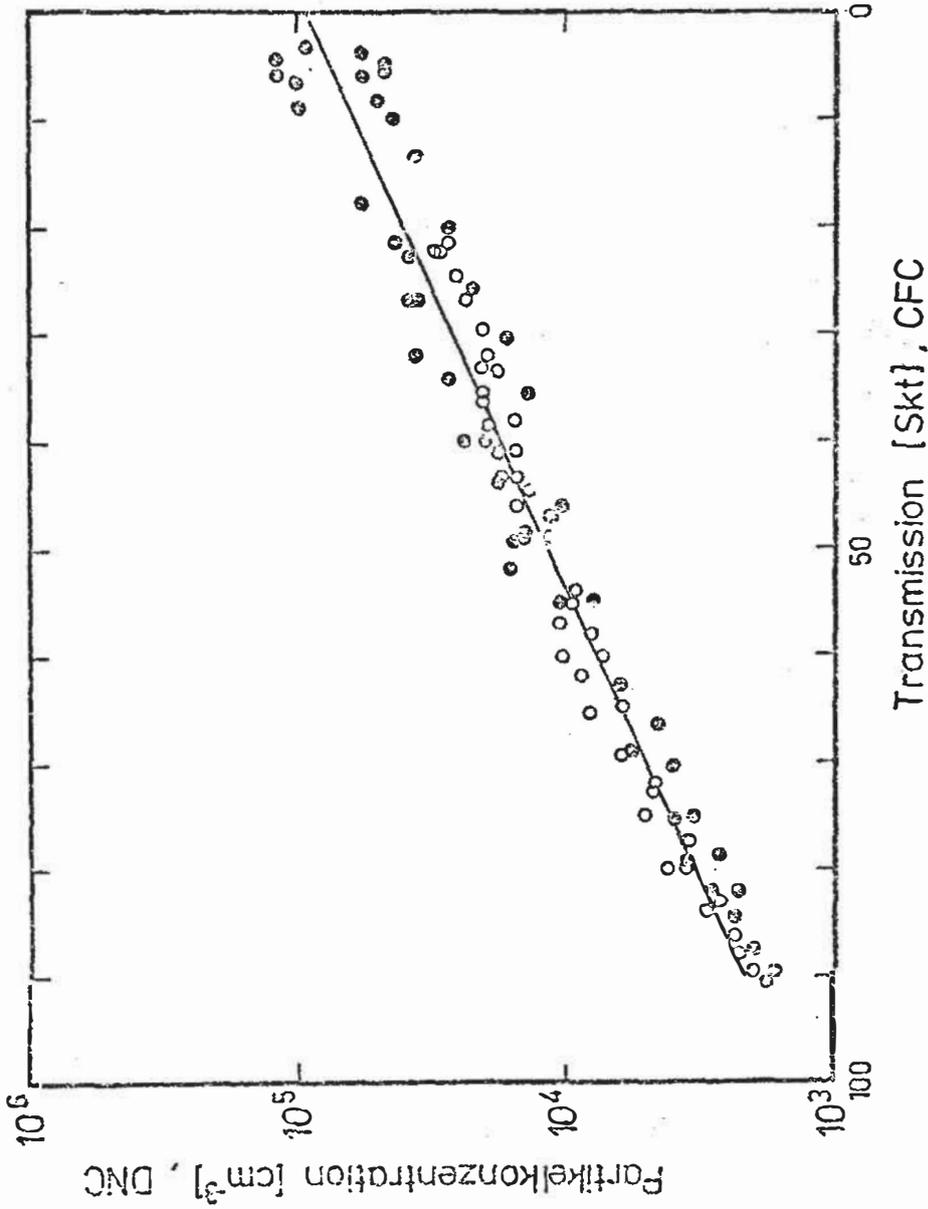


Abb. 6b Mit Hilfe des DNC ermittelte Eichkurve für den CFC, Temperatur des Rohres B am CFC = 13.0°C. (● = NH<sub>4</sub>Cl, ○ = Zigarettenrauch) Gleichung der Regressionsgerade:  $Y(\lg N/cm^3) = (-1.809 \cdot 10^{-2} + 8.710 \cdot 10^{-4}) \cdot [SKT] + (4.947 + 0.046)$  für  $p = 0.95$ .

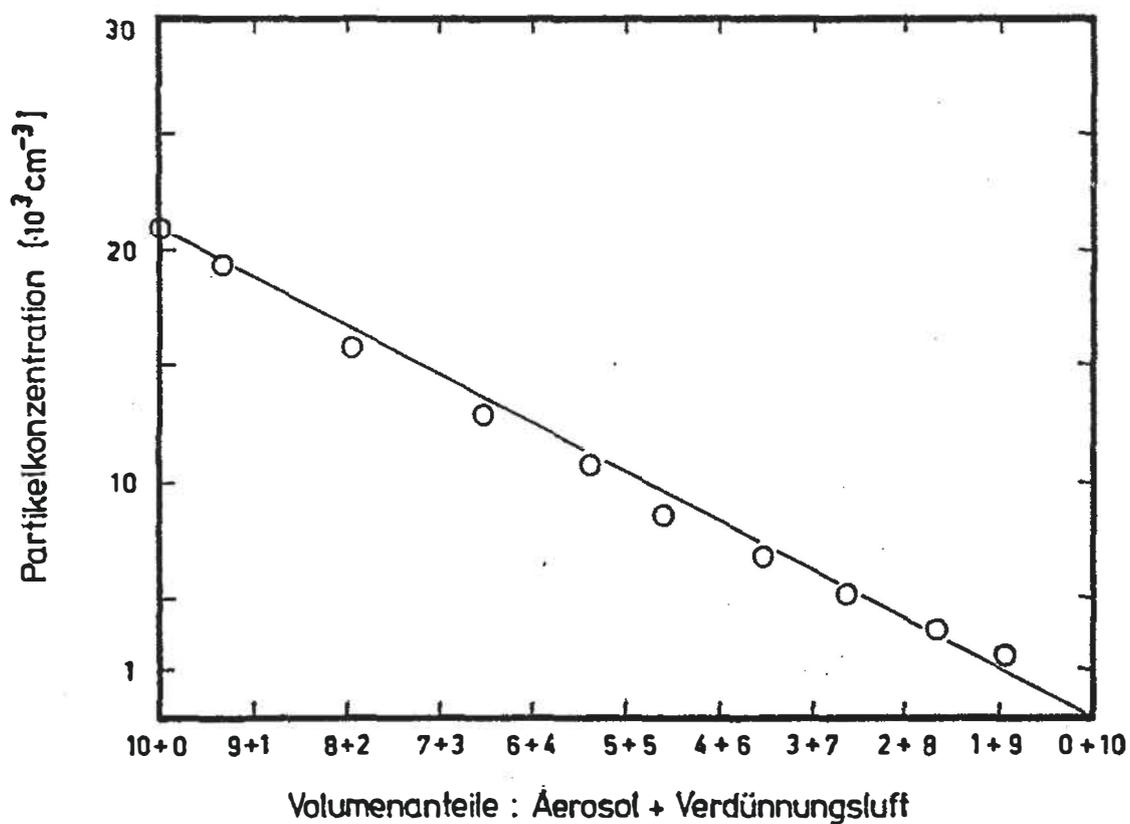


Abb. 7 CFC: Gemessene Partikelkonzentration als Funktion der Verdünnung eines NaCl-Testaerosols. Angaben der Partikelkonzentration aus Eichkurve Abb. 6b.

Die Messung absoluter Aerosolkonzentrationen stößt jedoch bei dieser einfachen Ausführung auf Schwierigkeiten, da bei gleicher Übersättigung mit kondensierbarem Dampf die Wirkung von Aerosolpartikeln als Kondensationskerne mit sinkendem Durchmesser abnimmt. Dieser Sachverhalt wird durch die Gleichung von Kelvin und Gibbs beschrieben:

$$D_{\ddot{a}} = \frac{4 M \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot \rho} \cdot \frac{1}{\ln S}$$

$D_{\ddot{a}}$  = Kelvin-Äquivalentdurchmesser

$M$  = Molekulargewicht des kondensierbaren Dampfes

$\gamma$  = Oberflächenspannung des Kondensats

$\rho$  = Dichte des Kondensats

$R$  = allg. Gaskonstante

$S$  = relat. Übersättigung

$T$  = Systemtemperatur

Als Kelvin-Äquivalentdurchmesser eines Partikels wird hier der Durchmesser eines Kondensattröpfchens bezeichnet, das bei der gleichen Dampfübersättigung zu wachsen beginnt wie das Partikel. Dieser Durchmesser ist ein Maß für die geometrische Größe des Partikels, hängt jedoch stark von dessen Oberfläche ab. Falls nun Submikronpartikel einen Durchmesser  $< D_{\ddot{a}}$  besitzen, werden diese nicht "aktiviert", d. h. es beginnt kein Tröpfchenwachstum und somit auch keine Registrierung durch die Transmissionsmessung.

Beim hier beschriebenen CFC arbeitet das Kühlrohr (B) bei  $13 - 14^{\circ}\text{C}$  was zu einer theoretischen Übersättigung von n-Butanol von 370 - 395 % führt (251). Hieraus läßt sich nach obiger Gleichung (mit den entsprechenden Daten für n-Butanol) ein Kelvin-Äquivalentdurchmesser von  $0.028 \mu\text{m}$  errechnen. Dies bedeutet, daß bei noch kleineren Partikeln mit Minderbefunden zu rechnen ist. Als Abhilfe sollte die Kühlrohrtemperatur entsprechend gesenkt und somit die Übersättigung erhöht werden. Ob auf diese Weise aber die "wahre" Kernkonzentration ermittelt werden kann und ob eine derartige Fragestellung überhaupt sinnvoll ist, soll hier nicht weiter untersucht werden.

## 2.4. Experimentelles

### 2.4.1. Chemikalien, Reagentien, Gase und Filter

1. Isopropanol, p.a.; Fa. Merck
2. Methanol, p.a.; Fa. Merck
3. Ethanol, p.a.; Fa. Merck
4. Ethylenglykol, p.a.; Fa. Merck
5. Dioxan, p.a.; Fa. Merck
6. Naphtalin, scintillation grade; Fa. Zinsser,  
Frankfurt
7. 2,5-Diphenyloxazol (PPO); Fa. Zinsser
8. 2,2-p-Phenylen-bis-(5-phenyloxazol), (POPOP);  
Fa. Zinsser
9. Natriumsulfat, p.a.; Fa. Merck
10. Ammoniak, 25 - 26 %, p.a.; Fa. Baker-Chemikalien
11. Silica-Gel, mit Feuchtigkeitsindikator; Fa. Merck
12. Bariumhydroxid, p.a.; Fa. Merck
13. 0.1 M EDTA-Lösung, Titriplex III, p.a.; Fa. Merck
14.  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung, trägerfrei, pH 6 - 8, 5 mCi/ml;  
Fa. Amersham-Buchler
15. Szintillatorlösung nach Bray (252): 4.0 g PPO,  
0.2 g POPOP, 60 g Naphtalin, 100 ml Methanol und  
20 ml Ethylenglykol werden unter Rühren im Dioxan  
zu 1 Liter gelöst. Die Lösung wird in einer  
dunklen Flasche aufbewahrt.
16. IVA-Reagens: Ammoniakalische EDTA-Lösung (14 µg  
 $\text{BaSO}_4/100 \mu\text{l}$ ) wird durch Zugabe von  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung  
(10 µl ad 20 ml) radioaktiv markiert.

17. 0.1 M Salpetersäure, Fixanal; Fa. Riedel-de Haën
18. Polycarbonat-Membranfilter; "Nuclepore", 0.4  $\mu\text{m}$   
bzw. 0.2  $\mu\text{m}$  Porendurchmesser, 37 mm Gesamtdurch-  
messer, Fa. Nuclepore Corp., USA (über Reichelt-  
Chemietechnik, Heidelberg)
19. Cellulose-Filter: Schleicher & Schüll, Nr. 589<sup>2</sup>L  
Durchmesser: 37 mm
20. Stickstoff, 99.996 %; Fa. Messer-Griesheim
21. Graphit-Klebstoff; "Leit-C" nach Göcke, Fa.  
Neubauer, Münster

#### 2.4.2. Geräte

1. Flüssigkeitsszintillationsspektrometer;  
Intertechnique SL 30, mit on line-Rechner  
"Diehl-Algotronic"
2. Szintillationsmeßfläschchen aus Niederdruck-  
Polyäthylen; Standardabmessungen (Volumen ca.  
20 ml)
3. Original-Eppendorf-Reaktionsgefäße; Volumen  
ca. 1.5 ml (Fa. Netheler & Hinz, Hamburg)
4. Ultraschallbad; "Sonorex" RK 102, Fa. Bandelin,  
Electronic KG, Berlin
5. Eppendorf-Mikroliter-Pipetten: 5, 10, 20, 50,  
100, 200, 500 und 1000  $\mu\text{l}$ ; mit auswechselbaren  
Einwegspitzen

6. Automatisches Pipettier- und Verdünnungsgerät;  
"Dilutor", Fa. Brand, Wertheim
7. Mikro-Hämatokrit-Zentrifuge; Fa. Heräus-Christ,  
Osterode, 15.000 U/Min., mit Kopf für 12 Eppen-  
dorf-Gefäße
8. Aerosolgenerator nach Berglund und Liu (222);  
Fa. TSI Deutschland, Aachen, mit Preßluft-  
Konstanthalter der Fa. Neuberger, Freiburg-  
Munzingen
9. Standardfilterhalter; Fa. Erni, Brüttisellen,  
Schweiz, für Filter mit 37 mm Durchmesser, mit  
kritischer Düse zur Volumenflußbegrenzung (21 L/h  
42 L/h)
10. Luftfeuchtemeßgerät "Hygrophil"; Fa. Ultrakust  
Gerätebau, Ruhmannsfelden
11. Membranpumpe; Typ AL 17, Fa. Neuberger,  
Freiburg-Munzingen
12. Rasterelektronenmikroskop "Stereoscan 150";  
Fa. Cambridge Instruments Inc., Dortmund
13. Anlage zur Metallbedampfung durch Sputtern;  
Eigenbau von Dr. S. Mennicke, Uni Dortmund,  
geeignet zum Aufbringen von Gold, Silber und  
Kupfer
- 13a. Sputter-Anlage; Balzers Union Ltd., FL-9496  
Balzers, geeignet zum Aufbringen von Metallen  
und Kohlenstoff (durch Verdampfung)
14. Gasverteilereinheit mit Druckkonstanthalter;  
Eigenbau, 1 Eingang (10 bar) und 5 unabhängig  
voneinander regelbare Ausgänge (1 x 0 - 4 bar,  
4 x 0 - 1.5 bar), s. Abb. 8

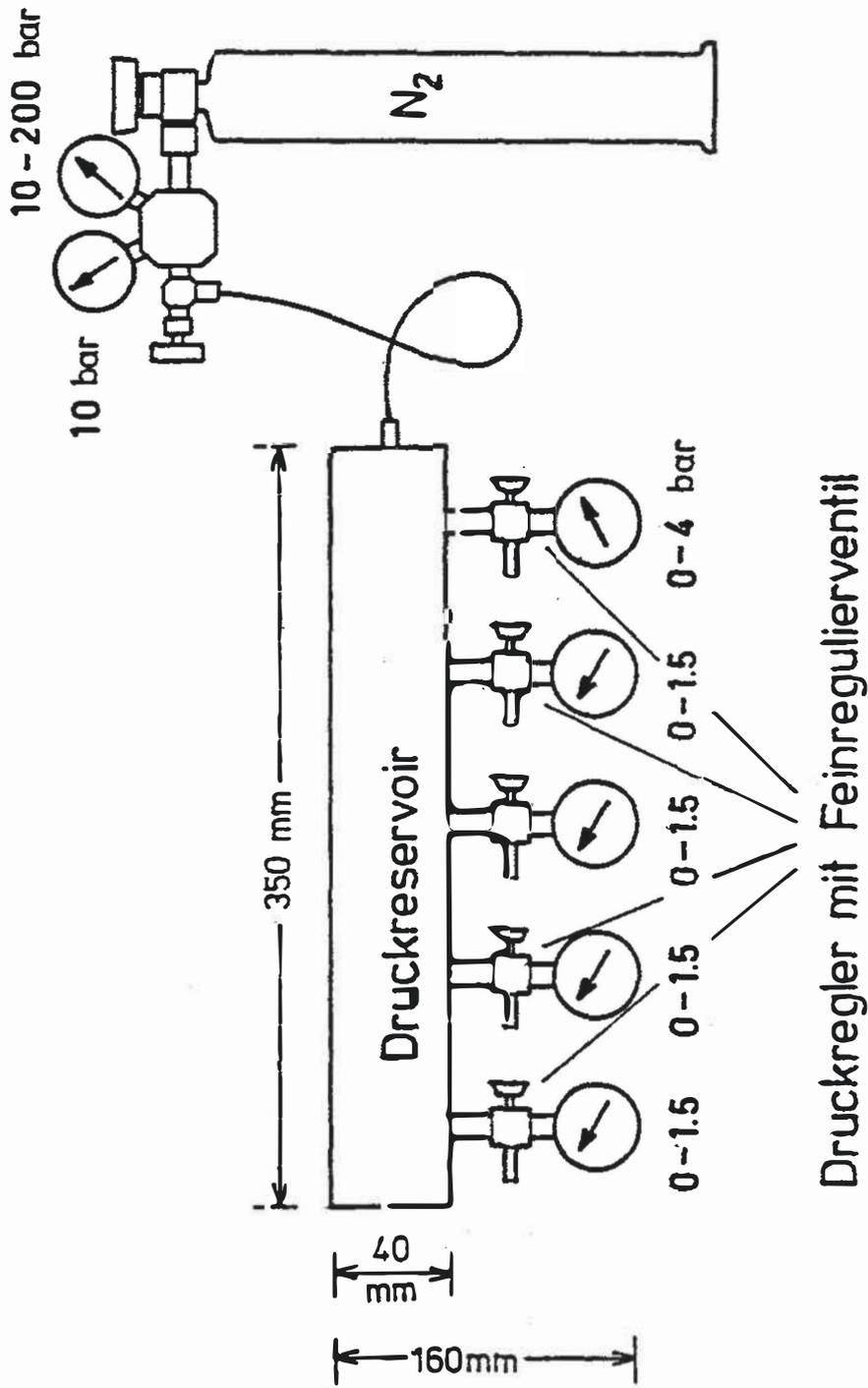


Abb. 8 Gasverteilereinheit mit Druckkonstanthalter

15. Zweikanal-Potentiometer-Schreiber; Modell Servogor 320, Vertrieb durch Fa. Metrawatt, Nürnberg
16. Aluminium-Probenteller zur Rasterelektronenmikroskopie; Eigenbau, Standardabmessungen
17. Experimentiergaszähler; Fa. Elster & Co., Mainz,  $Q_{\max} = 200 \text{ L/h}$
18. Rotameter; Fa. Rota, Dr. Hennig KG, Wehr, Meßbereich 0 - 100 L/h
19. Trockenschrank; Fa. Heräus, Hanau, Regelbereich 20 - 240°C
20. Magnetrührer; Fa. Janke und Kunkel
21. Schlauchpumpe "Multifix", Fa. A. Schwinherr, Schwäbisch Gmünd

#### 2.4.3. Isotopenverdünnungsanalyse für Sulfat (IVA)

Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung der auf Membranfiltern angereicherten Sulfatspezies angewandt. Detaillierte Versuchsvorschriften wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht (93, 161, 225, 253), so daß es hier genügt, die Methode lediglich im Prinzip vorzustellen.

Eine ammoniakalische EDTA-Lösung von Bariumsulfat, welche mit praktisch trägerfreiem  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  markiert ist, wird als Isotopenverdünnungsreagenz benützt.

Schwefel-35 ist ein reiner, niederenergetischer  $\beta$ -Strahler ( $E_{\max} = 0.187 \text{ MeV}$ ,  $t_{1/2} = 87 \text{ d}$ ). Die

Aktivität läßt sich leicht durch Anwendung der Flüssigkeitsszintillationstechnik ermitteln. Die Hauptschritte bei der IVA sind die folgenden:

- Zugabe von 100  $\mu$ l IVA-Reagens zu 500  $\mu$ l Probe oder Eichlösung (Eppendorf-Gefäß); Mischen mit 500  $\mu$ l Ethanol bzw. Methanol
- Ansäuern des Reaktionsgemisches auf pH 2 - 3
- Ausfällen von Bariumsulfat (markiert) innerhalb ca. 20 h und anschließendes Abzentrifugieren des Niederschlages
- Bestimmung der Aktivität  $A_x$  der überstehenden Lösung.

Um das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat zu verringern, wird in alkoholischem Medium gearbeitet.

Auf Grund der Tatsache, daß die spezifische Aktivität im Niederschlag und in der überstehenden Lösung gleich sein muß, kann die folgende Beziehung zwischen gemessener Aktivität  $A_x$  und unbekannter Sulfatmenge X abgeleitet werden:

$$\frac{A_x}{X} = \frac{A_0 - A_x}{a} \quad \text{oder} \quad X = a \cdot \frac{A_x}{A_0 - A_x}$$

Dabei ist  $A_0$  die Aktivität der zugesetzten Reagensmenge. Sie wird aus einer Reaktionsmischung ermittelt, die nicht angesäuert wird und aus der demzufolge auch kein Bariumsulfat ausfällt. Die Größe a entspricht

der Menge an  $^{35}\text{S}$ -markiertem Sulfat im zugesetzten IVA-Reagens.

Theoretisch sollte die sich aus obiger Gleichung ergebende Eichkurve  $-\frac{A_x}{A_0 - A_x}$  gegen  $X$  - den Nullpunkt schneiden. Da sich aber im Bereich  $< 0.05 \mu\text{g S}$  das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat bemerkbar macht, muß hier mit einem Abflachen der Eichkurve und daher mit einem Blindwert gerechnet werden. Der Arbeitsbereich der hier angewandten IVA beträgt  $0.05 - 2 \mu\text{g S}$  je Probe. Die Methode ist wegen der substöchiometr. Arbeitsweise sehr selektiv. Gängige Anionen stören erst bei relativ hohen Überschüssen gegenüber Sulfat. Von den Kationen stören insbesondere  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ . Der relative Fehler beträgt im Bereich unter  $0.05 \mu\text{g S}$  ungefähr 46 %, im oberen Arbeitsbereich rund 10 %. Die Erfassungsgrenze liegt bei  $0.025 \mu\text{g S}$ .

Die zu untersuchenden Membranfilter wurden in einem Eppendorf-Gefäß mit 1 ml bidest. Wasser versetzt und im Ultraschallbad 6 Min. lang behandelt. Bei PTFE (Teflon)-Membranfiltern (s. Kap. 3.) wurde wegen deren hydrophober Eigenschaften ein Gemisch aus  $500 \mu\text{l}$  Iso-propanol p.a. und  $500 \mu\text{l}$  bidest. Wasser (Zugabe in dieser Reihenfolge!) als Extraktionsmedium verwendet. Anschließend wurden je  $500 \mu\text{l}$  der Extrakte in die IVA eingesetzt.

#### 2.4.4. Probenvorbereitung zur Rasterelektronenmikroskopie

Vom jeweiligen Probenfilter wurde mittels einer Stanze ein Filterstück von circa 0.8 cm Durchmesser ausgestanzt. Dieses Scheibchen wurde dann mittels einiger aufgesetzter Tupfen "Leit-C" auf dem Al-Probenhalter (Durchmesser: 1 cm) befestigt. Danach wurde die Probe im Sputtergerät bis zu 30 Min. lang mit einem der folgenden Metalle bedampft:

Gold (30 Min.) für Mikrophotographien.

Kupfer (20 Min.) für S, K, Cl-Elementmikroanalysen.

Silber (20 Min.) für Cl-Elementmikroanalyse.

Bei Verwendung der Balzers-Sputteranlage wurden die Proben zunächst ca. 3 sec mit Kohlenstoff bedampft. Anschließend erfolgte eine 5 minütige Belegung mit Gold. Dieses Verfahren ergibt eine bessere Kontrastierung der Meßobjekte.

Partikelgrößenanalysen wurden durch Ausmessen mittels eines eingeblendeten Bildmaßstabes vorgenommen. Die statistische Auswertung und Darstellung erfolgte nach H. E. Hesketh (232).

### 3. Erzeugung von Submikron-Schwefelsäure-Aerosolen

Für die Methodenentwicklung zur Bestimmung starker Säuren sollte ein Schwefelsäure-Aerosolgenerator gebaut werden, der über folgende Eigenschaften verfügt:

1. Er sollte nur chemisch einheitliche Partikel emittieren
2. Er sollte eine sehr gute Konstanz hinsichtlich des Massenausstoßes besitzen.
3. Er sollte unkompliziert im Aufbau sein.
4. Er sollte Partikel emittieren, die entweder ungeladen sind oder sich zumindest im Ladungsgleichgewicht befinden.
5. Die produzierten Partikel sollten eine schmalbandige Größenverteilung um  $0.1 \mu\text{m}$  aufweisen.
6. Der Säureausstoß pro Zeiteinheit sollte sich in einem Bereich bewegen, der es gestattet, unter Laborbedingungen  $\mu\text{g}$ -Mengen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Probenahmezeiten im Minutenbereich zu sammeln.

Die letztgenannte Forderung resultiert aus Ergebnissen, die zeigen, daß in der freien Atmosphäre mit Schwefelsäurekonzentrationen von einigen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  gerechnet werden kann (139, 144, 182, 183, 254). Die geforderte Größe der emittierten Partikel orientiert sich an den bislang bekannten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Größenverteilungen im atmosphärischen Aerosol. Obwohl bisher nur sehr wenige Arbeiten hierüber vorliegen, läßt sich aus Streuungsmessungen (187) und

Partikelgrößenanalysen mittels Diffusionsbatterien (104, 105, 109) erkennen, daß die Schwefelsäure hauptsächlich in Form von Tröpfchen mit einem mittleren geometrischen Durchmesser von  $<0.5 \mu\text{m}$  existiert. Dabei spielt wahrscheinlich der Entstehungsmechanismus (gas-to-particle-conversion) eine wesentliche Rolle (94, 95). Da der Aerosolgenerator für Kontroll- und Eichzwecke eingesetzt werden sollte, war es wichtig, daß er einen zeitlich konstanten Massenausstoß besaß und nur chemisch einheitliche Partikel erzeugte. Letzteres ist z. B. bei dem Berglund-Liu-Generator nicht gewährleistet, da dort aus Gründen einer günstigen Oberflächenspannung meist mit alkoholischen Lösungen gearbeitet werden muß und somit eine teilweise Umsetzung der Schwefelsäure mit dem Alkohol nicht verhindert werden kann. Eine Zerstäubung von Schwefelsäure in einer  $\text{H}_2$  bzw. Acetylen/ $\text{O}_2$ -Flamme und anschließende Rekombination nach Thomas et al. (255) stellt ebenfalls keine befriedigende Lösung dar. Die Konversion von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid verläuft zwar quantitativ, ist jedoch für den Routinebetrieb zu aufwendig (256, 257). Die von Chang et al. benutzte Umsetzung von Schwefeltrioxid-Dampf mit Wasser (258, 259) erscheint als nicht optimal, da hierbei Inhomogenitäten hinsichtlich des Schwefelsäuregehaltes der einzelnen Tröpfchen zu erwarten sind. Gleiches gilt für die Anwendung einer  $\text{SO}_3$ -Permeationsanlage zur Herstellung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol (260).

Die Zerstäubung bzw. Verdampfung von wäßrigen Schwefelsäurelösungen bzw. reiner Schwefelsäure läßt sich auf unterschiedliche Weise zur Gewinnung eines definierten  $H_2SO_4$ -Aerosols heranziehen:

- a. Kombination mit einem "Electrostatic Classifier" nach B. Y. H. Liu (261).

Dabei durchläuft das vorher polydisperse Aerosol ein transversales elektrisches Feld. Je nach der elektrischen Beweglichkeit der einzelnen Partikel - bestimmt durch das  $e/m$ -Verhältnis - werden nur bestimmte schmale Fraktionen abgetrennt und der weiteren Verwendung zugeführt. Dieses Verfahren ist jedoch hinsichtlich Anschaffungskosten und Betrieb sehr aufwendig.

- b. Verwendung eines Quarzfaden-Generators der Fa. Sartorius, Göttingen (262).

Hierbei taucht ein Quarzfaden in periodischen Schwingungen in die zu versprühende Flüssigkeit ein. Hauptnachteil außer einem hohen Preis ist die geringe Anzahl der emittierten Partikel.

- c. Anwendung des Prinzipes der kontrollierten Kondensation.

Hier liegt das Prinzip des gleichmäßigen Wachstums von Tröpfchen im Zustand der Übersättigung vor, welches zuerst von Sinclair und LaMer (263) zur Erzeugung

homogener Aerosole von schwerflüchtigen Substanzen wie Dioctylphtalat und Stearinsäure benutzt wurde. Eine ähnliche Anordnung liegt im Rapaport-Weinstock-Generator (264) vor; allerdings sind die hiermit erhaltenen Partikel relativ groß ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ). LaMer, Inn und Wilson (265) erzeugten durch Verdampfen von konzentrierter Schwefelsäure und Rekondensation in der Dampfphase ein sehr feinteiliges  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol. Auf gleiche Weise produzierten Spurny und Hampl (266) radioaktiv markierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole im Größenbereich  $> 0.15 \mu\text{m}$ . Das Prinzip der kontrollierten Kondensation erfüllt vier der eingangs aufgestellten Forderungen (1. und 3. - 5.) in hervorragender Weise und wurde daher im Rahmen der vorgelegten Arbeit zur Erzeugung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol herangezogen. Gegenüber dem ursprünglichen Generator nach LaMer et al. (265) waren jedoch einige Verbesserungen erforderlich, welche speziell die Punkte 2. und 6. (konstanter und genügend niedriger Säureausstoß) betreffen.

### 3.1. Prinzip und Bauweise eines Aerosolgenerators nach dem Kondensationsprinzip

Dieser Generator zeichnet sich durch eine einfache Konstruktion aus. Sein Aufbau geht aus Abb. 9 hervor. In einem thermostatierten Spitzkölbchen befinden sich etwa 15 ml 99 %-iger Schwefelsäure, über deren Oberfläche ein ebenfalls thermostatierter, mit Silicagel getrockneter Stickstoffstrom geführt wird. Hierbei ist

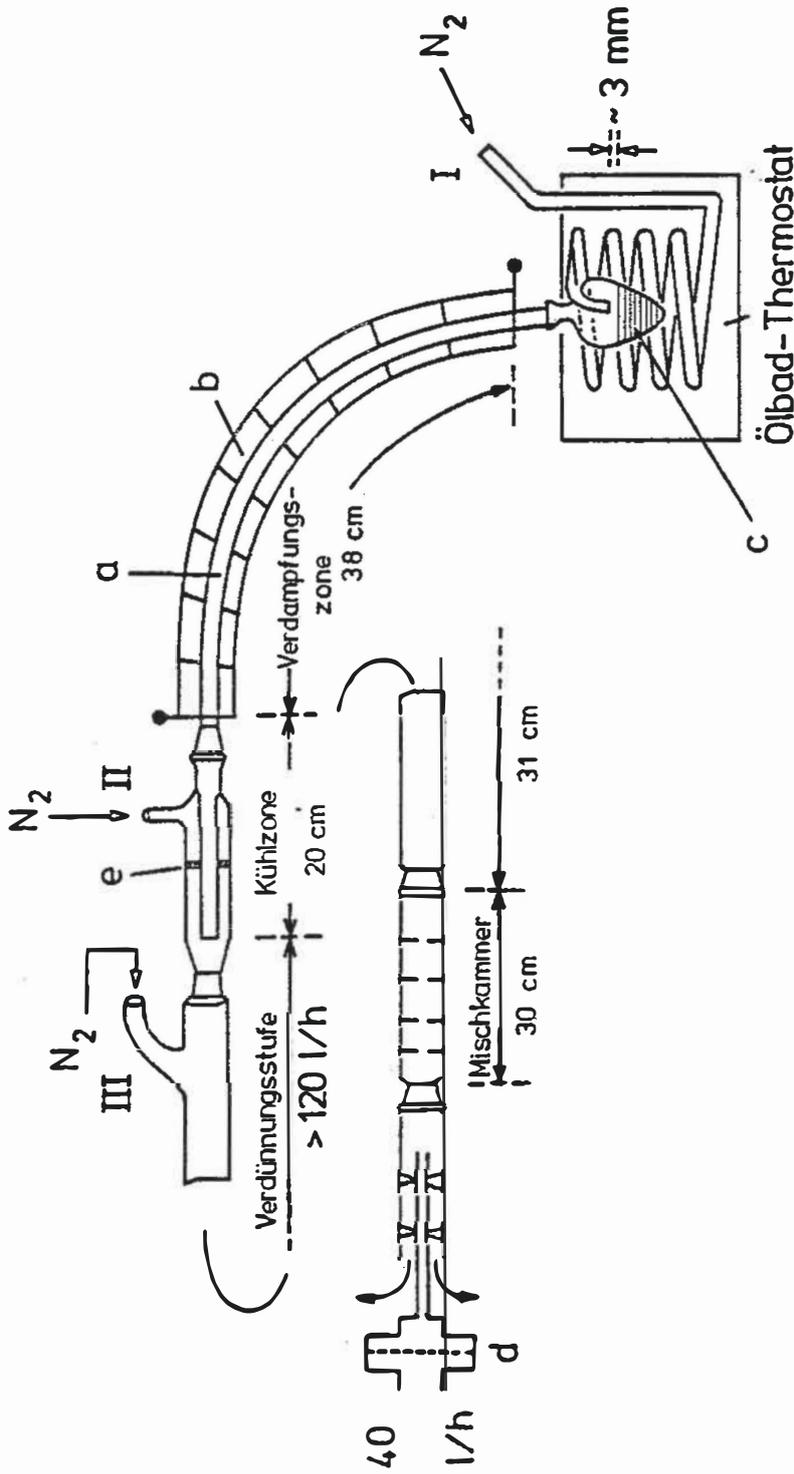


Abb. 9 Schwefelsäureaerosol-Generator (Kondensationsaerosol) mit Filterprobenahme  
a = Duranglasrohr (6 mm Durchmesser), b = Widerstandsheizung (140°C),  
c = Spitzkölblechen mit ~ 15 ml Schwefelsäure, d = Strömungsteiler mit Filter-  
halter (s. Abb. 2b), e = Glasfritte. I = Eingang für trockenen Stickstoff;  
II = Eingang für trockenen Verdünnungsstickstoff; III = Eingang für weitere  
Verdünnung oder Refeuchtung

es wichtig, daß der Stickstoff nicht in die Schwefelsäure eingeleitet wird, sondern nur über deren Oberfläche hinwegströmt und die hier in die Dampfphase übergehende Schwefelsäure mit sich führt. Letztere gelangt nach etwa 5 cm Strömungsweg in ein ungefähr 30 cm langes, gebogenes Duranglasrohr, welches durch eine Widerstandsheizung variabel beheizbar ist. In diesem Rohr verdampfen die während des Transportes durch schnelle Kondensation gebildeten, unterschiedlich großen Molekülcluster fast vollständig, bis nur noch sehr kleine Kondensationskerne zurückbleiben. Nach Verlassen des beheizten Abschnittes gelangt die Mischung in eine Kühlzone (Raumtemperatur), in welcher die Schwefelsäuremoleküle sich bis zum Erreichen eines Kondensations-Verdampfungs-Gleichgewichtes auf den Kondensationskernen ablagern. Die Oberfläche eines derart sich bildenden Tröpfchens wächst unter isothermen Bedingungen linear mit der Zeit gemäß folgender Relation (267):

$$r^2 = r_0^2 + b \cdot t$$

$r_0$  = ursprüngliche Tropfengröße  
 $r$  = gewachsene Größe  
 $t$  = Wachstumszeit

Da das Glied  $b \cdot t$  numerisch um den Faktor 100 größer ist als  $r_0^2$ , folgt aus obiger Gleichung, daß trotz unterschiedlicher Größe der Partikel vor dem Wachstum ein praktisch monodisperses Aerosol entstehen muß.

Frühere Arbeiten über diese Art der Aerosolerzeugung zeigen, daß die Rekondensation entlang einer paraboloiden Isotherme stattfindet (268). Durch Wiederholung des Verdampfung- und Rekondensationsprozesses kann ein Aerosol mit einem  $\sigma_g$ -Wert nahe 1 erzeugt werden. Damit ein gleichmäßiges Wachstum der Partikel gewährleistet ist, ist es vorteilhaft, daß der Gasfluß durch den Verdampfer- und den Kühlteil laminar geführt wird. Die Berechnung der Reynoldzahl nach  $Re = \frac{4 \cdot Q \cdot \rho}{d \cdot \mu \cdot \pi}$  zeigt, daß unter den hier gewählten Bedingungen ein laminarer Gasstrom gegeben ist:

$$Re = \frac{4 \cdot Q \cdot \rho}{d \cdot \mu \cdot \pi} = 311$$

Mit  $Q = N_2$ -Durchfluß = 80 L/h,  $\mu$  = Viskosität von  $N_2$  =  $1.83 \cdot 10^{-4}$  g/cm sec,  $\rho$  = spez. Gewicht von  $N_2$  =  $1.205 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>,  $d$  = Rohrdurchmesser = 0.6 cm folgt:  $Re = 311$  (laminarer Bereich bis  $Re \approx 1500$ ).

Damit nun das erzeugte Primäraerosol keine Gelegenheit hat, durch Koagulation den erreichten niedrigen  $\sigma_g$ -Wert wieder zu vergrößern muß es verdünnt werden. Dies geschieht durch Zumischen von trockenem Stickstoff in Form eines Mantelstromes um das austretende Primäraerosol. Eine weitergehende Verdünnung oder auch eine definierte Befeuchtung ist dadurch möglich, daß ein weiterer Fremdgasstrom mit bis zu 10-fach höherem Durchfluß zugemischt wird (III in Abb. 9). Nach ausreichender Verdünnung gelangt das Aerosol in eine

Mischkammer, in welcher vier eingeschmolzene Blenden für Turbulenzen und damit für eine homogene Durchmischung des Aerosols sorgen. Mittels eines Proben- teilers (s. auch Abb. 2b) kann ein Teilstrom über einen Filterhalter oder eine geeignete Meßeinrichtung zur Kontrolle des Massenausstoßes abgesaugt werden. Sämtliche Teile sind durch NS-Verbindungen austausch- bar und aus Duranglas gefertigt.

### 3.2. Aerosolmassenausstoß des Generators: Einflußgrößen und Konstanz

#### 3.2.1. Einflußgrößen

##### a. Oberfläche der Schwefelsäurefüllung im Ver- dampferkolben

In der ersten Entwicklungsphase wurde mit einer Schwefelsäure-Oberfläche von rund  $80 \text{ cm}^2$  begonnen. Es zeigte sich jedoch, daß der hierbei erhaltene Säureausstoß von etwa  $10 \mu\text{g H}^+ / 10 \text{ Min}$  zu hoch war, jedoch durch Verkleinerung der Oberfläche gesenkt werden konnte. In der endgültigen Version wurde ein Spitzkölbchen verwendet, welches bei Füllung mit 15 ml Schwefelsäure eine Säureoberfläche von ca.  $10 \text{ cm}^2$  aufwies.

b. Temperatur des Verdampferkolbens

Wie bereits aus der Originalliteratur (265) ersichtlich ist, spielt die Verdampfertemperatur eine entscheidende Rolle. Wie auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte, folgt der Säureausstoß der Gleichung von Clausius-Clapeyron. Danach hängt der über der Flüssigkeit herrschende Schwefelsäure-Dampfdruck exponentiell von deren Temperatur ab. Der aus Filteranalysen (s. Abb. 9) erhaltene Wert für die molare Verdampfungsenthalpie von ca. 50 KJ/Mol stimmt nicht mit dem zu erwartenden Wert von 109 KJ/Mol (265) überein. Dies zeigt, daß noch andere Parameter den Aerosolausstoß beeinflussen müssen.

c. Gasfluß durch den Generator

Als eine weitere beeinflussende Größe erwies sich der Gasfluß durch den Generator. Wie aus Abb. 10 hervorgeht, kann bei niedrigem Durchfluß erwartungsgemäß nur ein geringer Aerosolmassenausstoß festgestellt werden. Bei Erhöhung des Volumenflusses steigt der Ausstoß zunächst linear an, um dann bei weiterer Erhöhung in ein Plateau einzumünden.

Die Erklärung dafür ist wahrscheinlich die, daß bis zum Punkt  $Q_1$  eine Diffusionsabscheidung der  $H_2SO_4$ -Cluster an den Wänden den Weitertransport über-

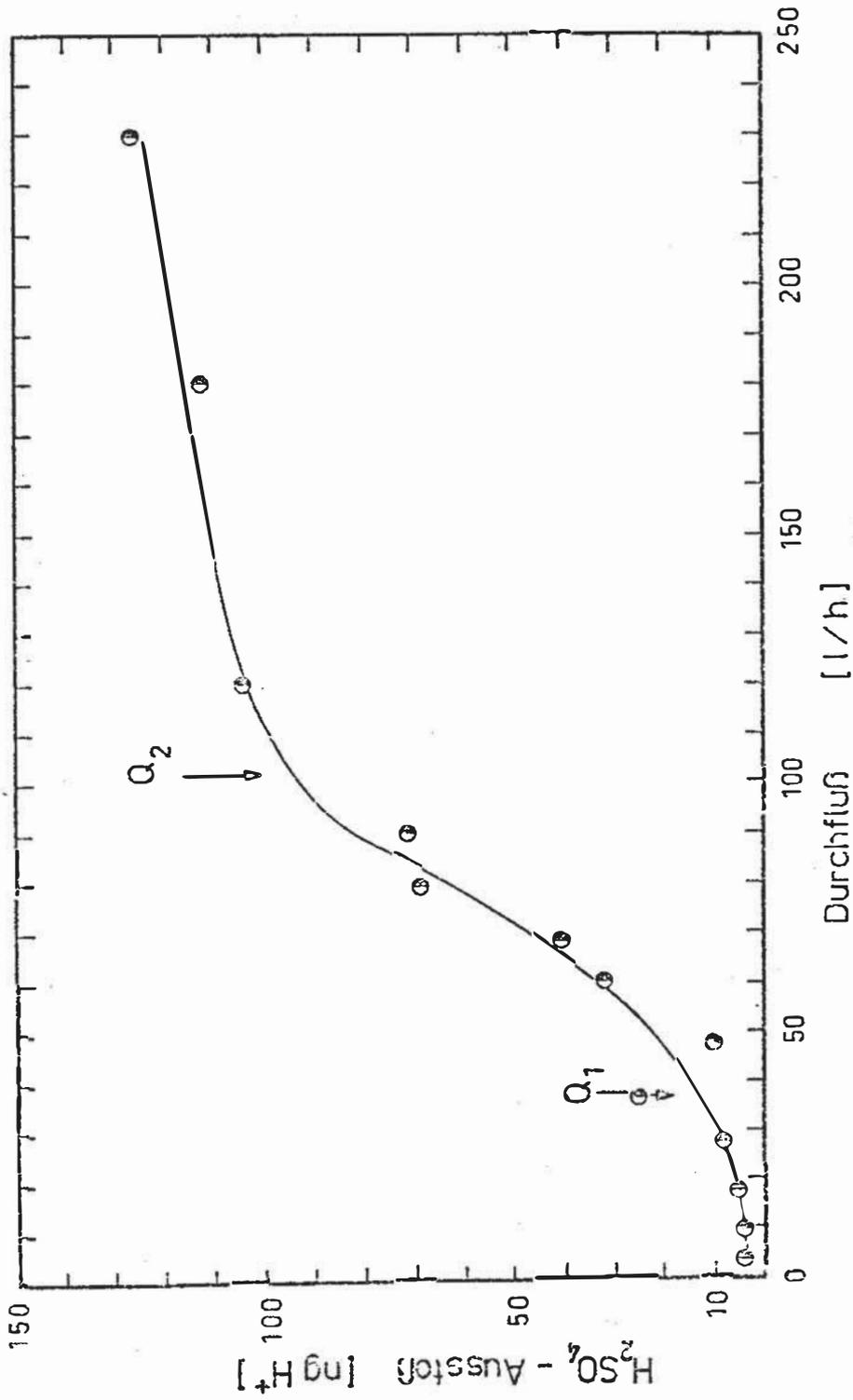


Abb. 10 Schwefelsäureausstoß des Aerosolgenerators als Funktion des Trägergasdurchflusses. Ordinatenwerte aus Filteranalysen (s. Abb. 9 und Abschn. 3.2.2. und 3.4.2.). Erläuterung von  $Q_1$  und  $Q_2$  s. Text.

wiegt, während dann jedoch bis zum Punkt  $Q_2$  der Abtransport linear zur Strömungsgeschwindigkeit erfolgt. Ab Punkt  $Q_2$  dürfte dann die diffusionskontrollierte Erzeugung der Schwefelsäuredämpfe im Kolben zu langsam sein, um dem Abtransport der Moleküle folgen zu können, so daß eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit keinen höheren Massenausstoß mehr zu Folge hat.

d. Temperatur im Verdampferrohr

Um zu zeigen, daß die Diffusion zur Wand des beheizten Rohres (a in Abb. 9) einen wesentlichen Einfluß hat, wurde folgender Versuch unternommen: Ausgehend von der "normalen" Betriebstemperatur des Rohres,  $140^{\circ}\text{C}$ , wurde bei ständig sinkenden Temperaturen der jeweilige Schwefelsäureausstoß gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse für den Bereich von etwas über  $50^{\circ}\text{C}$  bis Raumtemperatur sind in Abb. 11 dargestellt. Wie ersichtlich ist, nimmt der Schwefelsäureausstoß mit sinkender Temperatur des Verdampferrohres zu. Dies scheint mit der Abscheidung der Schwefelsäure an der Glaswand bei höheren Temperaturen zusammenzuhängen (vgl. Kap. 6.). Andererseits wird bei noch höheren Temperaturen (z. B. bei  $140^{\circ}\text{C}$ ), wie auch später in anderem Zusammenhang gezeigt werden wird (vgl. Kap. 6.), eine nicht unbedeutende Menge der abgeschiedenen Schwefelsäure wieder verdampft.

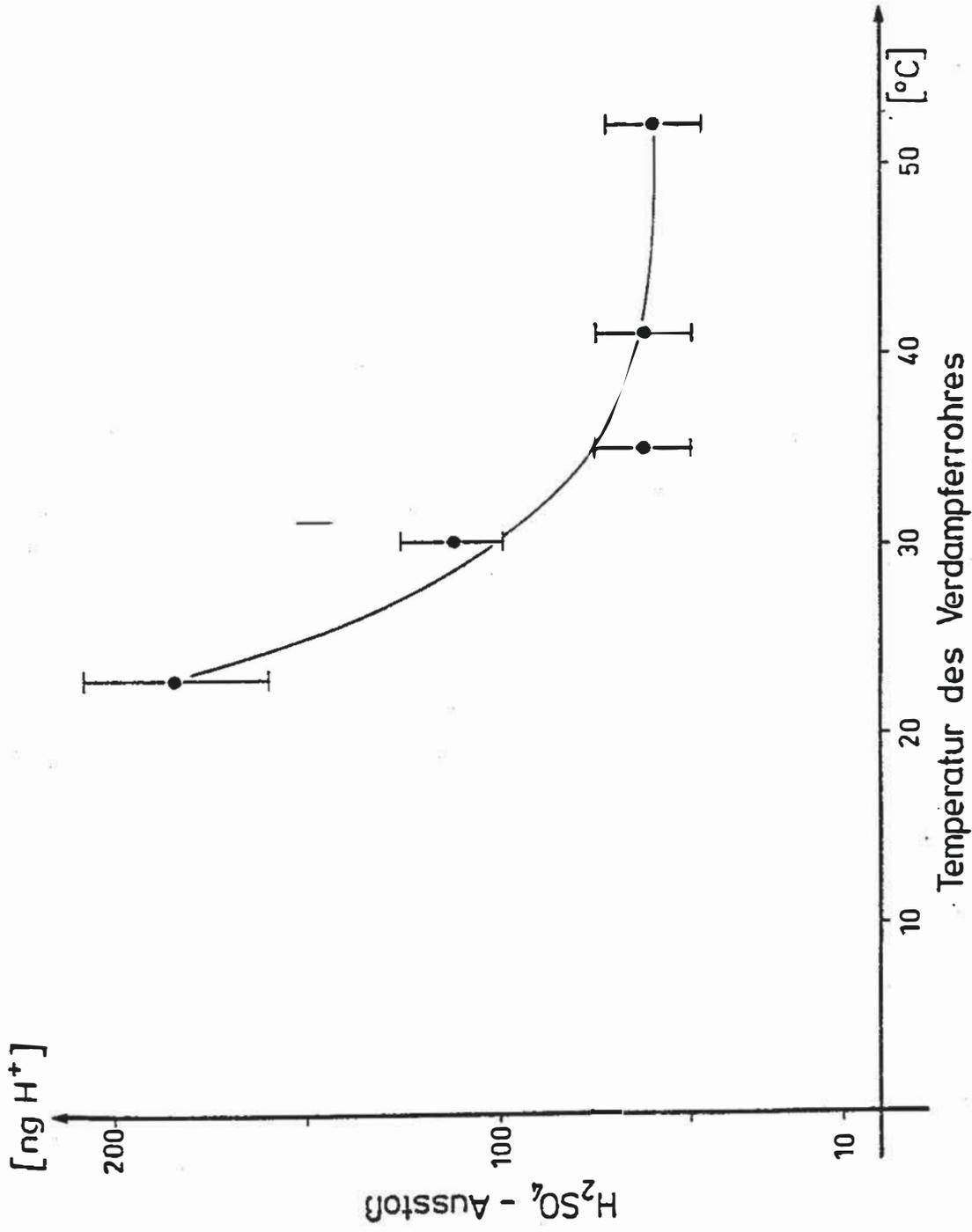


Abb. 11 Schwefelsäureausstoß des Aerosolgenerators als Funktion der Temperatur des Verdampferrohres. Ordinatenwerte aus Filteranalysen (s. Abb. 9 und Abschn. 3.2.2. und 3.4.2.).

Der gesamte Aerosolgenerator scheint deshalb auf dem Gleichgewicht zwischen Diffusionsabscheidung und Wiederverdampfung zu beruhen. Als endgültige Betriebseinstellung des Generators wurden die in Tab. 4 aufgeführten Bedingungen gewählt:

---

Gasfluß durch den Verdampferkolben (I in Abb. 9), $Q_V$ :	80	L/h
Temperatur des Verdampferkolbens, $T_V$ :	80 - 100	$^{\circ}\text{C}$
Verdampferrohrtemperatur, $T_R$ :	140	$^{\circ}\text{C}$
Mantelförmiger Verdünnungsgasstrom (II in Abb. 9), $Q_M$ :	> 40	L/h
Hauptverdünnungsgasstrom (III in Abb. 9), $Q_H$ :	< 800	L/h

---

Tab. 4

Betriebseinstellungen des Schwefelsäure-Aerosolgenerators

### 3.2.2. Stabilität des Aerosolmassenausstoßes

Zur Ermittlung des Massenausstoßes und seiner zeitlichen Konstanz mußte das Schwefelsäure-Aerosol auf Membranfiltern angereichert (s. Abb. 9) und nach einer wäßrigen Extraktion der Extrakt mit der RTD (s. Abschnitt 3.4.2.) analysiert werden. Da bei der Verwendung von Membranfiltern durch deren Porenstruktur evtl. mit Verlusten von Partikeln gerechnet werden mußte, sollte zunächst die Abscheideeffizienz von Nucleporefiltern mit der von PTFE-Membranfiltern verglichen werden. Dies wurde zum einen durch RTD, zum anderen mit dem CFC (s. Kap. 2.3.2.) bewerkstelligt. Als Test-Aerosol diente das bei 92°C erzeugte Schwefelsäure-Aerosol mit im Mittel 0.03 µm großen Tröpfchen. Bei Verwendung der RTD wurden jeweils 2 Filter in Serie hintereinandergeschaltet und die auf den zweiten Filtern gefundenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mengen als Verluste betrachtet, mit denen dann die prozentualen Abscheideeffizienzen der ersten Filter berechnet wurden. Bei Einsatz des CFC wurden die hinter dem Probenahmefilter gemessenen Partikelkonzentrationen C<sub>p</sub> verglichen mit der Partikelkonzentration C<sub>p</sub><sup>0</sup> des vom Generator ausgestoßenen Aerosols. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5 dargestellt.

	Nuclepore-Filter (0.4 $\mu\text{m}$ Poren- weite)	PTFE-Filter (Mitex, 5 $\mu\text{m}$ mittl. Porenweite)
RTD, 1. Filter (je 5, bzw. 4 Messungen)	25.3 $\pm$ 2.2 ng H <sup>+</sup>	25.5 $\pm$ 3.6 ng H <sup>+</sup>
Abscheideeffizienz, nach RTD-Analyse des 2. Filters	98.0 $\pm$ 2.2 %	---
C <sub>p</sub> , CFC hinter dem Filter	10 [cm <sup>-3</sup> ]	2019 [cm <sup>-3</sup> ]
Abscheideeffizienz mit C <sub>p</sub> <sup>o</sup> = 95400 [cm <sup>-3</sup> ]	99.99 %	97.9 %

Tab. 5

Vergleich der Abscheideeffizienz von Nuclepore- und PTFE-Filtern. Probenahme am Ausgang des Aerosolgenerators (s. Abb. 9) mit 21 L/h; Probenahmedauer 5 min.

Ein Unterschied zwischen den Filtern konnte nur mit Hilfe des teilchen-sensitiven CFC festgestellt werden. Die abgeschiedenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Massen waren für beide Filtertypen die gleichen. Auf Grund der in Tab. 5 angegebenen Abscheideeffizienzen kann davon ausgegangen werden, daß bei Verwendung von Nuclepore-Filtern keine Verluste zu befürchten sind.

Die Überprüfung der zeitlichen Konstanz des Aerosolmassenausstoßes geschah analog zu der in Kap. 2.2. beschriebenen Prozedur unter Anwendung der RTD als Analysentechnik. In das Ergebnis, dargestellt in Abb. 12, gehen Probenahmezeitfehler, Extraktionsfehler und der der RDT eigene Verfahrensfehler mit

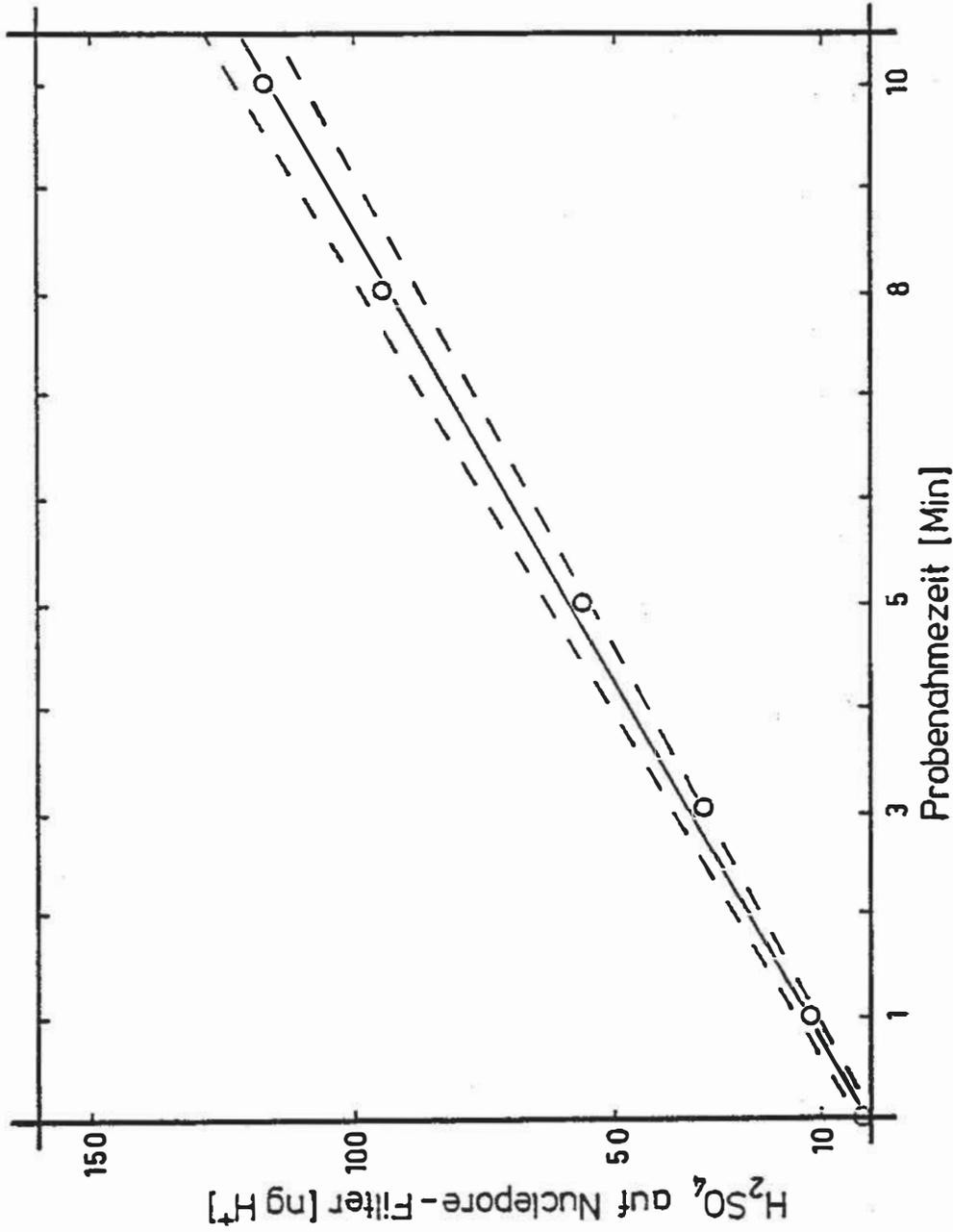


Abb. 12 Schwefelsäure-Aerosolgenerator: Gesammelte Menge an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Funktion der Zeit  
Ordinatenwerte aus Filteranalysen (s. Abb. 9 und Abschn. 3.2.2. und 3.4.2.) Probenahme-  
durchfluß 40 l/h; Betriebsdaten des Generators s. Tab. 4 (ohne Hauptverdünnungsgasstrom).  
Gleichung der Regressionsgerade:  $Y[\text{ng H}^+] = (11.64 \pm 0.43) \cdot X[\text{min}] - (0.30 \pm 2.32)$   
Gestrichelte Linien: Vertrauensbereich bei 95 % stat. Wahrscheinlichkeit,  $f = 26$ ,  
 $r = 0.9990$ .

ein. Daher muß man annehmen, daß der Aerosolgenerator eine sehr gute zeitliche Stabilität aufweist, ein Befund, der auch durch Anwendung der Röntgenfluoreszenz als Analysenmethode für die Filterproben bestätigt werden konnte (290).

### 3.3. Charakterisierung des $H_2SO_4$ -Aerosols mittels eines "Elektrostatischen Aerosolanalysators" (EAA) und REM

Wie aus der Originalliteratur (265) hervorgeht, können durch Variation der Temperatur des Verdampferkolbens  $H_2SO_4$ -Tröpfchen im Größenbereich von  $0.02 - 0.32 \mu m$  erzeugt werden. Da diese Partikelgrößen aber von den jeweiligen speziellen Gegebenheiten abhängen, war es wünschenswert, die Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Temperatur experimentell zu überprüfen. So wurde zunächst versucht, mit dem REM eine Partikelgrößenbestimmung vorzunehmen. Dazu mußte jedoch die Schwefelsäure vor der Messung mit Ammoniak zu Ammoniumsulfat umgewandelt werden, da sie andernfalls bei dem im Probenraum herrschenden Vakuum von  $10^{-5}$  Torr allmählich verdampft. Abb. 13 zeigt ein Schwefelsäureaerosol, welches bei einer Verdampferkolbentemperatur von  $92^\circ C$  erzeugt und auf einem Polycarbonatfilter gesammelt wurde. Das abgebildete Aerosol hat einen mittleren geometrischen Durchmesser (arithm. Mittel) von  $0.10 \mu m$ , wobei die aus den ca. 30 Messungen sich ergebende Standardabweichung bei  $\pm 0.02 \mu m$  liegt. Dies deutet rein qualitativ auf eine schmale Größenverteilung hin. Diese Art der Parti-

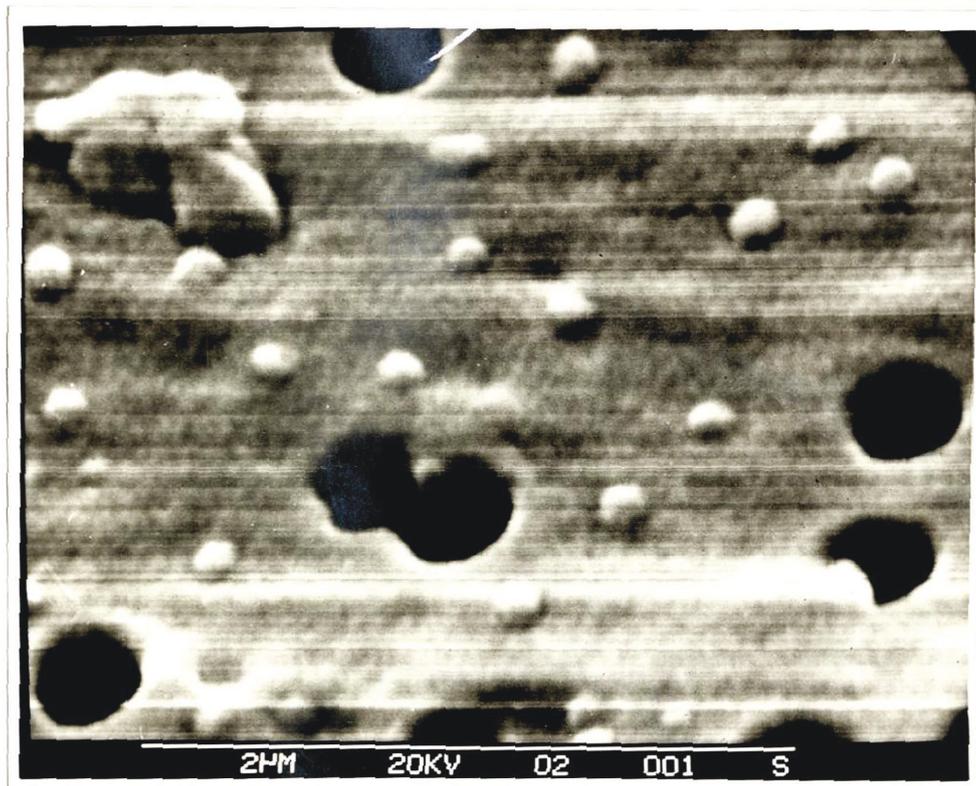


Abb. 13 REM-Abbildung von Schwefelsäure-Tröpfchen auf einer Nuclepore-Filteroberfläche (vor der Aufnahme mit Ammoniak neutralisiert)

kelvermessung ist jedoch zum einen sehr aufwendig, zum anderen deshalb nicht korrekt, da die bereits abgeschiedenen Partikel auf der Filteroberfläche zerfließen, bevor sie mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert werden. Zur besseren Charakterisierung des Aerosoles mußte daher auf eine andere Methode zurückgegriffen werden, die es gestattet, über die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Partikel die gewünschten Daten zu gewinnen. Ein solches Verfahren stellt die Messung mit dem Elektrostatischen Aerosolanalysator (EAA) dar, die über die Ermittlung von Größenverteilungen hinaus auch Informationen über Partikelkonzentrationen ermöglicht. Diese Untersuchungen konnten freundlicherweise bei Prof. Dr. Fißan an der GHS Duisburg durchgeführt werden

### 3.3.1. Theorie und Funktionsprinzip des EAA

Das Meßprinzip des EAA beruht auf der Bestimmung der elektrischen Beweglichkeit der Partikel in einem Aerosol. Dieses Prinzip wurde zum ersten Mal von Rohmann (269) im Jahr 1923 angewandt; seit dieser Zeit wurden mehrere darauf beruhende Varianten veröffentlicht (98, 238, 270 - 285). Die wohl am meisten verbreitete Version stellt die Methode nach Liu und Piu (286) dar. Abb. 14 zeigt den schematischen Aufbau dieses kommerziell erhältlichen Gerätes (TSI, Deutschland, Aachen, Model 3030) (287).

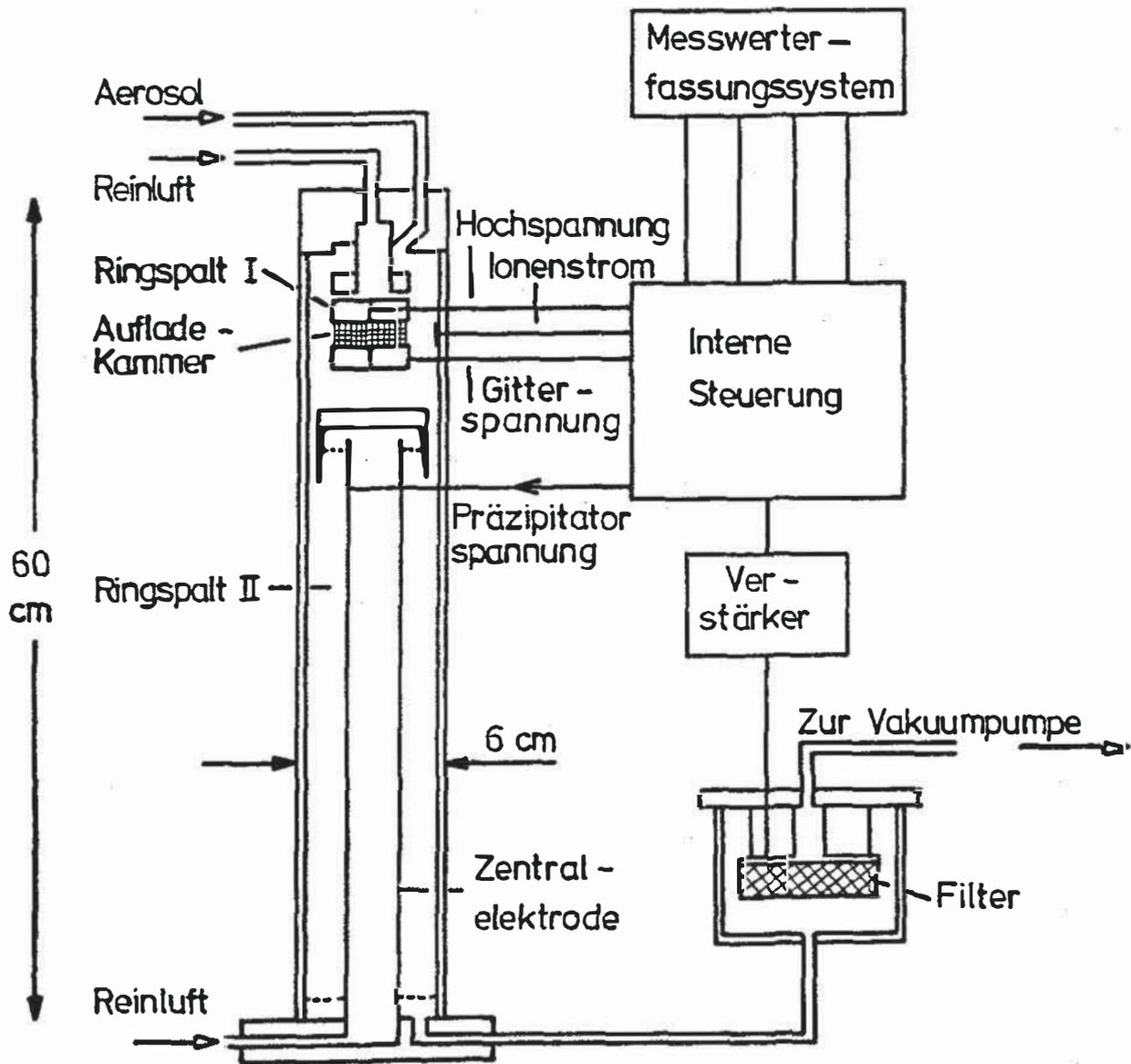


Abb. 14 Elektrostatischer Aerosolanalysator

Das Aerosol wird zunächst durch einen von zwei konzentrisch angeordneten Metallzylindern gebildeten Ringspalt I geführt. In der Achse der beiden Zylinder ist ein Wolframdraht angebracht, an dem durch eine positive Spannung von ca. 6 KV eine Koronaentladung hervorgerufen wird. Die bei dieser Entladung entstehenden positiven Ionen werden zunächst in radialer Richtung auf den inneren der beiden Metallzylinder hin beschleunigt, der auf einem ebenfalls positiven Potential von etwa 60 V liegt. Ein ringförmiger Abschnitt dieses Zylinders ist als Gitter ausgebildet, so daß ein Teil der Ionen in den Ringspalt gelangt und zum äußeren Zylinder, der auf Nullpotential liegt, hinwandert. Auf diesem Weg lagern sich Ionen an die Aerosolpartikel an und laden diese unipolar auf.

Das Aerosol wird anschließend durch einen sehr schmalen äußeren Ringspalt II in eine Präzipitatoranordnung eingeführt, die aus einer zylindrischen Zentralelektrode und einem konzentrischen äußeren Zylindermantel besteht. Um eine laminare Strömung im gesamten freien Querschnitt zu erreichen, wird im inneren Teil der Anordnung ein Reinluftschleier isokinetisch zum Aerosolstrom zugegeben. Liegt an der Zentralelektrode eine negative Spannung an, so werden die Partikel quer zur Strömungsrichtung auf die Elektrode hin bewegt. Ist ihre Beweglichkeit und damit ihre Geschwindigkeit groß genug, um während

der durch die Strömungsgeschwindigkeit und die Baulänge dieser Anordnung vorgegebenen Zeit die Zentralelektrode zu erreichen, so werden sie dort niedergeschlagen. Für den Durchmesser  $D_p$  der größten Partikel, die gerade noch am untersten Ende der Zentralelektrode abgeschieden werden gilt:

Kraft auf Partikel auf Grund des elektrischen Feldes =

$$F_E = Q \cdot E = n_p \cdot e \cdot E$$

$E$  = Elektrische Feldstärke,  $e$  = Elementarladung,

$n_p$  = Anzahl der Elementarladungen pro Partikel

Widerstandskraft des Mediums (Reibung) =

$$F_W = \frac{3\pi\mu \cdot v_p \cdot D_p}{K}$$

$K$  = Slip-Korrekturfaktor (288) nach Cunningham

Berücksichtigt Wechselwirkung kleiner Partikel

( $0.1 \mu\text{m} < d_p < 1,3 \mu\text{m}$ ) mit Gasmolekülen des ungeladenen Mediums.  $v_p$  = Geschwindigkeit eines geladenen

Partikels in ruhendem Medium unter dem Einfluß eines

elektrischen Feldes.  $\mu$  = dynamische Viskosität eines

Mediums.

Im Bewegungsgleichgewicht werden beide Kräfte einander gleich, d. h. das Partikel bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit  $v_p$ .

Dies ergibt somit

$$D_p = \frac{n_p \cdot e \cdot K \cdot E}{3 \pi \cdot \mu \cdot V_p} \quad \text{oder} \quad \frac{n_p \cdot e \cdot K}{3 \pi \mu \cdot Z_p}$$

wobei  $Z_p = \frac{V_p}{E}$  die elektr. Beweglichkeit ist.

Der Grenzdurchmesser  $D_p$  ist also umgekehrt proportional zur elektr. Beweglichkeit eines Partikels. Obige Gleichung ermöglicht jedoch nur dann eine eindeutige Aussage über  $D_p$ , wenn  $n_p$  bekannt ist. Im Größenbereich  $< 0.1 \mu\text{m}$  kann man voraussetzen, daß alle Teilchen maximal 1 Elementarladung tragen. Bei größeren Partikeln nimmt die Anzahl von möglichen Ladungen pro Partikel nach einer Boltzmann-Verteilung zu (283). Deshalb muß das Gerät mit einem aufwendigen Verfahren geeicht werden (286).

Die nicht auf der Zentralelektrode abgeschiedenen Partikel verlassen das Gerät und werden auf einem elektrisch isolierten Filter gesammelt. Die gesammelten Partikelladungen können nur über einen Elektrometerverstärker abfließen und werden auf diese Weise registriert. Erhöht man nun die Spannung an der Zentralelektrode in bestimmten Intervallen, welchen man entsprechende Partikelbeweglichkeits- bzw. Partikelgrößenbereiche zuordnen kann, so erhält man mit der durch die Spannungsänderung hervorgerufenen Ladungsstromänderung auch ein Maß für die Partikelzahlkonzentration in diesem Größenbereich. Durch das nichtideale Über-

tragungsverhalten des Gerätes gestaltet sich die Auswertung der Meßergebnisse als nicht einfach (286, 289) Die Auswertung mit Hilfe der dazu erforderlichen Rechenprogramme wurden in dankenswerterweise ebenfalls von Herrn Prof. Dr. Fißan, GHS Duisburg, übernommen.

### 3.3.2. Ergebnisse der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aerosolcharakterisierung

Der EAA wurde mit dem Aerosolgenerator über einen Mischtank (5 l Inhalt) verbunden. Es wurde bei N<sub>2</sub>-Durchflüssen von  $Q_V = 86$  L/h und  $Q_M + Q_H = 286$  L/h (s. Tab. 4, S. 75) gearbeitet. Der EAA nahm 240 L/h an Probeaerosol aus dem Mischtank auf. Nach 1.5 h Einlaufzeit konnte das erste Aerosolspektrum bei  $T_V = 68$  °C aufgenommen werden. Nach der Messung wurde dann jeweils eine höhere Verdampferkolbentemperatur eingestellt. Aus den unkorrigierten Meßdaten konnte durch ein Optimierungsverfahren (289) die korrigierte einfache Log-Normalverteilung (s. S. 40) erhalten werden.

Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Wie ersichtlich ist, kann durch Steigerung der Verdampferkolbentemperatur nicht nur der Aerosolmassenausstoß und die Partikelkonzentration, sondern auch die Partikelgröße erhöht werden. Wie bereits qualitativ bei der REM-Untersuchung (s. Abb. 13) festgestellt, so zeigt sich auch hier an  $\sigma_g$ , daß ein nahezu monodis-

$T_V$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	341.2	346.2	351.5	357.2	362.1	368.6
Medianer Anzahl- durchmesser $\bar{d}_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	.018	.020	.022	.024	.026	.027
Geometr. Standard- abweichung $\sigma_g$	1.39	1.39	1.43	1.46	1.46	1.29
Partikelkonzentr. [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1.12 \cdot 10^7$	$1.17 \cdot 10^7$	$1.29 \cdot 10^7$	$1.48 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$	$1.56 \cdot 10^7$

Tabelle 6

Partikeldurchmesser und Partikelkonzentrationen als Funktion der Temperatur  $T_V$  des Verdampferkolbens. Durchfluß:  $Q_V$  86 l/h;  $Q_M + Q_H$  286 l/h ( $\sim 10$  % relat. Feuchte)

perses Aerosol vorliegt. Hingegen bestätigt der mit dem EAA gefundene Wert für  $\bar{d}_p$  die bereits erwähnten systematischen Fehler bei den entsprechenden REM-Messungen (vgl. S. 81).

### 3.4. Experimentelles

#### 3.4.1. Chemikalien, Materialien und Geräte

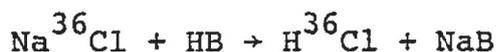
Zusätzlich zu den in Kap. 2.4. erwähnten Geräten und Materialien wurden folgende benötigt:

- Compact-Thermostat; Meßgerätekwerk Lauda, Regelbereich 0 - 100°C, Ölfüllung, Temperaturkonstanz  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ .
- Präzisions-pH-Meter; "pH 391", Wiss. Technische Werkstätten GmbH, Weilheim/ObB.; mit Mikro-Glas-Elektrode (70 mm lang, 3 mm Durchmesser), Fa. Schott & Gen., Mainz.
- Aluminium-Abdampfblöcke; Eigenbau (161), 50 Einsatz für Eppendorfgefäße, Regelbereich 0 - 100°C.
- Filter: Schleicher & Schüll Nr. 597, Durchmesser 21 mm. Teflon-Membranfilter; "Mitex", 37 mm Durchmesser, 5  $\mu\text{m}$  Porendurchmesser, Fa. Millipore Corp., USA.
- 0.1 M Natriumhydroxidlösung, Fixanal; Fa. Riedel-de Haën
- Natriumchlorid, p.a.; Fa. Merck

- Schwefelsäure, 95 - 97 %, p. a.; Fa. Merck
- Schwefelsäure, 99 %ig gemischt aus 21 Gewichtsteilen 96 %iger  $H_2SO_4$  und 3 Gewichtsteilen Oleum (Fa. Bayer) 30 %ig.
- Schwefelsäure, 0.5 M, Fixanal; Fa. Riedel-de Haën
- $^{36}Cl^-$ -Lösung, 7.8 mg  $Cl^-$ /ml, spez. Aktivität 7.1 mCi/g  $Cl^-$ ; Fa. Amersham-Buchler, Frankfurt
- RTD-Reagens: 500  $\mu$ l der  $^{36}Cl^-$ -Lösung werden mit 1 ml einer inaktiven NaCl-Lsg. (15.43 mg  $Cl^-$ /ml) versetzt und mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthält somit  $\sim 19 \mu$ g  $Cl^-$ /10  $\mu$ l.

#### 3.4.2. Radio-Thermo-Diffusionstechnik (RTD) zur Protonenbestimmung

Diese Technik wurde ursprünglich zur Erfassung starker Säuren im Niederschlag entwickelt (2, 161). Sie gestattet es, Protonen im Bereich 5 - 100 ng  $H^+$ /ml Probelösung zu bestimmen. Grundlage dieser Radioreagensmethode ist die folgende Reaktion:



Chlor-36 ist ein  $\beta$ -Strahler ( $E_{max} = 0.71$  MeV), dessen Aktivität durch die Flüssigkeitsszintillations-technik leicht bestimmt werden kann.

Die Reaktion wird in einem Eppendorf-Gefäß durchgeführt. Zu 1 ml Probelösung (Filterextrakt) werden 10  $\mu\text{l}$  des RTD-Reagens ( $\sim 19 \mu\text{g Cl}^-$ ) gegeben. Dann wird zwischen den Deckel des Gefäßes und den Gefäßrand ein mit 50  $\mu\text{l}$  0.1 M NaOH imprägniertes Filter (S & S 597, 21 mm Durchmesser) eingeklemmt und das so präparierte Gefäß in einen Abdampfblock ( $80^\circ\text{C}$ ) gestellt (s. Abb. 15).

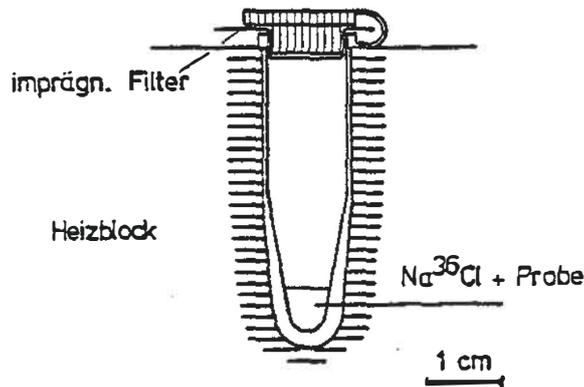


Abb. 15 Eppendorf-Gefäß mit eingeklemmtem Filterscheibchen

Nach ca. 20 h ist die Flüssigkeit durch die Kapillaren des Filters vollständig verdampft und die entwichene markierte Salzsäure auf dem Filter gebunden. Die imprägnierten Filter werden in ein Szintillationsfläschchen überführt und nach Zugabe von Bray-Szintillator (252) ausgemessen. Durch Anwendung von Standardproben mit bekanntem Säuregehalt läßt sich eine lineare Eichbeziehung aufstellen. Da die Halb-

wertszeit von Chlor-36 sehr groß ist ( $5 \cdot 10^5$  a), kann man bei Benutzung des gleichen RTD-Reagens die einmal gewonnene Eichkurve für weitere Bestimmungen verwenden; mit 10 ml RTD-Reagens lassen sich ungefähr 1000 Bestimmungen durchführen.

Der relative Fehler beträgt im untersten Bereich bei 5 ng  $H^+$ /ml etwa 61 %, im oberen Bereich bei 100 ng  $H^+$ /ml 2 %. Folgende Ionen stören: Chlorid (durch Isotopenverdünnung); Fluorid, Hydrogenphosphat (durch Pufferung); Ammonium (durch Verflüchtigung von  $NH_4^{36}Cl$ ); Aquoionen von Aluminium und Eisen (durch Protolyse). Die Ammoniumstörung kann durch den Einsatz eines stark sauren Kationenaustauschers in der  $Na^+$ -Form leicht beseitigt werden. Der Einfluß von Chlorid, Eisen und Aluminium läßt sich bei Kenntnis der entsprechenden Konzentrationen rechnerisch berücksichtigen. Vergleichbare Konzentrationen flüssiger organischer Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure, stören das Verfahren nicht.

Die zur  $H_2SO_4$ -Aerosolprobenahme verwendeten Membranfilter werden wie bei Anwendung der IVA (Kap. 2.4.3.) extrahiert, jedoch mit je 1,5 ml bidest. Wasser, und die Extrakte anschließend w. o. beschrieben analysiert.

#### 4. Artefaktmöglichkeiten bei der Filterprobenahme stark saurer Aerosolkomponenten

Das große Interesse an der Bestimmung von luftgetragenen starken Säuren führte zu zahlreichen analytischen Verfahren (siehe Einleitung Kap. 1.). Bis heute ist den meisten dieser Methoden ein Schritt gemeinsam: Die Trennung gas- und partikelförmiger (tropfenförmiger) atmosphärischer Spurenbestandteile durch Filtration und danach die Überführung des interessierenden Anteils in ein mehr oder weniger selektives Analysenverfahren. In diesem Zusammenhang wurde dem Auftreten von Artefakten bei der Anreicherung der Partikel mittels eines Probenahmefilters erst in der letzten Zeit Aufmerksamkeit geschenkt. Vereinzelt ist jedoch in der Literatur schon auf einige Artefaktmöglichkeiten hingewiesen worden. So berichtet Harker über den Verlust von Nitrat bei der Probenahme von  $H_2SO_4$ haltigem Aerosol auf Glasfaserfiltern (64). Dubois et al. (175) erwähnen die mögliche Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und anderem auf dem Filter vorhandenen Material. Reaktionen von Metall-, oxid-, Silikat- und Calciumcarbonat-Partikeln mit Schwefelsäure werden von Thomas et al. (153), Leahy et al. (139), Barrett et al. (140) beschrieben. Newman (290) nennt die Reaktion von Schwefelsäure mit Ammoniak als mögliche Fehlerquelle bei der Filterprobenahme. Auch das Filtermaterial selbst, speziell Glasfaserfilter, kann zu Schwierigkeiten bei der Probenahme von Säuren führen, entweder durch Sorption von  $SO_2$  und  $NO_x$  und

Konversion zu Sulfat bzw. Nitrat oder durch direkte Wechselwirkung mit der gesuchten Säure (142, 291 - 303). Es wird empfohlen, an Stelle von Glasfaserfiltern Filter aus Quarzfasern (303) einzusetzen und diese vor Gebrauch einer speziellen Vorbehandlung zu unterziehen (106, 139). Bei der Mehrzahl der beschriebenen Verfahren zur Bestimmung starker Säuren werden Membranfilter verschiedenen Typs zur Probenahme eingesetzt. Daher erschien es wichtig, die auf Grund der eben zitierten Arbeiten hierbei denkbaren Fehlerquellen experimentell auf ihre Bedeutung hin zu untersuchen. Folgende Artefaktmöglichkeiten wurden in die Untersuchung einbezogen:

1. Wechselwirkungen zwischen Aerosol-Schwefelsäure und Filtermaterial.
2. Reaktion von gasförmigem Ammoniak mit vorher gesammelter Schwefelsäure und sauren Sulfaten.
3. Topochemische Reaktionen saurer Aerosolkomponenten mit bereits auf dem Filter abgeschiedenen Partikeln,
  - a) verursacht durch die Form des Filterhalters (makroskopische Partikelanhäufung),
  - b) verursacht durch den Abscheidemechanismus des Filters (mikroskopische Partikelanhäufung),
  - c) verursacht durch Auflösung- und Rekristallisationsprozesse auf der Filteroberfläche.
4. Verluste durch Verdampfen der abgeschiedenen Substanz während der weiteren Probenahme vom Filter.
5. Wechselwirkungen zwischen Filtermaterial und HCl.

6. Konversion gasförmiger Vorläufer wie  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  zu starken Säuren am bereits abgeschiedenen Aerosol.
7. Adsorption von  $\text{HNO}_3$  an bereits abgeschiedenem Aerosol. (Darüber wird in Kap. 6. berichtet.)

#### 4.1. Wechselwirkung von Aerosol-Schwefelsäure mit verschiedenen Filtermaterialien

Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Membranfilter eingesetzt. Das genannte Filtermaterial stellt einen repräsentativen Querschnitt der heutzutage für die Herstellung von Filtern verwendeten synthetischen Polymeren dar. Die Filter wurden mit steigenden Mengen - bis zu  $50 \text{ ng H}^+/\text{Filter}$  - von Aerosol-Schwefelsäure (berechneter Durchmesser  $2 \mu\text{m}$ ) belegt, welche mit dem Berglund-Liu-Generator aus einer methanolischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung erzeugt worden war (siehe Kap. 2.1.). Nach der Probenahme wurden die Filter 24 h über Silica-Gel aufbewahrt und danach im Ultraschallbad 5 Min. lang mit je 1,5 ml bidest. Wasser extrahiert. Die Extrakte wurden dann mit der RTD (s. S. 89) auf ihren Säuregehalt hin analysiert. Da frühere Arbeiten von Leahy et al. (139) zeigten, daß ein reines Teflon-Filter eine vernachlässigbare Affinität zu Schwefelsäure besitzt, wurden die vom Teflon-Filter extrahierten Säuremengen zur Eichung des Berglund-Liu-Generators benutzt, d. h. die auf jedem Filter

Filter-Material	Name	Typ	Hersteller	Porengröße [ $\mu\text{m}$ ]
PTFE (Teflon)	Mitex	LSWP 03700	Millipore Inc.	5.0
PVC (Polyvinylchlorid)	Polyvic	BDWP 03700	Millipore Inc.	0.6
Polycarbonat	Nuclepore	NO40 CPR 03700	Nuclepore Corp.	0.4
Acrylnitril/PVC/Nylon	Acropore	AN-450	Gelman Inst.	0.45
Celluloseacetat	Selectron	OE 67	Schleicher & Schüll	0.45
Cellulosenitrat	Selectron	BA 85	Schleicher & Schüll	0.45

Tabelle 7

Liste der untersuchten Membranfilter

gesammelten Säuremengen sind identisch mit den vom Teflon-Filter extrahierten. Die Ergebnisse sind in den Abb. 16a und 16b dargestellt. Die Winkelhalbierende in den Abbildungen kennzeichnet das Teflon-Filter. Jede Abweichung von dieser Linie zeigt eine Wechselwirkung der Säure mit dem jeweiligen anderen Filter an. Wie ersichtlich ist, sind die folgenden Filtermaterialien für eine Schwefelsäure-Probenahme ungeeignet: Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Polyvinylchlorid und Acrylnitril/PVC/Nylon.

Das extrem uneinheitliche Verhalten von Celluloseacetat verdient besondere Aufmerksamkeit. Wie durch pH-Messungen in Extrakten unbeladener Celluloseacetat-Filter gezeigt werden konnte, geben diese Filter Protonen ab. Da die RTD selektiv starke Säuren anzeigt, muß auf eine Verunreinigung der Filter mit derartigen Säuren geschlossen werden. Hierbei kann es sich unter anderem um Salzsäure handeln, da eine ionenchromatographische Analyse (304) von wässrigen Extrakten unbehandelter Filter einen relativ hohen Anteil an Chlorid ergab.

Das Acrylnitril-Filter besitzt dagegen offenbar die entgegengesetzten Eigenschaften. Wie an wässrigen Filterextrakten festgestellt werden konnte, zerfällt das Filter mit der Zeit offenbar in basische Bestandteile, welche dann eine Neutralisierung der Säure bewirken.

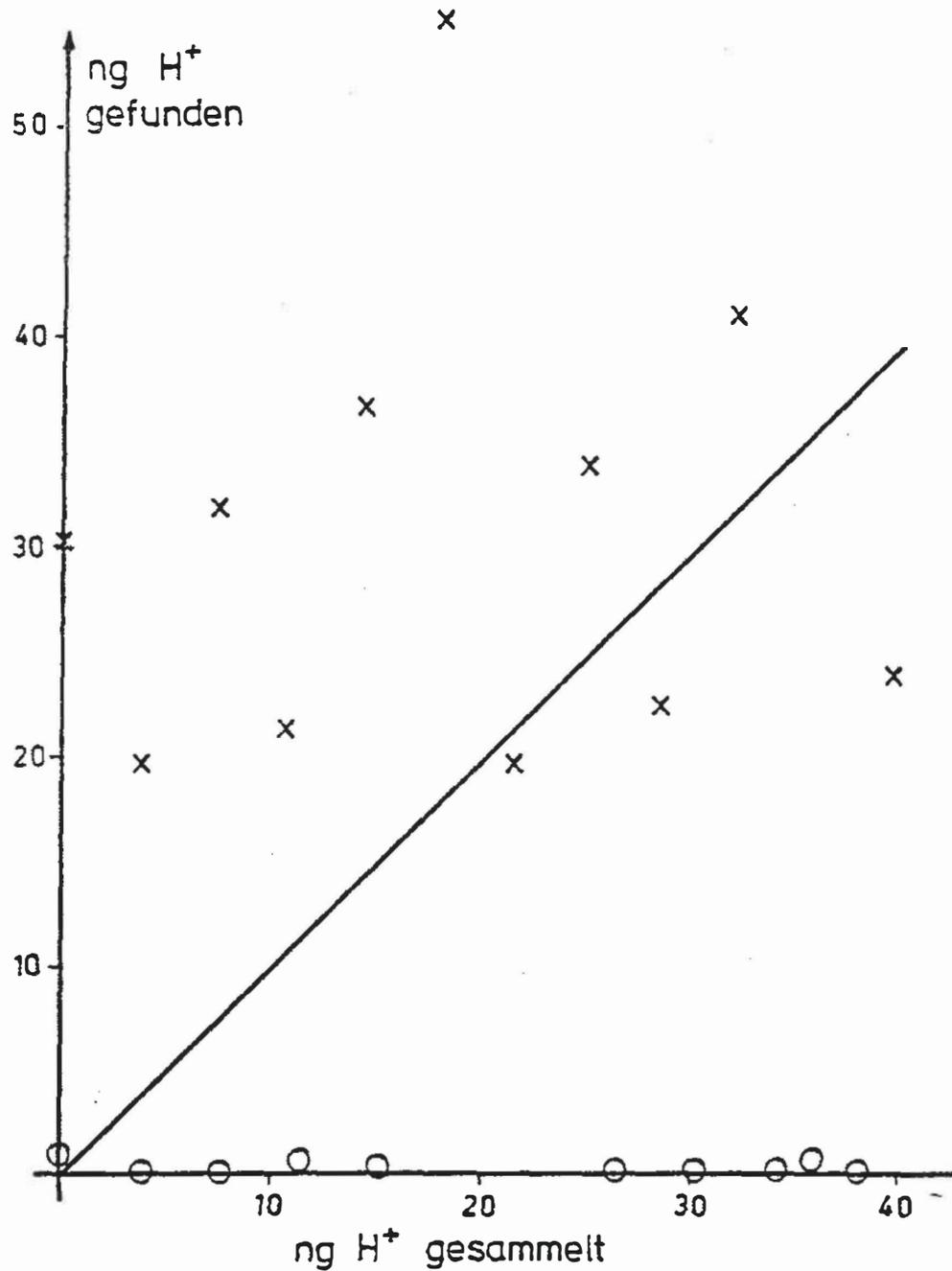


Abb. 16a Extraktion von Schwefelsäure mit bidest. Wasser von verschiedenen Filtern. (x = Celluloseacetat; o = Polyvinylchlorid) Abszissenwerte durch Verwendung von Mitex(Teflon)-Filtern zur Eichung des Aerosol-Generators.

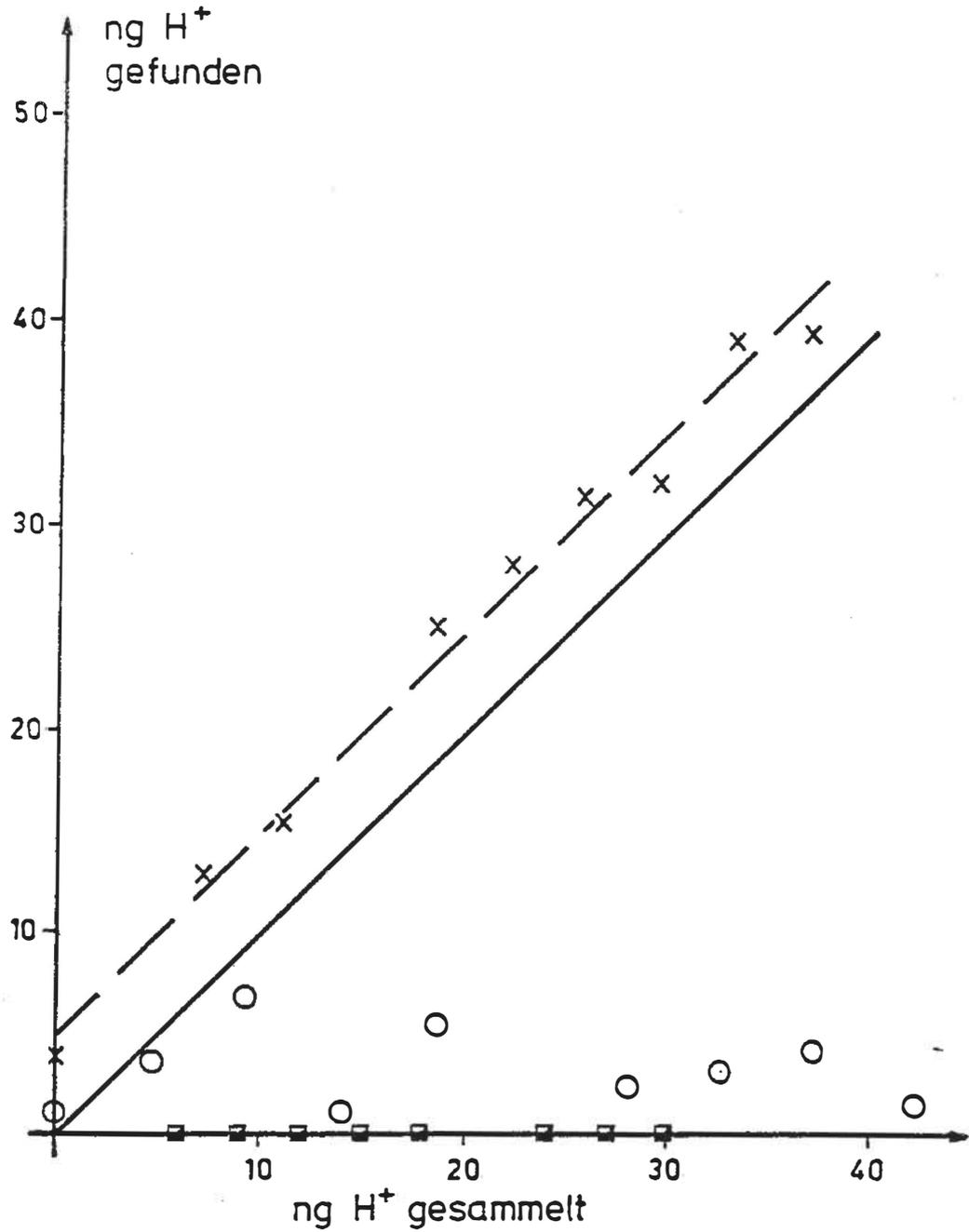


Abb. 16b Extraktion von Schwefelsäure mit bidest. Wasser von verschiedenen Filtern (o = Acrylnitril/PVC/Nylon; ■ = Cellulosenitrat; x = Polycarbonat) Abszissenwerte durch Verwendung von Mitex(Teflon)-Filtern zur Eichung des Aerosol-Generators.

Das Polycarbonat-Filter zeigt eine scheinbar höhere Extraktionsausbeute als das Mitex-Filter. Dies könnte auf die hydrophoben Eigenschaften und die damit verbundene schlechtere Extrahierbarkeit des ersteren zurückzuführen sein, jedoch scheint der zum Mitex-Filter parallele Gang der extrahierten  $H^+$ -Mengen (s. Abb. 16b) eher auf einen Blindwert der Nucleopore-Filter hinzudeuten.

Da ansonsten das Nucleopore-Filter zur Schwefelsäure-Probenahme geeignet zu sein scheint, wurde das Langzeitverhalten dieses Filters gegenüber Schwefelsäure untersucht. Zu diesem Zweck wurden kleine Stücke des Filters ausgestanzt und jeweils mit 100 ng  $H^+$  - als  $H_2^{35}SO_4$ -Lsg. - belegt (Eppendorf-Pipette). Danach wurden die belegten Filter in einem Exsiccator über ges. Natriumchlorid-Lsg. aufbewahrt. Über einer solchen Lösung herrscht bei  $25^{\circ}C$  eine relative Feuchte von 76 % (305). Zu verschiedenen Zeiten wurde nun ein Filterstück entnommen und mit Isopropanol extrahiert (137). Diese Extrakte wurden dann auf ihre  $^{35}S$ -Aktivität hin analysiert. Die bezüglich der Halbwertszeit von  $^{35}S$  korrigierten Resultate sind in Abb. 17 dargestellt. Wie man sieht, nimmt der Gehalt an freier, extrahierbarer Säure nach wenigen Tagen rapide ab.

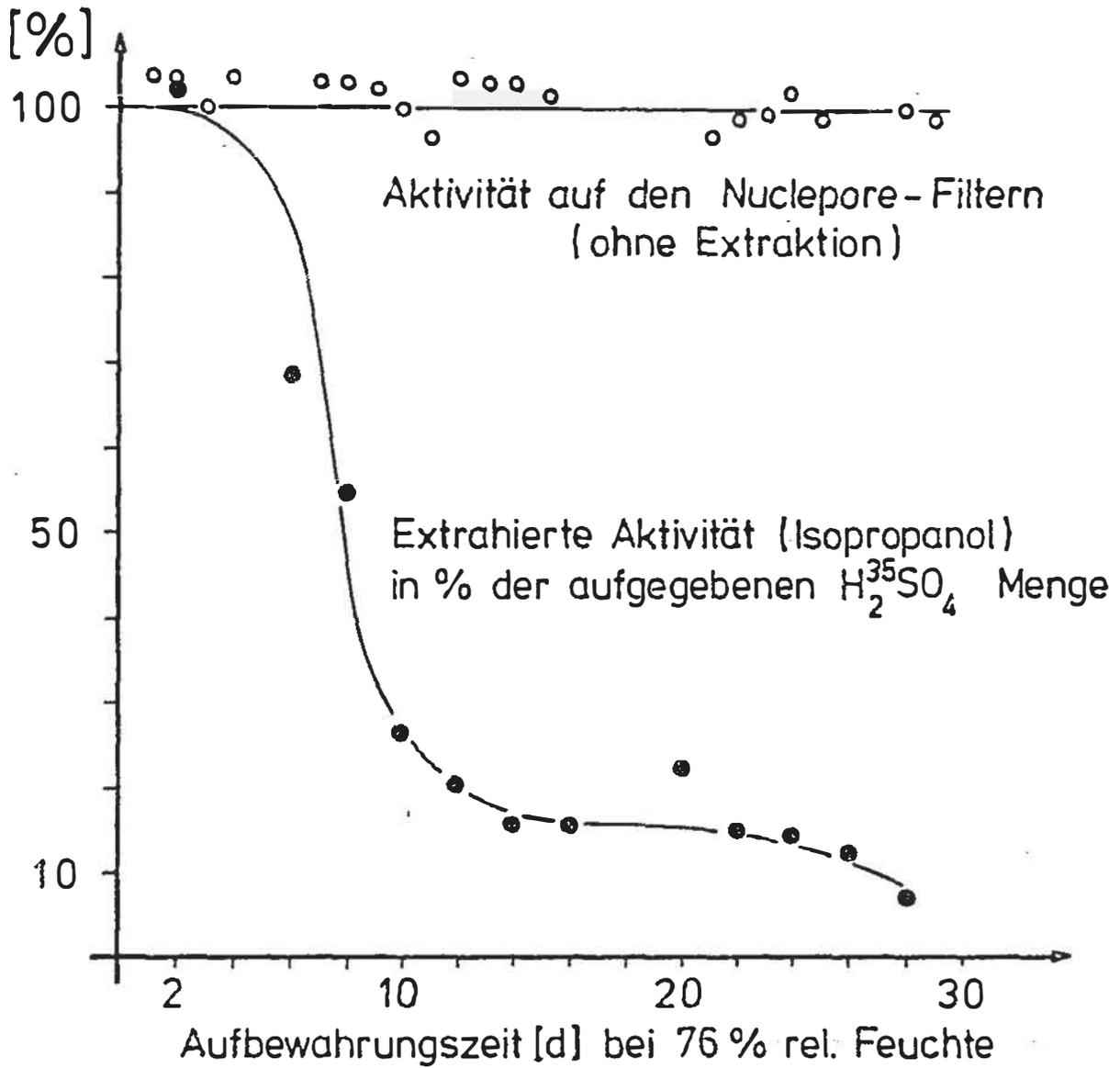


Abb. 17 Wechselwirkung von freier Schwefelsäure mit Polycarbonat-Filtern.

Um nun zu klären, ob der  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ -Belag durch Diffusion von der Oberfläche verschwindet, wurde in einem parallelen Experiment die Gesamtaktivität verschiedener Filterscheibchen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Da keine Diffusionsverluste von Schwefelsäure festgestellt werden konnten, muß die beobachtete Abnahme der extrahierbaren Aktivität auf eine Reaktion der Schwefelsäure mit dem Filtermaterial zurückzuführen sein. Wegen der ansonsten günstigen physikalischen Eigenschaften (vgl. Abb. 16b) und der niedrigeren Kosten dieses Filtertyps wurden für die meisten weiteren Untersuchungen Nucleopore-Filter benutzt. Es wurde jedoch streng darauf geachtet, daß eine möglichst kurze Probenahmezeit mit sofort anschließender Weiterverarbeitung eingehalten wurde.

#### 4.2. Reaktion von Ammoniak mit bereits abgeschiedenem Hydrogensulfat

Ammoniak wurde bereits von den verschiedensten Gruppen als Hauptstörung bei der Schwefelsäure-Probenahme erkannt. So wird von Stevens et al. (306) die Verwendung eines Diffusionsabscheiders zur Entfernung von Ammoniak empfohlen. Zur Demonstration der  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3$ -Reaktion wurden 10 Nucleopore-Filter mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol ( $\approx 50 \text{ ng H}^+$ ;  $\sim 2 \mu\text{m}$ , monodispers) beaufschlagt. Die Aerosolerzeugung wurde mittels des Berglund-Liu-Generators vorgenommen (Kap. 2.1.). Danach wurden durch

8 Filter nacheinander steigende Mengen eines trockenen  $N_2/NH_3$ -Eichgases (2.4 ppm  $NH_3$ ) aus einer Permeationsanlage (307) gesaugt. Schließlich wurden alle 10 Filter mit je 1.5 ml bidest. Wasser extrahiert und die Extrakte mittels der RTD (Zusatz von Ionenaustauscher; Kap. 3.4.2.) auf freie Protonen analysiert. Wie das Ergebnis, in Abb. 18 dargestellt, zeigt, muß bei Anwesenheit von freiem Ammoniak mit rascher Neutralisierung der abgeschiedenen Schwefelsäure gerechnet werden. Die gestrichelte Gerade gibt die aus der Stöchiometrie zu erwartende Neutralisationskurve wieder. Die tatsächlich erhaltene gekrümmte Kurve kann dadurch begründet sein, daß einmal keine vollständige Umsetzung stattfindet, und zum anderen bei Protonenbestimmungen an der unteren Grenze des Arbeitsbereiches der RTD Blindwerte einen merklichen Einfluß ausüben.

Es sollte nun gezeigt werden, daß die Anwendung eines Ammoniakvorabscheiders nicht nur im Falle der Schwefelsäure notwendig ist, sondern auch bei der Filterprobenahme von Hydrogensulfaten. Mittels des Berglund-Liu-Generators wurden aus methanolischen Lösungen Natrium- und Ammoniumhydrogensulfat-Aerosole (berechneter Partikeldurchmesser  $\sim 3 \mu m$ ) hergestellt und auf 15 bzw. 13 Nuclepore-Filtern aufgefangen. Die gesammelten Aerosolmengen waren 100 - 150 ng  $H^+$  äquivalent. Etwa die Hälfte der beaufschlagten Filter

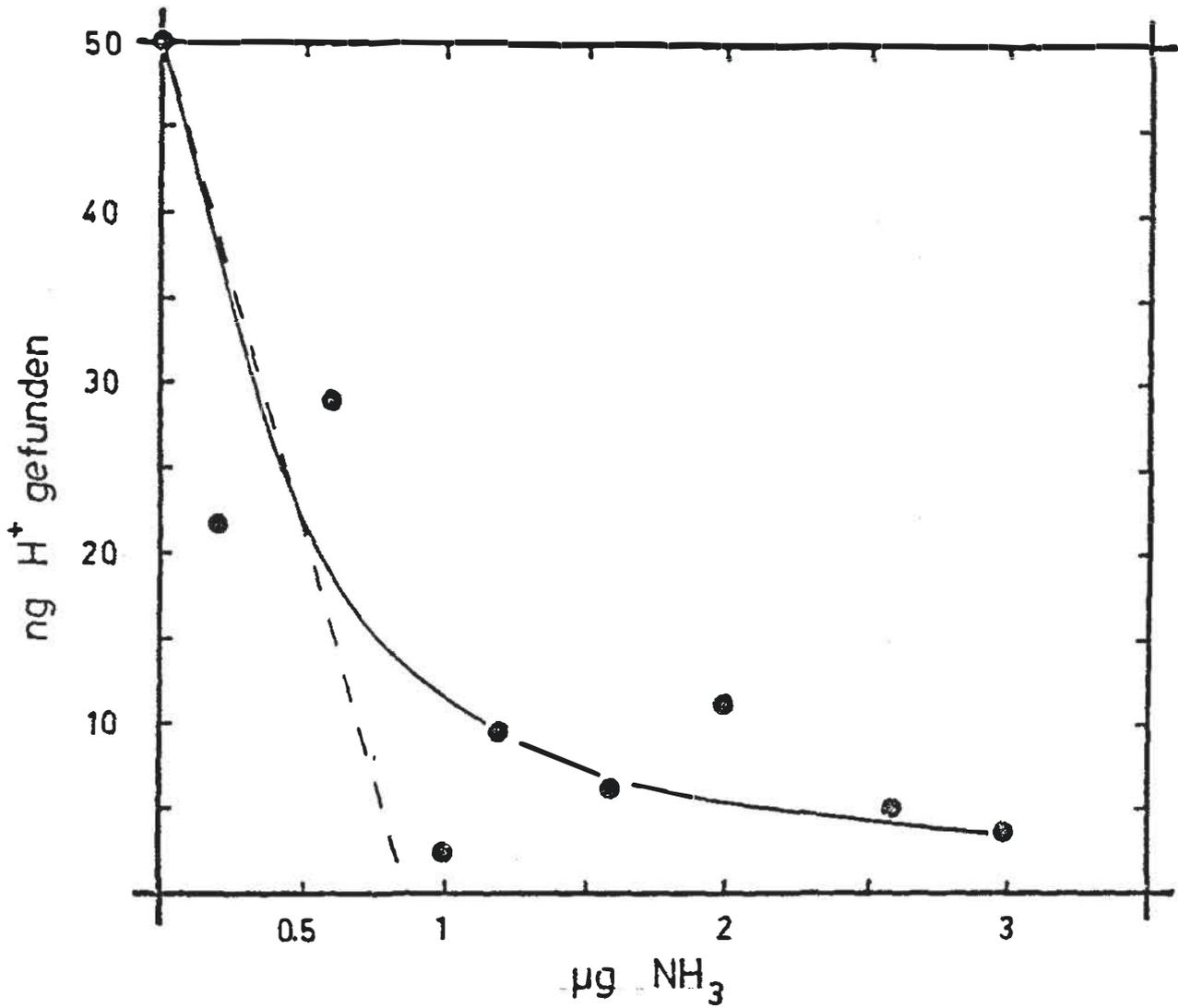


Abb. 18 Neutralisation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Tröpfchen durch NH<sub>3</sub> auf Filteroberflächen.

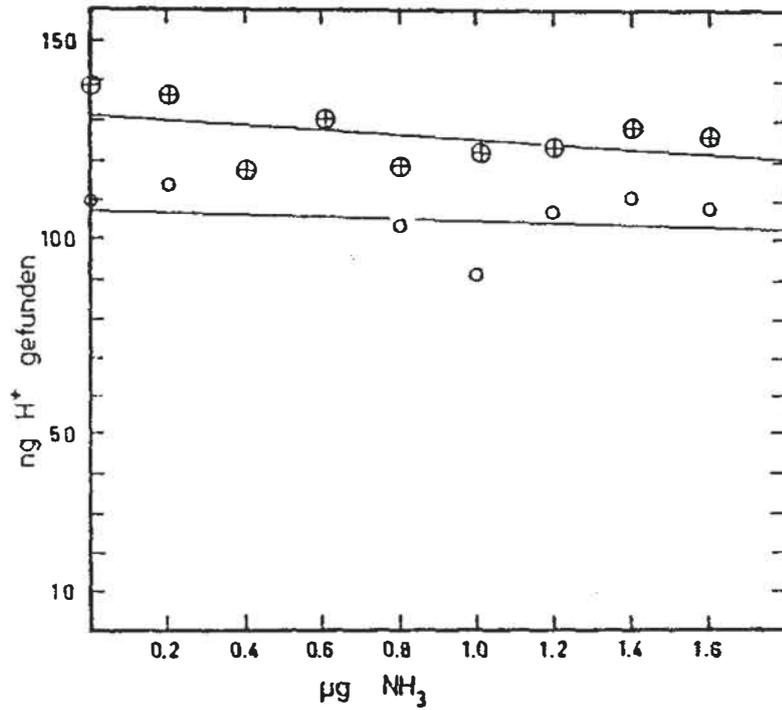


Abb. 19a Neutralisation von "trockenem" Hydrogensulfat-Partikeln durch  $\text{NH}_3$  auf Filteroberflächen.  
-⊕-  $\text{NaHSO}_4$ ; -○-  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

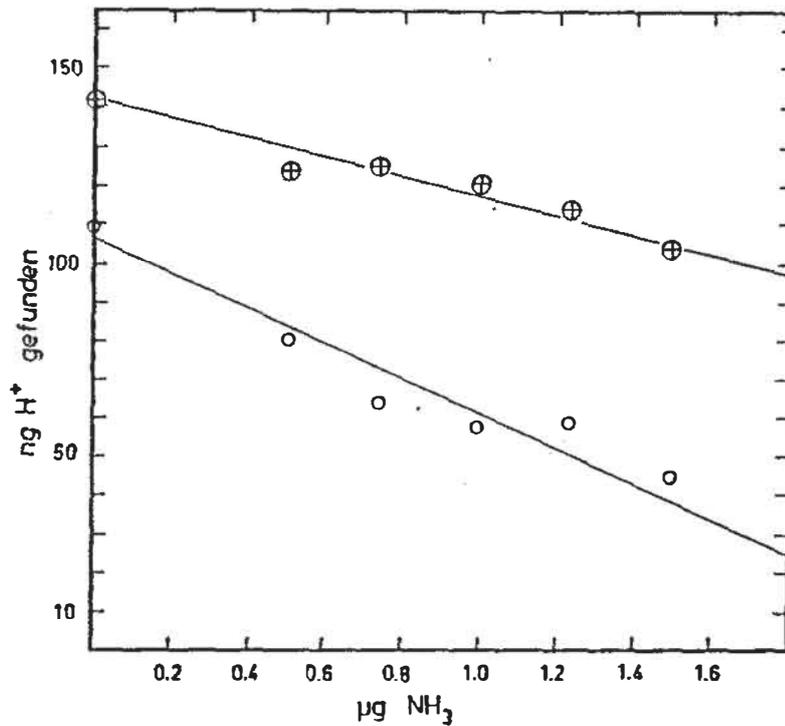


Abb. 19b Neutralisation von "feuchtem" Hydrogensulfat-Partikeln durch  $\text{NH}_3$  auf Filteroberflächen.  
-⊕-  $\text{NaHSO}_4$ ; -○-  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

wurde im "Originalzustand" (quasi trocken) weiterverwendet, die andere Hälfte durch mehrstündiges Aufbewahren über ges. NaCl-Lsg. bei 76 % rel. Feuchte vorkonditioniert ("feuchtes" Aerosol). Anschließend wurden durch die Filter nacheinander steigende Mengen eines feuchten  $N_2/NH_3$ -Eichgases (2.4 ppm  $NH_3$ , 76 % rel. Feuchte) gesaugt. Danach wurden wie oben angegeben die wäßrigen Filterextrakte auf freie Protonen analysiert.

Die Resultate (Abb. 19a u. 19b) zeigen, daß das "trockene" Aerosol (Abb. 19a) kaum mit Ammoniak reagiert. Offensichtlich ist Ammoniak selbst im feuchten Trägergas nicht in der Lage, innerhalb der kurzen Kontaktzeit ( $\sim 200$  sec) nennenswert zu reagieren. Völlig anders stellt sich die Situation bei dem bereits vorkonditionierten "feuchten" Aerosol (Abb. 19b) dar. Hier findet eine rasche Neutralisation der Hydrogensulfate statt, die im Falle von  $NH_4HSO_4$  nahezu stöchiometrisch ist. Dies dürfte eine Folge der erfolgten Solvatation der verschiedenen Salze sein. Unter normalen Probenahmebedingungen in der freien Atmosphäre muß somit bei höherer relativer Feuchte mit teilweiser bis vollständiger Neutralisation der sauren Sulfate gerechnet werden.

#### 4.3. Topochemische Reaktionen zwischen Partikeln unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf Membran-Filtern

Die Tatsache, daß auf Filteroberflächen topochemische Reaktionen ablaufen, fand bislang wenig Interesse. Eine prinzipielle Voraussetzung für den Ablauf derartiger Reaktionen ist eine inhomogene Verteilung der reaktiven Partikel auf dem Filter. Eine derartige inhomogene Verteilung kann im wesentlichen drei Ursachen haben:

1. Eine ungünstige Gestaltung des Lufteinlasses am Filterhalter,
2. den Abscheidemechanismus des Filters,
3. Auflösungs- und Rekristallisationsprozesse auf der Filteroberfläche.

Eine ungünstige Einlaßgestaltung des Filterhalters führt besonders bei großen Partikeln zu lokalen Anreicherungen unter der Einlaßöffnung. Dieser Effekt konnte dadurch demonstriert werden, daß monodisperse, mit Uranin markierte Dioctylphthalat (DOP)-Partikel (2 - 18  $\mu\text{m}$ ; Berglund-Liu-Generator) mit Hilfe eines Standard-Filterhalters (308), (S. Abb. 20) auf Nucleopore-Filtern (0.4  $\mu\text{m}$  Porenweite) gesammelt wurden. Nach der Probenahme wurde die beaufschlagte aktive Fläche jedes Filter in vier flächengleiche konzentrische Abschnitte (1 Scheibe + 3 Ringe) geteilt (s. Abb. 21). Der DOP-Gehalt der verschiedenen Filterteile

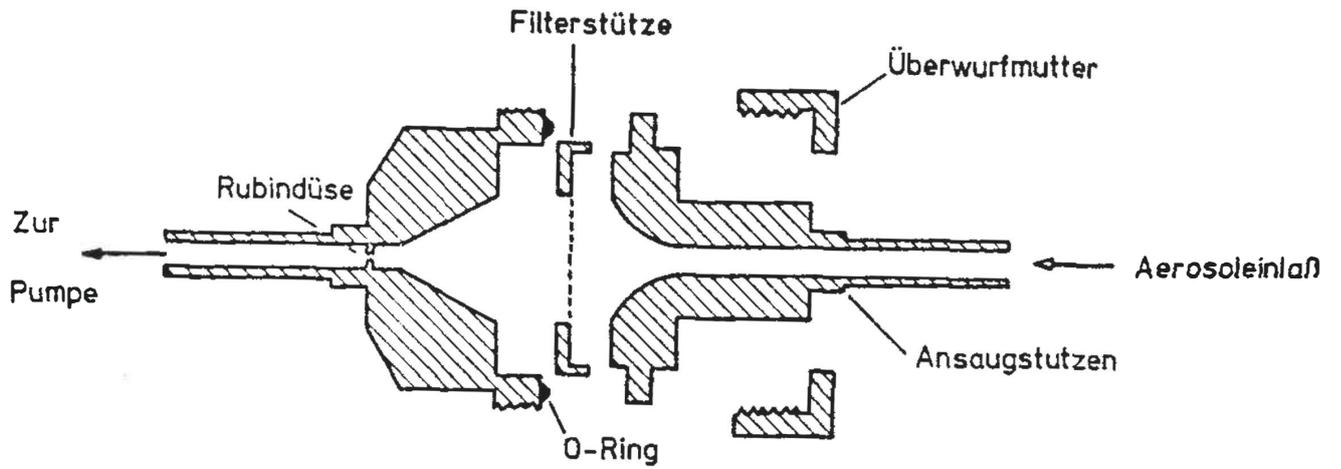


Abb. 20 Standard-Filterhalter.

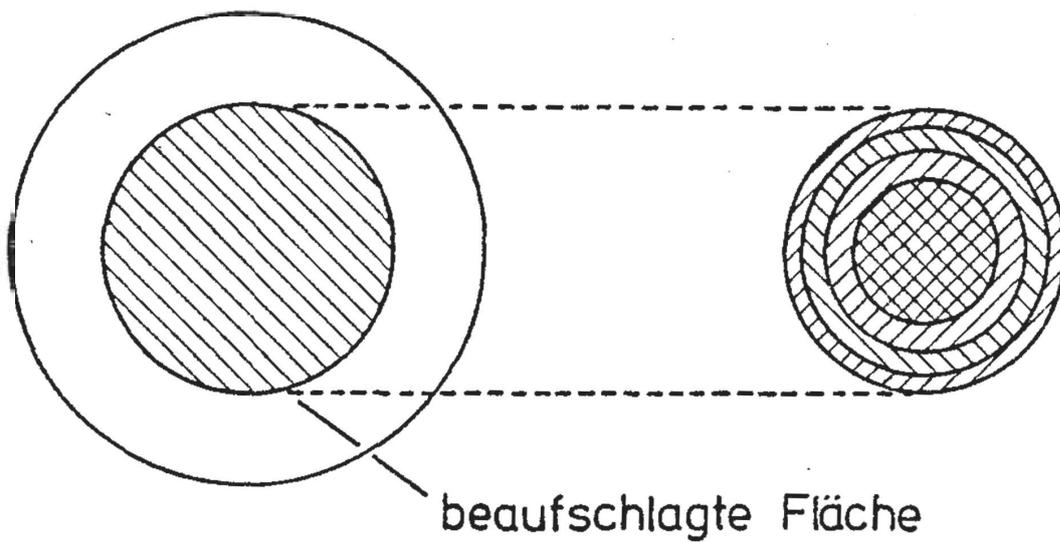


Abb. 21 Filterteilung in vier flächengleiche konzentrische Abschnitte.

konnte dann leicht durch fluorimetrische Analyse des Uranins festgestellt werden. Der Gesamtgehalt an DOP der 4 Ringe eines jeden Filters wurde durch Addition der Einzelresultate erhalten. Die Probenahmebedingungen waren: Strömungsgeschwindigkeit im Filterhalter-Einlaß ~ 35 cm/sec; Strömungsgeschwindigkeit an der aktiven Filteroberfläche ~ 1.5 cm/sec.

In Abb. 22 ist die Verteilung des DOP-Aerosoles als Funktion der Partikelgröße für das innere Viertel (a) sowie für den äußeren Ring (c) dargestellt. Durch Vergleich mit der bei einer homogenen Verteilung zu erwartenden Belegung jedes Filterabschnittes (b) ist besonders bei den größeren Partikeln die Anreicherung auf dem inneren Viertel und die Abreicherung auf dem äußeren Viertel zu erkennen. Dieser Effekt verstärkt sich naturgemäß beim Vorliegen von Partikeln, die ein größeres spez. Gewicht als DOP ( $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) haben, sowie bei Anwendung höherer Durchflüsse (Impaktoreffekt).

Weiterhin kann der Abscheidemechanismus des Membran-Filters selbst zu Partikelanreicherungen führen. Dies läßt sich sehr gut mittels REM erkennen und wird im folgenden an einigen REM-Abbildungen gezeigt. In Bild 23a sind  $3.4 \mu\text{m}$  große Ammoniumsulfatpartikel auf einem "Mitex"-Membranfilter (Porenweite  $5 \mu\text{m}$ ) zu sehen. Ihre Verteilung ist weder zufällig noch homogen. Auf einem vergrößerten Bildausschnitt (23b) ist zu erkennen, wie die Partikel vor den Filterporen angereichert werden,

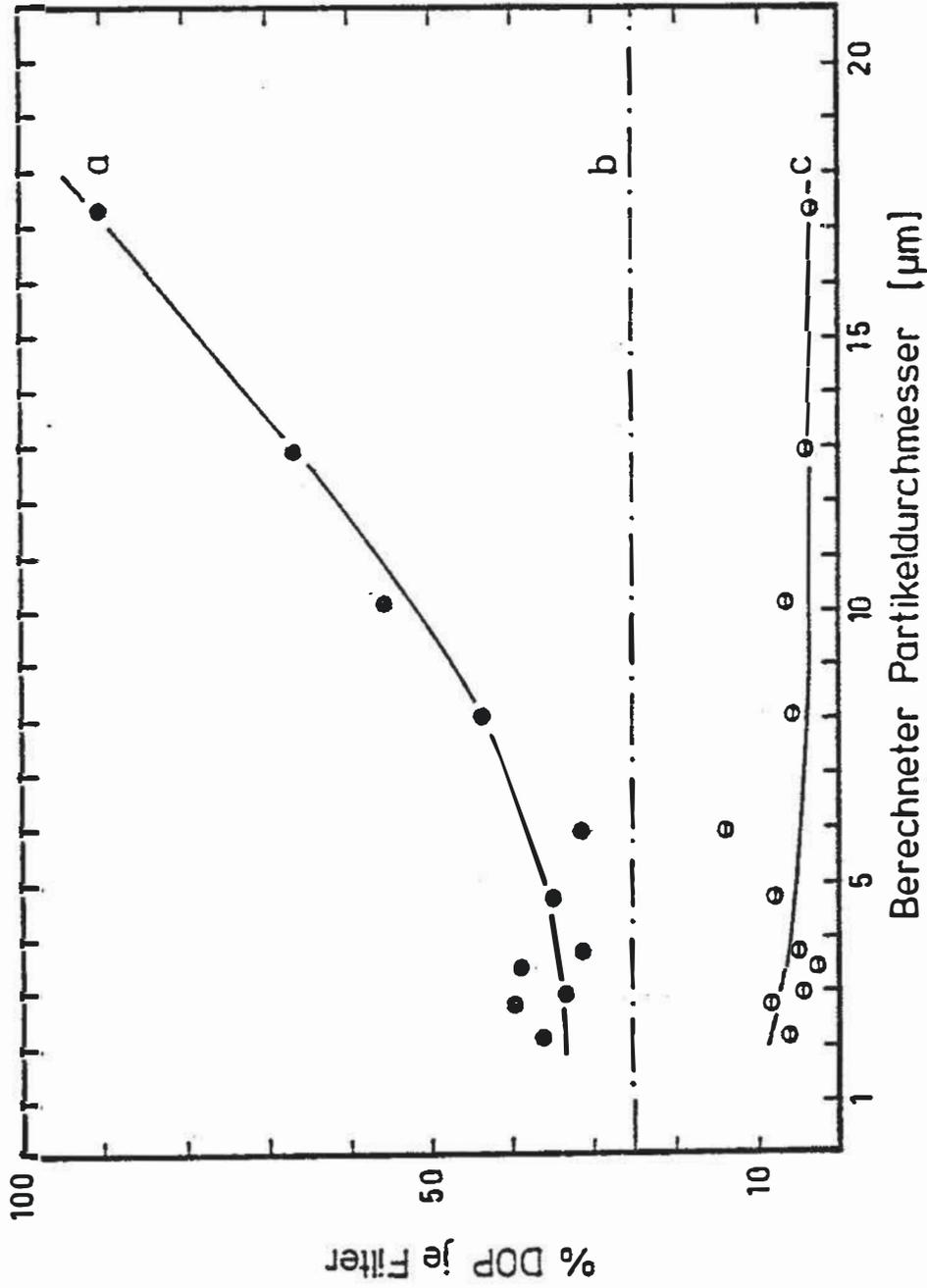


Abb. 22 Radiale Verteilung von DOP-Partikeln auf einem Nucleopore-Filter (0.4 µm Porenweite) in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Probenahmebedingungen:  $\sim 35 \text{ cm sec}^{-1}$  Einlaßgeschwindigkeit (Filterhalter);  $\sim 1.5 \text{ cm sec}^{-1}$  Geschwindigkeit über der aktiven Filterfläche.

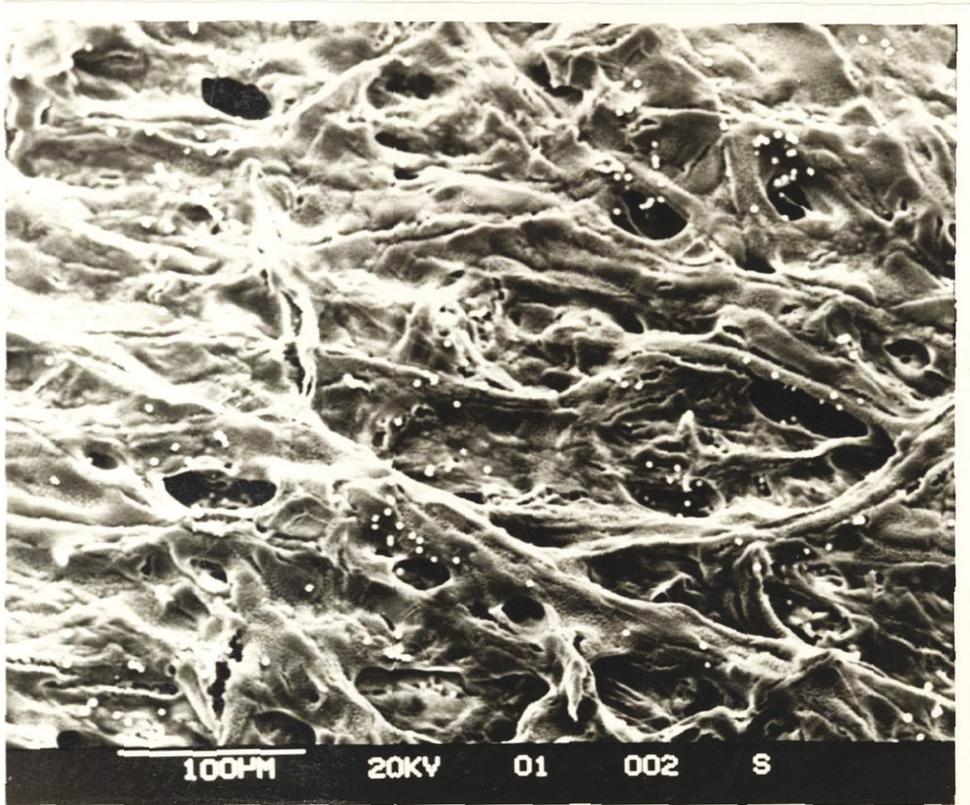


Bild 23a

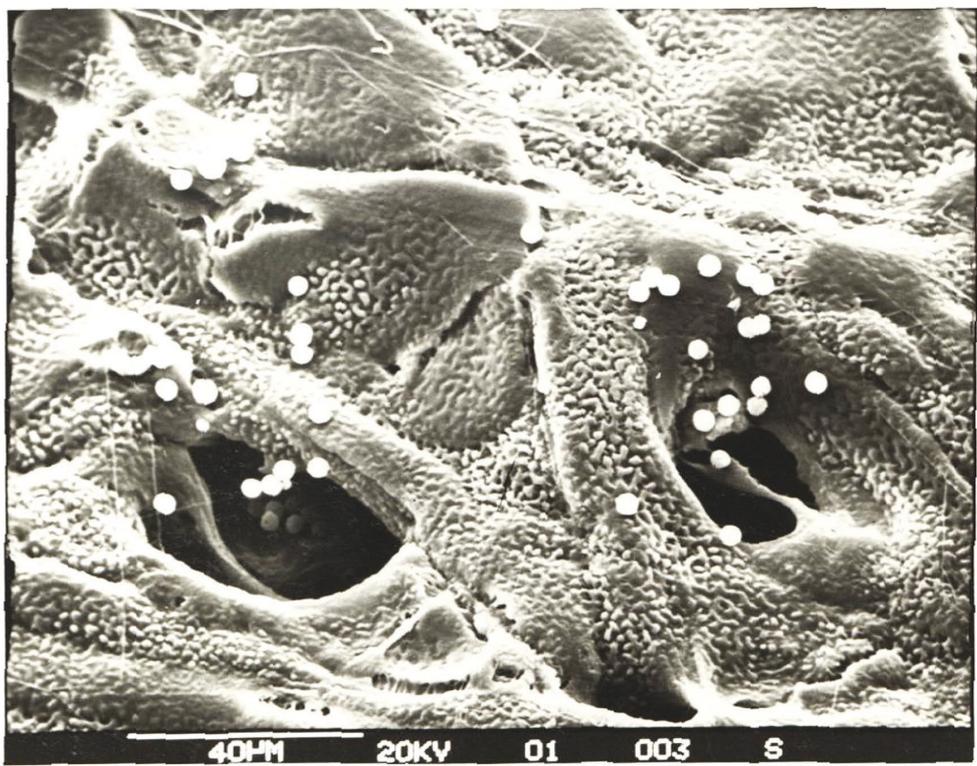


Bild 23b

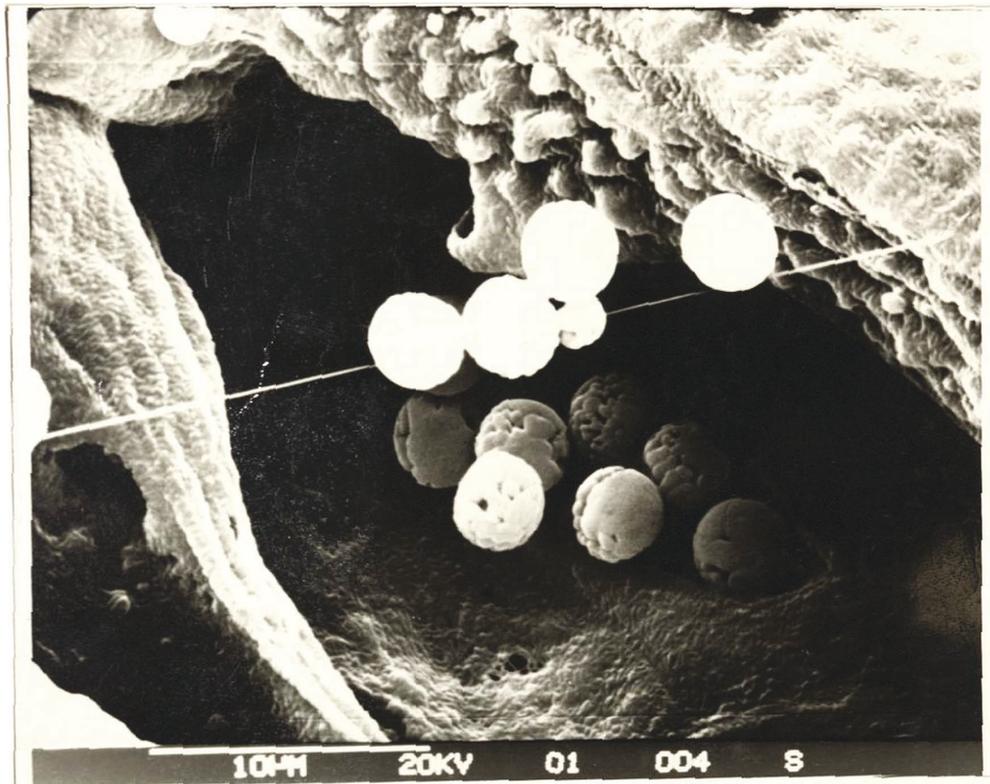


Bild 23c



Bild 23d

Abb. 23 REM-Aufnahmen (Maßstab und Beschleunigungsspannung am Bildrand).

Bild 23a - 23c:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel ( $3.4 \mu\text{m}$  berechneter Durchmesser) auf Mitex-Filter;

Bild 23d:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen ( $< 0.5 \mu\text{m}$ ), mit  $\text{NH}_3$  begast auf Mitex-Filter.

da sie offenbar weitgehend den Strömungslinien des Trägermediums während der Filtration folgen. Eine noch stärkere Vergrößerung (Bild 23c) zeigt, wie die Partikel in einer Filterpore kollidieren. Die hieraus ebenfalls ersichtliche Ansammlung von Partikeln auf restlichen Gewebefäden im Teflon-Filter ist ein verbreitetes, vermutlich auf elektrostatischen Effekten beruhendes Phänomen. Noch ausgeprägter liegt diese Erscheinung in Bild 23d vor. Hier handelt es sich um Submikron-Schwefelsäure-Tröpfchen (s. Kap. 3.), die nach der Probenahme auf einem Teflon-Filter mit Ammoniak neutralisiert wurden.

Die REM-Partikeluntersuchung von beladenen Nuclepore-Membranfiltern (Bild 24) zeigt zweifellos die inhomogenste Verteilung von Partikeln auf einem Membranfilter. Als Testaerosol wurde hier mit  $\text{NH}_3$  gasphasenneutralisierte Schwefelsäure mit einem Partikeldurchmesser von  $< 0.1 \mu\text{m}$  verwendet ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Generator, Kap. 3). Diese extrem inhomogene Verteilung wird durch den Abscheidemechanismus bei Filtern mit wohldefinierten Porendurchmessern verursacht und ist bereits Gegenstand mehrerer theoretischer Arbeiten (309 - 314) gewesen.

Das Ausmaß der chemischen Folgen von solchen Agglomerationen sollte nun experimentell belegt werden. Von einer früheren Untersuchung her war bekannt, daß bei Verwendung von sehr großen Partikeln ( $3 \mu\text{m Na}_2\text{SO}_4$  und  $9.1 \mu\text{m}$

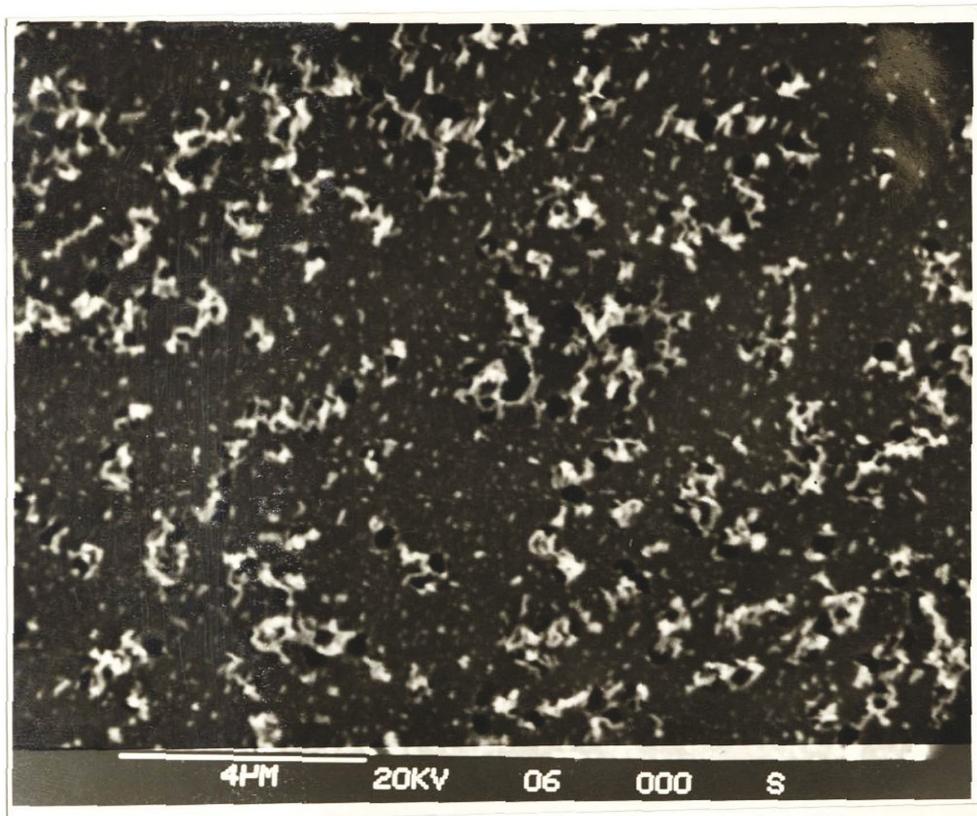


Abb. 24 REM-Aufnahme (Maßstab und Beschleunigungs-  
spannung am Bildrand).

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) auf Nuclepore-  
Filter.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Nuclepore-Filtern) diese vollständig miteinander zu nicht identifizierten Mischphasen reagierten (223). Dies ist nach den nunmehr vorliegenden Ergebnissen über die inhomogene Verteilung der großen Partikel kein überraschendes Resultat mehr. Dennoch wurden die früheren Versuche wiederholt, und zwar diesmal mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aerosol (3.4 µm) und H<sub>2</sub>SO-Aerosol (2.0 µm) unter Verwendung von Mitex-Filtern zur Probenahme. Mehrere Filter wurden mit jeweils der gleichen Menge (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> belegt und dann mit steigenden Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beaufschlagt. Danach wurden alle Filter 20 h bei 76 % rel. Feuchte aufbewahrt. Nach Trocknung über Silica-Gel (~ 4 h) wurden alle Filter mit Benzaldehyd als selektivem Lösungsmittel für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert (139, 223), die organ. Phasen mit H<sub>2</sub>O rückextrahiert und in den Rückextrakten der Protonengehalt mit der RTD bestimmt. Wie ersichtlich ist (Abb. 25) nimmt auch in diesen Fällen mit steigendem Molverhältnis Ammoniumsulfat/Schwefelsäure die Menge extrahierbarer Schwefelsäure ab. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine Bildung von gemischten, sauren Sulfaten durch topochemische Reaktionen zurückzuführen (139). Brosset et al. (4, 85, 86, 88) beschreiben das Vorkommen von derartigen gemischten Sulfaten im natürlichen Aerosol, ohne jedoch auf deren mögliche Bildung durch topochemische Reaktionen bei der Probenahme einzugehen (315).

Die Verluste an freier Säure waren bei Probenahme mit Mitex-Filtern nicht von der selben Größenordnung wie bei Verwendung von Nuclepore-Filtern. Durch Röntgen-

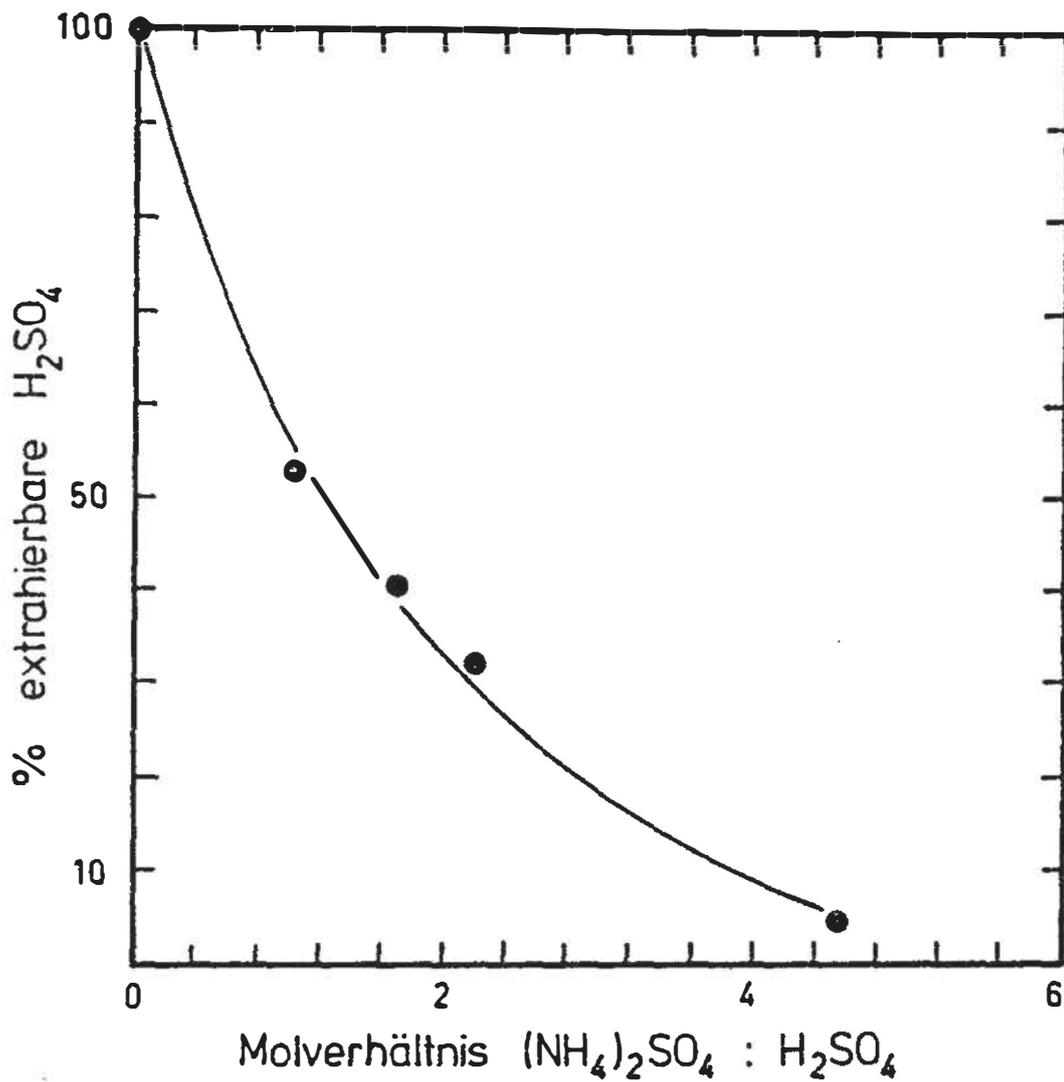


Abb. 25 Abnahme der Menge an freier Schwefelsäure auf Mitex-Filtern als Funktion des Molverhältnisses  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Aerosole mit Berglund-Liu-Generator erzeugt;  
Partikelgrößen  $3.4 \mu\text{m}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $2.0 \mu\text{m}$   
 $(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ;  $21.9 \cdot 10^{-9}$  Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  je Filter.

fluoreszenz-Mikroanalyse konnte das unterschiedliche Verhalten dieser Filter geklärt werden (316). Danach "zerplatzt" ein Schwefelsäure-Partikel beim Auftreffen auf das Nuclepore-Filter, kann sich dann schon bei geringen relat. Feuchten über die hydrophile Oberfläche dieses Filtermaterials ausbreiten (Bild 26a) und so selbst mit entfernteren Partikeln reagieren. Anders liegen die Verhältnisse auf den hydrophoben Oberflächen von Mitex-Filtern. Hier behält das zurückgehaltene  $H_2SO_4$  Tröpfchen seine ursprüngliche Form im wesentlichen bei (Bild 26b), sofern es nicht in kleinere Satelliten zerplatzt. Ein Ausbreiten über die Oberfläche erfolgt erst bei höheren relat. Feuchten (76 %, 93 %). Das unterschiedliche Verhalten beider Filtertypen konnte mit verschiedenen Aerosolen wie KCl, NaCl und KJ als basischen Komponenten und Schwefelsäure,  $NaHSO_4$  und  $NH_4HSO_4$  als Säuren gezeigt werden.

Eine weitere REM-Aufnahme (Bild 27) zeigt, daß die hohe Reaktivität von Partikeln auf einem Nuclepore-Filter nicht auf  $H_2SO_4$  oder saure Sulfate beschränkt ist. In der Abbildung ist zu sehen, welche Veränderungen sich nach mehrtägiger Aufbewahrung unter Raumluftbedingungen (relat. Feuchte 40 - 70 %) auf einem mit Natriumsulfat-Aerosol ( $\sim 3 \mu m$ ; Berglund-Liu-Generator) beladenen Nuclepore-Filter abspielen. Neben einem noch konservierten Partikel befinden sich drei wallähnliche Gebilde, die vermutlich durch Auflösung und Rekristallisation vom  $Na_2SO_4$  entstanden sind. Damit ist gezeigt, daß sich nicht nur Schwefelsäure auf

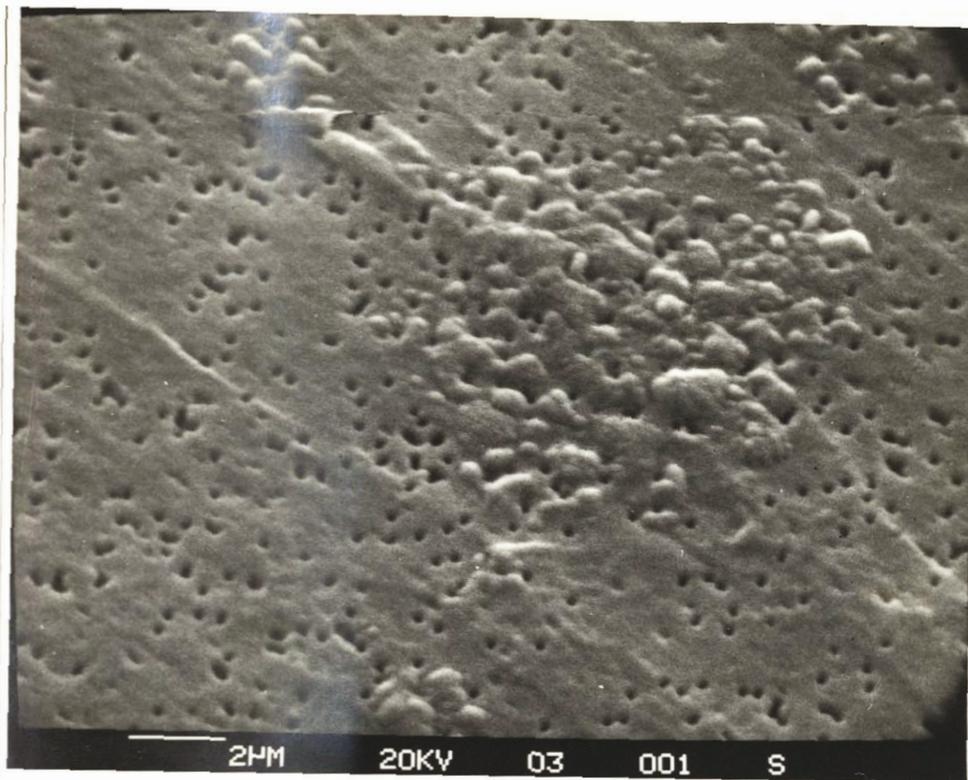


Bild 26a



Bild 26b

Abb. 26a, b REM-Aufnahmen (Maßstab und Beschleunigungs-  
spannung am Bildrand)

Bild 26a =  $H_2SO_4$ -Tröpfchen (ursprünglich  $7.2 \mu m$ ) auf Nucleopore-Filter  
Vor REM-Untersuchung mit  $NH_3$  begast und trocken aufbewahrt

Bild 26b =  $H_2SO_4$ -Tröpfchen ( $7.2 \mu m$ ) auf Mitex-Filter. Vor REM-Unter-  
suchung mit  $NH_3$  begast und trocken aufbewahrt.

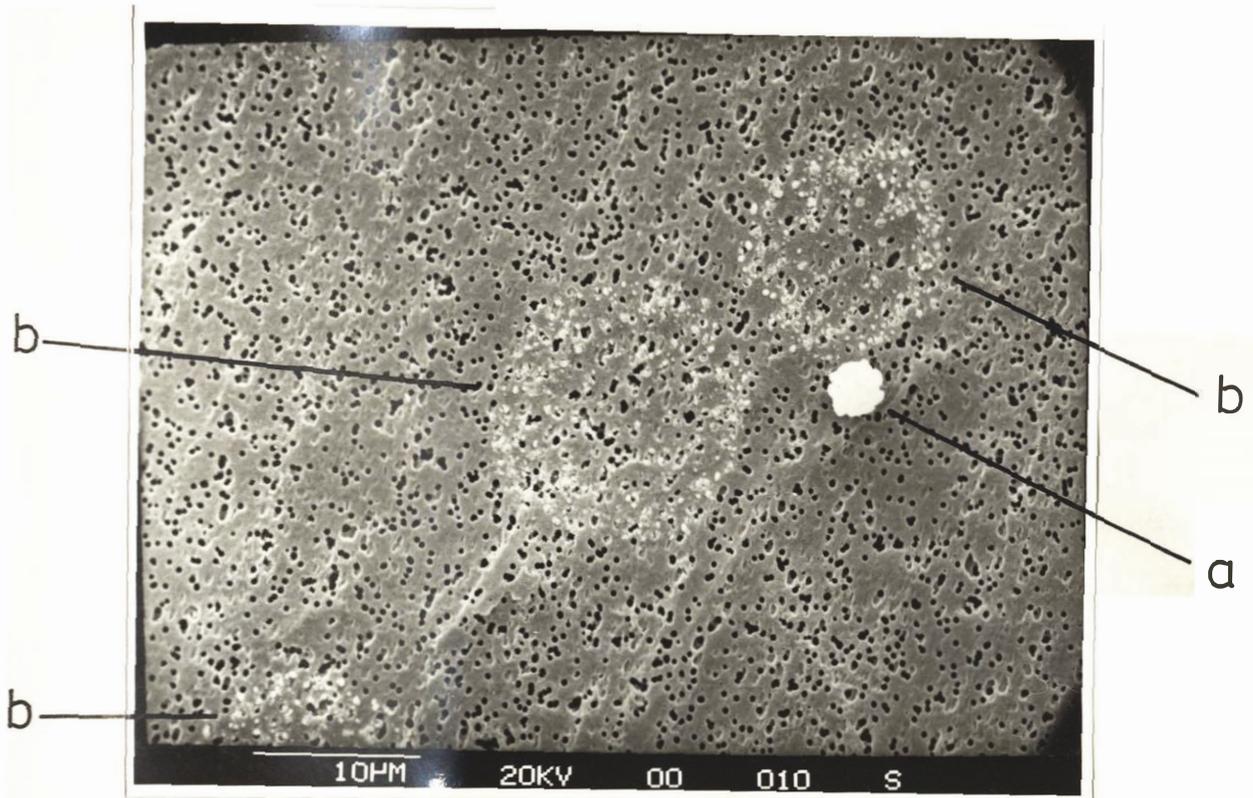


Abb. 27 REM-Aufnahme (Maßstab und Beschleunigungs-  
spannung am Bildrand).  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Partikel (3 µm) auf Nuclepore-Filter; intak-  
tes Partikel (a) und rekristallisierte Partikel (b)

	µg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Filter (n = 5)	µg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Filter (n = 5)
Ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 31 % r. F.	-	3.17 ± 0.71
Mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 31 % r. F.	6.35 ± 0.37	1.52 ± 0.18
Ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 76 % r. F.	-	6.52 ± 1.33
Mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 76 % r. F.	6.26 ± 0.36	5.39 ± 0.64

Tabelle 8

Umsetzung von Submikron-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Tröpfchen mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Partikeln  
(< 0.1 µm) auf Nuclepore-Filtern

einer derartigen Filteroberfläche ausbreiten kann, sondern - bei entsprechend hoher Feuchte - auch ein Salzpartikel. Dies dürfte ein weiterer Grund für die vollständige Umsetzung von Natriumsulfat-Partikeln mit Schwefelsäure-Tröpfchen auf Nuclepore-Filtern (223) sein.

Wie Sulfate stellen auch Halogenide eine Senke für  $H_2SO_4$  auf Filtern dar, wobei in diesem Fall die entsprechenden flüchtigen Halogenwasserstoffsäuren entstehen und zu einem Verlust an Halogenid führen (316). Harker et al. (64) vermuten, daß von ihnen beobachtete Nitratverluste bei der Filterprobenahme von  $H_2SO_4$ -Aerosol ebenfalls auf einer Umsetzung des letzteren mit Salzen, nämlich Nitraten, beruhen.

Zur Klärung des eben genannten Befundes wurden 10 Nuclepore-Filter mit jeweils gleichen Mengen polydisperssem Ammoniumnitrat-Aerosols ( $< 0.1 \mu m$ ) belegt (Kap. 2.2.). Danach wurden 5 der Filter 10 Min. lang mit Submikron- $H_2SO_4$ -Aerosol (Kap. 3.) beaufschlagt. Schließlich wurden alle Filter 15 h bei einer relativen Feuchte von 31 % aufbewahrt und dann auf ihren Nitratgehalt bzw. Sulfatgehalt analysiert. Dasselbe Experiment wurde bei 76 % r. F. wiederholt. Als Analysenverfahren kamen für Sulfat die IVA (225) und für Nitrat das photometrische Verfahren nach C. R. Sawicki und F. P. Scaringelli (317) zur Anwendung (s. 6.7.3.). Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt. Wie ersichtlich ist, findet besonders bei niedrigen relat.

Feuchten (31 %) eine signifikante Abreicherung von Nitrat, d. h. eine Verflüchtigung von  $\text{HNO}_3$  statt. Parallel durchgeführte Ammoniumgehaltmessungen zeigten, daß keine Ammoniumabreicherung vom Filter durch Verflüchtigung stattfand. Somit ist bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im atmosphärischen Aerosol mit einer Metathese von Ammoniumnitrat zu Ammoniumsulfat auf Filtern zu rechnen.

Um nun zu zeigen, daß auch natürliche Background-Aerosole mit Schwefelsäure reagieren können, wurde folgendes Experiment unternommen: Nuclepore-Filter, die bereits mit natürlichem Aerosol vom Schauinsland/Schwarzwald belegt waren (Probenvolumen jeweils  $\sim 1 \text{ m}^3$ ), wurden erneut als Sammelfilter für Submikron-Schwefelsäure-Aerosol (Kap. 3.) eingesetzt und mit je  $\sim 7.8 \mu\text{g}$  Schwefelsäure beaufschlagt. Die Filter wurden 20 h bei einer relativen Feuchte von 76 % aufbewahrt und anschließend ca. 4 h über Silica-Gel getrocknet. Vor und nach der Schwefelsäurebeaufschlagung wurden die relat. Gehalte von Kalium (Bezugselement), Chlorid und Schwefel in den Staubproben mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Falls nun eine Reaktion der Schwefelsäure mit Chloriden zu flüchtiger Salzsäure stattfindet, müßte dies an einer Änderung des Cl/K-Verhältnisses sichtbar werden. Wie die Ergebnisse in Abb. 28 zeigen, ist dies tatsächlich der Fall. Da die niedrigen Cl- und K-Gehalte in den untersuchten Proben zu stark schwankenden Fluoreszenz-Zähl-

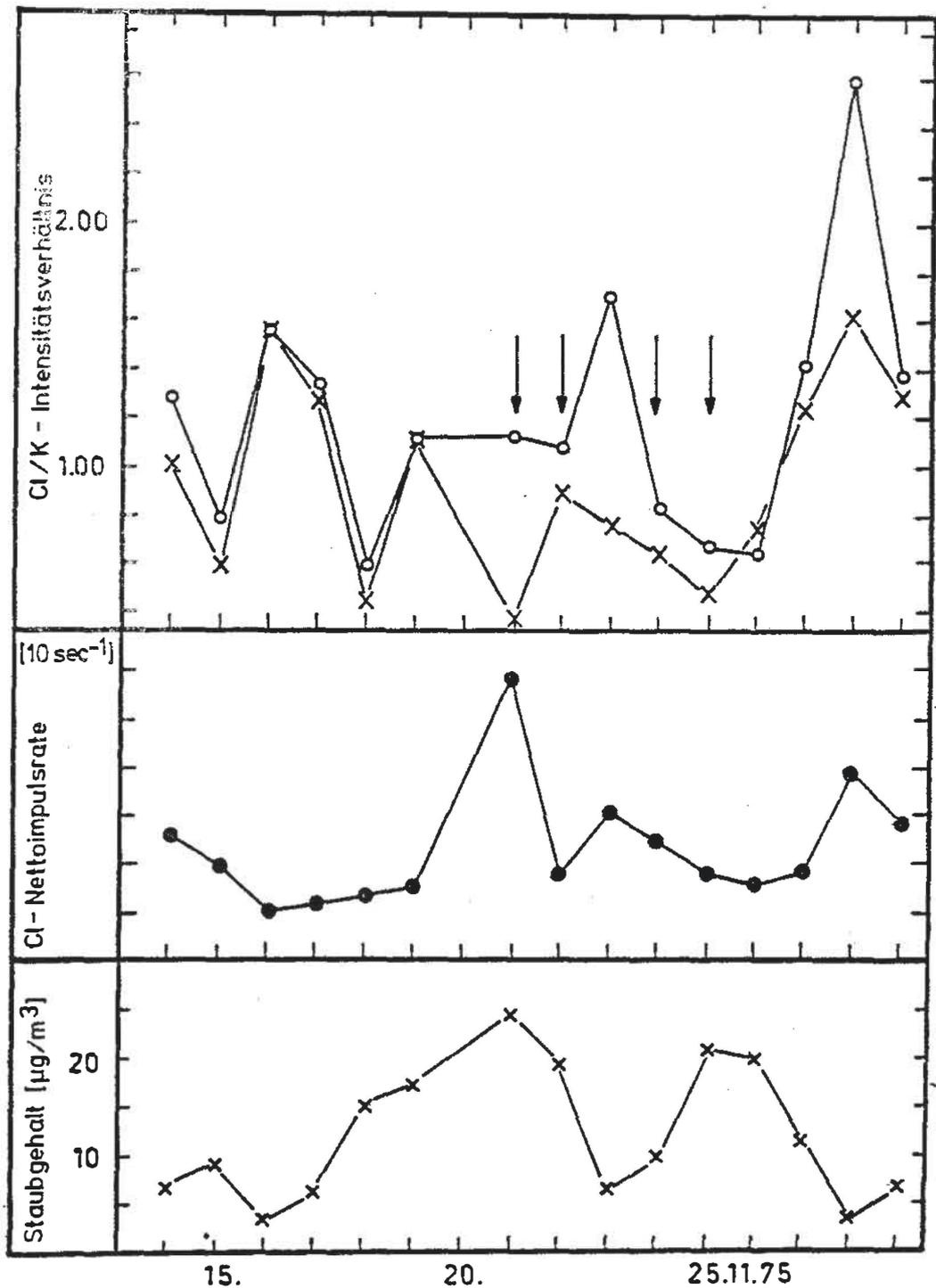


Abb. 28 Änderung des Cl/K-Verhältnisses in Staubproben vom Schauinsland nach Beaufschlagung der Filter mit je 7,8 µg Submikron-Schwefelsäure. (-o- vor Beaufschlagung, -x- nach Beaufschlagung). Röntgenfluoreszenz-Nettozählraten als Maß für die vorliegenden Cl- bzw. K-Mengen.

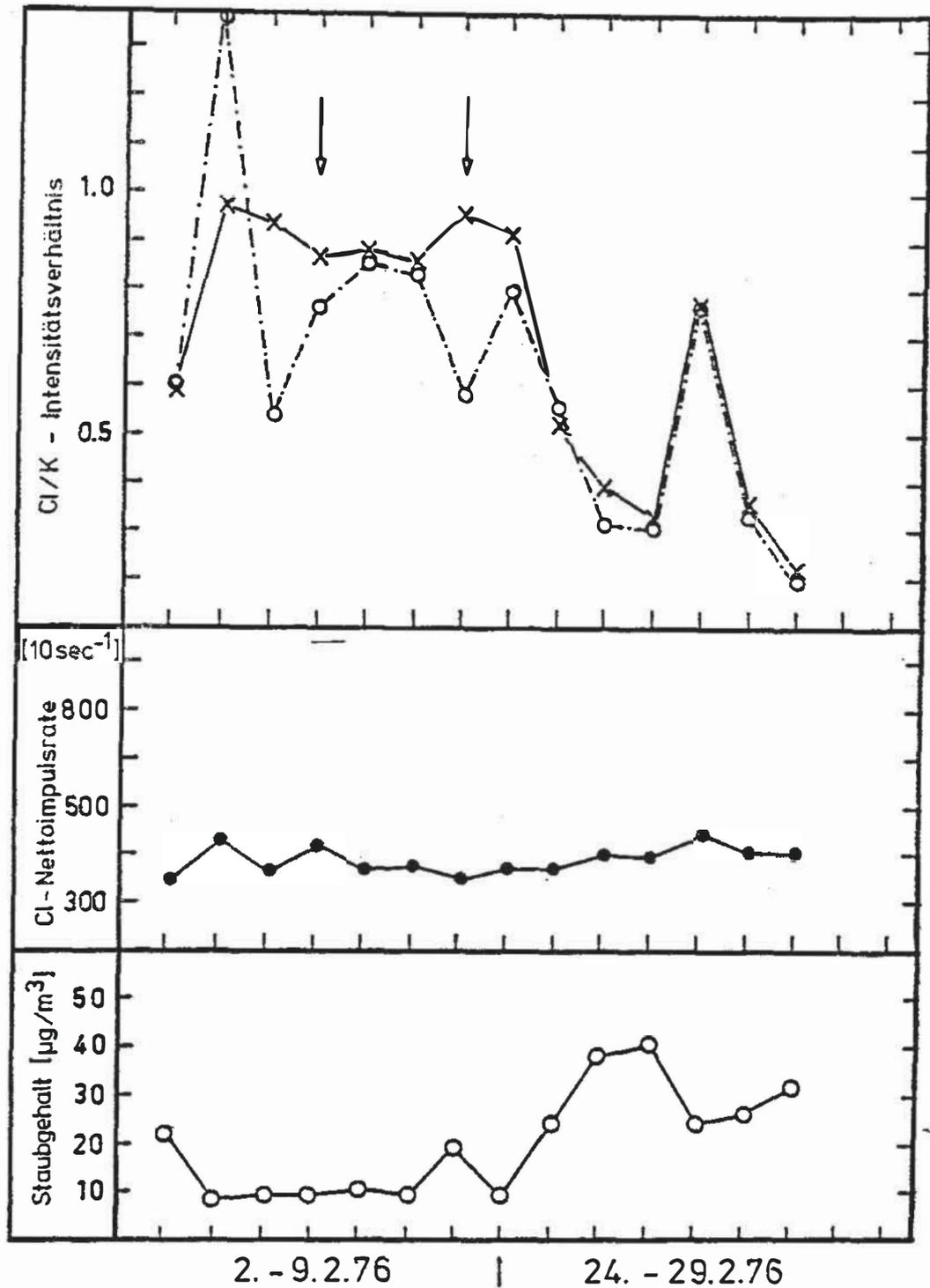


Abb. 29 Änderung des Cl/K-Verhältnisses in Staubproben vom Schauinsland nach Beaufschlagung der Filter mit je 4,6 µg NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> (< 0,3 µm). (-x- vor Beaufschlagung, -o- nach Beaufschlagung) Röntgenfluoreszenz-Nettozählraten als Maß für die vorliegenden Cl- bzw. K-Mengen.

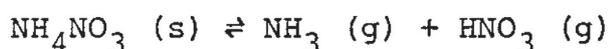
raten führten, wurde die Signifikanz des Auftretens topochemischer Reaktionen statistisch mit Hilfe von F-Test und t-Test (318) ermittelt. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Tagesproben in Abb. 28 weisen auf eine mit 95 % gesicherte Reaktion nach der Beaufschlagung mit  $H_2SO_4$  hin.

Dasselbe Experiment wurde wiederholt, diesmal jedoch mit polydisperssem Ammoniumhydrogensulfat-Aerosol ( $< 0.3 \mu m$ ) als Säure. Das Ergebnis ist in der Abb. 29 dargestellt. Auch hier sind die mit 95 % Wahrscheinlichkeit statistisch gesicherten Fälle einer topochemischen Reaktion mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Filterprobenahme basischer und saurer Komponenten durch den Abscheidemechanismus und die Oberflächeneigenschaften der verwendeten Filter mit topochemischen Reaktionen gerechnet werden muß. Aufbauend auf den hier geschilderten Untersuchungen wurde ein Verfahren entwickelt, das die Bestimmung von Aerosol-Schwefelsäure auf Grund derartiger Effekte gestattet (319). Hierauf wird jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen.

#### 4.4. Verluste durch Verdampfen bereits abgeschiedener Aerosole

Niederschlagsanalysen durch Klockow et al. (2) zeigen eine eindeutige Korrelation zwischen Ammonium- und Nitrat-Konzentration. Es ist deshalb wichtig, zu wissen, ob ein  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosol in der freien Atmosphäre überhaupt existiert und ob während einer Aerosolprobenahme auf Filtern, Ammoniumnitrat-Partikel innerhalb der Probenahme-Periode stabil bleiben. Falls nämlich die Partikel während der Anreicherung gemäß dem Gleichgewicht

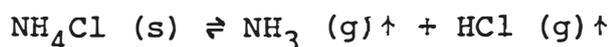


in ihre gasförmigen Komponenten zerfallen, wird entweder ihr Nichtvorhandensein oder wenigstens ein Minderbefund vorgetäuscht. Thermodynamische Überlegungen an Hand vorliegender Meßergebnisse für  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  und Partikelnitrat in Außenluft führten A. W. Stelson et al. (66) zu der Annahme, daß Ammoniumnitrat schon bei Temperaturen zwischen 25 - 37 °C einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck bezüglich seiner Zerfallskomponenten besitzt. Weitere Untersuchungen von G. J. Doyle et al. (65) unterstützen nachdrücklich diese Überlegungen.

Um diese Befunde mit künstlich erzeugten Ammoniumnitrat-Aerosol zu überprüfen, wurde folgendes Experi-

ment unternommen: Es wurden je 10 Nucleopore-Filter (0.4  $\mu\text{m}$  Porengröße) mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosol ( $< 0.3 \mu\text{m}$ ) beaufschlagt. Fünf der Filter wurden unmittelbar nach der Probenahme mit bidest. Wasser extrahiert und die Extrakte auf ihren Nitratgehalt analysiert. Die fünf restlichen Filter, mit der gleichen Menge  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , wurden in 5 parallel angeordnete Standardfilterhalter eingelegt und 16 h mit trockenem Stickstoff (58 l/h) durchspült. Danach wurde auch auf diesen Filtern wie oben die Nitratmenge bestimmt. Die gleiche Untersuchung wurde mit einem zweiten Satz von 10 Filtern wiederholt, nur daß diesmal feuchter Stickstoff (60 % rel. Feuchte) durch 5 der mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  beaufschlagten Filter gesaugt wurde (21 h). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Wie ersichtlich ist, muß bei einer Filterprobenahme von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit erheblichen Verlusten durch Verflüchtigung gerechnet werden. Diese Ergebnisse werden durch zwei erst kürzlich erschienene Arbeiten von J. Forrest et al. (63) sowie B. R. Appel et al. (200) bestätigt. Die genannten Autoren haben ihre Untersuchungen im Prinzip ebenfalls in der oben beschriebenen Weise durchgeführt.

Da der Verdacht besteht, daß sich auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemäß der Gleichung



rel. Feuchte	$\mu\text{g NO}_3^-/\text{Filter}$ vorgegeben (n = 5)	$\mu\text{g NO}_3^-/\text{Filter}$ gefunden (n = 5)	Durchgezogenes Volumen an $\text{N}_2/\text{Filter}$ [ $\text{m}^3$ ]
0 %	$3.39 \pm 0.50$	$0.81 \pm 0.11$	0.93
~60 %	$7.93 \pm 0.44$	$0.32 \pm 0.32$	1.22

Tabelle 9

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Verdampfung von Nuclepore-Filtern

rel. Feuchte	$\mu\text{g Cl}^-/\text{Filter}$ vorgegeben (n = 10)	$\mu\text{g Cl}^-/\text{Filter}$ gefunden (n = 5)	$\mu\text{g NH}_4^+/\text{Filter}$ vorgegeben (n = 10)	$\mu\text{g NH}_4^+/\text{Filter}$ gefunden (n = 5)	Durchgezogene Luftmenge/Filter [ $\text{m}^3$ ]
10 %		$5.84 \pm 1.70$		$2.81 \pm 0.98$	1.436
	$9.32 \pm 0.81$		$5.14 \pm 0.21$		
75 %		$1.26 \pm 0.87$		$0.30 \pm 0.39$	0.972

Tabelle 10

$\text{NH}_4\text{Cl}$ -Verdampfung von Nuclepore-Filtern

vom Filter verflüchtigen kann, wurden die Versuche mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Aerosol wiederholt. Hierzu wurden 20 Nucleopore-Filter mit derselben Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) belegt. Anschließend wurden 10 Filter sofort mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. extrahiert. Durch je 5 der beaufschlagten Filter wurde nun in der eben genannten Parallel-Filterhalteranordnung nahezu trockene bzw. feuchte Preßluft gesaugt ( $\sim 60 \text{ l/h}$ ). Danach wurden auch diese Filter mit Wasser extrahiert und schließlich alle Extrakte mittels IVA auf Chlorid (s. Kap. 6.7.4.) und mit der photometrischen Indophenolblaumethode (s. Kap. 7.) auf Ammonium analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Wie sich feststellen läßt, sind auch bei der Filterprobenahme von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Verdampfungsverluste zu befürchten.

#### 4.5. Untersuchung der Wechselwirkung gasförmiger HCl mit verschiedenen Filtermaterialien

Zur Untersuchung der Wechselwirkung einer gasförmigen Säure, hier HCl, mit Filtern kam die Photoelektronenspektroskopie (ESCA) zur Anwendung. Mit dieser Methode ist es möglich, ausschließlich die Oberfläche einer Probe zu untersuchen, da die emittierten Elektronen aus einer Tiefe von maximal 2 nm ( $20 \text{ \AA}$ ) stammen (320).

##### 4.5.1. Allgemeine Grundlagen zur ESCA

Die ESCA ermöglicht die qualitative und unter speziellen Randbedingungen auch quantitative Untersuchung der Oberfläche einer Probe. Durch eine definierte Strahlenquelle (z. B.  $K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung von Al) werden in der untersuchten Probe Elektronen aus ihren Orbitalen herausgeschlagen. Im elektrischen Analysator (Abb. 30) wird die kinetische Energie der emittierten Elektronen ermittelt. Dabei werden die Elektronen innerhalb bestimmter Energieintervalle in einem Detektor gezählt. Durch Variation der Spannung an den Elektroden des Analysators kann jeweils ein Energiebereich abgefahren und aufgezeichnet werden. Auf diese Weise erhält man die Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit in den Detektor gelangen, als Funktion ihrer kinetischen Energie. Nach dem Energieerhaltungssatz gilt für die kinetische Energie der emittierten Elektronen (s. Abb. 30):

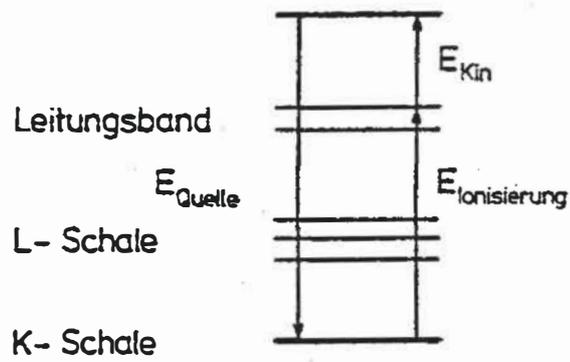
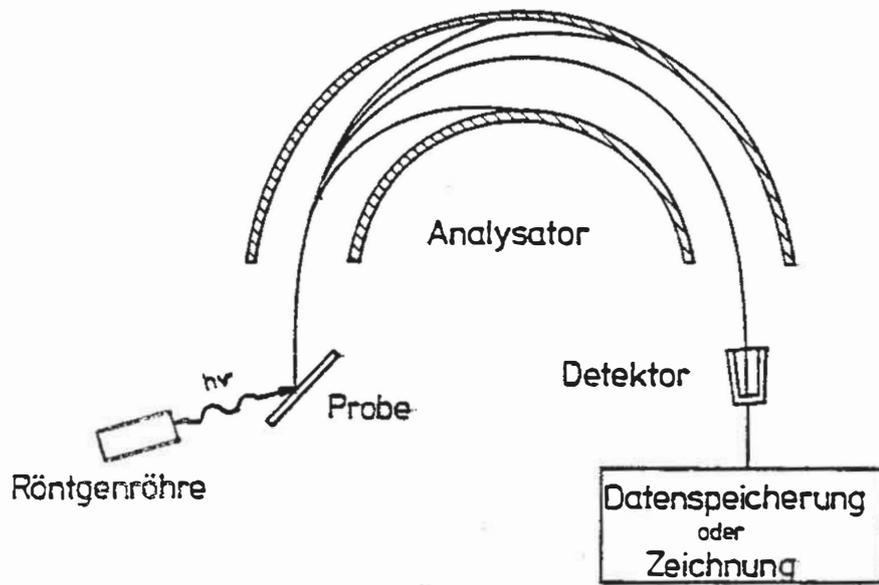


Abb. 30 Prinzip und Blockschaltbild des Photoelektronen-Spektrometers.

$$E_{\text{Kin}} = E_{\text{Quelle}} - E_{\text{Ionisierung}} + W$$

Dabei ist  $E_{\text{Quelle}}$  bekannt, zum Beispiel:  $E_{K\alpha}(\text{Al}) = 1487 \text{ eV}$  (312). Die Größe  $W$  kennzeichnet einen gerätebedingten Widerstand für die Elektronen beim Austritt aus der Probenkammer;  $W$  wird im allgemeinen eingeeicht. Dadurch, daß man die kin. Energie der emittierten Elektronen mißt, hat man die Möglichkeit, Ionisierungsenergien zu bestimmen. Letztere sind ihrerseits abhängig vom untersuchten Element, aber auch von dessen Ladungszustand, so daß es prinzipiell möglich ist, in einer Probe mehrere Ladungszustände eines Elementes nebeneinander nachzuweisen.

Dieses Verfahren wurde in den letzten Jahren verstärkt zur qualitativen Beschreibung von Aerosolproben verwendet. Speziell Schwefel- und Stickstoff-Komponenten wurden auf verschiedene Oxidationszustände hin untersucht (322). Jedoch läßt sich mit ESCA auch die Sorption von reaktiven Spezies an Oberflächen erkennen. Hierbei ist eine quantitative Beschreibung der Verhältnisse nur an Einkristallflächen möglich. An der "rauen" inhomogen belegten Oberfläche eines Filters kann jedoch nur eine qualitative Unterscheidung darüber getroffen werden, ob eine reversible (physikalische) oder irreversible (chemische) Sorption einer reaktiven Spezies vorliegt.

#### 4.5.2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Das zur Verfügung stehende Gerät bietet die Möglichkeit, die Proben bei verschiedenen Temperaturen zu vermessen. Die Erwärmung der Probe wird durch eine Widerstandsheizung mit Thermoelementanzeige bewerkstelligt. Zur Kühlung dient flüssiger Stickstoff, welcher mittels einer Membranpumpe durch das Innere des Probenhalters gezogen wird. Zusätzlich kann die Probenoberfläche noch mit einem Argon-Plasma behandelt werden. Hierdurch läßt sich eine Schicht von ca. 250 nm Dicke pro 5 min. von der Oberfläche der Probe abtragen (333).

Trockene, gasförmige HCl wurde in einem evakuierten ( $1.33 \cdot 10^{-5}$  bar) 500 ml-Schliffkolben dadurch erzeugt, daß stöchiometrische Mengen von NaCl und  $H_2SO_4$  gemischt wurden. Daraus konnte dann über ein Feindosierventil ein ständiger HCl-Strom über das auf dem Probenhalter des Gerätes montierte Membranfilter geleitet werden (s. Abb. 31).

Es wurde nach folgendem Arbeitsplan vorgegangen:

1. Evakuieren der Probenkammer auf  $1.33 \cdot 10^{-10}$  bar.
2. Abkühlen der Probe (leeres Filter) auf  $-150^{\circ}C$ .
3. Aufnahme des Filter-Spektrums (Blind-Spektrum).
4. Einstellen des HCl-Gasstromes durch Druckerhöhung auf  $1.33 \cdot 10^{-7}$  bar. Dauer der HCl-Spülung: 15 Min.

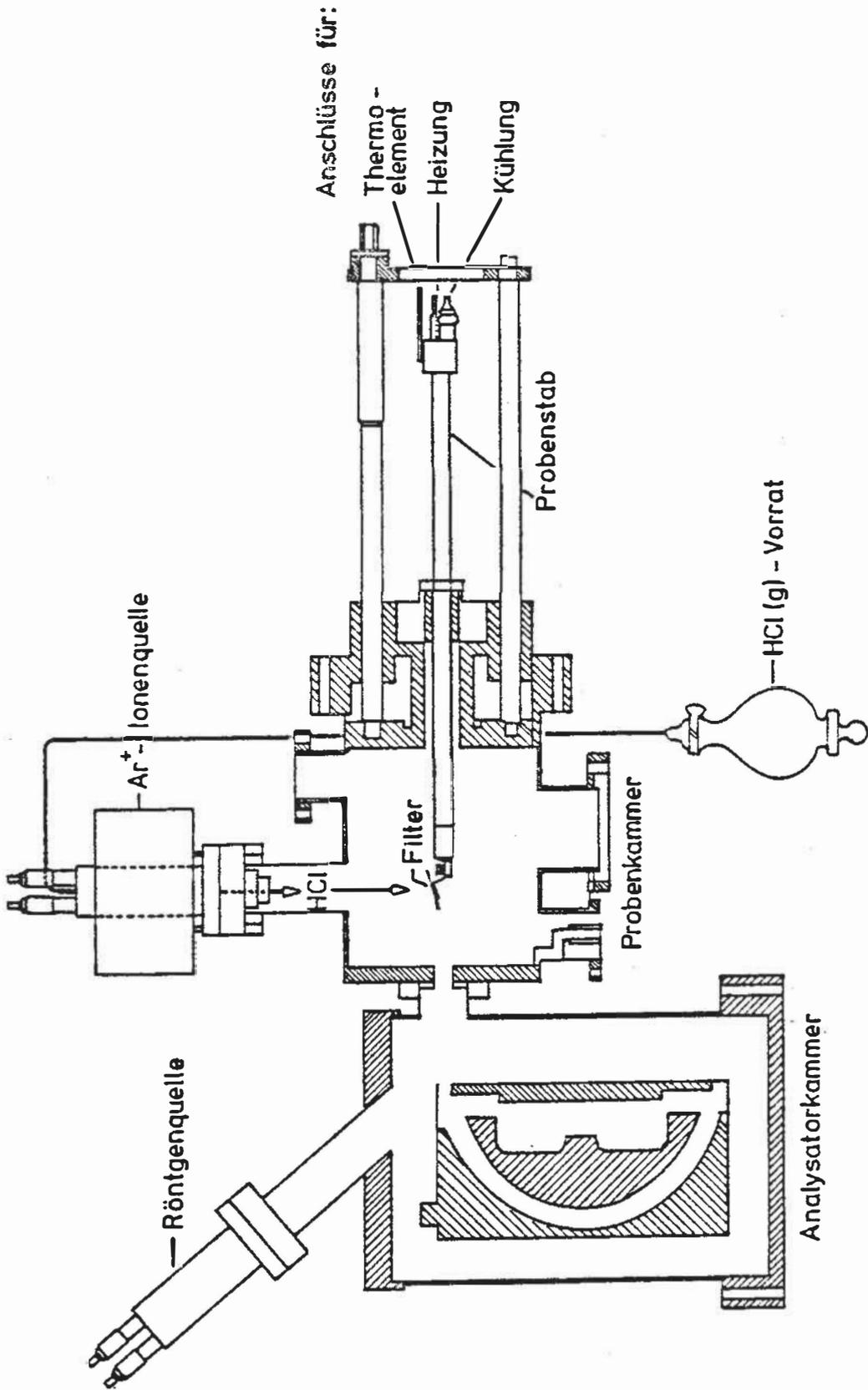


Abb. 31 Versuchsanordnung von Filter und HCl-Quelle im Photoelektronenspektrometer (Probenkammer).

5. Aufnahme des Spektrums (belegtes Filter) bei  $-150^{\circ}\text{C}$ .
6. Erwärmen der Probe auf  $23^{\circ}\text{C}$  (Dauer, ohne Zusatzheizung: 1.5 h).
7. Aufnahme eines Spektrums bei  $23^{\circ}\text{C}$ .
8. Erwärmen der Probe auf  $100^{\circ}\text{C}$  (~5 Min.)  
Probe 60 Min. bei  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten.
9. Aufnahme eines Spektrums bei  $100^{\circ}\text{C}$ .

Dieser Arbeitsplan wurde noch insofern variiert, als die Begasung der Filter mit HCl auch bei Raumtemperatur und bei  $100^{\circ}\text{C}$  erfolgte und daran anschließend sofort das entsprechende ESCA-Spektrum aufgenommen wurde.

Die Interpretation der erhaltenen Spektren orientierte sich am Chlor-Peak (Cl (2p)), der für Alkalihalogenid bei knapp unter 200 eV liegt (334). (Eichung der Energieskala an Hand des C(1s)-Peaks aus dem Filtermaterial; s. unter 4.6.). Konnte nach 1-stündigem Erwärmen bei  $100^{\circ}\text{C}$  noch ein derartiger Peak identifiziert werden, so wurde auf eine irreversible Reaktion von HCl mit dem Filtermaterial geschlossen.

Das Polyvinylchloridfilter mußte erwartungsgemäß wegen des bereits im Blind-Spektrum vorhandenen sehr starken Cl(2p)-Peaks von der Untersuchung ausgeschlossen werden.

Dasselbe gilt für das Acrylnitrilfilter; auch hier wurde ein derart starker Cl-Peak im Blind-Spektrum festgestellt, daß es nicht möglich erscheint, einen Zuwachs von Cl durch Sorption von HCl zu erkennen.

Das Teflonfilter (Mitex) sorbiert sehr stark bei  $-150^{\circ}\text{C}$  und besitzt bei  $23^{\circ}\text{C}$  immer noch einen gleich hohen Cl-Peak, der aber bei weiterem Erwärmen und nach 60 Min. bei  $100^{\circ}\text{C}$  auf ca.  $1/3$  der ursprünglichen Peakfläche absinkt. Es wird hier also HCl wieder abgegeben, dennoch ist es erstaunlich, daß ein beachtlicher Teil davon irreversibel sorbiert bleibt. Selbst nach "Absputtern" mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen verschwindet der Cl-Peak nicht, er wird lediglich nochmals auf etwa die Hälfte reduziert. Auch auf den bei Raumtemperatur begasten Filtern wird HCl sorbiert. Hingegen konnte bei der Behandlung eines Mitex-Filters mit HCl bei  $100^{\circ}\text{C}$  keine Sorption beobachtet werden.

Auf Celluloseacetat-Filtern findet eine starke Sorption von HCl statt. Nicht erst bei tiefen Temperaturen, sondern schon bei Raumtemperatur setzt eine irreversible Anreicherung ein.

Auch mit Cellulosenitrat-Filtern ließ sich bei allen Temperaturen eine irreversible Bindung der Säure an das Filtermaterial feststellen.

Auf dem Polycarbonat-Filter wird bei  $-150^{\circ}\text{C}$  zwar HCl angereichert, beim Erwärmen desorbiert dieses jedoch rasch und vollständig. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das Filter von vornherein bereits leicht mit Chlorid verunreinigt ist.

Zusätzlich zu den in Tabelle 7 bereits vorgestellten Filtern wurde hier noch das sog. Fluoropore-Filter (ein "Sandwich"-Filter aus PTFE-Gewebe mit Polyethylendeckschicht, Millipore Inc.) untersucht. Bis herauf zu Raumtemperaturen verhält sich dieses Filter qualitativ wie ein Mitex-Filter, beim Erwärmen auf  $100^{\circ}\text{C}$  desorbiert HCl jedoch vollständig.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß insbesondere Celluloseesterfilter bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff nicht zur Partikel/Gas-Trennung verwendet werden dürfen. Dies trifft z. B. bei der Untersuchung von Abgasen aus Müllverbrennungsanlagen zu. Die Wechselwirkung HCl/Filtermaterial hat ihre Parallele im Verhalten von  $\text{HNO}_3$ . Hier ist speziell die irreversible Sorption von  $\text{HNO}_3$  an Nylongewebe zu erwähnen, die in einigen Analysatoren zur  $\text{HNO}_3$ -Bestimmung in Luft Anwendung findet (203, 204, 295).

4.6. Konversion gasförmiger Vorläufer wie NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> zu starken Säuren an bereits abgeschiedenen Aerosolpartikeln

Bereits bekannt und gut untersucht ist die Sorption von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> an den verschiedensten Filtermaterialien (s. S. 95). Wenig und zum Teil widersprüchliche Information liegt darüber vor, ob aus den genannten gasförmigen Vorläufern auf bereits abgeschiedenem Aerosol starke Säuren entstehen, die ihrerseits zu weiteren Umsetzungen Anlaß geben. So berichtet P. Winkler (61) von Experimenten, bei denen wäßrige Lösungen von Staubproben (Filterextrakte) Atmosphären mit verschiedenen NO<sub>2</sub>- und NO-Partialdrucken ausgesetzt waren. Dabei konnte eine erhebliche Absenkung der pH-Werte festgestellt werden. Wenn NO<sub>2</sub> und NaCl-Aerosol in feuchter Luft zusammen kommen, soll nach J. Bricard (60) eine Mischung von NaNO<sub>3</sub> und HCl so schnell entstehen, daß dessen Bildungsgeschwindigkeit nicht bestimmbar ist. Über die Löslichkeit von NO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O, sowie dessen Umsetzungsmöglichkeit zu Nitrat durch direkte Reaktion mit NaCl-Aerosol berichten Parungo et al. (335) sowie Robbins et al. (336). Im Gegensatz dazu finden C. W. Spicer und P. M. Schumacher (62) nach Zumischen von NO<sub>2</sub> zu natürlichem Aerosol keinerlei Bildung von Nitrat. Auch J. Forrest et al. (63) finden mit NO<sub>2</sub> an NaCl-imprägnierten Filtern kaum eine Nitrat-Bildung.

Diese widersprüchlichen Angaben sollten durch ESCA-Untersuchungen geklärt werden. Dazu wurde ein KCl-Aerosol ( $< 0.3 \mu\text{m}$ ) und trockenes bzw. feuchtes reines  $\text{NO}_2$  aus einer Stahlflasche eingesetzt. Die KCl-Partikel wurden auf einem Mitex-Filter abgeschieden, von welchem anschließend eine Fläche von  $0.5 \text{ cm}^2$  ausgestanzt und auf den Probenhalter des ESCA-Gerätes mit "Leit-C" aufgeklebt wurde. Zunächst wurde ein Spektrum der Cl-Region (2 p), der C-Region (1 s) und der N-Region (1 s) aufgenommen. Die C-Region diente nur zur Eichung der Energieskala (C-F-Bindung). Es wurde angenommen, daß falls durch Isolationsaufladung der Probe und dadurch hervorgerufene elektrostat. Effekte ein "shift" der Peaks entsteht, dieser gleichmäßig bei allen wirksam wird. Der C-F (1 s)-Peak mußte einerseits auch erst festgelegt werden, da die Art des im Mitex-Filter vorhandenen Polymeren nicht genau bekannt ist. Hierzu dienten als Aerosol auf Mitex-Filtern abgeschiedene  $\text{NaNO}_3$ - bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel, deren gemessene N (1 s)- und S (2 p)-Peaks mit bekannten Literaturwerten verglichen wurden (Tab. 11).

		Lit. (174) [eV]	gemessen [eV]	C-F gemessen [eV]	C-F-Korr. [eV]
$\text{NaNO}_3$	N(1s)	406.7	415.6	299.6	290.7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	N(1s)	401.8	411.7	302.1	292.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	S(2p)	168.6	178.5	301.5	291.6
				$\bar{x} =$	$291.5 \pm 0.8$
				n =	6

Tabelle 11

Vergleich von Literaturwerten für Ionisierungsenergien und ge-

Hieraus konnte dann bei Annahme einer in gleichem Ausmaß erfolgenden Verschiebung des C-F-Signales dieses mit 291.5 eV festgelegt werden.

Über  $P_2O_5$  getrocknetes  $NO_2$  wurde nun nach Erreichen eines Vakuums von  $1.33 \cdot 10^{-10}$  bar über die auf  $-100^\circ C$  gekühlte Probe gegeben, daß für 10 Min. ein Druck von  $1.33 \cdot 10^{-6}$  bar aufrecht erhalten blieb.

Dann wurde wieder auf  $1.33 \cdot 10^{-9}$  bar abgepumpt und bei  $-100^\circ C$  ein Spektrum aufgenommen. Weitere Spektren wurden nach Erreichen von  $-70^\circ C$ ,  $-50^\circ C$  und Raumtemperatur sowie nach 10 minütigem Erhitzen der Probe auf  $100^\circ C$  registriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (12 h nach  $NO_2$ -Behandlung), Erhitzen auf  $200^\circ C$  und erneuter Abkühlung ( $\sim 16$  h) auf Raumtemperatur wurden jeweils weitere Spektren aufgenommen. Eine zusammenfassende Darstellung der erhaltenen Ergebnisse zeigt Abb. 32a. Die gemessenen Peakflächen  $F_{Cl}$  bzw.  $F_N$  ( $F_x$ ) wurden als Signalintensitäten verwendet und auf die bei  $-100^\circ C$  erhaltenen Flächen ( $F_x^0$ ) bezogen. Hierdurch erhält man relative Aussagen über die bei den verschiedenen Temperaturen auf der Filteroberfläche vorhandenen Mengen an Chlorid bzw.  $NO_2$ . Wie ersichtlich ist, nimmt die  $NO_2$ -Belegung laufend ab, wohingegen die von Chlorid angenähert gleich bleibt. Es erfolgte somit nur eine  $NO_2$ -Sorptions, jedoch keine Umsetzung mit dem Chlorid. Erstaunlich ist die langsame Desorption von  $NO_2$ . Bei einem parallel durchgeführten Versuch mit

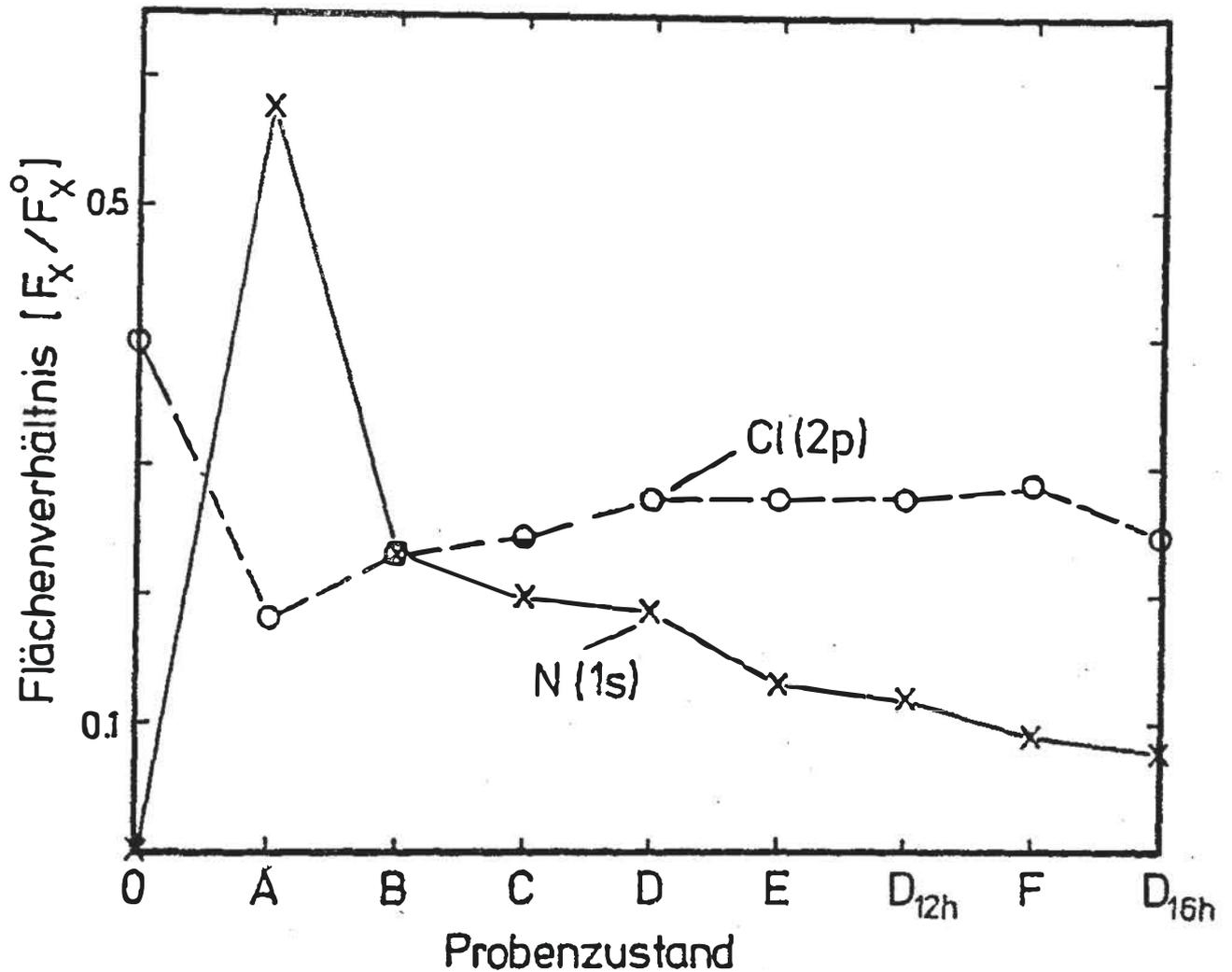


Abb. 32a ESCA-Untersuchung der Wechselwirkung von trockenem NO<sub>2</sub> und KCl-Partikeln auf PTFE-Filter.

F<sub>x</sub> = Peakfläche für N(1s) bzw. Cl(2p)

O = Mitex-Filter mit KCl, ohne NO<sub>2</sub>, Raumtemperatur

A = Nach NO<sub>2</sub>-Begasung; -100°C; Peakflächen F<sub>x</sub><sup>0</sup>

B = " " " ; -70°C

C = " " " ; -50°C

D = " " " ; Raumtemperatur

E = " " " ; +100°C

F = " " " ; +200°C

einem leeren Mitex-Filter (ohne KCl) ist nach Erwärmung auf  $+200^{\circ}\text{C}$  kein N (1 s)-Peak mehr sichtbar.

Ein weiteres, mit KCl-Aerosol beaufschlagtes Filterstück wurde nun bei  $-100^{\circ}\text{C}$  für 20 Min. bei  $1.33 \cdot 10^{-6}$  bar mit  $\text{NO}_2$  begast. Anschließend wurde die Probenkammer mit feuchter Luft bis zu einem Druck von  $1.33 \cdot 10^{-3}$  bar belüftet, wieder auf  $1.33 \cdot 10^{-11}$  bar evakuiert und 12 h später bei Raumtemperatur von der Probe ein Spektrum aufgenommen. Nach 30 minütigem Erhitzen auf  $+100^{\circ}\text{C}$ , sowie anschließendem 48 stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde die Probe nochmals vermessen. Die erhaltenen, in Abb. 32b dargestellten Spektren zeigen, daß der hohe Cl (2 p)-Peak nach der  $\text{NO}_2$ -Behandlung in Gegenwart feuchter Luft völlig verschwunden ist. Dagegen erscheint ein Dublett mit Maxima bei 404.6 eV bzw. 407.6 eV; wovon das letztere dem  $\text{NO}_3^-$  zuzuordnen ist. Nach dem Erhitzen bleibt eine stabile Spezies, vermutlich Nitrat, zurück. Offenbar findet unter den obigen Bedingungen (in Gegenwart von Wasserdampf) eine Reaktion zwischen KCl und  $\text{NO}_2$  statt, die zur Verflüchtigung von Chlorid (als HCl) und zur Bildung von  $\text{KNO}_3$  (und  $\text{KNO}_2$ ?) führt.

Nicht nur  $\text{NO}_2$ , sondern auch  $\text{SO}_2$  kann in eine starke Säure - nämlich Schwefelsäure - überführt werden. Diese heterogene Konversion ist bereits von mehreren Gruppen untersucht worden. Dabei kann man eine grobe Einteilung der verschiedenen Umsetzungen nach

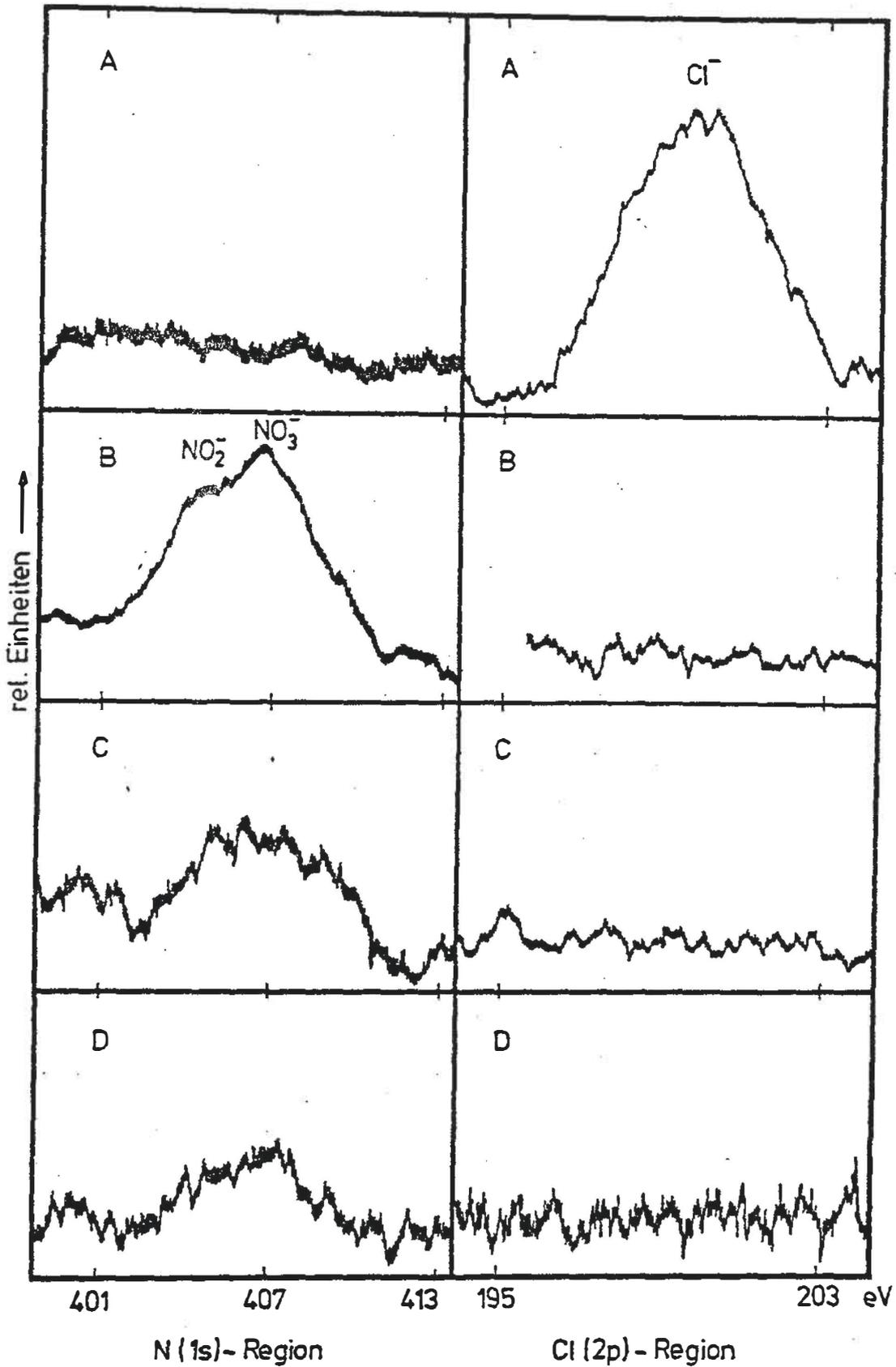


Abb. 32b ESCA-Untersuchung der Wechselwirkung von feuchtem  $\text{NO}_2$  und  $\text{KCl}$ -Partikeln auf PTFE-Filter.  
A = Vor der  $\text{NO}_2$ -Begasung, Raumtemperatur  
B = 12 h nach der  $\text{NO}_2$ -Begasung, Raumtemperatur  
C = Nach 30 min. Erhitzen auf  $+100^\circ\text{C}$

der Art der wirksamen Partikel vornehmen:

1. Heterogene Konversion an Graphit- bzw. Rußpartikeln oder anderem org. Material (43, 44, 46, 48, 53, 56, 57).
2. Heterogene Konversion an basischen Partikeln (45, 49, 52, 54, 55, 177).
3. Heterogene Konversion an schwermetallhaltigen Aerosolen (46, 47, 49 - 51, 54, 55, 179).

Dabei erfolgt als erster Schritt die Adsorption von Schwefeldioxid an die Aerosolpartikel, ein Vorgang, der stark von der Partikeloberfläche abhängig ist. Sind die Partikel katalytisch aktiv, so erfolgt eine Konversion.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von  $\text{SO}_2$  gegenüber auf Mitex-Filtern gesammelten KCl-Partikeln ( $< 0.3 \mu\text{m}$ ) überprüft. Die Filter wurden vor der weiteren Verwendung bei 76 % r. F. 20 h vorkonditioniert und dann mittels RFA auf ihre relat. Gehalte an K, Cl und S (Blindwert) untersucht (Netto-Intensitäten der  $K_{\alpha}$ -Linien). Anschließend wurde wie folgt weiterverfahren: Durch ein mit 20  $\mu\text{g}$  KCl beladenes Filter wurden bei 80 % relat. Feuchte 10  $\mu\text{g}$   $\text{SO}_2$  (aus der Permeationsanlage) gezogen. Die danach wiederum gemessenen  $K_{\alpha}$ -Intensitäten von K, Cl und S wurden mit den vor der  $\text{SO}_2$ -Behandlung erhaltenen verglichen. Dieser Vergleich ergab einen nur unwesent-

lichen Zuwachs an S und eine geringe Abnahme an Cl, so daß in diesem Fall eine SO<sub>2</sub>-Konversion und damit verbundene HCl-Verflüchtigung auszuschließen bzw. zu vernachlässigen ist.

Die Experimente wurden mit natürlichen Staubproben wiederholt, von denen anzunehmen ist, daß sie chemisch sehr unterschiedliche Komponenten enthalten. Es wurden 13 Wochenproben (10-11 m<sup>3</sup> Luft, Mitex-Filter) vom Schauinsland/Schwarzwald aus der Zeit zwischen 27. 3. und 19. 6. 1979 untersucht, bei denen die Filterbeladung zwischen 26 µg/cm<sup>2</sup> und 100 µg/cm<sup>2</sup> variierte. Hiermit konnte nur in zwei Fällen eine S-Anreicherung (ein Cl-Verlust) beobachtet werden, so daß man annehmen muß, daß ein gealtertes "background"-Aerosol - wie es auf dem Schauinsland überwiegend anzutreffen ist - keine konversionsaktiven Komponenten mehr enthält. Nur bei speziellen Staubzusammensetzungen (deutliche Anteile an basischem Material, Ruß oder Metallsalzen) muß man daher mit einer SO<sub>2</sub>-Konversion rechnen. Über eine temporäre Sorption ist hiermit jedoch nichts ausgesagt, da die Untersuchungen mittels RFA durchgeführt wurden.

Aus REM-Untersuchungen mit Röntgenfluoreszenz-Mikroanalyse (REM-EDAX) einzelner Partikel aus den Schauinsland-Proben läßt sich ersehen (Abb. 33), daß die meisten S-haltigen Partikel auch Ca enthalten. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß Ca-haltige Komponenten

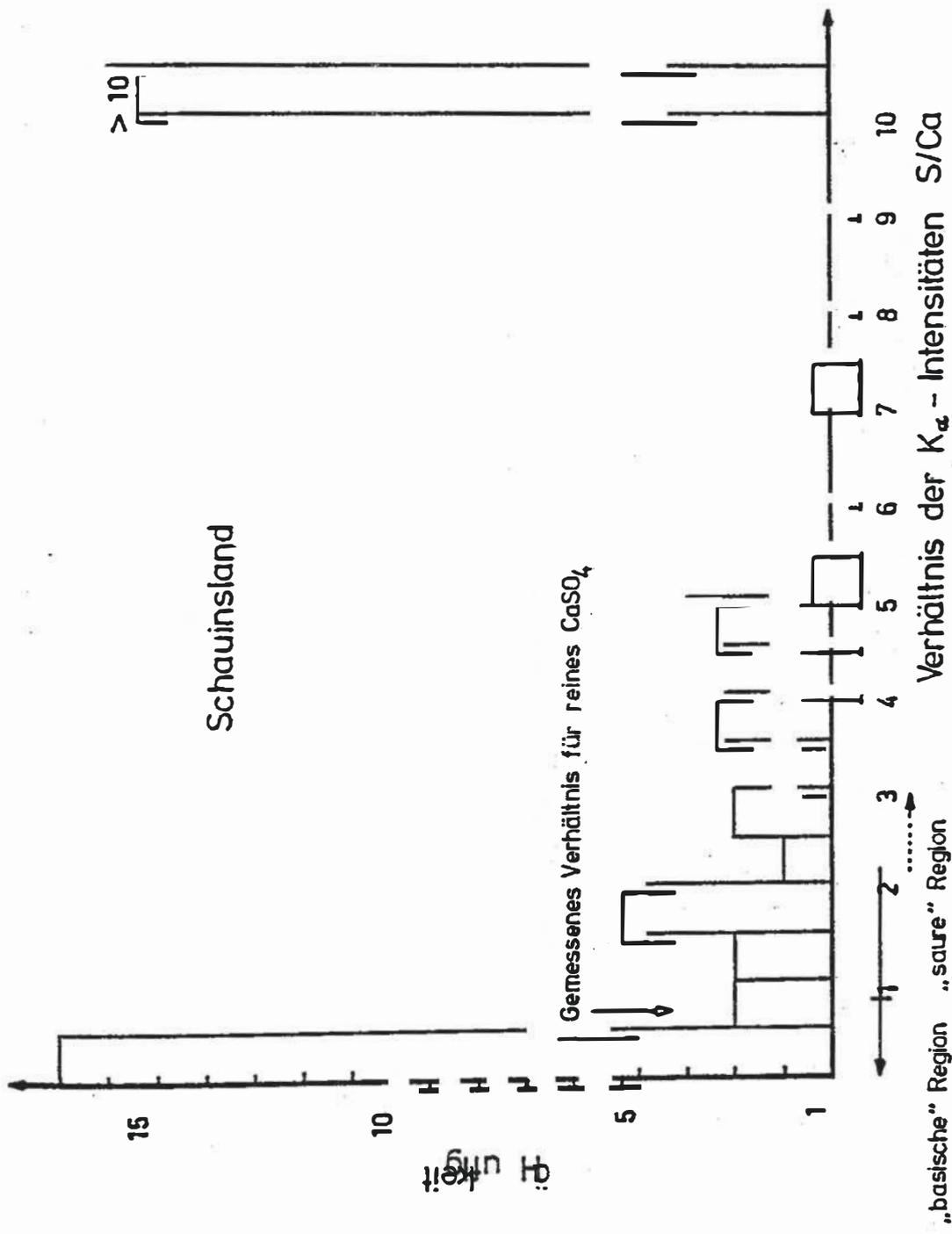


Abb. 33 Röntgenfluoreszenz-Mikroanalyse einzelner Aerosolpartikel aus Schauinsland-Filterproben bezüglich ihres S- und Ca-Gehaltes (Experimentelle Bedingungen s. 4.7.).

(z. B. Carbonat) als basische Partner bei der Neutralisation von  $H_2SO_4$  bzw. Konversion von  $SO_2$  zu Sulfat in der freien Atmosphäre wirksam gewesen sind.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß bei Filterprobenahmen die Gefahr einer Wechselwirkung zwischen reaktiven Spurengasen und dem Filtermaterial bzw. darauf abgeschiedenem Staub für  $NO_2$  größer zu sein scheint als für  $SO_2$ .

#### 4.7. Experimenteller Teil

##### 4.7.1. Geräte

Zusätzlich zu den in Kap. 2.4. und 3.4. genannten Geräten wurden folgende benötigt:

- Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer SRS 1; Fa. Siemens, Karlsruhe (Cr-Anode, 50 KV, 50 mA, PET-Analysator, Proportional-Durchfluß-Zählrohr). Das Probenkammer-Vakuum beträgt etwa  $1.33 \cdot 10^{-6}$  bar.
- Photoelektronenspektrometer ESCA Mark 3; Fa. Vacuum Generators, East Grinstead, England. Al-Anode, 12 - 20 KV, 20 mA.
- Si (Li)-Festkörper-Detektor; EDAX International Inc., Prairie View, Ill., USA. Der Detektor ist mit einem Spektralanalysator Modell 711 (EDAX) ausgerüstet und mit einem 8 k NOVA 2 Computer

(Data General Corporation, USA) verbunden. Alle Resultate werden dabei vom Programm "EDIT/7/EM" bereits untergrundkorrigiert ausgegeben.

- Fluorimeter; Zusatz ZFM4 mit System PM QII, Zeiss Oberkochen.
- Küvetten, Quarzglas, 1 cm Lichtweg.

#### 4.7.2. Chemikalien und Filter

Zusätzlich zu den in Kap. 2.4 und 3.4. genannten Chemikalien und Filtern wurden folgende benötigt:

- Benzaldehyd; Fa. Merck. Vor Einsatz frisch destilliert, über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.
- Uranin (AP Konzentriert) zur Untersuchung unterirdischer Gewässer; Fa. Merck
- Dioctylphtalat; Fa. Merck
- Stickstoffdioxid; Fa. Matheson (Heusenstamm), Reinheit: 98 %.
- Ammoniak; Fa. Messer Griesheim, Reinheit: 99.96 %.
- Filter; s. Tab. 7, S. 95.

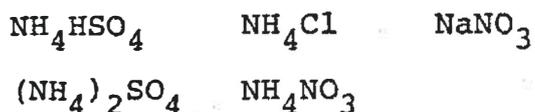
Zusätzlich: Fluoropore-Filter, Typ FHL P 03700 (Millipore Inc.), Porengröße 0.5  $\mu\text{m}$ .

5. Versuche zur Anwendung der Photoelektronenspektroskopie zur Charakterisierung von Aerosolbestandteilen auf Membranfiltern

Zusätzlich zu den im Kap. 4.6. unternommenen Versuchen, die Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie zu nutzen, sollte hier noch versucht werden, neben der Information über den Oxidationszustand bestimmter Elemente auch eine weitergehende Aufklärung über das Vorhandensein bestimmter molekularer Spezies (z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zu bekommen. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob durch den Einsatz einer Oberflächen abtragenden Technik, kombiniert mit anschließender Aufnahme eines ESCA-Spektrums eine Tiefenprofil-Information über die chemische Zusammensetzung von Partikeln auf Filteroberflächen zu erhalten ist.

5.1. Qualitative Erkennung von Aerosolkomponenten durch Verdampfungsanalyse

Als Mittel zur Erkennung einzelner Spezies diene das Verdampfungsverhalten verschiedener Substanzen in Aerosolform. Untersuchungen in dieser Richtung beschränkten sich auf folgende Komponenten:



Aerosole dieser Salze wurden mit dem im Kap. 2.2. vorgestellten Generator erzeugt und auf PTFE-Filtern gesammelt. Die angereicherte Aerosolmenge lag im Bereich von 2 - 10  $\mu\text{g}/\text{Filter}$ . Von jedem beaufschlagten Filter wurden anschließend zwei 0.8 cm große (Durchmesser) Stücke ausgestanzt und je eines davon für eine Untersuchung auf dem Probenhalter mit Leit-C-Graphit aufgeklebt.

Anschließend wurde das so präparierte Filterscheibchen in die Probenkammer des ESCA-Gerätes überführt und diese auf  $1.33 \cdot 10^{-11}$  bar evakuiert. Nach Erreichen des Endvakuums wurde die Probe der Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung ausgesetzt und ein Spektrum der folgenden Regionen aufgenommen:

C-(1s)	275-295 eV (Referenz)	Cl-(2p)	190-210 eV (Cl <sup>-</sup> )
N-(1s)	395-415 eV (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	S-(2p)	155-175 eV (S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )

Danach wurde die Probe unter gleichzeitiger Röntgenbestrahlung mittels einer in den Probestab eingebauten Widerstandsheizung langsam erwärmt. Die Temperaturerhöhung umfaßte einen Bereich von 16.0°C - 55.8°C innerhalb von 25 Minuten. In dieser Zeit wurden bei verschiedenen Temperaturen die o. a. Energiebereiche untersucht. Anschließend wurde bei 55.8°C zur Kontrolle noch einmal die C-(1s)-Region aufgenommen.

Als Beurteilungskriterium wurden die relativen Signal-

intensitätsabnahmen während der thermischen Behandlung herangezogen. Dazu wurde eine Auswertung über die Peakflächen vorgenommen.

Ergebnisse:

Ammoniumnitrat: Obwohl mehrfach Testaerosole dieser Spezies hergestellt und auf Filtern gesammelt wurden, konnte in der N-(1s)-Region kein Peak festgestellt werden. Offenbar genügt schon der Evakuierungsprozeß zur vollständigen Verdampfung bzw. Zersetzung dieser Komponente. Dies läßt für die Untersuchung natürlicher Aerosole den Schluß zu, daß reines  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosol mit ESCA nicht erfaßt werden kann. Im Gegensatz dazu berichten Appel et al. (337) über eine Intensitätsabnahme von 15 %/12 h (bei 25°C). Andererseits zeigen die in der genannten Studie parallel durchgeführten naßchemischen Analysen einen starken systematischen Minderbefund an Nitrat. Eigene, im weiteren angeführte Untersuchungen von Proben aus Dortmund, sowie von mehreren Wochenproben vom Schauinsland zeigten ebenfalls keine nennenswerte  $\text{NO}_3^-$ -Intensität. Auch von anderen Autoren mit marinem Aerosol durchgeführte Untersuchungen ergaben keine Detektion von Nitrat im ESCA-Vakuum (338).

Es darf daher der Schluß gezogen werden, daß mittels ESCA eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Detektion nicht möglich ist; läßt sich andererseits durch eine Parallelmethode  $\text{NH}_4^+$  und

$\text{NO}_3^-$  nachweisen, so ist diese Diskrepanz als ein Zeichen für die Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu werten.

$\text{NH}_4\text{Cl}$ : Hier wurde ein Submikron-Testaerosol ( $\sim 5 \mu\text{g}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ /Filter) in der Cl-(2p)-Region vermessen. Es zeigte sich, daß nach 20 Min. Aufheizzeit ( $55.0^\circ\text{C}$ ) kein Chlorid mehr zu erkennen war (s. Abb. 34). Durch dieses charakteristische Verhalten (KCl bzw. NaCl sind thermostabil) wäre somit eine Erkennung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  möglich.

$\text{NaNO}_3$ : Zur Überprüfung des thermischen Verhaltens wurde hier w. o. ein Submikronaerosol vermessen. Wie aus der Abb. 35 ersichtlich ist, zerfällt überraschenderweise ein Teil des  $\text{NaNO}_3$  innerhalb der betrachteten Meßperiode. Eine Erklärung hierfür kann gegenwärtig nicht gegeben werden.

$\text{NH}_4\text{HSO}_4$ : Bei der Untersuchung dieser Substanz wurden sowohl die N-(1s)-, als auch die S-(2p)-Region vermessen. Wie aus Abb. 36 zu sehen ist, findet eine rasche  $\text{NH}_3$ -Abspaltung statt, während  $\text{SO}_4^{2-}$  offenbar länger auf der Filteroberfläche gebunden bleibt.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : In Abb. 37 ist das Ergebnis wiederholter ESCA-Aufnahmen in der N-(1s)-, bzw. S-(2p)-Region dargestellt. Auch hier wird sofort  $\text{NH}_3$  abgespalten, während die gebildete  $\text{SO}_4^{2-}$ -Spezies thermostabiler erscheint.

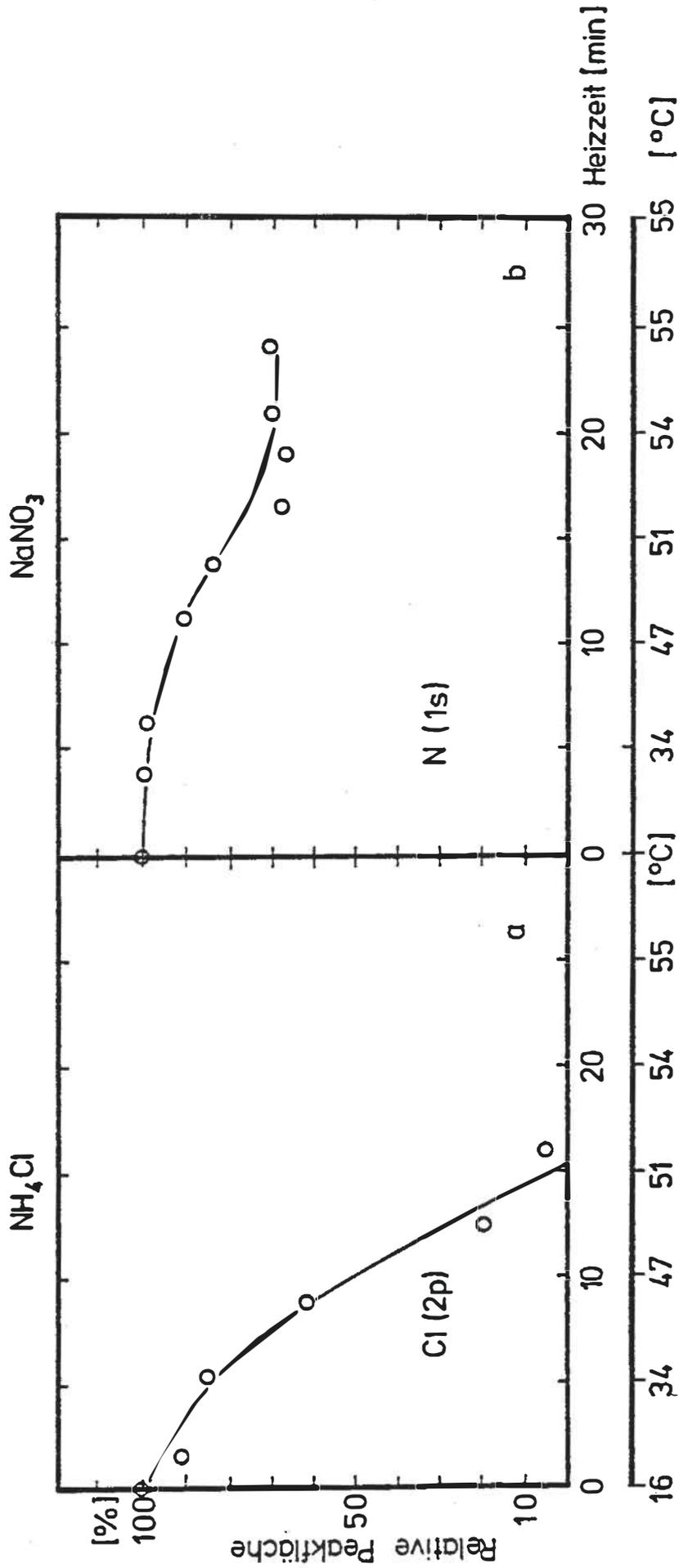


Abb. 34 und 35 ESCA-Untersuchung von NH<sub>4</sub>Cl- bzw. NaNO<sub>3</sub>-Partikeln auf PTFE-Filter.  
Veränderung der Peakflächen von Cl<sup>-</sup> (a) bzw. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) als Funktion der Temperatur.

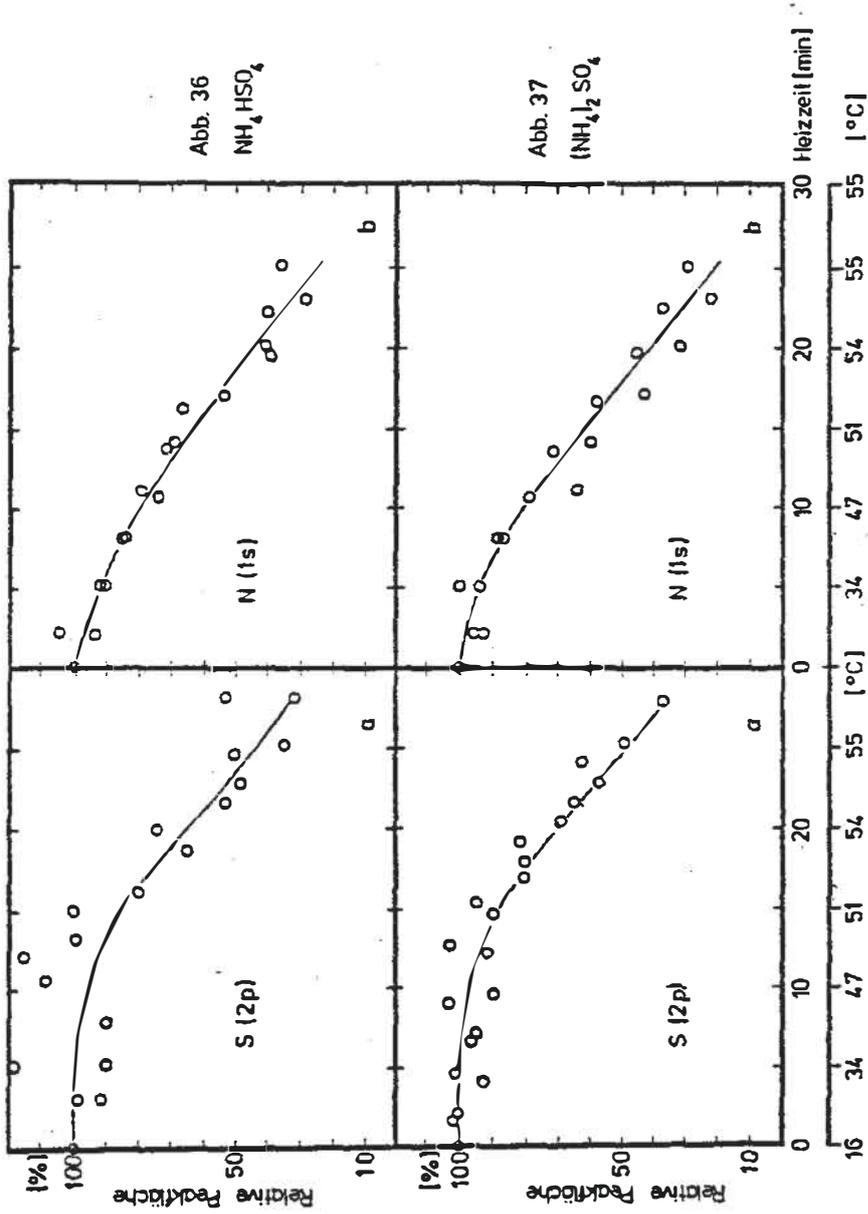
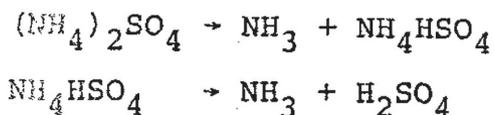


Abb. 36 und 37 ESCA-Untersuchung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^-$  bzw.  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Partikeln auf PTFE-Filter. Veränderung der Peakflächen von  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) bzw.  $\text{NH}_4^+$  (b) als Funktion der Temperatur.

Eine Untersuchung zwischen  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  erscheint durch Kombination von ESCA und Thermoverflüchtigung nicht möglich zu sein, obwohl man dies auf Grund des denkbaren zweistufigen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



erwarten könnte. Mit der genannten Technik wurden auch Außenluft-Filterproben vom Schauinsland und aus Dortmund untersucht. Die Thermogramme sind in den Abb. 38 - 40 dargestellt. Es konnte in diesen Fällen weder Nitrat noch Chlorid festgestellt werden. Ein derartiger Befund könnte damit erklärt werden, daß Nitrat und Chlorid in den Proben nur in leicht flüchtiger Form existierten oder infolge topochemischer Reaktionen (vgl. Kap. 4.3.) bereits während der Probenahme verflüchtigt worden sind.

Bei allen 3 Wochenproben wurde beim S-(2p)-Peak für Sulfat keinerlei Absinken beobachtet. Es ergab sich sogar in allen Fällen eine leichte Erhöhung der S-Signale während des Aufheizens. Dies läßt den Schluß zu, daß die Aerosolpartikel von einer den Austritt der Photo-Elektronen behindernden Deckschicht umgeben sind. Diese Deckschicht könnte aus einem Kohlenwasserstoffgemisch bestehen. Auch bei der Untersuchung der N-(1s)-Region (hier nur  $\text{NH}_4^+$ ) konnte dieses Phänomen festgestellt werden.

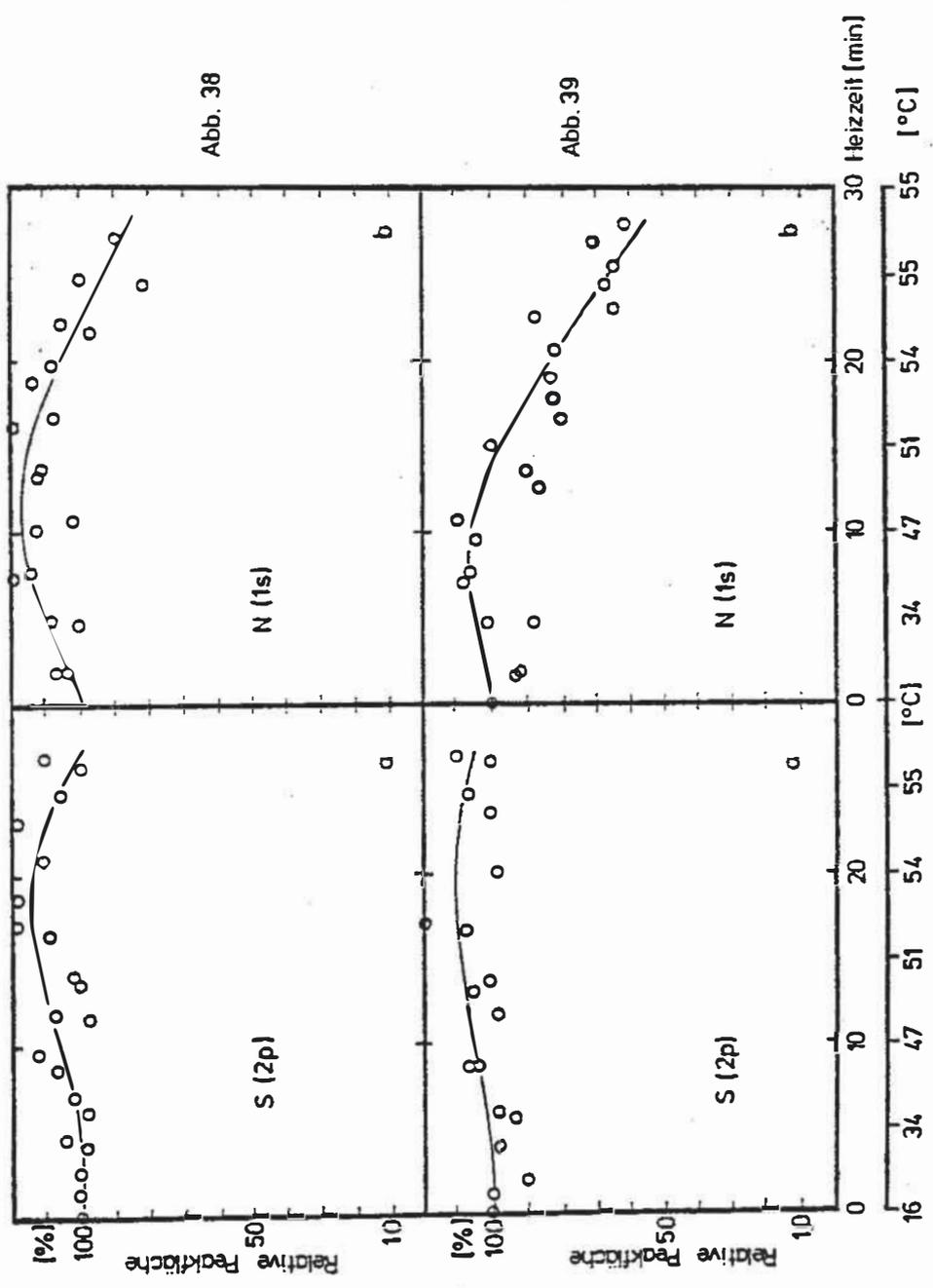


Abb. 38 und 39 ESCA-Untersuchung von Schauinsland-Aerosolproben.

Abb. 38: 10 m<sup>3</sup>, 26.6. - 3.7.1979; Abb. 39: 10 m<sup>3</sup>, 4.7. - 10.7.1979.  
 Veränderung der Peakflächen von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (a) bzw. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (b) als Funktion der Temperatur.

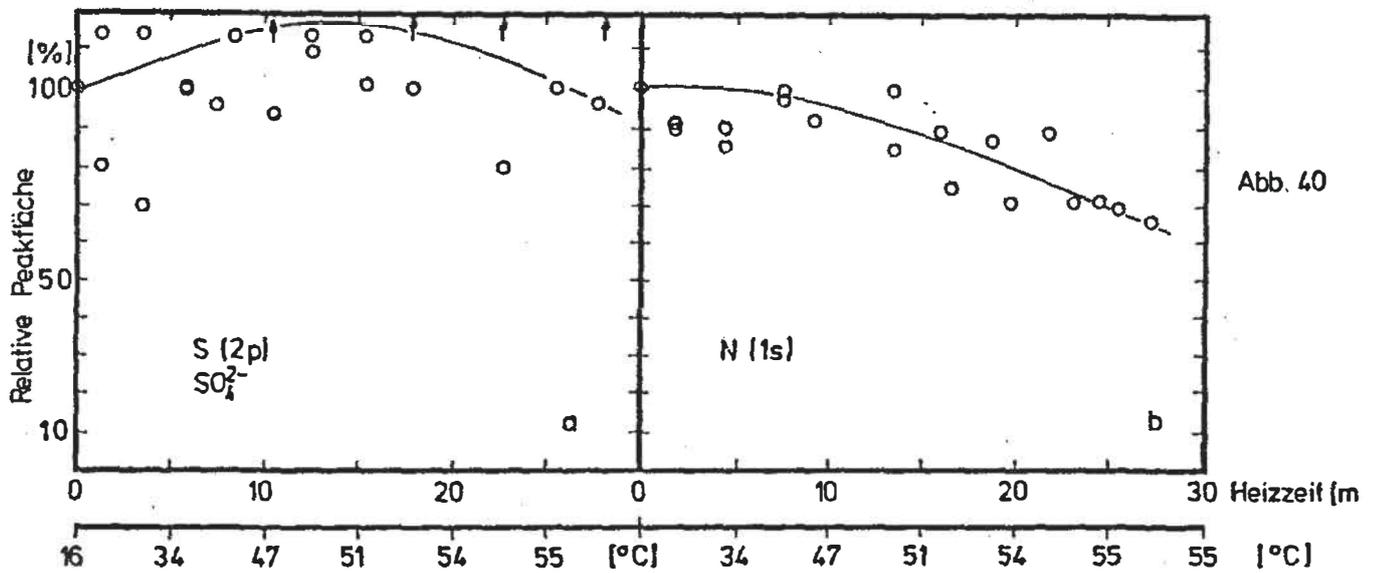


Abb. 40

Abb. 40 ESCA-Untersuchung von Dortmund-Aerosol;  $7.6 \text{ m}^3$ ; 17.1. - 21.1.1980. Veränderung der Peakflächen von  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) bzw.  $\text{NH}_4^+$  (b) als Funktion der Temperatur:

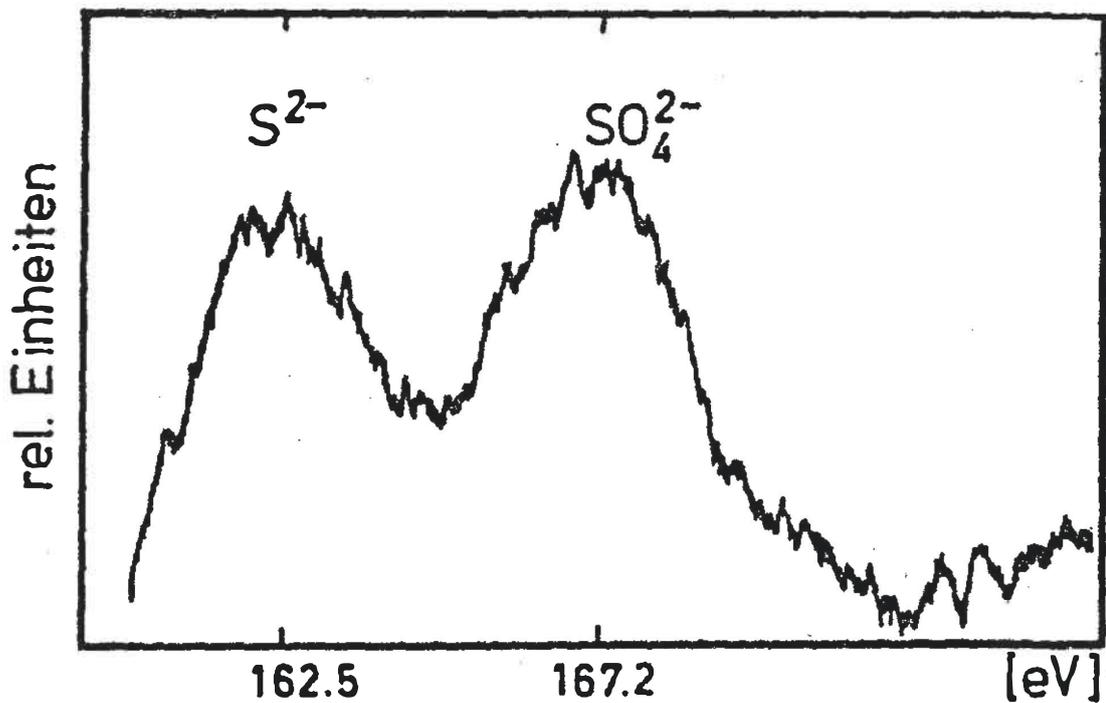


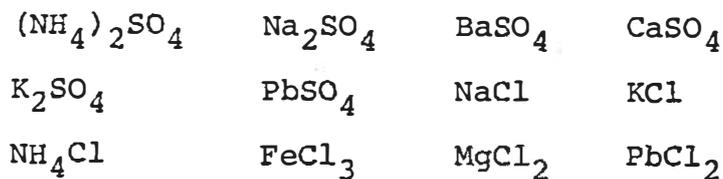
Abb. 41 ESCA-Aufnahme von Dortmund-Aerosol;  $7.6 \text{ m}^3$ ; 17.1. - 21.1.1980. Darstellung der S(2p)-Region.

Die obengenannten Ergebnisse lassen folgende Möglichkeiten der Deutung zu: In den untersuchten Proben liegen neben  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  in deutlichen Mengen auch thermostabile Sulfat-Komponenten, wie z. B.  $\text{CaSO}_4$ , vor. Im Falle der Dortmunder Probe könnten auch Sulfide zu Sulfat oxidiert worden sein (Schwermetallsulfate,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Diese Möglichkeit ergibt sich aus der Analyse der S-(2p)-Region (Abb. 41). Es waren hier bis zu 40 % des gesamten Schwefels (geschätzt aus dem Peakflächenverhältnis) in Form von  $\text{S}^{2-}$  (oder  $\text{S}^0$ ) feststellbar. Die sulfidischen Spezies veränderten sich während der thermischen Behandlung nicht.

## 5.2. Tiefenprofilmessungen durch Sputtern mit $\text{Ar}^+$ -Ionen: Artefaktbildungen durch Aufbrechen chemischer Bindungen

Um die Genesis von Sulfat-Aerosolpartikeln zu verfolgen, wurde in letzter Zeit verstärkt die Ionenätztechnik (sputter-etching) angewandt (339 - 341). Dabei werden mittels  $\text{Ar}^+$ -Ionen die an der Oberfläche befindlichen Atome abgetragen. Die neue Oberfläche wird mit einem oberflächensensitiven Verfahren analysiert und anschließend erneut eine Schicht abgetragen. So erhält man im Idealfall ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Da nun für die Sulfat-Bildung teilweise eine Konversion von  $\text{SO}_2$  an Partikeloberflächen angenommen wird (s. Kap. 1.1.), wäre es interessant, die Genesis eines Sulfataerosols durch Tiefenprofilanalyse zu klären.

Bislang ist jedoch noch nicht genügend untersucht worden, ob durch die Einwirkung von  $\text{Ar}^+$ -Ionen auf chemische Substanzen diese unzersetzt abgetragen werden oder ob gar neue Spezies während des Ionenätzens entstehen können (342 - 345). Dies sollte daher durch Kombination von  $\text{Ar}^+$ -Ionenätzung und ESCA an folgenden Modellsubstanzen geklärt werden:



Die Salze wurden jeweils als Preßling mit ca. 1 mm Dicke bei Raumtemperatur in den Probenraum eingebracht, der danach auf  $10^{-10}$  bar evakuiert wurde. Hygroskopische bzw. wasserhaltige Substanzen wurden im Probenraum ca. 2 Min. auf  $150^\circ\text{C}$  aufgeheizt und anschließend mit flüssigem Stickstoff wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Vor und nach der Ionenätzung wurde von der Probe ein ESCA-Spektrum in den Regionen C-(1s)-, S-(2p)-, Cl-(2p)-, O-(1s)-, sowie in den entsprechenden Elementregionen des jeweiligen Kations aufgenommen. Geätzt wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 4 KV, einer Ionenstromstärke von 5 - 20  $\mu\text{A}$  und einer Sputterdauer von 5 Min. Unter diesen Bedingungen werden in 5 Min. etwa  $500 \text{ \AA}$  von der Oberfläche abgetragen (346). Die erhaltenen Spektren wurden jeweils auf den C-(1s)-Peak bei 285 eV bezogen. Die quantitative Auswertung wurde über die Peakflächen vorgenommen. Alle in Tabelle 12 dargestellten Bindungsenergien und Flächenverhältnisse sind Mittelwerte aus

jeweils 3 Messungen. Die gemessenen Peakflächen vor dem Ionenätzen wurden mit den bekannten stöchiometrischen Verhältnissen (Indizes) der untersuchten Verbindung gleichgesetzt und dadurch normierte Flächenverhältnisse  $F_x : F_y : F_z$  erhalten. Die nach dem Abtragen mit  $Ar^+$ -Ionen erhaltenen Flächenverhältnisse wurden dann auf die Ausgangswerte bezogen, wobei der Fläche für das Kation stets eine ganze Zahl zugeordnet war.

Auf diese Weise läßt sich eine An- oder Abreicherung von Elementen an der Probenoberfläche leicht erkennen.

Die Diskussion der beobachteten Effekte erfolgt an Hand der in Tab. 12 dargestellten Resultate:

$(NH_4)_2SO_4$ : Auf Grund der gemessenen Bindungsenergien kann festgestellt werden, daß sich der Ladungszustand von S und N durch das Ionenätzen nicht ändert. Dagegen läßt sich aus den Signalintensitäten ablesen, daß die Probe an Stickstoff verarmt. Daher ist auch hier (vgl. Kap. 5.1.) mit einer Abspaltung von  $NH_3$  an der Oberfläche zu rechnen, welche bei einer Tiefenprofilanalyse eine Zunahme von Sulfat im Innern der Probe vortäuschen würde.

$Na_2SO_4$ : Aus Tab. 12 wird ersichtlich, daß hier mit einer Abspaltung von  $SO_x$  zu rechnen ist. Darüber hinaus konnte im Spektrum eine partielle Änderung des Oxida-

tionszustandes von S festgestellt werden. Es kommt hier vermutlich teilweise zu einer Ausbildung von  $\text{SO}_3^{2-}$  (166,7 eV).

$\text{K}_2\text{SO}_4$ : Dieses Salz verhält sich analog zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Jedoch ist die Abspaltung von Schwefel und Sauerstoff nicht so ausgeprägt.

$\text{CaSO}_4/\text{BaSO}_4$ : Auch bei den Erdalkalisulfaten ist der Verlust von S und O zu beobachten. Weiterhin läßt sich die Ausbildung einer Schulter beim S-(2p)-Peak 169,5 eV feststellen, die auf die Entstehung von  $\text{SO}_3^{2-}$  hindeutet.

$\text{PbSO}_4$ : Bleisulfat zeigt ein extremes Verhalten. Während der kurzen Sputterzeit verschwinden die S-(2p)-Signale völlig. Eine Veränderung des Oxidationszustandes von Pb konnte nicht festgestellt werden.

$\text{NaCl/KCl}$ : Im Vergleich mit den Sulfaten ist bei den Alkalichloriden keinerlei Änderung der Stöchiometrie feststellbar.

$\text{NH}_4\text{Cl}$ : Hier ist eine leichte Abreicherung an Stickstoff zu beobachten. Eine Änderung der Oxidationsstufen von N und Cl ist nicht feststellbar.

FeCl<sub>3</sub>: Außer einer starken Abreicherung von Chlor zeigt sich im Übersichtsspektrum mit zunehmender Ätzdauer eine Veränderung in der O(1s)-Region (s. Abb. 42). Ob hiermit die Entstehung einer Sauerstoffspezies, wie z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbunden ist, läßt sich wegen mangelnder Auflösung in den Fe(2p/3p)-Regionen nicht feststellen.

MgCl<sub>2</sub>/PbCl<sub>2</sub>: Bei diesen Salzen ist gleichfalls ein Verlust an Chlor festzustellen. Eine Änderung der Elektronen-Bindungsenergien für Chlor bzw. Blei und Magnesium erfolgt nicht.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Ammoniumsalze erleiden bei einer Anwendung der Ar<sup>+</sup>-Ätztechnik einen nichtstöchiometrischen Verlust ihrer Bestandteile. Es wird bevorzugt NH<sub>4</sub><sup>+</sup> aus der Gitterstruktur entfernt.

Bei Sulfaten kann eine Zersetzung unter Abspaltung von SO<sub>x</sub> festgestellt werden. Massenspektrometrische Analysen während des Ätzzvorganges brachten keine zusätzliche Aufklärung über die Art der abgespaltenen Komponenten. Eine partielle Überführung von Sulfat in Sulfit kann der Ausbildung einer niederenergetischen Schulter beim 169 eV-Peak entnommen werden.

Substanz	ESCA-Spektrum	Orbital	Bindungsenergie		Flächenverhältnis		
			[eV]		F <sub>x</sub>	F <sub>y</sub>	F <sub>z</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	N(1s), S(2p)	402.2±0.3; 168.5±0.3		2 (N)	1 (S)	4 (O)
	B	" "	400.5±0.3; 168.5±0.3		2	1.20	4.40
	C	" "	401.8±0.3; 168.3±0.3		2	1.30	4.70
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	S(2p)		169.5±0.4	2 (Na)	1 (S)	4 (O)
	B	"		169.1±0.4	2	0.34	1.90
	C	"		169.2±0.4	2	0.30	1.40
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	K(2p), S(2p)	301.8±0.4; 169.2±0.4		2 (K)	1 (S)	4 (O)
	B	" "	301.4±0.4; 169.2±0.4		2	0.50	3.50
	C	" "	302.1±0.4; 170.0±0.4		2	0.50	3.50
CaSO <sub>4</sub>	A	S(2p)		169.8±0.3	1 (Ca)	1 (S)	4 (O)
	B	"		169.5±0.3	1	0.40	1.70
	C	"		169.6	1	0.36	1.50
BaSO <sub>4</sub>	A	Ba(4p), S(2p)	179.3±0.2; 169.3±0.2		1 (Ba)	1 (S)	4 (O)
	B	" "	178.2±0.2; 169.4±0.1		1	0.32	2.52
	C	" "	177.5±0.1; 168.1±0.1		1	0.29	2.46
PbSO <sub>4</sub>	A	Pb(4f), S(2p)	148.4±0.3; 169.7±0.3		1 (Pb)	1 (S)	4 (O)
	B	" "	152.1±0.5; -		1	0	1.50
	C	" "	151.9±0.3; -		1	0	1.50
NaCl	A	Cl(2p)		204.3±0.4	1 (Na)	1 (Cl)	
	B	"		207.5	1	1	
	C	"		207.3	1	1	
KCl	A	Cl(2p)		197.8	1 (K)	1 (Cl)	
	B	"		198.7	1	1	
	C	"		198.7	1	1	
NH <sub>4</sub> Cl	A	N(1s), Cl(2p)	402.4±0.4; 199.0±0.3		1 (N)	1 (Cl)	
	B	" "	402.3±0.3; 199.0±0.3		1	1.28	
	C	" "	402.6±0.4; 199.1±0.3		1	1.28	
MgCl <sub>2</sub>	A	Mg(2s), Cl(2p)	91.1±0.4; 200.0±0.3		1 (Mg)	2 (Cl)	
	B	" "	93.3±0.4; 203.0±0.3		1	1.27	
	C	" "	93.0±0.4; 203.1±0.3		1	1.22	
PbCl <sub>2</sub>	A	Pb(4f), Cl(2p)	138.8±0.4; 199.3±0.3		1 (Pb)	2 (Cl)	
	B	" "	137.0±0.4; 195.9±0.3		1	1.70	
	C	" "	138.3±0.3; 197.5±0.3		1	1.70	
FeCl <sub>3</sub>	A	Fe(2p), Cl(2p)	711.2±0.7; 198.7±0.3		1 (Fe)	3 (Cl)	
	B	" "	710.0±0.7; 199.4±0.3		1	1.80	
	C	" "	710.6±0.7; 198.9±0.3		1	1.74	

Tabelle 12

Ar<sup>+</sup>-Ionenätzung von Sulfaten und Chloriden (Bedingungen s. Text)

Aufnahme der ESCA-Spektren: A = vor dem Ar<sup>+</sup>-Beschuß, B = nach 5, Min. Ionenätzung, C = nach 10 Min. Ionenätzung. Peakflächen verhältnisse bezüglich der Stöchiometrie der untersuchten Ver

Bei den Alkalichloriden ergab sich keine Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung. Sowohl bei  $\text{FeCl}_3$  als auch bei  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  konnte ein Verlust an Chlor gemessen werden.

Eine systematische Untersuchung des Phänomens, daß bestimmte Verbindungen während des Ionenätzens keine Änderung ihrer Stöchiometrie erfahren, andere jedoch Teile ihres Gitters verlieren, wurde erst von Kim und Winograd durchgeführt (342, 343). Die Autoren finden für eine Reihe von Oxiden, daß solche mit Bindungsenthalpien  $< 251$  KJoule reduziert werden, während bei  $-\Delta G > 493$  KJoule keine Veränderung zu beobachten ist.

Eine Erklärung hierfür geben Storp und Holm (344) durch die Annahme einer unterschiedlichen Rückbildungswahrscheinlichkeit der getrennten Atome. Dabei wird angenommen, daß alle Bindungen an der Oberfläche zunächst aufgebrochen werden und dann je nach Affinität der Atome eine Rückbildung des Ausgangszustandes eintritt.

Auf Grund der hier diskutierten Ergebnisse muß daher der Schluß gezogen werden, daß die Ionenätzung mit  $\text{Ar}^+$  nur in wenigen Fällen überhaupt eine Tiefenprofilaufnahme ermöglicht.

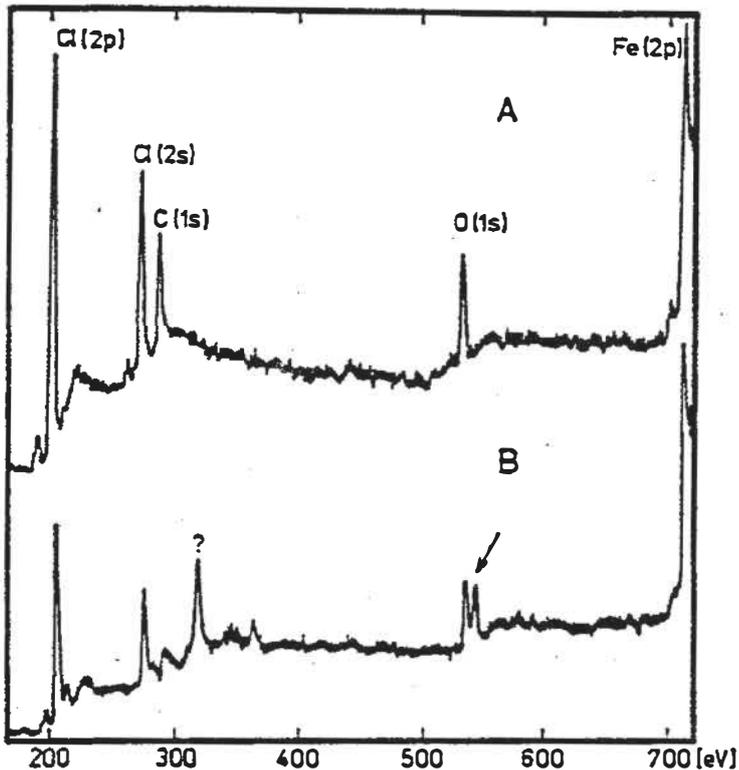


Abb. 42

ESCA-Übersichtsspektrum von  $\text{FeCl}_3$ .

A = Aufnahme vor  $\text{Ar}^+$ -Ionen-  
ätzung

B = Aufnahme nach 10 Min.  
Ionenätzung

### 5.3. Experimentelles

Zusätzlich zu den in Kap. 4.7. verwendeten Geräten,  
Materialien und Chemikalien wurde folgendes verwendet:

1. Argon, 99.996 %; Fa. Messer-Griesheim
2. Tablettenpresse; Fa. P. Weber, Stuttgart,  
Preßdruck:  $7.5 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$
3. Magnesiumsulfat, p.a.; Fa. Merck
4. Bleisulfat, p.a.; Fa. Merck
5. Calciumsulfat; Fa. Merck
6. Bariumsulfat, p.a.; Fa. Merck
7. Kaliumsulfat, p.a.; Fa. Merck
8. Natriumnitrat, p.a.; Fa. Merck
9. Bleichlorid, p.a.; Fa. Merck
10. Eisen(III)chlorid, p.a.; Fa. Merck
11. Ammoniumchlorid, p.a.; Fa. Merck
12. Magnesiumchlorid, p.a.; Fa. Merck

## 6. Probenahme und Bestimmung starker Säuren und ihrer Salze

### 6.1. Prinzipielle Möglichkeiten

Nach den vorhergehend festgestellten Befunden (s. Kap. 4.) ist bei einer Filterprobenahme von starken Säuren mit vielerlei Artefaktmöglichkeiten zu rechnen. Um dies zu vermeiden, müssen die reaktiven Substanzen (z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ ) von den anderen Aerosolbestandteilen während einer anreichernden Probenahme getrennt werden.

Dies kann über zwei Wege erreicht werden. Durch die Anwendung einer Schutzgruppen-Reaktion (149, 150, 153, 183, 347) wird die reaktive Säure desaktiviert und kann nun gemeinsam mit den übrigen Aerosolbestandteilen auf einem Membranfilter angereichert werden. Zu diesem Zweck wurden bisher verschiedene aliphatische (149, 150) und aromatische (151 - 154) Amine sowie Oligo-Saccharide (347) eingesetzt. Leider ist es bisher nicht gelungen, das als Prüfstein anzusehende  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  von der Schwefelsäure zu trennen. Völlig außer Acht gelassen wurden die Aerosolpaare  $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ein anderer Weg besteht darin, unterschiedliche physikalische Eigenschaften der o. a. erwähnten Substanzen zu ihrer Detektion zu verwenden (180 - 184, 187, 188). Als besonders vielversprechende Anwendung ist die Be-

stimmung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben neutralen und sauren Sulfaten durch Ausnützen des unterschiedlichen thermischen Verhaltens dieser Spezies zu nennen (180 - 184). Vorläufer dieser Technik sind in den Arbeiten von Twomey (348) und Pueschel et al. (349) zu erkennen. Dabei bewirkt eine thermische Vorbehandlung des zu analysierenden Aerosols eine Verdampfung der Schwefelsäuretröpfchen. Anschließend wird der Schwefelsäure-"Dampf" in einem Diffusionsabscheider (Denuder) nahezu quantitativ abgetrennt. Hydrogensulfate, sowie andere Sulfate passieren den Denuder unbeeinflusst als Partikel und werden dann mit einem flammenphotometrischen Detektor quantitativ bestimmt (180 - 183). Bildet man die Differenz der Detektorsignale von thermisch behandeltem und thermisch unbehandeltem Aerosol, so kann hieraus der Schwefelsäuregehalt ermittelt werden. Es treten jedoch durch das unterschiedliche Ansprechverhalten des FPD gegenüber verschiedenen Sulfatspezies gewisse Schwierigkeiten auf (254). Andererseits ist so eine kontinuierlich-zyklische Messung möglich.

Es sollte nun versucht werden, das Prinzip der thermischen Zersetzung mit anschließender Diffusionsabscheidung sowohl auf die Abtrennung als auch Sammlung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus dem Aerosolstrom anzuwenden. Die meist unumgängliche Anreicherung der reaktiven Spezies sollte somit nicht auf einem Filter mit all den daraus erwachsenden Nachteilen erfolgen. Vielmehr sollte die

reaktive Komponente aus dem Aerosolstrom entfernt und dann eine anreichernde Filter-Probenahme aller übrigen Aerosolbestandteile ohne Artefaktbildung durchgeführt werden. Zusätzlich sollten die Möglichkeiten zur getrennten Erfassung von  $\text{HNO}_3$ -Gas und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Partikeln, sowie  $\text{HCl}$ -Gas und Chloridpartikeln durch Anwendung einer thermischen Proben-Vorbehandlung untersucht werden.

Derartige Untersuchungen erschienen deshalb aussichtsreich, weil bereits mehrere Gruppen Diffusionsabscheider zur Abtrennung reaktiver Spurengase wie  $\text{SO}_2$  (350 - 352),  $\text{NH}_3$  (353) und  $\text{HCl}$  (218, 219) eingesetzt haben.

## 6.2. Verwendung des unterschiedlichen Diffusionsverhaltens zur Trennung von Gasen und Partikeln

Da die oben gestellte Aufgabe über eine physikalische Eigenschaft des Aerosolsystems gelöst werden sollte, war es sinnvoll, mit Hilfe der hierfür geltenden, bereits bekannten Gesetzmäßigkeiten theoretische Abschätzungen bezüglich der Wirksamkeit einer solchen Trennung anzustellen.

### 6.2.1. Theoretische Grundlagen

Die beabsichtigte Trennung von Gasen und Partikeln findet seine Grundlage in den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Durch die Wirkung der

Brown'schen Molekularbewegung erfahren auch Partikel durch ständige Kollisionen mit Gasmolekülen in einem Aerosolstrom eine allmähliche Abweichung von den Strömungslinien. Wird nun ein laminarer Aerosolstrom durch ein Rohr geleitet, so wird ein gewisser Bruchteil aller Partikel durch Diffusion zur Wand diese erreichen. Bildet die Wand eine ideale Senke, so wird das einmal die Wand berührende Partikel nicht mehr in den Aerosolstrom eintreten können. In den letzten Jahrzehnten wurde dieses Verhalten dazu benutzt, um den Diffusionskoeffizienten und die damit zusammenhängende Partikelgröße von Aerosolbestandteilen zu ermitteln. Verschiedene Gleichungen zur theoretischen Berechnung des Partikelanteils  $P$  nach Durchgang durch ein Rohr im Vergleich zur ursprünglichen Partikelkonzentration  $P_0$  vor Eintritt in das Rohr wurden von Townsend (354), Davies (355) und Gormley/Kennedy (356) gegeben. Im Partikelgrößenbereich  $< 0.2 \mu\text{m}$  gilt danach folgende Gleichung (355):

$$\left( \frac{P}{P_0} \right)_{\text{Diff}} = 0.819 \exp(-14.63\Delta) + 0.0976 \exp(-89.22\Delta) + 0.01896 \exp(-212\Delta)$$

$$\text{Dabei ist } \Delta = \frac{D}{\eta} \cdot \frac{1}{\text{Re}} \cdot \frac{1}{d}$$

$D$  = Diffusionskoeffizient

$\text{Re}$  = Reynold-Zahl (s. Kap.3.1)

$\eta$  = Viskosität des Trägergases

$d$  = Rohrdurchmesser

$l$  = Rohrlänge

Für Partikel  $> 0.2 \mu\text{m}$  gilt folgende Gleichung (356, 357):

$$\left( \frac{P}{P_0} \right)_{\text{Diff}} = 1 - 2.56\Delta^{2/3} + 1.2\Delta + 0.177\Delta^{4/3}$$

Mittels dieser Gleichungen läßt sich somit der Bruchteil eines Partikelkollektivs berechnen, welcher unter Annahme einer idealen Senke im Diffusionsabscheider aus dem Aerosolstrom abgetrennt und gebunden wird.

In der Abb. 43 ist der Anteil der abgeschiedenen Partikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt. Zur Berechnung wurden Werte für Reynoldszahl, Rohrlänge und Rohrdurchmesser benützt, wie sie in der später beschriebenen (s. Kap. 6.2.2.) Anordnung verwendet wurden. Wie ersichtlich ist, muß erst im Bereich von  $< 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$  mit erheblichen Diffusionsverlusten (bezüglich der Partikelanzahlkonz.) gerechnet werden.

Für den Fall einer horizontalen Anordnung des Diffusionsabscheiders ist weiter mit einer Gravitationsdeposition im Rohr zu rechnen. Diese läßt sich nach Natanson (358) wie folgt berechnen:

$$\left( \frac{P}{P_0} \right)_{\text{Sed}} = 1 - \frac{2}{\pi} (2\mu\sqrt{1-\mu}^{2/3} + \arcsin \mu^{1/3} - \mu^{1/3} \cdot \sqrt{1-\mu}^{2/3})$$

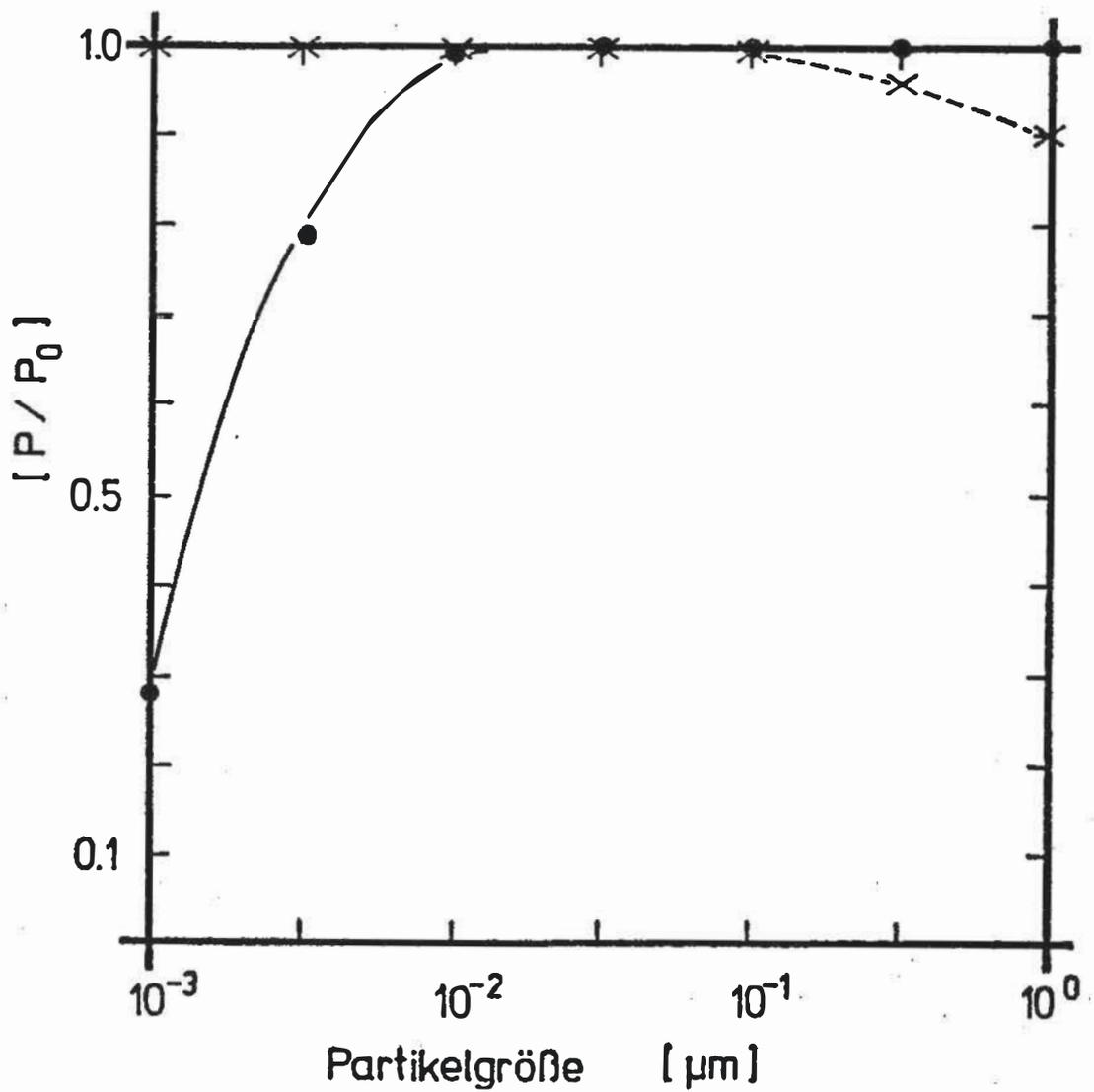


Abb. 43 Abscheidung von Partikeln in einem horizontal angeordneten Strömungsrohr durch Diffusion (-o-) bzw. Sedimentation (---x---) als Funktion der Partikelgröße.

$$\text{Dabei ist } \mu = \frac{3 V_s l}{4 d \bar{u}}$$

$\bar{u}$  = mittlere Strömungsgeschwindigkeit

$V_s$  = Sedimentationsgeschwindigkeit

$d$  = Rohrdurchmesser

$l$  = Rohrlänge

$V_s$  hängt wiederum von der Partikelgröße wie folgt ab:

$$V_s \approx \frac{2 \cdot r^2 \cdot \rho}{9 \cdot \eta}$$

$\rho$  = spez. Gewicht

$\eta$  = Viskosität des Trägergases

$r$  = Partikelradius

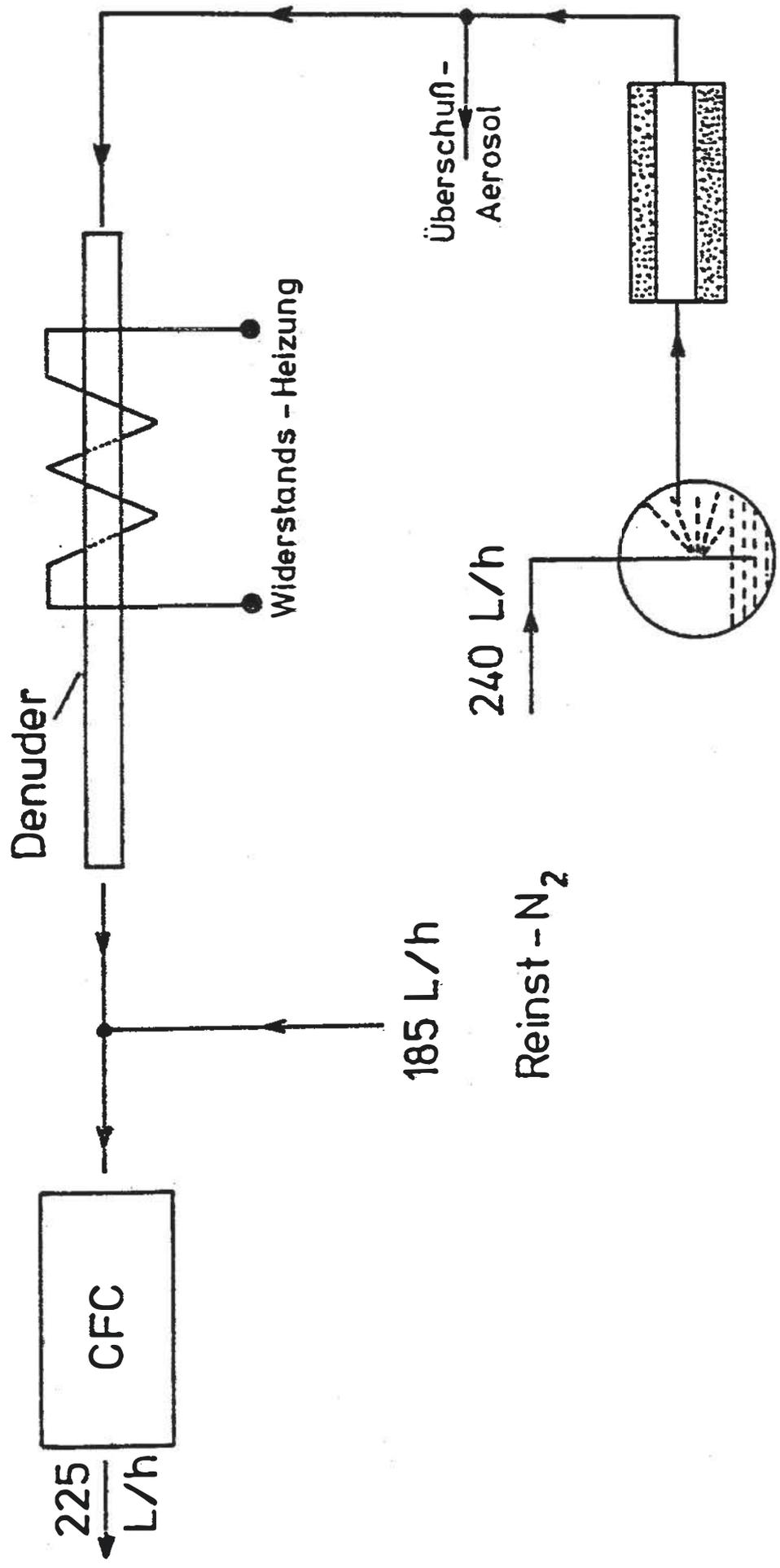
Das Ausmaß der Sedimentationsdeposition für einen Partikelgrößenbereich von 0.01 - 1  $\mu\text{m}$  ist ebenfalls in der Abb. 43 eingezeichnet (Werte für  $V_s$  aus C. N. Davies (359)). Die Wahl dieses Größenbereiches ergibt sich aus der Tatsache, daß die eingesetzten Testaerosole eine mittlere Partikelgröße von 0.02 - 0.3  $\mu\text{m}$  besitzen (accumulation mode!). Nicht betrachtet werden soll hier ein etwaiger Einfluß der elektrostatischen Abscheidung, obwohl ein nicht im elektrischen Gleichgewicht befindliches Aerosol hierdurch erhebliche Anreicherungen an Glas- oder Plastikverbindungsstücken erleiden kann (360). Von einem natürlichen Aerosol läßt sich dagegen annehmen, daß es sich im Gleichgewicht befindet und derartigen elektrost. Effekten nur unwesentlich unterworfen ist.

Der oben berechnete Anteil von abgeschiedenem Aerosol gilt nun zunächst nur für Partikelanzahlkonzentrationen ( $K$  in  $[\text{cm}^{-3}]$ ). Da es aber von größtem Interesse ist, auch über den Massenverlust Bescheid zu wissen, müssen obige Werte noch mit der Häufigkeitsverteilung der Testaerosole kombiniert werden. So tragen Depositionsverluste sehr kleiner Partikel ( $< 10^{-2} \mu\text{m}$ ) zur Gesamtmasse sehr wenig bei. Andererseits werden durch die Sedimentationsverluste großer Partikel die Trennergebnisse bezüglich der Masse besonders stark beeinflusst. So sollte an Hand der bekannten Parameter für eine log-Normalverteilung von NaCl (siehe Tab. 3, Kap. 2.3.1.) die theoretisch zu erwartende Massenabscheidung unter Verwendung obiger Gleichungen abgeschätzt werden. Dazu wurde die Häufigkeitsverteilung in Intervalle ( $0.01 - 0.05$ ;  $0.05 - 0.1$ ;  $0.1 - 0.2$ ;  $0.2 - 0.3 \mu\text{m}$ ) aufgeteilt und von einer Gesamt-Partikelkonzentration von  $10^5 [\text{cm}^{-3}]$  (CFC-Messungen) ausgegangen. Es wurde nun für die Mitte eines jeden Intervalles die zahlenmäßige Deposition berechnet und unter Verwendung des spez. Gewichtes von NaCl in Massenverluste transformiert. Nach der Summation aller Teilverluste ergibt sich so bei Anwendung eines horizontalen Diffusionsabscheiders theor. ein Gesamtverlust (Diffusion und Sedimentation) von  $\sim 1 \%$  der Aerosolmasse.

### 6.2.2. Thermisches Verhalten von Schwefelsäure und ihren Salzen im Aerosolzustand

Zur raschen Überprüfung der Wirksamkeit eines Denuders (mit und ohne Heizung) gegenüber verschiedenen Sulfataerosolen ist der kontinuierliche Kernkondensationszähler (CFC; s. S. 45) besonders geeignet. Experimentell wurde folgendermaßen vorgegangen: Polydisperse Sulfataerosole (s. S. 26) bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol (s. S. 63) wurden durch die in Abb. 44 skizzierte Anordnung geleitet. Das als Diffusionsabscheider dienende Glasrohr war zunächst unbeschichtet und über ein T-Stück an den Eingang des CFC gekoppelt. Über das T-Stück wurde ein definierter  $\text{N}_2$ -Durchfluß so eingestellt, daß der Denuder von 40 l  $\text{N}_2$ /h durchflossen wurde. Es konnte so bei Raumtemperatur ( $23^\circ\text{C}$ ) die Partikelanzahl-Konzentration  $\text{P}_{23}$  gemessen werden. Dann wurde die Heizung eingeschaltet und die Konzentration bis zum Erreichen des Temperaturgleichgewichtes bei  $140^\circ\text{C}$  (Endwert) verfolgt. Wie aus den Abb. 45a - e ersichtlich ist, erleidet außer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein anderes Sulfataerosol einen Partikelverlust.

Wurde dagegen das Glasrohr mit NaOH bzw.  $\text{BaIO}_3$  (durch Eingabe einer methanol. NaOH-Lösung bzw. einer  $\text{BaIO}_3$ /Methanol-Aufschlammung in das Glasrohr und anschließendes Trocknen beschichtet), so konnte beim  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol eine Deposition von 86 % bzw. 98 %



### Aerosol - Generator

Abb. 44 Versuchsanordnung zur Überprüfung des thermischen Verhaltens von Schwefelsäure und ihren Salzen im Aerosolzustand.

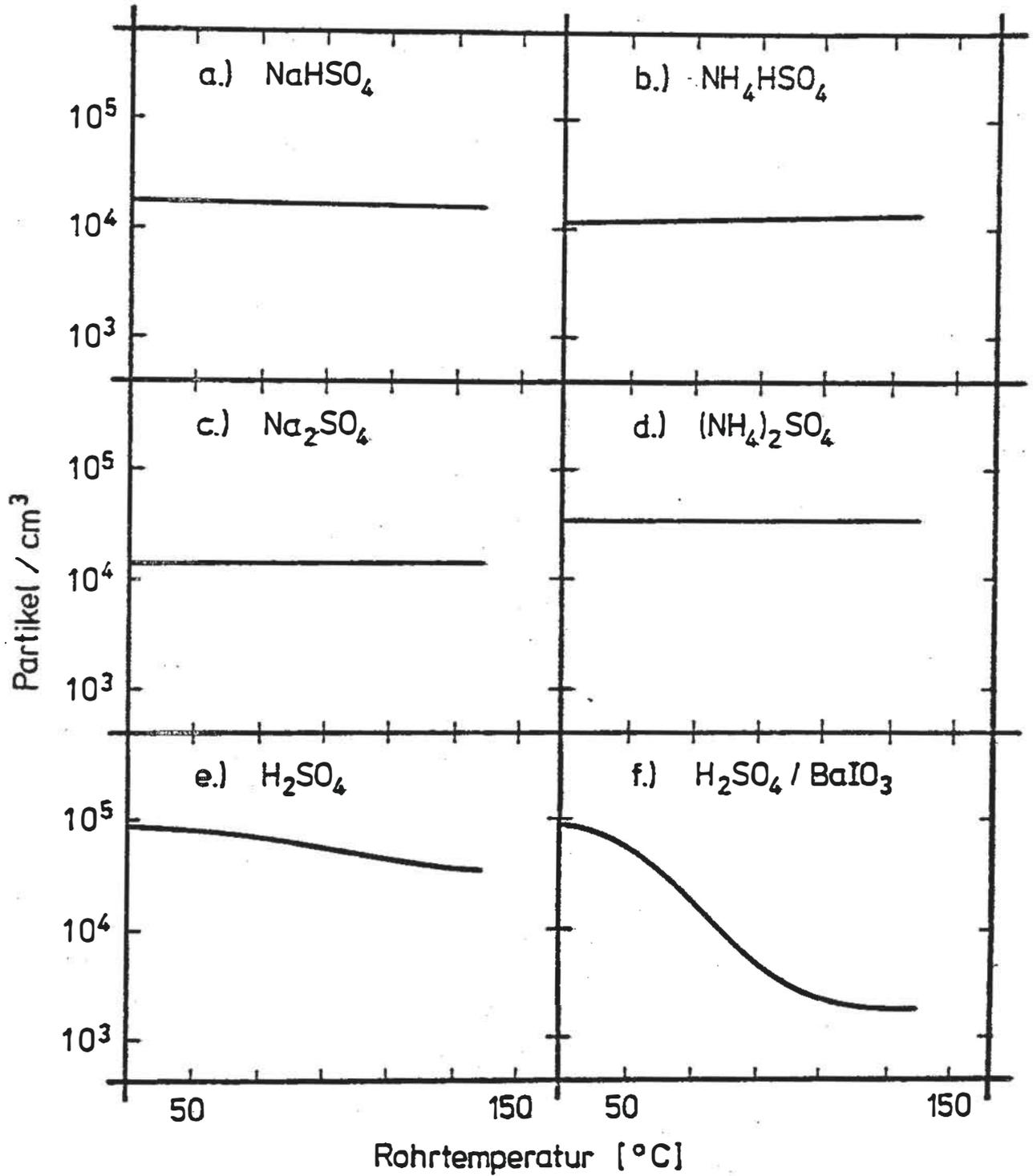


Abb. 45 Abscheidung von Submikron-Partikeln im beheizten Denuder-Rohr. a - e = Unbeschichtetes Rohr; f = mit BaIO<sub>3</sub> beschichtetes Rohr.

der ursprünglichen Partikelanzahl-Konzentration festgestellt werden (siehe Abb. 45f). Bei der Überprüfung der Deposition von  $\text{NaHSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  im beschichteten ( $\text{BaIO}_3$ ) Denuder, konnte keine Änderung in der Partikelanzahl-Konzentration während des Aufheizens festgestellt werden.

Es muß hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß der CFC ein partikelsensitives Instrument darstellt und somit keine Aussagen über Massendepositionen gestattet.

### 6.3. Entwicklung einer Probenahmetechnik zur getrennten Erfassung von Schwefelsäure und ihren Salzen

#### 6.3.1. Beheiztes Diffusionsrohr ohne Wandbeschichtung

Nachdem mit Hilfe des CFC gezeigt werden konnte, daß durch therm. Behandlung eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosols eine Verdampfung der Schwefelsäuretröpfchen eintritt, mußte nun geklärt werden, ob mittels eines Thermo-Diffusionsabscheiders eine quantitative Anreicherung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus einem Aerosol möglich ist. Der für diese Untersuchungen verwendete Aufbau ist in Abb. 46 dargestellt. Es handelt sich hierbei zunächst um den schon im Kap. 2.2. (Abb. 2b) vorgestellten Strömungsteiler mit kombiniertem Filterhalter. Die Anordnung wird zusätzlich mit einer aufsteckbaren Widerstandsheizung versehen, durch welche

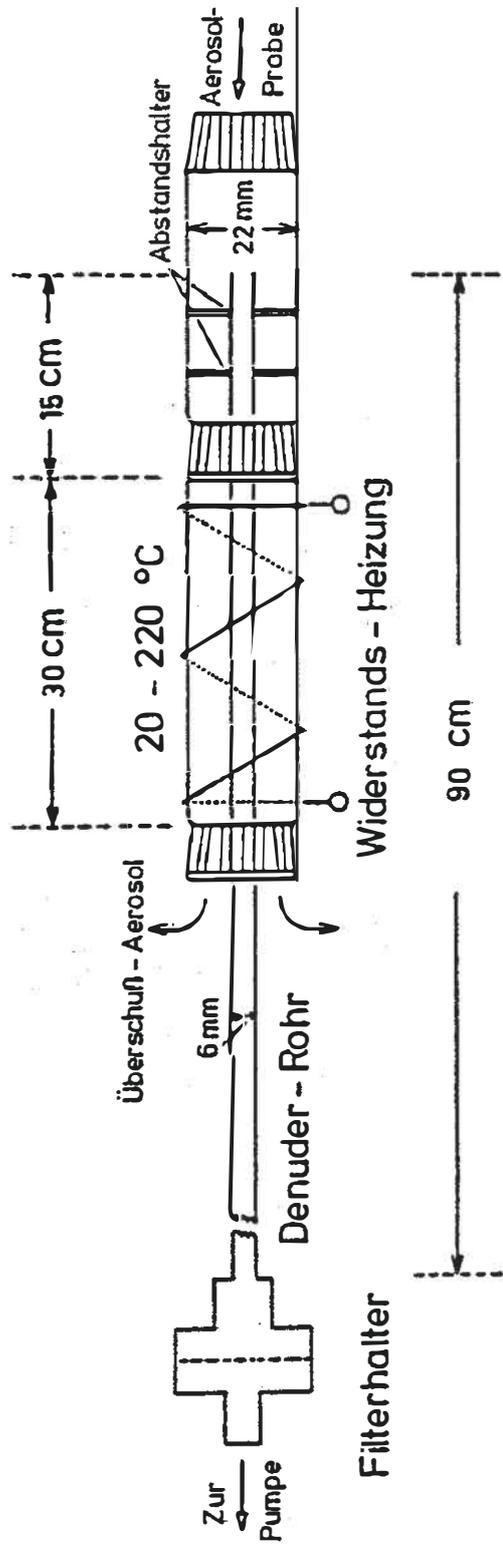


Abb. 46 Thermo-Denuder mit Filterhalter.

das Duranglas-Rohr auf eine Länge von 30 cm beheizt werden kann. Der Temperaturbereich umfaßt 20 - 240°C. Diese Temperaturen sind durch Verwendung eines variablen Netztransformators völlig frei wählbar. Kontrolliert wurden die eingestellten Temperaturen mittels eines Ni/Cr-Ni-Thermoelementpaars.

Zur Aerosolprobenahme am Ende des Rohres wurden Polycarbonatfilter (Nuclepore, 0.2 und 0.4 µm Porengröße, 37 mm Durchmesser) verwendet. Durch die Anwendung von kritischen Düsen in Kombination mit einer Membranpumpe konnte der Volumenfluß (40 l/h bzw. 21 l/h) konstant gehalten werden.

Submikrometer-Schwefelsäureaerosol wurde mittels des in Kap. 3. vorgestellten Generators hergestellt, alle anderen Sulfat-Testaerosole wurden mit dem "Collison"-Zerstäuber (s. Kap. 2.2.) erzeugt.

Der Thermo-Diffusionsabscheider konnte dabei auf den jeweiligen Ausgang der Generatoren aufgesteckt werden, wodurch eine definierte, reproduzierbare Probenahme gewährleistet war. Die Probenahmezeiten betragen jeweils 10 Min. ( $\approx 1.2 - 10.7 \mu\text{g SO}_4^{2-}$ ). Sofort nach der Probenahme wurden sowohl die Rohrwand als auch das Filter mit dest. Wasser abgespült bzw. extrahiert und die Protonen- (s. S. 89) bzw. Sulfatgehalte (s. S. 59) der wäßr. Lösungen bestimmt.

Die Abscheideeffizienz errechnet sich dann wie folgt:

$$E = \frac{m_{\text{Rohr}}}{m_{\text{Filter}} + m_{\text{Rohr}}} \cdot 100 [\%]$$

wobei  $m_{\text{Rohr}} = \mu\text{g SO}_4^{2-}$  oder  $\text{ng H}^+$  in der "Rohr"-Lösung und  $m_{\text{Filter}} = \mu\text{g SO}_4^{2-}$  oder  $\text{ng H}^+$  im Filter-Extrakt sind. In den Abb. 47a und b sind die Abscheideeffizienzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einigen Sulfaten als Funktion der angewandten Temperatur dargestellt. Wie ersichtlich ist, besteht ein deutlicher Unterschied im thermischen Verhalten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf der einen sowie von Natrium- und Ammoniumsulfaten auf der anderen Seite. Schwefelsäure wird im leeren Glasrohr bereits bei  $140^\circ\text{C}$  zu über 90 % zurückgehalten, während  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  sich erst oberhalb  $200^\circ\text{C}$  allmählich zersetzen (zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_3$ ) und als Folge davon an der Rohrwand Sulfat zu finden ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß durch die Anwendung eines Thermo-Diffusionsabscheiders die Trennung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und anderen Sulfaten möglich ist. Ein thermisches Verhalten, wie es aus den Abb. 47a und b hervorgeht, wurde auch von Cobourn et al. (182) gefunden. Da in der hier projektierten Anordnung das zu untersuchende Aerosol im Thermo-Rohr nicht nur teilweise verdampft, sondern die verdampften Anteile auch abgeschieden und für eine Analyse gesammelt werden sollten, war zu prüfen, in welchem Abschnitt des Thermo-Denuders die tatsächliche Abscheidung stattfindet. Um dies festzustellen, wurden zwei Rohre zur Sammlung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $140^\circ\text{C}$  benutzt,

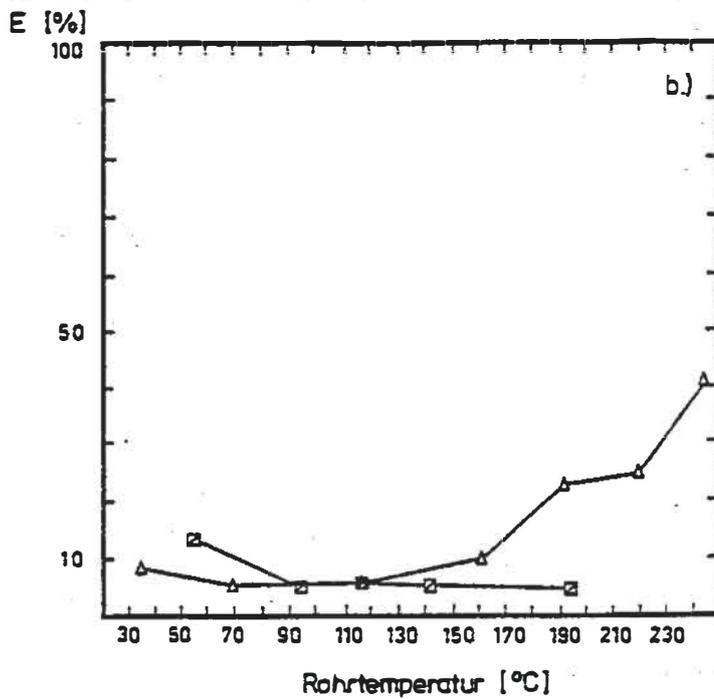
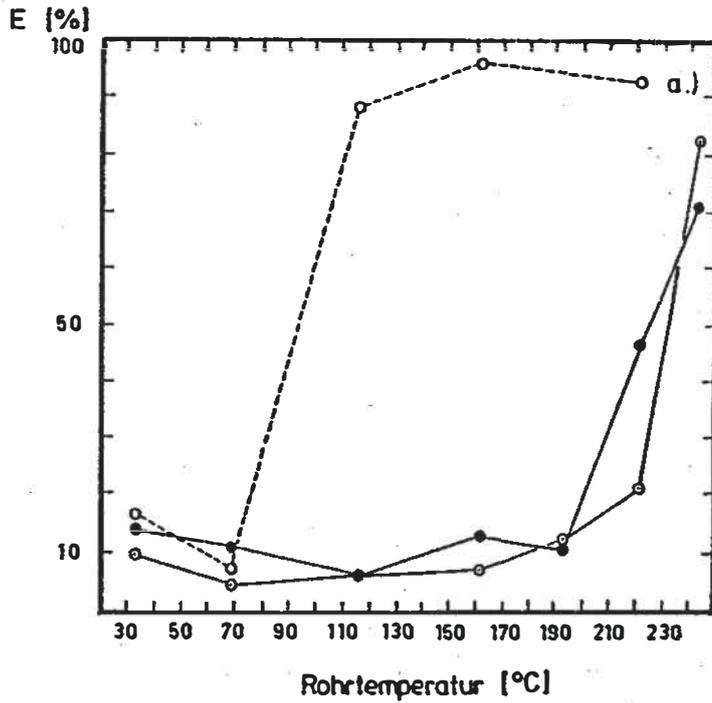


Abb. 47 Abscheideverhalten von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verschiedenen Sulfaten im Aerosolzustand in einem beheizten, unbeschichteten Glasrohr (s. Abb. 46) als Funktion der Temperatur. Durchfluß: 21 l/h; --o-- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; -●- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; -○- NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>; -Δ- NaHSO<sub>4</sub>; -□- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

und zwar eines bei einem Volumenfluß von 21 l/h, das andere bei einem solchen von 40 l/h. Im Anschluß an die Probenahme wurden die Rohre in 10 cm lange Stücke zerteilt, die Teilstücke mit Wasser extrahiert und die Extrakte mittels RTD auf ihren Protonengehalt hin untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 48a und b dargestellt. Es kann festgestellt werden, daß die  $H_2SO_4$ -Tröpfchen ( $\sim 0.03 \mu m$ ) sehr rasch verdampfen und sich dann je nach Strömungsgeschwindigkeit innerhalb bzw. knapp nach Verlassen der Heizzone an den Wänden niederschlagen.

Wie aus den vorausgehenden Ergebnissen sichtbar wird, ist bei den angewandten Temperaturen ( $140^\circ C$ ) der Thermo-Denuder in der Lage zwischen Sulfaten und  $H_2SO_4$  zu unterscheiden. Hierbei muß wegen der gewählten Rohrabmessungen (Rohrlänge 900 mm, innerer Durchmesser 6 mm, mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit 39 cm/sec., Volumenfluß 40 l/h, Reynoldzahl 156) und nach den theor. Überlegungen aus Kap. 6.2.1. nur mit geringen Massenverlusten an Sulfataerosol durch Diffusion oder Sedimentation gerechnet werden. Andererseits wird bei hinreichender Verdampfung des  $H_2SO_4$ -Aerosols dieses mit ca. 95 % Ausbeute an der Rohrwandung abgeschieden. Da aber noch höhere Ausbeuten angestrebt wurden, sollte in einem weiteren Experiment geklärt werden, ob die abgeschiedene  $H_2SO_4$  mit der Zeit wieder von der Rohrwandung verdampfen und das System verlassen kann.

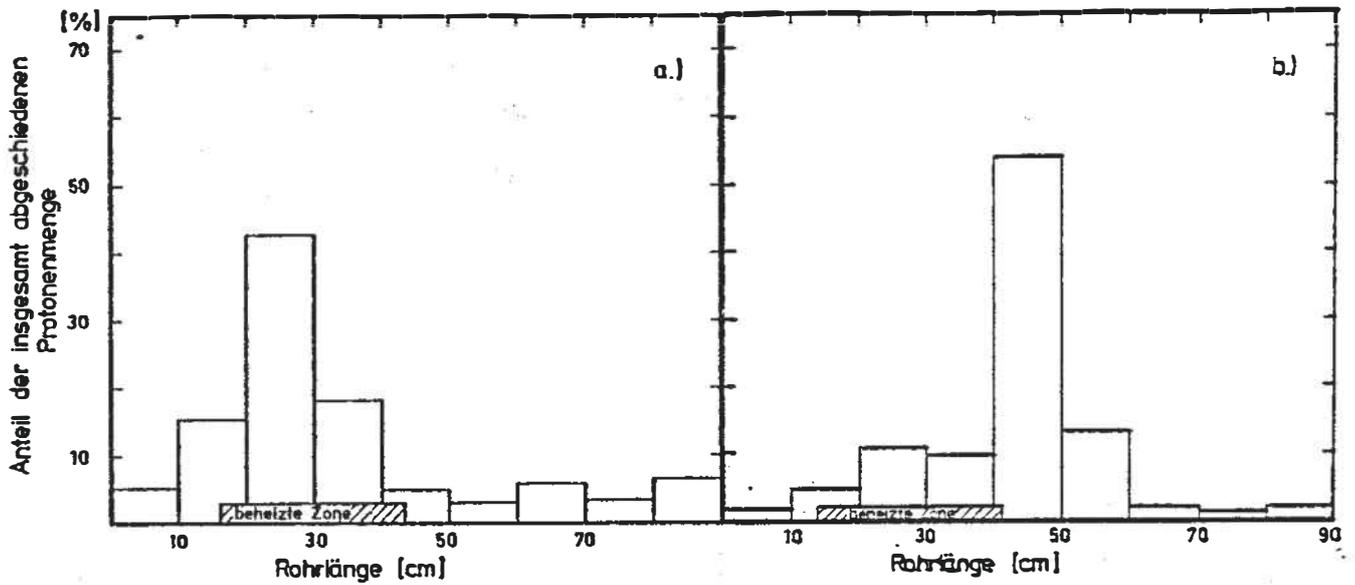


Abb. 48 Verteilung der im leeren, beheizten ( $140^{\circ}\text{C}$ ) Rohr abgeschiedenen Schwefelsäure bei Durchflüssen von a) 21 l/h bzw. b) 40 l/h.

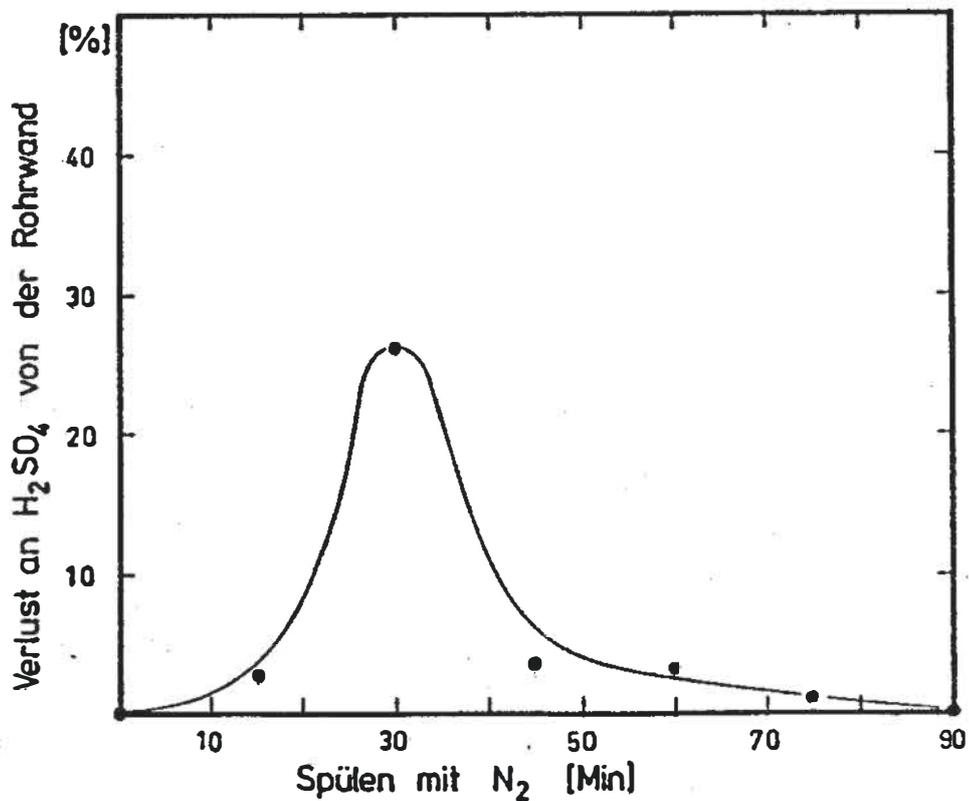


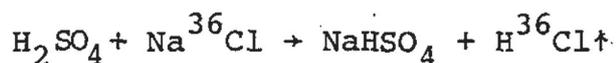
Abb. 49 Austreiben von bereits abgeschiedener Schwefelsäure aus einem leeren, beheizten ( $140^{\circ}\text{C}$ ) Diffusionstrennröhr beim Spülen (40 l/h) mit trockenem Stickstoff.

Zu diesem Zweck wurde in einem unbeschichteten Rohr 60 Min. lang  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol gesammelt. Anschließend wurde bei weiterer Beheizung ( $140^\circ\text{C}$ ) in Intervallen von jeweils 15 Min. Länge trockener Stickstoff durch das Rohr und den angekoppelten Filterhalter gezogen. Als Auffangfilter für entweichende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden SS 589<sup>2</sup>L-Filter verwendet, welche mit je 100  $\mu\text{l}$  0.1 M NaOH imprägniert waren. Nach Entnahme der Filter wurden diese mit dest. Wasser extrahiert und nach Neutralisation der Extrakte mit je 100  $\mu\text{l}$  0.1 M  $\text{HNO}_3$  aliquote Anteile davon mittels IVA für Sulfat analysiert (s. Kap. 2.4.3.). Insgesamt wurde das beladene Rohr 90 Min. lang mit Stickstoff gespült. Nach Abzug des Filterblindwertes ergab sich das in Abb. 49 dargestellte Bild. Wie ersichtlich ist, verdampft ein Teil der abgeschiedenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder und hat schon nach 15 - 30 Min. das Rohr verlassen (Vgl. hierzu die Funktionsweise des Schwefelsäure-Generators, S. 73).

#### 6.3.2. Beheiztes Diffusionsrohr mit $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ -Beschichtung

Um einmal dem Schwefelsäure-Dampf eine irreversible Senke zu bieten und damit möglicherweise höhere Abscheideausbeuten zu erzielen und zum anderen die Säure zu einem detektierbaren Produkt zu konvertieren, wurde die Wand des Thermo-Denuders mit radioaktiv markiertem  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  belegt. In diesem Fall findet dann an der Wand

des Denuders folgende Reaktion unter Bildung von radioaktiv markierter Salzsäure statt:



Die so entstehende Salzsäure kann mittels imprägnierter backup-Filter quantitativ sorbiert und durch eine Aktivitätsmessung bestimmt werden. Dieses Verfahren ähnelt dem in Kap. 3.4.2. beschriebenen Verfahren zur Protonenbestimmung.

Die beschichteten Denuder-Rohre werden wie folgt hergestellt: Es wird eine Mischung von 100 µl einer  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ -Lösung (190 µg  $\text{Cl}^-$ ; spez. Aktivität ca. 1.35 nCi/µg  $\text{Cl}^-$ ) und 500 µl Isopropanol p.a. in das Rohr einpipettiert und durch leichtes Rotieren desselben über die gesamte Glasoberfläche verteilt. Anschließend wird durch Spülen mit einem Stickstoffstrom das Auskristallisieren eines dünnen Filmes von  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  bewirkt

Die Temperatur des beschichteten Thermo-Denuders wird auf 140°C und der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol-Strom ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  in trockenem Stickstoff) durch das Rohr auf 40 l/h eingestellt. Als backup-Filter werden zwei übereinandergelegte, mit je 50 µl 0.1 M NaOH imprägnierte Cellulosefilter (Schleicher & Schüll 589<sup>2</sup>L, 37 mm Durchmesser) verwendet. Nach der Probenahme werden die Filter zerschnitten, in ein Zählfläschchen überführt und nach Zugabe

von 5 ml Bray-Lsg. (s. S. 55) im Flüssigkeitsszintillationszähler vermessen.

Wie aus der Abb. 50 ersichtlich ist, produzieren steigende Mengen von Schwefelsäure-Aerosol (steigende Probenahmezeiten) auch steigende Mengen an radioaktiver Salzsäure. Zur Erstellung einer Eichkurve wurde nach jeder Probenahme eine Filterprobenahme (Nuclepore, 0.4  $\mu\text{m}$  Porengröße) des Aerosols durchgeführt und die auf den Filtern niedergeschlagene Säuremenge nach Extraktion mit dest. Wasser mittels der RTD (s. Kap. 3.4.2.) bestimmt.

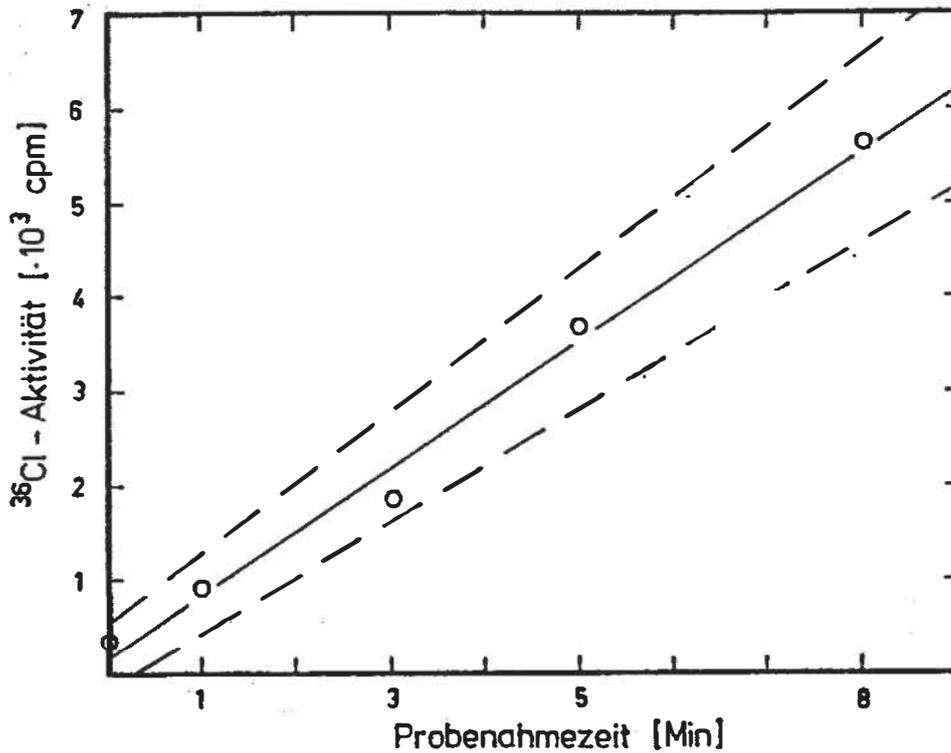
Die so gewonnene Eichkurve ist in Abb. 51 dargestellt. Ihre Schwankungsbreite hängt sowohl von der Präzision der Protonenbestimmung als auch von der Konstanz der Probenahmeausbeute und der Aerosol-erzeugung ab. In der Mitte des Arbeitsbereiches ist bei 95 % statistischer Sicherheit mit relativen Fehlern von ca. 22 % zu rechnen. Als Blindwert ergab sich nach 10 verschiedenen Messungen ein Mittelwert von

$$\bar{x}_B = 4.7 \pm 1.5 \text{ ng H}^+ \text{ oder } \bar{x}_B = 0.23 \pm 0.07 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{SO}_4$$

Dies ergibt eine Nachweisgrenze G von

$$G = \bar{x}_B + 3\sqrt{2} \cdot s_B = 11.1 \text{ ng H}^+ \text{ oder } 0.54 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{SO}_4$$

Bei Verwendung ein und derselben radiaktiv markierten



50 Funktionsweise des radioaktiv markierten Thermo-Denuders. Abhängigkeit der auf imprägnierten Filtern gesammelten  $^{36}\text{Cl}$ -Aktivität von der Probenahmezeit. Temperatur der beheizten Zone  $140^\circ\text{C}$ , Volumenfluß 40 l/h. Regressionsgerade mit 95 %-Vertrauensbereich (---),  $n = 15$ .

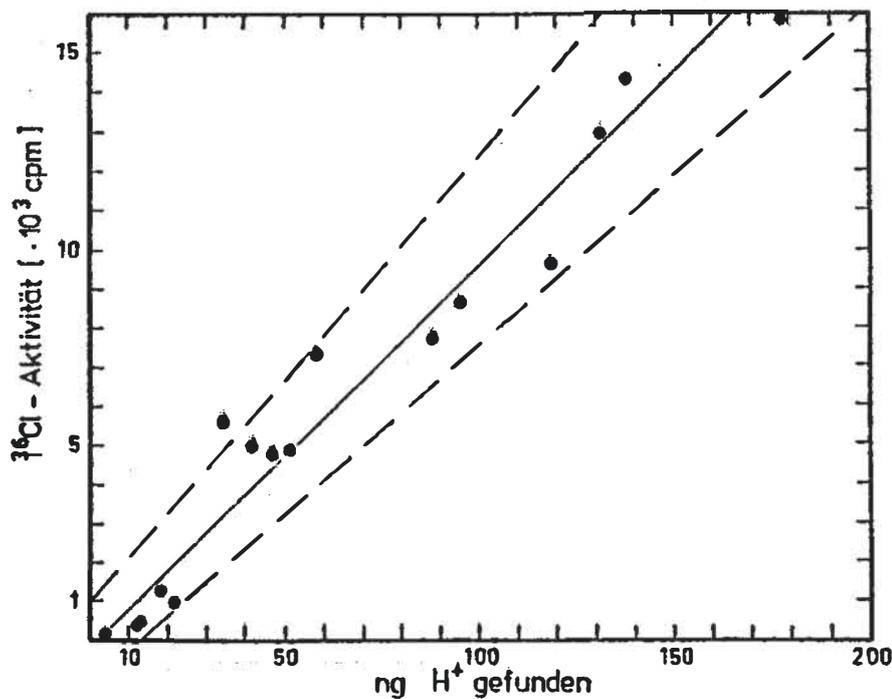


Abb. 51 Eichkurve für den radioaktiv markierten Thermo-Denuder. Abhängigkeit der auf imprägnierten Filtern gesammelten  $^{36}\text{Cl}$ -Aktivität von der gesammelten Säuremenge (ermittelt durch parallele Filteranalyse auf Protonen). Temperatur  $140^\circ\text{C}$ , Volumenfluß 40 l/h. Regressionsgerade mit 95 %-Vertrauensbereich (---),  $n = 16$ ,  $r = 0.9732$ .

Stammlsg. von Natriumchlorid ist die einmal ermittelte Eichkurve für alle darauffolgenden Beschichtungen gültig.

Zur Untersuchung, ob ein beschichtetes Rohr mehrfach verwendet werden kann, wurden zwei Rohre mit derselben Menge Radioreagens beschichtet und jeweils dreimal nacheinander mit derselben Schwefelsäure-Aerosolmenge beschickt. Das Ergebnis der entsprechenden Filtermessungen ist aus Tab. 13 ersichtlich.

Messung	Rohr 1		Rohr 2	
I	15698 cpm	$\bar{x} = 15879$ cpm $s = \pm 538$ cpm	15674 cpm	$\bar{x} = 15938$ cpm $s = \pm 350$ cpm
II	15262 cpm		16020 cpm	
III	16419 cpm		16242 cpm	

Tabelle 13

Reproduzierbarkeit der  $H^{36}Cl$ -Entwicklung bei wiederholter Probenahme.

Es konnte hier kein Unterschied zwischen den 3 Meßreihen festgestellt werden. Eine beliebig oft wiederholte Benutzung der gleichen Rohrbeschichtung wird jedoch nicht möglich sein, da mit der allmählichen Ausbildung einer inaktiven Schicht von  $Na_2SO_4$  gerechnet werden muß.

Ein weiterer wesentlicher Punkt war die Untersuchung der  $\text{H}^{36}\text{Cl}$ -Abgabe in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolstromes. Bisher wurde mit trockenem Stickstoff als Trägergas gearbeitet. Nunmehr wurde der Aerosolstrom durch Zumischen von feuchtem  $\text{N}_2$  auf relative Feuchten zwischen 0 u. 50 % eingestellt. Wie aus der Abb. 52a ersichtlich ist, nimmt bei gleichbleibender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge der Ausstoß an Salzsäure mit zunehmender Feuchte ab. Es lag nun die Vermutung nahe, daß die steigende relat. Feuchte zur Ausbildung eines Wasserfilms an der Rohrwand und damit zu einem zunehmenden Zurückhalten der gebildeten Salzsäure führen kann. Zur Klärung des Sachverhaltes wurde bei einer Wiederholung des Versuches durch Verschieben der Heizung in Richtung Filterhalter (s. Abb. 46) auch der bislang nicht beheizte Teil des Rohres erhitzt und gleichzeitig noch 15 Min. mit trockenem Stickstoff nachgespült. Das Ergebnis in Abb. 52b zeigt, daß die Reaktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der Wandbeschichtung zwar gleichmäßig erfolgte, die gebildete  $\text{HCl}$  jedoch tatsächlich an der feuchten Glaswand sorbiert wurde. Bei allen weiteren Experimenten wurde daher nach der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Probenahme das gesamte Glasrohr durch Verschieben der Widerstandsheizung erhitzt und 15 Min. mit trockenem  $\text{N}_2$  nachgespült.

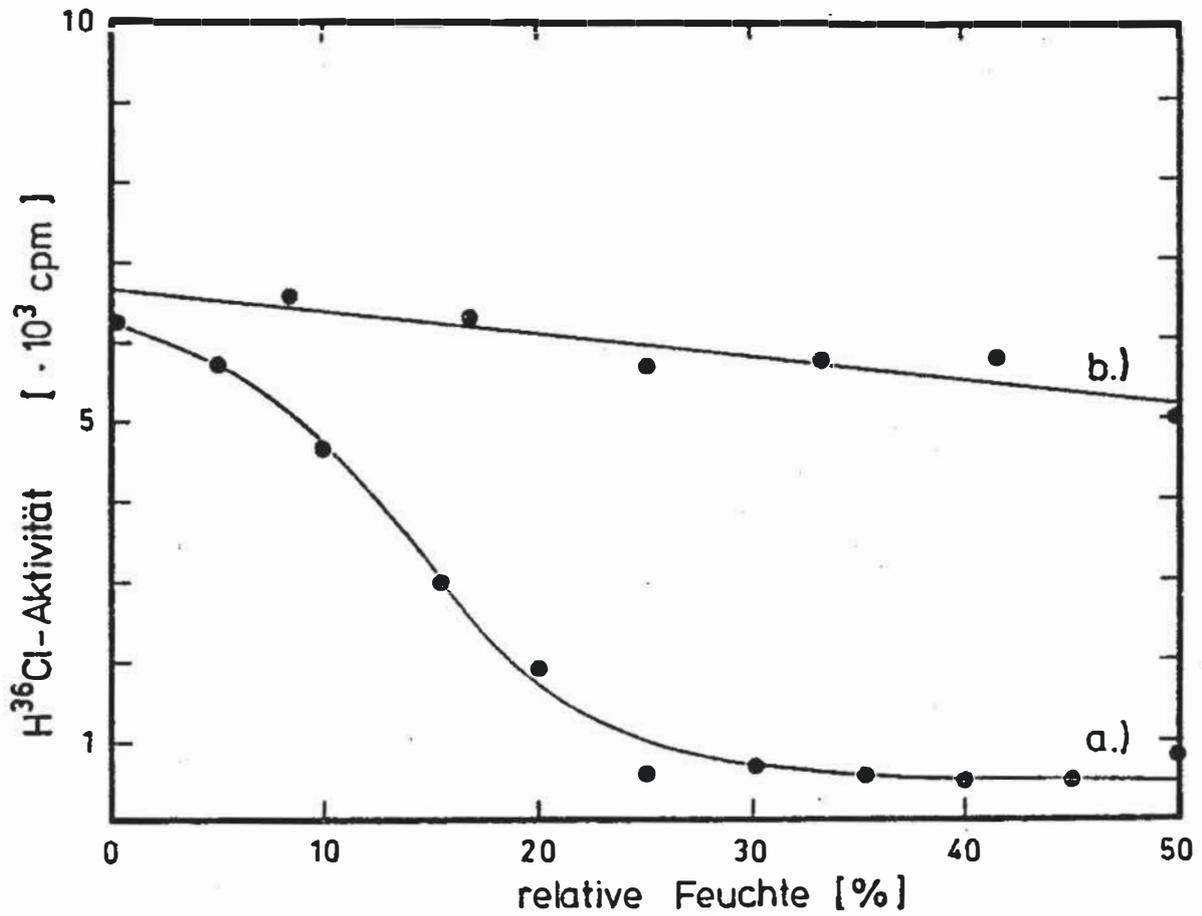
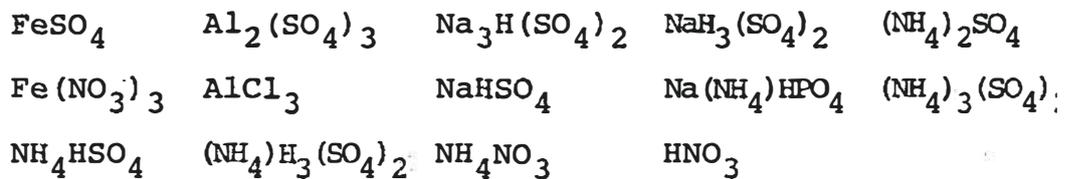


Abb. 52 Abhängigkeit der auf NaOH-imprägnierten backup-  
Filtern gesammelten H<sup>36</sup>Cl-Menge von der rel.  
Feuchte und gleichbleibender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge.  
a = Na<sup>36</sup>Cl-Thermodenuder; 40 l/h; ohne Nachheizen  
b = " " ; 40 l/h; mit Nachheizen  
und 15 min. Spülen (N<sub>2</sub>)

### 6.3.3. Störungen

Da die Konversion von  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  zu  $\text{H}^{36}\text{Cl}$  eine Säure-Base-Reaktion darstellt, müssen alle sauren Komponenten, welche die beschichtete Wand des Denuders erreichen können, als potentielle Störsubstanzen betrachtet werden. Daher wurden folgende Substanzen auf ihr Verhalten im Thermo-Denuder (beschichtet mit  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ ) untersucht:



Von diesen Spezies sind in der Atmosphäre jedoch nur  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaHSO}_4$  in meßbaren Konzentrationen zu erwarten.

Die Verbindungen wurden als polydisperse Aerosole durch Zerstäuben von Lösungen der entsprechenden Salze (Säure) bzw. Salzgemische erzeugt. Eingesetzt wurden  $2.5 - 5 \cdot 10^{-3}$  M Lsg., sodaß ein Partikelgrößenbereich um  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  erreicht wurde. Der Thermo-Denuder arbeitete bei  $140^\circ\text{C}$  und einem Volumenstrom von 40 l/h. Es wurde einmal der  $\text{H}^{36}\text{Cl}$ -Ausstoß in der obigen Weise bestimmt und in einer parallel dazu durchgeführten Filterprobenahme die Menge an Störsubstanz ermittelt (Fe u. Al durch AAS; sonst Anionen-

analyse). Im Fall der Nitrate wurden imprägnierte (NaOH) Cellulosefilter, in den übrigen Fällen Nucleoporefilter (0.4  $\mu\text{m}$ ) hierfür eingesetzt. Somit konnte zum einen durch Vergleich mit dem Blindwert (s. S. 184) eine etwaige Störung, und zum anderen das relative Ausmaß einer Störung festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in der Tab. 14 festgehalten.

Keine Störung ist danach durch folgende Substanzen zu erwarten:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Ein durch Mischen von überschüssigem Ammoniak und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol in der Gasphase erzeugtes Submikron- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosol ( $r \sim 0.03 \mu\text{m}$ ; s. S. 112) stellte erwartungsgemäß keine Störung dar.

Salpetersäure und Ammoniumnitrat stören quantitativ. Die Störungen durch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{AlCl}_3$  waren erstaunlich hoch. Da  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Aerosole keinen Störeinfluß ausübten, muß dieses Verhalten der Hydrolyse der erstgenannten Salze zu  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HCl}$  in wässrigem Medium zugeschrieben werden.  $\text{NH}_4\text{H}_3(\text{SO}_4)_2$  verursacht eine  $\text{H}^{36}\text{Cl}$ -Produktion, die bezüglich der Zersetzung in  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (nur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert) 91 % des zu erwartenden Wertes und bezüglich der Zersetzung in  $\text{NH}_3$  und 2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  47 % desselben beträgt.

Stör-Aerosol	Menge an Störsubstanz [ $\mu\text{g}$ ]	ng $\text{H}^+$ gefunden/ $\mu\text{g}$ Substanz	Störung in % des maximal zu erwar- tenden Wertes *
$\text{HNO}_3$	1.9	19.7	100
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1.1	13.9	100
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3.4	5.8	78
$\text{NH}_4\text{H}_3(\text{SO}_4)_2$	11.5	8.5	47
$\text{AlCl}_3$	0.8	4.5	20
$\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$	13.3	2.7	7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10.0	0.8	5
$\text{NaHSO}_4$	5.6	0.4	4
$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	34.6	0.1	4
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	17.2	0.2	1
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	12.0	0.6	3
$\text{FeSO}_4$	6.8	0.2	1
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	27.2	BW	0
$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$	3.2	BW	0

Tabelle 14

Störeinfluß verschiedener Aerosole auf die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bestimmung mit Hilfe des  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ -beschichteten Thermo-Denuders.

\* z. B.  $\text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl}$ ;  $\text{HCl}$  reagiert durch Isotopenaustausch mit  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$



Zur Untersuchung des Verhaltens gasförmiger Komponenten wurden  $\text{SO}_2/\text{N}_2$  und  $\text{NO}_2/\text{N}_2$  Testgas-Gemische (53 ppbv  $\text{SO}_2$  bzw. 365 ppbv  $\text{NO}_2$ ) mit 0; 40 und 80 % r. F. unter Verwendung von Permeationsrohren (307) hergestellt und bei  $140^\circ\text{C}$  durch frisch belegte Thermodenuder geleitet. Bei Schwefeldioxyd konnte keine  $\text{H}^{36}\text{Cl}$ -Emission festgestellt werden. Bei  $\text{NO}_2$  und 0 % r. F. war eine geringe Störung festzustellen, die bei 40 % r. F. erhebliche Ausmaße annahm. Wie sich jedoch später herausstellte (s. S. 278) ist diese Störung durch Konversion von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{HNO}_3$  am Kopf des Permeationsrohres zurückzuführen.

#### 6.3.4. Beheiztes Diffusionsrohr mit NaCl- oder NaF-Beschichtung

Da mit der Radioreagenstechnik nur das Summensignal aller sauren Substanzen wie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhalten wird, sollte durch Kopplung einer für Sulfat spezifischen Methode mit der Thermo-Diffusionsabscheidung eine ausschließliche Bestimmung der Schwefelsäure durchgeführt werden.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die Vollständigkeit der Abscheidung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem beschichteten Denuder-Rohr mit Hilfe eines radioaktiv markierten  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ -Aerosols überprüft. Letzteres wurde in Anlehnung an die Methode von Spurny und Hampl (266) hergestellt. Der Aufbau des Generators ist in Abb. 53

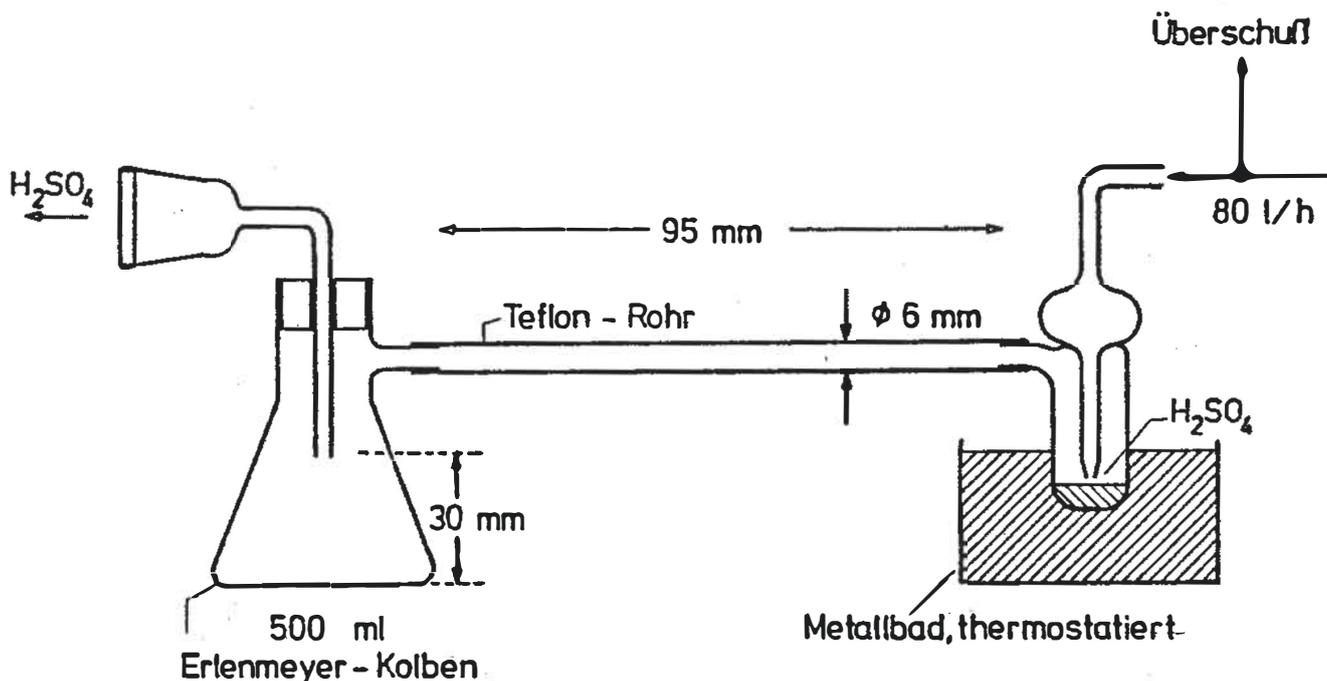


Abb. 53 Erzeugung von radioaktiv markiertem Submikron- $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ -Aerosol.

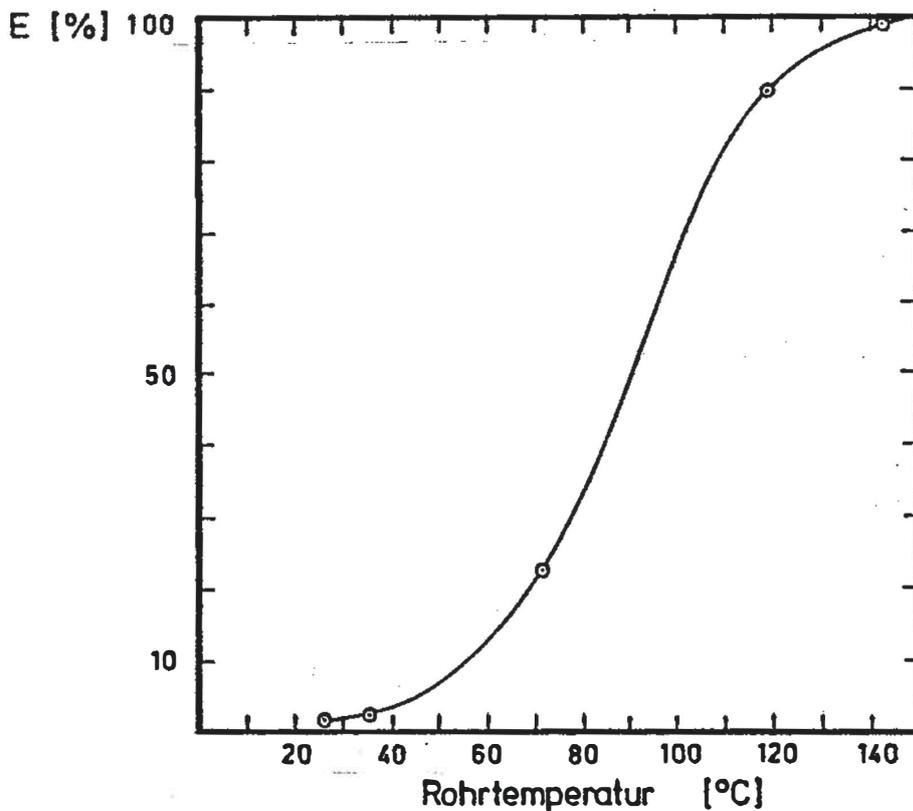


Abb. 54 Abscheidung markierter  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  in einem NaCl-beschichteten Denuder als Funktion der angewandten Rohrtemperatur. Volumenfluß 40 l/h. (Definition von E s. S. 178).

skizziert. In einen Blasenähler wurde 1 ml markierte Schwefelsäure (98 %;  $1 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4 \hat{=} 69.5 \text{ pCi}$ ) eingefüllt und über ein thermostatiertes Metallbad ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ) beheizt. Durch einen trockenen Stickstoff-Strom von 80 l/h wurde der Schwefelsäure-Dampf in einen 500 ml Erlenmeyer-Kolben überführt. Dabei kondensiert der Dampf zu einem Aerosol mit einem mittleren Durchmesser von ca.  $0.1 \mu\text{m}$  (266).

Die Denuder-Rohre wurden wie auf S. 183 beschrieben beschichtet, und zwar unter Verwendung von  $500 \mu\text{l}$  einer isopropanolischen NaCl-Lsg. (2 g NaCl aufgelöst in 10 ml dest. Wasser und 10 ml Isopropanol p.a.). Durch diese frisch beschichteten Röhren und die angekoppelten 2 imprägnierten, (je  $50 \mu\text{l}$  0.1 M NaOH) Filter wurden bei verschiedenen Temperaturen pro Experiment bis zu  $67 \mu\text{g H}_2^{35}\text{SO}_4$  gezogen. Nach jeder Probenahme wurde das Glasrohr mit 2 ml dest. Wasser extrahiert und der Schwefel-Gehalt im Extrakt durch Aktivitätsmessung bestimmt. Die backup-Filter wurden ebenfalls mit Wasser (1.5 ml) extrahiert, da es sich zeigte, daß eine direkte Auszählung der Aktivität auf den Cellulosefiltern mit erheblichen Zählverlusten verbunden ist. Durch die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bestimmung in Filter- und im Rohrextrakt konnte so die Abscheideeffizienz E (s. S. 178) bestimmt werden. Das Verhalten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol im beschichteten Rohr ist in Abb. 54 dargestellt. Wie ersichtlich ist, wird bei  $140^\circ\text{C}$  das  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ -Aerosol quantitativ an der NaCl-Beschichtung niedergeschlagen.

Zusätzlich wurde überprüft, wie irreversibel das einmal abgeschiedene  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ -Aerosol an der Wandung haftet. Eine solche Aussage ist wichtig, da bei Luftanalysen Probenahmezeiten bis zu 24 h durchaus üblich sind, was eine dauerhafte Abscheidung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  voraussetzt. Zu diesem Zweck wurden in einem mit NaCl beschichteten Thermo-Denuder  $17.1 \mu\text{g H}_2^{35}\text{SO}_4$  abgeschieden und anschließend ein  $\text{N}_2$ -Strom von 40 l/h für 24 h durch das beheizte Rohr und die angekoppelten imprägnierten Filter gezogen. Zu verschiedenen Zeiten wurden die backup-Filter entnommen und auf ihren Schwefelgehalt (Aktivität) untersucht. Insgesamt wurde ein Verlust von nur 2.7 % nach 24 h Betrieb festgestellt. Es kann daher von einer quantitativen Abscheidung auch im Langzeit-Betrieb ausgegangen werden.

#### 6.3.5. Störungsuntersuchungen

Das Verhalten verschiedener Sulfat-Aerosole gegenüber dem mit NaCl beschichteten Denuder wurde auf folgende Weise überprüft: Es wurde jeweils die gleiche Menge eines polydispersen Test-Aerosols (s. Kap. 2.2.) einmal durch ein unbeheiztes, zum anderen durch ein auf  $140^\circ\text{C}$  beheiztes Rohr gezogen (40 l/h). Als backup-Filter wurden in beiden Fällen Nuclepore-Membranfilter verwendet. Nach der Probenahme wurde sowohl der Rohreextrakt als auch der Filterextrakt mit der IVA für Sulfat analysiert. Um keine Ver-

fälschung der IVA-Resultate durch den hohen Salzballast (NaCl-Beschichtung) zu erhalten, mußte den Eichansätzen der entsprechende Anteil an NaCl zugesetzt werden. Die Resultate sind in Tab. 15 aufgelistet. Es kann festgestellt werden, daß außer  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  kein anderes Sulfat-Aerosol ein unterschiedliches Verhalten beim Durchgang durch ein beheiztes und ein nichtbeheiztes Rohr zeigt. Infolgedessen scheinen diese stark sauren Sulfate die einzige Störquelle dazustellen.

Der Einfluß von  $\text{SO}_2$  wurde bei einer  $\text{SO}_2$ -Konzentration von 63 ppb und einer rel. Feuchte von 40 % untersucht. Es konnte keine Sulfatbildung an der NaCl-Beschichtung festgestellt werden.

Test-Aerosol	Menge an $\text{SO}_4^{2-}$ auf dem back up-Filter	
	Beheiztes Rohr [140°C]	Nicht beheiztes Rohr [23°C]
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	3.88 ± 0.49	3.91 ± 0.09
$\text{NaHSO}_4$	3.35 ± 0.25	3.43 ± 0.04
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.43 ± 0.16	2.42 ± 0.34
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	2.53 ± 0.16	2.42 ± 0.34
$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	3.42 ± 0.14	3.22 ± 0.14
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	3.49 ± 0.34	3.49 ± 0.30
$\text{NH}_4\text{H}_3(\text{SO}_4)_2$	0.89 ± 0.09	1.54 ± 0.02
$\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$	1.90 ± 0.09	3.02 ± 0.05

Tabelle 15

Verhalten verschiedener Test-Aerosole beim Durchgang durch ein mit NaCl beschichtetes Denuder-Rohr bei 140°C und Raumtemperatur.

Volumenfluß 40 l/h. Mittel aus jeweils 4 Meßwerten.

### 6.3.6. Arbeitsvorschrift

Als Folge der obigen Untersuchungen kann nun eine endgültige Arbeitsweise zur selektiven Erfassung von Schwefelsäure in Luft festgelegt werden:

Ein definiertes Volumen eines Test-Aerosols oder an Umgebungsluft wird durch den auf  $140^{\circ}\text{C}$  beheizten Thermo-Denuder mit NaCl-Beschichtung gezogen. Nach Beendigung der Aerosolprobenahme werden in das Rohr 2 ml dest. Wasser einpipettiert. Das Rohr wird an beiden Enden mit einer nicht benetzbaren Plastikfolie ("Parafilm") verschlossen und einige Sekunden kräftig geschüttelt. Dabei geht die NaCl-Beschichtung mit der darauf sorbierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig in Lösung. Ein aliquoter Anteil des Extraktes kann nun der IVA für Sulfat zugeführt werden, wobei sich folgende, von der auf S. 60 skizzierten Vorschrift etwas abweichende Verfahrensweise bewährt hat:

Zur Vorbereitung der Reaktionsmischungen in den Eppendorfgefäßen (E) wird die nachstehende Reihenfolge eingehalten:

2 Ansätze für Blindwert $A_B$	2 Gefäße $E_B$
je 2 Ansätze für fünf Eichwerte (in ansteig. Konzentrationen)	10 Gefäße $E_{\text{Eich}}$
2 Ansätze für Maximalwert $A_O$	2 Gefäße $E_O$
je 2 Ansätze für n-Proben (Rohrextrakte)	$2 \cdot n$ Gefäße $E_{\text{Pr}}$

In alle zur Analyse benötigten Eppendorf-Gefäße ( $E_B$ ,  $E_{Eich}$ ,  $E_O$ ,  $E_{Pr}$ ) pipettiert man je 100  $\mu$ l des Radio-reagens und 250  $\mu$ l Ethanol bzw. Methanol. In die Gefäße  $E_B$  und  $E_O$  gibt man anschließend je 500  $\mu$ l dest. Wasser, in die Gefäße  $E_{Eich}$  je 500  $\mu$ l der verschiedenen Eichlösungen und in die Gefäße  $E_{Eich}$  je 500  $\mu$ l des zu analysierenden Rohrextraktes. In die Gefäße  $E_{Eich}$  werden je 250  $\mu$ l Rohrbeschichtungslsg. bzw. in die Gefäße  $E_{Pr}$  250  $\mu$ l Isopropanol gegeben. In die beiden Gefäße  $E_O$  werden schließlich je 30  $\mu$ l dest. Wasser pipettiert, in alle übrigen Gefäße ( $E_B$ ,  $E_{Eich}$ ,  $E_{Pr}$ ) je 30  $\mu$ l 0.1 M  $HNO_3$ .

Nach dem Ansetzen der Reaktionsmischungen werden die Eppendorfgefäße verschlossen, kurz geschüttelt und über Nacht (für 15 - 20 h) bei 40 - 50°C im Trockenschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag läßt man die Gefäße ca. 15 Min. auf Zimmertemperatur abkühlen und zentrifugiert dann 2 Min. Zur Aktivitätsmessung werden 100  $\mu$ l der überstehenden Lösung aus jedem Gefäß entnommen und zu jeweils 5 ml Bray-Lösung in ein Zählfläschchen gegeben. Danach werden die einzelnen Aktivitäten im Szintillationsspektrometer bei einer Meßzeit von 1 Min. bestimmt. Durch einen on-line-Rechner können die ermittelten Zählraten gleich in die entsprechenden Quotienten  $A_x/A_O - A_x$  umgerechnet werden.

Die mit den Probelösungen (Rohrextrakten) erhaltenen

Quotienten  $Q_{Pr}$  werden mit Hilfe der Eichkurve in Schwefel(Sulfat)-Mengen (Konzentrationen) überführt. Hieraus und aus der Lösungsteilung der Rohr-extrakte ergeben sich dann die Schwefelsäure-Mengen in den jeweiligen Thermo-Denudern.

#### 6.3.7. Verfahrenskenngrößen

Unter Verwendung des  $H_2SO_4$ -Aerosolgenerators wurde die Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens, nämlich von Aerosolerzeugung, Probenahme und damit verbundener Sulfatanalyse, ermittelt. Dazu wurden zu unterschiedlichen Zeiten verschiedene  $H_2SO_4$ -Mengen (0, 3, 5, 8, 10 Min. Probenahmedauer) gesammelt und die NaCl-Beschichtungen mit der IVA für Sulfat (s. oben) analysiert. Das Ergebnis ist in Abb. 55 dargestellt. Für  $2 \mu g H_2SO_4$  (3 Min. Probenahme) ist danach bei 95 % Sicherheit mit einer relativen Standardabweichung von 12 % zu rechnen. Die Erfassungsgrenze (s. S. 184) errechnet sich aus den Blindwertschwankungen zu  $0.7 \mu g H_2SO_4$  bei Verwendung einer NaCl-Beschichtung.

In Folge der hier vorgelegten Arbeit untersuchten J. Slanina et al. vom ECN in Petten/Niederlande (361) die Verwendung von NaF als Rohrbeschichtung, um damit in der Lage zu sein, abgeschiedenes Sulfat durch Ionenchromatographie zu erfassen. Wie sich herausstellte ist dies bei vollem Erhalt der Selektivität des Verfahrens möglich. Daher wurde hier auch noch

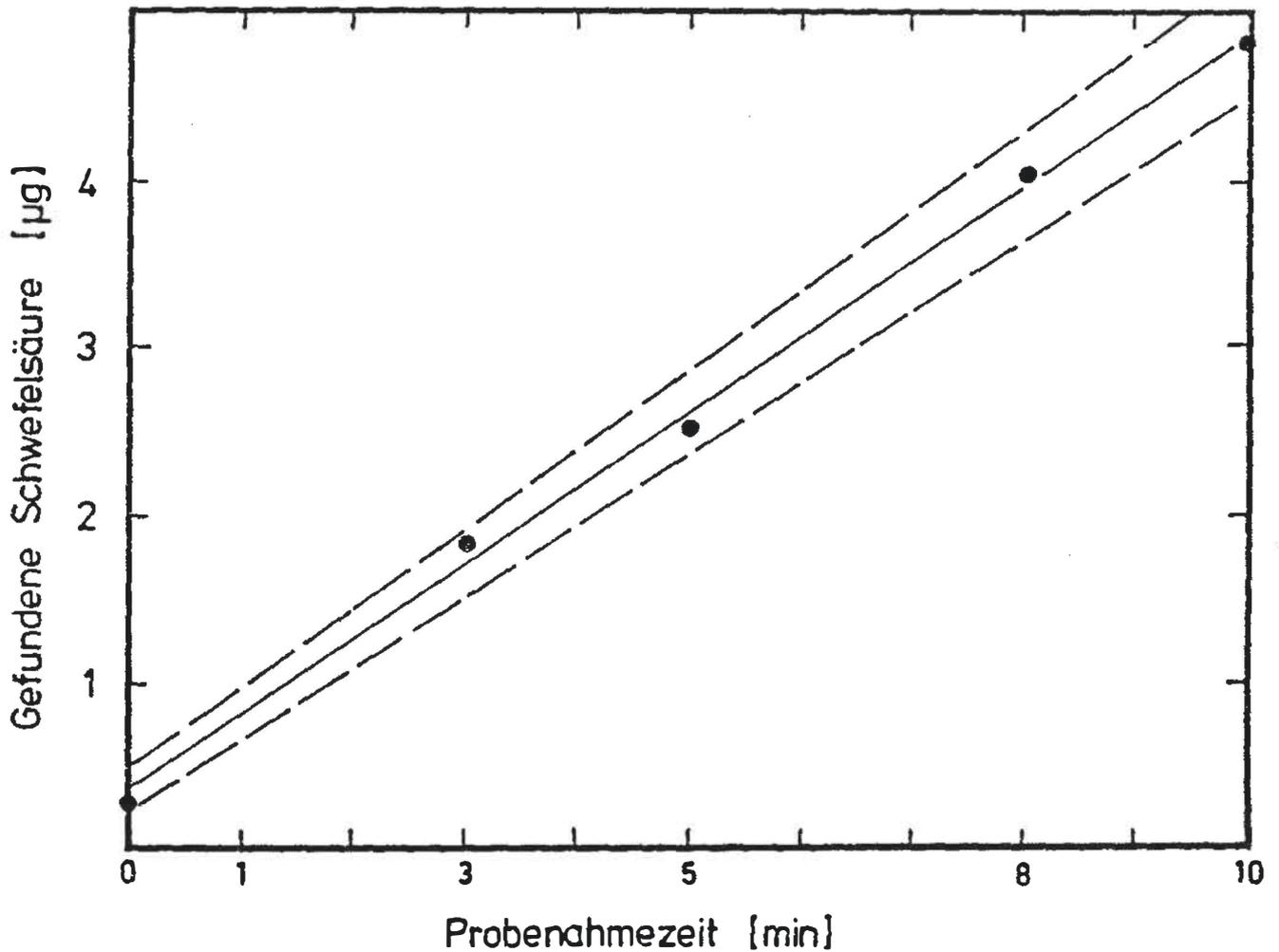


Abb. 55 Kombination Thermo-Denuder-Probenahme mit der Isotopenverdünnungsanalyse für Sulfat. Temperatur der beheizten Zone:  $140^{\circ}\text{C}$ , Volumenfluß: 40 l/h. Regressionsgerade mit stat. gesichertem (95 %) Vertrauensbereich (gestrichelte Linien),  $n = 20$ .

die Erfassungsgrenze für Sulfat (IVA) unter Verwendung einer NaF-Beschichtung (500  $\mu$ l einer Lösung von 200 mg NaF in 100 ml 1 : 1 Methanol/H<sub>2</sub>O-Gemisch) bestimmt:

$$G = 0.42 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4.$$

#### 6.4. Abtrennung und Erfassung gasförmiger HNO<sub>3</sub>

##### 6.4.1. Abscheidung von HNO<sub>3</sub> in beschichteten Diffusionsrohren

Nach den Ergebnissen von Kap. 6.3.3. lag der Gedanke nahe, in Zusammenhang mit der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Probenahme auch HNO<sub>3</sub>, nach Möglichkeit getrennt von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, zu erfassen. In einem EPA-Bericht von R. K. Stevens wurde schon ein Denuder-Experiment zur Erfassung von HNO<sub>3</sub> vorgeschlagen, jedoch fehlen konkrete Angaben hierzu (209).

Es sollte daher geklärt werden, ob durch Verwendung eines nicht beheizten Diffusionstrennrohres eine wirksame Abscheidung von gasförmiger Salpetersäure möglich ist.

Dazu mußte eine HNO<sub>3</sub>-Eichgasquelle gebaut werden. Die Wahl fiel auf einen einfachen Kapillardosierer (362) (s. Abb. 56). Der Vorratskolben ist mit ca. 20 ml, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destillierter Salpetersäure gefüllt.

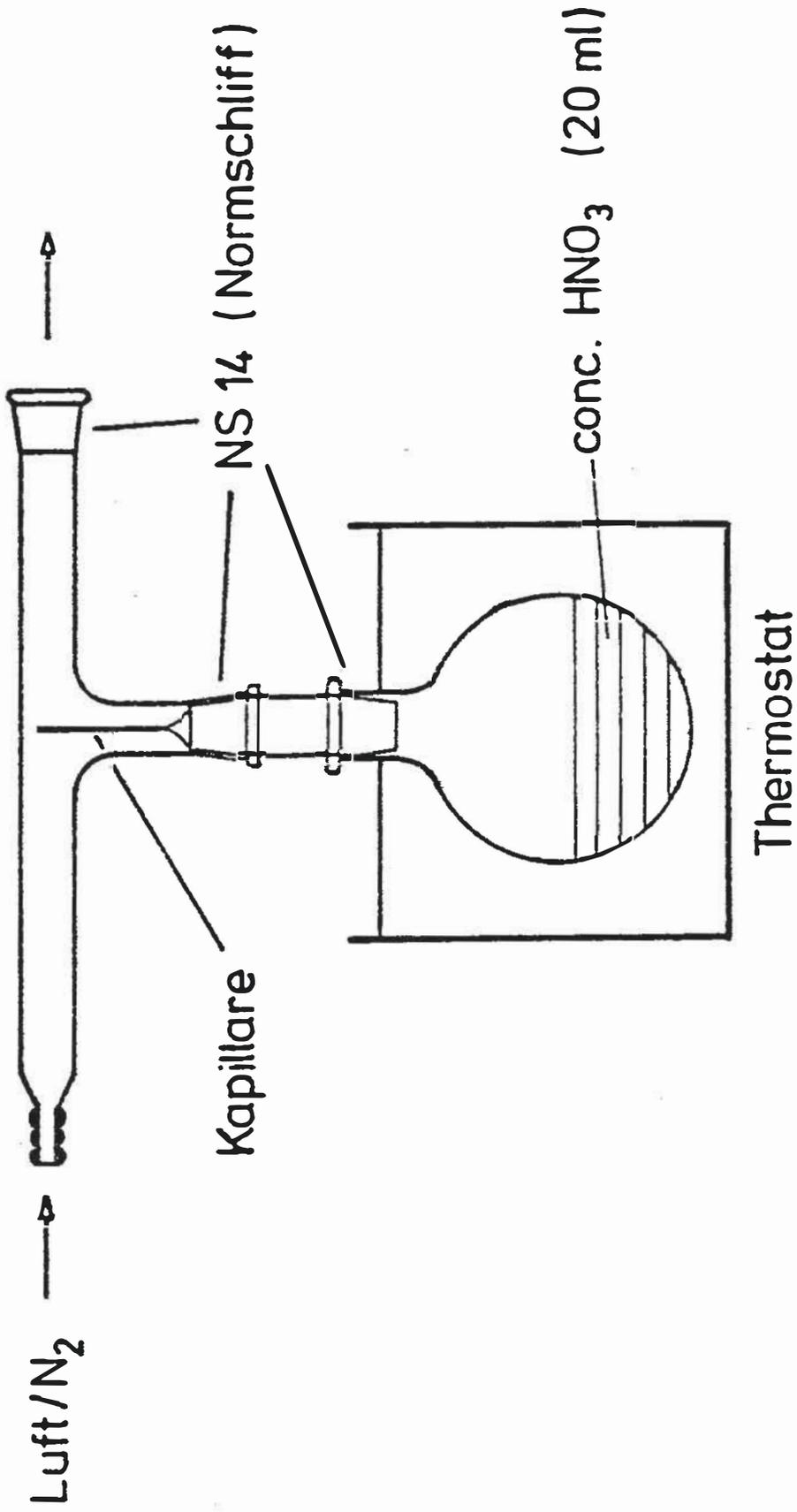


Abb. 56 Aufbau eines Kapillardosierers zur Erzeugung von  $\text{HNO}_3$ -Spurengas.

Das Gefäß ist geschwärzt, um so die Zersetzung von  $\text{HNO}_3$  zu verlangsamen. Über eine Schliff-(NS 14)-Kapillare gelangt eine geringe Menge reiner  $\text{HNO}_3$  durch Diffusion in den Verdünnungs-Gasstrom ( $\text{N}_2$ ). Da das Gerät in einen Thermostaten eingehängt ist ( $23.0 \pm 0.02^\circ\text{C}$ ), und der Partialdruck der Salpetersäure nur von der Temperatur abhängt, stand somit eine  $\text{HNO}_3$ -Quelle mit konstantem Ausstoß zur Verfügung. Es zeigte sich, daß im Ruhezustand (kein Verdünnungs-Gasstrom)  $\text{HNO}_3$ -Gas in der Kapillare zu Tröpfchen kondensierte. Daher wurde durch das Verdünnungsrohr auch bei Nichtbenutzung des Dosierers ständig ein geringer  $\text{N}_2$ -Strom von ca. 1 ml/20 sec. geleitet.

Unter Verwendung dieser Eichgas-Quelle wurden nun die  $\text{HNO}_3$ -Abscheideeffizienzen eines mit NaCl und eines mit NaF beschichteten Denuders (Abmessung wie in Abb. 46) bei Raumtemp. und einem Volumenstrom von 41 l/h miteinander verglichen. Als backup-Filter wurden wiederum zwei mit je 50  $\mu\text{l}$  0.1 M NaOH imprägnierte SS 589<sup>2</sup>L-Cellulosefilter verwendet.

Das Verfahren zur Analyse der wäßrigen Rohr- und Filterextrakte basiert auf der Reduktion von Nitrat zu Nitrit, Diazokupplung mit  $\alpha$ -Naphthylamin und anschließender photometrischer Bestimmung des Farbstoffes bei 456 nm (363). (Detaillierte Arbeitsvorschrift s. Kap. 6.7.3.).

Die Untersuchungen zur Abscheideeffizienz wurden bei 3 verschiedenen rel. Feuchten durchgeführt. Es wurden dabei  $\text{HNO}_3$ -Mengen im Bereich von  $0.2 - 5.0 \mu\text{g HNO}_3$  durch die Denuder-Rohre gezogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 16 dargestellt.

Relat. Feuchte	0 %	60 %	80 %
E für NaCl-Beschichtung	$71.0 \pm 3.2$	$87.0 \pm 2.4$	$90.2 \pm 9.6$
E für NaF-Beschichtung	$85.9 \pm 0.9$	$94.5 \pm 5.1$	$98.1 \pm 1.7$

Tabelle 16

Vergleich von NaF und NaCl-Denuder hinsichtlich der Abscheideeffizienz E für  $\text{HNO}_3$  bei Raumtemperatur und unterschiedlichen relat. Feuchten.

Durchfluß 41 l/h. Mittelwerte aus je 5 Messungen.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der NaF-Denuder eine bessere Abscheidung von  $\text{HNO}_3$ -Gas gewährleistet.

Zur statist. Charakterisierung des Gesamtverfahrens wurden mehrmals verschiedene  $\text{HNO}_3$ -Mengen durch den NaF-Denuder gezogen (Tab. 17).

Anzahl der Meßwerte	Mittelwert ( $\mu\text{g HNO}_3$ )	$\Delta x = t_{0,95} \cdot S$	rel. Fehler
5	$\bar{x} = 1.948 \pm 0.181$	0.47	24 %
5	$\bar{x} = 7.66 \pm 0.72$	1.85	24 %
5	$\bar{x} = 10.12 \pm 0.96$	2.47	24 %

Tabelle 17

Reproduzierbarkeit der Bestimmung von  $\text{HNO}_3$  nach Abscheidung im kalten NaF-Denuder.

Nach den Ergebnissen von Tab. 17 kann mit 95%iger Sicherheit mit einem rel. Fehler von 24 % gerechnet werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß dieser Fehler die Unsicherheiten sowohl der  $\text{HNO}_3$ -Eichgas-Erzeugung als auch der Probenahme und Analyse enthält.

Bei Verwendung des NaF-Denuders ergibt sich eine Erfassungsgrenze von

$$G = \bar{x}_B + 3 \sqrt{2} \cdot S_B = 0.15 + 4.24 \cdot 0.03 = 0.28 \mu\text{g HNO}_3^-$$

Zur Kontrolle, ob einmal abgeschiedene  $\text{HNO}_3$  durch Desorption wieder in den Gasstrom gelangen kann, wurden 10 NaF-Denuder mit derselben Menge  $\text{HNO}_3$ -Gas vom Kapillardosierer belegt. Anschließend wurden je 2 Denuder unterschiedliche Zeiten (15, 30, 45, 90, 976 min. lang) mit  $\text{N}_2$  (80 % r. F.) gespült und anschließend auf ihren Nitratgehalt hin untersucht. Es ergab sich keine Änderung der im Denuder sorbierten  $\text{HNO}_3$ -Menge.

Somit kann davon ausgegangen werden, daß einmal ab-  
geschiedene  $\text{HNO}_3$  nicht wieder durch Desorption in  
den Probegasstrom eintritt.

#### 6.4.2. Verhalten von $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{NaNO}_3$ , $\text{NO}_2$ und Peroxyacetyl- nitrat (PAN)

Um Salpetersäure im unbeheizten Rohr selektiv erfassen zu können, mußte das Verhalten von  $\text{NaNO}_3$ - und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Testaerosol im NaF-Diffusionsabscheider untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde analog zu Kap. 6.3.1. die Abscheideeffizienz E bei verschiedenen Rohrtemperaturen ermittelt. Die Probenahmezeiten betragen jeweils 10 min ( $\cong 2 - 4.5 \mu\text{g NO}_3^-$ ). Die Ergebnisse für  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sind gemeinsam in Abb. 57 dargestellt. Bei  $\text{NaNO}_3$  konnte über den gesamten Temperaturbereich ein durchschnittlicher Depositionsverlust von  $3.0 \pm 1.8 \%$  festgestellt werden. Im Fall von Ammoniumnitrat ist ersichtlich, daß bereits bei  $70^\circ\text{C}$  ungefähr 50 % der Aerosolmasse als Nitrat im beheizten NaF-Denuder niedergeschlagen sind. Bei  $140^\circ\text{C}$  ist  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vollständig an der Rohrwand abgeschieden. Eine Verfälschung der Ergebnisse für E durch Verdampfen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vom backup-Filter (s. S. 124 - 126) ist wegen der kurzen Probenahmezeiten von 10 Min. nicht zu befürchten, was auch experimentell durch Bilanzierung der verschiedenen Temperaturen des Denuder-Rohres belegt werden konnte.

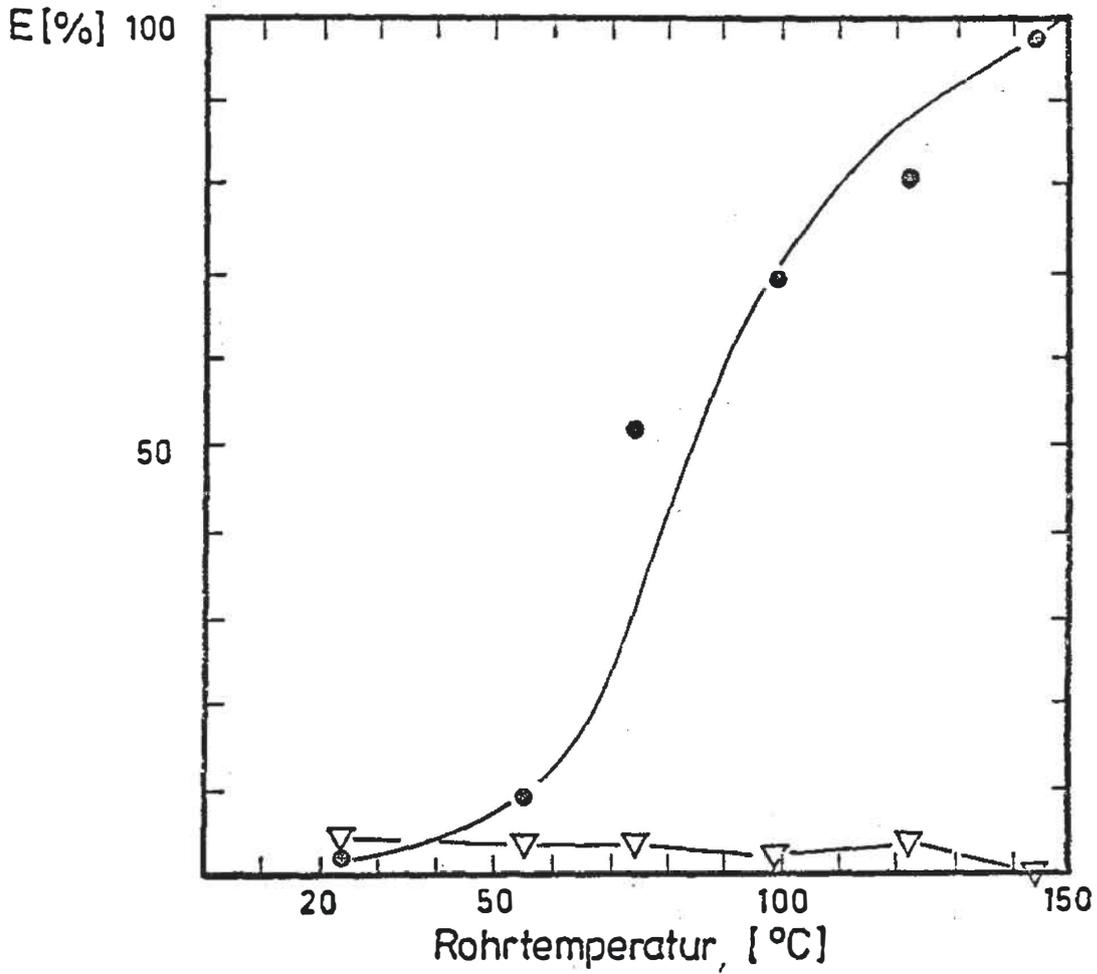


Abb. 57 Abscheideverhalten von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (-●-) und  $\text{NaNO}_3$  (-▽-) im Aerosolzustand in einem beheizten, mit NaF beschichteten Glasrohr als Funktion der Temperatur.  
Durchfluß: 40 l/h

\*

Anschließend wurden beide Diffusionsabscheider extrahiert und in den Extrakten die Nitratgehalte bestimmt. Wie sich zeigte, erfolgt im zweiten NaF-Rohr keine Abscheidung von Nitrat, d.h. eine Konversion von  $\text{NO}_2$  und eine dadurch hervorgerufene Störung ist nicht zu befürchten.

Eine Untersuchung der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosolabscheidung mit dem CFC (vgl. S. 172) ergibt in Analogie zu Abb. 57 eine Erniedrigung der Kernzahlen bei  $77^\circ\text{C}$ .

Bei 20stündigem Durchleiten von Stickstoff (80 % r. F., 40 l/h) durch ein mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  beladenes Denuder-Rohr konnte kein Verlust an Nitrat festgestellt werden. Als weitere wichtige Störungsquelle bei der selektiven Abscheidung von  $\text{HNO}_3$  in NaF-Denudern war  $\text{NO}_2$  anzusehen. Dessen Einfluß mußte daher unter Verwendung eines  $\text{NO}_2$ -Testgases (ppb-Bereich) geklärt werden. Da das verwendete Permeationsrohr als  $\text{NO}_2$ -Quelle nicht frei von  $\text{HNO}_3$ -Spuren war, mußte mit einem Doppel Denuder (s. Abb. 58) gearbeitet werden. Dabei wurde das primär erzeugte  $\text{HNO}_3/\text{NO}_2$ -Gemisch (20 bzw. 60 % r. F.) durch einen ersten NaF-Denuder (Entfernung der  $\text{HNO}_3$ -Verunreinigung) und anschließend durch einen zweiten NaF-Denuder, in welchem dann der  $\text{NO}_2$ -Einfluß untersucht werden konnte, geleitet. \*

Des weiteren sollte untersucht werden, ob Peroxyacetylnitrat (PAN) als gasförmige Smogkomponente einen störenden Einfluß bei der  $\text{HNO}_3$ -Probenahme unter Verwendung eines NaF-Diffusionsrohres ausübt. Diese Untersuchung konnte freundlicherweise bei Dr. Bruckmann, Landesanstalt für Immissionsschutz, Essen, durchgeführt werden. Peroxyacetylradikale entstehen in der Atmosphäre als intermediäres Zwischenprodukt des oxidativen Abbaus organischer Verbindungen (s. Kap.

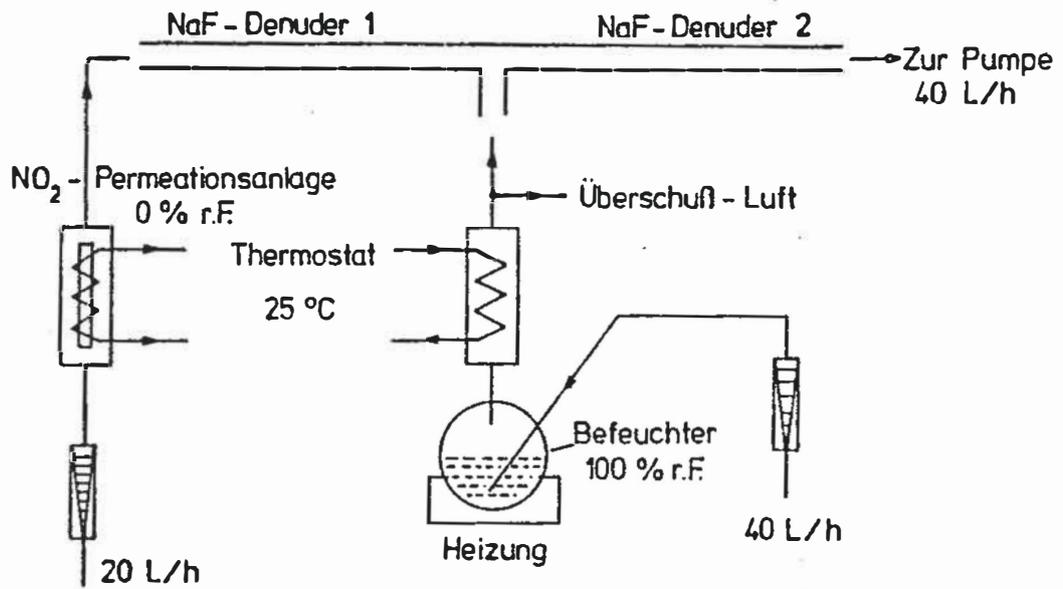


Abb. 58 Doppeldenuder-Anordnung zur Erzeugung von  $\text{HNO}_3$ -freiem Stickstoffdioxid-Spurengas.

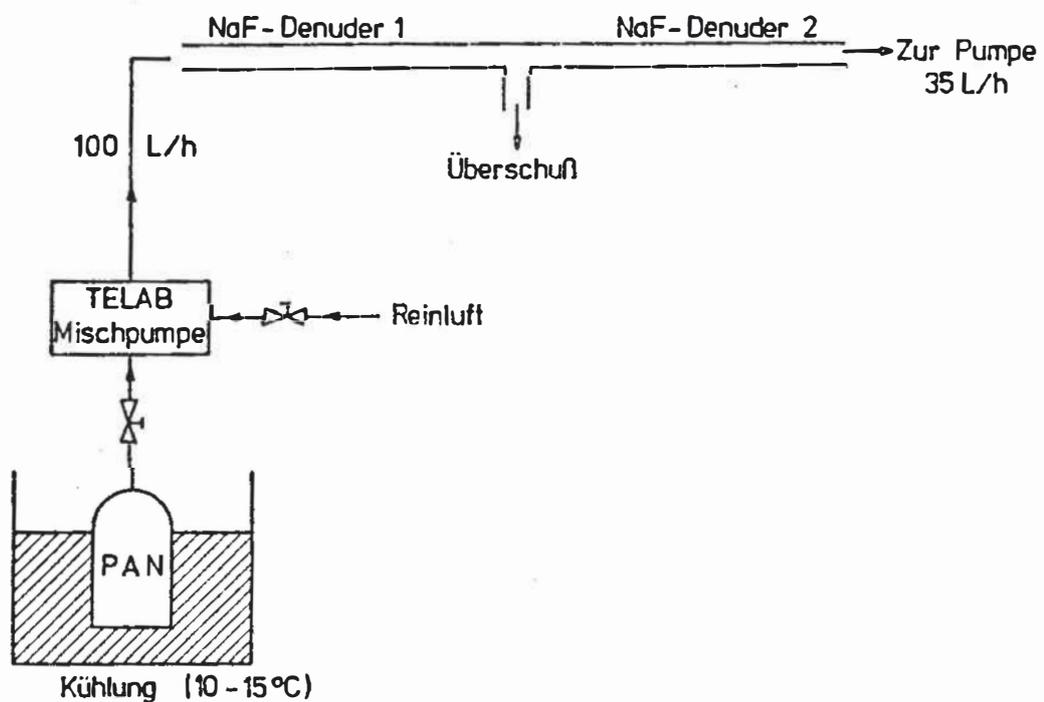


Abb. 59 Doppeldenuder-Anordnung zur Erzeugung von  $\text{HNO}_3$ -freiem Peroxyacetylnitrat-Spurengas.

1.1.). In der Außenluft können PAN-Konzentrationen bis zu  $18 \mu\text{g PAN/m}^3$  registriert werden (364).

In der Abb. 59 ist das Schema der PAN-Eichgasvorrichtung dargestellt. Einem Strom synthetischer Luft (100 l/h) werden durch eine TELAB-Dosierpumpe definierte Volumina an PAN-Eichgas zugesetzt. Das PAN-Eichgas ( $\sim 300 \text{ ppm PAN in N}_2$ ) strömt aus einem bei  $10 - 15^\circ\text{C}$  gehaltenen Stahlzylinder (TNO, Utrecht). Das hier erhaltene PAN-Luftgemisch besaß einen gas-chromatographisch (364) ermittelten Gehalt von 8,5 ppb und eine rel. Feuchte von 15 %. Es wurde über Teflonverbindungsstücke zu zwei hintereinander geschalteten NaF-Denudern geleitet (35 l/h). Zunächst wurde das PAN-Mischungsverhältnis nach Durchströmen des ersten NaF-Abscheiders nochmals gas-chromatographisch überprüft. Es konnte keine Änderung des PAN-Gehaltes festgestellt werden. Anschließend wurden 5 gleiche PAN-Mengen (Probenahmedauer je 30 Min.) durch ein und denselben Vordenuder und stets einen anderen zweiten Denuder gezogen. Weder im Vordenuder, noch in den jeweils zweiten Abscheidern konnte Nitrat festgestellt werden. Dieser Befund stimmt mit Störungsuntersuchungen von Okita et al. (199) überein, welcher keine PAN-Abscheidung an NaCl-imprägnierten Filtern nachweisen konnte.

### 6.5. Vorabtrennung und Erfassung gasförmiger HCl

Da durch den Einsatz von Diffusionsabscheidern die getrennte Erfassung von  $\text{HNO}_3$  (g),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  möglich ist, war es naheliegend, durch Nutzung des für  $\text{HNO}_3$  verwendeten Vorabscheiders auch gasförmige HCl zu sammeln und einer analytischen Bestimmung zuzuführen. Schon Bailey et al. (218) verwendeten beschichtete Glasröhren ( $\text{NaNO}_3$ ) zur Anreicherung von Salzsäuregas. Hierbei wurde der Rohrinhalt nach der Probenahme mit einer coulometrischen Methode auf Chlorid analysiert. Nicht kontrolliert wurde dabei der etwaige Einfluß anderer Chlorid-Aerosole. Da es bei einem mit NaF beschichteten Denuder möglich ist, eine störungsfreie Cl-Bestimmung mit der IVA für Chlorid (161) durchzuführen, sollte eine Koppelung dieser beiden Techniken vorgenommen werden.

#### 6.5.1. Abscheidung von HCl in beschichteten Diffusionsröhren

Nach theoretischen Berechnungen sollte die Diffusionsabscheidung von HCl-Gas wegen des hohen Diffusionskoeffizienten in einem Denuder der hier verwendeten Art quantitativ sein.

Zur Überprüfung der Abscheideeffizienz von HCl (g) bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Feuchten wurde mit radioaktiv markierter Salzsäure gearbeitet. Dazu

wurde wie folgt vorgegangen: Aus markierter  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ -Lösung ( $0.746 \mu\text{g } ^{36}\text{Cl}^-/10 \mu\text{l}$ ; spez. Aktivität  $8 \text{ nCi}/\mu\text{g } \text{Cl}^-$ ) wurde durch Behandlung mit Ionenaustauscher (in der  $\text{H}^+$ -Form) eine markierte  $\text{H}^{36}\text{Cl}$ -Lösung hergestellt.  $10 \mu\text{l}$  dieser Lösung ( $0.77 \mu\text{g } \text{H}^{36}\text{Cl}$ ) wurde in einen auf dem Denuder aufgesteckten Teflonvorsatz (s. Abb. 60) einpipettiert.

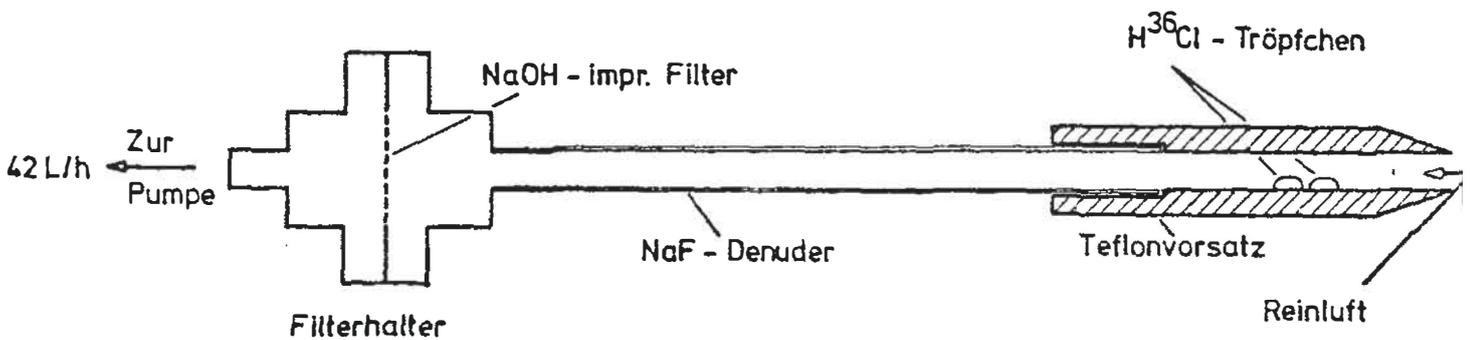


Abb. 60 NaF-Denuder mit Teflon-Vorsatz; Erzeugung gasförmiger  $\text{H}^{36}\text{Cl}$  durch Verdampfen.

Der Diffusionsabscheider war mit einem Filterhalter mit zwei imprägnierten backup-Filtern (je  $50 \mu\text{l}$   $0.1 \text{ M NaOH}$ ) bestückt. Anschließend wurde ein Luftstrom mit variierender rel. Feuchte über den Tropfen aus radioaktiver  $\text{H}^{36}\text{Cl}$  und durch den Denuder gezogen. Nach Beendigung der Probenahme zu unterschiedlichen Zeiten wurden der Teflonvorsatz, der Denuder und die Filter mit Wasser extrahiert und die Chloridgehalte der Extrakte durch Aktivitätsmessung festgestellt.

Durch Vergleich mit einer direkt in die Aktivitätsmessung eingebrachten bekannten Menge an  $H^{36}Cl$ -Lösung konnten die Verteilung der  $H^{36}Cl$  und die Abscheidereffizienz des Denuders überprüft werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 18 zusammengefaßt:

rel. Feuchte [%]	Probenahme- dauer [h]	% $H^{36}Cl$ auf back up-Filter	Rohrbe- schich- tung	Teflon- vorsatz
0	1	0.7	94.9	4.4
0	18	0.8	98.4	0.8
25	2	1.2	84.8	14.0
48	3	1.1	92.1	6.8
55	15	1.1	93.3	5.6
70	18	2.1	91.3	6.6
80	18	0.7	95.4	3.9
88	18	0.7	93.1	6.2

Tabelle 18

$H^{36}Cl$ -Deposition bei unterschiedlichen rel. Feuchten und Probenahmezeiten.

Wie ersichtlich ist, werden geringe Anteile Salzsäure im Teflonvorsatz zurückgehalten ( $\bar{x} = 6.0 \pm 3.8$  % der Gesamt- $H^{36}Cl$ -Menge). Auf dem backup-Filter werden jedoch nur vernachlässigbare Mengen Salzsäure ( $\bar{x} = 1.0 \pm 0.5$  % der Gesamtmenge  $H^{36}Cl$ ) wiedergefunden. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die durch das Rohr gezogene  $HCl$ -Menge quantitativ im NaF-Denuder abgeschieden wird. Auch hängt die Abscheideeffizienz nicht von

der Probenahmedauer und der rel. Feuchte ab. Die Gesamtbilanz der Depositionen stimmt gut mit den eingegebenen Mengen überein (Wiederfindung 97.6 %).

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der HCl-Probenahme wurden in mehreren Konzentrationsbereichen inaktive Salzsäure-Eichlösungen mit trockenem Stickstoff in der Teflonspitze verdampft und im Rohr zur Abscheidung gebracht. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengefaßt:

[ $\mu\text{g Cl}^-$ ] x gegeben	[ $\mu\text{g Cl}^-$ ] x gefunden	$\bar{x}$	$S_{\text{rel.}} [\%], p = 0.95$
1.0	0.91 1.01 0.84	0.95	27.7
	0.88 1.09	<u>+0.10</u>	
3.0	2.80 2.95 3.10	2.97	11.3
	2.90 3.10	<u>+0.13</u>	

Tabelle 19

Reproduzierbarkeit der Bestimmung von HCl nach Abscheidung im kalten NaF-Denuder.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze G wurde mehrfach ( $n = 6$ ) der Blindwert bestimmt. Es ergibt sich so eine Nachweisgrenze

$$G = \bar{x}_B + 3 \sqrt{2} \cdot s_B \approx 0.42 \mu\text{g Cl}^- \text{ bzw. } 0.43 \mu\text{g HCl}$$

6.5.2. Verhalten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{FeCl}_3$  im beheizten NaF-Diffusionsabscheider

Zur Überprüfung der Deposition von Chlorid-Aerosolen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen des Thermo-denuders die Abscheideeffizienz bestimmt. Durch Zerstäuben von  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{MeCl}_x$ -Lsg. (s. Kap. 2.2.) wurden Submikron-Aerosole im Größenbereich um  $0.1 \mu\text{m}$  erhalten. Als Endfilter wurden Nuclepore-Membranfilter ( $0.2 \mu\text{m}$  Porengröße) verwendet. Nach der Probenahme wurde sowohl der Rohreextrakt, als auch der Filterextrakt mit der IVA für Chlorid (s. S.229) analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 61 dargestellt. Wie ihr zu entnehmen ist, wird erwartungsgemäß Natriumchlorid bei den angewandten Temperaturen nicht im Rohr abgeschieden. Bei  $140^\circ\text{C}$  (der Betriebstemperatur für eine vollständige Abscheidung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ist  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erst zu 65 % abgeschieden. Eine Gesamtbilanz des abgeschiedenen Aerosols (Rohr + backup-Filter) zeigt, daß während der kurzen Probenahmedauer (15 Min.) nicht mit einem Abdampfen des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vom backup-Filter (s. Kap. 4.4.) gerechnet werden muß. Eisen(III)chlorid-Aerosol zeigt ein anderes Verhalten. Obwohl mit einer frisch angesetzten Lösung gearbeitet wurde, liegt diese Substanz offenbar schon bei RT zu ~58 % als freie Salzsäure vor, die dann beim Durchgang auch durch den unbeheizten Denuder an der Wand abgeschieden wird. Mit steigender Temperatur spaltet das  $\text{FeCl}_3$  nur noch wenig  $\text{HCl}$  ab.

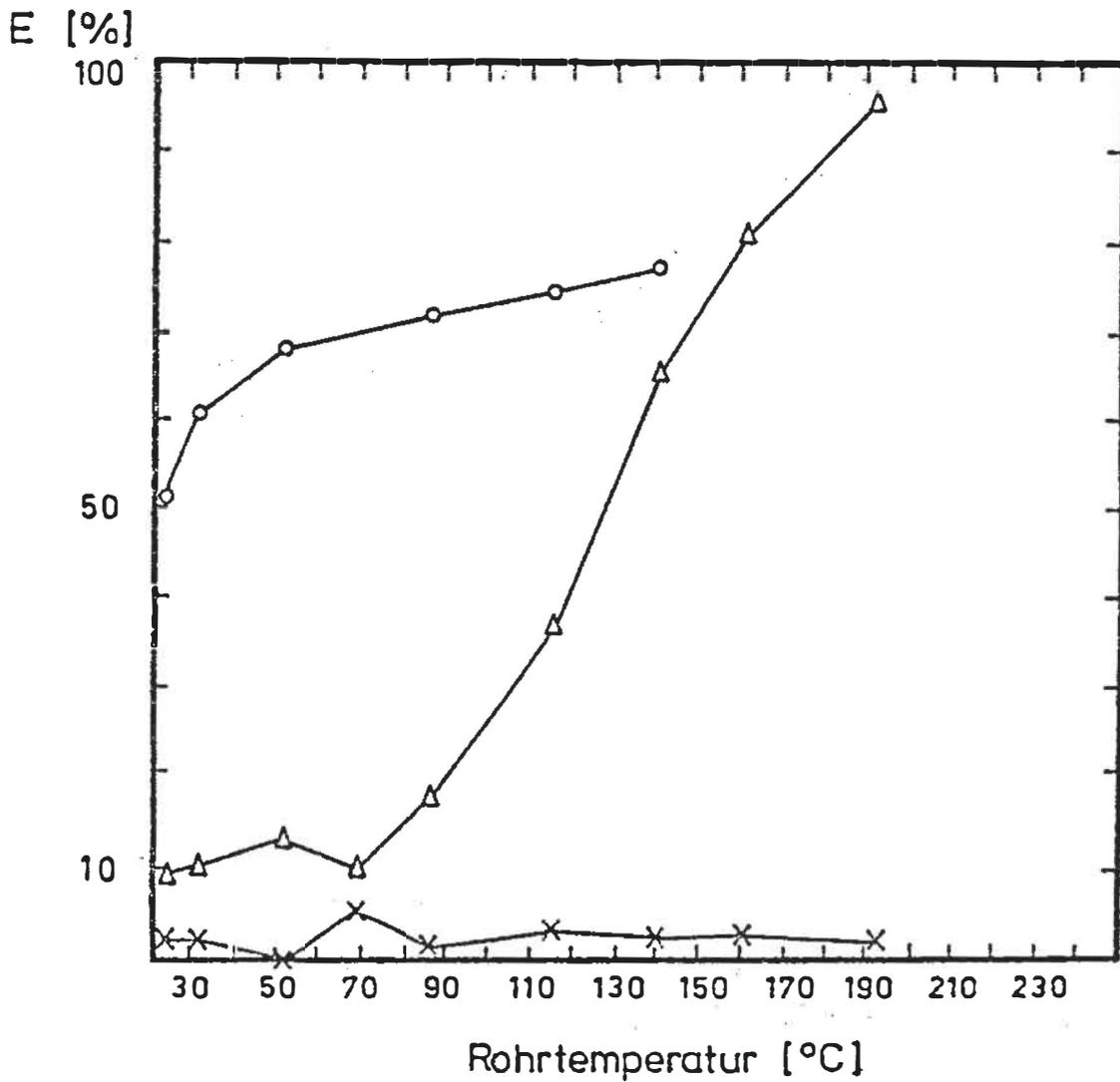


Abb. 61 Abscheideverhalten verschiedener Chloride im Aerosolzustand in einem beheizten, mit NaF beschichteten Denuder als Funktion der Temperatur. E anhand von Chlorid-Analysen ermittelt. Durchfluß: 44 l/h; -o- FeCl<sub>3</sub>; -Δ- NH<sub>4</sub>Cl; -x- NaCl.

Bei einer weiteren Untersuchung wurden noch höhere Temperaturen (160 bzw. 195°C) auf NH<sub>4</sub>Cl- und NaCl-Aerosol angewandt. Während NaCl unbeeinflusst das Rohr passierte, wurde NH<sub>4</sub>Cl bei 195°C vollständig abgeschieden.

### 6.5.3. Störungen

Da zur Chloridbestimmung die IVA für Chlorid eingesetzt wird, mußte der Einfluß von H<sub>2</sub>S-Gas kontrolliert werden. Sulfidspuren stören durch Ausfällung des im IVA-Reagens enthaltenen Ag<sup>+</sup> und Freisetzen von radioaktiv markiertem Chlorid (161). Zur Überprüfung eines Einflusses wurden bei 80 % r. F. und 44 l/h rund 9 µg H<sub>2</sub>S durch mehrere NaF-Denuder gezogen. Das Spurengas (538 ppb H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>) wurde einer Permeationsanlage entnommen (307). Anschließend wurde der Rohrextakt mit der IVA für Chlorid analysiert; es konnte kein Einfluß festgestellt werden.

## 6.6. Anwendung der Diffusionsabscheidung bei der Untersuchung einiger Reaktionen im Aerosolzustand

### 6.6.1. Anwendung eines NaF-Denuders zur Untersuchung der Sorption von HNO<sub>3</sub>-Gas an frischem NaCl-Aerosol, bzw. an bereits auf Membranfiltern abgeschiedenem Außenluft-Aerosol

Um Aussagen über die Sorption von HNO<sub>3</sub>-Gas an frischem NaCl-Aerosol machen zu können, wurde folgende Versuchs

anordnung (Abb. 62) benutzt:

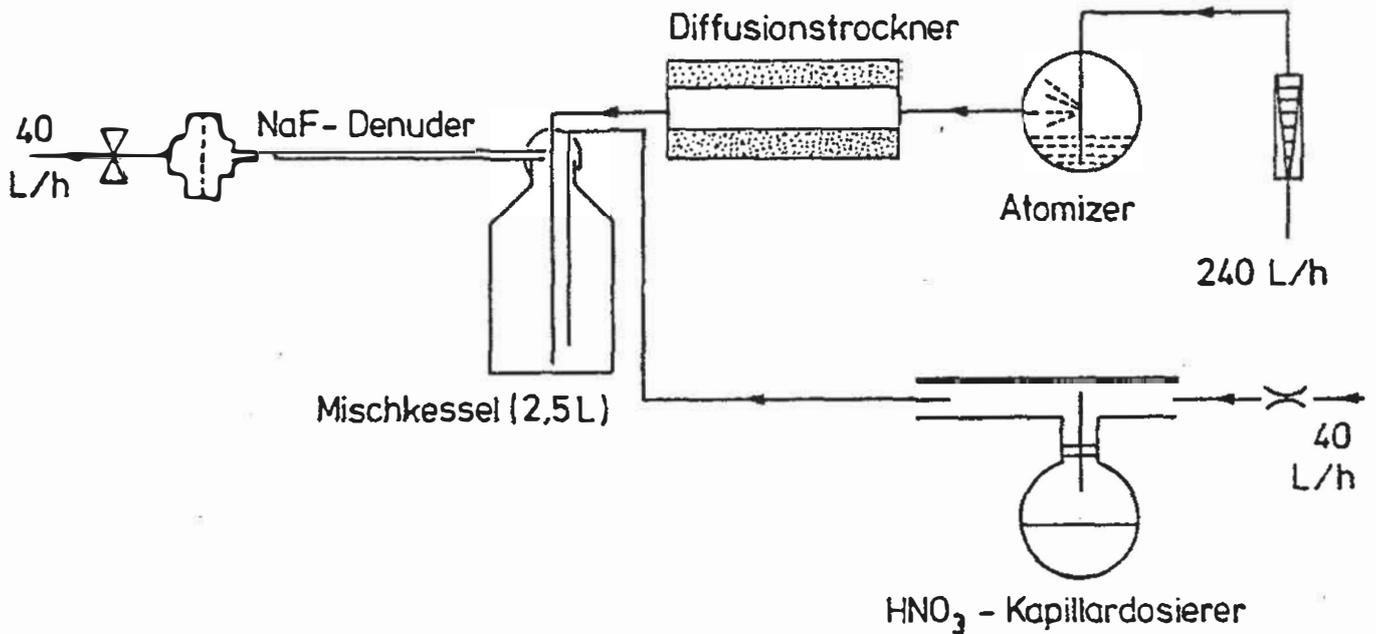


Abb. 62 Mischexperiment mit HNO<sub>3</sub> (g) und NaCl-Aerosol.

Ein 2,5 l-Glasbehälter dient zur Mischung eines vom Zerstäuber mit Preßluft erzeugten Submikron - NaCl-Aerosols ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  M NaCl-Lsg.) mit einem HNO<sub>3</sub>-Preßluft-Testgas vom Kapillardosierer. An dem Ausgang des Mischkessels ist ein NaF-Denuder mit backup - Filter (Nuclepore) angeschlossen, durch welche das Aerosolgemisch mit 40 l/h abgezogen wird. Es wurde folgendermaßen vorgegangen (Probenahmezeit jeweils 33 Min.):

1. Arbeiten ohne  $\text{HNO}_3$ -Testgas; Durchsaugen von reinem NaCl-Aerosol durch 3 verschiedene NaF-Denuder; Analyse der Denuder auf Nitrat (Blindwert); Analyse der backup-Filter auf Chlorid (Ionenchromatographie zur Ermittlung der NaCl-Konzentration ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )).
2. Arbeiten nur mit  $\text{HNO}_3$ -Testgas: Zerstäuber nur mit Wasser betrieben; Durchsaugen des Testgases durch 3 verschiedene NaF-Denuder; Analyse der Denuder auf Nitrat.
3. Arbeiten mit NaCl-Aerosol/ $\text{HNO}_3$ -Gemisch: Zerstäuber wird nach Zugabe von eingewogenem NaCl wieder mit einer  $2 \cdot 10^{-3}$  M NaCl-Lsg. betrieben; Durchsaugen des Mischaerosols durch 3 verschiedene NaF-Denuder; Analyse der Denuder auf Nitrat.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 20 (ohne Blindwert-Abzug) dargestellt.

Spurenkomponenten/Trägergas	$\mu\text{g NO}_3^-/\text{Rohr}$
NaCl/Luft	$0.23 \pm 0.03$
$\text{HNO}_3$ /Luft	$1.28 \pm 0.57$
$\text{HNO}_3$ /NaCl/Luft	$0.52 \pm 0.10$

Tabelle 20

$\text{HNO}_3$ -Sorptions am strömenden NaCl-Aerosol. Mittelwerte aus je 3 Messungen.

Der Tab. 20 kann entnommen werden, daß ca. 72 % der gasförmigen  $\text{HNO}_3$  am NaCl-Aerosol gebunden werden. Inwieweit diese  $\text{HNO}_3$  irreversibel sorbiert bleibt (evtl. durch Konversion zu  $\text{NaNO}_3$ ), ist nur durch weitergehende Untersuchungen zu klären.

In einer weiteren kleinen Studie sollte unter Verwendung eines Diffusionsabscheiders die Sorption von  $\text{HNO}_3$  an "altem" Umgebungsluft-Aerosol untersucht werden. Dazu wurde  $\text{HNO}_3$ -Testgas (Kapillardosierer) mit einer rel. Feuchte von 40 % durch PTFE-Filter geleitet, die vor dem Denuder angebracht waren. Diese Filter wurden sowohl als Leerfilter, als auch als bereits belegte Filter (Schauinsland-Wochenproben, durch gesaugtes Luftvolumen  $10 \text{ m}^3$ ) eingesetzt. Hinter dem Denuder waren wiederum je zwei mit NaOH imprägnierte Cellulosefilter angekoppelt. Die  $\text{HNO}_3$ -Probenahme erfolgte mit 40 l/h bei einer Probenahmedauer von 20 Min. Nach jeder Probenahme wurden Rohr und backup-Filter extrahiert und die Nitratgehalte der Extrakte bestimmt. Die um den Blindwert der Denuder korrigierten Ergebnisse sind in Tab. 21 zusammengefaßt.

Vorfilter	back up-Filter [ $\mu\text{g NO}_3^-$ ]	Wandbelegung [ $\mu\text{g NO}_3^-$ ]
Leerfilter 4 Messungen	0.08 $\pm$ 0.10	0.57 $\pm$ 0.12
Wochenproben Schauinsland 3 Messungen	0.02 $\pm$ 0.06	-0.06 $\pm$ 0.13

Tabelle 21

Sorption von  $\text{HNO}_3$  an mit Außenluft-Aerosol belegten PTFE-Filtern.

Wie ersichtlich ist, wird durch das mit natürlichem Aerosol belegte Mitex-Filter die gesamte Salpetersäure sorbiert.

#### 6.6.2. Reaktion von NaCl und $\text{H}_2\text{SO}_4$ im Aerosolzustand

Seit längerem wird die Umsetzung von marinem Chlorid-aerosol und Submikron-Schwefelsäure als eine der Hauptquellen für atmosphärische Salzsäure genannt (69, 70). Da mittels eines Denuders Chlorwasserstoff erfaßt werden kann, wurde folgendes Aerosolmischexperiment zur Klärung des obigen Sachverhaltes unternommen: In einem 50 l-Polyäthylen-Kessel (s. Abb. 63) wurden ein NaCl-Aerosol ( $d_{50} = 0.092 \mu\text{m}$ ,  $N = 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ,  $\sigma = 1.822$ ) und Submikron-Schwefelsäure ( $d_{50} = 0.027 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 1.28$ ,  $N = 1.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ) zusammengeführt. Es wurde keine zusätzliche Durchmischung angewandt. Das Aerosol besaß

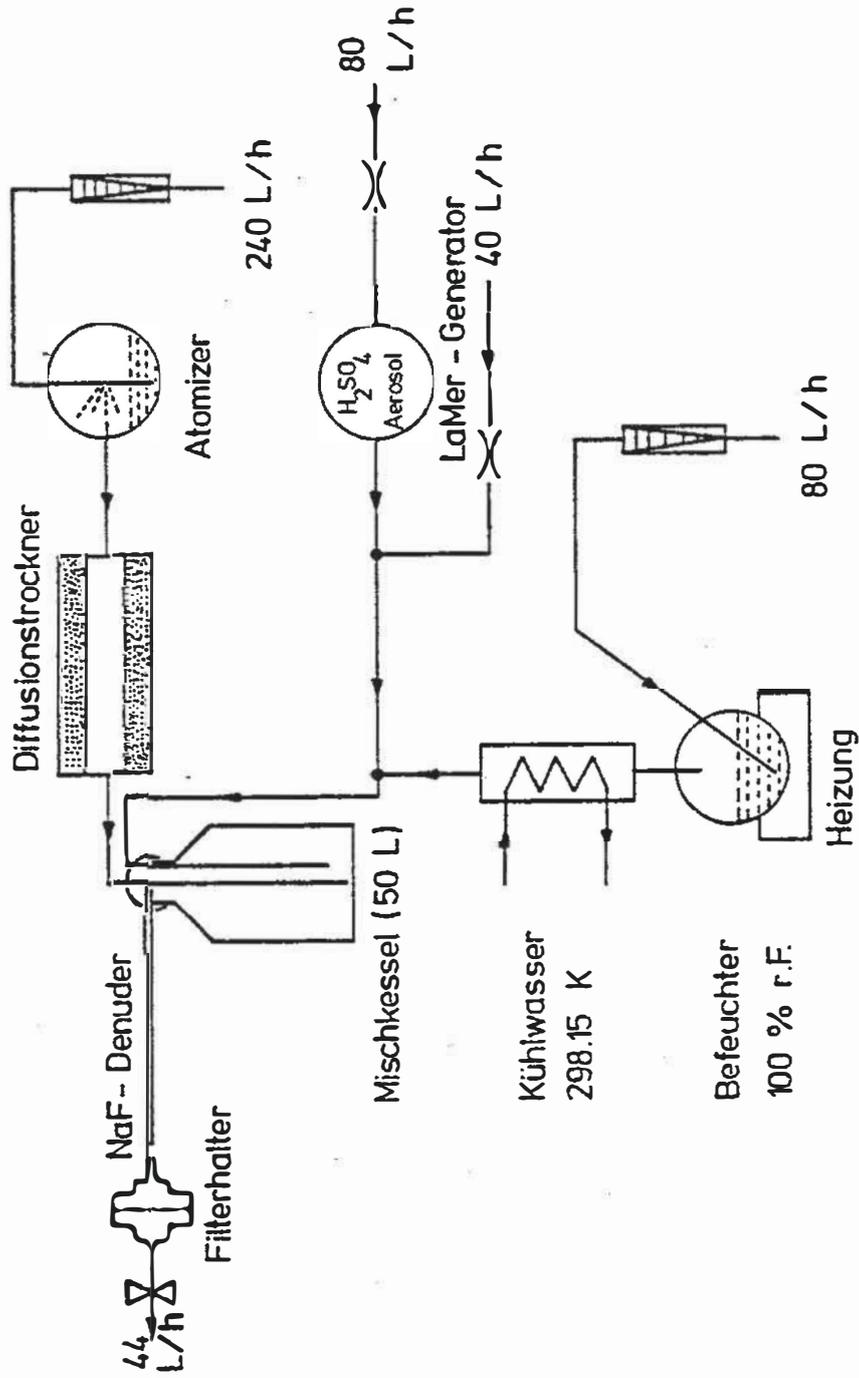


Abb. 63 Mischexperiment mit NaCl- und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol.

✕ = Mass flow controller.

eine Aufenthaltszeit von ca. 410 sec im Kessel. Am Ausgang des Mischkessels wurden mit einem NaF-Denuder mit angekoppeltem Nuclepore-Filter Salzsäure sowie Partikelchlorid und -sulfat während verschiedener Mischexperimente erfaßt. Es wurde bei unterschiedlichen Befeuchtungen (39 bzw. 60 % rel. Feuchte) gearbeitet. Der  $H_2SO_4$ -Generator hatte bei diesem Experiment eine Einlaufzeit von 15 h und befand sich im Gleichgewicht. Es wurde nun wie folgt vorgegangen:

1. Probenahme des Gemisches von  $H_2SO_4$  und NaCl
2. Abkoppeln des  $H_2SO_4$ -Generators und Zumischen der dem  $H_2SO_4$ -Aerosolstrom entsprechende Menge  $N_2$ .  
Es erfolge nun die Probenahme des NaCl-Aerosols unter sonst identischen Probenahmebedingungen.

In einem zusätzlichen Experiment (60 % rel. Feuchte) wurde während der Probenahme der Diffusionsabscheider leicht erwärmt ( $65^{\circ}C$ ). Nach Analyse des Rohrinhalt auf Chlorid bzw. der backup-Filter auf Sulfat und Chlorid ergaben sich die in Tab. 22 enthaltenen Ergebnisse. Es ist ersichtlich, daß nach Mischen von NaCl- und  $H_2SO_4$ -Aerosol immer etwas HCl im Denuder gefunden wird, was jedoch nur in einem Fall als statistisch gesichert angesehen werden kann. Auch die Verwendung eines leicht erwärmten Denuders zeigte keine erhöhte Chlorwasserstoff-Abscheidung. Falls überhaupt eine Reaktion zwischen NaCl und  $H_2SO_4$  im Aerosolzustand stattfindet, muß das HCl-Gas entweder

r.F. [%]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [µg S/Filter]	NaCl [µg Cl/Filter]	HCl [µg Cl/Rohr]	Differenz	Signifikanz	Anzahl der Experimente n
39	3.02 ± 0.92	1.04 ± 0.20	0.67 ± 0.10	0.15 µg HCl		3
39	BW	8.28 ± 0.84	0.52 ± 0.15	Nicht signifikant		3
60	4.50 ± 0.76	BW	0.69 ± 0.8	0.19		3
60	BW	5.21 ± 0.40	0.50 ± 0.06	Signifikant		4
60	4.17 ± 0.68	0.35 ±	1.00 ±	0.10		4
60	BW	6.21 ±	0.90 ±	Nicht signifikant		4
60 *	5.74 ± 0.31	0.25 ± 0.42	0.83 ± 0.95	0.21		4
60 *	0.19 ± 0.53	3.89 ± 0.53	0.62 ± 0.41	Nicht signifikant		4

Tabelle 22

Ergebnisse verschiedener Mischexperimente mit NaCl- und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aerosol.

\* = Denuder wurde leicht erwärmt (65°C).

Probenahmezeit: Je 30 Min.; Durchfluß Q: Je 44 l/h.

an den Wänden des Kessels sorbiert sein oder sehr fest auf den NaCl-Partikeln sitzen. Andererseits geht aus Tab. 22 hervor (Spalte 3), daß die Säure-Salz-Reaktion auf dem Filter in erheblichem Ausmaß abläuft. Die drastische Abreicherung von Chlorid, die bei Anwesenheit von  $H_2SO_4$  auf dem Filter zu beobachten ist, könnte aus der topochemischen Reaktion der Partikel auf der Filteroberfläche (s. Kap. 4.3.) oder aus der nunmehr beschleunigten HCl-Desorption von bereits koagulierten Partikeln nach der Abscheidung stammen.

Eine theoret. Abschätzung sollte zeigen, in welchem Ausmaß bei der hier verwendeten Anordnung mit einer Koagulation der Partikel gerechnet werden kann. Zur Berechnung wurde die Gleichung von Smoluchowski (365) verwendet:

$$\frac{n}{n_0} = \left[ 1 + \frac{K_0}{2} \cdot n_0 \cdot t \right]^{-1}$$

$n_0$  = Partikelanzahlkonzentration zum Zeitpunkt  $t_0$   
 $n$  = Partikelanzahlkonzentration zum Zeitpunkt  $t$   
 $K_0$  = Koagulationskonstante  
=  $50 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$

Unter der vereinfachenden Annahme von monodispersen Partikeln ergibt sich, daß nach der hier gewählten Aufenthaltszeit (410 sec) nurmehr 1/10 der ursprünglichen Partikelanzahlkonzentration vorhanden ist. Dies sagt jedoch noch nichts über das wirkliche Ausmaß der Chlorid/Sulfat-Reaktion aus, da durch den

mehr als 100 fachen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partikelüberschuß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen bevorzugt mit sich selbst koagulieren.

Um die Frage nach der Chloridumsetzung in der freien Atmosphäre beantworten zu können, sind somit weitergehende Untersuchungen nötig.

## 6.7. Experimentelles

### 6.7.1. Chemikalien und Materialien

Zusätzlich zu den in den vorhergehenden Kap. erwähnten Chemikalien und Materialien wurde folgendes benötigt:

1. 0.02 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, hergestellt aus  $\text{AgNO}_3$  p.a., Fa. Merck
2. Salpetersäure, rauchend, p.a., Fa. Merck
3. 0.01 M Salpetersäure, hergestellt aus 0.1 M Salpetersäure, "Titrisol", Fa. Merck
4.  $\text{NaCl}$ -Stammlösung, 1 mg  $\text{Cl}^-$ /ml, hergestellt aus  $\text{NaCl}$  p.a., Fa. Merck
5. IVA-Reagens zur Chloridbestimmung: Durch Zugabe von  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  zu  $\text{AgNO}_3$  wird radioaktiv markiertes Silberchlorid ausgefällt. Nach mehrfacher Umfällung (Auflösung in  $\text{NH}_3$ -Lsg. u. Ansäuern mit verd.  $\text{HNO}_3$ ) wird eine ammoniakalische Silberchloridlsg. erhalten. Einzelheiten der Herstellung sind der Literatur (161) zu entnehmen. Man erhält ein IVA-Reagens

- mit  $7.6 \mu\text{g Ag}^{36}\text{Cl}/100 \mu\text{l}$ . Die Lösung wird in einer Polyäthylenflasche im Kühlschrank aufbewahrt.
6. N-[Naphtyl(1)]-äthylen-diammonium-dichlorid, p.a., Fa. Merck
  7. Lösung zur Nitratbestimmung: 70 mg N-[Naphtyl(1)]-äthylen-diammonium-dichlorid werden in 50 ml konz. HCl gelöst und anschließend mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
  8. Mangan(II)sulfat, p.a., Fa. Merck
  9. Sulfanilamid, p.a., Fa. Merck
  10. Zinkpulver, p.a., Fa. Merck
  11. Natriumhydrogensulfat, p.a., Fa. Merck
  12. Aluminiumchlorid, p.a., Fa. Merck
  13. Aluminiumsulfat, p.a., Fa. Merck
  14. Eisen(II)sulfat, p.a., Fa. Merck
  15. Peroxyacetylnitrat-Eichgas, 30 ppm in  $\text{N}_2$ ; TNO Utrecht, Niederlande
  16. Wasserstoffperoxid, 30%ig, zur Analyse, Fa. Merck

#### 6.7.2. Geräte

An zusätzlichen Geräten wurden benötigt:

1. Mass Flow Meter FM 360 und Mass Flow Controller FC 260; Fa. Tylan Corp., Torrance, Calif., USA
2. TELAB-Dosierpumpe; Fa. Telab, Duisburg
3. Eppendorf-Photometer, mit 546 nm Filter; Fa. Netheler und Hinz KG, Hamburg
4. Quarz-Küvetten, 1 cm Lichtweg

### 6.7.3. Verfahren: Nitratanalyse, photometrisch

Es wurde hier das photometrische Nitrat-Bestimmungsverfahren nach Sawicki und Scaringelli (363) leicht modifiziert. Das Verfahren beruht auf der Reduktion von Nitrat zu Nitrit, Diazotierung von Sulfanilamid und nachfolgender Farbstoffbildung durch Azokupplung mit  $\alpha$ -Naphthylamin. Es wurde gemäß folgender Arbeitsvorschrift verfahren: In ein Eppendorfggefäß werden zu 1 ml Probe bzw. dest. Wasser (Blindwert) bzw. Eichlsg. 20  $\mu$ l einer 1 %igen Mangansulfatlsg. gegeben. Dazu kommen 200  $\mu$ l dest. Wasser, 50  $\mu$ l einer 1 %igen Sulfanilamidlsg., 20  $\mu$ l  $\text{NH}_3$ -Lsg. (25 %), sowie eine Spatelspitze Zinkpulver. Das Gefäß wird verschlossen und nach kräftigem Umschütteln 30 Min. im Eisfach ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) aufbewahrt. Anschließend wird der Zinkschlamm abzentrifugiert (Heräus Christ-Zentrifuge) und 1 ml der überstehenden Lösung in ein neues Eppendorfggefäß gegeben. Nach der Zugabe von 100  $\mu$ l der Lösung 7. wird kräftig umgeschüttelt. Nach weiteren 30 Min. kann die Extinktion bei 546 nm bestimmt werden. Der Eichbereich umfaßt Konzentrationen zwischen 0.124 - 2.48  $\mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$  (Jeder der 5 Eichwerte und der Blindwert doppelt angesetzt). Bei Anwendung der Methode auf NaF- bzw. NaCl-Rohrextrakten wird zu den Eichlösungen ein entsprechender Anteil des Beschichtungsreagens zugemischt.

#### 6.7.4. Verfahren: IVA zur Bestimmung von Chlorid

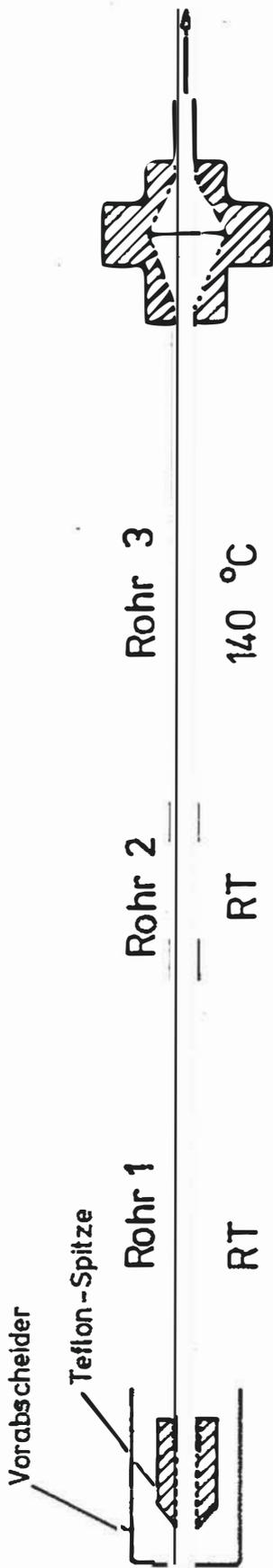
Das für die Sulfatbestimmung angewandte Prinzip der substöchiometrischen Isotopenverdünnungsanalyse (s. S. 59) läßt sich ebenfalls auf die Bestimmung von Chlorid übertragen, da in Chlor-36 ein geeigneter Beta-Strahler zur Verfügung steht, und  $\text{Ag}^+$ -Ionen als Fällungsmittel verwendet werden können. Die detaillierte Vorschrift findet sich in der Arbeit von H. Denzinger (161). Der Reaktionsansatz und die Auswertung erfolgt analog zur Sulfat-IVA (s. S.197). Das Verfahren arbeitet im unteren Bereich ( $0.2 \mu\text{g Cl}^-$ ) mit einem rel. Fehler von 32 %, bei 95 % stat. Sicherheit, im oberen Bereich ( $2 \mu\text{g Cl}^-$ ) muß mit einem Fehler von 11 % gerechnet werden. Störungen sind durch  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{Br}^-$  zu erwarten. Die Störung durch  $\text{S}^{2-}$  läßt sich durch Zugabe von  $5 \mu\text{l H}_2\text{O}_2$  (30 %ig) zu  $1.5 \text{ ml}$  Filter- bzw. Rohrextrakt beseitigen. An Kationenstörungen ist die durch  $\text{Hg}^{2+}$  bekannt. Es wird eine Erfassungsgrenze von  $0.10 \mu\text{g Cl}^-$  angegeben.

Der Eichbereich umfaßt in der hier verwendeten Version  $0.1 - 2 \mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$ . Wie bei den anderen Verfahren muß auch hier der Einfluß der Beschichtungssubstanz durch entsprechende Zudosierungen zu den Eichwerten berücksichtigt werden, wenn Rohrexpakte untersucht werden sollen.

## 7. Feldmessungen

### 7.1. Versuchsaufbau und Durchführung

Mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen sollte nun eine praxisgerechte Probenahme in Außenluft durchgeführt werden. Hierzu stand ein Meßfeld auf dem Gelände der Universität Dortmund zur Verfügung. Zur Erfassung der starken Säuren und deren Salze wurde die in Abb. 64 gezeigte Kombination verschiedener Diffusionsabscheider verwendet. Auf die Mündung des Rohres 1 ist eine Teflonspitze von 5 cm Länge aufgesteckt, welche die gleiche Innenweite wie die nachfolgenden Denuder besitzt. Die Teflonspitze dient zur Laminarisierung der einströmenden Luft. Über die Teflonspitze ist ein Becherglas in horizontaler Position geschoben, welches als Vorabscheider für große Partikel dient und zudem verhindern soll, daß durch plötzliches Windaufkommen starke Turbulenzen im Rohr 1 entstehen. In Rohr 1 werden HCl- und HNO<sub>3</sub>-Gas quantitativ abgeschieden. Rohr 2 ist ein 25 cm langes Glasrohr mit einer Tetrachloromercurat-Beschichtung, die ein Durchbrechen von Schwefeldioxid und H<sub>2</sub>S verhindert (366). Diese Vorichtsmaßnahme wurde angewandt, obwohl Störungsuntersuchungen gezeigt haben, daß SO<sub>2</sub> im nachfolgenden beheizten Denuder (Rohr 3) nicht abgeschieden wird (Kap. 6.3.5.). In Rohr 3 (140°C) wird außer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aerosol NH<sub>4</sub>Cl teilweise (ca. 60 %) und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> vollständig niedergeschlagen. Alle anderen Sulfat-, Chlorid- und



Erfasst werden:	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Thermostabiles Cl <sup>-</sup>
	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	" NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		"NH <sub>4</sub> Cl"	" SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Abb. 64 Probenahmesystem bei Feldmessungen.

Innerer Rohrdurchmesser jeweils 6 mm

Rohr 1: Raumtemperatur, NaF-Wandbelegung

Rohr 2: " , TCM-Wandbelegung

Rohr 3: 140°C, NaF-Wandbelegung

"NH<sub>4</sub>Cl" bedeutet: NH<sub>4</sub>Cl wird nur unvollständig (zu ca. 60 %) abgeschieden.

Nitrat-Partikel passieren die Diffusionsabscheider und können dann quantitativ auf einem Membran-backup-Filter abgeschieden werden, ohne daß Artefakte durch Wechselwirkung mit reaktiven Säuren zu befürchten sind. Die Wahl des Membranfilters wurde auf Grund von Ergebnissen über die Abscheideeffizienz diverser Filter gegenüber natürlichem Aerosol getroffen (Tab. 23). Es wurde schließlich das Nuclepore-Filter ausgewählt, da es einen sehr hohen Abscheidegrad mit leichter Handhabbarkeit und niedrigen Blindwerten vereint. Die Feldprobenahme wurde mit einem Volumenfluß von  $42 \pm 2$  l/h vorgenommen, der jeweils vor und nach der Probenahme mit einem Schwebekörper-Durchflußmesser ("Rotameter") kontrolliert wurde.

Es wurden Proben untersucht, die in Zeitintervallen von 10 - 15 Stunden innerhalb einer 6-Wochen-Periode (2. 9. - 11. 10. 1980) erhalten wurden. Die Probenahme erfolgte sowohl tagsüber als auch während der Nacht, d. h. in Zeitintervallen, in denen die Boden-Strahlungsbilanz positiv (Aufnahme von Sonnenenergie) bzw. negativ (Abgabe von gespeicherter Wärme) waren. Die Umkehr der Strahlungsbilanz konnte qualitativ mittels einer von Herrn Dr. Rönicke, Schallstadt, gefertigten Bodensonde ermittelt werden. Sie besteht aus zwei im Abstand von 1.4 cm angebrachten Thermoelementen, die nahe der Oberfläche in den Erdboden eingelassen sind (s. Abb. 65). Findet nun eine Wärmeeinstrahlung von der Sonne zum Erdboden statt, so ist das Thermoelement

Bezeichnung	Material	Hersteller	Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	E %		
				3600-9500 [ $\text{cm}^{-3}$ ]	13000-27000 [ $\text{cm}^{-3}$ ]	
						E % bei Außenluft (367)
Mitex, LSWP	PTFE	Millipore Inc.	5.0	87	87	85
Fluoropore, FHLP	PTFE	"	0.5	96.5	-	46
Polyvic	PVC	"	0.6	100	100	95
Nuclepore	Polycarbonat	Nuclepore Corp.	0.2	96	99	-
Nuclepore	"	"	0.4	98	98	-
Acropor	Acrylnitril/ PVC/Nylon	Gelman Inst.	0.45	97	99	94
	Polypropylen	"	-	31	27	-
Microquartz	Quarzfaser	"	-	94	100	-
Pallflex 2500	"	Pallflex Corp.	-	97	100	-
Whatman No. 1	Cellulose	Whatman Ltd.	-	60	-	61
" No. 40	"	"	-	88	75	87
" No. 41	"	"	-	61	-	35
" No. 42	"	"	-	92	-	-
" No. 44	"	"	-	93	-	-
" GFC	Glasfaser	"	-	100	99	84
SS 2668	Cellulose	Schleicher & Schüll	-	89	-	-
SS 589 <sup>2</sup> L	Linters	"	-	52	41	56
OE 67	Celluloseacetat	"	-	98	99	97
BA 85	Cellulosenitrat	"	-	99	99	-

Tabelle 23

Abscheideeffizienz E verschiedener Filter für Raumluft- und Außenluft-Aerosol an verschiedenen Tagen mit unterschiedlicher Partikelkonzentration. Messungen mit CFC. E in [%], bezogen auf Partikelzahl/ $\text{cm}^3$ . Filterhalter für Filter mit 37 mm Durchmesser; "aktive" Filterfläche 22 mm Durchmesser; lineare Strömungsgeschw. an der Filteroberfläche 8.8 cm/sec.

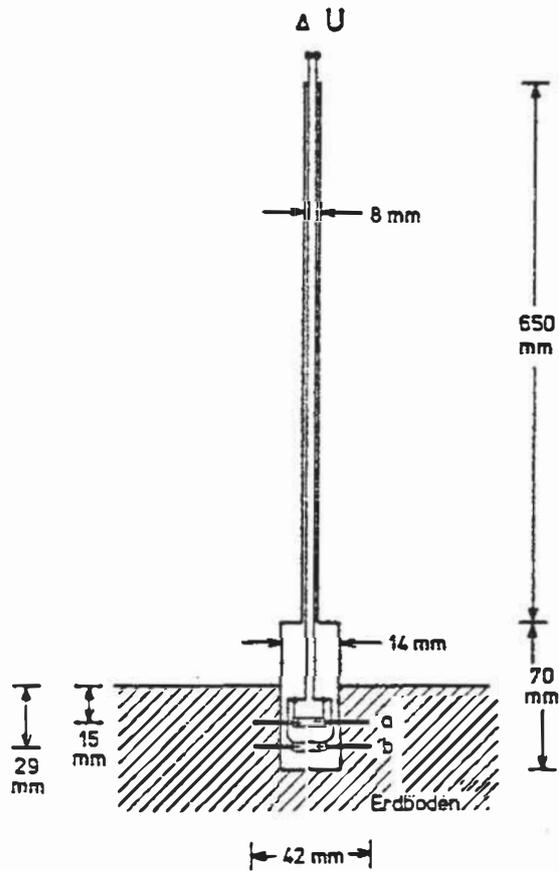


Abb. 65

Bodensonde zur qualitativen Verfolgung der Strahlungsbilanz des Erdbodens.

a, b = Thermoelemente.

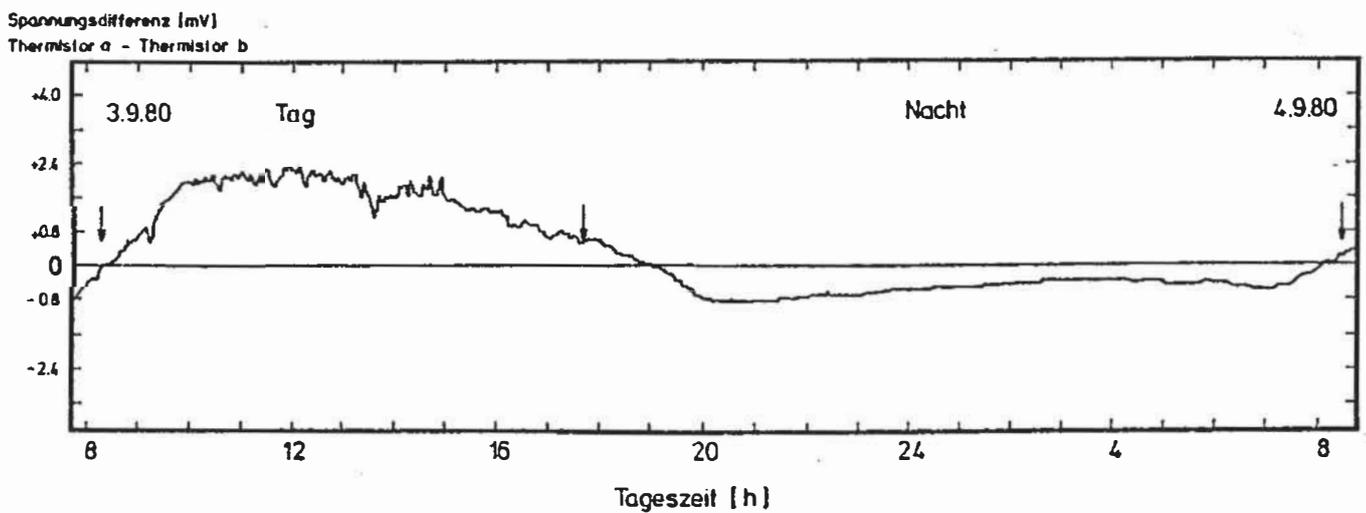


Abb. 66 Tagesgang der Spannungsdifferenz zwischen den Thermistoren a und b der Bodensonde.  $\downarrow$  Beginn einer neuen Probenahme-Periode.

a geringfügig wärmer als das Thermoelement b. Da die Thermoelemente in Differenz geschaltet sind, wird nur die Spannungsdifferenz gemessen. Diese wird nach Verstärkung über einen Potentiometerschreiber kontinuierlich registriert. Findet in der Nacht eine Wärmeabstrahlung vom Boden zur Luft hin statt (negative Strahlungsbilanz), so wird das obere Thermoelement kälter als das untere sein und somit ebenfalls eine Spannungsdifferenz angezeigt, jedoch nun mit entgegengesetztem Vorzeichen. Ein solcher Tagesgang ist in Abb. 66 dargestellt. Die Bodensonde wurde als Indikator für Sonneneinstrahlung eingesetzt, um dadurch die Möglichkeit zu schaffen, die erhaltenen Analysenergebnisse auf ihre Abhängigkeit von photochemischer Aktivität hin zu untersuchen.

Als Analysenverfahren zur Untersuchung der Wandbeschichtungen wurden für Chlorid und Sulfat die IVA (s. S. 229 und 59) und für Nitrat die photometrische Bestimmung (s. S. 228) herangezogen. Während der zweiten Hälfte des Untersuchungszeitraumes (22. 9. - 11. 10. 80) wurde zusätzlich eine parallele Ammoniak-Messung durchgeführt. Dazu wurde ebenfalls ein Denuder verwendet (353 der in diesem Fall mit  $H_3PO_4$  beschichtet war. Nach erfolgter Probenahme wurde ein Teil des wässrigen Rohextraktes mit der Indophenolblaumethode auf  $NH_4^+$  analysiert. Die meteorologischen Daten (rel. Feuchte, Temperatur, Windstärke, Windrichtung, Helligkeit, Luftdruck und Regenmenge) wurden sechsmal täglich bestimmt (Betriebs-

technische Zentrale der Universität Dortmund). Zusätzlich konnten aus einer parallelen und von dieser Arbeit unabhängigen Untersuchung die Hauptbestandteile der innerhalb der Meßperiode gesammelten Niederschläge erhalten werden (368).

Das Nuclepore-backup-Filter wurde qualitativ hinsichtlich seiner Schwärzung durch den gesammelten Kohlenstoff-Aerosolanteil beurteilt. Die Beurteilung umfaßte dabei folgende Stufen: Schwach belegt (keine Schwärzung sichtbar), belegt (leichte Schwärzung), sowie stark belegt (starke Schwärzung).

## 7.2. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst sind in einer Gesamtübersicht die Einzelergebnisse für die gesamte Meßperiode dargestellt (s. Abb. 67). Zu erkennen ist, daß in gewissen Zeitabschnitten (10. - 13. 9. und 6. - 11. 10.) kaum Salpeter- und Salzsäure in der Außenluft festzustellen waren. Innerhalb dieser Tage wurden ausschließlich Luftmassen von Südwest und Süden an den Probenahmeort herangebracht. Hohe Anteile der genannten Komponenten waren jedoch in der Zeit vom 20. - 27. 9., sowie vom 29. - 4. 10. meßbar. In dieser Zeit herrschte Wind aus Nordost bis Südost vor. Schwefelsäure konnte bis auf den Zeitraum vom 10. - 13. 9. immer nachgewiesen werden. Abb. 68 zeigt die gemessenen Säurekonzentrationen in einer Windrosen-Darstellung. Wie ersichtlich ist stammen

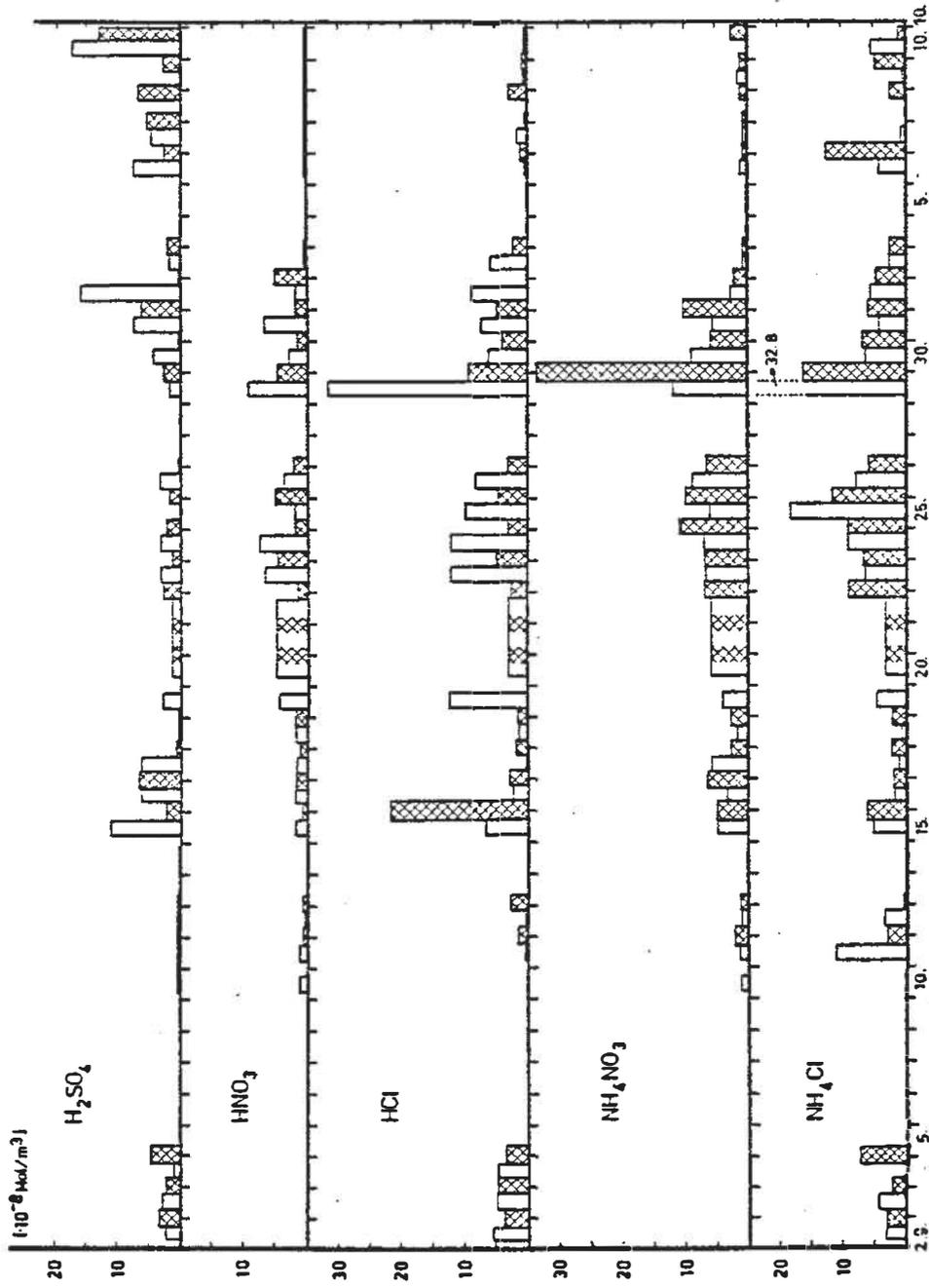


Abb. 67 Gefundene Gehalte an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Außenluft auf dem Gelände der Universität Dortmund. Untersuchungszeitraum: 2.9. - 10.10.1980.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht vollständig erfaßt. Helle Säulen = Tag; dunkle Säulen = Nacht.

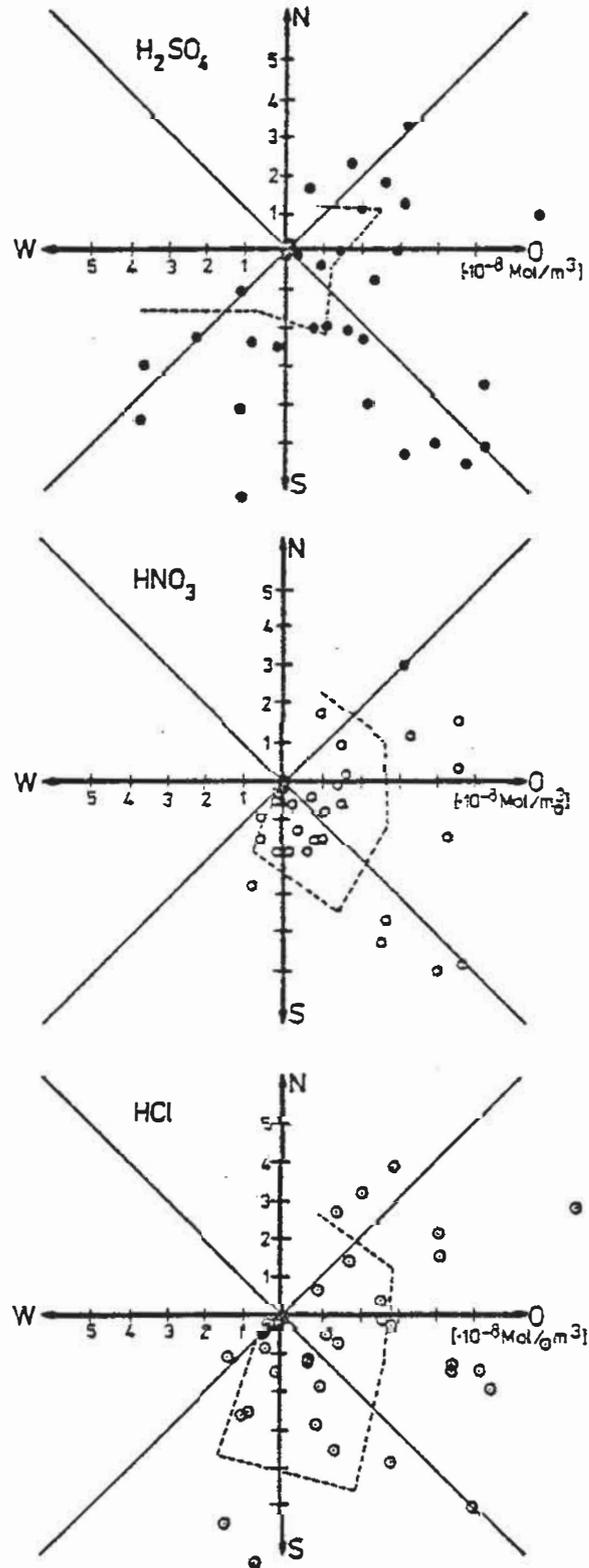


Abb. 68 Gemessene Säuregehalte in Außenluft auf dem Gelände der Universität Dortmund (2.9.-11.10.80) in Abhängigkeit von der Windrichtung (8-teilige Windrose). Die gestrichelte Linie verbindet die Mittelwerte des jeweiligen Sektors.

HCl und HNO<sub>3</sub> vorwiegend aus der Windrichtung NO bis SSW, während H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch aus SW herangebracht wird.

Die höchsten gemessenen Säurewerte waren: 17.2 µg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>, 5.6 µg HNO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> und 11.5 µg HCl/m<sup>3</sup>.

Da zwischen Tag- und Nachtprobenahme unterschieden wurde, sollte durch eine Gegenüberstellung der entsprechenden Mittelwerte für die einzelnen Komponenten geklärt werden, ob hierbei ein signifikanter Unterschied sichtbar wird. Das Ergebnis einer stat. Überprüfung ist in der Tab. 24 zusammengestellt:

Substanz	Probenzahl	Mittelwert bei Probenahme am Tag [µg/m <sup>3</sup> ]	Mittelwert bei Probenahme nachts [µg/m <sup>3</sup> ]	Signifikanz der Differenz
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	1.34 ± 1.54		-
	24		0.94 ± 0.98	
HNO <sub>3</sub>	22	1.62 ± 1.65		-
	21		0.99 ± 1.03	
HCl	24	2.12 ± 2.42		-
	23		1.30 ± 1.58	
NH <sub>3</sub> (Parallelmessung)	13	1.26 ± 1.41		-
	15		1.25 ± 1.04	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	22	2.38 ± 2.02		-
	21		3.41 ± 4.53	
Cl <sup>-</sup> (140°C) ("NH <sub>4</sub> Cl")	24	2.14 ± 2.49		-
	24		1.94 ± 1.46	
Rest-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (backup-Filter)	26	3.07 ± 2.79		-
	24		2.75 ± 2.94	
Rest-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (backup-Filter)	23	0.86 ± 0.72		-
	21		0.79 ± 0.57	
Rest-Cl <sup>-</sup> (backup-Filter)	25	1.97 ± 1.87		-
	24		1.44 ± 1.20	

Tabelle 24

Mittelwerte der gefundenen Konzentrationen bei Tag- und Nacht-Probenahme. Test auf Signifikanz des Unterschiedes zwischen beiden Meßreihen (p=0.95)

Es konnte in keinem Fall ein gesicherter Unterschied zwischen Tag- und Nacht-Mittelwerten festgestellt werden

Des Weiteren wurde die Korrelation der einzelnen Komponenten untereinander überprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 dargestellt:

Korrelationspaar	Anzahl n	Korrelations- koeffizient r	Signifikanz bei p = 0.99
NH <sub>3</sub> : HCl	27	0.0031	-
NH <sub>3</sub> : HNO <sub>3</sub>	28	0.1373	-
NH <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28	0.1192	-
NH <sub>3</sub> : 1/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26	0.1593	-
NH <sub>3</sub> : NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	28	0.2097	-
HNO <sub>3</sub> : NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	43	0.5143	+
HNO <sub>3</sub> : ΣNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	43	0.4847	+
HCl: ΣCl <sup>-</sup>	47	0.6610	+
HCl: HNO <sub>3</sub>	41	0.6655	+
ΣCl <sup>-</sup> : ΣNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41	0.5969	+
HCl: "NH <sub>4</sub> Cl"	47	0.6569	+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : HCl	47	0.0866	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : HNO <sub>3</sub>	43	0.1505	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : ΣSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49	0.1650	-

Tabelle 25

Korrelation einzelner Komponenten-Paare. Angegeben ist der lineare Korrelationskoeff. für p = 0.99 (369). Σ bedeutet: Gesamtgehalt an entsprechendem Anion, wie er sich aus Aufsummierung der erhaltenen Resultate der Analysen von Denuder und backup-Filter ergibt.

Wie ersichtlich ist korrelieren  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  hochsignifikant miteinander. Dies könnte zum einen auf einer Desorption von  $\text{HNO}_3$  beim Durchgang von Partikeln durch das beheizte Rohr zurückzuführen sein (Vortäuschen von  $\text{HNO}_3$ ). Denkbar wäre jedoch auch, daß neben  $\text{HNO}_3$  tatsächlich  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vorliegt, und daß beide Spezies aus derselben Quelle stammen und daher gut miteinander korrelieren müssen. Ähnlich ist die Korrelation zwischen  $\text{HCl}$  und Gesamtchlorid zu beurteilen. Ein auffälliger Zusammenhang besteht zwischen Salz- und Salpetersäure. Dies deutet ebenfalls auf eine gemeinsame Quelle hin.

Zusätzlich wurde noch die mittlere Temperatur während einer Meßperiode mit der  $\text{NH}_3$ - bzw.  $\text{HNO}_3$ -Konzentration korreliert. Im Falle von Salpetersäure konnte ein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden ( $r = 0.6339$ ,  $n = 28$ ,  $p = 0.99$ ).

Besondere Erwähnung verdient das erstaunlich hohe Vorkommen von Salzsäure und ihren Salzen. Da es innerhalb der gesamten Meßperiode mehrfach regnete, konnte durch Niederschlagsanalyse ein Hinweis auf die Herkunft des Chlorids erhalten werden. In Tab. 26 ist neben den Konzentrationen für Chlorid im luftgetragenen Zustand vor, während und nach dem Regenereignis noch das Verhältnis der molaren Konzentrationen von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  im Regen aufgeführt. Bei einer ausgeprägten "sea spray"-Herkunft von Regenwasser-Chlorid müßten etwa äquimolare Mengen an  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  zu finden sein. Dies ist jedoch

Datum/Uhrzeit	$\mu\text{g}/\text{m}^3$					Regenwasser $\mu\text{Mol Cl}^-/\text{l}$	$[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]$	Regenmenge mm
	$\Sigma\text{Cl}^-$	HCl	" $\text{NH}_4\text{Cl}$ "	$\text{Cl}^-$ (backup- Filter)				
Nacht	-	-	-	-	-			
11.9.80 Tag	5.59	0.08	4.16	1.35		148.5	2.33	4.1
Nacht	3.09	0.53	1.10	1.46				
Tag	5.56	2.30	1.79	1.47				
15./ Nacht	10.59	7.74	2.27	0.58		140.8	1.84	8.3
16.9. Tag	3.78	0.73	0.70	2.35				
Tag	3.78	0.73	0.70	2.35				
Nacht	2.61	0.96	0.71	0.94				
17.9. Tag	0.89	0.05	0.42	0.42		21.8	1.64	2.5
Tag	9.83	4.28	3.23	2.32				
24./ Nacht	5.67	1.08	3.29	1.30		218.0	11.32	0.8
25.9. Tag	12.10	3.44	6.64	2.02				
Tag	5.61	2.50	1.59	1.52				
Nacht	5.45	1.71	2.15	1.59				
1./ 2.10. Tag	10.50	3.16	1.99	5.35		281.0	3.57	0.6
Tag	1.56	BW	1.56	BW				
Nacht	5.28	0.31	4.56	0.43				
8.10. Tag	1.54	0.59	0.27	0.68		31.1	1.69	23.6
Nacht	0.61	BW	BW	0.61				
Nacht	2.32	1.01	0.99	0.32				
9./ Tag	0.26	0.14	0.12	BW				
10.10. Nacht	2.84	0.19	1.74	0.91		179.3	4.72	15.6
Tag	4.29	BW	1.89	2.40				

Tabelle 26 Vergleich der Chloridgehalte in Luft und Regenwasser.

nicht der Fall. Es besteht vielmehr stets ein deutlicher Überschuß an  $\text{Cl}^-$ . Besonders auffällig ist dabei der hohe  $\text{Cl}^-$ -Überschuß in Regenwasser bei geringer Niederschlagstätigkeit (kurzer Dauer eines Regens im betrachteten Zeitintervall). Es wird vermutet, daß durch Niederschlagstätigkeit bevorzugt gasförmige Salzsäure aus dem atmosphärischen Aerosolsystem entfernt wird, jedoch läßt sich ein derartiger Sachverhalt wegen des zu geringen Zahlenmaterials noch nicht endgültig belegen.

### 7.3. Experimentelles

#### 7.3.1. Chemikalien und Materialien

Zusätzlich zu den in den vorhergehenden Kap. erwähnten Chemikalien und Materialien wurde folgendes benötigt:

1. Phosphorsäure, 85 %-ig, p. a., Fa. Merck
2. Natriumnitroprussid, p.a., Fa. Merck
3. Phenol, p.a., Fa. Merck
4. Natriumhydroxid, p.a., Fa. Merck
5. Natriumhypochloritlsg., technisch, Fa. Hoechst, Frankfurt. Der Gehalt an  $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2^-$  sowie an  $\text{ClO}^-$  wird jodometr. ermittelt. Bei zu hoher Konzentration an  $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2^-$  kann die Lösung nicht verwendet werden (370).
6. Kaliumiodid, p.a., Fa. Merck

7. Natriumthiosulfat, p.a., Fa. Merck
8. Natriumcitrat, p.a., Fa. Merck
9. Küvetten, 4 cm Lichtweg.

### 7.3.2. Präparation der $H_3PO_4$ -Denuder zur Sammlung von $NH_3$

Für die Herstellung der  $H_3PO_4$ -Beschichtung wird eine methanolische Lösung von  $H_3PO_4$  (1.5 Volumen-%  $H_3PO_4$ ) benötigt. Als Denuderrohr kommt das in Kap. 6 verwendete Glasrohr (90 cm Länge, 6 mm Innenweite) zur Anwendung. Nach Einpipettieren der  $H_3PO_4$ -Lsg. (1 ml) wird unter leichtem Rotieren das Methanol durch einen Stickstoffstrom verdampft. Zur Probenahme wird der Denuder ebenfalls mit einer Teflonspitze und einem Vorabscheider (s. Abb. 64) versehen. Der Volumenfluß beträgt 42 l/h; hierbei konnte kein Durchbrechen von Ammoniak beobachtet werden.

### 7.3.3. Ammoniak-Bestimmung durch Analyse der $H_3PO_4$ -Wandbeschichtung

Nach der Probenahme wird das Denuderrohr mit 2ml dest Wasser extrahiert und der Extrakt mit der Indophenolblaumethode (370) auf seinen  $NH_4^+$ -Gehalt analysiert. Zu 1/10 des wäßrigen Extraktes (200  $\mu$ l) werden in einem Eppendorf-Gefäß 800  $\mu$ l dest.  $H_2O$ , 200  $\mu$ l Citrat lsg. (35 g Na-Citrat/100 ml dest.  $H_2O$ ) und 200  $\mu$ l Phenol/Na-Nitroprussidlsg. (2.7 g Phenol + 30 mg Na-Nitroprussid/100 ml dest.  $H_2O$ ) sowie 200  $\mu$ l 0.03 M

Natriumhypochloritlsg. zugefügt. Nach Zugabe von 100  $\mu\text{l}$  Methanol wird das Gefäß verschlossen und umgeschüttelt. Nach 2 h ist der Farbstoff entwickelt und kann bei 546 nm in einer 4 cm-Küvette vermessen werden.

Die Eichansätze werden entsprechend vorbereitet, nur daß zum Schluß an Stelle des Methanols 100  $\mu\text{l}$  der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /Methanol-Beschichtungslösung zugesetzt werden. Der Eichbereich umfaßt Konzentrationen zwischen 0.026 0.52  $\mu\text{g NH}_4^+$ /ml. Jeder der 5 Eichwerte und der Blindwert werden doppelt angesetzt.

## 8. Größenklassifizierende Aerosolprobenahme

### 8.1. Prinzipielle Möglichkeiten

Zur größenklassifizierenden Probenahme partikel(tröpfchen)-förmiger atmosphärischer Spurenbestandteile können entsprechend der Partikelgröße mehrere Verfahren angewandt werden.

Im Größenbereich von 0.3 - 20  $\mu\text{m}$  kommt überwiegend das Impaktionsprinzip zur Anwendung (371). Dabei wird von der Trägheitsabscheidung beschleunigter Partikel Gebrauch gemacht. Ein Aerosolstrom wird stark beschleunigt und dann im rechten Winkel umgelenkt. Dies führt bei großen Partikeln dazu, daß sie den umgelenkten Strömungslinien nicht folgen können und nahezu geradeaus der ursprünglichen Strömungsrichtung folgend auf einer Prallplatte abgeschieden werden.

Bei Partikeln kleiner als 0.2  $\mu\text{m}$  kann das Diffusionsprinzip zur Klassifizierung verwendet werden (372 - 375)

Eine Kombination aus Impaktion und Diffusion liegt der Anwendung von Porefilter-Sequenzen zugrunde (376 - 378).

Zur Sammlung von Submikronpartikeln scheint prinzipiell auch die elektrostatische Abscheidung geeignet zu sein (269, 379).

Da die in Kap. 6. und 7. vorgestellten Denuder zukünftig mit einem grössenselektionierenden Probenahmeverfahren kombiniert werden sollen, wurden im wesentlichen zwei Ziele verfolgt:

- a) Erfassung aller Säuren und ihrer Salze in zwei Größenbereichen, nämlich  $< 3 \mu\text{m}$  ("lungengängiger" Bereich) und  $> 3 \mu\text{m}$ .
- b) Ermittlung des Säureanteils im Submikron-Bereich, und zwar im "nucleation mode" ( $r < 0.05 \mu\text{m}$ ) und im "accumulation mode" ( $0.05 < r < 0.6 \mu\text{m}$ ).

## 8.2. Entwicklung eines virtuellen Impaktors

Da für die o. a. Aufgabe a) ein Impaktor zur Trennung in nur zwei Partikelfraktionen benötigt wird, fiel die Wahl auf den sog. virtuellen Impaktor (380, 381). Dieser besitzt folgende Vorteile:

1. Durch eine strömungstechnisch bedingte virtuelle Staupfläcche (bei A in Abb. 69) kann das Aerosol nicht auf einem Punkt angehäuft werden. Hierdurch verringert sich die Gefahr topochemischer Reaktionen. Gesammelt werden die Partikel auf Filtern, die an die Ausgänge für feine bzw. grobe Partikel angekoppelt sind (s. Abb. 69). Dies ermöglicht die Anwendung oberflächen-sensitiver Analysetechniken wie ESCA oder RFA.

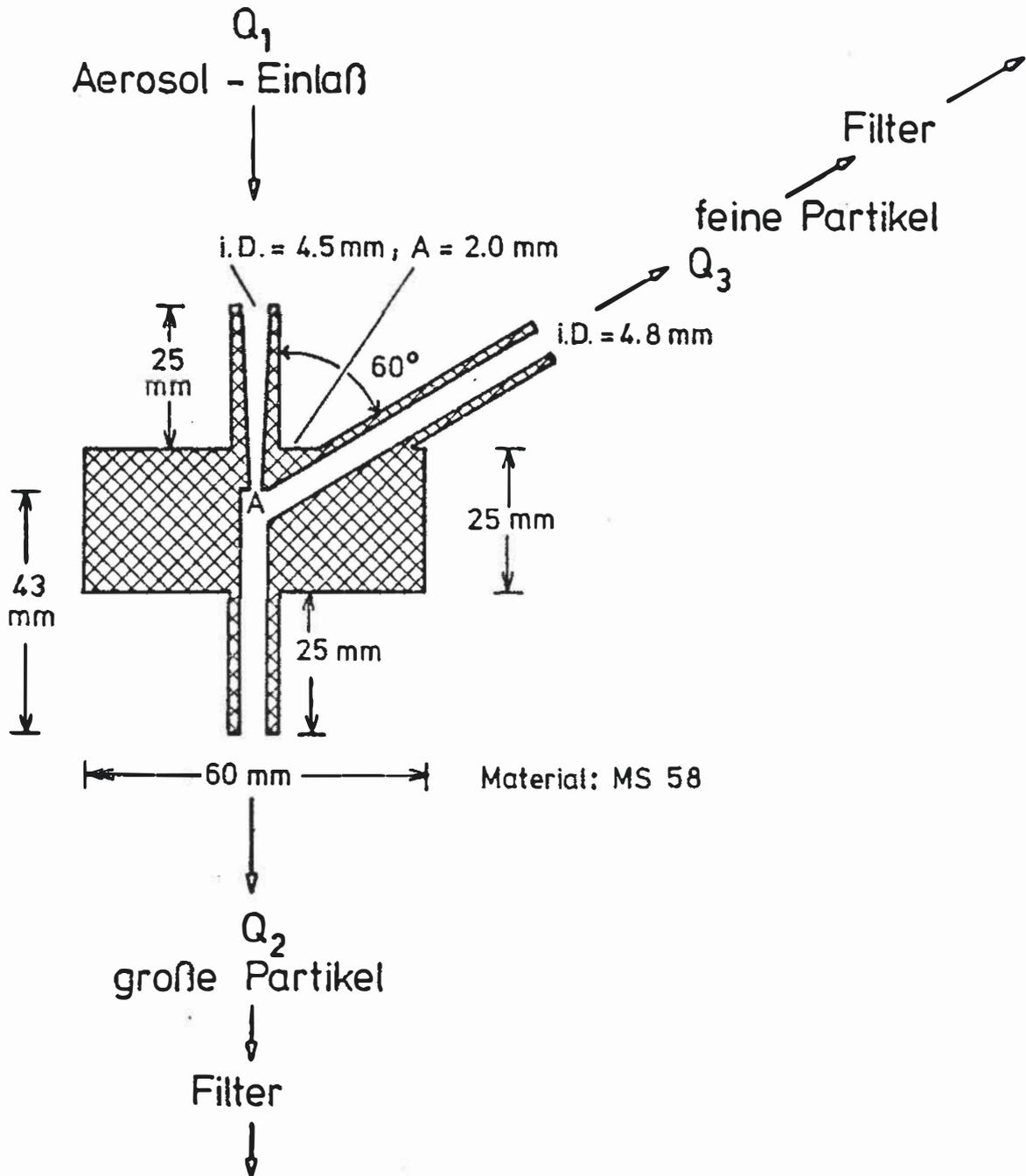


Abb. 69 Querschnittzeichnung des virtuellen Impaktors mit Staupflache bei A, Aerosol-Einlaß (Fluß  $Q_1 = Q_2 + Q_3$ ), Ausgang fur große Partikelfraktion (Fluß  $Q_2$ ) und Ausgang fur feine Partikelfraktion (Fluß  $Q_3$ ).

2. Es werden "blow off"- und "bounce off"-Effekte vermieden, d. h. Vorgänge, die bei Verwendung herkömmlicher Prallplatten zu Verfälschungen der Abscheidcharakteristik führen.

3. Einfache Konstruktionsmöglichkeit.

Nach mehreren Versuchen mit rechtwinklig angeordneten Strömungsführungen wurde der in Abb. 69 dargestellte virtuelle Impaktor gebaut. Das Gehäuse besteht aus Messing. Das Aerosol gelangt mit einem Volumenfluß  $Q_1$  über eine Verengung am Punkt A in den Stauraum. Hier wird der Aerosolstrom aufgeteilt. In einem Winkel von  $60^\circ$  wird der größere Volumenstrom  $Q_3$  umgelenkt und abgeführt. Ein geringerer Anteil  $Q_2$  wird dagegen geradlinig unter der Einlaßdüse abgenommen. In der Tab. 27 sind die entsprechenden Flüsse und Reynoldszahlen aufgeführt.

Q	l/h	Re
1	138	1625 (im Punkt A)
2	18	88
3	120	589

Tabelle 27

Parameter des virt. Impaktors

Dadurch, daß die Reynoldszahl am Punkt A schlagartig verringert wird, entsteht an dieser Stelle ein Stau (virtuelle Prallplatte). Nur die größeren Partikel überwinden diese Stauzone infolge ihrer Trägheit und werden im Fluß  $Q_2$  mitgeführt. Die kleineren Partikel hingegen folgen dem Strom.

Das Abscheideverhalten dieses Impaktors wurde mit monodispersen DOP-Aerosol (dotiert mit Uranin, s. S. 25 und 106) im Größenbereich  $1.74 - 17.40 \mu\text{m}$  bei  $Q_2 = 18 \text{ l/h}$  und  $Q_3 = 102 \text{ l/h}$  vermessen. Das Ergebnis ist in Abb. 70 dargestellt. Der Abscheidepunkt  $d_{50}$  liegt hierbei bei  $4.9 \mu\text{m}$ . Derselbe Impaktor wurde von J. van de Vate (ECN, Petten) mittels eines Streulichtzählers (Royco, (382)) und NaCl-Aerosolen (50) bei  $Q_2 = 18 \text{ l/h}$  und  $Q_3 = 120 \text{ l/h}$  vermessen. Wie ebenfalls aus Abb. 70 ersichtlich ist, wird in diesem Falle eine recht scharfe Trennung (steiler Anstieg) bei  $d_{50} = 2.4 \mu\text{m}$  erhalten. Ob dieser Unterschied auf die verschiedenen Flüsse oder auf das unterschiedliche Detektionsprinzip zurückzuführen ist, kann nur durch weitere vergleichende Untersuchungen geklärt werden. Auf jeden Fall läßt sich jedoch feststellen, daß der virtuelle Impaktor die an ihn gestellten Aufgaben einer Trennung von Aerosolpartikeln in zwei Größenbereiche (Schnittstelle um  $3 \mu\text{m}$ ) gut erfüllen kann.

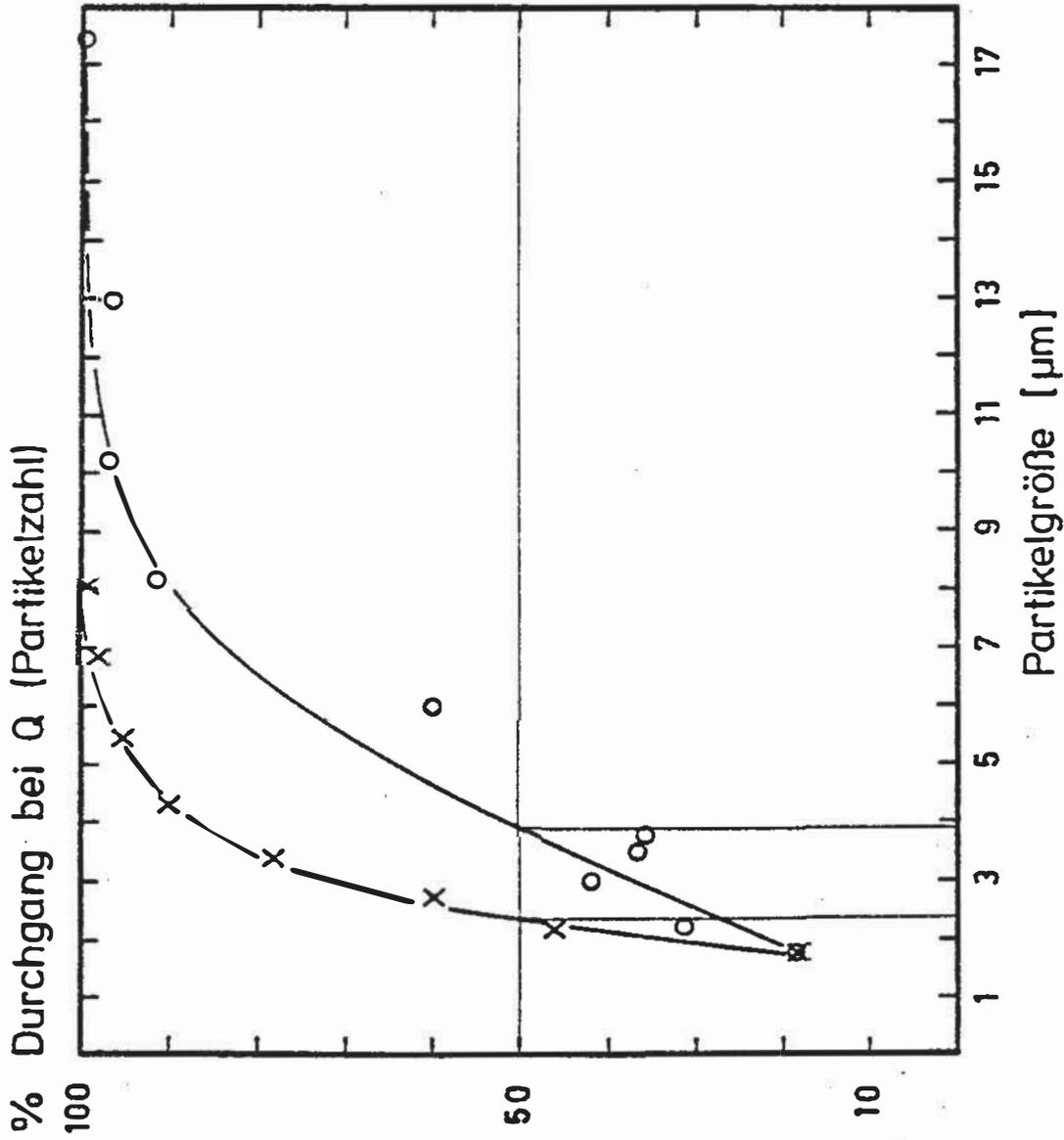


Abb. 70 Trenncharakteristik des virtuellen Impaktors bezüglich Volumenfluß  $Q_2$  (s. Abb. 69).  
-o- Messungen mit monodispersen DOP-Aerosol; -x- Messungen mit NaCl-Aerosol (van de Vate, ECN, Petten).

### 8.3. Verwendung einer Diffusionsbatterie (DB) zur größenklassifizierenden Probenahme

Da frühere Untersuchungen zeigten, daß die Hauptmenge an Sulfat im Submikronbereich zu finden ist (61, 99, 109), wird derzeit daran gearbeitet, das von Marlow und Tanner (383 - 385) entwickelte Konzept der Nutzung einer DB zur Sulfat-Größenklassifizierung auch auf Chlorid und Nitrat auszuweiten. Die der DB zugrunde liegenden Mechanismen sind bereits im Zusammenhang mit der Diffusionsabscheidung in Glasröhren erwähnt worden (S. 166). Wie aus der Gormley-Kennedy-Gleichung (S. 167) hervorgeht, ist zur effektiven Sammlung von Partikeln im Submikronbereich eine Rohrlänge von mehreren Kilometern nötig. Aus Praktikabilitätsgründen wurde daher von mehreren Gruppen (373, 374, 386) durch Verwendung parallel geschalteter Rohre und entsprechend erniedrigter Durchflüsse durch jedes Rohr eine Verringerung der äußeren Abmessungen der DB erreicht. Jedoch erst die Verwendung von Stahlsieben durch Sinclair und Hoopes (375) ermöglichte den Bau einer kleinen kompakten DB. Die Maschen eines solchen Siebes entsprechen einem Rohrbündel. Ein Stahlnetz mit einer aktiven Fläche von  $12.5 \text{ cm}^2$  und rund  $4 \cdot 10^5$  Maschen auf dieser Fläche ist bei  $50 \text{ }\mu\text{m}$  Dicke einem etwa 20 m langen einzelnen Rohr äquivalent.

Da die an den Netzen abgeschiedenen Partikel für eine chemische Analyse nur schwer zugänglich sind, müssen Bestimmungen von Spurenbestandteilen im Differenzver-

fahren durchgeführt werden. Dazu verwenden Marlow und Tanner Filterproben vom Eingang der DB (E in Abb. 71), sowie die nach Durchgang durch mehrere Siebstufen (z. B. bei 5 in Abb. 71) erhaltenen Filterproben. Da beim Durchgang durch die DB stets die kleinen Partikel aus dem jeweils noch vorhandenen Kollektiv abgeschieden werden, läßt sich durch Differenzbildung und Kenntnis der  $d_{50}$ -Werte der entsprechenden Stufen der Aerosolmassenanteil im betrachteten Größenbereich (z. B. für alle Partikel  $< d_{50}$  für Stufe 5) angeben. Wie Marlow und Tanner selbst mitteilen, liegt eine Unsicherheit dieser Methode in der Tatsache, daß die Abscheidekurve für eine Siebstufe nicht nur durch Diffusion, sondern bei größeren Partikeln auch durch zunehmende Impaktion auf den Drähten der Netze beeinflusst sein kann. Dies führt dann aber zu groben Verfälschungen der gewünschten Informationen.

Den obigen Ausführungen entsprechend wurde zunächst eine DB aus säurefestem Material gebaut. Als Siebe wurden Edelstahlnetze mit einer nominellen lichten Maschenweite von  $28 \mu\text{m}$  (Gebr. Kufferath, Mariaweyer b. Düren; Werkstoff Nr. 1.4401) verwendet. Eine Kontrolle der Maschenweite mittels REM ergab etwas größere Kantenlängen der Poren von  $32.6 \mu\text{m}$  und  $34.4 \mu\text{m}$ . Das übrige Material der DB bestand aus korrosionsfestem Stahl (Fa. Stahlwerk Südwestfalen, Hagen; Werkstoff Nr. 1.4571).

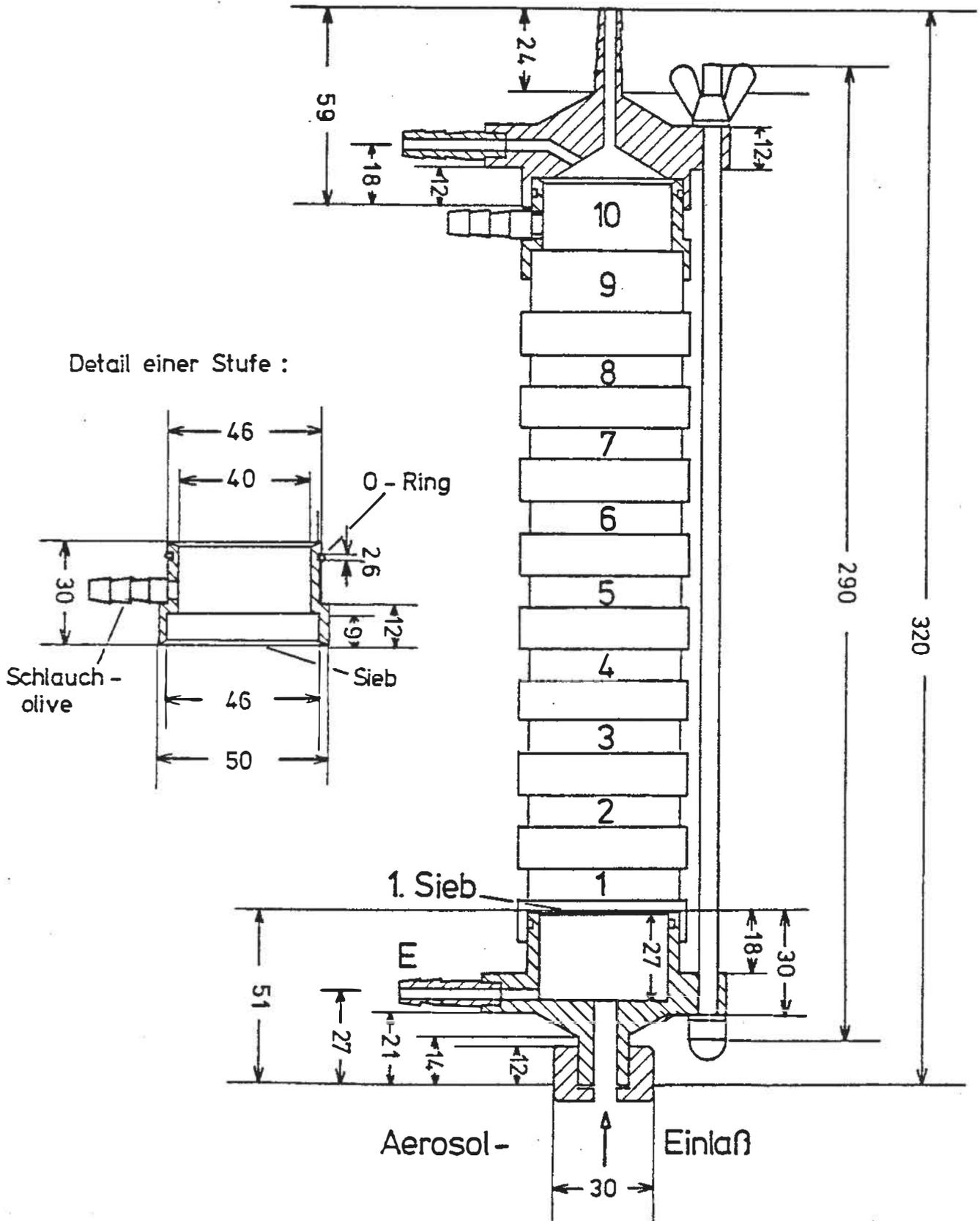


Abb. 71 Konstruktionszeichnung der Diffusionsbatterie (Maße in mm). E = Sammlung der Aerosolpartikel vor Durchgang durch die erste Stufe. Anzahl n der Siebe nach Stufe i:  $n = \frac{i \cdot (1+i)}{2}$  (388). (Vgl. auch Abb. 73).

Eine detaillierte Konstruktionszeichnung der DB stellt Abb. 71 dar. Da das Abscheideverhalten einer derartigen Diffusionsbatterie nicht ohne weiteres berechnet werden kann, mußte eine Eichung mit monodispersen Aerosolen durchgeführt werden.

#### 8.3.1. Eichung einer Diffusionsbatterie im Submikronbereich

Die Eichung mit monodispersen Aerosol konnte dankenswerter Weise bei Herrn Prof. Dr. H. Fißan, GHS Duisburg durchgeführt werden. Sie erfolgte analog dem von D. Sinclair et al. (386) beschriebenen Vorgehen.

Durch Anwendung des "Electrostatic Classifier" (Fa. TSI, Aachen, Modell 3071, (378)), der mit einem zylinderförmigen Kondensator zur Aerosolfraktionierung ausgestattet ist, wurden schmale Fraktionen aus einem ursprünglich polydispersen Aerosol abgetrennt und der Diffusionsbatterie zugeführt. Die Funktionsweise des "Classifiers" entspricht weitgehend dem auf S. 81 beschriebenen Elektrostatischen Aerosolanalysator. Bei entsprechender Arbeitsweise erhält man monodisperse ( $\sigma_g = 1.02$ ), einfach positiv geladene Partikel. Zur Kontrolle der Partikelkonzentration vor Eintritt in die 1. Stufe der Diffusionsbatterie (E in Abb. 71) und nach Durchgang durch eine gewünschte Zahl von Stufen wurde das Aerosol auf einem Filter gesammelt, von welchem die Ladungen über eine Metallfassung zu einem Coulombmeter abfließen können. Der gemessene

Strom dient als Maß für die Partikelzahl. In einigen Fällen wurde auch der in Kap. 2.3.2. beschriebene CFC verwendet. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abb. 72 dargestellt.

Im vorliegenden Fall wurde im Größenbereich von 0.026 - 0.073  $\mu\text{m}$  mit NaCl-Partikeln, im Bereich 0.082 - 0.99  $\mu\text{m}$  mit DOP-Aerosol gearbeitet. Die Verwendung von DOP-Primäraerosol hat den Vorteil, daß durch Anwendung des Kondensationsprinzips (s. S. 68) das polydisperse Aerosol vor Eintritt in den Classifier in seiner Bandbreite bereits eingeengt werden kann. Dies ist deshalb nötig, da sich bei Partikeln  $> 0.08 \mu\text{m}$  bereits das Auftreten von mehrfach geladenen Partikeln störend bemerkbar macht. Mehrfachladungen führen nämlich trotz unterschiedlicher Größe zu gleicher elektr. Mobilität. Als Durchfluß durch die DB wurden 225 l/h gewählt. Dies ermöglichte auch eine problemlose Kopplung mit dem CFC. Jede Messung wurde dreimal durchgeführt. Die erhaltenen Abscheideeffizienzen der einzelnen Stufen in Abhängigkeit von der Partikelgröße sind in der Abb. 73 dargestellt.

In einem weiteren Experiment sollte das Verhalten des CFC als Detektionsinstrument mit dem des Aerosol-elektrometers verglichen werden. Dazu wurden bei einem Fluß von 225 l/h die Durchlässigkeiten der gesamten Batteriestufen bei 3 verschiedenen Partikelgrößen vermessen. Das Ergebnis ist in der Abb. 74 dargestellt.

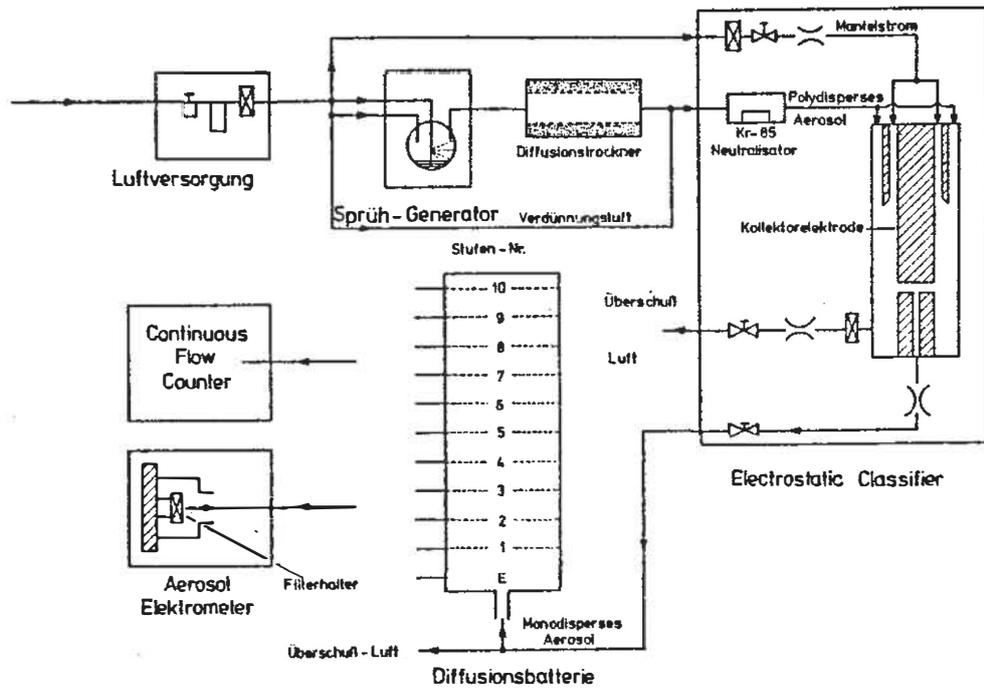


Abb. 72 Eichung der Diffusionsbatterie

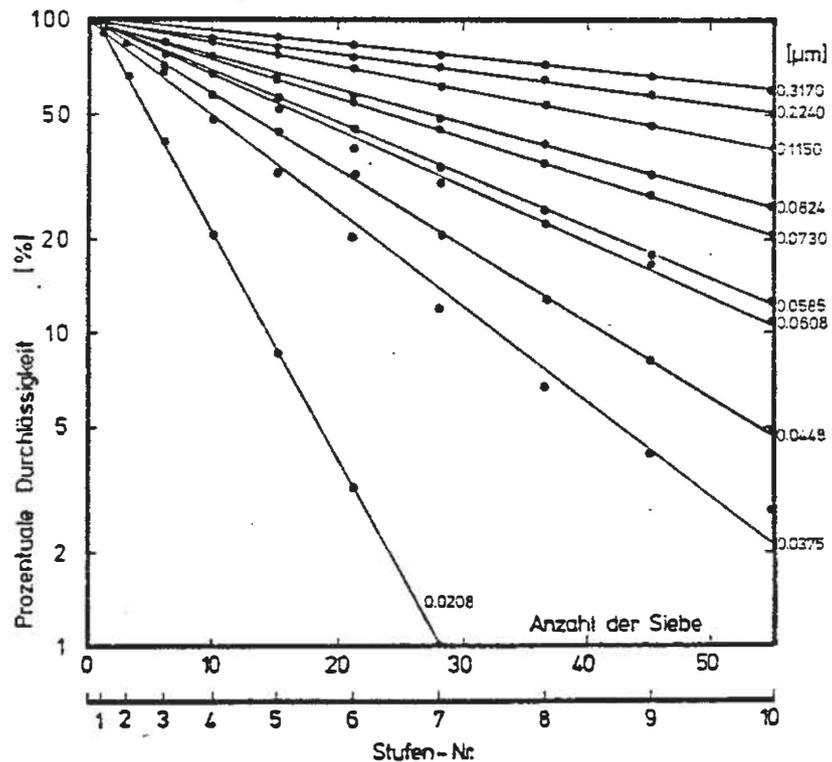


Abb. 73 Ergebnis der Eichung der Diffusionsbatterie in halblog. Darstellung. Aerosol-Elektrometer als Detektor. Jeder Punkt entspricht mindestens 3 Messungen. Die durchgezogenen Geraden sind das Ergebnis einer linearen Regressionsrechnung. Der für jede Gerade angegebene Parameter ist der zugehörige geometrische Partikeldurchmesser in  $[\mu\text{m}]$ . Alle Experimente bei einem Durchfluß von 225 l/h bei jeder Sieb-Stufe. Da stets mit monodispersen Aerosol gearbeitet wurde, bezieht sich die prozentuale Durchlässigkeit sowohl auf die Partikelzahl als auch auf die Partikelmasse.

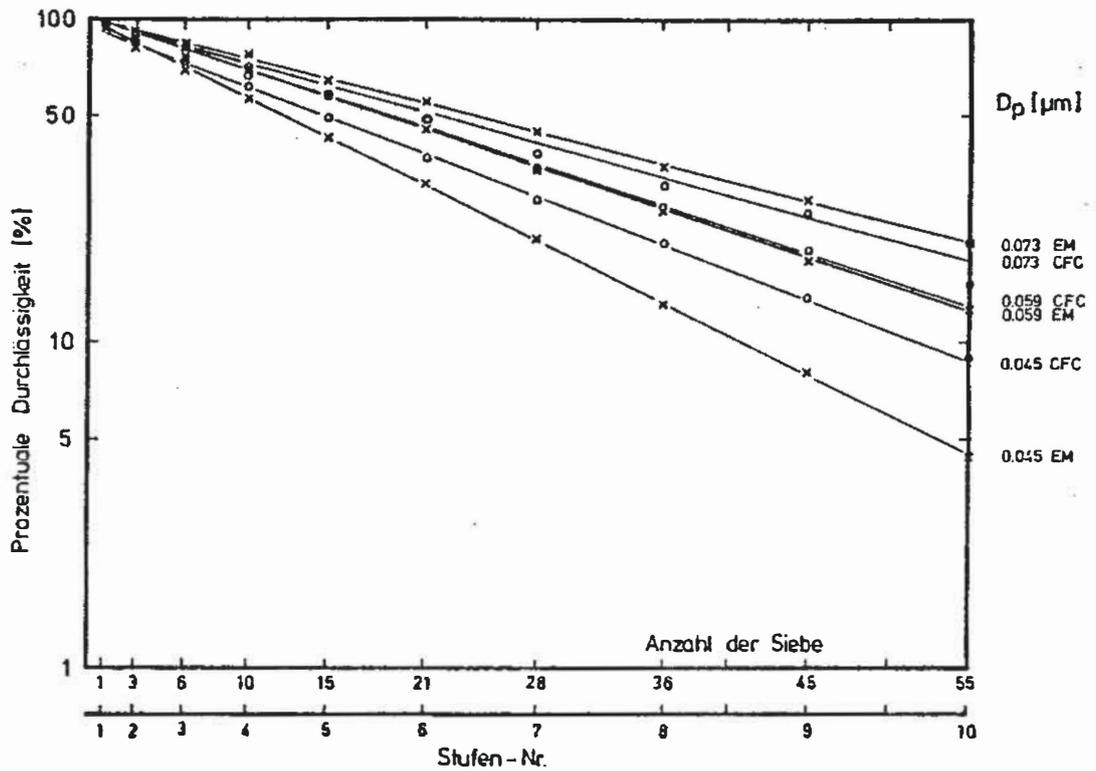


Abb. 74 Ermittlung der prozentualen Durchlässigkeit der verschiedenen Stufen der Diffusionsbatterie, unter Verwendung eines Aerosol-Elektrometers (EM) und eines CFC als Detektor. Durchfluß 225 l/h bei jeder Sieb-Stufe.

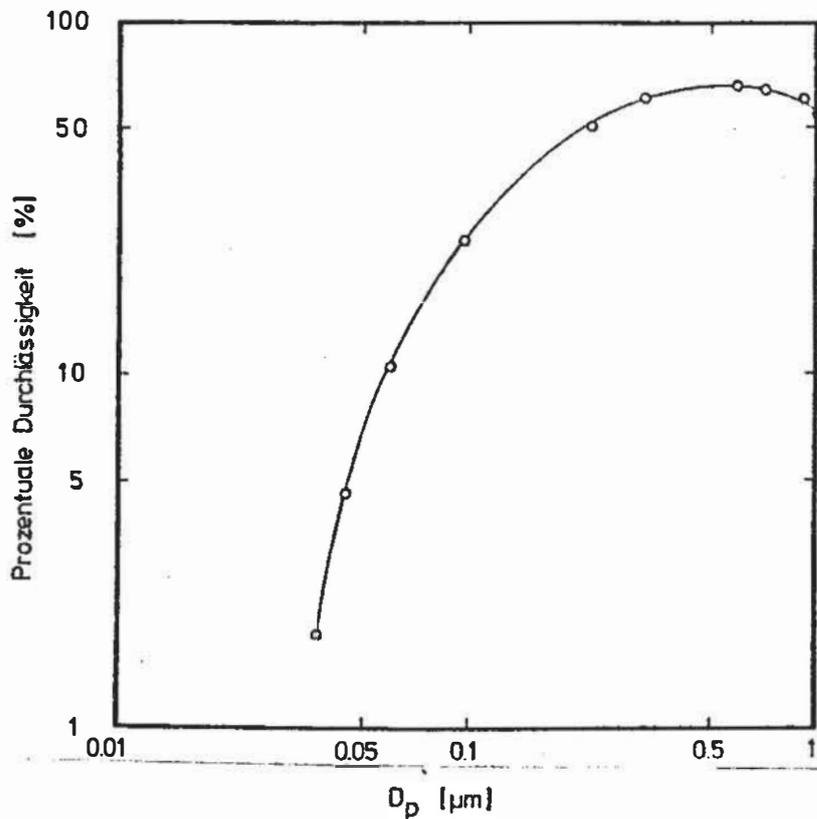


Abb. 75 Prozentuale Durchlässigkeit durch alle Stufen der Diffusionsbatterie (Aerosolstrom-Abnahme nach der 10. Stufe) als Funktion des Partikeldurchmessers. Durchfluß 225 l/h.

Wie ersichtlich ist, stimmen die mit beiden Detektoren erhaltenen Resultate relativ gut überein. Es kann somit die Kombination CFC-DB zur Partikelgrößenbestimmung verwendet werden. Allerdings ist die mit dieser Kombination zu erzielende Auflösung nicht so gut wie beim EAA (388).

Zur Verdeutlichung der Impaktionsverluste bei größeren Partikeln wurden die Abscheideeffizienzen nach der 10. Stufe bis zu einer Partikelgröße  $0.99 \mu\text{m}$  ( $225 \text{ l/h}$ ) bestimmt. Wie aus der Abb. 75 hervorgeht, ist ab ca.  $0.4 \mu\text{m}$  ein Absinken der Durchlässigkeit für größere Partikel zu beobachten.

Für die 2. Stufe (insgesamt 3 Siebe) wurde bei  $336 \text{ l/h}$  mittels Uranin-dotierter DOP-Partikel (s. S. 25) direkt der auf den Sieben abgeschiedene Anteil (durch Auswaschen und fluorimetrische Analyse) festgestellt. Das Ergebnis ist in der Tab. 28 zusammengefaßt. Schon bei 3 Sieben macht sich deutlich der Einfluß der Impaktion durch ein drastisches Absinken der Durchlässigkeit bemerkbar.

Die genannten Beobachtungen führten zur Entwicklung eines in die Diffusionsbatterie integrierten Vorabscheiders. Durch ihn werden erstens die größeren Partikel eliminiert und dadurch Fehlaussagen bezüglich einer größenabhängigen stofflichen Charakterisierung vermieden; zweitens wird durch den Vorabscheider der Gesamtballast für die chemische Analyse erheblich

$[\mu\text{m}]$	$A [\%] = \frac{S}{S + F}$	$P [\%] = \frac{F}{S + F}$
1.42	60.1	39.9
2.05	53.3	46.7
4.21	92.3	7.4
4.82	91.8	8.2
6.10	93.3	6.7
10.50	97.7	2.3
15.1	98.7	1.3

Tabelle 28

Abscheidung von mit Uranin dotierten DOP-Partikeln ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) auf den Sieben der 1. und 2. Stufe der Diffusionsbatterie. (Aerosolstrom nach der 2. Stufe durch Nuclepore-backup-Filter geföhrt). Durchfluß 336 l/h. F = gesammelte Aerosolmasse auf backup-Filter; S = Aerosolmasse auf den 3 Sieben der 1. und 2. Stufe; A [%] = prozentuale Abscheidung auf den Sieben; P [%] = prozentuale Durchlässigkeit.

verringert. Auf die Konstruktion des Vorabscheiders und dessen Eichung soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden.

Somit bestehen für die Aerosolprobenahme und -analyse im oben geschilderten Differenzverfahren folgende Möglichkeiten:

An der DB wird z. B. nach der 3. Stufe mit 222 l/h und gleichzeitig nach der 7. Stufe mit 111 l/h das Aerosol gesammelt. Parallel dazu wird auf einem Filter (Filterhalter mit gleichem Einlaß wie DB) das Gesamtaerosol (über alle Partikelgrößen) angereichert. Man erhält dann mit Hilfe der in Abb. 76 dargestellten, für obige Durchflüsse geltenden Abscheidekurven folgende Aussagen:

- a) Gesamtmasse  $M_0$  (einer gesuchten Spurenkomponente) über alle Partikelgrößen
- b) Gesamtmasse  $M_0$  - Masse  $M_3$  (nach der 3. Stufe) = Masse der Spurenkomponente im Größenbereich  $< 0.022 \mu\text{m}$
- c) Gesamtmasse  $M_0$  - Masse  $M_7$  (nach der 7. Stufe) = Masse der Spurenkomponente im Größenbereich  $< 0.14 \mu\text{m}$ .

Diese größenselektionierende Probenahme erlaubt eine Aussage über Massenanteile im "Nucleation Mode", als auch im "Accumulation Mode". Es ist beabsichtigt,

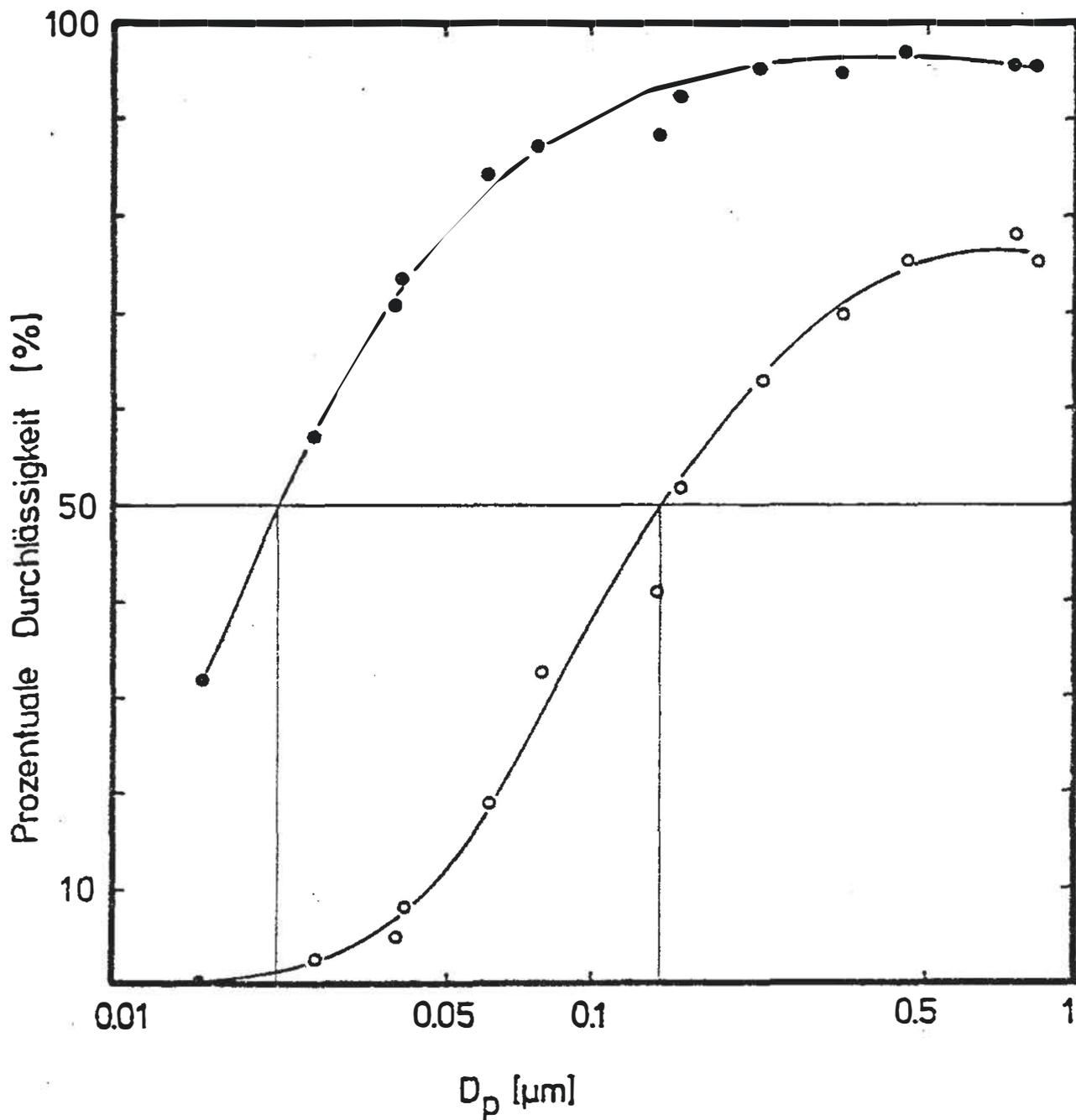


Abb. 76 Eichung der Diffusionsbatterie bei gleichzeitiger Aerosolstrom-Abnahme nach der 3. Stufe (Durchfluß 222 l/h, -●-) und der 7. Stufe (Durchfluß 111 l/h, -○-). Durchfluß durch die Siebe der 3. Stufe demnach 333 l/h.

künftig eine DB (mit Vorabscheider) mit Denuderrohren zur spezifischen Erfassung von starken Säuren und ihren Salzen zu koppeln.

## 9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung und der Einsatz einer neuen Kombination von Probenahme- und Analysenverfahren zur Erfassung starker Säuren im atmosphärischen Aerosol geschildert.

Der in Kap. 2. u. 3. beschriebene Aufbau von Aerosolgeneratoren beinhaltet ebenfalls die Charakterisierung der erzeugten Aerosole hinsichtlich ihrer Partikelgröße und Anzahl. Besondere Erwähnung verdient der Bau eines Submikron-Schwefelsäure-Aerosol-Generators. Dieser basiert auf der homogenen Kondensation von übersättigtem Schwefelsäure-Dampf. Das erhaltene feindisperse und homogene Aerosol war eine wesentliche Voraussetzung zur Simulation natürlicher Verhältnisse.

In Kap. 4 werden Ergebnisse von Untersuchungen über Artefaktmöglichkeiten bei der Filterprobenahme stark saurer Aerosolkomponenten vorgestellt. Es ließ sich zeigen, daß die Reaktion von Schwefelsäure mit dem Filtermaterial, die Neutralisation saurer Bestandteile durch Ammoniak, die Verdampfung einzelner Komponenten während der Probenahme, die Sorption gasförmiger Säure am Filtermaterial, sowie die partielle Umsetzung von gasförmigen Vorläufern starker Säuren zu Veränderungen des abgeschiedenen Aerosols führen können. Als wichtigste Artefaktquelle bei der Probenahme von  $H_2SO_4$ -Aerosol konnten topochemische Reaktionen der Partikel untereinander identifiziert werden. Verantwortlich dafür sind der Abscheidemechanismus der Filter sowie Verflüssigungs- bzw. Rekristallisationsprozesse. Dies konnte an unterschiedlichen Modellaerosolen, sowie teilweise an natürlichem Aerosol demonstriert werden.

In Kap. 5 sind Versuche zur qualitativen Erkennung verschiedener Aerosolkomponenten mittels der Photoelektronenspektroskopie dargestellt. Das unterschiedliche Abdampfverhalten bei  $10^{-11}$  bar erlaubt die getrennte Identifizierung flüchtiger und nichtflüchtiger partikelförmiger Substanzen auf der Filteroberfläche. Ebenfalls in Kap. 5 wird auf Fehlerquellen bei der Nutzung eines  $\text{Ar}^+$  Plasmas für Tiefenprofilmessungen eingegangen. Bei einigen Sulfaten und Chloriden konnte eine Änderung der Stöchiometrie durch Anwendung der  $\text{Ar}^+$ -Ätztechnik festgestellt werden.

In Kap. 6 wird die Entwicklung einer alternativen Probenahmetechnik für starke Säuren und ihre Salze beschrieben. Die Anwendung eines beheizten Diffusionsabscheiders ("Thermodenuder") ermöglicht eine quantitative Abtrennung und Sammlung von Submikron-Schwefelsäure. Wird eine radioaktiv markierte Beschichtung ( $\text{Na}^{36}\text{Cl}$ ) im Thermodenuder verwendet, so erhält man als Folge einer Säure-Base-Reaktion ein radioaktiv markiertes Produkt ( $\text{H}^{36}\text{Cl}$ ), dessen Aktivität als Analysensignal dient. Hierbei wird die Summe aller starken Säuren erfaßt. Die Verwendung von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaF}$  als Beschichtungsreagens ermöglicht die Anwendung eines anionenselektiven Verfahrens (IVA für Sulfat) zur störungsfreien Bestimmung von Schwefelsäure. Zugleich werden im Thermodenuder quantitativ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und partiell  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erfaßt. Es konnte weiter gezeigt werden, daß mit einem unbeheizten Diffusionsrohr die quantitative Abtrennung und selektive Erfassung von gasförmiger Salpetersäure und Salzsäure erreicht wird. Als anionenselektive Verfahren dienten hier eine photometrische Nitratbestimmung (Diazokupplung) und die IVA für Chlorid. Die Diff. abscheidung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  findet eine erste Anwendung im Zusammenhang mit Studien über die Wechselwirkung zwischen

HNO<sub>3</sub> und Aerosolpartikeln bzw. zwischen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaCl-Partikel mittels Mischkammer-Experimenten.

Zur praxisnahen Überprüfung der obigen Verfahren wurde eine 6-wöchige Feldprobenahme durchgeführt. Deren Ergebnisse, dargestellt in Kap. 7, zeigen wie durch Aneinanderreihung eines unbeheizten Denuders, eines Thermodenuders (140<sup>o</sup>C) und eines backup-Filters die Erfassung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl (g), HNO<sub>3</sub> (g), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl (ca. 65 %), sowie der thermostabilen Salze der Säuren im Aerosol ermöglicht wird.

In Kap. 8 wird über die Entwicklung eines größenklassifizierenden Aerosolprobenahmesystems berichtet. Ein neuartiger virtueller Impaktor gestattet im "low-volume-sampling"-Bereich eine gute Trennung von großen und kleinen Partikeln ( $d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$ ). Die Verwendung einer geeichten Sieb-Diffusionsbatterie soll künftig die definierte Sammlung von Aerosolen in verschiedenen Größenklassen im Submikron-Bereich ermöglichen.

10. Literaturverzeichnis

- ( 1) K. Kayser, U. Jessel, A. Köhler u. G. Rönicke;  
Deutsche Forschungsgemeinschaft, Mitteilung IX  
der Kommission zur Erforschung der Luftverun-  
reinigung, H. Boldt Verlag, Boppard, 1974.
- ( 2) D. Klockow, H. Denzinger u. G. Rönicke;  
VDI-Berichte Nr. 314 (1978) 21.
- ( 3) C. K. Varshney u. L. S. Dochinger; Curr. Sci.  
48 (1979) 337.
- ( 4) C. Brosset; Ambio 5 (1976) 157.
- ( 5) J. G. Calvert: Interaction of Air Pollutants, in:  
"Proceedings of the Conference on Health Effects  
of Air Pollutants", U. S. Government Printing  
Office No. 93 - 15, 1973.
- ( 6) G. M. Hidy u. C. S. Burton; Atmospheric Aerosol  
Formation by Chemical Reactions, in: "The Character  
and Origins of Smog Aerosols". Edited by G. M. Hidy  
et al., John Wiley and Sons, New York, 1980,  
S. 385 - 433.
- ( 7) E. E. Lewin; Physico-Chemical Conversion of Sulphur  
Dioxide in a Power Plant Plume. March 1978, Risø .  
Report No. 364, Risø National Laboratory, Denmark.
- ( 8) H. G. Wagner u. R. Zellner; Angew. Chem. 91 (1979)  
707.
- ( 9) D. Möller; Atmos. Environ. 14 (1980) 1067.
- (10) R. A. Cox; Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 290  
(1979) 543.

- (11) R. Leighton; "Photochemistry of Air Pollution".  
Academic Press, New York, 1961, 300 pp.
- (12) M. J. Bufalini; Environ. Sci. Technol. 5 (1971) 686
- (13) J. Bricard, M. Cabane, G. Madelaine u. D. Vigla;  
J. Colloid Interface Sci. 39 (1972) 42.
- (14) J. P. Smith u. P. Vrone, Environ. Sci. Technol.  
8 (1974) 742.
- (15) R. A. Cox; Summary Report for COST 61a Subgroup I.  
Presented at the Technical Symposium in Ispra,  
Nov. 15 - 17, 1976.
- (16) K. H. Becker, J. Löbel, U. Schurath u. H. Seitz;  
Oxidation of SO<sub>2</sub> in the Natural Atmosphere by  
Homogenous Gas Phase Reactions. Presented at the  
Technical Symposium in Ispra, Nov. 18 - 20, 1975.
- (17) U. Schurath, H. Seitz u. J. Löbel; VDI-Berichte  
Nr. 314 (1978) 33.
- (18) R. D. Penzhorn; VDI-Berichte Nr. 314 (1978) 27.
- (19) E. R. Gerhard u. H. F. Johnstone; Ind. Eng. Chem.  
47 (1955) 972.
- (20) N. A. Renzetti u. D. J. Doyle; Int. J. Air Pollut.  
2 (1960) 327.
- (21) R. A. Cox u. G. A. Penkett; J. Chem. Soc., Faraday  
Soc. 68 (1972) 1735.
- (22) D. D. Davis, W. A. Payne u. L. J. Stief; Science  
179 (1973) 280.
- (23) H. Harrison u. T. Larson; J. Geophys. Res. 79  
(1974) 3095.

- (24) A. Harker; J. Geophys. Res. 24 (1975) 3399.
- (25) R. A. Cox u. R. G. Derwent; Laboratory Measurements of Free Radicals Reactions Involving SO<sub>2</sub>. Paper presented at COST 61a Technical Symposium, Ispra, Nov. 15 - 17, 1976.
- (26) C. Junge u. T. G. Ryan; J. R. Meteorol. Soc. 84 (1958) 46.
- (27) W. D. Scott u. P. V. Hobbs; J. Atmos. Sci. 24 (1967) 54.
- (28) H. F. Johnstone u. D. R. Coughanowr; Ind. Eng. Chem. 50 (1963) 1169.
- (29) P. Urone, H. Lutsep, C. M. Noyes u. J. F. Parcher; Environ. Sci. Technol. 2 (1968) 611.
- (30) M. Matteson, S. Stöber u. H. Luther; Ind. Eng. Chem. Fundam. 8 (1969) 677.
- (31) R. T. Cheng, M. Corn u. J. O. Frohlinger; Atmos. Environ. 5 (1971) 987.
- (32) J. M. Miller u. R. G. de Pena; "Proceedings 2nd IUAPPA Congress". Academic Press, New York, 1971, S. 375.
- (33) M. Corn u. R. T. Cheng; J. Air Pollut. Control. Assoc. 22 (1972) 871.
- (34) S. A. Penkett; Nature Phys. Sci. 240 (1972) 105.
- (35) J. Freiberg; Environ. Sci. Technol. 8 (1974) 731.
- (36) S. A. Penkett u. J. A. Garland; Tellus XXVI (1974) 284.

- (37) S. A. Penkett, K. A. Brice u. A. J. Eggleton;  
A Study of the Rate of Oxidation of Sodium  
Sulphite Solution by Hydrogen Peroxide and  
its Importance to the Formation of Sulphate  
in Cloud and Rainwater. Paper presented at  
COST 61a Technical Symposium, Ispra, Nov. 15 -  
17, 1976.
- (38) S. Beilke; Position Paper on Aqueous Phase SO<sub>2</sub>  
Oxidation in the Atmosphere. Paper presented at  
the Technical Symposium, Ispra, Nov. 15 - 17, 1976
- (39) L. A. Barrie u. H. W. Georgii; Atmos. Environ.  
10 (1976) 743.
- (40) S. A. Penkett, B. M. R. Jones u. A. E. J. Eggleton  
Atmos. Environ. 13 (1978) 139.
- (41) S. Beilke u. G. Gravenhorst; Atmos. Environ. 12  
(1978) 231.
- (42) S. A. Penkett; VDI-Berichte Nr. 314 (1978) 41.
- (43) M. F. Burke, R. K. Baker u. J. L. Moyers; J.  
Chromatogr. Sci. 11 (1973) 575.
- (44) T. Novakov, S. G. Chang u. A. B. Harker; Science  
186 (1974) 259.
- (45) G. Haury; Untersuchungen zur katalytischen Oxi-  
dation von Schwefeldioxid an Aerosolen unter  
atmosphärischen Bedingungen. KFK - 2318 (1976)  
72 pp.
- (46) B. Barbaray, J. P. Contour u. G. Mouvier;  
Atmos. Environ. 11 (1977) 351.
- (47) B. Barbaray, J. Contour u. G. Mouvier;  
Environ. Sci. Technol. 12 (1978) 1294.

- (48) R. Tartarelli, P. Davini, F. Morelli u. P. Corsi; Atmos. Environ. 12 (1978) 289.
- (49) R. Dlugi u. S. Jordan; Untersuchungen zur Sulfatbildung durch SO<sub>2</sub>-Oxidation an katalytisch wirksamen Aerosolteilchen. GAF-Jahrestagung, Wien, 1978, S. 28 - 33.
- (50) R. K. A. M. Mallant, J. M. Gouman u. J. F. van de Vate; Submicron Marine Aerosols Size Distribution and Chemical Reactivity. GAF-Jahrestagung, Wien, 1978, S. 119 - 126.
- (51) D. Runca-Köberich u. H. W. Georgii; Surface Reaction of Sulfurdioxide with Aerosolparticles. GAF-Jahrestagung, Wien, 1978, S. 354 - 358.
- (52) S. Jordan; VDI-Berichte Nr. 314 (1978) 53.
- (53) A. Liberti, D. Brocco u. M. Possanzini; Atmos. Environ. 12 (1978) 255.
- (54) H. S. Judeikis, T. B. Stewart u. A. G. Wren; Atmos. Environ. 12 (1978) 1633.
- (55) R. Dlugi u. S. Jordan; Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten auf Aerosolteilchen. GAF-Jahrestagung, Düsseldorf, 1979, S. 238 - 244.
- (56) L. G. Britton u. A. G. Clarke; Atmos. Environ. 14 (1980) 829.
- (57) W. R. Coffey III, D. R. Schryer u. R. S. Rogowski; Atmos. Environ. 14 (1980) 571.
- (58) A. E. Orel u. J. H. Seinfeld; Environ. Sci. Technol. 11 (1977) 1000.
- (59) W. H. Schroeder u. P. Urone; Environ. Sci. Technol. 12 (1978) 545.

- (60) J. Bricard; Aerosols Production in the Atmosphere. GAF-Jahrestagung, Bad Soden, 1974, S. 264 - 283.
- (61) P. Winkler; Zur  $H^+$ -Ionenkonzentration im atmosphärischen Aerosol. GAF-Jahrestagung, Karlsruhe, 1977, S. 113 - 118.
- (62) C. W. Spicer u. P. M. Schumacher; Atmos. Environ. 13 (1979) 543.
- (63) J. Forrest, R. L. Tanner, D. Spandau, T. D'Ottavio u. L. Newman; Atmos. Environ. 14 (1980) 137.
- (64) A. B. Harker, L. W. Richards u. W. E. Clark; Atmos. Environ. 11 (1977) 87.
- (65) G. J. Doyle, E. C. Tuazon, R. A. Graham, T. M. Mischke, A. M. Winer u. J. N. Pitts; Environ. Sci. Technol. 13 (1979) 1416.
- (66) A. W. Stelson, S. K. Friedlander u. J. H. Seinfeld; Atmos. Environ. 13 (1979) 369.
- (67) T. L. Iapalucci, R. J. Denski u. D. Bienstock; "Chlorine in Coal Combustion". U.S. Bureau of Mines Report of Investigation No. 2760, U.S. Dept. of Interior, Washington, D.C., 1969.
- (68) Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants: "Chlorine and Hydrogen Chloride". National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1976, pp. 20 - 25.
- (69) C. S. Martens, J. J. Wesolowski, R. C. Harriss u. R. Kaifer; J. Geophys. Res. 78 (1973) 8778.
- (70) D. R. Hitchcock, L. L. Spiller u. W. E. Wilson; Atmos. Environ. 14 (1980) 165.

- (71) T. J. Truex, W. R. Pierson u. D. E. McKee;  
Environ. Sci. Technol. 14 (1980) 1118.
- (72) G. u. R. Rönicke; Deutsche Kunst- und Denkmal-  
pflege 1972, 57.
- (73) T. Y. Toribara, M. W. Miller u. P. E. Morrow:  
"Polluted Rain", Plenum Press, New York, 1980.
- (74) Ingo Heinz: "Volkswirtschaftliche Kosten durch  
Luftverunreinigungen", INFU-Werkstattreihe,  
Heft 4, Institut für Umweltschutz, Universität  
Dortmund, 1980.
- (75) J. N. Galloway, G. E. Likens u. E. S. Edgerton;  
Science 194 (1976) 722.
- (76) G. E. Likens; C + EN, 1976, Nov. 22, 29.
- (77) S. Odén; in: "Proceedings of the First Internat.  
Symp. on Acid Precipitation and the Forest Eco-  
system", USDA Forest Service General Technical  
Report NE-23, Upper Darby, Pennsylvania, USA,  
1976, 1 - 36.
- (78) G. Likens, F. H. Bormann, R. S. Pierce, J. S.  
Eaton u. N. M. Johnson: "Bio-, Geochemistry of  
a Forested Ecosystem". Springer Verlag, New York,  
1977.
- (79) J. N. Galloway u. E. B. Cowling; J. Air Poll.  
Control. Assoc. 28 (1978) 229.
- (80) G. E. Likens, R. F. Wright, J. N. Galloway u.  
T. J. Butler; Spektrum der Wissenschaft 1979,  
Heft 12, 73 - 78.
- (81) Subcommittee on Airborne Particles: "Airborne  
Particles". University Park Press, Baltimore,  
USA, 1979.

- (82) T. C. Hutchinson u. M. Havas: "Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems". Plenum Press, New York, 1980.
- (83) G. Rheinheimer; Bakterien im Stickstoffkreislauf des Meeres, aus: "Oekosystemforschung". Herausgeber: H. Ellenberg, Springer Verlag, Berlin, 1973.
- (84) U. Lenhard u. H.-W. Georgii; Pageoph 118 (1980) 1145.
- (85) C. Brosset, K. Andreasson u. M. Ferm; Atmos. Environ. 9 (1975) 631.
- (86) C. Brosset; Determination of Air-Borne Acidity with some Samples on the Role of Acid Particles in Acidification. Swedish Water and Air Pollution Research Laboratory, B 226, June 1975, Gothenburg, Schweden.
- (87) D. Schuetzle; Biomed. Mass Spectrom. 2 (1975) 288.
- (88) C. Brosset; Inst. Vatten-Luftvardsforsk., (Publ.) B 1980, IVL-B-545, 17 pp.
- (89) Y. Mamane u. R. F. Pueschel; Atmos. Environ. 14 (1980) 629.
- (90) M. J. Heard u. R. D. Wiffen; Atmos. Environ. 3 (1969) 337.
- (91) R. Jaenicke; Atmos. Environ. 12 (1978) 161.
- (92) A. Meszaros u. K. Vissy; J. Aerosol Sci. 5 (1974) 101.
- (93) D. Klockow u. A. Teckentrup; Intern. J. Environ. Anal. Chem. 8 (1980) 137.

- (94) S. K. Friedlander: "Smoke, Dust and Haze".  
John Wiley and Sons, New York, 1977, pp. 234 - 261
- (95) S. K. Friedlander: Aerosol Dynamics and Gas-to-Particle Conversion. In "Recent Developments in Aerosol Science", edited by D. T. Shaw, Wiley and Sons, New York, 1978, pp. 1 - 24.
- (96) G. Rönicke; *Experientia Supplementum* 13 (1967) 29.
- (97) W. Haaf u. R. Jaenicke; *J. Aerosol Sci.* 11 (1980) 321.
- (98) W. Haaf; *J. Aerosol Sci.* 11 (1980) 201.
- (99) C. Junge u. G. Scheich; *Atmos. Environ.* 3 (1969) 423.
- (100) H. W. Georgii, D. Jost u. W. Vitze: "Konzentration und Größenverteilung des Sulfataerosols in der unteren und mittleren Troposphäre". Bericht des Institutes für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/Main, Mai 1971.
- (101) K. Andreasson u. B. Steen; Swedish Water and Air Pollution Research Laboratory, B 146, Gothenburg, Dec. 1973.
- (102) C. Brosset, K. Andreasson u. M. Ferm; *Atmos. Environ.* 9 (1975) 631.
- (103) R. G. Draftz, J. Graf u. G. Yamate; Preprint Pap. Natl. Meet., Div. Environ. Chem. Am. Chem. Soc. 16 (1976) 17.
- (104) W. H. Marlow u. R. L. Tanner; *Anal. Chem.* 48 (1976) 1999.
- (105) R. L. Tanner u. W. H. Marlow; *Atmos. Environ.* 11 (1977) 1143.

- (106) R. L. Tanner, R. Cederwall, R. Garber, D. Leahy, W. Marlow, R. Meyers, M. Phillips u. L. Newman; Atmos. Environ. 11 (1977) 955.
- (107) R. L. Tanner u. L. Newman: Chemical Analytical Techniques for Aerosols. Recent Dev. Aerosol Sci., (Symp. Aerosol Sci. Technol.) 1976 (Pub. 1978) 71 - 89.
- (108) R. Jaenicke; Atmos. Environ. 12 (1978) 161.
- (109) R. L. Tanner, W. H. Marlow u. L. Newman; Environ. Sci. Technol. 13 (1979) 75.
- (110) G. Gravenhorst, K. P. Müller u. H. Franken; Inorganic Nitrogen in Marine Aerosols. GAF-Jahrestagung, Düsseldorf, 1979, pp. 182 - 187.
- (111) F. P. Parungo, R. F. Pueschel u. D. L. Wellman; Atmos. Environ. 14 (1980) 509.
- (112) M. T. Kleinman, C. Tomczyk, B. P. Leaderer u. R. L. Tanner; Inorganic Nitrogen Compounds in New York City Air, Annals of the New York Academy of Sciences 322 (1979) 115.
- (113) C. Junge; "Air Chemistry and Radiochemistry". Academic Press, New York, 1963, p. 191.
- (114) S. M. Greenfield; J. Meteorol. 15 (1957) 115.
- (115) L. F. Radke, P. V. Hobbs u. M. W. Eltgroth; J. Appl. Meteorol. 19 (1980) 715.
- (116) P. Winkler; J. Aerosol Sci. 4 (1973) 373.
- (117) I. N. Tang; J. Aerosol Sci. 7 (1976) 361.
- (118) M. S. Ahlberg u. J. W. Winchester; Atmos. Environ. 12 (1978) 1631.

- (119) M. S. Ahlberg, A. C. D. Leslie u. J. W. Winchester; Nuclear Instruments and Methods 149 (1978) 451.
- (120) W. H. White u. P. T. Roberts; On the Nature and Origins of Visibility-Reducing Aerosols in the Los Angeles Air Basin. In: "The Character and Origins of Smog Aerosols." Ed.: G. M. Hidy et al. John Wiley and Sons, New York, 1980, pp. 715 - 753.
- (121) D. D. Dylis; Opt. Eng. 13 (1974) 502.
- (122) R. G. Stafford u. R. K. Chang; Int. Conf. Environ. Sensing Assess. 2 (1976).
- (123) H. Rosen u. T. Novakov; Lawrence Berkley Laboratory Report LBL-5912, 1976.
- (124) G. J. Rosasco u. E. S. Etz; Research/Development 28 (1977) 20.
- (125) P. Dhamelin-court, F. Wallart, M. Leclerq, A. T. N'Guyen u. D. O. Landon; Anal. Chem. 51 (1979) 414 A.
- (126) W. C. Cunningham, E. S. Etz u. W. H. Zoller; Annu. Conf. Microbeam Anal. Soc. 1979, 14th, pp. 148 - 54.
- (127) A. J. Blanco u. G. B. Hoidale; Atmos. Environ. 2 (1968) 327.
- (128) A. J. Blanco u. R. G. McIntyre; Atmos. Environ. 6 (1972) 557.
- (129) P. T. Cunningham u. S. A. Johnson; Science 191 (1976) 77.
- (130) F. E. Volz; Appl. Opt. 18 (1979) 2353.

- (131) N. L. Craig, A. B. Harker u. T. Novakov;  
Atmos. Environ. 8 (1974) 15.
- (132) H. R. Schulten u. U. Schurath; J. Phys. Chem.  
79 (1975) 51.
- (133) T. M. Harvey u. D. Schuetzle; Society of Auto-  
motive Engineers, Tech. Pap. V 770063 (1977).
- (134) J. E. Campana u. T. H. Risby; Anal. Chem. 52  
(1980) 398.
- (135) W. M. Reid; Dissertation, Louisiana State Univ.,  
Baton Rouge, 1974.
- (136) M. L. Wright, J. B. Pollack u. D. S. Colburn;  
National Bureau of Standards, Special Publi-  
cation 464 (1977) 301.
- (137) C. Barton u. H. C. McAdie; Environ. Sci. Technol.  
4 (1970) 769.
- (138) S. C. Barton u. H. G. McAdie; Proc. Int. Clean Air  
Congress (1971) 389.
- (139) D. Leahy, R. Siegel, P. Klotz u. L. Newman;  
Atmos. Environ. 9 (1975) 219.
- (140) W. J. Barret, H. C. Miller, J. E. Smith u.  
C. H. Gwin; Environmental Protection Agency,  
USA, Report, EPA-600/2-77-027, 1977.
- (141) A. J. Elshout, J. W. Viljeer u. H. van Duuren;  
Atmos. Environ. 11 (1978) 785.
- (142) R. F. Maddalone, A. D. Shendrikar u. P. W. West;  
Mikrochim. Acta (1974) 391.
- (143) D. J. Eatough, S. Izatt, J. Ryder u. L. D. Hansen;  
Environ. Sci. Technol. 12 (1978) 1276.

- (144) B. R. Appel, S. M. Wall, M. Haik, E. L. Kothny u. Y. Tokiwa; Atmos. Environ. 14 (1980) 559.
- (145) R. D. Penzhorn u. W. G. Filby; Staub-Reinhalt. Luft 36 (1976) 205.
- (146) R. Panter u. R. D. Penzhorn; On the Measurement of Sulfuric Acid in the Atmospheric Aerosol. Sulphur Emiss. Environ., Int. Symp. 1979, Soc. Chem. Ind.: London, pp. 143 - 144.
- (147) C. Huygen; Atmos. Environ. 9 (1975) 315.
- (148) T. G. Dzubay, G. K. Snyder, D. J. Reutter u. R. K. Stevens; Atmos. Environ. 13 (1979) 1209.
- (149) R. E. Snyder, T. J. Reed u. A. M. McKissick; Environmental Protection Agency, USA, Report, EPA 600/2-77-010, 1977.
- (150) R. E. Snyder, M. E. Tonkin u. A. M. McKissick; Environmental Protection Agency, USA, Report, EPA-600/2-79/168, 1979.
- (151) V. Dharmarajan, R. L. Thomas, R. F. Maddalone u. P. W. West; Sci. Total. Environ. 4 (1975) 279.
- (152) R. F. Maddalone, R. L. Thomas u. P. W. West; Environ. Sci. Technol. 10 (1976) 162.
- (153) R. L. Thomas, V. Dharmarajan, G. L. Lundquist u. P. W. West; Anal. Chem. 48 (1976) 639.
- (154) P. K. Dasgupta, G. L. Lundquist u. P. W. West; Atmos. Environ. 13 (1979) 767.
- (155) J. Forrest, R. L. Tanner; Atmos. Environ. 13 (1979) 1604.

- (156) T. G. Dzubay, H. L. Rook u. R. K. Stevens;  
A Chemiluminescent Approach to Measurement of  
Strong Acid Aerosols. In: "Analytical Methods  
Applied to Air Pollution Measurements." Edited  
by R. K. Stevens u. W. F. Herget, Ann Arbor  
Science Publ. Inc., Ann Arbor, 1974, p. 71 - 83.
- (157) P. W. West u. J. J. Chang; J. Air Pollut. Control  
Assoc. 24 (1974) 671.
- (158) P. W. West, A. D. Shendrikar u. N. Herrara;  
Anal. Chim. Acta 69 (1974) 111.
- (159) C. Askne u. C. Brosset; Atmos. Environ. 6 (1972) 695.
- (160) A. Liberti, M. Possanzini, M. Vicedomini;  
Analyst 97 (1972) 352.
- (161) H. Denzinger; Die Anwendung radiochemischer  
Tracermethoden zur Bestimmung einiger Spuren-  
stoffe in der Atmosphäre. Dissertation, Univ.  
Freiburg, 1975.
- (162) J. E. Stickney u. J. E. Quon; Environ. Sci.  
Technol. 5 (1971) 1211.
- (163) M. Beltzer; J. Air Pollut. Control Assoc. 29  
(1979) 57.
- (164) J. L. Cheney, C. L. Walters u. J. B. Homolya;  
Anal. Lett. 12 (A7) (1979) 783.
- (165) F. P. Scaringelli u. K. A. Rehme; Anal. Chem.  
41 (1969) 707.
- (166) S. Omichi u. V. Hiromi; Air Poll. Res. 6 (1971) 62.

- (167) R. Kiyoura, M. Hiroshi, I. Kunio, K. Harro  
u. V. Yoshisuke; Review of Direct Measurement  
Method of Sulfuric Acid Mist in Atmosphere.  
Presented at Japan Chemical Society, 24th  
Annual Meeting, Tokyo, March, 1971, 3406.
- (168) W. Rauh u. K. Hammje; Z. ges. Hyg. u. Grenzgeb.  
8 (1972) 581.
- (169) D. F. Adams, J. O. Frohlinger, D. Falgout,  
A. M. Hartley, J. B. Pate, A. L. Plumley,  
F. P. Scaringelli u. P. Urone; Health Lab.  
Science 12 (1975) 150.
- (170) Drägerwerk, H. + B. Dräger; DAS 1133918, Kl. 42 1,  
4/07 vom 19.1.1961.
- (171) S. S. Brody u. J. E. Chaney; J. Gas. Chromatogr.  
4 (1966) 42.
- (172) R. K. Stevens, J. D. Mulik, A. E. O'Keefe  
u. K. J. Krost; Anal. Chem. 43 (1971) 827.
- (173) R. Belcher, S. L. Bogdanski u. A. Townshend;  
Anal. Chim. Acta 67 (1973) 1.
- (174) R. Belcher, S. L. Bogdanski, D. J. Knowles  
u. A. Townshend; Anal. Chim. Acta 77 (1975) 53.
- (175) L. Dubois, C. J. Baker, T. Teichman, A. Zdrojewski  
u. J. L. Monkman; Mikrochim. Acta (1969) 269.
- (176) V. Dharmarajan, R. L. Thomas, R. F. Maddalone  
u. P. W. West; Sci. Tot. Environ. 4 (1975) 279.
- (177) J. D. Husar, R. B. Husar u. P. K. Stubits;  
Anal. Chem. 47 (1975) 2062.
- (178) J. B. Homolya u. C. R. Fortune; Atmos. Environ.  
12 (1978) 2511.

- (179) P. S. Mudgett, L. W. Richards u. J. R. Roehrig;  
in: "Analytical Methods Applied to Air Pollution  
Measurement". Edited by R. K. Stevens u. W. F.  
Herget, Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor,  
1974, p. 85 - 105.
- (180) D. B. Kittelson, R. McKenzie, M. Vermeersch,  
F. Dorman, D. Pui, M. Linne, B. Y. H. Liu u.  
K. Whitby; Atmos. Environ. 12 (1978) 105.
- (181) J. J. Huntzicker, R. S. Hoffman u. C. S. Ling;  
Atmos. Environ. 12 (1978) 83.
- (182) W. G. Cobourn, R. B. Husar u. J. D. Husar;  
Atmos. Environ. 12 (1978) 89.
- (183) R. L. Tanner, T. D'Ottavio, R. Garber u.  
L. Newman; Atmos. Environ. 14 (1980) 121.
- (184) R. B. Husar; Radiation in the Atmosphere. Based  
upon Papers presented at an International Sympo-  
sium, Garmisch-Partenkirchen, Aug. 19 - 28, 1976,  
37 - 40.
- (185) K. T. Knapp, R. L. Benett u. R. B. Kellogg;  
Advances in X-ray Analysis 19 (1976) 427.
- (186) J. L. Cheney u. C. R. Fortune; Anal. Lett. 10  
(1977) 797.
- (187) R. J. Charlson, A. H. Vanderpol, D. S. Covert,  
A. P. Waggoner u. N. C. Ahlquist; Atmos. Environ.  
8 (1974) 1257.
- (188) B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui, K. T. Whitby u.  
D. B. Kittelson; Atmos. Environ. 12 (1978) 99.
- (189) J. P. Lodge, J. Ferguson u. B. R. Havlik; Anal.  
Chem. 32 (1969) 1206.

- (190) M. H. Heard u. R. D. Wiffen; Atmos. Environ. 3 (1969) 337.
- (191) M. Mészáros u. K. Vissy; J. Aerosol Sci. 5 (1974) 101.
- (192) E. K. Bigg, A. Ono, J. A. William; Atmos. Environ. 8 (1974) 1.
- (193) G. P. Ayers; Atmos. Environ. 11 (1978) 1613.
- (194) Y. Mamane u. R. de Pena; Atmos. Environ. 12 (1978) 69.
- (195) E. R. Gerhard u. H. F. Johnstone; Anal. Chem. 27 (1955) 702.
- (196) P. A. Russel; Analysis of Atmospheric Sulfur-containing Particles by Electron Microscopy. In: "Electron Microscopy and X-ray Application to Environmental and Occupational Health Analysis" (Symposium, 2nd) Ann Arbor, 1977 (Pub. 1978) p. 205 - 210.
- (197) J. Slanina, J. J. Möls, J. H. Baard, H. A. van der Sloot, J. G. van Raaphorst u. W. Asman; ECN-Report, ECN-79-102, Petten, NH, 1979.
- (198) R. Delumeyea, E. S. Macias u. W. G. Cobourn; Atmos. Environ. 13 (1979) 1337.
- (199) T. Okita, S. Morimoto, M. Izawa u. S. Konno; Atmos. Environ. 10 (1976) 1085.
- (200) B. R. Appel, S. M. Wall, Y. Tokiwa u. M. Haik; Atmos. Environ. 14 (1980) 549.
- (201) A. L. Lazrus, B. Gandrud u. R. D. Cadle; J. Appl. Meteorol. 11 (1972) 389.

- (202) B. J. Huebert; Geophys. Res. Lett. 7 (1980) 325.
- (203) D. F. Miller u. C. W. Spicer; J. Air Poll. Control Assoc. 25 (1975) 940.
- (204) C. W. Spicer u. G. F. Ward; Anal. Lett., A 11 (1978) 85.
- (205) P. G. Murcray, T. G. Kyle, F. H. Murcray u. W. J. Williams; J. Opt. Soc. Amer. 59 (1969) 1131.
- (206) P. L. Hanst, A. S. Lefohn u. B. W. Gay; Appl. Spect. 27 (1973) 188.
- (207) P. L. Hanst, W. E. Wilson, R. K. Patterson, B. W. Gay, L. W. Chaney u. C. S. Burton; A Spectroscopic Study of California Smog, Environmental Protection Agency, USA, Report, EPA-650/4-75-0006, 1975.
- (208) J. B. Lefers u. P. J. van den Berg; Anal. Chem. 52 (1980) 1424.
- (209) R. K. Stevens; Current Methods to Measure Atmospheric Nitric Acid and Nitrate Artifacts, Environmental Protection Agency, USA, Report, EPA-600/2-79-051, 1979.
- (210) J. Hlavay u. G. G. Guilbault; Anal. Chem. 50 (1978) 965.
- (211) K. R. Williams u. S. A. Jacobi; Atmos. Environ. 12 (1978) 2509.
- (212) L. Batt u. F. R. Cruickshank; Talanta 14 (1967) 245
- (213) K. Lechnitz; "Prüfröhrchen-Taschenbuch", Fa. Dräger, Lübeck, 1976, 110.

- (214) R. Belcher, J. R. Majer, J. A. Rodriguez-Vazquez, W. I. Stephen u. C. Uden; *Anal. Chim. Acta* 57 (1971) 73.
- (215) R. Belcher, A. Nadjafi, J. A. Rodriguez-Vazquez u. W. I. Stephen; *Analyst* 97 (1972) 993.
- (216) B. Vierkorn-Rudolph, H. M. Biehl, P. Matusca u. K. Bächmann; *Talanta* 26 (1979) 755.
- (217) K. Bächmann, H. M. Biehl, W. Emig, T. Haralambidis, W. Hohmann, J. Rudolph u. B. Vierkorn; *Mikrochim. Acta* 1978 I 125.
- (218) R. R. Bailey, P. E. Field u. G. P. Wightman; *Anal. Chem.* 48 (1976) 1818.
- (219) G. L. Gregory u. R. H. Moyer; *Rev. Sci. Instrum.* 48 (1977) 1464.
- (220) D. I. Sebacher; *Rev. Sci. Instrum.* 49 (1978) 1520.
- (221) D. I. Sebacher, R. J. Bendura u. D. E. Wornom; *Atmos. Environ.* 14 (1980) 543.
- (222) R. N. Berglund u. B. Y. H. Liu; *Environ. Sci. Technol.* 7 (1973) 147.
- (223) R. Nießner, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1976.
- (224) W. E. Collison: "Inhalation Therapy Techniques", Heinemann, London, 1935.
- (225) D. Klockow, H. Denzinger u. G. Rönicke; *Chem. Ing. Techn.* 46 (1974) 831.
- (226) VDI-Kommission "Reinhaltung der Luft"; Arbeitsgruppe "Messen von Schwefelsäure- und Sulfatpartikeln in der Außenluft". Unveröffentlichte Ergebnisse.

- (227) R. Kaiser; Wahlpraktikum, Universität Dortmund, 1979.
- (228) B. Y. H. Liu; Standardization and Calibration of Aerosol Instruments. In: "Fine Particles", Edited by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976, p. 39 - 53.
- (229) N. A. Fuchs; "The Mechanics of Aerosols" Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 14 - 16.
- (230) Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Richtlinie 3491, Blatt 1, in: "VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft", Band 4, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 1974.
- (231) R. Dennis; "Handbook on Aerosols". Technical Information Center Energy Research and Development Administration, 1976, p. 93 - 117.
- (232) H. E. Hesketh; "Fine Particles in Gaseous Media", Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor (1977) p. 7 - 8.
- (233) J. Gebhart; Statistische Grundlagen für die Auswertung von Aerosolmeßdaten. Seminar Aerosolmeßtechnik, Universität Duisburg, 3. - 5. 9. 1980.
- (234) Siehe Zitat Nr. 229; S. 13.
- (235) O. G. Raabe; J. Aerosol Sci. 2 (1972) 289.
- (236) N. A. Fuchs u. A. G. Sutugin; Generation and Use of Monodisperse Aerosols. In: Aerosol Science, edited by C. N. Davies, Academic Press, London (1966) p. 2.
- (237) F. G. Pohl u. P. E. Wagner; J. Phys. Chem. 84 (1980) 1642.

- (238) K. T. Whitby u. W. E. Clark; *Tellus* 18 (1966) 573.
- (239) J. Gebhart, J. Heyder, C. Roth u. W. Stahlhofen; Optical Aerosol Size Spectrometry below and above the Wavelength of Light—a Comparison. In: "Fine Particles", edited by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976, pp. 793 - 815.
- (240) F. Verzar; *Geofis. pura Appl.* 31 (1955) 183.
- (241) P. J. Nolan, L. W. Pollak; *Proc. Roy. Irish Acad.* 51 A2 (1946) 9.
- (242) T. A. Rich; *Geofis. Pura Appl.* 31 (1955) 60.
- (243) G. F. Skala; *Anal. Chem.* 35 (1963) 702.
- (244) W. Holl u. R. Mühleisen; *Meteorologische Rundschau* 8 (1955) 165.
- (245) D. Sinclair u. G. S. Hoopes; *J. Aerosol Sci.* 6 (1975) 1.
- (246) J. Bricard, P. Delattre, G. Madelaine u. M. Pourprix: Detection of Ultra-Fine Particles by Means of a Continuous Flux Condensation Counter. In: "Fine Particles", edited by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976, pp. 566 - 580.
- (247) D. Sinclair, R. J. Countess, B. Y. H. Liu u. D. Y. H. Pui; Automatic Analysis of Submicron Aerosols. In: "Aerosol Measurement", edited by D. A. Lundgren et al., Gainesville, University Presses of Florida, 1979.
- (248) J. K. Agarwal u. G. Sem; *J. Aerosol Sci.* 11 (1980) 342.
- (249) J. Scholz; *Z. Instrumentenkunde* 51 (1931) 505.

- (250) J. Scholz; Met. Zeitschrift 49 (1932) 381.
- (251) Handbook of Chemistry and Physics; 53rd Edition,  
Editor: C. Weast, The Chemical Rubber Co., 1973,  
D-155.
- (252) G. A. Bray; Anal. Biochem. 1 (1960) 279.
- (253) D. Klockow, J. Teckentrup u. W. Merz; Mikrochim.  
Acta 1978 II, 535.
- (254) W. G. Cobourn, J. Djukić-Husar u. R. B. Husar;  
J. Geophys. Research 85 (1980) 4487.
- (255) R. L. Thomas, V. Dharmarajan u. P. W. West;  
Environ. Sci. Technol. 8 (1974) 930.
- (256) G. R. Gillespie u. H. F. Johnstone; Chem. Ing.  
Prog. 51 (1955) 74 F.
- (257) J. W. Robinson u. W. M. Reid; Environ. Let. 8  
(1975) 361.
- (258) D. P. Y. Chang u. B. K. Tarkington; Am. Ind. Hyg.  
Assoc. J. 38 (1977) 493.
- (259) D. P. Y. Chang, B. K. Tarkington u. T. R. Duvall;  
J. Air Pollut. Control Assoc. 28 (1978) 1137.
- (260) R. N. Dietz u. R. F. Wieser; Anal. Chem. 51  
(1979) 2388.
- (261) B. Y. H. Liu u. D. Y. H. Pui; J. Coll. Interface  
Sci. 47 (1974) 155.
- (262) B. Binek u. D. Blanka; Staub-Reinhalt. Luft 27  
(1967) 492.
- (263) D. Sinclair u. V. LaMer; Chem. Rev. 44 (1949) 245.

- (264) E. Rapaport u. S. E. Weinstock; *Experientia* 11 (1955) 363.
- (265) V. K. LaMer, E. C. Y. Inn u. I. B. Wilson; *J. Colloid Science* 5 (1950) 471.
- (266) K. Spurny u. V. Hampl; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 507.
- (267) I. B. Wilson u. V. K. LaMer; *The Journal of Industrial Hygiene and Toxicology* 30 (1948) 265.
- (268) G. Nicolaon, D. D. Cooke, E. J. Davis, M. Kerker u. E. Matijevic; *J. Coll. Interface Sci.* 35 (1971) 490.
- (269) H. Rohmann, *Z. Phys.* 17 (1923) 253.
- (270) W. Zimmerschied, *Koll. Z.* 72 (1935) 135.
- (271) C. E. Junge; *J. Meteor.* 12 (1955) 13.
- (272) H. Israel: "Atmosphärische Elektrizität", Teil 1, Akademische Verlagsgesellschaft Geest + Portig KG, Leipzig, 1957, pp. 275 - 291.
- (273) T. A. Rich, L. W. Pollak u. A. L. Metnieks; *Geofis. Pura Appl.* 44 (1959) 223.
- (274) V. Mohnen: "Investigation of the Attachment of Neutral and Electrically Charged Emanation Decay Products to Aerosols." Thesis to the Natural Science Faculty, Ludwigs-Maximilians-Universität, München, Sept. 1966.
- (275) N. Abel u. P. Winkler; *Studies of Size Distribution and Growth with Humidity of Natural Aerosol*. Jan. 6 Proj. AF-7621, Contract AF 61(052)-965, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

- (276) W. J. Megaw u. A. C. Wells; J. Sci. Instrum. 2  
(1969) 1013.
- (277) E. O. Knutson: "The Distribution of Electric Charge among the Particulates of an Artificially Charged Aerosol". PhD-Thesis at University of Minnesota, 1971, 210 pp.
- (278) A. Kudo u. K. Takahashi; Atmos. Environ. 6 (1972) 542.
- (279) H. C. Yeh, O. G. Raabe u. B. E. Wood: Development of a Miniature Aerosol Charge Spectrometer. Report No. LF 46, Annual Report by the Staff of the Inhalation Toxicology Research Institute, Lovelace Foundation, Dec. 1973.
- (280) H. Flyger, K. Hansen, W. J. Megaw u. L. C. Cox; J. Appl. Meteor. 12 (1973) 161.
- (281) E. O. Knutson u. K. T. Whitby; J. Aerosol Sci. 6 (1975) 443.
- (282) E. O. Knutson u. K. T. Whitby; J. Aerosol. Sci. 6 (1975) 453.
- (283) K. T. Whitby: Electrical Measurements of Aerosols. In: "Fine Particles", ed. by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976, pp. 584 - 624.
- (284) E. O. Knutson; The extended electric mobility Method. In: "Fine Particles", edited by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976, pp. 740 - 762.
- (285) W. Haaf; J. Aerosol Sci. 11 (1980) 189.
- (286) B. Y. H. Liu u. D. Y. H. Pui; J. Aerosol Sci. 6 (1975) 249.

- (287) H. Fißan, C. Helsper und W. Ahrens; "Entwicklung eines Meßsystems zur direkten Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Aerosolen aus Verbrennungsvorgängen". Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2827, Fachgruppe Umwelt/Verkehr, 1979, S. 4.
- (288) Siehe Zitat Nr. 232; S. 20.
- (289) H. J. Fißan und C. Helsper; "Proceedings of the 7th Conference of the Association for Aerosol Research", Oct. 3 - 5, 1979, Düsseldorf, F.R.G., pp. 199 - 205.
- (290) L. Newman; Atmos. Environ. 12 (1978) 113.
- (291) R. E. Lee und J. Wagman; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 27 (1966) 266.
- (292) F. P. Scaringelli und K. A. Rehme; Anal. Chem. 41 (1969) 707.
- (293) L. Dubois, A. Zdrojewski, T. Teichman und J. L. Monkman Int. J. Envir. Analyt. Chem. 1 (1972) 259.
- (294) W. R. Pierson, R. H. Hammerle und W. W. Brachaczek; Anal. Chem. 48 (1976) 1808.
- (295) C. W. Spicer und P. M. Schumacher; Atmos. Environ. 11 (1977) 873.
- (296) A. Moskowitz; Particle Size Distribution of Nitrate Aerosols in the Los Angeles Area Basin. Environmental Protection Agency, USA, Report, EPA/600/3-77/053, 1977.
- (297) R. W. Coutant; Environ. Sci. Technol. 11 (1977) 873.
- (298) S. Witz und R. D. MacPhee; J. Air Poll. Control Assoc. 27 (1977) 239.

- (299) T. Yamashita, T. Sasaki, M. Fujimura und Y. Hashimoto; *Bunseki Kagaku* 27 (1978) T1.
- (300) L. A. Rohlack, W. C. Hawn, K. R. Williams und T. P. Parsons; Nitrogen Oxide Interferences in the Measurement of Atmospheric Particulate Nitrates. Electric Power Institute, Report, EA-1031, 1979, Vol. 1 + Vol. 2.
- (301) B. R. Appel, S. M. Wall, Y. Tokiwa und M. Haik; *Atmos. Environ.* 13 (1979) 319.
- (302) W. R. Pierson, W. W. Brachaczek, T. J. Korniski, T. J. Truex und J. W. Butler; *J. Air Pollut. Control Assoc.* 30 (1980) 30.
- (303) D. F. Leahy, M. F. Phillips, R. W. Garber und R. L. Tanner; *Anal. Chem.* 52 (1980) 1779.
- (304) F. C. Smith und R. C. Chang; *CRC Critical Reviews* 9 (1980) 197.
- (305) G. O. Nelson: "Controlled Test Atmospheres". Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan 1972, p. 184.
- (306) R. K. Stevens, T. G. Dzubay, G. Russwurm und D. Rickel; *Atmos. Environ.* 12 (1978) 55.
- (307) A. Teckentrup und D. Klockow; *Anal. Chem.* 50 (1978) 1728
- (308) D. Klockow und G. Rönicke; *Atmos. Environ.* 7 (1973) 163.
- (309) K. Spurny, G. Pfefferkorn und R. Blaschke; *Staub-Reinhalt. Luft* 31 (1971) 317.
- (310) K. Spurny, J. Havlova, J. P. Lodge, E. R. Ackerman, D. C. Sheesly und B. Wilder; *Envir. Sci. Technol.* 8 (1974) 758.

- (311) K. Spurny; Staub-Reinhalt. Luft 37 (1977) 328.
- (312) K. C. Fan u. J. W. Gentry; Environ. Sci. Technol. 12 (1978) 1289.
- (313) K. C. Fan, C. Leaseburge, Y. Huyn und J. Gentry; Atmos. Environ. 12 (1978) 1797.
- (314) N. Z. Heidam; Aerosol Fractionation by Sequential Filtration-Review of a Literature Sample. National Agency of Environmental Protection Air Pollution Laboratory, MST Luft-A 21, Oct. 1979, Risø National Laboratory, 4000 Roskilde, Denmark.
- (315) H. R. Schulten und U. Schurath; Atmos. Environ. 9 (1975) 1107.
- (316) B. Jablonski; Forschungsarbeit, Universität Dortmund, Abteilung Chemie, Juni 1978 - Jan. 1979.
- (317) C. R. Sawicki und F. P. Scaringelli; Mikrochem. J. 16 (1971) 657.
- (318) G. Gottschalk: "Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung". S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1966.
- (319) D. Klockow, R. Nießner und B. Jablonski; Anal. Lett. 13 (A 16), (1980) 1397.
- (320) T. A. Carlson: "Photoelectron and Auger Spectroscopy"; Plenum Press, New York, 1978, p. 260.
- (321) Siehe Zitat Nr. 320; S. 24.
- (322) T. Novakov: "Photoelectron Spectroscopy for Identification of Chemical States". AIAA Paper No. 71-1103, 197

- (323) L. D. Hulett, T. A. Carlson, B. R. Fish und J. L. Durham; In "Determination of Air Quality" und G. Mamantov und Shultz, Plenum Press, New York, 1972, p.179
- (324) N. L. Craig, A. B. Harker und T. Novakov; Atmos. Environ. 8 (1974) 15.
- (325) S. G. Chang und T. Novakov; Atmos. Environ. 9 (1975) 495.
- (326) T. Novakov, R. L. Dod und S. G. Chang; Z. Anal. Chem. 282 (1976) 287.
- (327) I. Allegrini und G. Mattogno; Sci. Tot. Environ. 9 (1978) 227.
- (328) J. Knecht; Z. Anal. Chem. 293 (1978) 1.
- (329) J. A. Campbell, R. D. Smith und I. E. Davis; Applied Spectroscopy 32 (1978) 316.
- (330) J. A. Campbell, R. D. Smith, I. E. Davis und K. L. Smith; Sci. Tot. Environ. 12 (1979) 75.
- (331) J. A. Gardella und D. M. Hercules; Int. J. Environ. Anal. Chem. 7 (1979) 121.
- (332) J. G. Dillard, R. D. Seals und J. P. Wightman; NASA Contractor Report 3153, 1979, "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Study of Atmospheric Particles".
- (333) Vacuum Generators, Inc., East Grinstead, England; Manual zum ESCA-Mark III-Gerät.
- (334) Siehe Zitat Nr. 320; S. 357.
- (335) F. P. Parungo, R. F. Poeschel und D. L. Wellman; Atmos. Environ. 14 (1980) 509.
- (336) R. C. Robbins, R. D. Cadle und D. L. Eckhardt; J. Meteorol. 16 (1959) 53.

- (337) B. R. Appel, J. J. Wesolowski, E. M. Hoffer, S. Twiss u. S. Wall: An Intermethod Comparison of X-Ray Photoelectron Spectroscopic (ESCA) Analysis of Atmospheric Matter, in: "The Character and Origins of Smog Aerosols" edited by G. M. Hidy et al., J. Wiley and Sons, New York p. 199 - 213, 1980
- (338) I. Allegrini, C. Battistoni, E. Paparazzo u. G. Mattogno: Characterization of Suspended Particulate Matter by Means of Photoelectron Spectroscopy. GAF-Jahrestagung, Schmollenberg, 1980.
- (339) J. A. Campbell, R. D. Smith u. L. E. Davis; Applied Spectroscopy 32 (1978) 316.
- (340) J. A. Campbell, R. D. Smith, L. E. Davis u. K. L. Smith; Sci. Tot. Environ. 12 (1979) 75
- (341) R. Dlugi, Kernforschungszentrum Karlsruhe, pers. Mitteilung, Okt. 1980
- (342) K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy u. N. Winograd; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 5 (1974) 351
- (343) K. S. Kim u. N. Winograd; Surface Science 43 (1974) 625
- (344) S. Storp u. R. Holm; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 16 (1979) 183
- (345) T. Tsang, G. J. Coyle, I. Adler u. L. Yiu; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 16 (1979) 389
- (346) Handbuch zum Photoelektronenspektrometer ESCA Mark III, Operating Instructions: AG 2 Sputter Ion Gun
- (347) Dr. Beine, Landesanstalt für Immissionsschutz, Essen, pers. Mitteilung, 1980
- (348) S. Twomey; J. Rech. Atmos. 3 (1968) 281

- (349) R. F. Pueschel, B. A. Bodhaine u. B. G. Mendonca;  
J. Appl. Meteorol. 12 (1973) 308
- (350) W. L. Crider, N. O. Barkley, M. L. Knott u. R. W.  
Slater; Anal. Chim. Acta 47 (1969) 237
- (351) B. R. Fish u. J. L. Durham; Environ. Lett. 2 (1971)  
13
- (352) J. L. Durham, W. E. Wilson u. E. Baker Bailey;  
Atmos. Environ. 12 (1978) 883
- (353) M. Ferm; Atmos. 13 (1979) 1385
- (354) J. S. Townsend; Phil. Trans. 193 (1900) 129
- (355) C. N. Davies; Proc. R. Soc. B. 133 (1946) 298
- (356) P. Gormley u. M. Kennedy; Proc. Roy. Irish Acad. 52A  
(1949) 163
- (357) Siehe Zitat Nr. 229, p. 205
- (358) Siehe Zitat Nr. 229, p. 112
- (359) C. N. Davies; "Aerosol Science", Academic Press,  
New York (1966) p. 394
- (360) H. Fißan; GHS Duisburg, pers. Mitteilung, 1980
- (361) J. Slanina, L. van Lamoen-Doornenbal, W. A. Lingerak,  
W. Meilof, D. Klockow u. R. Nießner; Int. J. Environ.  
Anal. Chem. 9 (1981) 59
- (362) G. O. Nelson: "Controlled Test Atmospheres", Ann Arbor  
Science Publ., Ann Arbor, Michigan, 1972, p. 126 ff
- (363) C. R. Sawicki u. F. P. Scaringelli; Microchem. J. 16  
(1971) 657

- (364) P. Bruckmann u. W. Mülder; Die Messung von PAN in der Außenluft - Verfahren und erste Ergebnisse -. Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Essen, Heft 47, (1979) 30 - 41.
- (365) G. Zebel; Coagulation of Aerosols, in C. N. Davies: "Aerosol Science", Pergamon Press, 1966, p. 37
- (366) E. Lewin; Forschungsarbeit, Universität Dortmund, Abteilung Chemie, April 1980 - März 1981
- (367) G. Rönicke; Umweltbundesamt, Pilotstation Schauinsland, pers. Mitteilung, Meßort: Schauinsland/Schwarzwald
- (368) D. Klockow; Forschungsvorhaben des Ministers für Wissenschaft und Forschung, NRW, Forschungsvorhaben - II B 3 - FA 8404
- (369) G. Retzlaff, G. Rust u. J. Waibel; "Statistische Versuchsplanung", Verlag Chemie, Weinheim, 1975, S. 115
- (370) F. Koroleff; LRTAP-3/73
- (371) V. A. Marple u. K. Willeke; Inertial Impactors: Theory, Design and Use. In: "Fine Particles", ed. by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976, pp. 411 - 446
- (372) W. J. Megaw u. R. D. Wiffen; J. Rech. Atmos. 1 (1963) 113
- (373) A. J. Breslin, S. F. Guggenheim u. A. C. George; Staub-Reinhalt. Luft 31 (1971) 313
- (374) D. Sinclair; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 33 (1972) 729
- (375) D. Sinclair u. G. S. Hoopes; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36 (1975) 39

- (376) R. D. Parker, G. H. Buzzard, T. G. Dzubay u. J. P. Bell;  
Atmos. Environ. 11 (1977) 617
- (377) N. Z. Heidam; "Aerosol Fractionation By Sequential  
Filtration". Report: MST Luft-A 21, National Agency  
Of Environmental Protection, Risø National Laboratory,  
4000 Roskilde, Denmark, Oktober 1979
- (378) S. A. Twomey u. R. A. Zalabsky; Environ. Sci. Technol.  
15 (1981) 177
- (379) F. D. Schowengerdt u. J. T. Brown; Rev. Sci. Instrum.  
51 (1980) 1098
- (380) B. W. Loo, J. M. Jaklevic u. F. S. Goulding; Dicho-  
tomous Virtual Impactors For Large Scale Monitoring  
of Airborne Particulate Matter. In: "Fine Particles",  
ed. by B. Y. H. Liu, Academic Press, New York, 1976,  
pp. 311 - 350
- (381) V. A. Marple u. C. M. Chien; Environ. Sci. Technol.  
14 (1980) 976
- (382) K. Willeke u. B. Y. H. Liu; Single Particle Optical  
Counter: Principle and Application. In "Fine Particles"  
ed. by B. Y. H. Liu, Academic Press, Inc., New York,  
1976, pp. 698 - 729
- (383) W. H. Marlow u. R. L. Tanner; Analytical Chemistry  
48 (1976) 1999
- (384) R. L. Tanner u. W. H. Marlow; Atmos. Environ. 11 (1977)  
1143
- (385) R. L. Tanner, W. H. Marlow u. L. Newman; Environ. Sci.  
Technol. 13 (1979) 75
- (386) D. Sinclair, R. J. Countess, B. Y. H. Liu u. D. Y. H.  
Piu; J. Air Poll. Control Assoc. 26 (1976) 661

- (387) B. Y. H. Liu u. D. Y. H. Pui; J. Colloid Interface Sci.  
47 (1974) 155
- (388) Y. S. Cheng u. H. C. Yeh; J. Aerosol Sci. 11 (1980) 313
- (389) C. Helsper, GHS Duisburg; pers. Mitteilung (1980)

## Lebenslauf

Ich, Reinhard Nießner, wurde am 28. Mai 1951 als Sohn des Finanzangestellten Erhard Nießner und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Bott, in Tuttlingen (Württbg.) geboren.

Von Beginn des Schuljahres 1958/59 bis zum Frühjahr 1962 besuchte ich die Volksschule in Tuttlingen. Von April 1962 bis Juni 1970 besuchte ich das Gymnasium in Tuttlingen, wo ich im Frühjahr 1970 das Abitur ablegte. Anschließend leistete ich meine Wehrpflicht vom 1. 10. 1970 bis zum 31. 3. 1972 in Ulm und Lindau ab.

Das Studium des Faches Chemie erfolgte vom 1. 4. 1972 bis zum 31. 12. 1976 an der Universität zu Freiburg i. Br.

Am 7. 6. 1974 heiratete ich Frau Heidi Nießner, geb. Ludwig.

Im Januar 1977 begann ich bei Herrn Prof. Dr. D. Klockow mit der vorliegenden Dissertation an der Universität Freiburg. Im August 1977 folgte ich Herrn Prof. Dr. D. Klockow an die Universität Dortmund. Seit dieser Zeit bin ich in der Abteilung Chemie als Wiss. Angestellter tätig.