

**Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung von
sekundär gebildeten iodhaltigen Aerosolpartikeln sowie zur
Anwendung eines Detektors auf Grundlage des Partikelbil-
dungspotentials für die Echtzeitmessung von atmosphäri-
schem Iod und Diiodmethan**

DISSERTATIONSSCHRIFT
zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Chemie
der Universität Dortmund

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Thorsten Kühn
aus Dortmund

Universität Dortmund
Februar 2006

Referent: Prof. Dr. T. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. H. Rehage

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2001 bis Dezember 2004 am Institute for Analytical Sciences (ISAS) in Dortmund durchgeführt.

Meinem Betreuer Prof. Dr. T. Hoffmann danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seiner wissenschaftlichen Betreuung sowie seiner steten Unterstützung.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. H. Rehage für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des ISAS, die mir die Möglichkeit eröffneten, diese Arbeit anzufertigen. Insbesondere möchte ich mich bei R. Bandur, A. Grundmann, S. Hoffmann, S. Kittel, R. Kuckuck und J. Warnke für ihre Mithilfe und fachliche Unterstützung bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Jennifer, die mich in der gesamten Zeit nach Kräften unterstützt hat und mir ein steter Rückhalt war.

„Bestrahlen Sie Ihre Versuchssubstanz mit Licht und klammern Sie dann alle Dinge aus, die Sie nicht messen können. Können Sie dann eine Meßkurve erhalten, so ist es ein Erfolg. Erhalten Sie eine gerade Linie, so publizieren Sie eine Arbeit, geht die Linie durch den Nullpunkt, so haben sie eine grundlegende Entdeckung gemacht.“

(W.A. Noyes jr. anlässlich der Verleihung der Priestley-Medaille)

Kurzzusammenfassung

In früheren Untersuchungen zur atmosphärischen Partikelbildung stellten sich die Küstenregionen als Orte mit hoher Partikelneubildungsaktivität heraus. Als mögliche Vorläufersubstanzen für die Aerosolbildung wurden in Feldstudien - neben organischen Schwefelverbindungen - Iod und iodhaltige Kohlenwasserstoffe identifiziert.

Die vorliegende Arbeit basiert auf der Durchführung sowohl von Laborstudien zur Entwicklung eines einfachen Detektors, der das Partikelbildungspotential von Iod und Diiodmethan zur Bestimmung der Gasphasenkonzentrationen nutzt, als auch von Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung des generierten Aerosols.

Im Rahmen der Detektorentwicklung wurden Versuchsreihen unter Variation der Durchflussgeschwindigkeit, der relativen Luftfeuchtigkeit, der Größe der Reaktionskammer sowie der unteren Partikelgrössendetektionsgrenze durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Variation der einzelnen Parameter die Messergebnisse teilweise deutlich beeinflusste. Es war im Rahmen des gewählten Aufbaus hierbei möglich, Iod-Gasphasenkonzentrationen im Bereich von 150 pptv und Diiodmethan-Gasphasenkonzentrationen im Bereich von 3 ppbv zu detektieren. Darüber hinaus konnte aus den gewonnenen Ergebnissen mit Hilfe von Modellrechnungen ein Wert für die Oberflächenspannung der partikelbildenden Monomere der Iodoxide abgeschätzt werden.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung der gebildeten Partikel wurden unterschiedliche Probennahmetechniken und analytische Methoden eingesetzt. Dabei mussten in Abhängigkeit sowohl von der eingesetzten Probennahmetechnik als auch der verwendeten analytischen Technik jeweils der Aufbau der Partikelquelle und die Materialien für die Partikelabscheidung angepasst werden. Im Ergebnis konnte unter Einsatz eines elektrostatischen Abscheiders und Ionisierung mittels β -Strahlung sowie der Röntgenstrahlenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ein Verhältnis von ungefähr 1:3 für das stöchiometrische Verhältnis von Iod und Sauerstoff abgeschätzt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
1.1. Die Atmosphäre	1
1.2. Aerosole und Hydrosole	3
1.2.1. Primäre Aerosole	4
1.2.2. Sekundäre Aerosole	7
1.2.2.1. Bildungsmechanismen von sekundären Aerosolen	9
1.2.2.2. Atmosphärische Entwicklung von Aerosolen	10
1.2.2.3. Eigenschaften und Auswirkungen von Aerosolen auf den Menschen und das globale Klima	11
1.2.2.4. Quellen von sekundärem Aerosol	13
1.2.3. Küstennahe/Maritime Partikelbildungsphänomene	14
1.3. Aufgabenstellung und Motivation	19
2. Nachweis von atmosphärischem Iod und Diiodmethan über die Partikelbildungskapazität	21
2.1. Entwicklung einer Iod-Quelle zur Generierung von Gas- phasenkonzentrationen im pptv-Bereich	22
2.1.1. Multikapillaransatz (MKQ)	22
2.1.2. Einfachkapillaransatz	25
2.2. Untersuchungen zu den Detektoreigenschaften	28
2.2.1. Experimente mit einmaliger Iodzugabe	28
2.2.2. Experimente unter kontinuierlicher Iodzugabe	31
2.2.2.1. Reproduzierbarkeit & Wandverluste	31
2.2.2.2. Ozon & Licht	34
2.2.2.3. Untersuchungen zum Potential für die quantitative Detektion von Iod	36
2.2.2.4. relative Luftfeuchtigkeit	39
2.2.2.5. Messungen in 4-Liter-Kolben	42
2.2.2.6. Experimente mit dem CPC 3025A	45
2.2.2.7. Experimente mit Diiodmethan als Iodradikalquelle	49
2.2.2.8. Experimente unter Einsatz der 100-Liter-Kammer	50
2.3. Berechnungen zur Untersuchung der Partikelbildungser- eignisse	52

2.4. Zusammenfassung & Diskussion	57
3. Untersuchungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Partikel	63
3.1. Theorie zur Röntgenstrahlen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	68
3.1.1. Grundlagen der XPS	68
3.1.2. Informationstiefe & räumliche Auflösung	70
3.1.3. Instrumenteller Aufbau	71
3.1.4. Applikationen	74
3.2. Ermittlung der XPS-Empfindlichkeitsfaktoren für die quantitative Iod-/Sauerstoffbestimmung	75
3.2.1. Auswahl und Messung der Referenzsubstanzen	75
3.2.2. Allgemeine Parameter für die Messungen mit dem XPS	77
3.3. Experimente zur Bestimmung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses	78
3.3.1. Untersuchungen am System $\text{CH}_2\text{I}_2 / \text{O}_3$	78
3.3.1.1. Versuche mit dem Battelle-Impaktor	79
3.3.1.2. Versuche mit dem elektrostatischen Abscheider ESP	84
3.3.1.3. weitere Untersuchungen unter der Verwendung der Raman-Spektroskopie	89
3.3.2. Untersuchungen am Reaktionssystem Iod / Ozon	91
3.3.2.1. Untersuchungen der Partikelzusammensetzung mittels XPS	91
3.3.2.2. Untersuchung der Partikelzusammensetzung durch SEM/EDX.....	99
3.4. Zusammenfassung & Diskussion.....	101
4. Literatur	113

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1 Vertikaler Aufbau der Atmosphäre mit Temperaturverlauf . . . 2
 Abbildung 1.2 Größenverteilung von unterschiedlichen Partikelarten 4
 Abbildung 1.3 Quellen für atmosphärisches Aerosol 5
 Abbildung 1.4 schematische Darstellung der Nukleationstypen 10
 Abbildung 1.5 Aerosolentwicklungsprozesse in der Atmosphäre
 (Quelle: Hinds (Hinds 1999)) 11
 Abbildung 1.6 Einfluss von unterschiedlichen Faktoren auf die Strahlungsbilanz der Erde (Quelle: IPCC Report (Houghton et al. 2001)) 13
 Abbildung 1.7 Theoretischer Mechanismus von Hoffmann et al.
 (Hoffmann et al. 2001) 16
 Abbildung 1.8 Erweiterter Mechanismus zur Aerosolbildung aus
 Diiodmethan (O'Dowd et al. 2002b) 17
 Abbildung 2.1 Aufbau der Multikapillarquelle 23
 Abbildung 2.2 Aufbau der Einfachkapillarquelle 26
 Abbildung 2.3 Vergleich zwischen exp. und berechneten Werten für die
 Flussraten der EKQ in Abhängigkeit vom Differenzdruck Δp 27
 Abbildung 2.4 UV/Vis Spektrum der verwendeten Halogenlampe 28
 Abbildung 2.5 Absorptionsspektrum von Iod (Quelle: Saiz-Lopez
 (Saiz-Lopez et al. 2004b)) 29
 Abbildung 2.6 Zeitabhängiger Verlauf der Partikelanzahlkonzentration . . . 30
 Abbildung 2.7 Tagesverlauf der Partikelanzahlkonzentration während
 der einzelnen Versuche 30
 Abbildung 2.8 Reproduzierbarkeit unter Verwendung der EKQ 31
 Abbildung 2.9 Ergebnis der Berechnung der Gormley-Kennedy-Gleichung . 33
 Abbildung 2.10 Nachweis von Iod an der Kolbenoberfläche 33
 Abbildung 2.11 Einfluss von Ozon auf die Partikelanzahlkonzentration . . . 34
 Abbildung 2.12 Einfluss von Licht auf die Partikelanzahlkonzentration und
 Reaktionszeit des Systems auf Veränderungen 35
 Abbildung 2.13 Lichteinfluss auf das Gasphasengleichgewicht 35
 Abbildung 2.14 typischer Verlauf der PAK während eines Kalibrations-
 experimentes 36
 Abbildung 2.15 generierte Kalibrationsfunktion aus den Daten in Abb. 2.14 37
 Abbildung 2.16 Kalibration bei 1150 mL·min⁻¹ und 65 % Feuchte
 (CPC 3022), getrennt nach ansteigender und fallender
 Konzentrationseinstellung 38
 Abbildung 2.17 Kalibrationen bei verschiedene Durchflussvolumina 38
 Abbildung 2.18 System mit angefeuchteter Luft 39
 Abbildung 2.19 Verlauf der Kalibriergeraden bei unterschiedlichen
 relativen Luftfeuchtigkeiten 40
 Abbildung 2.20 Vergleich von Kalibriergeraden mit 60 bzw. 65 Prozent rel.
 Feuchte 41
 Abbildung 2.21 Verlauf der Kalibrierfunktionen im niedrigen Kon-
 zentrationsbereich 42
 Abbildung 2.22 Vergleich der Kalibriergeraden bei unterschiedlichen
 Durchflüssen im 4 Literkolben 43

Abbildung 2.23 Kalibriergerade für ca. 2 Min Verweilzeit im kl. Kolben . . .	43
Abbildung 2.24 Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bei $0,75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	44
Abbildung 2.25 Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bei $1,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	45
Abbildung 2.26 Vergleich der Kalibrationen bei einer Verweilzeit von zwei Minuten in 2L- und 4L-Kolben	45
Abbildung 2.27 Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationsverläufe von CPC 3025A und CPC 3022	46
Abbildung 2.28 Vergleich der Kalibrationsfunktion von CPC 3025A und CPC 3022	47
Abbildung 2.29 Vergleich der Kalibrierfunktionen des CPC 3025A bei unterschiedlichen relativen Feuchten	48
Abbildung 2.30 Lage der Hg-Linien im Vergleich mit der Absorptions- bande von CH_2I_2 (Roehl et al. 1997)	49
Abbildung 2.31 Verlauf der PAK und Gasphasenkonzentration von CH_2I_2 .	50
Abbildung 2.32 Schem. Aufbau d. Versuchsreihe mit d. 100 L Kammer	51
Abbildung 2.33 Experiment mit der 100 L Kammer	51
Abbildung 2.34 theoretischer Verlauf der Nukleationsrate.	54
Abbildung 2.35 Veränderung der Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit . .	55
Abbildung 2.36 Verlauf der theo. Nukleationsraten für $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und $\sigma = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	56
Abbildung 3.1 Impaktionsprinzip	64
Abbildung 3.2 Skizze Funktionsweise Parallele-Platten -ESP	64
Abbildung 3.3 point-to-plate ESP	65
Abbildung 3.4 Abscheideeffizienz des ESP nach Mizuno (Mizuno 2000)	66
Abbildung 3.5 XPS Schema	69
Abbildung 3.6 Zinnoxid auf der Oberfläche (Q.: Bubert et al. 2002, S. 17) . .	70
Abbildung 3.7 Entweichtiefe für Photoelektronen	71
Abbildung 3.8 schematischer Aufbau eines XPS	72
Abbildung 3.9 Raman-Spektrum von synthetisiertem I_2O_4 (schwarze Spur) im Vergleich zu Edukten (I_2O_5 : rote Spur, I_2 : grüne Spur)	76
Abbildung 3.10 System ohne Bypass	78
Abbildung 3.11 Ergebnisse des Vorexperiments	79
Abbildung 3.12 System mit Bypass	80
Abbildung 3.13 Mikroskopaufnahme der Probe XPS1	81
Abbildung 3.14 Übersichtspektrum Probe XPS1	81
Abbildung 3.15 Spektrum des dunklen Bereiches der Probe XPS2	82
Abbildung 3.16 Spektrum des Randbereiches der Probe XPS2	82
Abbildung 3.17 Spektrum der mittleren Erhebung der Probe XPS2	83
Abbildung 3.18 Spektrum des mittleren Bereiches der Probe XPS3	83
Abbildung 3.19 erweitertes System zur ESP-Probenahme	84
Abbildung 3.20 XPS Spektrum von Probe XPS5	85
Abbildung 3.21 Fitting des Iod- und Sauerstoffsignals in Probe XPS5 (Bildschirmhardcopy)	86
Abbildung 3.22 Fitting des Kohlenstoff- und Siliziumsignals in Probe XPS5 (Bildschirmhardcopy)	87
Abbildung 3.23 System für die Probennahme für die Raman Spektroskopie	90
Abbildung 3.24 Partikelkonzentrationsverlauf der Stufen 1-4 des ELPI	90
Abbildung 3.25 Vergleich der Referenzspektren mit den Spektren der Stufen 1,2 und 4 des ELPI	91
Abbildung 3.26 schematische Ansichten der Versuchsaufbauten für die	

Experimente XPS7 - XPS15	93
Abbildung 3.27 Übersichtsspektrum der Probe XPS7	94
Abbildung 3.28 Position der Messpunkte P1-P4 auf der Probe XPS11	95
Abbildung 3.29 Übersichtsspektrum Punkt P2 in Probe XPS11	95
Abbildung 3.30 Ansicht der Probe XPS12	96
Abbildung 3.31 Übersichtsspektrum der Probe XPS12	97
Abbildung 3.32 Übersichtsspektrum Probe XPS14	98
Abbildung 3.33 Übersichtsspektren der Punkte P1-P4 auf der Probe XPS15 ..	99
Abbildung 3.34 SEM Aufnahme der I2O4 Kristalle (Quelle: Dr. M. Ebert vom Inst. für Angew. Geowissenschaften, TU Darmstadt) ..	100
Abbildung 3.35 EDX Spektrum des I2O4 Standards (Quelle: Dr. M. Ebert vom Inst. für Angew. Geowissenschaften, TU Darmstadt) ..	100
Abbildung 3.36 TEM Aufnahme der Probe (Quelle: Dr. M. Ebert vom Inst. für Angew. Geowissenschaften, TU Darmstadt)	101
Abbildung 3.37 chemische Verschiebung von unterschiedlichen Stickstoff- spezies (Quelle: (Moulder et al.))	104
Abbildung 3.38 Raman Spektrum der ersten ELPI Stufe	108

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.1 Zusammensetzung der Trockenluft in Bodenhöhe in entlegenen Kontinentalgebieten (Quelle: (Graedel et al. 1994))	3
Tabelle 1.2 Emissionsquellen der Primären Aerosole im Jahr 2000 (Quelle: IPCC Report (Houghton et al. 2001))	6
Tabelle 1.3 geschätzte Emissionen von sekundärem Aerosol (Quelle: IPCC Report (Houghton et al. 2001))	8
Tabelle 2.1 Merkmale der eingesetzten Kapillaren	23
Tabelle 2.2 Vergleich der experimentellen und theo. Flussraten ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) für die MKQ	24
Tabelle 2.3 Vor- und Nachteile der MKQ	25
Tabelle 2.4 Vor- und Nachteile der EKQ	27
Tabelle 2.5 Versuchsparameter für Kalibrationen des CPC 3025A	48
Tabelle 3.1 Eigenschaften der Sammelsysteme	67
Tabelle 3.2 Stärkste Satellitenlinien von Aluminium und Magnesium	73
Tabelle 3.3 Empfindlichkeitsfaktoren der versch. Standards ($\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_3$)	76
Tabelle 3.4 Bestimmung des Empfindlichkeitsfaktors durch Analyse von HIO ₃ (neu)	77
Tabelle 3.5 Empfindlichkeitsfaktoren der anderen Elemente	77
Tabelle 3.6 Parameter der Experimente mit Battelle-Impaktor	80
Tabelle 3.7 Probenahmezeiten der ESP-Experimente	85
Tabelle 3.8 Analysenergebnis der Probe XPS5 unter Verwendung des Iod-Empfindlichkeitsfaktors für I_2O_4 (80 eV)	87
Tabelle 3.9 Berechnung des Iod/Sauerstoff Verhältnisses	88
Tabelle 3.10 Vergleich der Ergebnisse der Messreihe für die Reaktion Diiodmethan/Ozon	88
Tabelle 3.11 Parameter der Versuchsreihe zur Untersuchung der Iod/Ozon Reaktion	92
Tabelle 3.12 Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Probe XPS12	97
Tabelle 3.13 Ergebnisse zur Probe XPS13	98
Tabelle 3.14 Ergebnisse für die Bestimmung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses aus dem System $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_3$ (80 eV)	103
Tabelle 3.15 Ergebnisse für die Bestimmung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses aus dem System $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_3$ (20 eV)	103
Tabelle 3.16 Zusammenfassung der XPS Ergebnisse der Versuche mit molekularem Iod	105
Tabelle 3.17 Vergleich der experimentellen Ereignisse mit der Studie von ELLESTAD ET AL. (Ellestad et al. 1981)	106
Tabelle 3.18 Verleich der Banden für Iodsäure HIO ₃	107
Tabelle 3.19 Lage der Banden der Probe und mögliche Zuordnungen	108

1. Einleitung

1.1 Die Atmosphäre

Die Atmosphäre ist die Schutzhülle der Erde vor äußeren Einflüssen. Sie filtert schädliche Strahlungen aus dem elektromagnetischen Strahlungsspektrum der Sonne, bietet eine Isolierung gegen die Kälte des Weltalls und eine Vielzahl von Meteoriten und kosmische Staubpartikel verglühen in den oberen Schichten. Im Inneren ermöglicht sie einen globalen Stofftransport und einen Transfer zwischen der Bio-, der Hydro- und der Geosphäre. Erst dadurch werden Abläufe wie Wetterereignisse und klimatische Vorgänge oder - noch elementarer - die Atmung möglich.

Die Dicke der Atmosphäre beträgt durchschnittlich etwa 1000 km über dem Meeresspiegel und kann in fünf große Bereiche eingeteilt werden - Tropo-, Strato-, Meso-, Thermo- und Exosphäre - zwischen denen jeweils eine Grenzschicht - Tropo-, Strato- und Mesopause - vorhanden ist (siehe Abbildung 1.1).

Die Bereiche der Atmosphäre unterscheiden sich grundlegend in ihren chemischen und physikalischen Charakteristika sowie in ihrer Funktion im System Erde. Der Luftdruck der Atmosphäre nimmt in Richtung Weltraum kontinuierlich ab. Von etwa 10^5 Pa auf Meeresspiegelhöhe auf etwa 10^{-5} Pa im Bereich der oberen Thermosphäre. Der Temperaturverlauf zeigt ein differenzierteres Profil innerhalb der Atmosphäre. Bis zum Erreichen der Tropopause (10 - 15 km Höhe) fällt die Temperatur kontinuierlich bis auf einen Wert von etwa -50 °C ab. In der Stratosphäre (bis ~ 50 km Höhe) steigt die Temperatur infolge der UV-Absorption durch die "Ozonschicht" wieder bis auf einen Wert von ca. 0 °C. In der Mesosphäre und Mesopause (in ~ 85 km Höhe) liegt der Bereich der tiefsten Temperatur von etwa -90 °C. Die darüber liegenden Luftschichten der Thermosphäre weisen aufgrund der erhöhten Absorption von kurzwelliger Strahlung durch Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle eine höhere Temperatur von ca. -30 bis -20 °C auf. Die Thermosphäre erstreckt sich bis zu einer Höhe von 500 km. Die äußerste Schicht der Atmosphäre - die Exosphäre - wird durch nur wenige Moleküle gebildet, die genügend Energie besitzen, um das Gravitationsfeld der

Erde verlassen zu können. Die obere Grenze verläuft fließend zwischen 1000 und 2000 km über dem Meeresspiegel.

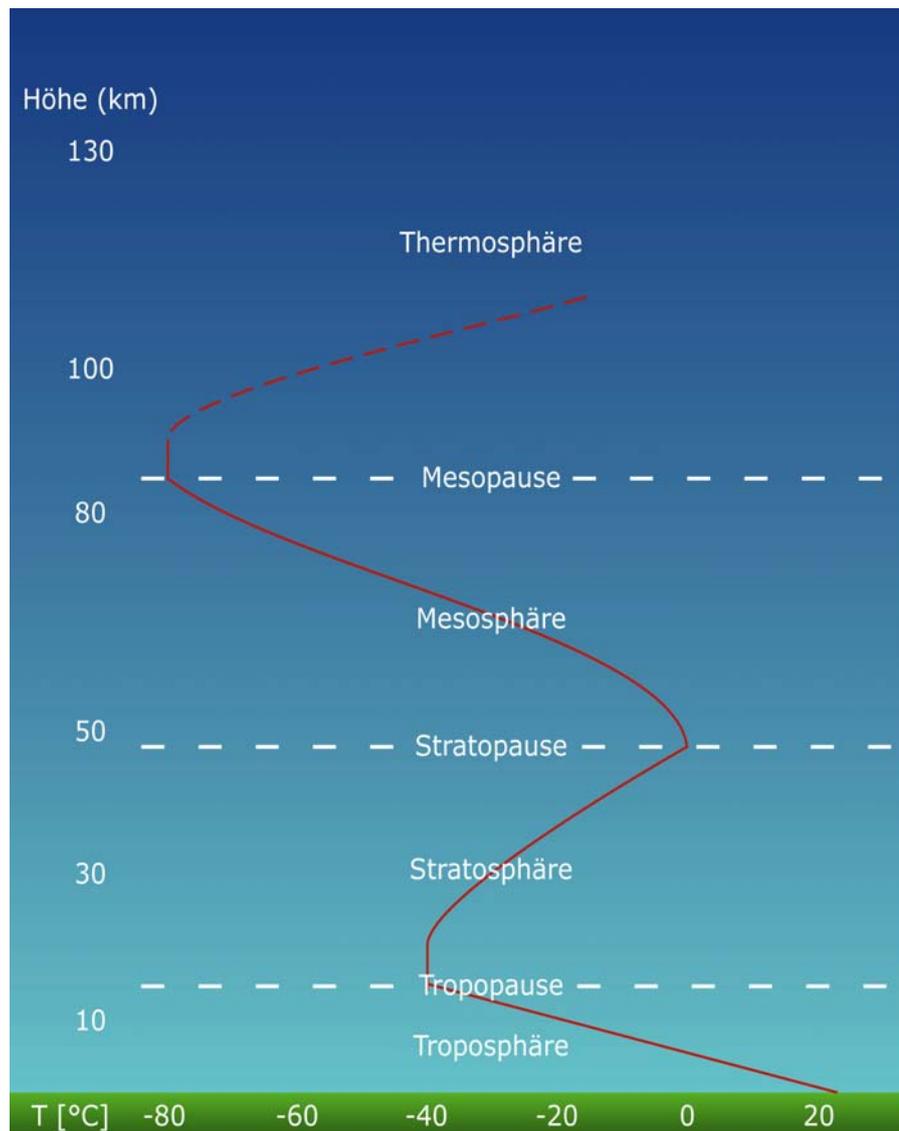


Abbildung 1.1 Vertikaler Aufbau der Atmosphäre mit Temperaturverlauf

In den oberen Schichten der Atmosphäre (Thermo- und Mesosphäre) befindet sich nur ein kleiner Teil der Atmosphärenmasse, für die meisten atmosphärenchemischen Prozesse sind diese Regionen daher weniger interessant. Die Chemie der Stratosphäre ist vor allem wegen des Abbaus der "Ozonschicht" durch anthropogene Emissionen im Blickpunkt der Forschung. Die langsame vertikale Durchmischung aufgrund der nach oben hin steigenden Temperatur und die globale Reichweite des horizontalen Transportes innerhalb der Stratosphäre sind weitere Gesichtspunkte bei den Untersuchungen.

Der Großteil der Luftmasse (ca. 90 %) befindet sich innerhalb der ersten zehn Kilometer über dem Meeresniveau. Der Bereich der Troposphäre ist durch eine hohe Dynamik geprägt. Chemische Verbindungen werden auf- und wieder abgebaut, verändern ihren Aggregatzustand und werden aus dem aktiven Reak-

tionsraum entfernt, andere Komponenten kommen aus den Bereichen der Bio-, Hydro- oder Geosphäre hinzu. Auf Grund dieser Vielzahl von Prozessen ist es kaum möglich, die genaue Zusammensetzung der Atmosphäre (Troposphäre) anzugeben. Die Hauptkomponenten sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Darüber hinaus gibt es mehrere 1000 weitere Komponenten, von denen etwa 200 relativ häufig gefunden werden können. Ein weiterer wichtiger Bestandteil neben den Molekülen in der Gasphase sind die in der Atmosphäre suspendierten Partikel.

Bestandteil	Formel	Konzentration [%]
Stickstoff	N ₂	78,110
Sauerstoff	O ₂	20,953
Argon	Ar	0,934
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	0,035
Neon	Ne	0,0018
Helium	He	0,0005
Methan	CH ₄	0,00017
Krypton	Kr	0,00011
Wasserstoff	H ₂	0,00005
Ozon	O ₃	0,000001-0,000005

Tabelle 1.1 Zusammensetzung der Trockenluft in Bodenhöhe in entlegenen Kontinentalgebieten (Quelle: (Graedel et al. 1994))

1.2 Aerosole und Hydrossole

Neben gasförmigen Komponenten können chemische Substanzen auch in Form von Tröpfchen oder Partikeln in der Atmosphäre vorliegen. Bestehen diese Tröpfchen aus Wasser handelt es sich um so genannte Hydrossole, in allen anderen Fällen um so genannte Aerosole.

Partikel sind allgegenwärtig in der Tropo- und der Stratosphäre und besitzen abhängig von ihrer Größe und ihrer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften und Funktionen. Die Größenverteilung der Partikel erstreckt sich über einen Bereich von fünf Größenordnungen und reicht von Nukleationskeimen, die sich aus wenigen Dutzend Molekülen zusammensetzen, mit einer Größe von einigen Nanometern bis zu Algen und Pollen, die Größen von 100 Mikrometern (Abbildung 1.2) erreichen. Im Bereich von 0,001 bis etwa 0,015 µm spricht man von ultrafeinem Aerosol (engl. *nucleation mode*). Den Bereich der größeren Partikel mit einem Durchmesser von 0,015 bis 2,5 µm bezeichnet man als feines Aerosol (engl. *accumulation mode*) und Partikel, die größer als 2,5 µm sind, als grobe

Partikel (engl. *coarse particle mode*). Auch die Anzahlkonzentration bewegt sich über mehrere Größenordnungen. In sehr "sauberen" Regionen der Atmosphäre liegen die Konzentrationen bei einigen hundert Partikel pro Kubikzentimeter.

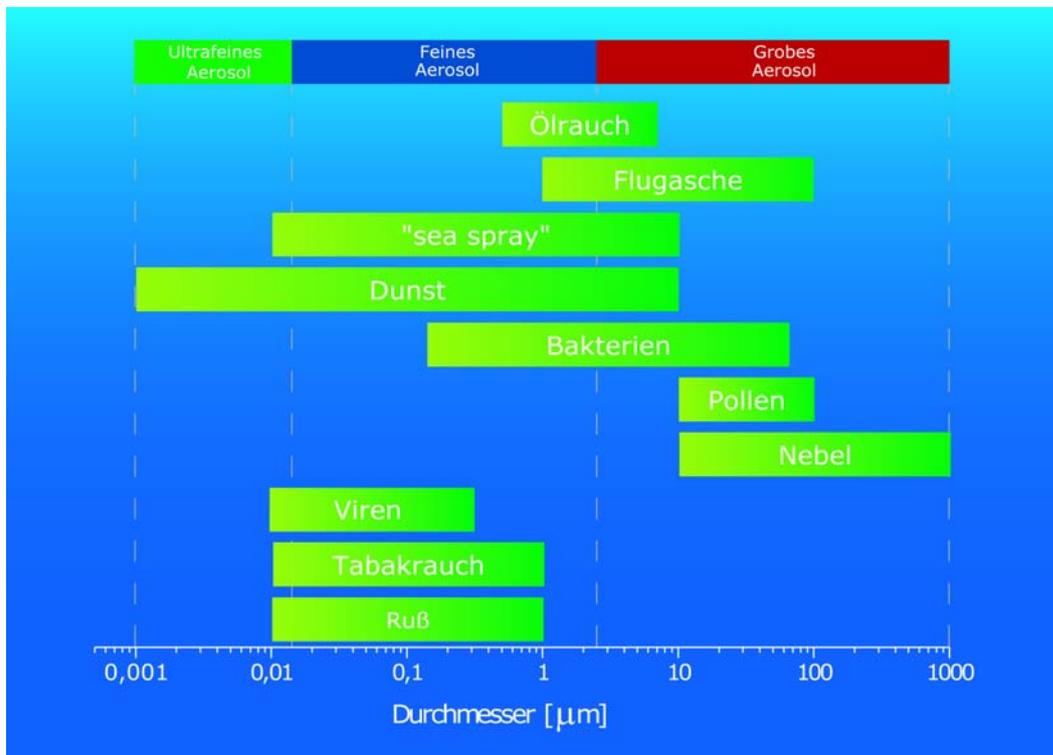


Abbildung 1.2 Größenverteilung von unterschiedlichen Partikelarten

Während eines intensiven Partikelbildungsereignis an der Küste kann die Konzentration auf 10^6 Partikel·cm⁻³ (O'Dowd et al. 2002a) steigen, in Abgaswolken von Verbrennungsmotoren konnten unter bestimmten Bedingungen kurzzeitige Konzentrationen von bis zu 10^{10} und 10^{11} Partikel pro Kubikzentimeter im Bereich der ultrafeinen Aerosole modelliert werden (Pohjola et al. 2003).

Die Partikel können aus unterschiedlichen Quellen (Abbildung 1.3) stammen, die je nach ihrer Herkunft in natürliche (biogene) oder menschenbeeinflusste (anthropogene) Quellen differenziert werden. Weiterhin werden die Partikel nach der Art ihrer Entstehung in zwei Typen klassifiziert.

1.2.1 Primäre Aerosole

Aerosol, das direkt bei mechanischen Vorgängen, Verbrennungen etc. entsteht, wird primäres Aerosol genannt. Typische Quellen für primäre, biogene Aerosole sind zum Beispiel die unterschiedlichen Erosionsprozesse. Durch Wind können Staub- oder Sandkörner vom Boden abgehoben und durch die Atmosphäre transportiert werden. Die Reichweite dieses Transportprozesses kann abhängig von der Korngröße und der Windgeschwindigkeit mehrere tausend Kilometer betragen. So zeigen Studien, dass Sandstürme auf dem asiatischen Festland Einfluss auf die Luftqualität in Taiwan haben (Lin et al. 2004), der

Langreichweitentransport dieser Stäube auch den westlichen Pazifik und den nordamerikanischen Kontinent erreichen kann (VanCuren et al. 2002) und jedes Jahr in den Monaten Juni bis August etwa 100 Tg Staub und Sand aus Afrika über den Atlantik auf den amerikanischen Kontinent transportiert werden (Kaufman et al. 2005).

Eine weitere biogene Quelle für primäres Aerosol, die ganz erheblichen Einfluss auf das Erdklima haben kann, sind Vulkanausbrüche (Robock 2000). Extrem starke Ausbrüche, wie der Ausbruch des Tambora Vulkans auf Sumbawa (Indonesien) im Jahre 1815, können Asche und Staub bis zu 40 Kilometer hoch schleudern und dadurch eine globale Abkühlung verursachen (Oppenheimer 2003).

Neben diesen beiden wesentlichen Prozessen spielt die Erosion epikutikulärer Wachse von der Blattoberfläche von Pflanzen eine untergeordnete Rolle, da sie nur in geringem Maße zur Gesamtmasse des Aerosols beiträgt (Alves et al. 2002).

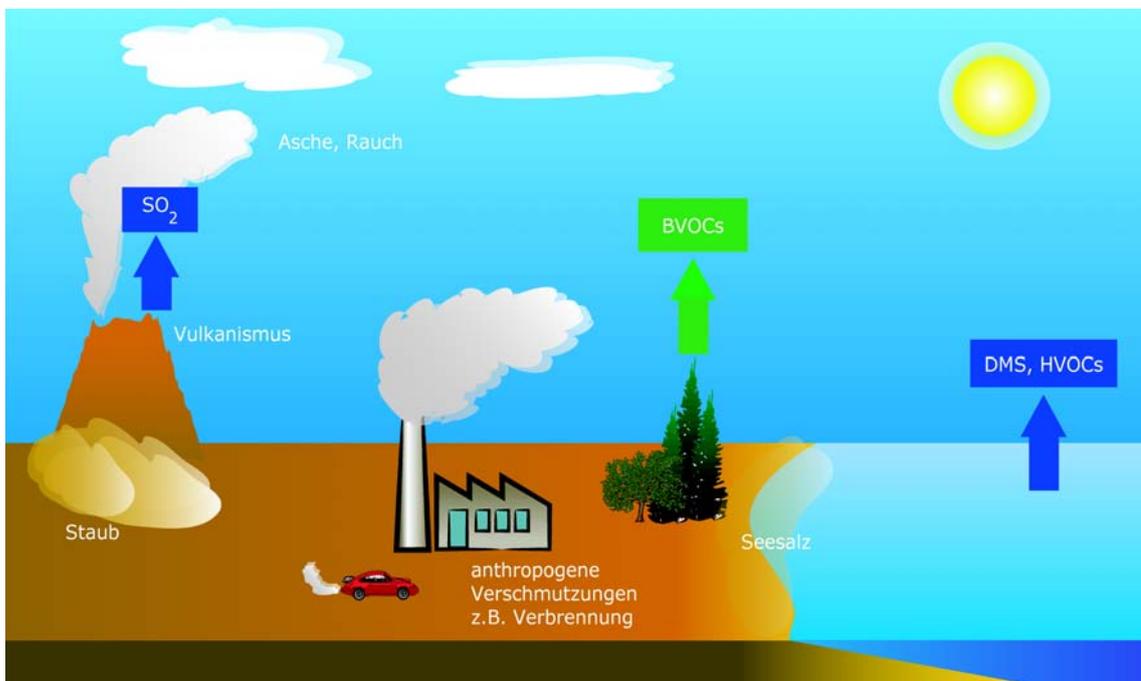


Abbildung 1.3 Quellen für atmosphärisches Aerosol (Pfeile zeigen Emissionen von Vorläufersubstanzen für sekundäres Aerosol)

Wesentliche größere Mengen von Partikeln werden durch den so genannten "sea spray" gebildet, bei dem sowohl hohe Wellen an Land gebrochen als auch durch höhere Windgeschwindigkeiten auf der offenen See sogenannte „white caps“ gebildet werden. Hierdurch entstehen feine Wassertröpfchen, die eine Vielzahl von gelösten Elementen enthalten (Murphy et al. 1997; Xie et al. 1999; Wang et al. 2002). Da etwa 70 Prozent der Erdoberfläche mit Wasser bedeckt ist und es mehrere tausend Kilometer Küsten gibt, ist davon auszugehen, dass die aus dem "sea spray" resultierenden Partikel, obwohl die durchschnittliche Ver-

weildauer in der Atmosphäre aufgrund ihrer Größe entsprechend gering ist, einen erheblichen Einfluss auf das Erdklima haben.

Zusätzlich zu den Erosionsprozessen gibt es verschiedene Vorgänge, durch die der Mensch ebenfalls direkt Partikel in die Atmosphäre emittiert. Eine diesbezüglich große Quelle stellt der Straßenverkehr dar (Etyemezian et al. 2003a; Etyemezian et al. 2003b); hier werden durch die Reifen Stäube von der Straße aufgewirbelt, es kommt zu Abriebprozessen an den Reifen sowie zur Emission von Schmierfetten und -ölen aus Motor und Getriebe. Darüber hinaus entstehen größere Partikelmengen durch industrielle Anlagen, wie beispielsweise metallverarbeitende Betriebe oder Tagebergbau.

Neben den o.g. Partikelquellen, die aus mechanischen Prozessen resultieren, spielen auch Verbrennungsprozesse als Partikelverursacher eine wichtige Rolle. Im Rahmen solcher Verbrennungsprozesse ist zwischen biogenen und anthropogen verursachten Abläufen zu differenzieren. Als biogene Abläufe werden hauptsächlich die natürlich auftretenden Waldbrände zusammengefasst, deren Beitrag zu den Verbrennungsaerosolen aber sowohl räumlich als auch zeitlich sehr unterschiedlich ist. Darüber hinaus ist anzumerken, dass eine Differenzierung von natürlichen und anthropogenen Waldbrandursachen sehr schwierig ist.

Aerosoltyp	mittlere globale Emission (Tg·a ⁻¹)	Bereich (Tg·a ⁻¹)
Kohlenstoffhaltige Aerosole		
<i>Organische Materie (0 - 2 µg)</i>		
Biomassenverbrennung	54	45 - 80
Fossile Treibstoffe	28	10 - 10
Biogene Partikel (>1 µm)	56	0 - 90
<i>Ruß (0 - 2 µm)</i>		
Biomasseverbrennung	5,7	5 - 9
Fossile Treibstoffe	6,6	6 - 8
Flugzeuge	0,006	
Industrieabgase, Stäube (> 1 µm)	100	40 - 130
sea spray		
d < 1 µm	54	18 - 100
d = 1 - 2 µm	3290	1000 - 6000

Tabelle 1.2 Emissionsquellen der Primären Aerosole im Jahr 2000 (Quelle: IPCC Report Climate Change 2001 (Houghton et al. 2001))

Aerosoltyp	mittlere globale Emission (Tg·a ⁻¹)	Bereich (Tg·a ⁻¹)
Total	3340	1000 - 6000
Mineralische Stäube / Böden		
d < 1 µm	110	
d = 1 - 2 µm	290	
d = 2 - 20 µm	1750	
Total	2150	1000 - 3000

Tabelle 1.2 Emissionsquellen der Primären Aerosole im Jahr 2000 (Quelle: IPCC Report Climate Change 2001 (Houghton et al. 2001))

Der deutlich höhere Anteil der entstehenden Partikel wird durch die anthropogenen Quellen verursacht. Die Partikelbildung resultiert u.a. aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Fahrzeugen - wie PKW's und LKW's (Rogge et al. 1993; Shi et al. 2001) - , Häusern und industriellen Anlagen (Vallius et al. 2003; Braga et al. 2005) sowie aus der Verbrennung von Holz (Tian et al. 2004), der Zubereitung von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln in urbanen Regionen (insbesondere durch Braten, Grillen etc.) (Rogge et al. 1991; Fraser et al. 2003; He et al. 2004) und aus Zigarettenqualm (Rogge et al. 1994; Morrical et al. 2002). In Tabelle 1.2 sind die Quellen der Primäraerosole einschließlich der hierfür jeweils geschätzten Mengen für das Jahr 2000 zusammengefasst.

1.2.2 Sekundäre Aerosole

Die zweite Klasse, in die Aerosole eingruppiert werden, sind die sekundären Aerosole. Während primäre Aerosole direkt im Rahmen von Erosions- oder Verbrennungsprozessen entstehen, findet bei der Bildung von sekundärem Aerosol eine Phasenumwandlung gasförmiger Vorläufersubstanzen statt, die aus unterschiedlichen anthropogenen und biogenen Quellen stammen können. Die geschätzten Emissionen für Quellen von sekundärem Aerosol und deren potentielle Quantifizierungsunsicherheiten sind in Tabelle 1.3 zusammengefasst.

Die Vorläufersubstanzen reichern sich in der Gasphase der Atmosphäre an und kondensieren ab einem bestimmten Punkt aus (engl.: *gas-to-particle conversion*). Dabei kann dieser Prozess direkt aus der Gasphase stattfinden und zu einer Erhöhung der Partikelanzahl führen, in diesem Fall spricht man von einer homogenen Nukleation. Kondensieren die Gasmoleküle jedoch aus und lagern sich an bereits vorhandene Partikel an, so handelt es sich um eine heterogene Nukleation. Bei diesem Prozess wird nicht die Anzahl der Partikel, sondern die Oberfläche des Aerosols vergrößert. Für die homogene Nukleation ist es not-

wendig, dass die Gasphasenkonzentration den Gleichgewichtsdampfdruck der jeweiligen Substanz in einem kleinen Bereich der Phase überschreitet und es zu einer Übersättigung kommt. Im Falle der heterogenen Nukleation ist dies nicht erforderlich. Bereits kleine Substanzkonzentrationen können auf der Oberfläche von vorhandenem Aerosol adsorbiert werden.

Aerosoltyp	mittlere globale Emission (Tg·a ⁻¹)	Bereich (Tg·a ⁻¹)
Sulfate (als NH₄HSO₄)	200	107 - 374
anthropogene Quellen	122	69 - 219
biogene Quellen	57	28 - 118
vulkanische Quellen	21	9 - 48
Nitrate (als NO₃⁻)		
anthropogene Quellen	14,2	9,6 - 19,2
natürliche Quellen	3,9	1,9 - 7,6
Organische Komponenten		
anthropogene Quellen	0,6	0,3 - 1,8
flüchtige organische Komponenten (VOC)		
biogene VOC	16	8 - 40

Tabelle 1.3 geschätzte Emissionen von sekundärem Aerosol (Quelle: IPCC Report Climate Change 2001 (Houghton et al. 2001))

Die homogene Nukleation ist wiederum in zwei Arten zu differenzieren, da die für die Phasenumwandlung notwendige Übersättigung der Gasphase auf zwei unterschiedliche Arten erreicht werden kann.

Im ersten Fall steigt die Konzentration einer Verbindung in der Gasphase solange an, bis der Gleichgewichtsdampfdruck überschritten wird und die Nukleation einsetzt. Dies wird als homogene homomolekulare Nukleation bezeichnet. Die hierfür erforderliche Übersättigung der Gasphase wird in der freien Atmosphäre allerdings nicht erreicht, so dass diese Art der Nukleation nur unter Laborbedingungen beobachtet werden kann.

Im zweiten Fall erfolgt eine Reaktion einer leicht flüchtigen - sehr häufig organischen - Substanz (engl. *volatile organic component (VOC)*) mit einem freien Radikal in der Gasphase. Das gebildete Produkt verfügt in den meisten Fällen über einen niedrigeren Dampfdruck als die Ausgangssubstanzen, so dass es

schneller zu einer Übersättigung der Gasphase kommt und der Vorgang der Phasenumwandlung und Partikelbildung einsetzt. Da im Rahmen dieser Nukleation unterschiedliche chemische Verbindungen beteiligt sind, spricht man von einer homogenen heteromolekularen Nukleation. Typische heteromolekulare Nukleationen sind die Oxidation von Isopren (Seinfeld et al. 1998)(Kap. 5.9.1) und die Schwefelsäurebildung (Kap. 5.15.1).

1.2.2.1 Bildungsmechanismen von sekundären Aerosolen

Die Bildungsmechanismen, unter denen die verschiedenen Arten der Nukleation ablaufen, sind noch weitestgehend unzureichend aufgeklärt. Es gibt verschiedene Modellansätze, um den Prozess zu erklären. Nach dem klassischen Ansatz der binären homogenen Nukleation reagieren - wie weiter oben beschrieben - zwei Substanzen miteinander, z. B. H_2O und H_2SO_4 , unter der Bildung einer schwerer flüchtigen Substanz, die bei Erreichen eines bestimmten Übersättigungsgrades kondensiert und Nukleationskeime bildet. Beschrieben wird dieser Ansatz von SEINFELD ET AL. (Seinfeld et al. 1998).

Eine Erweiterung dieses Ansatzes stellt die ternäre Nukleation dar, die u.a. in der Arbeit von KULMALA ET AL. (Kulmala et al. 2002) beschrieben wird. Feldmessungen haben gezeigt, dass mit Hilfe des klassischen Ansatzes Nukleationsereignisse in der freien Atmosphäre unter bestimmten Bedingungen nur unzureichend oder gar nicht erklärt werden können. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Partikel zeigte, dass neben der Schwefelsäure auch Ammonium in den Partikeln vorhanden war. Infolge dessen wurde ein neues Modell erstellt, in dem die Partikelbildung durch das Reaktionssystem $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ simuliert wurde. Die damit bestimmten Nukleationsraten lagen deutlich über den Raten, die mit dem klassischen System bestimmt werden konnten, und waren relativ gut mit den gemessenen Raten in der Atmosphäre zur Deckung zu bringen.

Zwei weitere Modellansätze - die ioneninduzierte (Laakso et al. 2002) und die ionenunterstützte Nukleation (Yu et al. 2000) -, berücksichtigen demgegenüber die elektrische Wechselwirkungen bzw. Colombrkräfte bei der Partikelbildung.

Der Ansatz der ioneninduzierten Nukleation geht davon aus, dass durch die elektrischen Wechselwirkungen zwischen Ionen und dem kondensierenden Dampf die freie Energie, die zur Clusterbildung benötigt wird, gesenkt und dadurch die Nukleation begünstigt wird. Damit dieser Prozess ablaufen kann, ist allerdings eine hohe Produktionsrate von Ionen notwendig, so dass dieser Nukleationsmechanismus nur in den höheren Schichten der Atmosphäre erfolgen kann und Nukleationsereignisse in den unteren Schichten folglich nicht erklärbar sind.

Die ionenunterstützte Nukleation nimmt an, dass die Kondensation auf die Oberfläche von geladenen Partikeln durch Colombr-Anziehungskräfte unterstützt wird. Die mit diesem Ansatz möglichen Nukleationsraten können die

meisten im Feld gemessenen Raten - allerdings mit Ausnahme, der an der Küste gemessenen Raten - erklären. Die verschiedenen Arten und Mechanismen der Nukleation sind in Abbildung 1.4 zusammengefasst.

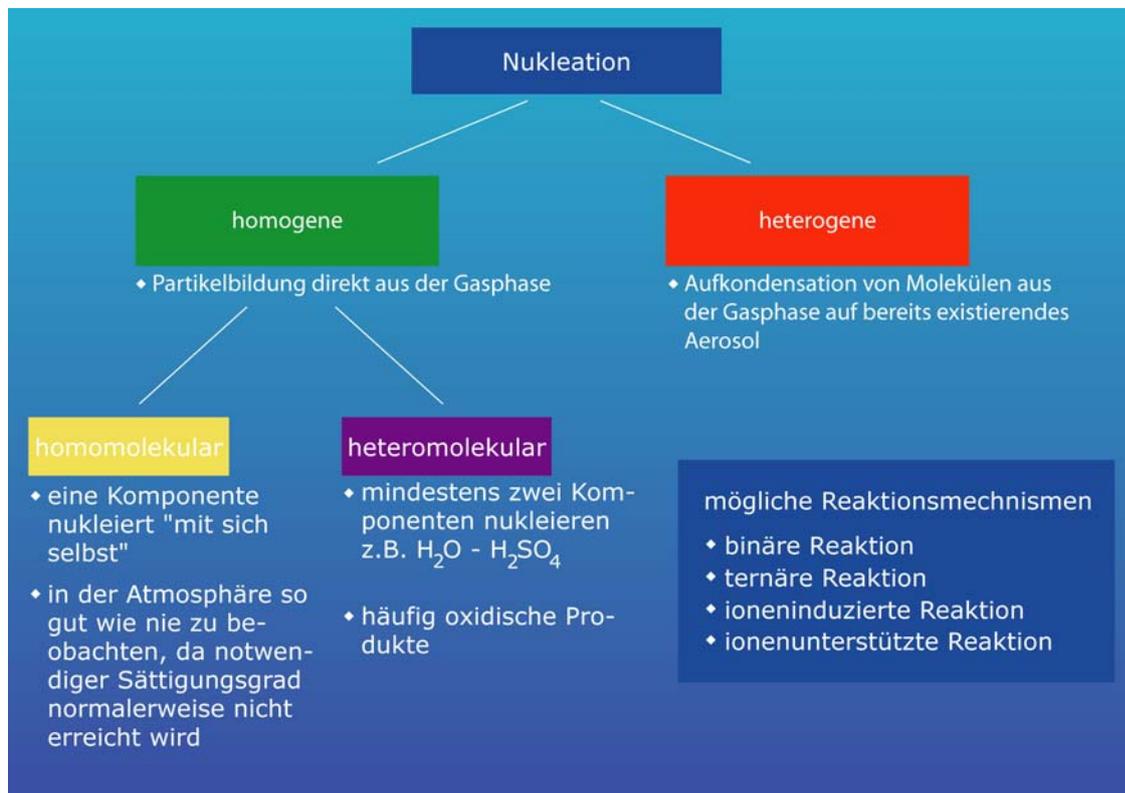


Abbildung 1.4 schematische Darstellung der Nukleationstypen

1.2.2.2 Atmosphärische Entwicklung von Aerosolen

Die Partikel, die durch Nukleation bzw. Phasenumwandlung von gasförmigen Verbindungen gebildet werden, sind zu Beginn ihrer Existenz nur wenige Nanometer groß und damit kleiner als die meisten primären Aerosole (Abbildung 1.2). Durch Zusammenlagerung (engl. *coagulation*) von bereits vorhandenen Partikeln und auf Grund heterogener Nukleation bzw. Kondensation von Gasmolekülen auf die Oberfläche des Aerosols können diese Nukleationskerne wachsen.

Neben den Bildungs- und Wachstumsprozessen existieren verschiedene Mechanismen, die die Partikel aus der Atmosphäre entfernen. Im Bereich des ultrafeinen Aerosols sind dies primär Prozesse der nassen Deposition, unterschieden wird hierbei zwischen dem "*washout*"- und dem "*rainout*"-Effekt. Beim "*rainout*" fungieren die Partikel als CCN (s. unten) und regnen in dem entstandenen Tropfen ab. Der "*washout*"-Effekt beschreibt einen anderen Aufnahmemechanismus. In diesem Fall wird das Aerosol vom bereits existierenden Tropfen, während er zu Boden fällt, aufgenommen und so aus der Atmosphäre entfernt. Ein weiterer wichtiger Prozess zur Entfernung des ultrafeinen Aerosols ist die Diffusion auf die Oberfläche von größeren Partikeln. Feines Aerosol wird eben-

falls durch die nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt; bei Partikeln dieser Größe spielt die Diffusion nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Partikel mit einem Durchmesser über $2,5 \mu\text{m}$ werden durch Sedimentation, Impaktion und den "washout"-Effekt eliminiert. Partikel dieser Größenordnung können nicht mehr als CCN fungieren. Die verschiedenen Prozesse der Aerosolentwicklung in den unterschiedlichen Größenbereichen sind in Abbildung 1.5 zusammengefasst.

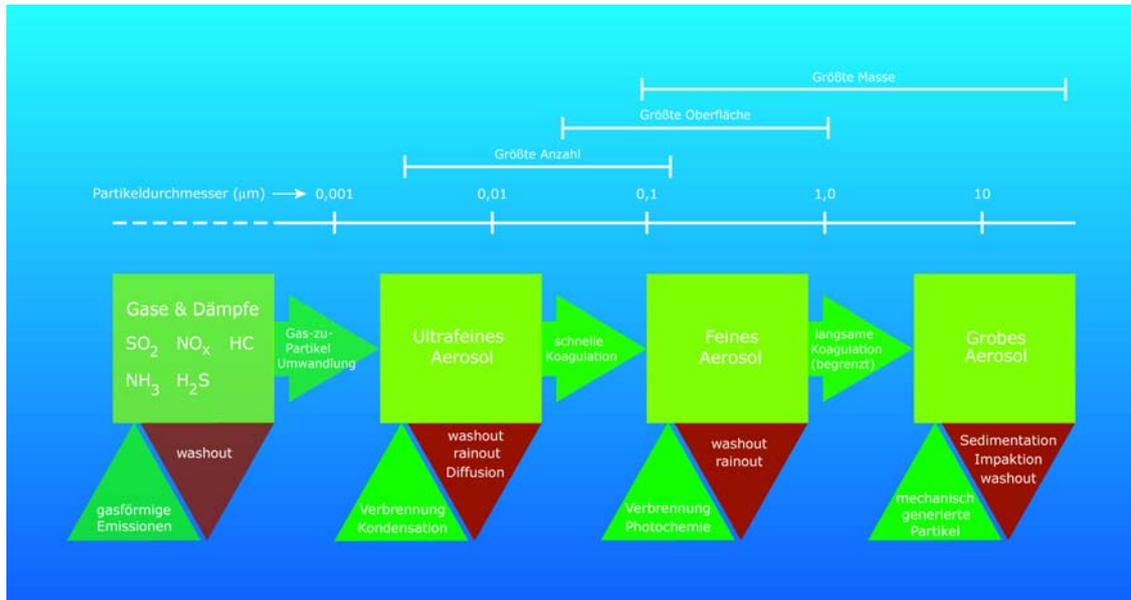


Abbildung 1.5 Aerosolentwicklungsprozesse in der Atmosphäre (Quelle: HINDS (Hinds 1999))

1.2.2.3 Eigenschaften und Auswirkungen von Aerosolen auf den Menschen und das globale Klima

Wie schon oben erwähnt, haben Partikel in unterschiedlichen Größen und aus unterschiedlichen Quellen, verschiedene Eigenschaften, die den Menschen bzw. die Biosphäre direkt oder indirekt betreffen können. Direkt betroffen ist der Mensch durch Partikel, die einen Durchmesser von $< 2,5 \mu\text{m}$ haben. Diese Partikel können während des Atmungsvorganges bis in die Lunge vordringen, sich dort ablagern und abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung Erkrankungen, wie z.B. Lungenkrebs oder Entzündungen auslösen. Insbesondere Partikel, die aus Verbrennungsprozessen resultieren, stehen in Verdacht, ein besonderes Gefahrenpotential für den Menschen darzustellen (Venkataraman et al. 1998; Heal et al. 2005). In diesem Zusammenhang sind auch Bioaerosole wie Viren, Bakterien, Sporen und Pollen erwähnenswert, die größtenteils ebenfalls zur Gruppe der feinen, lungengängigen Aerosole gehören und zu Infektionen und Erkrankungen führen können.

Eher indirekt ist der Effekt der Partikel durch optische Lichtstreuung auf die Biosphäre. Partikel, deren Durchmesser im Bereich von $0,1$ bis $1 \mu\text{m}$ liegen, streuen das Licht der Sonne besonders effektiv. Dies hat zur Folge, dass die

effektive Sichtweite in der Atmosphäre sinkt und die Intensität der Einstrahlung reduziert wird. Da der Stoffwechsel sowohl der Fauna als auch der Flora von der Lichtintensität der Sonne beeinflusst wird, hat eine Reduzierung der Intensität durch erhöhte Streuung an Partikeln negative Folgen für die Organismen der Biosphäre.

Die optische Streuung des Sonnenlichts hat aber nicht nur Auswirkungen auf die Biosphäre der Erde. Die Untersuchungen, die im Bericht des IPCC (Houghton et al. 2001) zusammengefasst werden, zeigen zwar, dass das momentane Wissen über die Chemie der Atmosphäre nicht ausreicht, um ein exaktes Klimamodell der Erde zu erstellen. Die bisherigen Ergebnisse der Forschung lassen aber den Schluss zu, dass die Aerosole, abhängig von ihrer jeweiligen Quelle, einen positiven oder negativen Effekt auf die Strahlungsbilanz des Planeten haben. Der Bericht weist aber auch darauf hin, dass bei manchen Aerosolarten, z.B. bei aus der Verbrennung von Biomasse resultierender Partikel noch sehr große Unsicherheiten über die Stärke dieses Effekts existieren. Bei Aerosolen, die aus Erosion von mineralischem Staub gebildet werden, besteht im Übrigen derzeit noch keinerlei Kenntnis, ob die hierdurch entstehenden Auswirkungen auf die Strahlungsbilanz positiv oder negativ sind.

Grund für diese Veränderungen der Bilanz ist, dass sowohl die ankommende Strahlung der Sonne als auch - wenn auch in deutlich geringerem Maße - die terrestrische Rückstrahlung der Erde reflektiert bzw. absorbiert werden.

Neben diesen Streueffekten existiert ein weiterer Effekt, der einen erheblichen negativen Einfluss auf die Strahlungsbilanz haben könnte. Ohne die Existenz von Partikeln in der Atmosphäre wäre eine Wolkenbildung nicht möglich. Erst durch das Vorhandensein von feinen Aerosolen sinkt der Grad der für die Wolkenbildung notwendigen Wasserdampfübersättigung der Atmosphäre auf ein natürlich vorkommendes Niveau. Die Größe der Partikel, die als wolkenbildende Kondensationskerne (engl: *cloud condensation nuclei (CCN)*) dienen können, und der Grad der Übersättigung mit Wasserdampf sind abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. ihrer Hydrophilie/Hydrophobie. Nur Partikel, die teilweise aus wasserlöslichen Verbindungen bestehen, haben einen merklichen Einfluss auf die Wolkenbildung (Kulmala et al. 1996). Zum Beispiel berichteten HUDSON und CLARK (Hudson et al. 1992), dass annähernd 70 % der Partikel mit einem Durchmesser von größer $0,024 \mu\text{m}$ in den Rauchwolken der brennenden Ölquellen von Kuwait in Folge des ersten Golfkrieges 1991 aktive CCN waren. Aufgrund ihrer chemischen Komposition aus Salz, Sulfat und Ruß war eine Wasserdampfübersättigung von nur 0,2 Prozent erforderlich, um eine Wolkenbildung zu ermöglichen. Da die Anzahl der aktiven CCN in der Atmosphäre aufgrund zahlreicher verschiedener Prozesse variiert, ist auch die Wolkenbedeckung und damit die Albedo des Planeten variabel. Nach Schätzungen kann dieser Effekt bis zu $-2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ in der Strahlungsbilanz ausmachen und könnte damit, nach den Treibhausgasen, den zweistärksten Effekt darstellen (Abbildung 1.6).

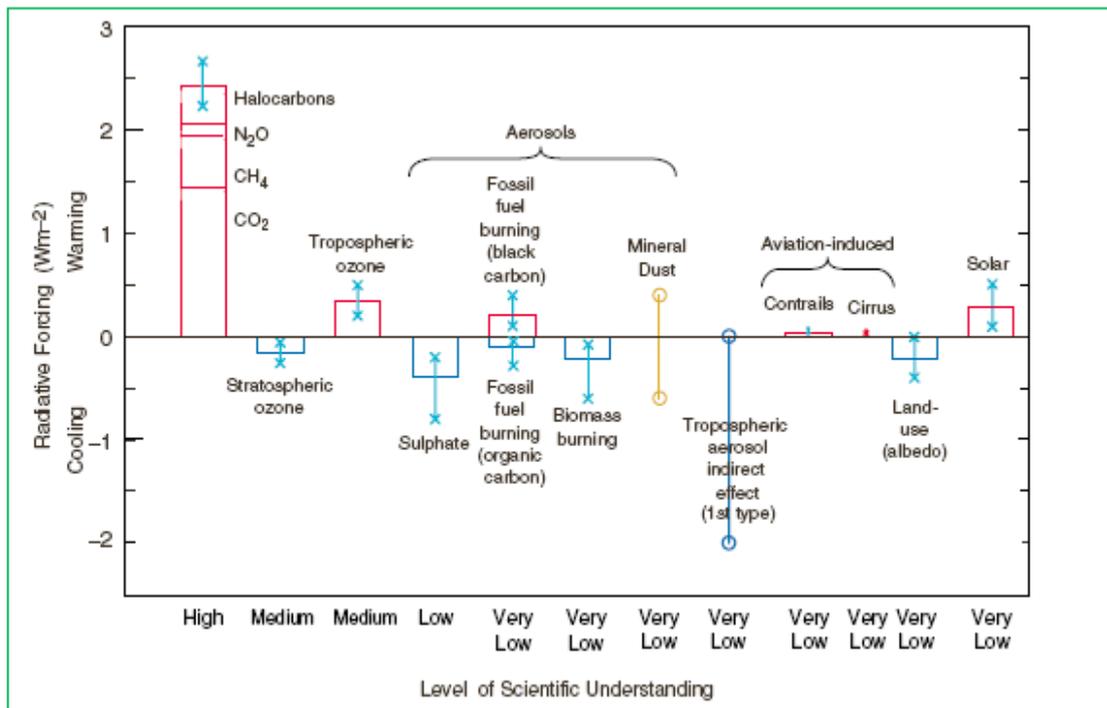


Abbildung 1.6 Einfluss von unterschiedlichen Faktoren auf die Strahlungsbilanz der Erde (Quelle: IPCC Report (Houghton et al. 2001))

1.2.2.4 Quellen von sekundärem Aerosol

Um genaue Aussagen über die Auswirkungen luftgetragener Partikel auf das Erdklima machen zu können, ist es notwendig weitere Kenntnisse über die Entstehung, Entwicklung und Entfernung der Aerosole aus der Atmosphäre zu erlangen. In zahlreichen Feldmessungen und Expeditionen konnten unterschiedliche Regionen identifiziert werden, in denen Partikelneubildung stattfindet. Ein Teil dieser Untersuchungen in den letzten zehn Jahren wurden von KULMALA ET AL. (Kulmala et al. 2004) zusammengefasst. Es zeigt sich, dass große Anzahlkonzentrationen von Partikeln mit einem Durchmesser von 3 - 15 nm in der freien Troposphäre und besonders in der Nähe von Wolken gefunden wurden (Weber et al. 2001; Twohy et al. 2002). Weiterhin wurden Nukleationsereignisse in den kontinentalen Grenzschichten beobachtet, wobei sich die Messungen vom subarktischen Lappland (Kulmala et al. 1998), über die borealen Nadelwälder Südfinnlands (Mäkelä et al. 1997) bis in die industriell beeinflussten landwirtschaftlich genutzten Regionen Deutschlands reichen (Birmili et al. 2000). Es wurden Messungen in Städten wie Helsinki (Väkevä et al. 2000) und Großstädten, z. B. in Atlanta und Pittsburgh (Woo et al. 2001; Stanier et al. 2002) durchgeführt. Darüber hinaus konnten Nukleationsereignisse auf Bergen (Weber et al. 1995; Weber et al. 1997) und in Küstenbereichen (O'Dowd et al. 1999) detektiert werden.

Ein Vergleich der Messungen zeigt, dass fast alle Nukleationsereignisse bei Tageslicht zu beobachten waren. Dies lässt darauf schließen, dass photochemi-

sche Prozesse eine zentrale Rolle bei der Partikelbildung spielen. An der Mehrzahl der Messpunkte lagen die Nukleationsraten für 3-nm-Partikel häufig im Bereich von $0,01 - 10 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. In den urbanen Regionen waren bereits deutlich höhere Raten ($\sim 100 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) zu beobachten. Die höchsten Werte für die Partikelbildungsrate wurden in industriellen Abgaswolken mit einer hohen SO_2 -Konzentration und in den Küstenregionen gefunden. Dort konnten Bildungsrate im Bereich von $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ bestimmt werden. Auch die Wachstumsraten, die typischerweise im Bereich von $1 - 20 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ liegen, liegen in den Küstenbereichen um bis zu Faktor 10 höher.

1.2.3 Küstennahe/Maritime Partikelbildungsphänomene

70 Prozent der Oberfläche der Erde sind mit Ozeanen und Wasserflächen bedeckt. Seesalzpartikel stellen eine der größten Fraktionen der Primäraerosole. Darüber hinaus sind die Ozeane und ihre Küsten aber auch eine Region, in der es zur intensiven Bildung von sekundären Aerosolen kommt.

Im Jahre 1912 veröffentlichte der schottische Physiker JOHN AITKEN einen Bericht über die sonnenstrahleninduzierte Dunstbildung an der Küste (Aitken 1912). Schon Jahre zuvor hatte er durch die Entwicklung eines Kondensationskernzählers (engl: *condensation nuclei counter*) die Grundlage für die quantitative Analyse der Partikelanzahlkonzentration in der Atmosphäre geschaffen. In Untersuchungsreihen Ende des 19. Jahrhunderts konnte er den Zusammenhang zwischen der Intensität der Sonneneinstrahlung und der Partikelkonzentration beweisen (Aitken 1884; Aitken 1885; Aitken 1888; Aitken 1891).

Seit dem Ende der zwanziger Jahre des 20. Jahrhunderts ist bekannt, dass Emissionen von Seetang zu erhöhten Iodkonzentrationen in den Küstenbereichen führen (Kylin 1929). Die ersten Untersuchungen über das atmosphärische Vorkommen von Iod führten HEYMANN, VON FELLERBERG und CAUER in den dreißiger Jahren durch (Nachbetrachtung durch DUCE (Duce et al. 1965)). Diese Studien erfassten die Summenkonzentration des Iods in der Gas- und der Partikelphase.

Zahlreiche Messungen über der Oberfläche des Meeres seit 1980 zeigten das Vorhandensein von unterschiedlichen iodierten Kohlenwasserstoffen, die aus biogenen Quellen stammen. Darunter sind Verbindungen wie Methyljodid (CH_3I), Diiodmethan (CH_2I_2), Chloriodmethan (CH_2ClI), Iodethan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) oder Iodpropan ($\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$), wobei Methyljodid die dominierende Spezies ist. Darüber hinaus konnte auch Diiodmethan in höheren Konzentrationen gefunden werden. Aufgrund der photochemisch labilen Kohlenstoff-Iod-Bindung besitzen diese Verbindungen ein großes Ozonabbaupotential in der Troposphäre. Besonderes Interesse am atmosphärischen Verhalten der Iodspezies entstand durch die Studie von Davies, der zeigte, dass Iodverbindungen, wie CH_3I , in der tropischen Konvektionszone auch die Stratosphäre erreichen können (Davis et al.

1996). Berechnungen haben ergeben, dass Iod in der Stratosphäre Ozon etwa 1000mal effektiver als Chlor abbauen kann und damit einen entscheidenden Beitrag im Strahlungshaushalt haben könnte (Solomon et al. 1994).

Weiterhin führten GÄBLER & HEUMANN 1993 und WIMSCHEIDER & HEUMANN 1995 vor dem Hintergrund des Reaktorunfalls von Tschernobyl und radioaktiver Iodemissionen von industriellen Einrichtungen zur Nutzung von Kernenergie 1986 Studien zur Erforschung des Verhaltens von Iod in der Atmosphäre und zur Speziation der Iodverbindungen unter Verwendung der Isotopenverdünnung und Massenspektrometrie durch (Gäbler et al. 1993a; Gäbler et al. 1993b; Wimschneider et al. 1995). Bei diesen Untersuchungen wurde in den Proben nur zwischen Iodid (I^-) und Iodat (IO_3^-) unterschieden. Ähnliche Untersuchungen führten 1996 BAKER ET AL. durch. Die genommenen Filterproben wurden mit Wasser extrahiert und die Iodidkonzentration in den Proben durch ein elektrochemisches Verfahren (Voltametrie) bestimmt. Zur Ermittlung der Iodatkonzentration wurde das Iodat in der Probe mittels Ascorbinsäure zu Iodid reduziert und nochmals bestimmt. Anschließend wurde aus der Differenz der beiden unterschiedlichen Konzentrationen der Iodatgehalt berechnet. Zusätzlich führten BAKER ET AL. Vergleichsmessungen zur Bestimmung des Totaliodgehalts mit der INAA (engl. *instrumental neutron activation analysis*) durch (Baker et al. 2000; Baker et al. 2001).

BASSFORD ET AL. führten 1996 simultane Messungen von Methyljodid und Dimethylsulfid (DMS) in Mace Head an der westirischen Küste durch (Bassford et al. 1999). Ziel der Messungen war es, durch Verwendung von Windtrajektorien Rückschlüsse auf die geographische Herkunft der beiden Verbindungen und den atmosphärischen Kreislauf von Methyljodid ziehen zu können.

Dimethylsulfid wird, ähnlich wie die Iodkohlenwasserstoffe, von Algen emittiert. Es entsteht beim Abbau von Dimethylsulfoniumpropionat (DMPS) in den Zellen des Phytoplanktons und gelangt von dort in die Atmosphäre (Charlson et al. 1987). Dort wird durch eine rasche Reaktion mit Hydroxylradikalen eine komplexe Reaktionskette initiiert. Unter anderen entstehen auch Methansulfonsäure (MSA) und Schwefelsäure (H_2SO_4) (Seinfeld et al. 1998).

Die Schwefelsäure besitzt aufgrund ihres sehr geringen Dampfdruckes ein hohes Partikelbildungspotential. JENNINGS und O'DOWD zeigten Anfang der neunziger Jahre in Aerosolproben aus Mace Head, dass ein Großteil der Partikel aus unterschiedlichen Sulfatverbindungen bestand. Die chemische Zusammensetzung variierte zwischen H_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ (Jennings et al. 1990).

O'DOWD ET AL. konnten bei Langzeitmessungen zur Aerosolbildung in Mace Head zeigen, dass Nukleationsereignisse unter bestimmten meteorologischen Bedingungen begünstigt sind (O'Dowd et al. 1998). Es zeigte sich ein Zusammenhang von Sonneneinstrahlung und niedrigem Tidenstand. Da sich das Wasser bei niedrigem Tidenstand aus der unmittelbaren Umgebung der Messstation zurückzieht und eine große Anzahl von Makroalgen freilegt, ließen die Beobachtungen den Rückschluss zu, dass die Partikelbildung von organischen Emis-

sionen der Pflanzen und der photochemischen Reaktion derselbigen abhängig ist. Ein Vergleich der gemessenen Nukleationsraten mit den theoretisch berechneten Raten für die Partikelbildung durch das binäre System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ergab, dass die gemessenen Ereignisse nicht mit der Theorie erklärt werden konnten.

CARPENTER ET AL. (Carpenter et al. 1999) führten Gasphasenuntersuchung mittels GC/MS- und DOAS- (Differentielle-Optische-Absorptions-Spektroskopie) Messungen in Mace Head durch und konnten zeigen, dass die Algen kurzlebige Iod- und Brom-Kohlenwasserstoffe emittieren. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der Anteil von Methyljodid zwar 60 % der Gesamtmenge an Iodverbindungen ausmacht, aber der Beitrag am photolytisch umgesetzten Iod nur etwa drei Prozent beträgt. Als photochemisch aktivste Substanzen konnten Diiodmethan, das aufgrund seiner Konzentration den Iodatomfluss dominiert, und Bromiodmethan bestimmt werden.

HOFFMANN ET AL. (Hoffmann et al. 2001) führten Laborstudien zur Partikelbildung durch. Dazu wurde Diiodmethan mit Ozon unter Bestrahlung mit UV-Licht umgesetzt. Die gebildeten Partikel wurden online mittels APCI/MS untersucht. Aus den Ergebnissen stellten sie unter Verwendung der kinetischen Studien von VOGT ET AL. (Vogt et al. 1999) und COX ET AL. (Cox et al. 1999) sowie der quantenmechanischen Berechnungen von MISRA und MARSHALL (Misra et al. 1998) einen möglichen Reaktionsmechanismus (Abbildung 1.7) auf.

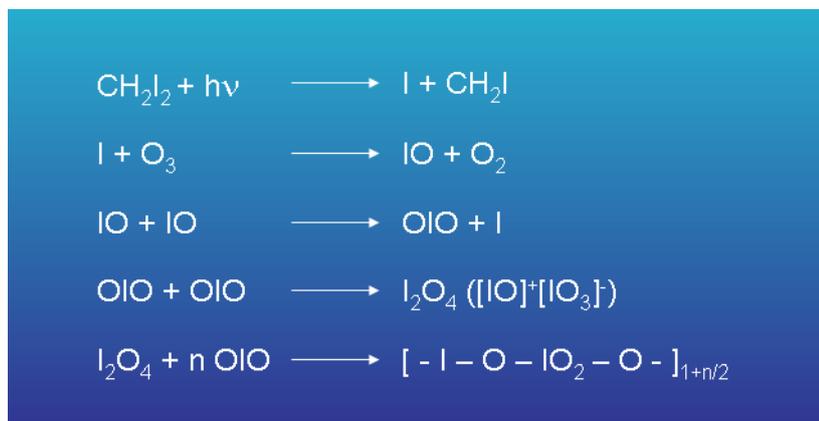


Abbildung 1.7 Theoretischer Mechanismus von HOFFMANN ET AL. ((Hoffmann et al. 2001))

Im Rahmen der PARFORCE-Kampagne wurden weitere Messungen bezüglich der Nukleationsraten, der Zusammensetzung der Gasphase und der Partikelphase durchgeführt (O'Dowd et al. 2002; O'Dowd, Hameri et al. 2002a). Die Studie zeigte auf, dass die bestimmten Gasphasenkonzentrationen nicht ausreichend waren, um die beobachteten Nukleationsereignisse zu erklären. Auch ein neuer ternärer Ansatz von KULMALA ET AL. zur Bildung von Partikeln durch das Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ konnte die extrem hohen Nukleationsraten nicht erklären (Kulmala et al. 2002). Messungen der Hygroskopizität der 20-nm-Partikel zeigten einen für Ammoniumsulfat typischen Wachstumsfaktor von 1.4, während die Messungen des Wachstumsfaktors für die 8-nm-Partikel einen

et al. 2001) nicht ausreichend sind, um eine signifikante Aerosolbildung nach dem Mechanismus von HOFFMANN, JIMENEZ und O'DOWD (Hoffmann, O'Dowd et al. 2001; O'Dowd, Jimenez et al. 2002b; Jimenez et al. 2003) in großen Bereichen der Küsten bzw. der Grenzschichten zwischen dem Meer und der Atmosphäre zu ermöglichen. In ihren Labormessungen haben BURKHOLDER ET AL. Trifluoriodmethan (CF_3I) und Diiodmethan als Iodatomquelle eingesetzt. Aus den Laborergebnissen stellten sie ein Aerosolbildungsmodell auf, das Grundlage für weitere Berechnungen war. Als Hauptthese aus den Simulationen lässt sich festhalten, dass es offenbar an den Küsten lokale "hot spots" mit erhöhten Konzentrationen von iodhaltigen Verbindungen geben muss, in denen es zur Partikelbildung kommt.

Im Gegensatz hierzu haben MCFIGGANS ET AL. (McFiggans et al. 2004) Laborstudien direkt mit gesammelten Algen durchgeführt. Dazu sind u. a. Algen der Art *Laminaria digitata* in einem Rohrreaktor mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen begast worden. Als Lichtquelle diente die natürliche Sonneneinstrahlung. Zum Vergleich der chemischen Zusammensetzung wurden Photolyseexperimente mit molekularem Iod durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Partikelbildung an den Küsten zumindest teilweise auf die Emissionen der Makroalgen zurückzuführen ist. Die chemische Analyse mit einem AMS ergab die gleichen Fragmente wie in den Studien von O'DOWD und JIMENEZ. Weiterhin konnten MCFIGGANS ET AL. durch Untersuchung der Verteilung von ausgesuchten Iodmolekülfragmenten in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser zeigen, dass die effektive Dichte der Partikel im Bereich von $3,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegt. Unter Verwendung der Feldmessergebnisse von SAIZ-LOPEZ und PLANE (Saiz-Lopez et al. 2004a) für die Konzentrationen von molekularem Iod und Diiodmethan in Mace Head zeigt er, dass der Fluss der Iodatome aus der Photolyse von molekularem Iod mindestens um drei Größenordnungen höher liegt als der Iodatomfluss, der durch die Photolyse von Diiodmethan bedingt ist. Aus dieser Beobachtung leiteten MCFIGGANS ET AL. die Vermutung ab, dass die observierten Partikelneubildungen - im Vergleich zu organischen Iodverbindungen - mit größerer Wahrscheinlichkeit durch molekulares Iod bedingt sind. Weiterhin entwickelte MCFIGGANS einen neuen hypothetischen Ansatz für die Herkunft des molekularen Iods. Durch die Oxidation von Iodid mit Wasserstoffperoxid in den Zellen der Algen wird hypoiodige Säure (HOI) gebildet. Diese bildet im Zusammenspiel mit Iodid ein Gleichgewicht mit molekularem Iod in wässriger Lösung aus. Sobald die Algen nicht mehr vollständig mit Wasser bedeckt sind, kann dieser Prozess noch durch die oxidierenden Bestandteile der Atmosphäre unterstützt werden. Die vermehrte Bildung von hypoiodiger Säure führt zu einer Erhöhung der Iodkonzentration in der dünnen Wasserschicht, die die Pflanze noch umgibt. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des molekularen Iods, dies wiederum wird - unterstützt durch die geringe Löslichkeit und hohe Flüchtigkeit - an die Atmosphäre abgegeben.

1.3 Aufgabenstellung und Motivation

Trotz der großen Zahl von Untersuchungen und Studien zu maritimen Aerosolen existieren immer noch Unklarheiten über die Entstehungsmechanismen, die Entwicklungsprozesse und die möglichen Auswirkungen der Partikel im Rahmen der globalen Klimaentwicklung. Entgegen früherer Annahmen, dass die Neubildung von Partikeln primär durch die Konzentration von Schwefelsäure und ihrer Vorläuferverbindungen in der maritimen Atmosphäre bedingt wird, haben neuere Studien gezeigt, dass weitere Komponenten notwendig sind, um die küstennahen Nukleationsereignisse zu erklären. Messungen der Gas- und Partikelphase in Mace Head haben gezeigt, dass Iod und iodhaltige Substanzen diese Rolle einnehmen könnten. In Laborexperimenten wurde präsentiert, dass diese Verbindungen auch in Spurenkonzentrationen von wenigen pptv ($\text{nL}\cdot\text{m}^{-3}$) ein sehr hohes Partikelbildungspotential besitzen. Röntgenspektroskopische Messungen der Partikel weisen auf das Vorhandensein einer oder mehrerer Iodoxidverbindung/en hin, deren genaue stöchiometrische Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte. Auch massenspektrometrische Studien zur Zusammensetzung können aufgrund der Fragmentierung bislang kein eindeutiges Ergebnis liefern. Die Bestimmung der Stöchiometrie wäre ein wichtiger Schritt für die Erstellung eines Bildungsmechanismus für iodhaltige Aerosole.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich in zwei verschiedene Themen gliedern. Im ersten Teil der Arbeit soll ein technisch einfaches und leicht transportables Detektorsystem für molekulares Iod und iodierte Kohlenwasserstoffe entwickelt werden. Im Rahmen der Machbarkeitsstudie sollen folgende Punkte erreicht werden:

- Aufbau einer Quelle für Konzentrationen im pptv-Bereich
- Auswirkungen verschiedener Parameter auf die Messungen (Ozon, Licht, rel. Luftfeuchte, Oberfläche des Systems)
- Vergleich der Ergebnisse bei einmaliger und bei kontinuierlicher Iodzugabe
- Vergleich zwischen CPC 3022 und 3025
- Theoretische Berechnungen zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse

Im zweiten Teil der Arbeit soll die chemische Zusammensetzung der Partikel aus Laborversuchen untersucht werden. Vor diesem Hintergrund werden folgende Eckpunkte für die Durchführung und eine mögliche Optimierung der Experimente definiert:

- Einsatz von zwei verschiedene Reaktionssystemen: Iod/Ozon und Diiodmethan/Ozon
- Suche nach einer geeigneten analytischen Technik zur Charakterisierung: Einsatz von XPS, Raman und EDX

- Einsatz unterschiedlicher Probenahmetechniken: Impaktoren und elektrostatischer Abscheider
- Einsatz verschiedener Trägermaterialien in Abhängigkeit von den Erfordernissen des Sammlers und der Analysetechnik

2. Nachweis von atmosphärischem Iod und Diiodmethan über die Partikelbildungskapazität

Bislang versuchte die Forschung, die Konzentration von Iod und iodhaltigen Verbindungen in der freien Atmosphäre mittels DOAS- oder GC/MS-Messungen zu ermitteln. Die DOAS ist eine sehr nachweisstarke Methode zur in-situ-Konzentrationsbestimmung. Die Nachweisgrenze für Iod liegt hier bei etwa drei pptv (Saiz-Lopez et al. 2004a), für Iodmonoxid (IO) sogar bei etwa 0,5 pptv. Um diese Grenzen erreichen zu können, ist es jedoch notwendig, den Sender (Lichtquelle) und den Empfänger bzw. Reflektor über eine längere Distanz auszurichten; dies bedingt technisch sehr aufwendige Messungen. Für die in Mace Head durchgeführten Messungen lag die Messstrecke beispielsweise bei 8,4 Kilometern (Allan et al. 2000). Im Rahmen der DOAS-Messungen führen lange Messstrecken jedoch zu einer nur ungenauen Bestimmung der räumlichen Position der Emissionsquellen.

Auch die Messungen mit der GC/MS zur Bestimmung von Halogenkohlenwasserstoffen weisen gute Nachweisgrenzen im Bereich von 1 pptv auf. Aufgrund eines notwendigen vorgeschalteten Anreicherungsschritts ist die Durchführung einer Analyse allerdings nur etwa alle 40 Minuten möglich (Carpenter et al. 1999). Eine kontinuierliche Bestimmung der Konzentrationen in der Gasphase ist mit dieser Methode somit nicht möglich. Sie ist darüber hinaus nicht zur Messung von Iod oder anderen anorganischen Verbindungen geeignet.

Ein Ziel der Arbeit war daher die Entwicklung einer weiteren in-situ-Methode zur Bestimmung von Iod in der Gasphase. Hierbei sollte im Gegensatz zu den bereits existierenden Methoden nicht versucht werden, die Iodkonzentration direkt zu messen, sondern das hohe Partikelbildungspotential von Iod und anderen iodhaltigen Kohlenwasserstoffen auszunutzen und über die gebildete Partikelanzahlkonzentration auf die Gasphasenkonzentration Rückschlüsse zu ziehen. Darüber hinaus sollte es möglich sein, über Auswahl einer geeigneten Lichtquelle sehr selektiv zu arbeiten, um so Störungen durch andere Komponenten der Atmosphäre weitestgehend zu minimieren. Die Vorteile dieses Systems sind seine technische Einfachheit, seine hohe Mobilität und seine niedrigen Entwicklungs- bzw. Produktionskosten.

Für die Durchführung der Laborexperimente zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit der Methode unter verschiedenen Betriebsparametern war es notwendig, eine zuverlässige Iodquelle zur Generierung von Konzentrationen im pptv-Bereich zu konstruieren.

Hierzu wurden zwei unterschiedliche Ansätze erprobt, zum einen ein Multi-kapillaransatz mit verschiedenen Kapillarlängen und Innendurchmessern (MKQ), zum anderen eine Quelle mit nur einer langen Kapillare (EKQ). Während im ersten Fall ein kontinuierlicher Gasstrom durch alle vier Kapillaren strömte, konnte im zweiten Fall über ein Druckgefälle ein Strom einjustiert werden.

Zur Erprobung des Detektors wurden Versuche mit einmaliger Iodzugabe (MKQ) und kontinuierlicher Zugabe (EKQ) durchgeführt. Es wurden die Auswirkungen der Parameter Durchflussgeschwindigkeit (Verweilzeit), relative Feuchte und des Oberflächen-/Volumen-Verhältnisses der Glaskolben auf die Partikelanzahlkonzentration untersucht. Darüber hinaus wurden zwei unterschiedliche Kondensationskernzähler mit verschiedenen Detektionsgrenzen verwendet. In der Mehrzahl der Experimente wurde ein CPC 3022 (Fa. TSI Corp.) mit einem Detektionslimit des Partikeldurchmessers von acht Nanometern eingesetzt. In einigen Vergleichsversuchen kam ein CPC 3025A (Fa. TSI Corp.) zum Einsatz, da dieser in der Lage ist, bereits Partikel mit einem Durchmesser von 3 Nanometern zu erfassen.

Als zweite Testsubstanz kam neben elementarem Iod auch Diiodmethan als Referenzsubstanz für Iodkohlenwasserstoffe zum Einsatz. Zum Abschluss der experimentellen Reihe wurde eine 100 L Kammer als Mischungszone verwendet, an die der Detektor angeschlossen wurde.

Mit Hilfe der erhaltenen Daten konnten Berechnungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Iodmonoxid durchgeführt werden.

Im folgenden Kapitel (2.1) werden die beiden Quellsysteme und der Aufbau des Detektors vorgestellt. In Kapitel 2.2 werden die experimentellen Untersuchungen der Detektoreigenschaften präsentiert. Es folgt die Darstellung der Ergebnisse der Berechnungen (Kap. 2.3) und die abschließende Zusammenfassung und Diskussion (Kap. 2.4).

2.1 Entwicklung einer Iod-Quelle zur Generierung von Gasphasenkonzentrationen im pptv-Bereich

2.1.1 Multikapillaransatz (MKQ)

Der Multikapillaransatz beruht auf der Idee, den gesamten Durchfluss durch ein System mittels des Einsatzes mehrerer, verschiedener Kapillaren zu teilen und jeweils nur einen Teilstrom für die Experimente zu verwenden. Auf diese Weise soll eine "Verdünnung" der Gasphasenkonzentration erreicht werden. Der schematische Aufbau ergibt sich aus Abbildung 2.1.

Auf der linken Seite der Darstellung befindet sich der Detektionsteil des Aufbaus, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird, auf der rechten Seite die Quelle. Diese besteht im Wesentlichen aus einem Gefäß, in dem die Chemikalie (Iod oder Diiodmethan) gelagert wird, einem Temperiergefäß und einem Kopfteil, in dem die Druckmessung und die Aufspaltung des Gasstroms erfolgen.

Das Temperiergefäß besteht aus einer zentralen Zelle zur Aufbewahrung des Chemikalienbehälters und einer Glaswendel, durch die ein Gasstrom geleitet wird. Beide sind von einer wassergefüllten Ummantelung umgeben, mit Hilfe derer der Gasstrom angewärmt und der Behälter in der Zelle auf einer konstanten Temperatur gehalten werden kann. Aus dem Behälter wird diffusionsbasiert

Iod/Diiodmethan an den umgebenden Gasstrom abgegeben. Diese Abgaberate wird durch Differenzwägung bestimmt.

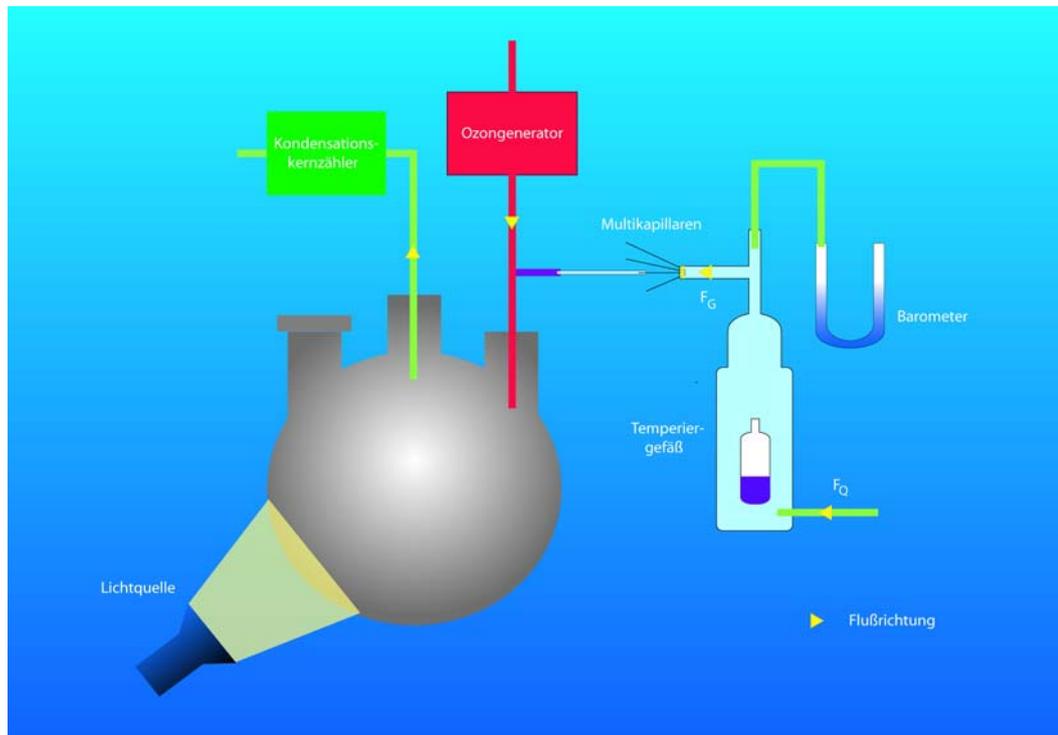


Abbildung 2.1 Aufbau der Multikapillarquelle

Im Kopfteil wird der Druck im Inneren des Temperiergefäßes über ein U-Rohr Barometer gegen den Luftdruck gemessen. In einem T-Stück wurden vier Kapillaren eingeklebt. Die Merkmale der Kapillaren sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Kapillare	Durchmesser [μm]	Länge [m]	Typ
1	250	0,03	Ziemer Chromatographie fused silica
2	320	0,03	Restek fused silica
3	530	0,05	Ziemer Chromat. Fused silica
4	530	0,09	Ziemer Chromat. Fused silica

Tabelle 2.1 Merkmale der eingesetzten Kapillaren

Zur Bestimmung der Konzentration ist die Kenntnis des exakten Durchflusses durch die jeweilige Kapillare erforderlich. Hierzu wurden die Flüsse vor Versuchsbeginn mit einem Rotameter gemessen. Darüber hinaus wurde versucht, die theoretischen Flussraten mit Hilfe der Gleichung von Hagen-Poiseuille (2.2) zu berechnen. Die Gültigkeit der Gleichung wurde überprüft, indem die Reyn-

olds-Zahl Re mit Gleichung (2.1) für den höchsten verwendeten Druck berechnet wurde.

$$Re = \frac{\rho \cdot \bar{v} \cdot D_k}{\eta} \quad (2.1)$$

Im Rahmen der Berechnung wurden für die Dichte ein Wert von $\rho = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ und für die Viskosität von Luft ein Wert von $\eta = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ verwendet. Die Flussgeschwindigkeit \bar{v} wurde über das Verhältnis von Flussrate und Kapillarquerschnittsfläche berechnet. Der Durchmesser D_k der Kapillaren kann aus Tabelle 2.1 entnommen werden. Aufgrund des Ergebnisses kann angenommen werden, dass in jedem Fall eine laminare Strömung in den Kapillaren vorliegt.

$$F = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (2.2)$$

Der Differenzdruck Δp wurde mit dem Barometer bestimmt. Kapillarlänge l und -radius R ergeben sich aus Tabelle 2.1. Der Vergleich einiger theoretischer und experimenteller Werte ist in Tabelle 2.2 dargelegt.

Versuch		F_1	F_2	F_3	F_4	F_G	F_Q	Δp
1	exp	1,2	54,0	125,8	82,4	263,0	245,8	1314
	theo	13,9	37,2	168,0	93,3	312,4		
2	exp	1,4	34,7	106,7	73,7	216,5	245,8	1314
	theo	13,9	37,2	168,0	93,3	312,4		
3	exp	8,3	68,5	228,2	148,4	453,4	450,3	2462
	theo	26,1	70,0	316,4	175,8	588,5		
4	exp	22,3	124,1	430,0	310,0	886,4	823,8	5317
	theo	57,2	153,5	692,9	370,4	1288,5		

Tabelle 2.2 Vergleich der experimentellen und theoretischen Flussraten ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) für die MKQ

Die Differenz der Werte für den Durchfluss der Quelle F_Q und der Summe der Kapillarflüsse F_G liegen im Bereich der Ableseungenauigkeiten der verwendeten Rotameter. Die theoretischen Werte liegen fast alle deutlich über den experimentell bestimmten Werten, wobei besonders die Werte für Kapillare 1 erhebliche Abweichungen aufweisen. Dies ist wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Strömungswiderstände der einzelnen Kapillaren begründet, die den Fluss durch die jeweils anderen Kapillaren beeinflussen. Da die Gleichung

von Hagen-Poiseuille von einem einzelnen Strömungsrohr ausgeht, berücksichtigt sie diese Wechselwirkungen nicht. Dies hat zur Folge, dass die Hagen-Poiseuille'sche Gleichung nicht für die Berechnung der Strömungsverhältnisse der Multikapillarquelle verwendet werden kann.

Ein Vergleich der experimentellen Flussmessungen untereinander zeigt weiterhin, dass es bei den Flussraten in den einzelnen Kapillaren bei gleichen Druckbedingungen zu Schwankungen kommt. Diese Varianzen können bis zu 40 Prozent betragen.

Darüber hinaus erschwert der Überdruck im Temperiergefäß als weiterer Faktor die Berechnung der Gasphasenkonzentration. Obwohl mit einem maximalen Überdruck von nur 5300 Pa gearbeitet wurde, ist aufgrund der kleinen Dampfdrücke von Iod und Diiodmethan davon auszugehen, dass die Diffusion aus dem Vorratsgefäß behindert wurde und dadurch die reale Gasphasenkonzentration unter der berechneten Konzentration liegt.

Außerdem zeigte sich im Verlauf der Versuche, dass die mechanische Stabilität der Quelle und insbesondere der Kapillaren nicht ausreichend war. Trotz der Verwendung von Unterstützungs- und Sicherungskonstruktionen zur Stabilisierung war daher der Bau mehrerer Quellen erforderlich.

Trotz dieser Schwierigkeiten konnten mit Hilfe der Quelle Versuche mit einmaliger Iodzugabe durchgeführt werden. Dabei konnten Nukleationsereignisse bis zu einer Konzentration von 300 pptv (ohne Berücksichtigung der Diffusionsproblematik) beobachtet werden. Die entsprechenden Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt präsentiert. Die Vor- und Nachteile der Multikapillarquelle ergeben sich aus Tab. 3.

Vorteile	Nachteile
+ Generierung von Konzentrationen im mittleren pptv-Bereich möglich	- Beeinträchtigung der Diffusion durch erhöhten Umgebungsdruck im Temperiergefäß - Schwankungen in den Flüssen der einzelnen Kapillaren - Hohe mechanische Instabilität

Tabelle 2.3 Vor- und Nachteile der MKQ

2.1.2 Einfachkapillaransatz

Bei der Einfachkapillarkonstruktion wird nur eine lange Kapillare verwendet, durch die ein kleiner Teil des Volumenstromes geführt wird. Zur Regulierung des Kapillarflusses dient dabei der Überdruck in der Quelle, der im Gegensatz zur Multikapillarquelle über ein Ventil am Auslass variiert werden kann. Dadurch kann der Überdruck deutlich geringer als in den Experimenten mit der MKQ gewählt werden.

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau des Systems. Die Quelle befindet sich auf der linken Seite, das Detektionssystem auf der rechten Seite der Zeichnung (Beschreibung siehe Kapitel 2.2). Der Aufbau der Quelle ist dem Aufbau der Multikapillarquelle sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied liegt im oberen Bereich der Quelle, da die Quelle hier über ein U-Rohr-Barometer und eine Kapillare mit dem Detektionssystem verbunden ist. Das Barometer dient dazu, den Differenzdruck zwischen Quelle und Kolben zu bestimmen, der in diesem Aufbau als eine Art Ventil dient. Zwischen zwei Punkten, die eine Druckdifferenz aufweisen, ist ein Druckausgleich in Richtung des tieferen Druckes zu beobachten. Es kann daher kein Fluss beobachtet werden, wenn es an einer Druckdifferenz zwischen Quelle und Detektor fehlt. Ist der Druck in der Quelle höher als der Kolbeninnendruck, so versucht das System den Druck auszugleichen und gasförmiges Iod wird von der Quelle in den Kolben hinein transportiert. Über ein Ventil am Auslass der Quelle kann der Druck im Inneren und damit auch der Fluss zwischen Quelle und Kolben sehr genau kontrolliert werden. Die Druckdifferenz Δp wird in Millimeter Wassersäule (mmWS) gemessen, wobei 1 mmWS 9,81 Pa entsprechen. Die verwendete Kapillare entspricht dem Typ der Kapillaren 3 und 4 der MKQ, die Länge der Kapillare betrug 0,4 m.

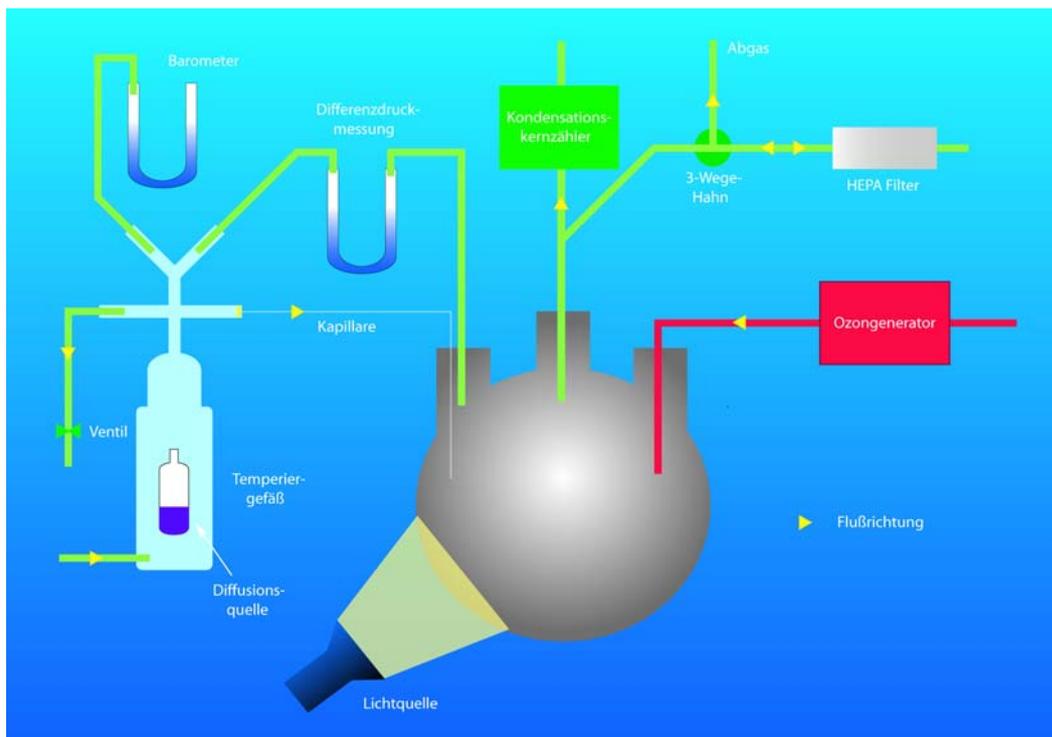


Abbildung 2.2 Aufbau der Einfachkapillarquelle

Die Kalibration der Kapillare erfolgte experimentell mit Hilfe eines Seifenblasenzählers (Sensidyne Gillian Gillibrator 2). Zusätzlich wurde die Flussrate theoretisch über die Gleichung von Hagen-Poiseuille (2.2) berechnet. Auch hier wurde zuerst die Reynolds-Zahl für den maximalen Fluss berechnet, um die Gültigkeit der H.-P.-Gleichung zu verifizieren. Der ermittelte Wert von 128 zeigt, dass die Strömung in der Kapillare ebenfalls auf jeden Fall laminar ist.

Der Vergleich zwischen den theoretischen und experimentellen Flussraten ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Beide Raten weisen eine hohe Übereinstimmung auf, nur bei größeren Flüssen ergab sich eine Abweichung von maximal 10 Prozent. Weiterhin auffällig ist die ausgeprägte Linearität zwischen Flussrate und Differenzdruck, die eine sehr exakte Bestimmung des Flusses ermöglicht. Die während der Experimente verwendeten Differenzdrücke Δp lagen im Bereich von 70 bis 1470 Pa. Auf diese Weise konnten Gasphasenkonzentrationen zwischen 150 pptv und einigen ppbv variabel eingestellt werden. Die Vor- und Nachteile der EKQ sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

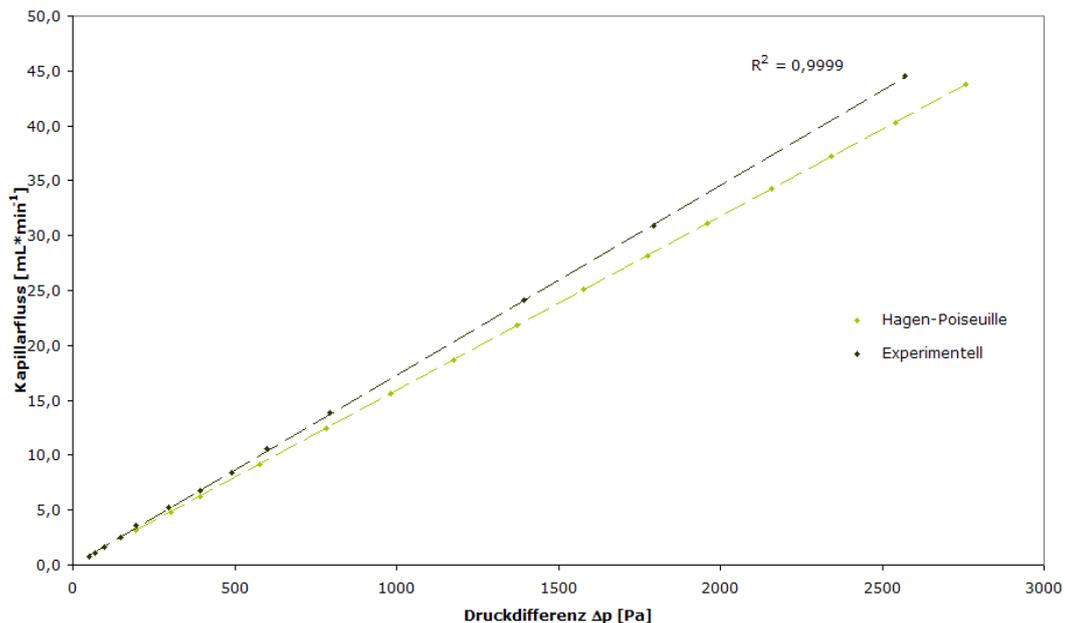


Abbildung 2.3 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten für die Flussraten der EKQ in Abhängigkeit vom Differenzdruck Δp

Vorteile	Nachteile
+ Konzentrationen ab 150 pptv generierbar	- Konzentrationen liegen nur im oberen Bereich der gemessenen atmosphärischen Konzentrationen
+ Lineare Abhängigkeit von Differenzdruck und Flussrate, dadurch Fluss sehr genau wählbar	- Starke Wandeffekte der Kapillaren zu beobachten
+ Relativ geringe Differenzdrücke notwendig, dadurch deutlich geringe Beeinflussung der Diffusion	
+ Hohe mechanische Stabilität	

Tabelle 2.4 Vor- und Nachteile der EKQ

2.2 Untersuchungen zu den Detektoreigenschaften

Zur Untersuchung der Detektoreigenschaften wurden zwei verschiedene Ansätze benutzt. Für die Experimente mit der Multikapillarquelle wurde jeweils nur einmal eine definierte Iodmenge in den Kolben injiziert. Um verschiedene Konzentrationen zu erreichen, wurden unterschiedliche Einlasszeiten im Bereich von 15 bis 120 Sekunden verwendet.

Die ersten Experimente mit der Einfachkapillarquelle wurden ebenfalls mit einmaliger Iodzugabe durchgeführt, im Rahmen der weiteren Experimente erfolgte ein Wechsel zur kontinuierlichen Zugabe mit unterschiedlichen Kapillarflüssen.

2.2.1 Experimente mit einmaliger Iodzugabe

Der Detektor besteht hier - wie schon in Abbildung 2.1 ersichtlich - nur aus wenigen Teilen. Als Reaktionskammer wurde ein Zwei-Liter, mit Aluminiumfolie umhüllter Dreihalskolben verwendet. Ziel dieser Ummantelung war die Reflektion eines Großteils des eingestrahlt Lichtes. Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe (Osram Decostar 51 Longlife, 50 W, 12V) verwendet. Das Spektrum der Lampe (Abbildung 2.4) wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Ein Vergleich mit dem von SAIZ-LOPEZ aufgenommenen Absorptionsspektrum von Iod (Abbildung 2.5) zeigt eine gute Übereinstimmung.

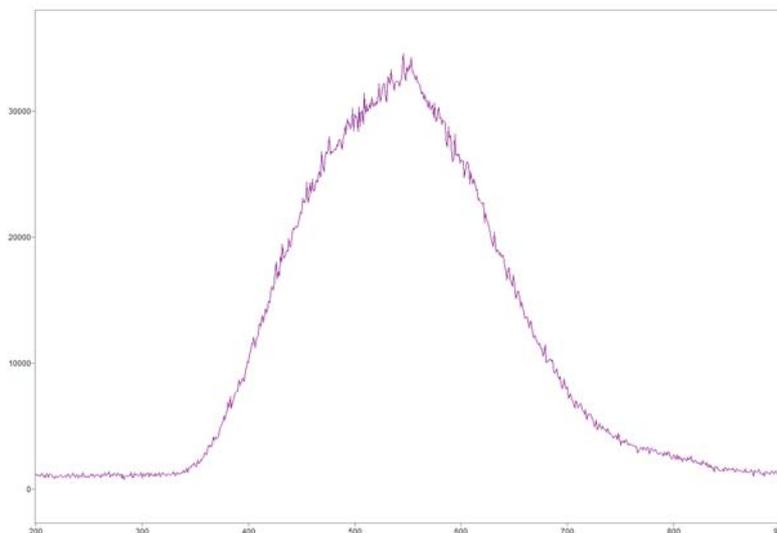


Abbildung 2.4 UV/Vis Spektrum der verwendeten Halogenlampe

Weiterhin wurde mittels eines Ozongenerators Ozon durch UV-Bestrahlung von synthetischer Luft erzeugt. Als Detektor für die im Kolben generierten Partikel wurde ein CPC 3022 verwendet. Der Gesamtfluss betrug konstant $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

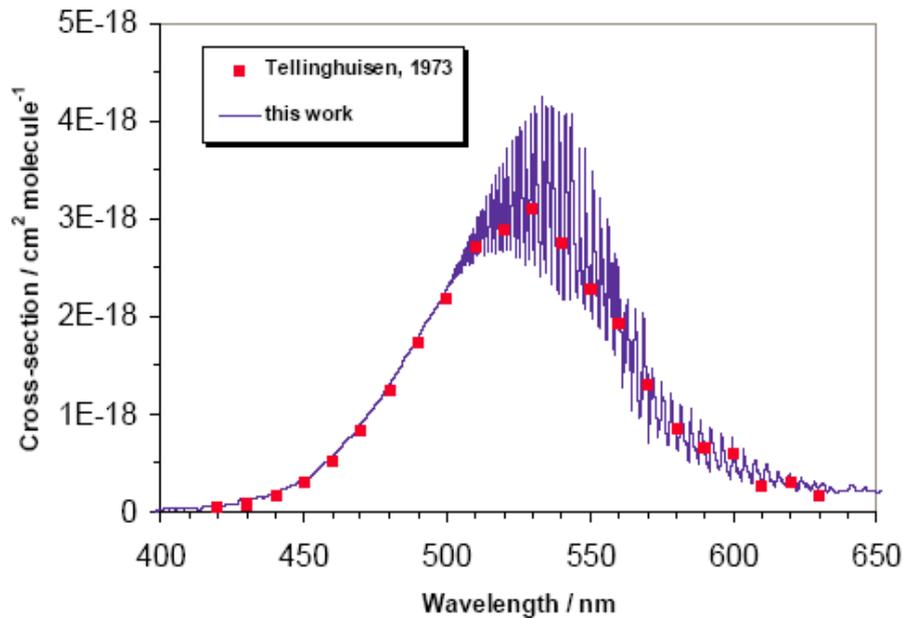


Abbildung 2.5 Absorptionsspektrum von Iod (Quelle: SAIZ-LOPEZ (Saiz-Lopez et al. 2004b))

In Abbildung 2.6 auf Seite 30 ist der typische Verlauf der Partikelanzahlkonzentration für ein Experiment mit der MKQ dargestellt. Die Iodzugabe erfolgte etwa eine Minute nach Beginn des Experimentes. Das Nukleationsereignis fand etwa 60 Sekunden später statt und erreichte ein Maximum von ca. $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ bei einer Iodkonzentration von 850 pptv in der Gasphase. In Abbildung 2.7 ist der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration aller Experimente eines Tages gezeigt. Die Experimente b und c, d und e und die Versuche f und g sind Wiederholungsexperimente mit der gleichen Iodkonzentration (850, 744 und 638 pptv).

Im Rahmen dieser Experimente zeigte sich sowohl, dass eine Reproduzierbarkeit der Nukleationsereignisse bei gleicher Konzentration nur bedingt vorliegt als auch, dass die Stärke der Ereignisse mit der abnehmenden Tendenz der Gasphasenkonzentration einhergeht.

Darüber hinaus ist eine gewisse Systematik in der Stärke der Ereignisse zu erkennen. Bei drei hintereinander folgenden Experimenten ist das Ergebnis des dritten Versuches ausgeprägter als das zweite Ereignis. Dies gilt aber nicht, wenn wie im Fall der Experimente b und c das vorhergehende Experiment - hier Versuch a - keine Nukleation zeigte. In diesem Fall ist das erste Ereignis das stärkere.

Dieser Effekt kann theoretisch auf Adsorptionsprozesse von Iod an der Oberfläche des Systems und insbesondere des Kolbens zurückgeführt werden. Demnach könnte, wenn kein Nukleationsereignis stattfindet, nahezu das gesamte Iod an der Oberfläche adsorbieren. Im folgenden Versuch wäre die Oberfläche

dann zu großen Teilen beladen und eine Partikelbildung fände statt. Während dieses Prozesses würde ein Teil der Oberfläche als Folge der Gleichgewichtseinstellung wiederum Iod an die Gasphase abgeben, wobei die Höhe dieser Abgabe von der Stärke des Nukleationsereignisses abzuhängen scheint. Im nachfolgenden Versuch könnte dann ein Teil des Iods wieder an der Oberfläche adsorbiert werden, als Folge wäre das Nukleationsereignis weniger ausgeprägt, weniger Iod würde desorbiert von der Oberfläche und somit könnte das nächste Nukleationsereignis wieder stärker sein. Aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit wurden die Versuche mit der Einzelkapillarquelle unter kontinuierlicher Iodzugabe durchgeführt.

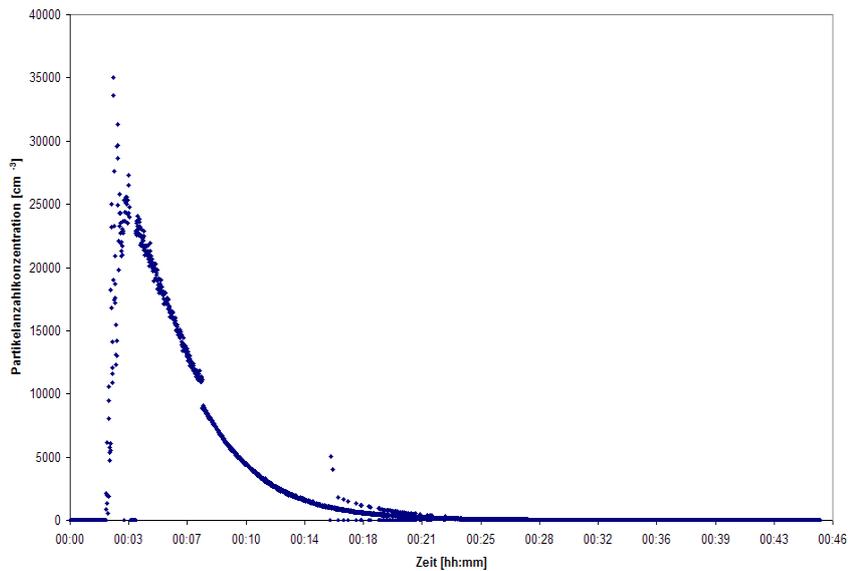


Abbildung 2.6 Zeitabhängiger Verlauf der Partikelanzahlkonzentration

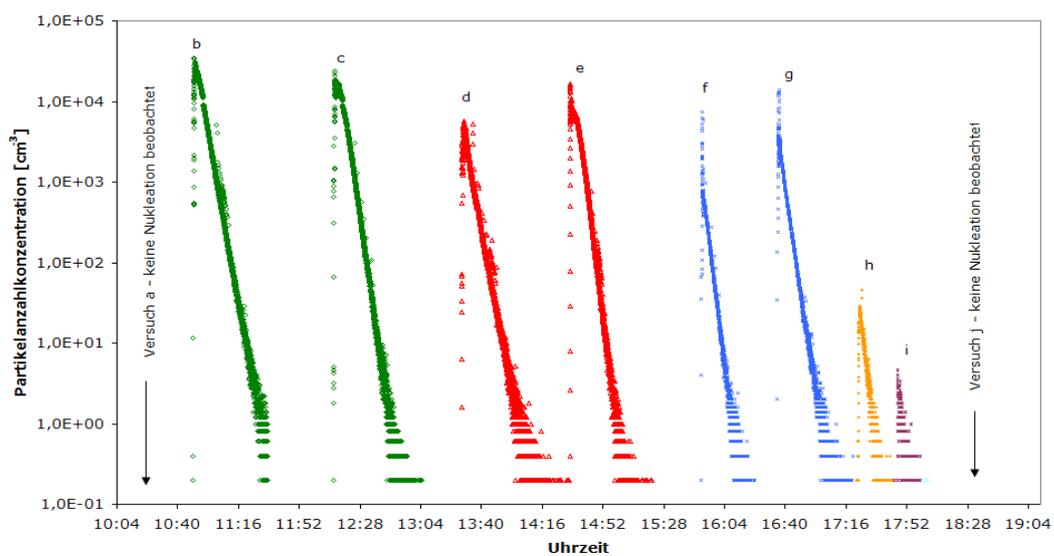


Abbildung 2.7 Tagesverlauf der Partikelanzahlkonzentration während der einzelnen Versuche

2.2.2 Experimente unter kontinuierlicher Iodzugabe

Der prinzipielle Aufbau der Experimente mit der Einzelkapillarquelle ist in Abbildung 2.2 zu erkennen. Die Unterschiede zum Aufbau mit der MKQ bestehen in der Anordnung der Eingänge für die unterschiedlichen Gasströme und der Möglichkeit, mit verschiedenen Durchflüssen durch das System zu arbeiten. Dazu wurde ein Dreiweghahn eingebaut, über den wahlweise ein normaler Abgasschlauch oder ein HEPA Filter - als Druckausgleich gegenüber der Umgebung - ausgewählt werden konnte.

2.2.2.1 Reproduzierbarkeit & Wandverluste

Die Experimente zur Reproduzierbarkeit wurden mit einem Systemdurchfluss von $747 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ im Abstand von mehreren Tagen durchgeführt. In Abbildung 2.8 ist zu erkennen, dass der Konzentrationsverlauf in beiden Experimenten eine hohe Ähnlichkeit aufweist und somit von einer guten Reproduzierbarkeit unter kontinuierlicher Iodzugabe gesprochen werden kann.

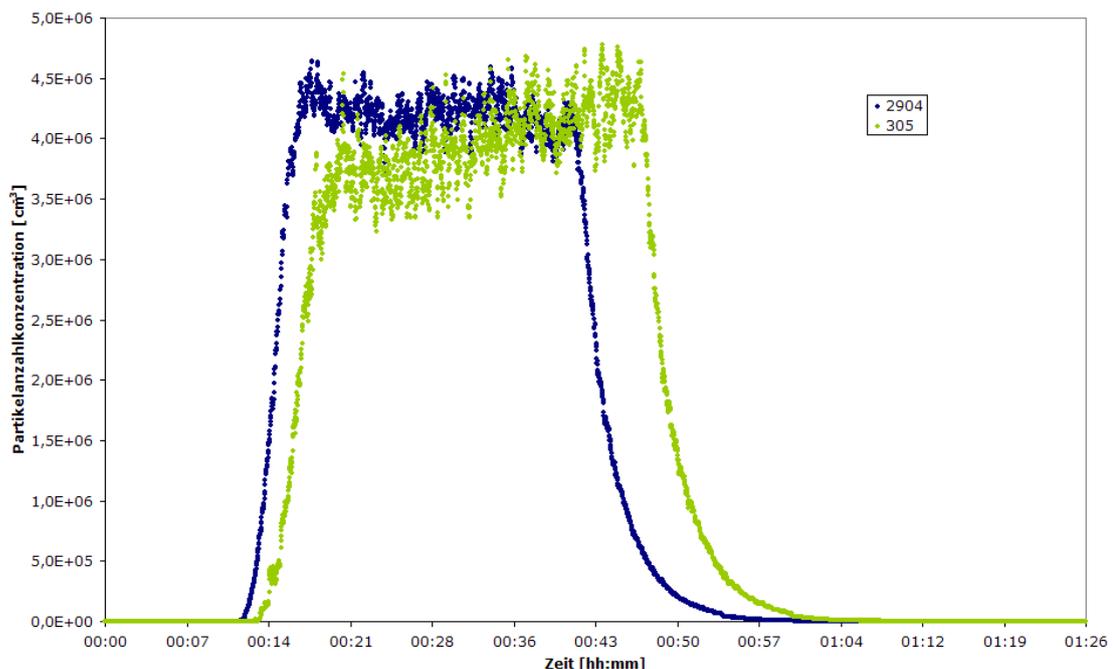


Abbildung 2.8 Reproduzierbarkeit unter Verwendung der EKQ

In Bezug auf den Konzentrationsverlauf bei beiden Experimenten ist die Verzögerung zu Beginn bis zum Einsetzen der Nukleation auffällig. Diese Verzögerung beruht auf Adsorptionsvorgängen an der Oberfläche des Kolbens und - in deutlich stärkerem Maße - auf Adsorption an der Kapillarwand.

Mit Hilfe der Gormley-Kennedy-Gleichung können diese Verluste des Iods berechnet werden, wenn folgende Bedingungen gelten:

- ⇒ innerhalb der Kapillaren herrscht eine laminare Strömung
- ⇒ alle Moleküle, die die Wand treffen, werden adsorbiert
- ⇒ die Aufnahmekapazität der Wand geht gegen unendlich

Die Existenz einer laminaren Strömung wurde bereits für die Berechnungen mit der Hagen-Poiseuille'schen Gleichung überprüft. Aufgrund der hohen Oberflächenaffinität von Iod ist davon auszugehen, dass Iodmoleküle, die die Oberfläche der Kapillare erreichen, dort adsorbiert werden. Die unendliche Aufnahmekapazität ist nur ein theoretischer Ansatz, der in der Praxis nicht zu finden ist.

$$\frac{c_K}{c_0} = 0,819 \cdot \exp\left[\frac{-3,6568\pi D l}{F_K}\right] \quad (2.3)$$

c_K : Konzentration des Iods am Ende der Kapillaren

c_0 : Konzentration des Iods am Anfang der Kapillaren

D : Diffusionskoeffizient von Iod in der Gasphase [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

F_K : Flussrate durch die Kapillare [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

l : Kapillarlänge [cm]

Die Gleichung (2.3) zeigt die vereinfachte Form der Gormley-Kennedy-Gleichung, die nach BEMGARD (Bemgard et al. 1996) verwendet werden kann, wenn $D \cdot l / F$ größer als 0,10 ist. Der Diffusionskoeffizient von Iod wurde mit der Chapman-Enskog Gleichung berechnet.

$$D = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2} \cdot (1/M_{\text{Luft}} + 1/M_{\text{Iod}})^{1/2}}{p \sigma_K^2 \Omega} \quad (2.4)$$

T : Temperatur [K]

M_{Luft} : mittlere molare Masse von Luft [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

M_{Iod} : mittlere molare Masse von Iod [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

p : Druck [atm]

σ_K : Kollisionsdurchmesser [Å]

Ω : Kollisionsintegral

Die benötigten Werte für den Kollisionsdurchmesser σ_K und das Kollisionsintegral Ω können der Monographie von CUSSLER (Cussler 1997) (Kap. 5) entnommen werden. Als mittlere Molmasse von Luft wurde ein Wert von $28,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Iod ein Wert von $253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet. Es wurde ein Diffusionskoeffizient D von $0,0856 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 1 atm für Iod bestimmt.

In Abbildung 2.9 ist das Ergebnis der Berechnungen der Gormley-Kennedy-Gleichung bei einer Kapillarlänge von 0,4 m dargestellt. Es ist hierbei festzustellen

len, dass das einströmende Iod auch bei einem Durchfluss von $45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ fast vollständig von der Kapillarwand adsorbiert wird. Erst wenn sich ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Oberfläche ausgebildet hat bzw. die Oberfläche der Kapillaren belegt ist, kann Iod durch die Kapillare in den Kolben strömen.

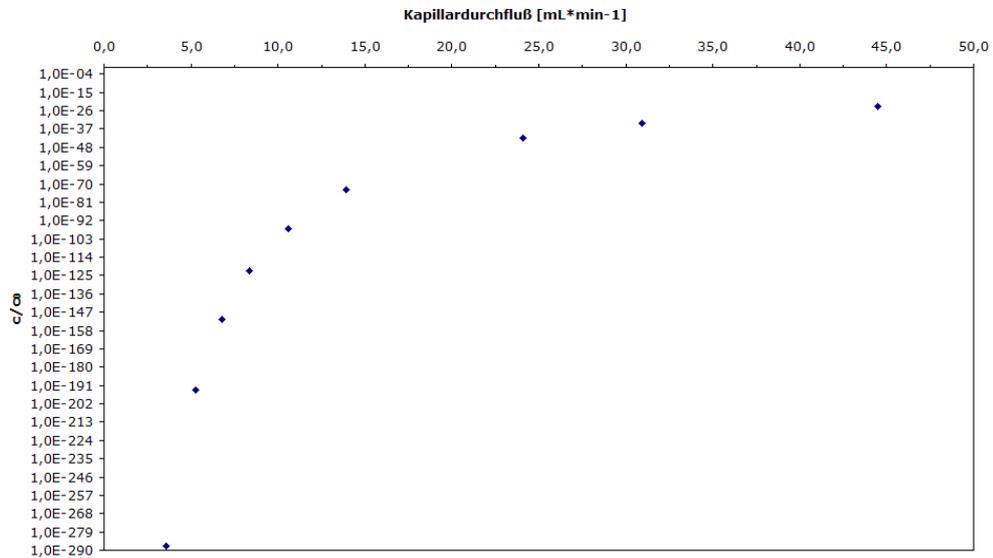


Abbildung 2.9 Ergebnis der Berechnung der Gormley-Kennedy-Gleichung

Die Adsorption von Iod an der Oberfläche des Kolbens konnte mit einem einfachen Experiment überprüft werden (Abbildung 2.10). Nach Beendigung eines Nukleationsereignisses wurde der Kolben so lange gespült bis keine Partikel mehr detektiert werden konnten. Anschließend wurde der Kolben mit einem Föhn erwärmt. Durch die Veränderung der Temperatur konnte Iod von der Oberfläche desorbiert werden. Dies hatte weitere, kleinere Nukleationsereignisse zur Folge.

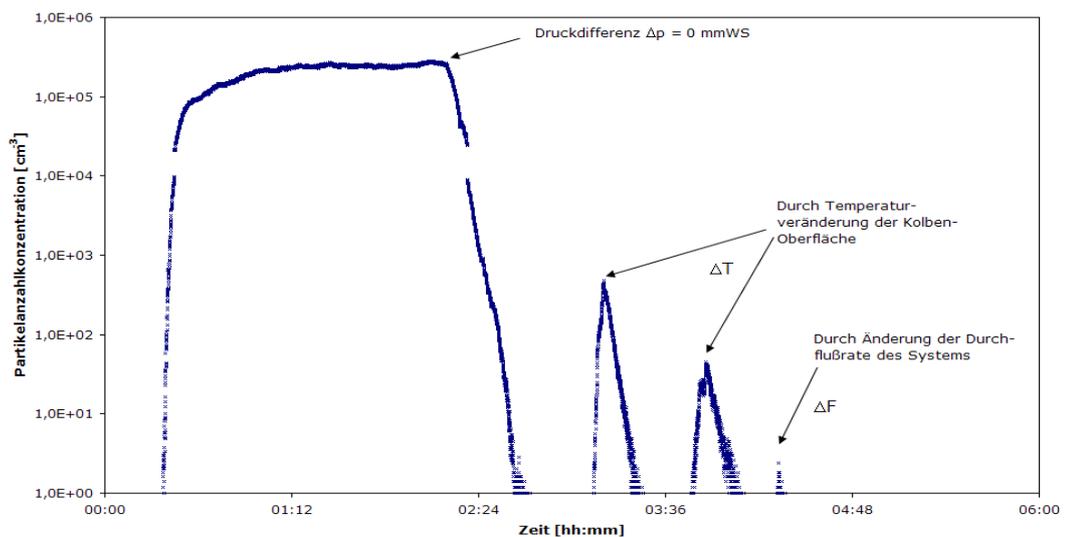


Abbildung 2.10 Nachweis von Iod an der Kolbenoberfläche

2.2.2.2 Ozon & Licht

Das Vorhandensein der Komponenten Ozon und Licht ist ein notwendiger Faktor für die Partikelbildung, dementsprechend haben beide einen entscheidenden Einfluss auf den Bildungsprozess. In Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12 ist das Verhalten des Detektors für die Fälle dargestellt, in denen eine der beiden Komponenten fehlt oder hinzu gegeben wird. Während des Experimentes in Abbildung 2.11 war die gesamte Zeit der Strahler eingeschaltet, der Ozongenerator wurde abwechselnd ein- und ausgeschaltet. Die sehr schnelle Reaktionszeit des Systems beim Einschalten des Generators ist hier deutlich erkennbar. Die langsame Reduktion der Partikelanzahlkonzentration ist durch das Ausspülverhalten des Kolbens bedingt.

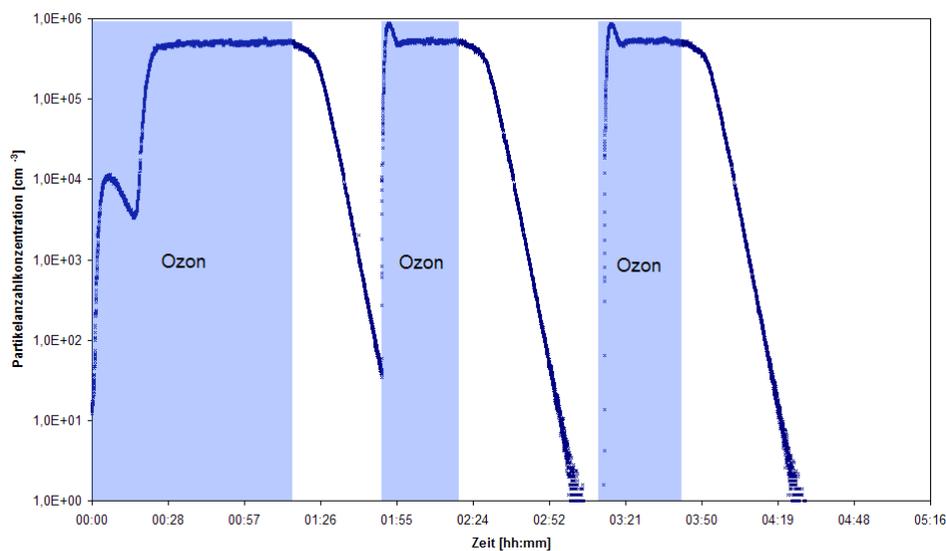


Abbildung 2.11 Einfluss von Ozon auf die Partikelanzahlkonzentration

Beim in Abbildung 2.12 dargestellten Experiment wurden die Faktoren Licht und Iodzugabe variiert. Die gelblich unterlegten Zonen zeigen die Zeiträume an, in denen die Halogenlampe leuchtete. Auch hier ist die schnelle Reaktionszeit des Detektors gut zu erkennen. Darüber hinaus konnte auch der experimentelle Beweis für die theoretischen Überlegungen zur Adsorption von Iod erbracht werden.

In den ersten etwa 29 Minuten des Versuches war keine Nukleation zu beobachten, obwohl die Faktoren Ozon und Licht vorhanden waren. In diesem Zeitraum bildete sich ein Gleichgewicht zwischen dem Iod in der Gasphase und dem Iod auf der Kapillaroberfläche aus. Erst im Anschluss konnte sich daher genügend Iod für eine Nukleation im Kolben anreichern. Zum Zeitpunkt der zweiten Iodzugabe war die Oberfläche der Kapillare bereits mit Iod bedeckt, so dass nahezu mit Beginn der Iodzugabe das nächste Nukleationsereignis beobachtet werden konnte. Ein weiterer Beleg für die These der Oberflächenadsorption ist der orange unterlegte Anstieg der Partikelanzahlkonzentration, bei dem

die Kapillare mit reiner synthetischer Luft gespült wurde und das desorbierte Iod ein starkes Nukleationsereignis auslöst.

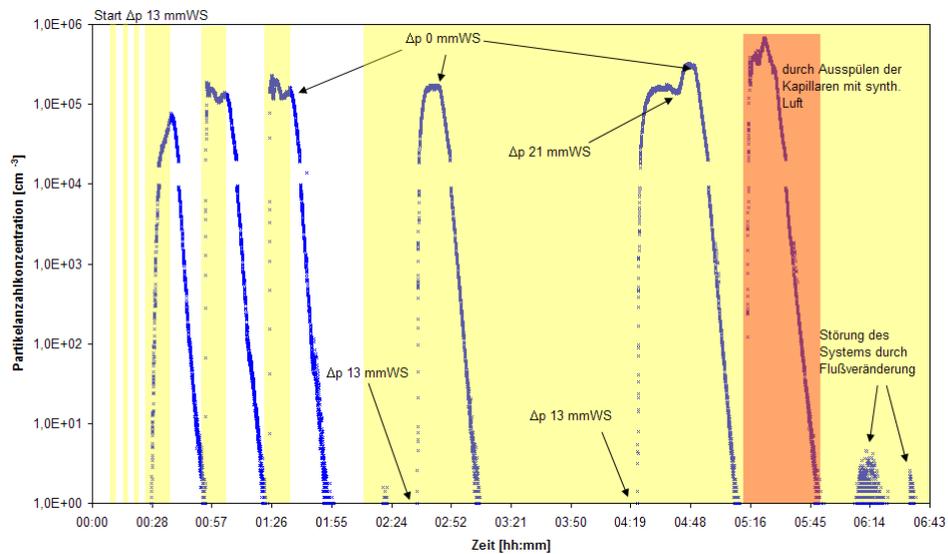


Abbildung 2.12 Einfluss von Licht (gelb unterlegt) auf die Partikelanzahlkonzentration und Reaktionszeit des Systems auf Veränderungen

Darüber hinaus wurde untersucht, inwieweit das Licht einen Einfluss auf das Konzentrationsgleichgewicht des Iods im Kolben und damit auf die Stärke des resultierenden Nukleationsereignisses hat. Dazu wurde ein Versuch, bei dem die gesamte Zeit die Halogenlampe leuchtete, mit einem Versuch verglichen, bei dem die Lampe bis zum Einsetzen der Nukleation nur in Intervallen ein- und ausgeschaltet wurde (Abbildung 2.13).

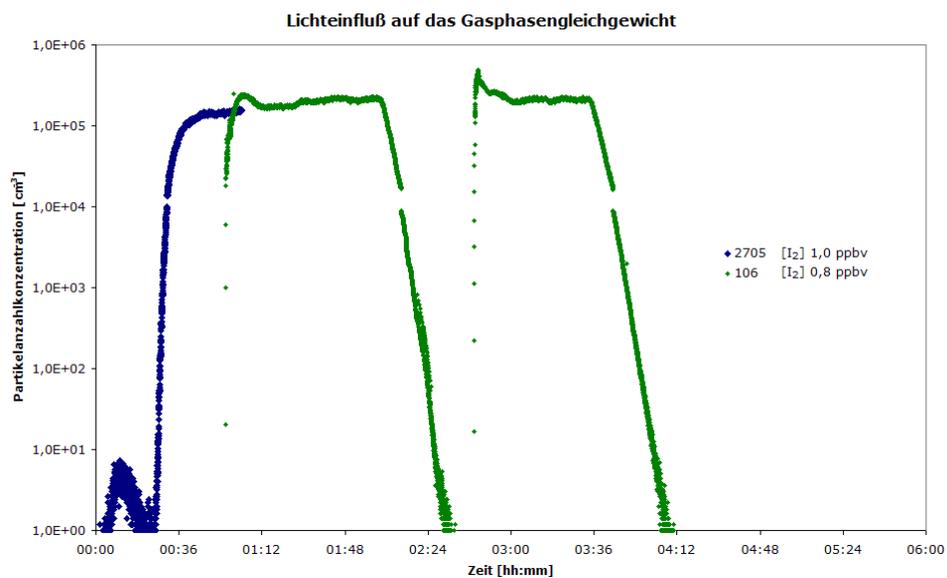


Abbildung 2.13 Lichteinfluss auf das Gasphasengleichgewicht

Man kann im Rahmen dieses Vergleichs erkennen, dass die Partikelanzahlkonzentration des Versuches mit Intervallschaltung der Lampe etwas höher liegt, als die Partikelanzahlkonzentration des Versuches, mit konstant eingeschalteter Lichtquelle, obwohl die Iodkonzentration in der Gasphase im Intervallversuch um etwa 20 Prozent unter der Iodkonzentration des Versuches mit konstanter Lichtquelle liegt.

Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass die kontinuierliche Bestrahlung des Detektors zur Folge hat, dass die gebildeten Iodradikale aufgrund ihrer hohen Reaktivität vorzeitig aus dem Kolben entfernt werden. Damit stehen sie für eine spätere Nukleation nicht mehr zur Verfügung. Im Fall der Intervallschaltung kann sich das Iod "ungestört" in der Gasphase anreichern und ein Gleichgewicht ausbilden. Wenn die Lampe eingeschaltet wird, kann dieses Reservoir schlagartig photolysiert werden und komplett zur Partikelbildung beitragen. Die erkennbar hohe Nukleationsrate im zweiten Versuch unterstützt die Annahme einer hohen Iodkonzentration in der Gasphase.

2.2.2.3 Untersuchungen zum Potential für die quantitative Detektion von Iod

Zentraler Punkt der Studie waren die Experimente zur quantitativen Erfassung von Iod. Dazu wurden Kalibrationen mit verschiedenen Durchflüssen, relativen Feuchten, Kolbengrößen und unterschiedlichen Kondensationskernzählern durchgeführt. In Abbildung 2.14 ist der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration während eines Kalibrationsexperimentes dargestellt. Gut erkennbar sind die verschiedenen Stufen, die unterschiedliche Iodkonzentrationen repräsentieren. Der Differenzdruck Δp ist in Millimeter Wassersäule (mmWS) angegeben.

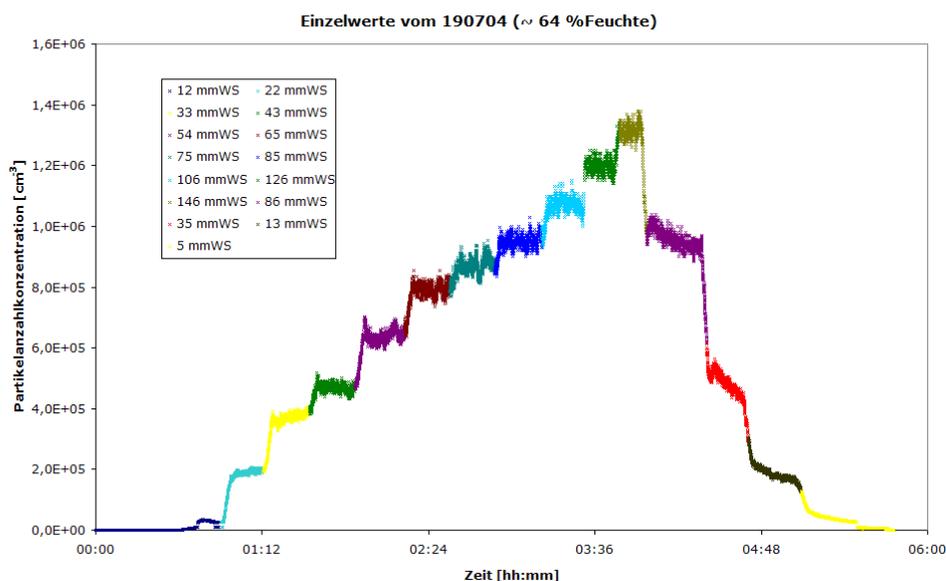


Abbildung 2.14 typischer Verlauf der PAK während eines Kalibrationsexperimentes

Aus diesen Daten kann eine Kalibration der Partikelanzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Iodkonzentration generiert werden, in dem das arithmetische Mittel für den Bereich der jeweiligen Stufe, in denen die Anzahlkonzentration relativ konstant ist, bestimmt und dem dazugehörigen Wert der Iodkonzentration zugeordnet wird (Abbildung 2.15). Erkennbar ist, dass für Differenzdrücke Δp , die größer als ca. 800 Pa sind, die Partikelanzahlkonzentration von der Linearität nach unten hin abweichen. Für dieses Verhalten sind verschiedene Gründe denkbar:

- ♦ durch die höheren Drücke wird die Diffusion behindert, die tatsächliche Iodkonzentration im Kolben liegt unter der berechneten Konzentration.
- ♦ das relativ geringe Durchflussvolumen von $\sim 750 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bedingt eine mittlere Verweilzeit von etwa drei Minuten im Kolben. In dieser Zeit kann es zu vermehrten Wandverlusten von Partikeln kommen.
- ♦ durch die lange Verweilzeit haben die Partikel die Möglichkeit, durch heterogene Nukleation (Kondensation) deutlich an Größe zu gewinnen. Die damit verbundene starke Zunahme der Aerosoloberfläche begünstigt diesen Prozess weiter, so dass die konkurrierende Partikelneubildung fast vollständig zum Erliegen kommt und das Iod in der Gasphase nur noch für das Wachstum der Partikel verbraucht wird. Dies ist mit einem Steigen der Aerosoloberfläche, aber einem Absinken der Partikelanzahl verbunden.

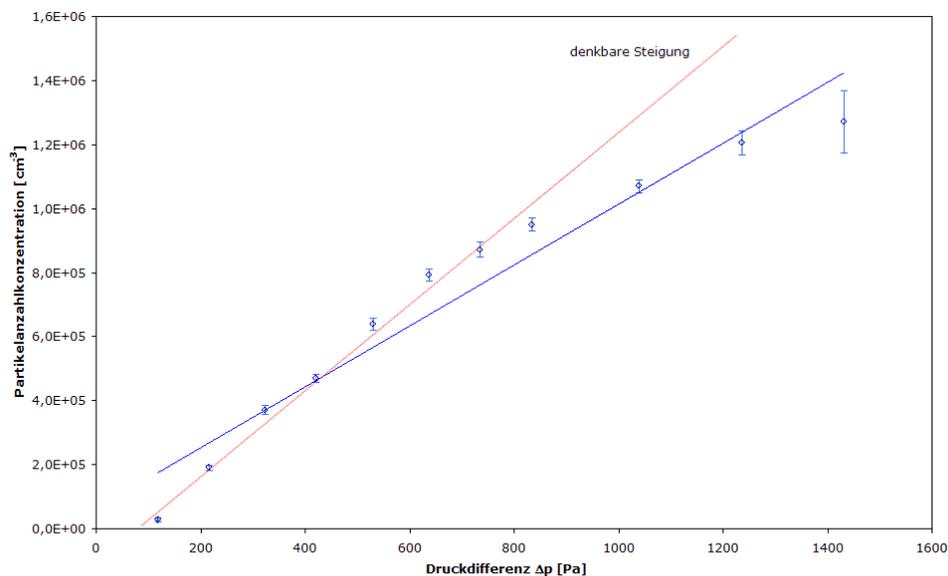


Abbildung 2.15 generierte Kalibrationsfunktion aus den Daten in Abbildung 2.14

Eine genaue Bewertung, welche Prozesse in welchem Maße einen Anteil am Verlauf der Kalibrationskurven haben, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Erkennbar ist aber, dass bei Differenzdrücken unterhalb von 1000 Pa die Kalibriergeraden, welche bei steigender und sinkender Konzentration aufgezeichnet wurden, eine hohe Linearität besitzen (Abbildung 2.16). Danach ist es

unerheblich, ob die Kalibration von niedrigen zu hohen oder von hohen zu niedrigen Konzentrationen durchgeführt wird. Dies deutet auf geringe memory-Effekte im System hin. Ferner unterstützt dieses Verhalten die These zur Diffusionsbehinderung von Iod/Diodmethan aus dem Vorratsbehälter.

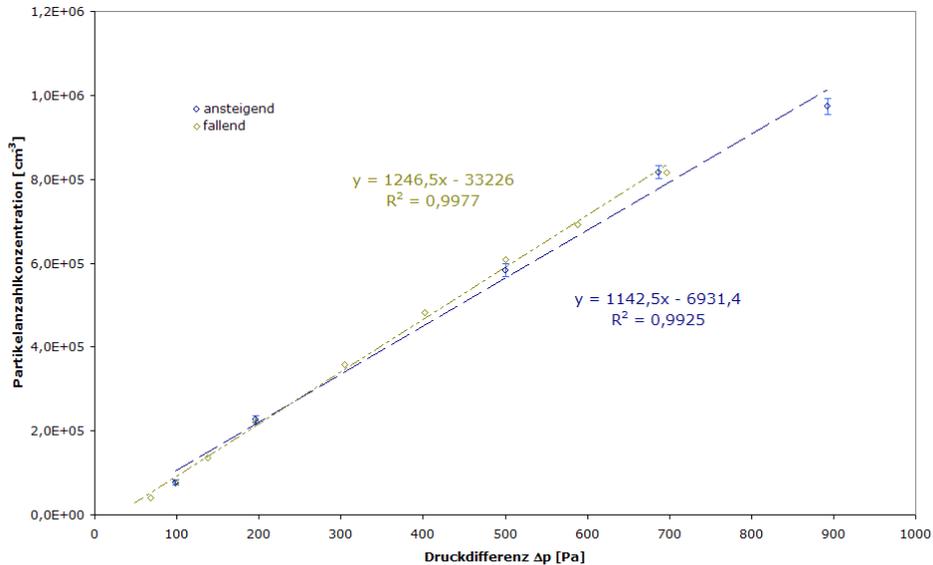


Abbildung 2.16 Kalibration bei $1150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und 65 % Feuchte (CPC 3022), getrennt nach ansteigender und fallender Konzentrationseinstellung

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kalibriergeraden bei höheren Systemdurchflüssen eine deutlich andere Steigung aufweisen (Abbildung 2.17). Dies lässt den Schluss zu, dass die Verweilzeit eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Partikel im Kolben und damit auch für das Potential des Detektors spielt. Durch eine Abnahme der Verweilzeit kann das Wachstum und die hetero-

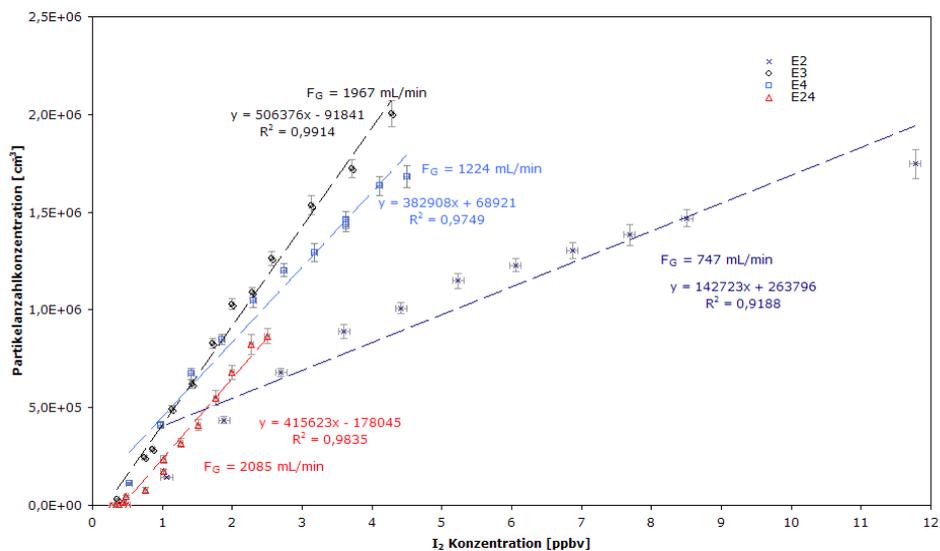


Abbildung 2.17 Kalibrationen bei verschiedene Durchflussvolumina

gene Nukleation offenbar so weit eingeschränkt werden, dass ein Großteil des Iods für die Partikelbildung und das Partikelwachstum bis zur Detektionsgrenze des CPC von acht Nanometern verbraucht wird. Die Partikelanzahlkonzentration bei ca. $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ist bei gleicher Iodkonzentration in der Gasphase etwa doppelt so hoch wie die Anzahlkonzentration bei $0,75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Dieser Effekt ist nicht beliebig steigerbar. So zeigt der Verlauf der Geraden von $1,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ keinen signifikanten Unterschied, so dass davon ausgegangen werden kann, dass innerhalb dieses Zeitfensters die optimale Verweilzeit liegt. Bei einer längeren Verweilzeit nehmen die Wandverluste zu und die Partikel werden zu groß (s. $750 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Durchfluss), bei einer kürzeren Verweilzeit - d.h. einer weiteren Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit - haben die Partikel nicht genügend Zeit, um auf die Erfassungsgröße des eingesetzten Kondensationskernzählers anzuwachsen.

2.2.2.4 relative Luftfeuchtigkeit

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Partikelneubildung und den damit verbundenen Auswirkungen auf die Detektoreigenschaften untersucht. Dazu wurde der Aufbau des Systems um einen weiteren Gasstrom mit angefeuchteter synthetischer Luft und einen Feuchtigkeitsdetektor am Überlauf des Systems erweitert (Abbildung 2.18). Es wurden vier verschiedene "Feuchtigkeitsstufen" ausgewählt: 0, 25, 40 und 60 Prozent relative Feuchte ($f\%$). Die Stufen konnten erreicht werden, indem definierte Gasflüsse mit angefeuchteter Luft dem Ozongasstrom beigemischt wurden.

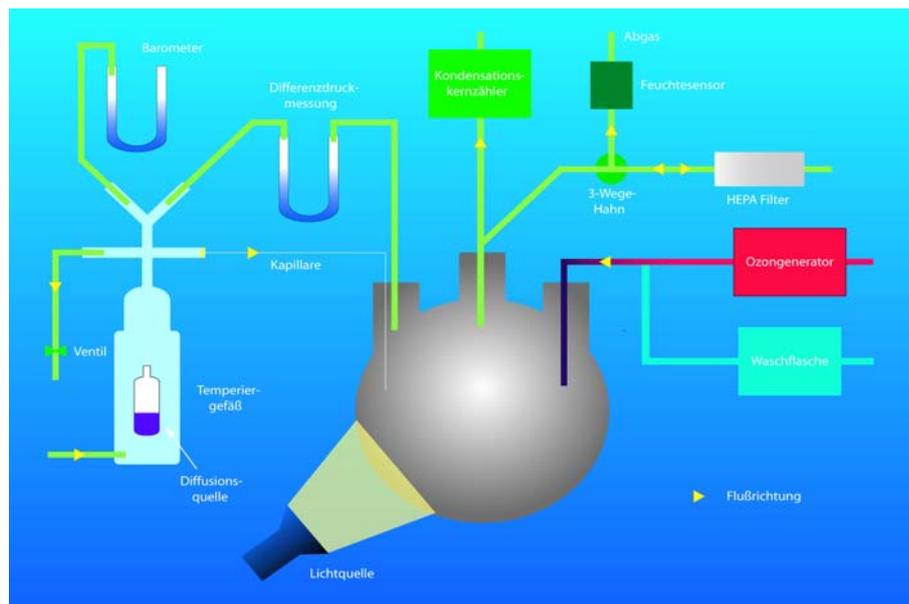


Abbildung 2.18 System mit angefeuchteter Luft

In Abbildung 2.19 sind vier Kalibriergeraden bei den vier unterschiedlichen relativen Feuchten dargestellt. Jeweils zwei Geraden weisen eine ähnliche Steigung auf. Der Vergleich der Versuchsparameter zeigt, dass wahrscheinlich die Durchflussgeschwindigkeit für diese Trennung verantwortlich ist. Denn die Kalibriergeraden, die mit dem höheren Durchfluss aufgenommen wurden, liegen oberhalb der beiden anderen Geraden. Ferner ist auch ein Einfluss der relativen Feuchte auf die Partikelanzahlkonzentration zu erkennen. In den jeweiligen Gruppen liegt jeweils die Gerade, die bei höherer Feuchtigkeit gemessen wurde, über den anderen Geraden. Eine höhere relative Feuchtigkeit scheint die Partikelneubildung folglich zu begünstigen. Dies kann an verschiedenen potentiellen Faktoren liegen:

- ♦ Durch den Wasserdampf werden Teile der Oberfläche des Reaktionskolbens mit Wassermolekülen besetzt. Dadurch werden freie Oberflächenplätze belegt, in der Gasphase verbleiben mehr Iodmoleküle; diese können an dem Nukleationsereignis teilnehmen.
- ♦ Wassermoleküle werden in das Iodoxidgitter eingebaut und tragen zum Wachstum bei (mehr Partikel wachsen auf $> 8 \text{ nm}$)
- ♦ Durch das Wasser ändern sich thermodynamische Größen im System und die Größe der kleinsten gebildeten Partikel, die nach KULMALA (Kulmala et al. 2000) *thermodynamical stable cluster* (TSC) genannt werden, wird abgesenkt. Dadurch können bei gleichem Übersättigungsgrad mehr Partikel gebildet werden.

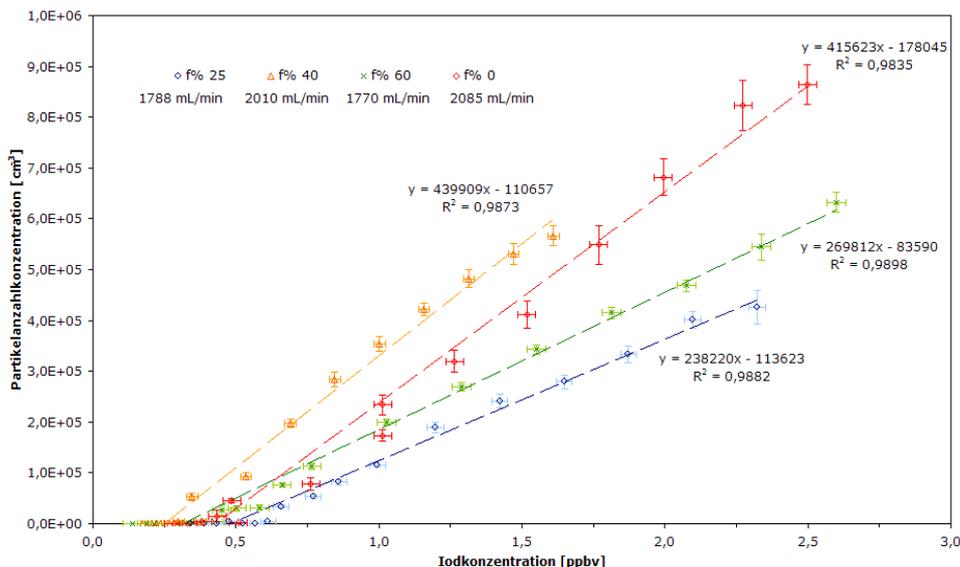


Abbildung 2.19 Verlauf der Kalibriergeraden bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

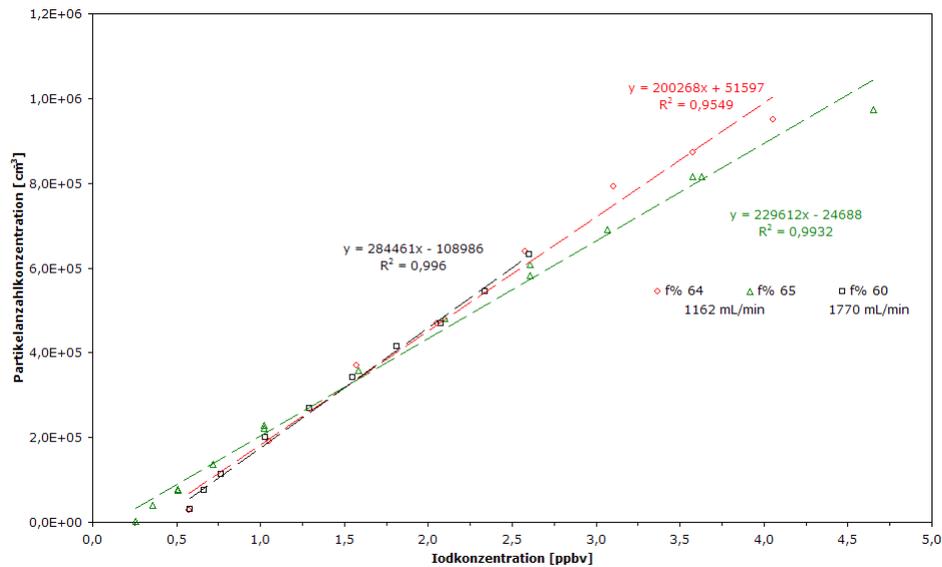


Abbildung 2.20 Vergleich von Kalibriergeraden mit 60 bzw. 65 Prozent rel. Feuchte

Dieser positive Einfluss von Wasser auf die Nukleation scheint deutlich stärker als die Auswirkungen des Durchflussvolumens zu sein. In Abbildung 2.20 sind Ergebnisse von drei verschiedenen Kalibrationen gezeigt. Zwei Kalibrationen wurden bei 64 bzw. 65 % relative Feuchte und einem Durchfluss von $1180 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgenommen. Die dritte Kalibration wurde bei 60 Prozent und $1770 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ gemessen. Trotz der signifikanten Unterschiede im Durchflussvolumen liegen die drei Geraden fast genau übereinander. Die etwa fünf Prozent Differenz in der relativen Feuchte kompensieren scheinbar den Einfluss der knapp $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Unterschied in den Durchflüssen.

Im Bereich von unter $0,6 \text{ ppbv}$ Iod weist der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Gasphasenkonzentration einen exponentiellen Zusammenhang auf. In Abbildung 2.21 ist der niedrige Konzentrationsbereich der Kalibrationen aus Abbildung 2.19 vergrößert dargestellt. Obwohl sich das Verhalten der Funktion geändert hat, weisen die einzelnen Kalibrationen weiterhin die gleiche Reihenfolge auf, die durch das Durchflussvolumen und die rel. Feuchtigkeit bestimmt wird. Die Kalibrationen mit dem CPC 3025A zeigen den gleichen Zusammenhang (s. auch unten). Mögliche Gründe für diesen Änderung im Verhalten der Kalibrierfunktion bei Konzentrationen über und unter $\sim 0,5 \text{ ppbv}$ werden im nachfolgenden Kapitel eingehender betrachtet.

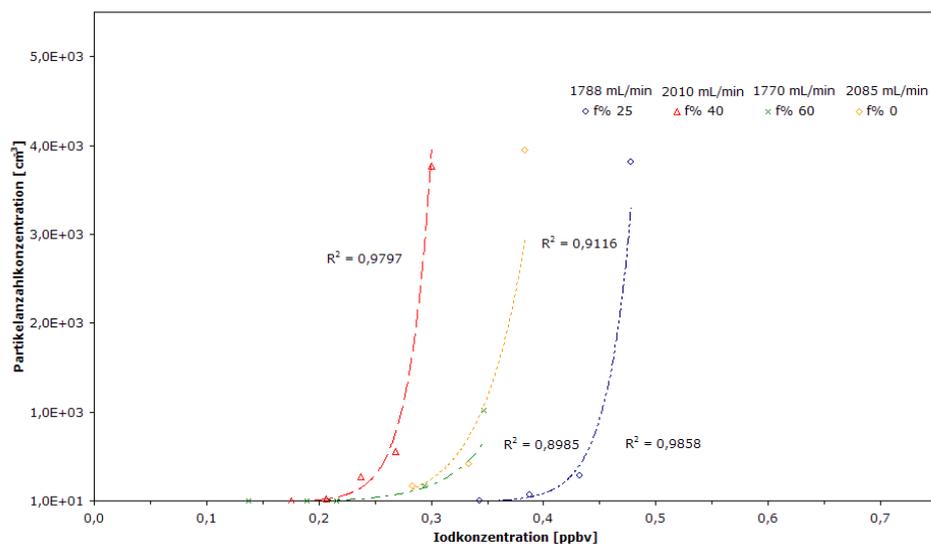


Abbildung 2.21 Verlauf der Kalibrierfunktionen im niedrigen Konzentrationsbereich

2.2.2.5 Messungen in 4-Liter-Kolben

Um die Einflüsse der Kolbenoberfläche auf die Messungen zu untersuchen, wurde eine Reihe von Messungen in einem 4-Liter-Dreihalskolben durchgeführt, der anstelle des 2-Liter-Kolbens in das System eingebaut wurde. Ausgehend von der Abnahme des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von $38 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ für den 2-Liter-Kolben auf $30,25 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ für den 4-Liter-Kolben, ist zu erwarten, dass die Oberflächenverluste abnehmen und bessere Ergebnisse erzielt werden können.

Ein erster Blick auf die Kalibriergeraden für 0% relative Feuchte zeigt, dass die Geraden eine deutliche Abweichung nach unten aufweisen (Abbildung 2.22). Während der in dem 4-Liter-Kolben durchgeführten Experimente wurden fast ausschließlich Differenzdrücke Δp unter 1000 Pa verwendet. Fehler durch Behinderung der Diffusionsquelle können daher nicht der ausschlaggebende Grund für die nicht vorhandene Linearität der Kalibrierfunktionen sein. Die Verbesserung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses sollte zu einer Verminderung der Partikelverluste an der Kolbenoberfläche führen und somit die Adsorption an der Oberfläche geringer als im kleinen Kolben sein.

Die wahrscheinlichste Erklärung für den Verlauf der Kalibrierfunktion ist die wachsende Dominanz der heterogenen Nukleation mit Zunahme der Aerosoloberfläche. Durch die Erhöhung des Kolbenvolumens wurde gleichzeitig auch die Verweilzeit der Partikel im Kolben erhöht. Bei einem Volumenfluss von $1,9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ durch den 4-Liter-Kolben beträgt sie etwa zwei Minuten. Der Vergleich mit der analogen Messung im kleinen Kolben ($1,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) zeigt auch im Fall dieser Kalibration eine Abweichung nach unten (Abb. 23).

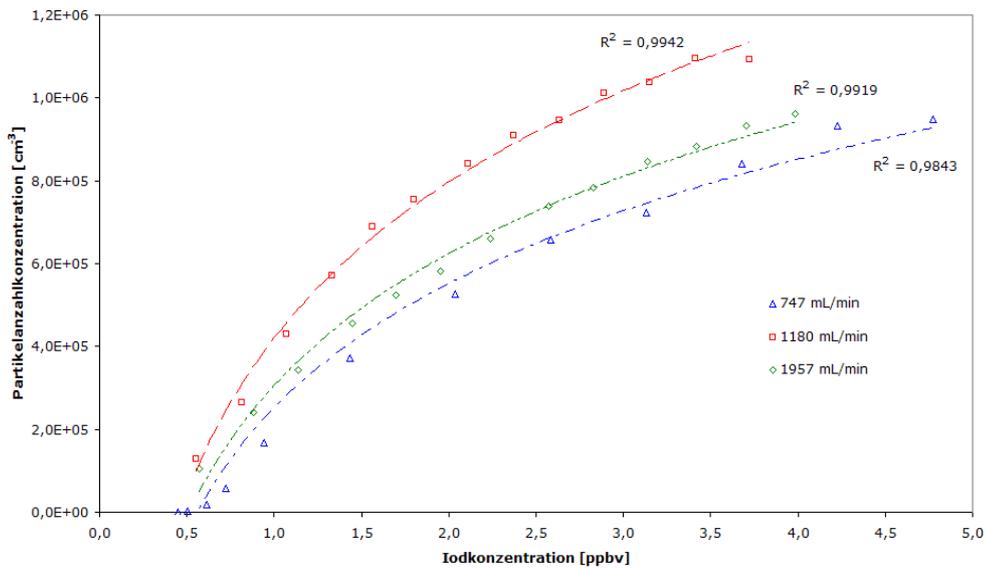


Abbildung 2.22 Vergleich der Kalibriergeraden bei unterschiedlichen Durchflüssen im 4-Liter-Kolben

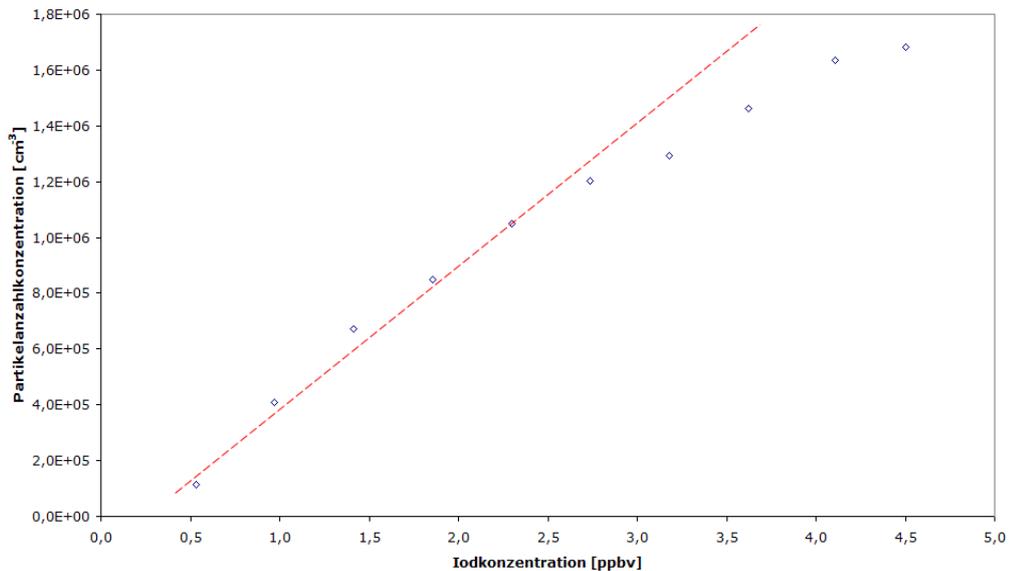


Abbildung 2.23 Kalibriergerade für ca. 2 Minuten Verweilzeit im kleinen Kolben

Weiterhin ist in Abbildung 2.22 zu sehen, dass sich die Reihenfolge der Geraden geändert hat. Die Kalibration bei $\sim 750 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ist weiterhin die Schlechteste, aber die beiden anderen Kurven haben die Position im Vergleich zu den Messungen im 2-Liter-Kolben getauscht. Analog zu den Messungen bei 0% rel. Feuchte im kleineren Kolben ist auch hier keine Systematik in der Reihenfolge der Flüsse zu erkennen. Während bei den Messungen mit angefeuchteter Luft

erkennbar ist, dass ein höherer Durchfluss das Messergebnis verbessert, ist bei den Versuchen mit trockener Luft keine eindeutige Aussage zu treffen.

Ein weiterer Punkt bei den Experimenten war die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bei den drei unterschiedlichen Flüssen. Dabei zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse. Die Kalibrationen bei $0,75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ weisen eine gute Übereinstimmung auf (Abbildung 2.24), während die Kalibrationen bei $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ erhebliche Divergenzen erkennen lassen (Abbildung 2.25). Die Ursache für diese Unterschiede ist nicht bekannt.

Abschließend wurden die Kalibrierfunktionen von 2-Liter- und 4-Liter-Kolben untereinander verglichen. Als Vergleichskriterium diente hierbei die Verweilzeit. Das typische zu beobachtende Verhalten soll beispielhaft an den Kalibrationen für eine Verweilzeit von etwa 2 Minuten gezeigt werden (Abbildung 2.26). Entgegen den ersten Erwartungen, dass die Kalibrierfunktionen im 4-Liter-Kolben ein besseres Ergebnis liefern würden, ist zu erkennen, dass dies gerade nicht der Fall ist. Bis auf wenige Ausnahmen liegt die Partikelanzahlkonzentration in allen Kalibrationen für die Experimente im großen Kolben unter den Ergebnissen des 2-Liter-Kolbens. Eine eindeutige Erklärung für dieses Phänomen kann nicht gegeben werden. Wahrscheinlich spielt aber wiederum die Partikelentwicklung bzw. die heterogene Nukleation eine wichtige Rolle. Während die Werte der Partikelanzahlkonzentration bei $0,5 \text{ ppbv}$ für beide Werte dicht beieinander liegen, weisen die Messpunkte bei höheren Konzentrationen - und damit auch der Sättigungsgrad der Gasphase - eine Abweichung von 100 Prozent auf. Möglicherweise begünstigen die Strömungsbedingungen im 4-Liter-Kolben die Durchmischung der Gasphase und erhöhen die Chancen, dass Iodmoleküle auf das vorhandene Aerosol kondensieren.

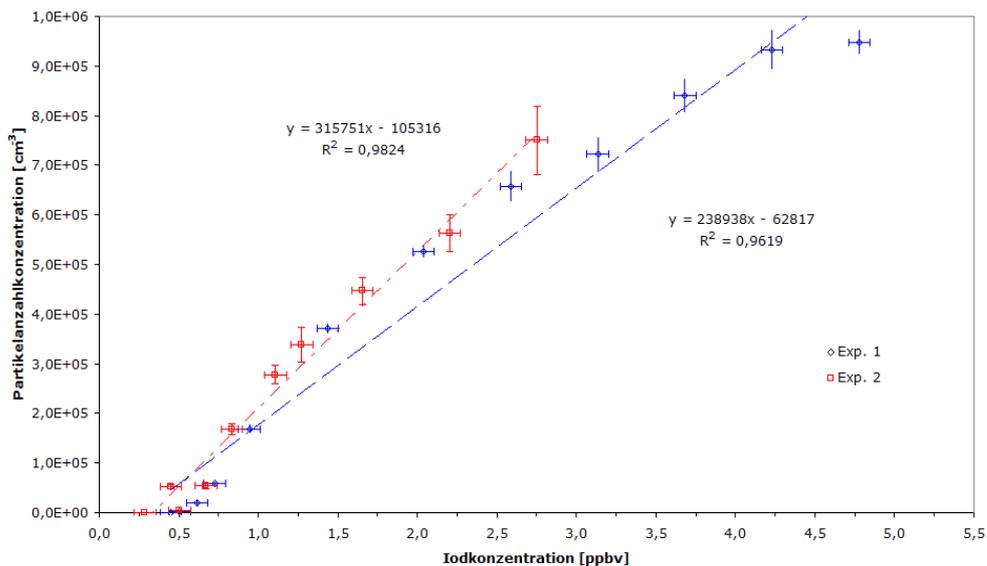


Abbildung 2.24 Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bei $0,75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

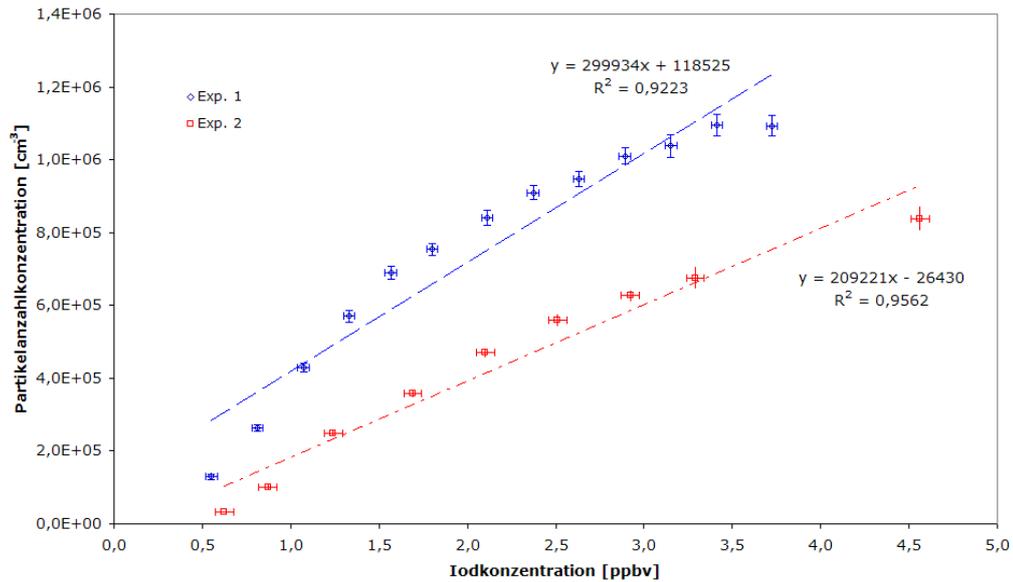
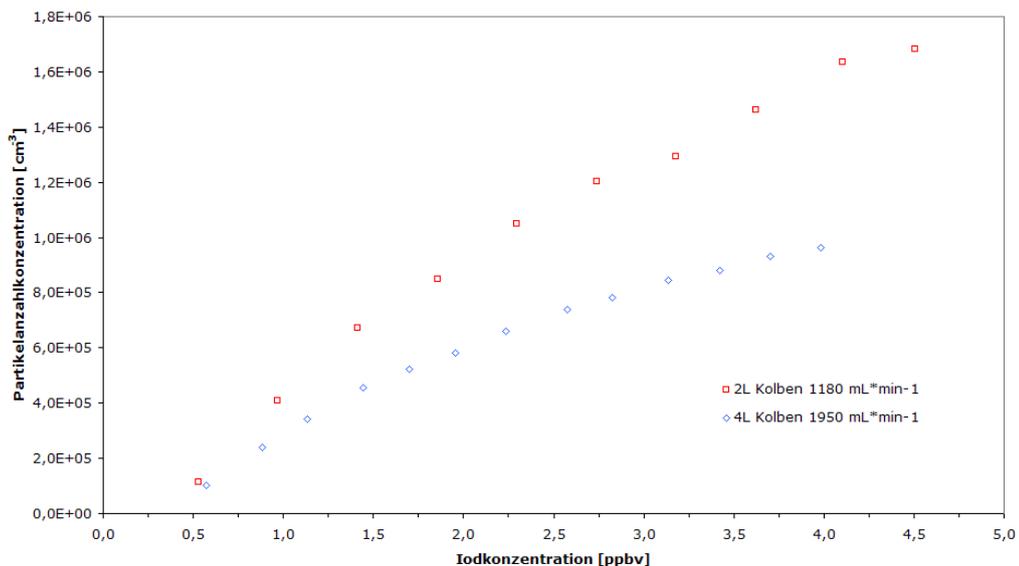
Abbildung 2.25 Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bei $1,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 

Abbildung 2.26 Vergleich der Kalibrationen bei einer Verweilzeit von zwei Minuten in 2L- und 4L-Kolben

2.2.2.6 Experimente mit dem CPC 3025A

Ein weiterer Parameter, der modifiziert und untersucht wurde, ist die untere Detektionsgrenze der Partikelanzahlmesser. Dazu wurde zusätzlich ein CPC 3025A an den Reaktionskolben angeschlossen. Mit Hilfe des CPC 3025A ist es möglich, bereits Partikel mit einem Durchmesser von 3 Nanometern zu detektieren. Dadurch sollte es möglich sein, auch bei geringeren Iodkonzentrationen Partikel zu erfassen. Es wurden sowohl Experimente durchgeführt, in denen beide Zähler parallel betrieben wurden, als auch Versuche, in denen nur der CPC 3025A in Betrieb war. Um den korrekten Betrieb des CPCs sicherzustellen,

war ein Mindestdurchfluss von $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ im Einzel- und $1,8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ im Doppelbetrieb notwendig.

Der direkte Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationsverläufe zeigt, dass der CPC 3025A dem CPC 3022, in Bezug auf die Partikelerfassung, deutlich überlegen ist (Abbildung 2.27). Die Änderungen der Partikelanzahl werden vom CPC 3025A etwas früher erfasst und der Kurvenverlauf ist ausgeprägter. Nachteilig ist, dass dadurch eine quantitative Auswertung erschwert wird, da die Messkurve unruhiger ist. Ferner verfügt der CPC 3025A nur über eine Detektionsgrenze von 10^5 Partikel pro Kubikzentimeter und ist damit auf einen relativ kleinen Konzentrationsbereich beschränkt.

In Abbildung 2.28 ist der Vergleich zwischen den Kalibrationen für die beiden Kondensationskernzähler dargestellt. Das Experiment wurde bei 60 % relativer Feuchte und einem Durchfluss von $2,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die Kalibrierfunktion für den CPC 3025A liegt deutlich über der Kalibrierfunktion für den CPC 3022. Darüber hinaus ist die theoretische Nachweisgrenze des CPC 3025A besser, sie liegt mit etwa 50 pptv auf halbem Niveau der Nachweisgrenze des CPC 3022 unter den verwendeten Versuchsparametern. Erkennbar sind aber auch die größeren Fehlerbalken, die durch den unruhigeren Verlauf der PAK bedingt sind. Der Grund für diese Überlegenheit liegt in der Fähigkeit des CPC 3025A, auch Partikel im Bereich von 3 - 8 Nanometer zu erfassen, die bei Partikelneubildungsprozessen in großer Zahl existieren.

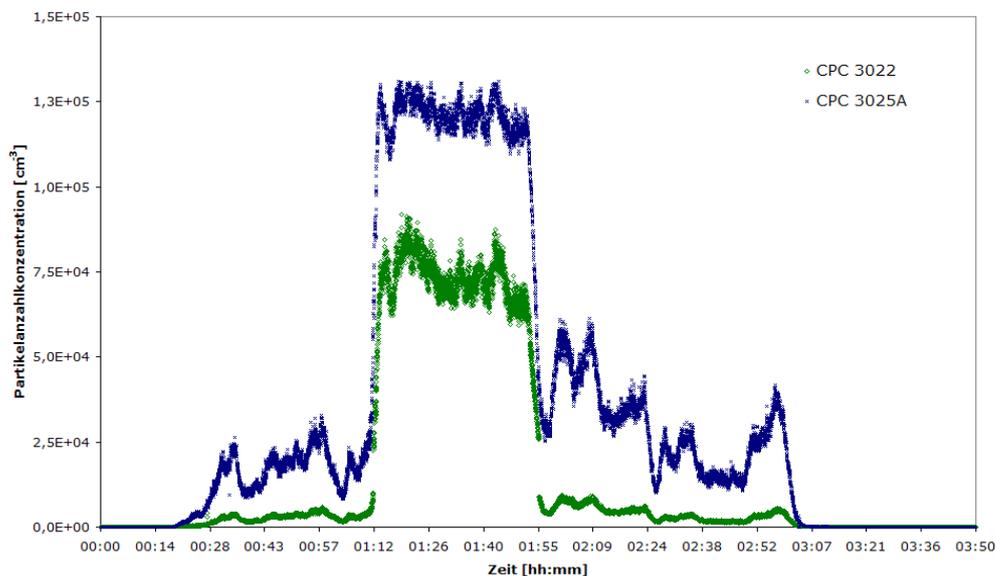


Abbildung 2.27 Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationsverläufe von CPC 3025A und CPC 3022

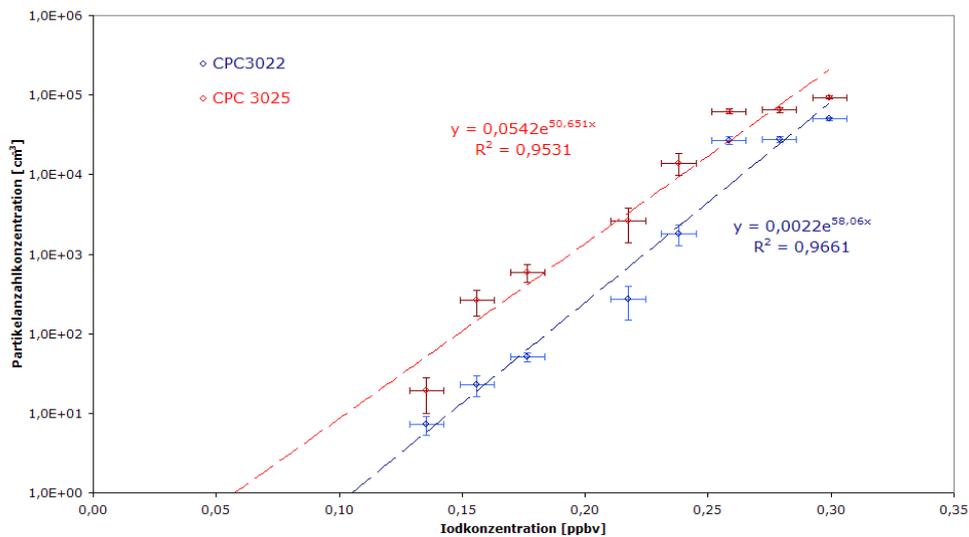


Abbildung 2.28 Vergleich der Kalibrationsfunktion von CPC 3025A und CPC 3022

Ein Vergleich der verschiedenen Kalibrierfunktionen des CPC 3025A bei unterschiedlichen relativen Feuchten zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Kalibrationen mit dem CPC 3022 (Abbildung 2.29). Aufgrund des höheren Durchflusses des CPC mussten andere Gasströme als bei den vorhergehenden Experimenten verwendet werden. Die zusammengehörigen Parameter sind Tabelle 2.5 zu entnehmen. Aus der Abbildung ergeben sich drei wesentliche Aussagen:

- ◆ Eine höhere relative Feuchte scheint die Partikelbildung zu unterstützen/fördern
- ◆ Die Flussraten haben keinen offensichtlichen Einfluss
- ◆ Im Widerspruch zu den ersten beiden Aussagen konnte die beste Kalibrierfunktion bei einer relativen Feuchte von 0 Prozent bestimmt werden

Diese Ergebnisse stehen teilweise im Widerspruch zu den Beobachtungen, die bei den Messungen mit dem CPC 3022 gemacht wurden. Die Abhängigkeit der Lage der Kalibrierfunktion scheint in beiden Fällen von der relativen Feuchte im Reaktionskolben abzuhängen, wobei eine höhere Feuchte die Partikelbildung oder das Partikelwachstum unterstützt. Die Abhängigkeit von der Durchflussrate, die bei den Kalibrierfunktionen des CPC 3022 beobachtet werden konnte, ist bei der zweiten Versuchsreihe mit dem CPC 3025A nicht feststellbar. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die Wachstumszeit, die bis zum Erreichen der 3-Nanometer-Detektionsgrenze des CPC benötigt wird, klein genug ist, so dass die Verweilzeit keinen bzw. nur einen minimalen Einfluss besitzt.

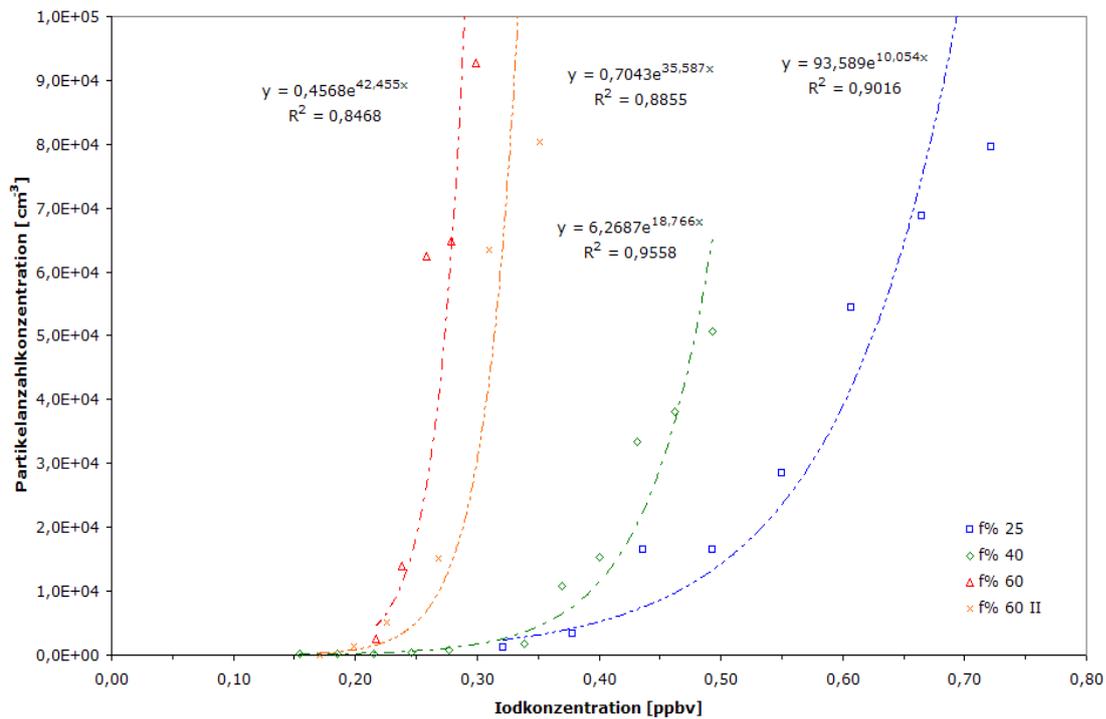


Abbildung 2.29 Vergleich der Kalibrierfunktionen des CPC 3025A bei unterschiedlichen relativen Feuchten

rel. Feuchte (f%)	Fluss [L·min ⁻¹]
25	1,8
40	3,2
60 I	2,2
60 II	1,7
0	3,4

Tabelle 2.5 Versuchsparmeter für Kalibrationen des CPC 3025A

Diesen Hypothesen entgegen steht die Kalibrierfunktion, die bei einer relativen Feuchtigkeit von 0 Prozent bestimmt wurde. Auch wenn man in Betracht zieht, dass die Kalibration bei der höchsten Durchflussrate gemessen wurde, dürfte diese Funktion nicht die Beste im Vergleich zu den anderen Funktionen sein. Wenn die Durchflussrate - entgegen der Beobachtungen - von entscheidender Bedeutung wäre, müsste die Kalibration bei 40 % rel. Feuchte noch über der 0 % - Funktion liegen, da die Durchflussraten sehr ähnlich sind und die höhere Feuchtigkeit insofern der maßgebliche Faktor wäre. Eine weiterführende Untersuchung der Beobachtung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden.

2.2.2.7 Experimente mit Diiodmethan als Iodradikalquelle

Da auch Diiodmethan als potentielle Quelle für Iodradikale in Betracht kommt, wurden Experimente zur Nachweisstärke des Detektors durchgeführt. Dazu waren einige kleine Modifikationen des Systems notwendig. Der Iod-Diffusionsbehälter wurde aus dem Temperiergefäß entfernt und stattdessen ein Vorratsgefäß für Diiodmethan eingesetzt. Ferner wurde die Halogenlampe gegen eine Quecksilberdampfampe (Typ *pencil lamp*, Double-bore) ausgetauscht. Dieser Schritt war notwendig, da durch den UV-Filter des Halogenstrahlers alle Wellenlängen unterhalb von 400 Nanometern ausgeblendet werden. Die Linien der Quecksilberdampfampe zeigen eine gute Überlappung mit der Hauptabsorptionsbande von Diiodmethan (Roehl et al. 1997) im Bereich von 289 nm (Abbildung 2.30).

Während der Experimente zeigte sich, dass es nicht möglich war, für Konzentration unterhalb von etwa drei ppbv Partikelbildungsereignisse zu detektieren. In Abbildung 2.31 ist der Verlauf der Partikelanzahl- und der Diiodmethankonzentration dargestellt. Ab einer CH_2I_2 Konzentration von 3 ppbv ist eine schwache Zunahme der Partikelanzahl festzustellen. Ein deutlich erkennbares Nukleationsereignis ist erst bei einer Konzentration von knapp 6 ppbv zu sehen, wobei die Anzahl der gebildeten Partikel ein Maximum von nur knapp 200 Partikeln pro Kubikzentimeter erreicht und damit mehrere Zehnerpotenzen unter den Ausbeuten der Photolyse von Iod bei ähnlichen Gasphasenkonzentrationen zurückbleibt.

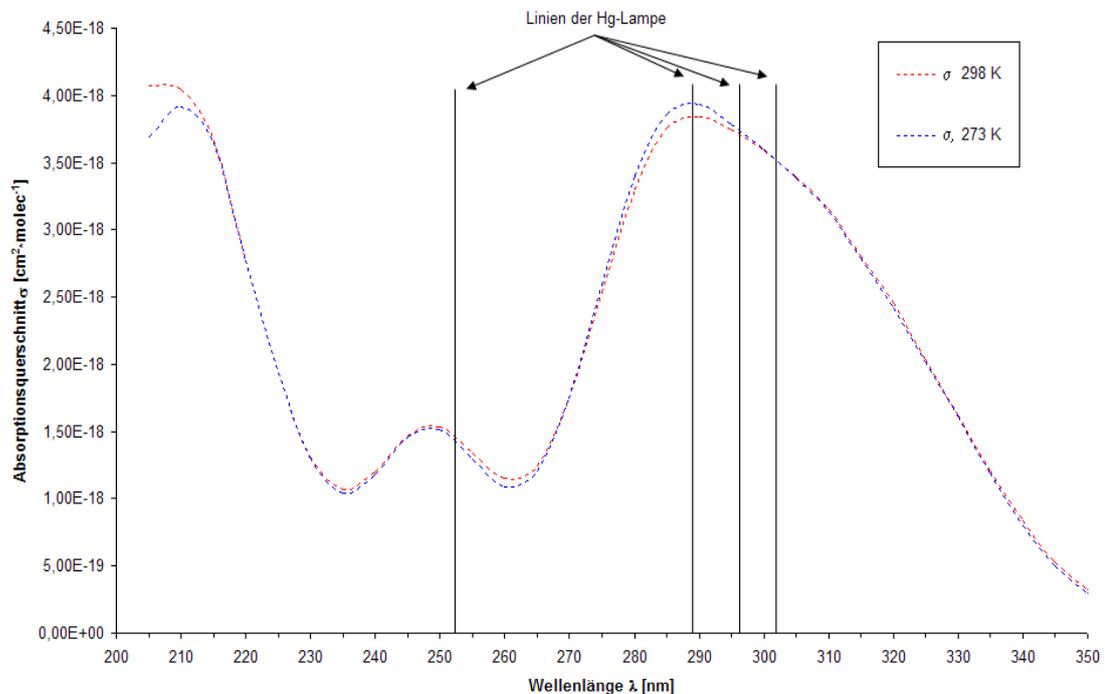


Abbildung 2.30 Lage der Hg-Linien im Vergleich mit der Absorptionsbande von CH_2I_2 (Roehl et al. 1997)

Der Grund für dieses Ergebnis ist mit hoher Wahrscheinlichkeit im Aufbau des Systems zu suchen. Entweder verfügt die eingesetzte Quecksilberdampf-lampe nur über eine unzureichende Lichtintensität und kann deswegen nur einen geringen Teil des Diiodmethans spalten oder es treten hohe Absorptionsverluste im Glas des verwendeten Kolbens auf, so dass das Licht nicht das Innere der Reaktionskammer erreichen kann.

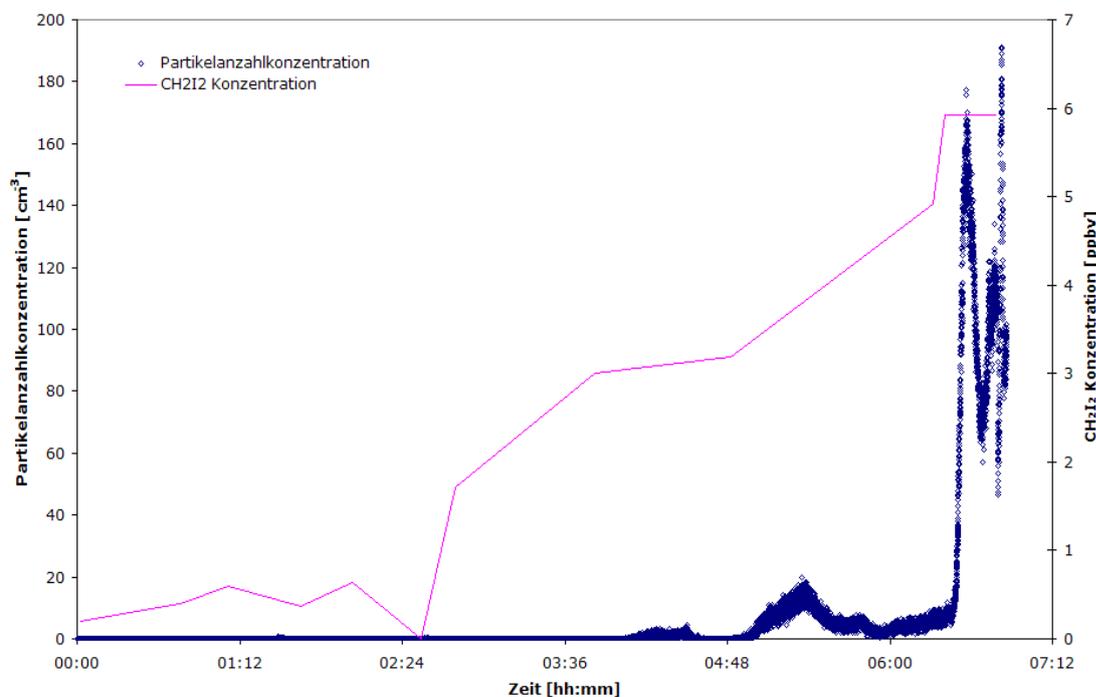


Abbildung 2.31 Verlauf der PAK und Gasphasenkonzentration von CH₂I₂

2.2.2.8 Experimente unter Einsatz der 100-Liter-Kammer

Abschließend wurde eine Versuchsreihe unter Verwendung einer 100-Liter-Kammer durchgeführt. Ziel der Experimente war es, eine Probennahme im Feld zu simulieren. Bei den bisherigen Versuchen wurde das Iod bzw. das Diiodmethan direkt in den Reaktionsraum des Detektors injiziert. In dieser Serie wird eine 100-Liter-Kammer als Mischzone verwendet, aus der dann der Probenahmegasstrom entnommen wird.

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.32 dargestellt. Die Kammer kann mit reinem Stickstoff und/oder einem Gemisch aus synth. Luft/Ozon gespült werden. Für die Generierung der Iodkonzentrationen wird weiterhin die entwickelte Einzelkapillarquelle verwendet. Die Kammer selbst ist in Aluminiumfolie eingewickelt, um vorzeitige Photoreaktionen zu verhindern. Ferner verfügt die Kammer über einen Abgasstrom und einen Anschluss für die Probennahme. Diese erfolgte über ein 15 cm langes PTFE-Schlauchstück. Als Reaktionskammer für den Detektor wurde ein 4-Liter-Dreihalskolben verwendet, an den ein Ozongenerator und - für die Analysen - ein Ozonanalyzer sowie der CPC anschlos-

sen wurden. Der Durchfluss durch den Kolben wurde durch die beiden Geräte vorgegeben und lag bei $2,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

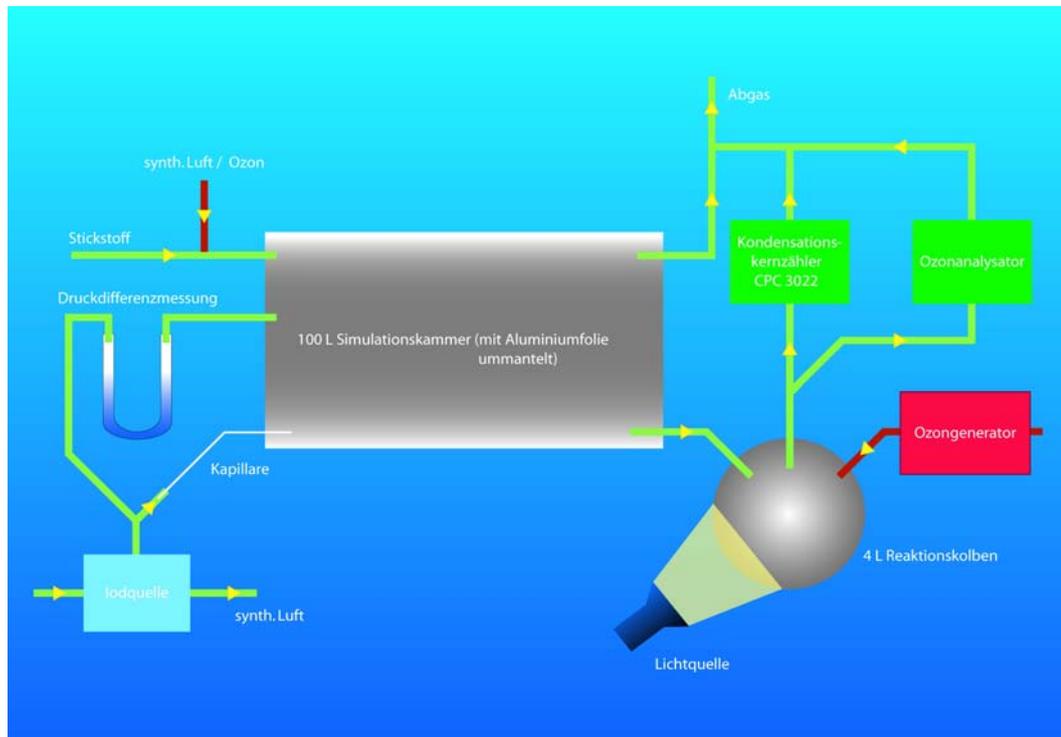


Abbildung 2.32 schematischer Aufbau der Versuchsreihe mit der 100-Liter-Kammer

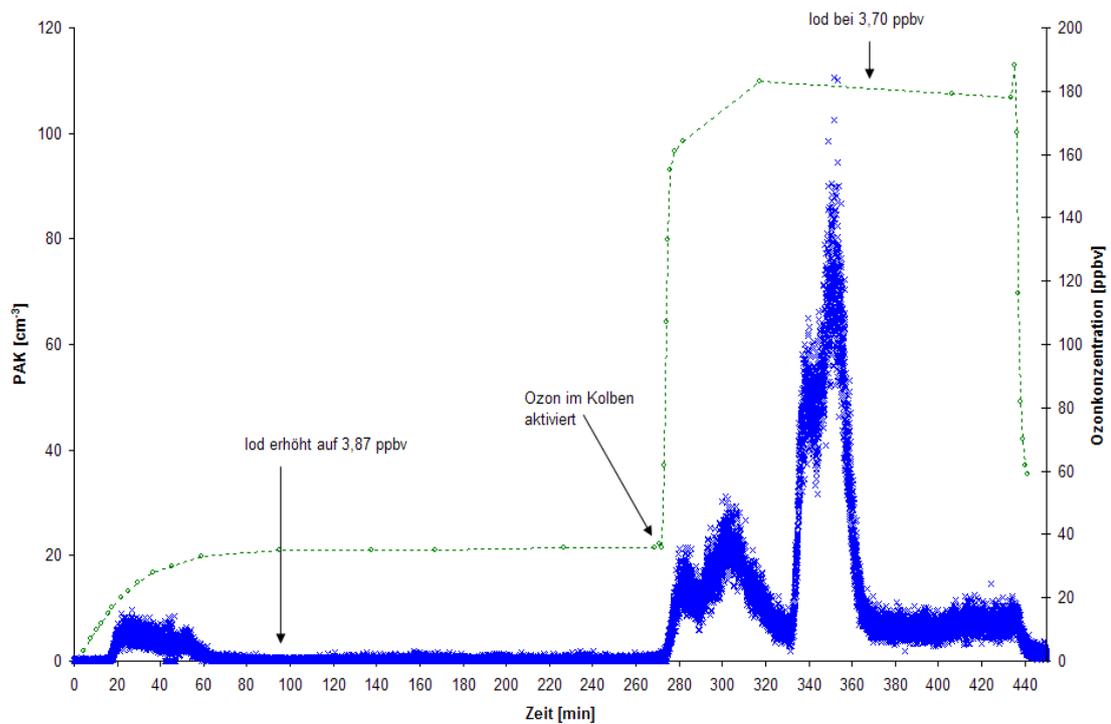


Abbildung 2.33 Experiment mit der 100-Liter-Kammer

In Abbildung 2.33 ist der Verlauf der Partikelanzahl- und der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die 100-Liter-Kammer ist vor Versuchsbeginn etwa 26 Stunden mit einer Iodkonzentration von 2,19 ppbv gespült worden. Nach vier Minuten wurde der Ozongenerator, der an die Kammer angeschlossen war, angeschaltet. Es konnte ein Ansteigen der Ozonkonzentration im Kolben und als Folge dessen ein kurzzeitiger Anstieg der Partikelanzahlkonzentration beobachtet werden. Nach etwa 100 Minuten wurde die Iodzugabe auf eine Konzentration von 3,87 ppbv erhöht. Da keine Reaktion zu beobachten war, wurde nach 270 Minuten die Ozonzugabe im Kolben gestartet. Durch die sprunghafte Zunahme der Ozonkonzentration auf etwa 180 ppbv konnten zwei kurzzeitige Nukleationsereignisse detektiert werden. Die erreichten Partikelanzahlkonzentrationen lagen deutlich unter Ergebnissen der Experimente mit direkter Iodzugabe in den Detektor. Ursächlich hierfür können allein Wandverluste sein.

2.3 Berechnungen zur Untersuchung der Partikelbildungsergebnisse

In diesem Kapitel werden theoretische Ansätze vorgestellt, die helfen sollen, das unterschiedliche Verhalten der Kalibrationsfunktionen in den verschiedenen Konzentrationsbereichen zu verstehen. Ferner konnte mit Hilfe der bestimmten Nukleationsraten aus den verschiedenen Experimenten ein Wert für die Oberflächenspannung der monomerbildenden Iodoxide grob kalkuliert werden. Als Hintergrund für die Berechnungen dienten die Monographien von S.K. FRIEDLANDER (Friedlander 2000) und J.H. SEINFELD (Seinfeld et al. 1998).

Das Maß für die Partikelneubildung ist die Nukleationsrate J , die beschreibt, wie viele Partikel pro Volumeneinheit und Zeiteinheit gebildet werden. Formel (2.5) zeigt die Gleichung nach FRIEDLANDER:

$$J = 2 \left(\frac{p_1}{\sqrt{2\pi m_1 k_B T}} \right) (n_1 v_m^{2/3}) \left(\frac{\sigma v_m^{2/3}}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3 v_m^2}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.5)$$

p_1 : Monomerpartialdruck

m_1 : Masse des Monomers

k_B : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur [K]

n_1 : Anzahl der Monomere

v_m : Volumen des Monomers

σ : Oberflächenspannung des Monomers

S : Sättigungsgrad

Der Partialdruck p_1 wird mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet:

$$p_1 = \frac{c_1 RT}{M_1} \quad (2.6)$$

c_1 : Monomerkonzentration

R: universelle Gaskonstante

M_1 : Molmasse des Monomers

Über den Partialdruck kann die Anzahl der Monomeren n_1 kalkuliert werden:

$$n_1 = \frac{p_1}{k_B T} \quad (2.7)$$

Wenn statt des Partialdruckes der Sättigungsdampfdruck der Substanz in Gleichung (2.7) eingesetzt wird, kann die Anzahl der Monomere n_{s1} in der Gasphase im Gleichgewicht bzw. zum Zeitpunkt der Sättigung der Gasphase bestimmt werden. Aus dem Verhältnis der Anzahl der Monomere für eine bestimmte Konzentration und der Anzahl der Monomere im gesättigten Zustand kann der Grad der Sättigung (Gleichung (2.8)) berechnet werden:

$$S = \frac{n_1}{n_{s1}} \quad (2.8)$$

Da keine Daten für die Oberflächenspannung σ und den Sättigungsdampfdruck p_s von Iodmonoxid bekannt sind, wurden für die Berechnungen auf Grundlage der bekannten physikalischen Daten von Schwefelsäure eine Oberflächenspannung von $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und ein Sättigungsdampfdruck von $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ angenommen. In Abbildung 2.34 ist das theoretische Verhalten der Nukleationsrate in Abhängigkeit vom Grad der Sättigung dargestellt.

Der Verlauf der Kurve weist deutliche Ähnlichkeiten mit dem Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen bei den Messungen mit dem CPC 3025A auf.

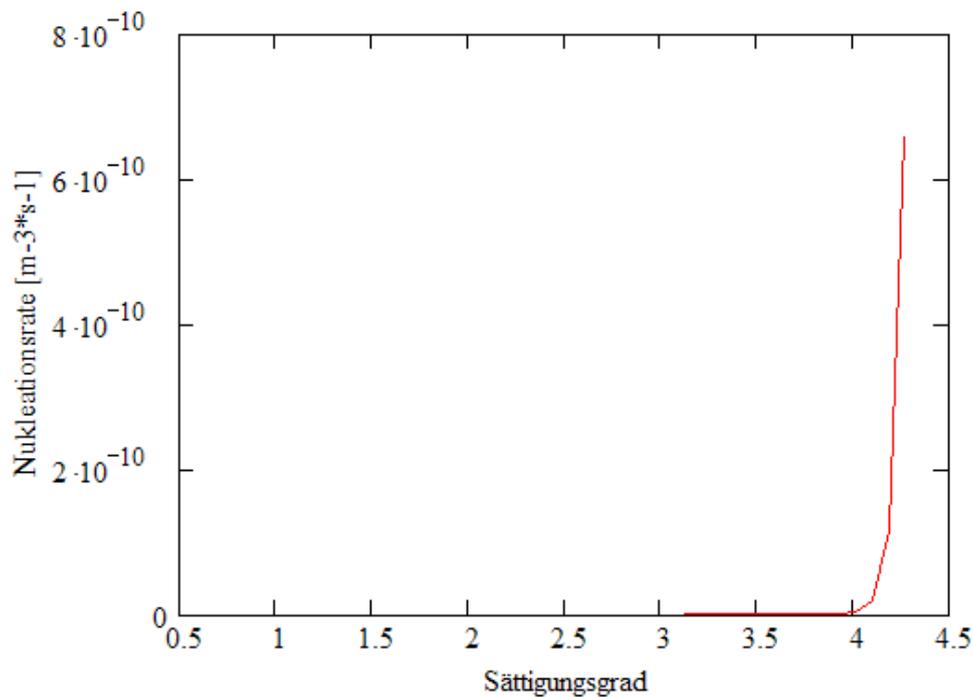


Abbildung 2.34 theoretischer Verlauf der Nukleationsrate

Die Nukleationsrate beschreibt nur die Bildung der kleinsten stabilen Partikel. Die Anzahl der Monomere, die nötig ist, um diese Partikel zu formen, wird als i^x bezeichnet. Nach SEINFELD kann dieser Wert mit Gleichung (2.9) berechnet werden.

$$i^x = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{v_m^2 \sigma^3}{(k_B T)^3 \cdot (\ln S)^3} \quad (2.9)$$

Durch Multiplikation der Monomeranzahl i^x mit dem Betrag des Monomervolumens, kann das theoretische Volumen des Partikels berechnet werden. Durch einfaches Umformen der Formel zur Berechnung des Volumens einer Kugel kann der Durchmesser bzw. der Radius des Partikels kalkuliert werden (Gleichung (2.10)).

$$r = \sqrt[3]{\frac{3i^x v_m}{4\pi}} \quad (2.10)$$

Die typischen Durchmesser der kleinsten stabilen Partikel liegen im Bereich von 1 - 2 Nanometern und liegen damit außerhalb des Detektionsbereiches

moderner Kondensationskernzähler. Daher ist es auch nicht möglich, Nukleationsraten direkt experimentell zu messen.

Um eine detektierbare Größe zu erreichen, müssen die Partikel einen Wachstumsprozess durchlaufen. Dieser Prozess kann transportlimitiert oder über chemische Reaktionen an der Aerosoloberfläche kontrolliert ablaufen. Im untersuchten System ist der Transport die limitierende Größe. Unter Vernachlässigung des Kelvin-Effektes kann das Wachstum von Partikeln mit einem Durchmesser, der kleiner als die mittlere freie Weglänge ist, mit Gleichung (2.11) berechnet werden.

$$d_p = d_{p_0} + \int_0^t \frac{2v_m \Delta p}{\sqrt{2\pi m_1 k_B T}} dt \quad (2.11)$$

In Abbildung 2.35 ist die Partikelgröße als Funktion der Zeit dargestellt. Aus dem Diagramm können die Wachstumsrate aus der Steigung der Geraden und die theoretischen Zeiten, die ein Partikel benötigt, um die Detektionsgrenzen bei 3 bzw. 8 Nanometern zu erreichen, entnommen werden.

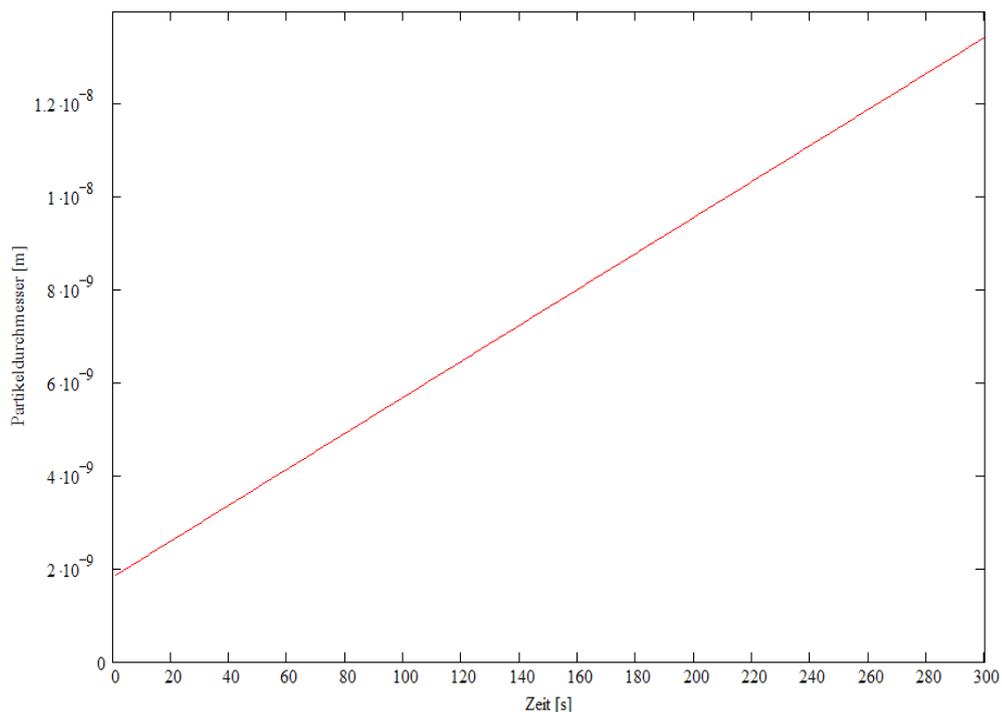


Abbildung 2.35 Veränderung der Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit

Der lineare Verlauf des Partikelwachstums kann möglicherweise zur Erklärung des Verlaufes der Kalibrierfunktionen herangezogen werden. Wie im Kapitel 2.2.2.4 beschrieben, ist eine Änderung in der Steigung der Kalibration bei etwa 0,6 ppbv zu beobachten.

Bei niedrigen Konzentrationen sowie im Bereich der drei Nanometerpartikel ist der Verlauf scheinbar direkt durch die Nukleationsrate gegeben. In diesem Konzentrationsbereich dominiert aufgrund der geringen Partikelanzahl und der Aerosoloberfläche die homogene Nukleation. Ferner durchlaufen die Partikel nur einen minimalen Wachstumsprozess bis zur Detektionsgrenze. Dies lässt den Schluss zu, dass die Nukleationsrate der entscheidende Faktor für die Partikelanzahlkonzentration ist.

Für Konzentration oberhalb von 0,6 ppbv kam ausschließlich der CPC 3022 zum Einsatz, da das Detektionslimit des CPC 3025A bereits überschritten wurde. D.h., die bestimmten Partikelanzahlkonzentrationen gelten nur für Partikel ab einem Durchmesser von acht Nanometern. Der Wachstumsprozess bis zum Erreichen dieser Größe nimmt einen längeren Zeitraum in Anspruch. Dadurch nimmt wahrscheinlich auch der Einfluss der Wachstumsfunktion auf die Partikelanzahl zu. Dies könnte wiederum einen linearen Anstieg der Partikelanzahlkonzentration mit zunehmender Konzentration bedingen.

Unter der Annahme, dass die Partikelanzahlkonzentration der drei Nanometerpartikel primär nur durch die Nukleationsrate beeinflusst wird, konnte mit Hilfe der Gleichung (2.5) und den experimentellen Nukleationsraten durch Variation der Oberflächenspannung eine grobe Abschätzung für deren Wert durchgeführt werden. In Abbildung 2.36 sind die Verläufe der theoretischen Nukleationsraten für die Werte von $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ für die Oberflächenspannung dargestellt.

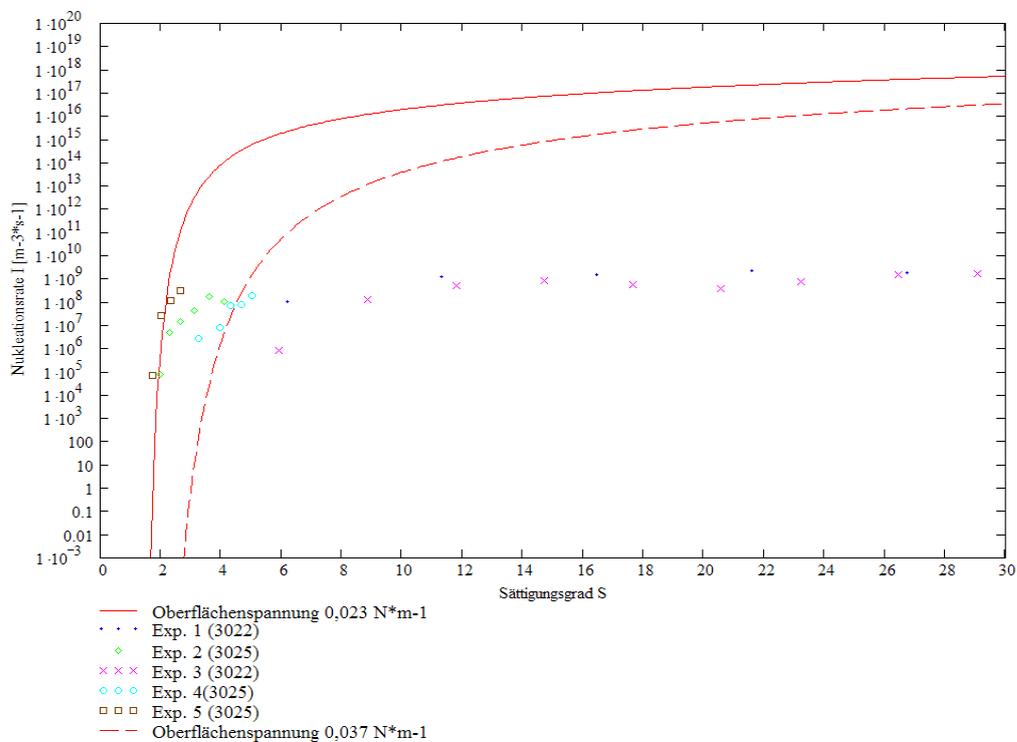


Abbildung 2.36 Verlauf der theoretischen Nukleationsraten für $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und $\sigma = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Die sehr großen Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Werten für die Versuche mit dem CPC 3022 sind dadurch bedingt, dass nur ein Teil der gebildeten Nukleationskeime das Detektionslimit von acht Nanometern erreicht. Verluste können durch Koagulation, durch Adsorption an den Wänden und durch das Ausspülen des Reaktionskolbens bedingt sein.

2.4 Zusammenfassung & Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Entwicklung eines Detektors für Iod und Diiodmethan in der Gasphase vorgestellt. Das Messprinzip beruht auf der Ausnutzung des natürlichen Partikelbildungspotentials der beiden Komponenten bei der photolytisch-induzierten Reaktion mit Ozon.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen war es zunächst notwendig, eine zuverlässige Quelle für Iod und Diiodmethan zur Generierung von Konzentrationen im pptv-Bereich zu entwickeln. Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze - ein Multikapillar- und ein Einzelkapillaraufbau - erprobt. Beiden Quellen liegt zu Grunde, dass der eigentliche Gasstrom durch die jeweilige Quelle geteilt wird und dadurch nur ein Teil der Versuchssubstanz in den Reaktionskolben gelangt.

Die Experimente mit der Multikapillarquelle haben gezeigt, dass mit diesem Aufbau Konzentrationen im Bereich von 300 pptv erzeugt werden können. Die generierten Nukleationsereignisse wiesen aber nur eine geringe Reproduzierbarkeit auf. Ferner ist aufgrund der Anordnung der Kapillaren die Flexibilität bei der Wahl der Gasphasenkonzentration limitiert und durch den notwendigen, relativ hohen Innendruck im Bereich der Quelle davon auszugehen, dass die Diffusion aus dem Vorratsgefäß behindert worden ist und damit die tatsächliche Konzentration nur mit großer Unsicherheit bestimmt werden kann. Ein weiterer Nachteil ist die hohe mechanische Instabilität bei der Handhabung der Kapillaren.

Mit der Einfachkapillarquelle konnte eine Reihe dieser Probleme gelöst werden. Es ist hiermit möglich, die Konzentration im Bereich von ca. 100 pptv bis zehn ppbv dynamisch zu variieren. Die mechanische Stabilität wurde erhöht, indem die Kapillare auf etwa 0,4 Meter verlängert und dadurch die Handhabbarkeit verbessert wurde. Die experimentell bestimmten Gasflüsse durch die Kapillare weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf. Durch den Wechsel von einmaliger auf kontinuierliche Iodzugabe ist es möglich, die Reproduzierbarkeit des Detektionssystems deutlich zu erhöhen. Ferner ermöglicht der Umbau der Quelle, mit kleineren Innendrücken zu arbeiten, so dass die Diffusionsbehinderungen gesenkt werden konnten. Unter Verwendung der Einzelkapillarquelle konnten die Auswirkungen von unterschiedlichen Parametern, wie relative Feuchte, Durchflussgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit, Oberflächen-zu-Volumenverhältnis, untersucht werden.

Dabei konnten hohe Wandverluste in der Kapillaren beobachtet werden, die in Ansätzen mit Hilfe der Gormley-Kennedy-Gleichung erklärt werden können. Weitere Wandverluste an der Oberfläche des Glaskolbens konnten durch Erwärmung der Wand nachgewiesen werden. Diese Wandverluste sind nur bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Gasphase und Oberfläche entscheidend. Durch Variation der beiden notwendigen Komponenten Ozon und Licht konnte festgestellt werden, dass das System im Gleichgewicht über eine sehr hohe zeitliche Auflösung verfügt (Abbildung 2.12).

Ferner war zu beobachten, dass die Verweilzeit einen deutlichen Einfluss auf die Anzahl der gebildeten bzw. detektierten Partikel besitzt. Wenn die Verweilzeit im System sehr lang ist, steigen zum einen die Wandverluste an, zum anderen werden die bereits existierenden Partikel zu groß. Dies hat zur Folge, dass die Rate der Partikelneubildung zugunsten des Wachstums abnimmt. Wenn die Verweilzeit sehr kurz ist, können die Partikel nicht auf die Erfassungsgröße des Detektors anwachsen und werden demzufolge nicht registriert. Im Rahmen der Experimente konnten die besten Ergebnisse in einem Intervall zwischen einer und zwei Minuten erzielt werden (Abbildung 2.17).

Als weiterer wesentlicher Faktor, der die Bildung von Partikeln unterstützt, konnte die relative Feuchtigkeit identifiziert werden. Es wurde beobachtet, dass eine höhere relative Feuchte zu einer Erhöhung der gemessenen Partikelanzahlkonzentration führt (Abbildung 2.19). Als mögliche Gründe für diesen positiven Einfluss sind verschiedene Effekte denkbar: Ein Teil des Wasserdampfes besetzt die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche des Kolbens und verringert dadurch die Wandverluste des Iods. Dies führt zu einer Erhöhung des verfügbaren Iods in der Gasphase, was zur Folge hat, dass mehr Partikel gebildet werden können. Darüber hinaus ist denkbar, dass die Wassermoleküle direkt bei der Partikelbildung eine Rolle spielen. Zum einen könnten Wassertröpfchen als Oberfläche für die heterogene Kondensation von Iod fungieren, zum anderen könnten Wassermoleküle auf die gebildeten Iodpartikel kondensieren und dadurch das Wachstum unterstützen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Oberfläche wurden Experimente mit einem 4-Liter-Kolben durchgeführt. Der größere Kolben verfügt im Vergleich zu dem 2-Liter-Kolben über ein günstigeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Entgegen den Erwartungen waren die Ergebnisse der Messungen fast durchgehend schlechter als die parallelen Messungen im kleineren Kolben (Abbildung 2.26). Ursächlich für die schlechteren Ergebnisse sind wahrscheinlich die längeren Verweilzeiten im Kolben. Eine Verkürzung dieser Zeiten war mit dem gewählten Aufbau nicht möglich. Die weitere Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit führte zu einer Erhöhung des Innendruckes im Kolben, die nicht mehr von der Durchflusskontrolle des CPCs kompensiert werden konnte.

Darüber hinaus wiesen die Versuche eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Partikelanzahlkonzentrationen für definierte Iodkonzentrationen auf. Ansonsten konnten die Tendenzen, die während der Versuche mit dem kleineren Kolben beobachtet wurden, bestätigt werden. Sowohl die Verweilzeit als auch die

relative Feuchte wiesen einen gewissen positiven Effekt auf die Partikelneubildung auf.

Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Experimente mit einem anderen Kondensationskernzähler durchgeführt. Durch den Einsatz des CPC 3025A konnte die Detektionsgrenze für Partikeldurchmesser von 8 Nanometer auf 3 Nanometer reduziert werden. Aufgrund der deutlich besseren Erfassungsgrenze des CPC 3025A konnte die theoretische Nachweisgrenze für die Anzahlkonzentration gleichfalls deutlich gesenkt werden (Abbildung 2.28).

Die Partikelanzahlkonzentrationskurve der 3 Nanometerpartikel weist im Vergleich zu den 8 Nanometerpartikeln deutlich höhere Fluktuationen auf. Dadurch wird eine exakte Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration für eine bestimmte Iodkonzentration in der Gasphase erschwert.

Die ermittelten Kurvenverläufe für die Partikelanzahlkonzentration weisen ähnliche Tendenzen wie die Messungen mit dem CPC 3022 auf. Während die relative Feuchte weiterhin einen deutlichen positiven Einfluss auf die Anzahlkonzentration zeigt, scheint die Verweilzeit keinen oder nur noch geringen Einfluss auf die Zahl der gebildeten Partikel zu besitzen. Entgegen dieser Tendenzen konnte allerdings das beste Ergebnis bei einer relativen Feuchte von etwa null Prozent gemessen werden. Das Experiment wurde zwar mit der höchsten Durchflussgeschwindigkeit durchgeführt, diese lag aber nur unwesentlich höher als die der anderen Experimente, so dass sie nicht der ausschlaggebende Grund hierfür gewesen sein kann. Denkbar ist auch, dass es sich hierbei um einen positiven Ausreißer handelt. Für die Feststellung der genauen Gründe sind weitere Experimente notwendig.

Neben der Detektionsfähigkeit für Iod wurde auch das Erfassungspotential für Diiodmethan überprüft. Dazu wurde der Diffusionsbehälter für Iod im Temperiergefäß gegen einen Behälter mit Diiodmethan ausgetauscht. Weiterhin wurde aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsquerschnitte von Iod und Diiodmethan die Halogenlampe durch eine Quecksilberdampf Lampe ersetzt.

Es zeigte sich in den Versuchen, dass der gewählte Aufbau nur in sehr geringem Maße dazu geeignet ist, CH_2I_2 zu detektieren. Erst bei Gasphasenkonzentrationen oberhalb von drei ppbv waren Nukleationsereignisse mit dem CPC 3022 deutlich zu erkennen. Für eine Messung von atmosphärischen Konzentrationen liegt diese Grenze deutlich zu hoch. Aus früheren Experimenten ist bekannt, dass Diiodmethan über ein großes Partikelbildungspotential verfügt. Daher ist die Ursache für die unzureichende Nachweisstärke im Aufbau des Systems zu suchen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird nicht genügend Diiodmethan photolysiert und steht daher nicht für die Partikelbildung zur Verfügung. Es ist denkbar, dass die Leistung der eingesetzten Lampe nicht ausreicht bzw. dass der verwendete Glaskolben im Wellenlängenbereich von 280 - 300 Nanometern, in dem das Absorptionsmaximum von Diiodmethan liegt, ebenfalls absorbiert. Zur Lösung dieses Problems könnte entweder eine leistungs-

stärkere Lichtquelle oder ein anderes Material für das Reaktionsgefäß - z. B. Quarzglas - verwendet werden.

Zum Abschluss des experimentellen Teils wurden einige Experimente mit einer 100-Liter-Kammer durchgeführt. Ziel dieser Versuchsreihe war es, die Probennahme im Feld zu simulieren. Dazu wurde eine definierte Iodkonzentration in der Simulationskammer eingestellt, das Detektionssystem an diese Kammer angeschlossen und im Anschluss die Probennahme gestartet.

Entgegen der Erwartungen konnten auch hier Nukleationsereignisse erst ab einer Konzentration von 4 ppbv beobachtet werden. Da der gleiche Aufbau wie in den vorhergehenden Messreihen verwendet wurde, kann die Ursache für die hohe Detektionsgrenze nur darin liegen, dass es nicht gelingt, Iod in den Reaktionskolben des Detektors zu transportieren. Das Iod scheint vielmehr im Bereich der Simulationskammer durch Oberflächenadsorption verloren zu gehen.

In Kap. 2.3 wurden theoretische Ansätze vorgestellt, mit denen versucht wurde, das unterschiedliche Verhalten der Anzahlkonzentrationsverläufe der Partikel bei unterschiedlichen Gasphasenkonzentrationen zu erklären. Zusätzlich konnte durch Variation des fiktiven Wertes für die Oberflächenspannung des partikelbildenden Monomers die Theorie in gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gebracht und somit eine grobe Abschätzung für den tatsächlichen Wert der Oberflächenspannung erreicht werden.

In den durchgeführten Experimenten konnten prinzipiell zwei unterschiedliche Verläufe für die Partikelanzahlkonzentration bestimmt werden. Bei niedrigen Konzentrationen konnte ein exponentielles Ansteigen der Anzahlkonzentration beobachtet werden. Ab einer Konzentration von ca. 0,5 ppbv hingegen war ein lineares Ansteigen der Partikelkonzentration zu erkennen. Die bestimmten Anzahlkonzentrationen beziehen sich allerdings auf die 3 bzw. 8 Nanometerpartikel. Eine direkte Bestimmung der Anzahlkonzentration der kleinsten stabilen Zusammenlagerungen, für die die theoretischen Berechnungen der Nukleationsraten durchgeführt wurden, ist aus messtechnischen Gründen nicht möglich. Folglich ist bei allen Vergleichen zwischen Theorie und Experiment zu berücksichtigen, dass die Partikel bereits einen Wachstumsprozess durchlaufen haben. Weiterhin wurden die Messungen der Anzahlkonzentrationen für die Konzentrationen über 0,5 ppbv fast ausschließlich nur für die 8 Nanometerpartikel durchgeführt. Eine Bestimmung der 3 Nanometerpartikel war nicht möglich, da die vorhandenen Aerosolkonzentrationen bei diesen Konzentrationen außerhalb des Erfassungsbereiches des CPC 3025A lagen. Trotzdem sollte eine qualitative Erklärung der unterschiedlichen Kurvenverläufe möglich sein.

Eine denkbare Erklärung für die unterschiedlichen Verläufe könnte in einem Wechsel der Dominanz der homogenen bzw. heterogenen Nukleation liegen. Bei niedriger Gasphasenkonzentrationen werden nur wenige Partikel über den

Schritt der homogenen Nukleation gebildet. Ein Vergleich zwischen der Entwicklung der theoretischen Nukleationsrate (Abbildung 2.34) und den experimentellen Raten in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. dem Sättigungsgrad zeigt in beiden Fällen ein exponentielles Ansteigen. Dies führt zu der Annahme, dass die homogene Nukleation bei niedrigen Konzentrationen einen entscheidenden Einfluss besitzt.

Bei steigenden Gasphasenkonzentrationen nimmt sowohl die Anzahl der Partikel als auch ihre Gesamtoberfläche zu. Dadurch gewinnt die Adsorption von i-meren auf der Oberfläche der bestehenden Partikel an Bedeutung. Die adsorbierten i-meren stehen nicht mehr für die homogene Partikelbildung zur Verfügung, folglich nimmt die Nukleationsrate ab. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die experimentellen Anzahlkonzentrationen für die Partikel mit einem Durchmesser von größer 8 Nanometern gelten. Diese Partikel haben einen relativ langen Wachstumsprozess durchlaufen. Dieser Prozess weist eine lineare Entwicklung des Partikeldurchmessers auf. Es ist denkbar, dass durch die Abnahme der Nukleationsrate der Nukleationskeime und dem Einfluss des Wachstumsprozesses auch die gemessene Partikelanzahlkonzentration ein lineares Verhalten aufweist.

Bei weiterer Erhöhung der Gasphasenkonzentration ist zu beobachten, dass die Partikelanzahlkonzentration von diesem linearen Verhalten nach unten hin abweicht. In diesem Bereich könnte die homogene Nukleation neuer Partikel fast vollständig unterdrückt werden. Das Iod, das in den Reaktionskolben gelangt, kondensiert zu großen Teilen auf der Oberfläche der bereits existierenden Partikel und trägt somit nur noch zum Wachstum der Partikel bei. Als Folge der Verlustprozesse und des Durchspülens des Kolbens sinkt die Anzahl der Partikel.

Unter Berücksichtigung, dass die Anzahlkonzentration der TSC nicht bestimmt werden kann, wurde der theoretischen Nukleationsratenverlauf an die experimentell für die 3 Nanometerpartikel bestimmten Nukleationsraten angepasst. Dadurch war es möglich, eine grobe Abschätzung für die Oberflächenspannung des partikelbildenden Monomers durchzuführen. Abhängig von der Auswahl des Messreihe kann ein Wert für die Oberflächenspannung im Bereich von $2,3 \cdot 10^{-2}$ bis $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (Abbildung 2.36) bestimmt werden. Damit liegt der hier abgeschätzte Wert beispielsweise deutlich unter dem Wert der Oberflächenspannung von Schwefelsäure, die eine der wichtigsten Quellen für atmosphärische Partikelbildung ist. Dies könnte ein Grund für das sehr hohe Partikelbildungspotential von Iod sein.

Die meisten Ziele der Machbarkeitsstudie konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Es konnte eine stabile Quelle für flüchtige Verbindungen für Konzentrationen im pptv-Bereich entwickelt werden. Mit dem gewählten Aufbau konnten Konzentrationen ab etwa 150 pptv dynamisch generiert werden. Durch leichte Veränderungen - z.B. Verlängerung der Kapillaren, Erhöhung des

Durchflusses durch die Quelle oder Absenkung der Temperatur in der Quelle - sollte es möglich sein, auch niedrigere Konzentrationen zu erzeugen.

Mit Hilfe der Quelle konnten verschiedene Faktoren, die einen Einfluss auf die Effektivität des Detektors haben könnten, untersucht werden. Ein Vergleich zwischen einmaliger und kontinuierlicher Iodzugabe war aufgrund der geringen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei einmaliger Iodzugabe nicht möglich. Über die Zielsetzung hinaus konnte eine grobe Abschätzung für die Oberflächenspannung des partikelbildenden Iodoxids durchgeführt werden.

Die gewonnenen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es prinzipiell möglich sein sollte, mit Hilfe dieses Detektors Iod in der Atmosphäre nachzuweisen. Die kritischen Größen für den Erfolg dieser Messungen sind zum einen die Wandverluste und zum anderen das bereits in der Atmosphäre vorhandene Aerosol. Mit der momentanen Konfiguration bestehen gute Chancen unter Verwendung des CPC 3025A jedenfalls in der Nacht Iod zu detektieren. Wenn die Adsorptionseffekte an den Wänden des Systems weiter verringert werden könnten, müsste die Nachweisgrenze weiter gesenkt werden können, wobei die niedrigsten Iodkonzentrationen von etwa 1 pptv vermutlich außerhalb des Potentials dieses Detektors liegen dürften. Der andere Faktor, der nicht im Labor simuliert werden konnte, ist bereits vorhandenes Aerosol aus dem sea spray oder der Umwandlung anderer flüchtiger Verbindungen. Inwieweit diese Aerosole die Detektionsfähigkeit beeinflussen kann nicht abgeschätzt werden, da sie zum einen ein permanentes Hintergrundsignal liefern und zum anderen unter Umständen auf die Reaktion Einfluss haben könnten.

Weiterhin lässt sich feststellen, dass mit dem verwendeten System keine Chance besteht Diiodmethan zu detektieren. Die zu geringe Photolyseleistung des Systems - aufgrund der Absorption der Kolbenwand - ist nicht ausreichend bei atmosphärischen Konzentrationen ein erkennbares Signal zu liefern. Hier sind weitere Experimente mit einer stärkeren Lichtquelle oder einer Reaktionskammer mit Quarzglasfenster notwendig.

Wenn es möglich ist, die relativ guten Detektionsgrenzen des Systems weiter zu verbessern, könnte der Detektor eine gute Ergänzung zu den bisher eingesetzten Systemen sein, da er zum einen - ähnlich der DOAS - eine hohe zeitliche und zum anderen auch eine hohe räumliche Auflösung, wie die GC/MS-Messungen, bietet.

3. Untersuchungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Partikel

Um Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Partikel bei den beobachteten Nukleationsereignissen in Mace Head ziehen zu können, wurden Experimente unter Laborbedingungen durchgeführt. Aufgrund der in Irland gemessenen hohen Konzentrationen von Iod (I_2) und Diiodmethan (CH_2I_2) wurden diese beiden Verbindungen für die Laborexperimente ausgewählt.

Die unterschiedlichen photochemischen Eigenschaften der Substanzen und die Anforderungen der eingesetzten Analysetechniken machten eine flexible Anpassung der Partikelerzeugung und -probennahme notwendig.

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, ist die Zeit ein wesentlicher Faktor in Bezug auf die Partikelbildung bzw. auf das Partikelwachstum. Nach der photolytischen Spaltung der Iodbindung, der Reaktion mit Ozon und der Bildung von TSCs, benötigen die Partikel eine gewisse Zeit zum Anwachsen. Um diese Zeit zu ermöglichen und variabel gestalten zu können, wurden Nukleationskammern mit unterschiedlichen Volumina verwendet. Bei kleineren Durchflüssen oder kürzeren Verweilzeiten kamen ein 2- bzw. 4-Liter-Dreihalskolben und für höhere Durchflüsse oder längere Verweilzeiten eine 100-Liter-Reaktionskammer zum Einsatz.

Für die Probennahme wurden zwei Systeme verwendet, die auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen. Beim ersten System handelt es sich um einen sechsstufigen Prallplattenimpaktor (Typ Battelle), bei dem Partikel im Bereich von 16 μm und 0,5 μm (16, 8, 4, 2, 1, 0,5 μm) größenfraktioniert aufgrund ihrer unterschiedlichen Massenträgheit auf den gestaffelten Impaktionsplatten abgeschieden werden (Abbildung 3.1). Für die Analysen wurde primär die unterste Stufe mit einer Abscheidung von Partikeln mit einem Durchmesser (engl.: *cut-off*) von 500 nm verwendet. Als Materialien wurden für die Prallplatten Glaskohlenstoff, Quarzglas und Zinkselenid ($ZnSe$) verwendet. Der Betrieb des Battelle-Impaktors benötigte einen Durchfluss von $\sim 14 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ durch das System. Die Vorteile des Systems liegen in der hohen Zuverlässigkeit und der relativ großen Menge von Analyten, die auf den Platten gesammelt wird. Nachteilig ist der sehr hohe benötigte Durchfluss durch das System, der die Verwendung der 100-Liter-Kammer oder einer Bypass-Konstruktion erfordert.

Bei dem zweiten System handelt es sich um einen elektrostatischen Abscheider (ESP) in zwei unterschiedlichen Ausführungen. Diese unterschieden sich primär in der Anordnung der Elektroden. Für die Untersuchung der Partikel aus der Reaktion von CH_2I_2 und O_3 wurde ein Abscheider mit zwei planparallelen Kupferelektroden verwendet (Abbildung 3.2). Die Partikel wurden auf Silizium-Waferstücken gesammelt. Bei diesem Aufbau erfolgte die notwendige Ionisierung der neutralen Partikel durch die β -Strahlungsquelle (^{85}Kr) eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA, Fa. TSI 3077).

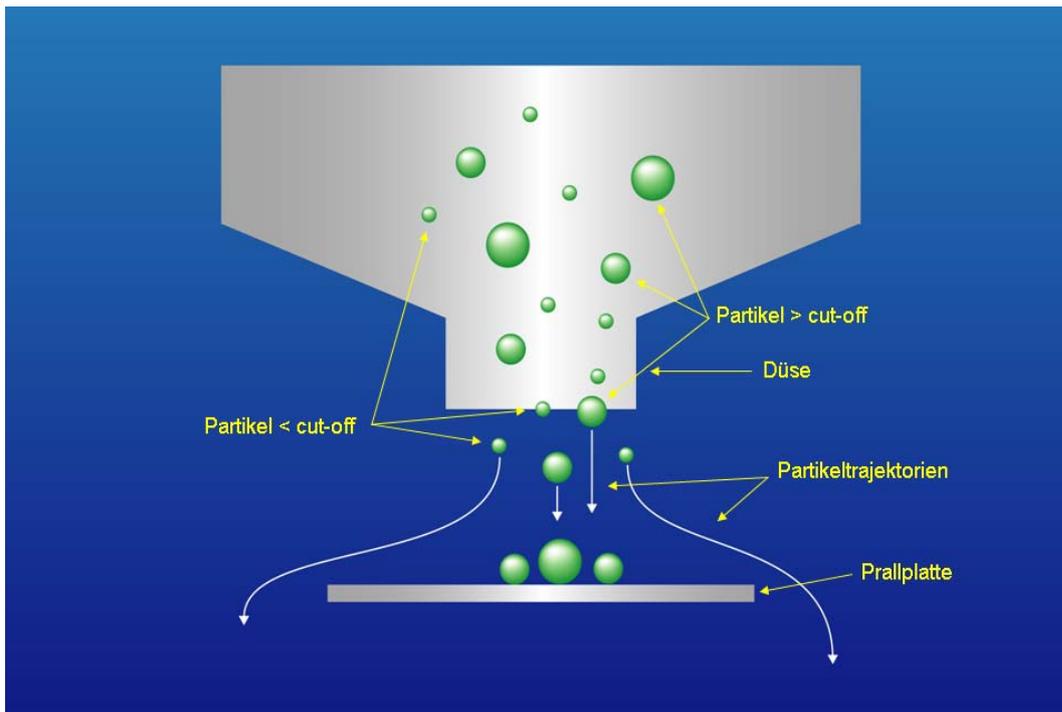


Abbildung 3.1 Impaktionsprinzip

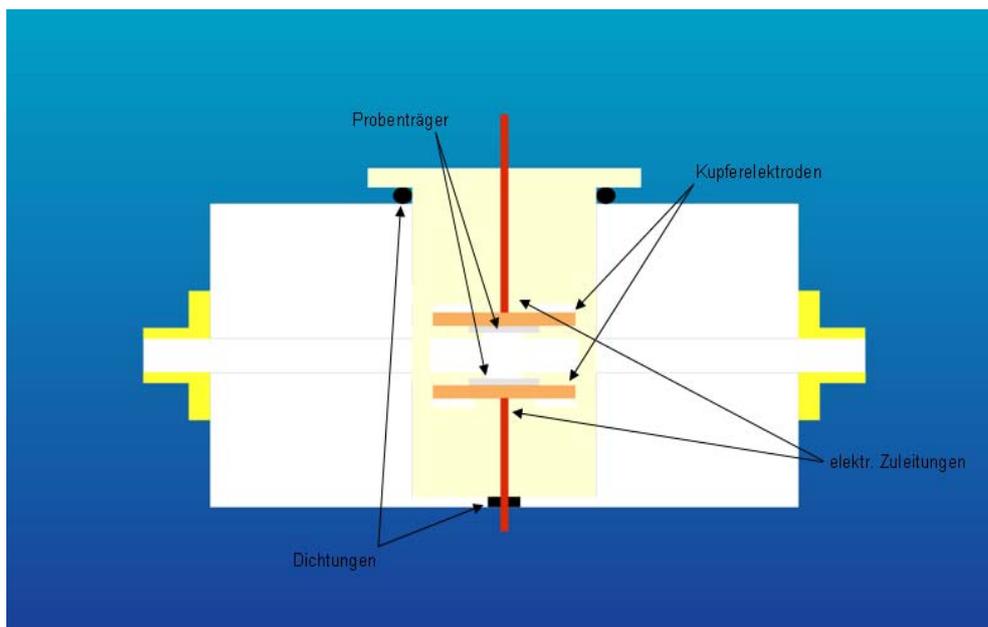


Abbildung 3.2 Skizze Funktionsweise Parallelplatten -ESP

Bei den Untersuchungen zur Reaktion von Iod und Ozon wurde zur Ionisierung eine point-to-plate Geometrie verwendet (Abbildung 3.3). Hierbei wurde eine Koronaentladungsnadel über einer Sammelelektrode platziert. Als Materialien wurden Silizium, Kupfer und Gold genutzt. Zur Ionisierung der Partikel wurde sowohl die γ -Strahlungsquelle des DMAs als auch die Koronaentladung getestet. Wichtig bei der Auswahl der Trägermaterialien war sowohl die elektrische Leitfähigkeit der Materialien als auch die Rauigkeit der Oberfläche. Eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit ist notwendig, um die Ausbildung

eines elektrischen Feldes im ESP zu erreichen. Im Falle der point-to-plate Geometrie war es beispielsweise nicht möglich, eine Koronaentladung zu zünden, sofern Silizium als Sammelelektrode verwendet wurde.

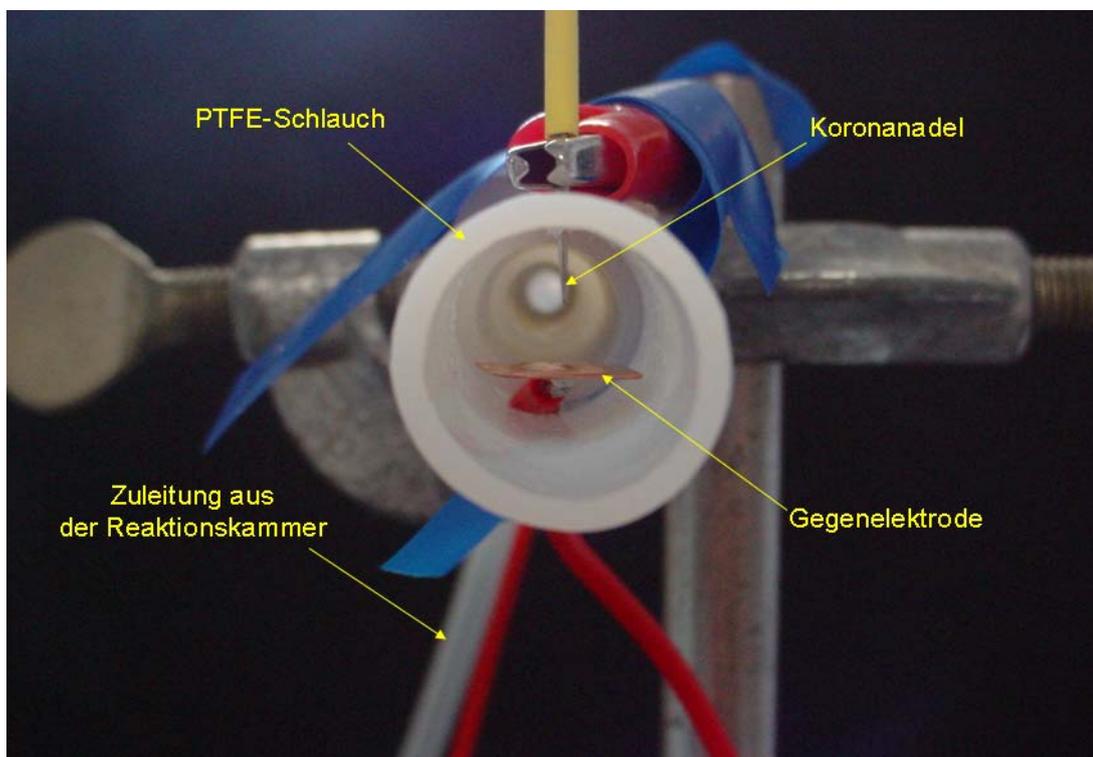


Abbildung 3.3 point-to-plate ESP

Auch bei der Bestrahlung der Probe mit Röntgenstrahlung während der XPS-Analyse ist eine gute Leitfähigkeit entscheidend. Während schlechte Leitungseigenschaften zu einer statischen Aufladung der Probe führen können, die die Auswertung erschweren, wird durch eine gute Leitfähigkeit des Probenträgermaterials dieser Effekt hingegen minimiert. Ferner spielt die Rauigkeit der Oberfläche bei möglichen Streueffekten der Röntgenstrahlung eine wichtige Rolle. Je glatter die Oberfläche des Trägers ist, desto geringer sind die Streuungen und desto besser ist das Ergebnis der Analyse.

Der entscheidende Vorteil des ESPs ist die Möglichkeit auch kleinste Partikel mit einer sehr hohen Effizienz unabhängig vom Durchfluss durch den Abscheider zu sammeln. Die Effizienz eines elektrostatischen Abscheiders kann nach MIZUNO (Mizuno 2000) berechnet werden. Die Geschwindigkeit w_e , mit der sich die Partikel auf die Sammelelektrode zu bewegen kann mit Formel (3.1) berechnet werden.

$$w_e = \frac{q \cdot E \cdot C_m}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_p} \quad (3.1)$$

Ausgehend von einer Einfachionisierung durch radioaktive Strahlung beträgt die elektrische Ladung q der Partikel 1 Coloumb. Das elektrische Feld E ergibt sich aus dem Quotient von angelegter Spannung und dem Abstand der Elektroden. Im Versuch wurde eine Spannung von 2,5 kV und ein Abstand von 1 cm verwendet. Der Cunnighamfaktor C_m kann nach

$$C_m = 1 + 2,54 \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{Luft}}}{d_p}\right) + 0,8 \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{Luft}}}{d_p}\right) \cdot \exp\left(\frac{-(0,55d_p)}{\lambda_{\text{Luft}}}\right) \quad (3.2)$$

berechnet werden. Die mittlere freie Weglänge λ_{Luft} beträgt $6,98 \cdot 10^{-8}$ m in der Atmosphäre. Die Viskosität der Luft μ beträgt $1,83 \cdot 10^{-5}$ Pa·s. Unter Verwendung der Elektrodenfläche A (1 cm^2) und des Gasflusses F ($6,03 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) aus dem Versuch kann mit Formel (3.3) die Abscheideeffizienz η berechnet werden .

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-w_e A}{F}\right) \quad (3.3)$$

Die Abscheideeffizienz beträgt für Partikel im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometern 100 Prozent. Da die kleinen und kleinsten Partikel nur über eine sehr geringe Masse verfügen, muss mit einer längeren Probenahmezeit gerechnet werden. Weiterhin muss das verwendete Trägermaterial elektrisch leitfähig sein. Die Charakteristika der beiden unterschiedlichen Abscheidesysteme sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Typ	Prinzip	Größenbereich	Durchfluss	Vor-/Nachteile
Impaktor (Battelle)	Impaktion von neutralen Partikeln durch Massenträgheit	> 0,5 μm	fest; ca. 13 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	+ Partikel können direkt gesammelt werden + größenfraktionierte Probenahme + hohe Zuverlässigkeit - hoher, nicht variabler Durchfluß - relativ großer minimal cut-off

Tabelle 3.1 Eigenschaften der Sammelsysteme

Typ	Prinzip	Grössenbereich	Durchfluss	Vor-/Nachteile
ESP	Abscheidung von Ionen in einem elektrischen Feld	> 0,001 μm	beliebig	+ hohe Effizienz + Abscheidung im Nanometerbereich - Partikel müssen ionisiert werden - sehr kleine Probenmengen - experimentelles System

Tabelle 3.1 Eigenschaften der Sammelsysteme

Für die Analyse der Proben wurden drei unterschiedliche Techniken verwendet: die Röntgenstrahlenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Ramanspektroskopie (RAMAN) und ein Elektronenrastermikroskop, das mit einem energiedispersivem Röntgenspektrometer (SEM/EDX) gekoppelt war.

Das nächste Kapitel 3.1 beschäftigt sich mit einer kurzen Einführung in die Theorie der XPS. Anschliessend werden die Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für die XPS Analysen und die Standardmessparameter beschrieben (Kap. 3.2). In Kapitel 3.3 werden die experimentellen Arbeiten und die entsprechenden Ergebnisse beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse nochmals zusammengefasst und diskutiert (Kap. 3.4).

3.1 Theorie zur Röntgenstrahlen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: *x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*) ist heute eine der weit verbreitetsten Techniken zur Analyse von Oberflächen. Entwickelt wurde sie Mitte der Sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts von KAI SIEGBAHN an der Universität von Uppsala. Neben der Bezeichnung XPS existiert auch noch der ursprüngliche Name ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), der aber heute - wegen der Verwechslungsgefahr mit anderen Photoelektronenspektroskopiearten - kaum noch gebräuchlich ist. In den Siebziger Jahren wurde diese Technik kommerzialisiert und verbreitet. 1981 erhielt Kai Siegbahn den Nobelpreis für Physik für seine Entwicklung.

3.1.1 Grundlagen der XPS

Das Prinzip der Analyse beruht auf der Anregung der Elektronen eines Festkörpers mit Hilfe weicher Röntgenstrahlung. Die Photonen mit der Energie $h\nu$ wechselwirken mit Elektronen eines Atoms; diese besitzen die Bindungsenergie E_B . Bei der Interaktion wird die Energie des Photons komplett auf das Elektron übertragen. Dieses Photoelektron verlässt im Anschluss das Atom mit der kinetischen Energie E_{kin} :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_S \quad (3.4)$$

wobei Φ_S die Austrittsarbeit für den Übergang ins Vakuum beschreibt (siehe Abbildung 3.4). Der Betrag der Austrittsarbeit ist eine kleine, geräteabhängige Konstante, die einmalig bestimmt werden muss. Dies erfolgt durch Vermessung einer gut leitenden Probe mit genau bekannter Bindungsenergie - häufig wird hierfür Gold verwendet.

Die energiereiche Röntgenstrahlung ist in der Lage Elektronen aus den kernnahen, inneren Orbitalen zu schlagen; beim Verlassen des Atoms hinterlässt das Photoelektron ein "Loch". In dieses Loch fällt ein Elektron aus einem energetisch höheren Orbital, die überschüssige Energie wird auf ein weiteres Elektron aus dem energetisch gleichen oder einem höheren Orbital übertragen, das dann zusätzlich aus dem Atom emittiert wird. Dieser Prozess wird nach dem französischen Physiker PIERRE AUGER, der ihn in den zwanziger Jahren entdeckte, Auger-Effekt genannt. Dieser Nebeneffekt bei der XPS wird gezielt bei der Oberflächenanalyse durch die Augerelektronenspektroskopie (AES) genutzt.

Da jedes chemische Element über einen einzigartigen Satz von Orbitalenergien verfügt, ist eine eindeutige Bestimmung aller Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium möglich. Zusätzlich zu dieser qualitativen Analyse ist es auch möglich, durch Bestimmung der Peakflächen eine quantitative Aussage

über die Elementzusammensetzung auf der Oberfläche zu machen. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von einigen Zehntel Atomprozent.

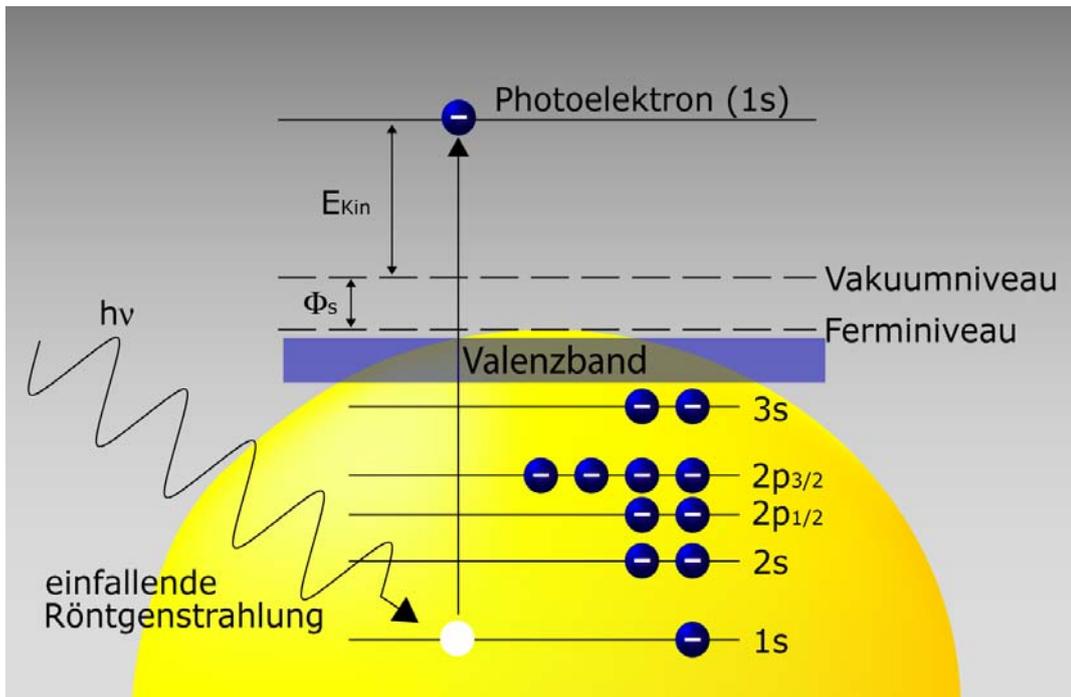


Abbildung 3.4 XPS Schema

Eine der besonderen Stärken der Methode liegt in der Zugänglichkeit von Informationen über die lokale chemische und physikalische Umgebung der einzelnen Atome bzw. Moleküle. Während andere Oberflächenanalysemethoden (z.B. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)) nur Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche treffen können, ist die XPS in der Lage, auch Oxidations- und Bindungszustände der Atome zu bestimmen.

Wenn ein Atom eine Bindung mit einem anderen Atom oder einer Gruppe von Atomen eingeht, kommt es zu einer Änderung in der Dichte der Valenzelektronen. Ob diese Veränderung positiv oder negativ ist, hängt davon ab, welches Akzeptor- bzw. Donorpotential der Bindungspartner aufweist. Letztendlich werden durch diese Modifikationen des elektrostatischen Potentials die Bindungsenergien der inneren Elektronen leicht verschoben. Diese Translation wird chemische Verschiebung (engl.: *chemical shift*) genannt. Durch die Analyse von bekannten Substanzen konnten die unterschiedlichen Einflüsse von verschiedenen Bindungspartnern für die einzelnen Elemente bestimmt und Datenbanken angelegt werden, die nun zur Analyse von Proben mit unbekannter chemischer Zusammensetzung herangezogen werden können.

So beträgt die Bindungsenergie für elementaren Kohlenstoff etwa 285 eV, für Kohlenstoff in einer Alkoholgruppe etwa 286,4 eV, für aldehydischen/ketonischen Kohlenstoff etwa 287,8 eV und für Kohlenstoff in einer Carboxylgruppe etwa 289,2 eV. Ein weiteres Beispiel für die Auswirkung einer Sauerstoffverbindung auf die Bindungsenergie eines Elementes ist die Untersuchung einer Zinn-

probe, auf deren Oberfläche sich eine dünne Zinnoxidschicht gebildet hat (Abbildung 3.5).

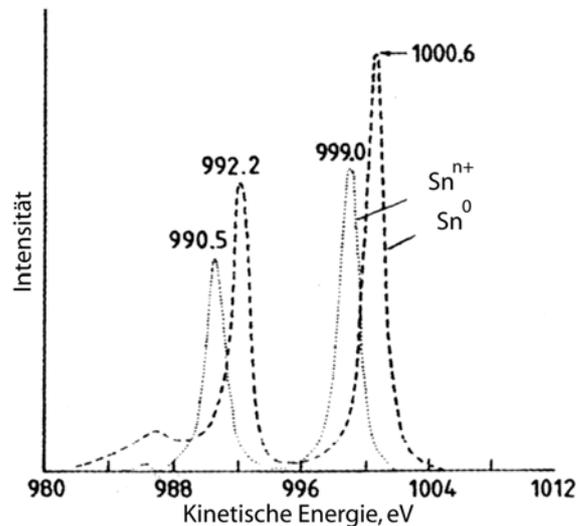


Abbildung 3.5 Zinnoxid auf der Oberfläche (Quelle: Bubert et al. 2002, Seite 17)

Für die Bestimmung der chemischen Verschiebung ist ein gutes Auflösungsvermögen der Energieniveaus der Photoelektronen notwendig. Dieses wird durch die verwendete Röntgenstrahlungsquelle beeinflusst (siehe Kapitel 3.1.3).

3.1.2 Informationstiefe & räumliche Auflösung

Obwohl die Röntgenstrahlung in der Lage ist, einige Millimeter und tiefer in die Probe einzudringen, werden fast ausschließlich Photoelektronen von der Oberfläche der Probe detektiert. Die geringe Ausdringtiefe der Elektronen ist durch Wechselwirkungen und Stöße mit anderen Atomen bedingt. Bei empirischen Untersuchungen zur freien Weglänge von Elektronen in Materialien fanden SEAH und DENCH (Seah et al. 1979) folgende Beziehungen:

$$\lambda_m = \frac{538}{E_{\text{kin}}^2} + 0,41 + \sqrt{a \cdot E_{\text{kin}}} \quad (3.5)$$

$$\lambda_m = \frac{2170}{E_{\text{kin}}^2} + 0,72 + \sqrt{a \cdot E_{\text{kin}}} \quad (3.6)$$

Gleichung (3.5) gilt für Elemente, während Gleichung (3.6) sich auf anorganische Substanzen bezieht. Die Variable a steht für die Schichtdicke in Nanome-

tern. Aus diesen Gleichungen lässt sich ein Diagramm erstellen, indem die mittlere freie Weglänge des Elektrons gegen die kinetische Energie des Elektrons aufgetragen wird (Abbildung 3.6). Die in der XPS eingesetzten Photonen weisen eine Energie von zehn bis 1100 eV auf, die daraus resultierende mittlere freie Weglänge für die emittierten Photoelektronen beträgt etwa ein bis drei Nanometer.

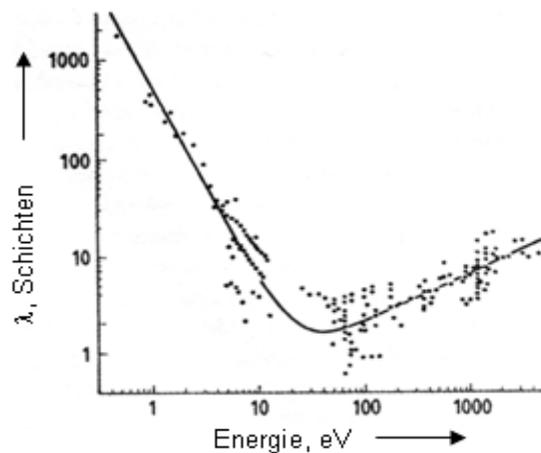


Abbildung 3.6 Entweichtiefe für Photoelektronen

Werden Informationen aus größerer Tiefe benötigt, so ist es notwendig, die oberen Schichten der Probe nach und nach abzutragen. Dazu können ionisierte Argonatome verwendet werden, die auf die Oberfläche beschleunigt werden (engl.: *sputtering*). Auf diese Art ist es möglich, ein Tiefenprofil der Probe aufzunehmen.

Der Schwachpunkt der Methode ist die räumliche Auflösung. Die spektrale Information stammt aus einer Fläche, die mehrere Quadratmillimeter umfasst. Da diese Auflösung oftmals nicht ausreicht, um mögliche Inhomogenitäten der Oberfläche zu erfassen, wurde versucht, die Auflösung zu verbessern. Dies geschah durch Modifikationen im Bereich des Analysators und der optischen Fokussierung. Hierdurch gelang eine Reduzierung des Analysenbereiches auf etwa $10 \times 10 \mu\text{m}$.

3.1.3 Instrumenteller Aufbau

Die Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie stellt hohe Anforderungen an die Technik. Die Messungen müssen unter Ultrahochvakuumbedingungen bei einem Druck von etwa 10^{-6} Pa durchgeführt werden. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, werden bei der Analyse nur die obersten Atomlagen der Probe untersucht. Die Druckreduzierung dient zum einen dazu, die bereits auf der Oberfläche adsorbierten Gasmoleküle zu entfernen und somit die eigentliche Oberfläche des Festkörpers freizulegen. Zum anderen wird die

Anlagerung weiterer bzw. neuer Atomlagen auf der Probenoberfläche verhindert, die bei höheren Drücken durch Adsorption von Restgasen im System möglich ist. Die Vakuumbedingungen sind nötig, da aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der Methode bereits ein Atom eines Elementes auf 10^5 andere Atome innerhalb einer Atomlage detektiert werden kann.

Ferner können durch die Druckreduzierung Überschläge verhindert werden, die zu einem Zusammenbrechen der Hochspannungsversorgung der Röntgenquelle führen könnten. Die Ultrahochvakuumumgebung ist ebenfalls notwendig, um Verfälschungen der Energiemessungen der Photoelektronen zu verringern. Durch die Reduzierung des Druckes wird die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen erhöht und die Stöße mit Molekülen in der Gasphase minimiert, die den Betrag der kinetischen Energie, die die Photoelektronen mit sich tragen, verändern können.

Für den Apparatebau machen die niedrigen Drücke die Verwendung von Stahl erforderlich, da andere Materialien während des Ausheizens oder des normalen Betriebes ausgasen könnten. Für die Dichtungen zwischen den einzelnen Teilen der Apparatur wird reines Kupfer verwendet. Für mögliche Sichtfenster kann Borosilikat- oder Quarzglas verwendet werden. Die elektrische Isolierung der Leitungen erfolgt durch Aluminium.

Die drei zentralen Bausteine eines XPS sind die Röntgenröhre, die Elektronenoptik und der Analysator - meist bestehend aus dem konzentrischen halbkugelförmigen Analysator (engl.: *concentric hemispherical analyser (CHA)*) und einem Multichanneldetektor (Abbildung 3.7). Darüber hinaus werden eine Steuerungselektronik und ein PC zur Datenerfassung benötigt.

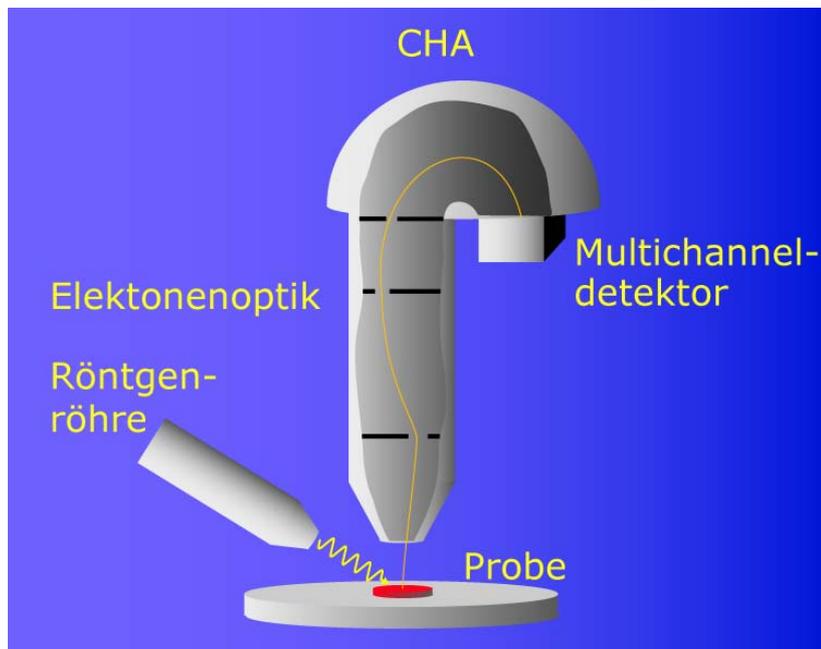


Abbildung 3.7 schematischer Aufbau eines XPS

Die Wahl der Röntgenröhre ist von entscheidender Bedeutung bei der erreichbaren Energieauflösung des Spektrums. Da die Linienbreiten der kernnahen

Elektronenniveaus sehr klein sind, hängen die Signalbreiten der emittierten Photoelektronen im Spektrum nur von der Linienbreite der anregenden Strahlung ab. Für detaillierte Studien sind Röntgenquellen nötig, deren eigene Linienbreite schmäler als 1 Elektronenvolt ist. Weiterhin muss bei der Wahl des Materials beachtet werden, dass es über die Fähigkeit verfügt, die aus der Erzeugung der Röntgenstrahlen resultierende Wärme schnell und effizient abzuleiten und unter Hochvakuumbedingungen eingesetzt werden kann. Aus diesen Gründen werden hauptsächlich Aluminium und Magnesium als Anodenmaterial verwendet. Beide verfügen über eine durchschnittliche Anregungsenergie von ca. 1300 eV bei einer Linienbreite von 0,85 eV bzw. 0,70 eV. Darüber hinaus sind sie leicht zu bearbeiten.

Linie	Mg		Al	
	Abstand zu $K\alpha_{1,2}$ [eV]	rel. Intensität zu $K\alpha_{1,2}$ [%]	Abstand zu $K\alpha_{1,2}$ [eV]	rel. Intensität zu $K\alpha_{1,2}$ [%]
$K\alpha_3$	8,4	9,2	9,6	7,8
$K\alpha_4$	10,0	5,1	11,5	3,3

Tabelle 3.2 Stärkste Satellitenlinien von Aluminium und Magnesium

Eine genügend hohe Produktionseffizienz von Röntgenstrahlen wird erreicht, indem ein Beschleunigungspotential von etwa 15 kV angelegt wird. Um die Probe vor der Hitzeentwicklung an der Anode und möglicher Kontamination durch vaporisiertes Anodenmaterial zu schützen, befindet sich eine dünne Aluminiumfolie zwischen der Anode und der Probe. Ein optimale Photoneffizienz resultiert aus einer möglichst dichten Positionierung (~ zwei cm Abstand) der Röntgenröhre zur Probe.

Wenn kein Monochromator verwendet wird, muss beachtet werden, dass das Spektrum der Al- und Mg-Röntgenstrahlung mehrere Linien aufweist. Diese Satellitenlinien erscheinen im Probenspektrum und können zu Irritationen bei der Auswertung der Analyse führen. Die beiden wichtigsten Satellitenlinien für Aluminium und Magnesium sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Die Verwendung eines Monochromators führt zu einer Verbesserung des Signal-Hintergrund-Verhältnisses, der Eliminierung der Satellitenlinien und der Trennung des $K\alpha_{1,2}$ Dubletts. Durch den Einsatz eines Monochromators wird der Photonenfluss und damit auch die Zählrate verringert.

Die emittierten Photoelektronen werden im Bereich der Elektronenoptik mittels elektrostatischer oder magnetischer Linsen auf den Eingangsspalt des Energieanalysators fokussiert.

Die Leistungsfähigkeit des Analysators ist durch die Auflösungsfähigkeit unterschiedlicher Elektronenenergien gegeben. Man unterscheidet dabei zwischen der absoluten und der relativen Auflösung des Analysators. Die absolute

Auflösung ΔE ist als die volle Signalbreite auf halber Signalthöhe (engl.: *full width at half-maximum (FWHM)*) definiert. Die relative Auflösung R wird als der Quotient der absoluten Auflösung ΔE zur kinetischen Energie des Signalmittelpunkts definiert. Während die absolute Auflösung unabhängig von der kinetischen Energie ist, kann die relative Auflösung nur in Bezug auf die entsprechende kinetische Energie angegeben werden.

Da XPS-Untersuchungen eine gleichmäßig hohe absolute Auflösung über den gesamten Energiebereich benötigen, wird in modernen Geräten hauptsächlich der konzentrische halbkugelförmige Analysator verwendet. Sein Vorteil besteht in einer hohen absoluten Auflösung bei guter Signalstärke.

Technisch besteht der CHA aus zwei kugelförmigen Halbschalen, die konzentrisch zueinander angeordnet sind. An den beiden Halbkugeln wird jeweils ein Potential $-V_1$ und $-V_2$ (mit $V_2 > V_1$) angelegt. Sowohl der Eintritts- und als auch der Austrittsspalt sind zentral in der Krümmungsbahn mit dem Radius r_0 angeordnet; der Radius r_0 entspricht der Äquipotentialfläche zwischen den beiden Schalen. In den meisten Geräten haben Eintritts- und Austrittsspalt die gleichen Dimensionen.

Nur Elektronen deren Bahn auf der Äquipotentialfläche liegt bzw. deren Bahn nur einen geringen Streuwinkel $\Delta\alpha$ aufweist, werden auf den Austrittsspalt fokussiert. Die relative Auflösung ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega}{2 \cdot r_0} + (\Delta\alpha)^2 \quad (3.7)$$

wobei ω die Weite des Eintritts-/Austrittsspalt ist.

Durch die Elektronenoptik werden die Photoelektronen auf einen konstanten Energiewert (engl.: *pass energy*) verzögert, der den Durchflug durch den CHA ermöglicht. Dies ist notwendig, da der CHA bei einer Anregungsenergie von 1500 eV (Al $K\alpha$ -Linie) und einer Auflösung von einem Elektronenvolt einen Durchmesser von etwa 300 Zentimeter haben müsste und dies apparatetechnisch nicht umsetzbar ist.

Um dennoch die kinetischen Energien der Photoelektronen bestimmen zu können, müssen die an das Linsensystem angelegten Spannungen aufgezeichnet und bei der Auswertung berücksichtigt werden. In der Regel übernimmt bereits die Softwaresteuerung diese Aufgabe.

3.1.4 Applikationen

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Analyse von Oberflächen und des Potentials zur Ermittlung der chemischen Umgebung der einzelnen Elemente, erfährt die XPS ein sehr weites Anwendungsspektrum. So kann die Röntgenstrahlen-Photoelektronen-

Spektroskopie dazu verwendet werden, Analysen an Biomaterialien, Keramiken und Gläsern, magnetischen Materialien, Metallen, Polymeren und Verbundstoffen, Supraleitern, anderen dünnen Filmen und Beschichtungen, aber auch beispielsweise Bekleidungsfasern durchzuführen. Darüber hinaus können Adhäsionseffekte, Katalysen, Korrosionsprozesse an der Oberfläche und Vorgänge im Bereich der Mikro- und Optoelektronik, der Tribologie etc. untersucht werden.

3.2 Ermittlung der XPS-Empfindlichkeitsfaktoren für die quantitative Iod-/Sauerstoffbestimmung

Wie im vorhergehenden Kapitel dargelegt, muss vor Beginn der Messungen das Spektrometer für die quantitative Bestimmung des Iod : Sauerstoff Verhältnisses optimiert werden. Dies geschieht indem die Austrittsarbeit bzw. der Empfindlichkeitsfaktor, der neben anderen Parametern auch die Austrittsarbeit berücksichtigt, für die verschiedenen Elemente - insbesondere Iod - bestimmt wird.

3.2.1 Auswahl und Messung der Referenzsubstanzen

Dazu wurden verschiedene Iod-Sauerstoff-Verbindungen mit unterschiedlichen I:O-Verhältnissen vermessen. Verwendet wurden Iodsäure (HIO_3), Diiodpentoxid (I_2O_5) und Diiodtetroxid (I_2O_4). Die ersten beiden Substanzen sind kommerziell erhältlich (HIO_3 - Sigma Aldrich (99,99+%), I_2O_5 - Sigma Aldrich (99,99%)), I_2O_4 wurde nach Anleitung von DAEHLIE&KJEKSHUS (Daehlie et al. 1964) durch Umsetzung von I_2 (Fluka, p.a. (99,8%)) mit I_2O_5 in H_2SO_4 (konz.) synthetisiert. Die Reinheit des Produktes wurde anschließend durch Ramanmessungen überprüft; dabei konnten keine Rückstände der Edukte gefunden werden (Abbildung 3.8).

Für die Messungen wurde HIO_3 in Wasser (dest.) gelöst, auf einen Siliziumwafer aufpipettiert und dann in einem Trockenschrank unter leichtem Vakuum zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde die Probe im XPS untersucht. Analog erfolgte die Messung von I_2O_4 , hierbei wurde als Lösungsmittel Ethanol verwendet. Der Empfindlichkeitsfaktor für I_2O_5 wurde bestimmt, indem die fein gemörserten Kristalle vermessen wurden. Ein Vorgehen wie bei den beiden vorhergehenden Standards war nicht möglich, da die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel die Bildung von IO_3^- -Ionen zur Folge gehabt hätte. Versuche mit Heptan als Lösungsmittel waren nicht erfolgreich, da keine gleichmäßige Bedekung des Probenträgers erzielt werden konnte.

Neben den präparativen Schwierigkeiten bei der Messung von I_2O_5 kam hinzu, dass nach HOLLEMANN/WIEBERG (Holleman et al. 1995, S. 498) kommerzielles I_2O_5 in der Regel aus " HI_3O_8 " - durch Bildung eines Kokondensats als

Folge der Bildungsreaktion - besteht. Dadurch kann kein genaues Iod-Sauerstoff-Verhältnis für die Verbindung I_2O_5 bzw. " HI_3O_8 " bestimmt werden. Die Berechnungen mit diesem Standard werden nur zu Vergleichszwecken verwendet.

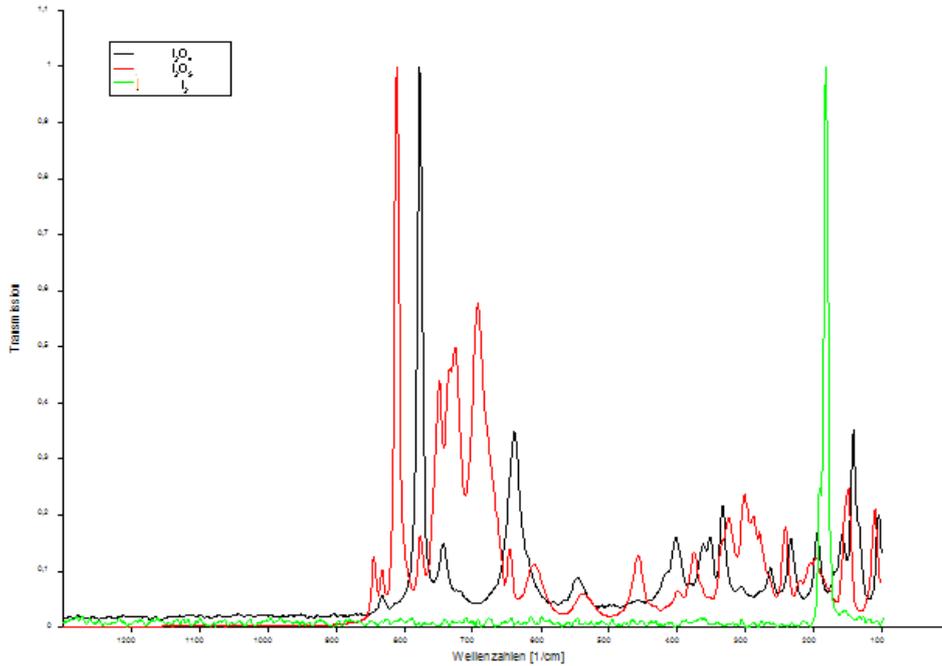


Abbildung 3.8 Raman-Spektrum von synthetisiertem I_2O_4 (schwarze Spur) im Vergleich zu Edukten (I_2O_5 : rote Spur, I_2 : grüne Spur)

Für die Messungen des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses bei der Reaktion von CH_2I_2 /Ozon wurden - soweit möglich - Empfindlichkeitsfaktoren der drei Standards für eine "pass energy" von 20 und 80 eV bestimmt, für die Reaktion von I_2 /Ozon nur für eine pass energy von 80 eV (Tabelle 3.3).

Name	Iod / Sauerstoff-Verhältnis	pass energy	Empfindlichkeitsfaktor
I_2O_4	1 : 2	80	7,709
		20	6,320
HIO_3	1 : 3	80	13,140
I_2O_5	1 : 2,5	80	10,000
		20	9,555
„ HI_3O_8 “	1 : 2,66	80	10,573
HIO_3 (neu)	1 : 3	80	10,928

Tabelle 3.3 Empfindlichkeitsfaktoren der verschiedenen Standards (CH_2I_2/O_3)

Durch Verunreinigungen der Iodsäure konnte der Faktor für die Reaktion I_2/O_3 nicht exakt bestimmt werden. Das Vorhandensein von Chlor- und Stickstoffverbindungen im Standard erschwerte eine genaue Zuordnung der Sauerstoffanteile (Tabelle 3.4). Die Empfindlichkeitsfaktoren für die anderen Elemente (Tabelle 3.5) konnten aus vorangegangenen Kalibrierungsmessungen des Gerätes verwendet werden.

mögliche Verunreinigung	Empfindlichkeitsfaktor
Cyanide (CN)	7,689
Stickoxide (NO)	18,902
Ammoniumsalsze (NH_4^+)	10,928

Tabelle 3.4 Bestimmung des Empfindlichkeitsfaktors durch Analyse von HIO_3 (neu)

Element	Linie	80 eV	20 eV
Kohlenstoff (Referenz)	C1s	0,250	0,250
Stickstoff	N1s	0,518	n.v.
Sauerstoff	O1s	0,942	0,825
Silizium*	Si2p	0,239 (0,144)	0,249
Chlor	Cl2p	0,449	n.v.
Kupfer	Cu2p	6,300	n.v.
Rhenium	Re4f	2,480	n.v.
Gold	Au4f	4,950	n.v.

Tabelle 3.5 Empfindlichkeitsfaktoren der anderen Elemente

* durch den Defekt des Monochromators bei den Untersuchungen zur Iod-Ozon Reaktion musste ein anderer Empfindlichkeitsfaktor benutzt werden.

3.2.2 Allgemeine Parameter für die Messungen mit dem XPS

Die Untersuchungen wurden mit einem Kratos Axis Spektrometer (Software: Vision 1.0) durchgeführt. Zur Anregung wurde die Strahlung einer Mg-Anode bei 1253,6 eV verwendet. Die Messungen zur Analyse der Reaktion von Diiodmethan und Ozon wurden mit einem Monochromator durchgeführt, die Messungen zur Iod/Ozon-Reaktion erfolgten aufgrund eines Defektes ohne Monochromator. Der Analysator wurde im magnetischen Modus mit einer Blendeneinstellung von 19,5 cm (Auflösung 150 μm) betrieben. Für die Aufnahmen der Übersichtsspektren wurde mit einer Schrittweite von einem eV gearbeitet, die vergrößerten Peakscans wurden mit einer Schrittweite von 0,2 Elektronen-

volt gemessen. Die pass energy der Elektronenoptik betrug 20 eV oder 80 eV. Zur weiteren Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde mit fünf bis 20 Wiederholungen je Messung gearbeitet.

3.3 Experimente zur Bestimmung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses

3.3.1 Untersuchungen am System $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_3$

Bei den Experimenten zur Untersuchung der Reaktion von Diiodmethan und Ozon wurden zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten verwendet. Für die Vor-experimente wurde ein sehr einfacher Aufbau gewählt (Abbildung 3.9). Als Mischkammer diente ein 2-Liter-Dreihalskolben, in den 100 μL Diiodmethan injiziert wurden. Als Trägergas diente ein Gemisch von synthetischer Luft und etwa 240 ppbv Ozon ($V = 0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). Das Ozon wurde durch UV-Lichtbestrahlung der synthetischen Luft mit einer Hg-Dampfampe erzeugt; die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels eines Analysators (Dasibi Environm. Corp., Glendale, California, Model 1008-RS).

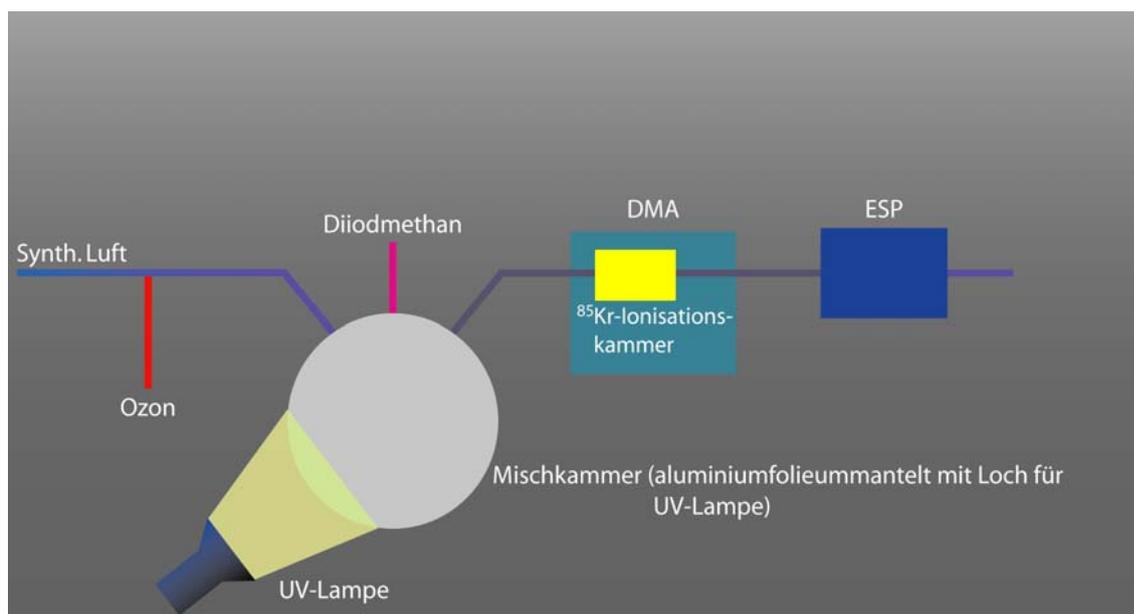


Abbildung 3.9 System ohne Bypass

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von CH_2I_2 (Roehl et al. 1997) (Abbildung 2.30) zeigt Maxima im Bereich von 287 nm. Aus diesem Grund wurde für die Photolyse der Verbindung ebenfalls eine Hg-Dampfampe ausgewählt, mit der der Kolben bestrahlt wurde. Die gebildeten Partikel wurden in der Ionisationskammer des DMAs durch β -Strahlung ionisiert und anschließend in einem elektrostatischen Abscheider (parallele Platten, $U = 2,5 \text{ kV}$) für eine Dauer von drei Stunden gesammelt. Zur Probennahme wurde eine Platte aus Glaskohlenstoff gewählt. Auf dem Träger konnten zwar die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff

nachgewiesen werden (Abbildung 3.10), die Menge des Iods war jedoch nicht ausreichend, um quantitativ detektiert werden zu können

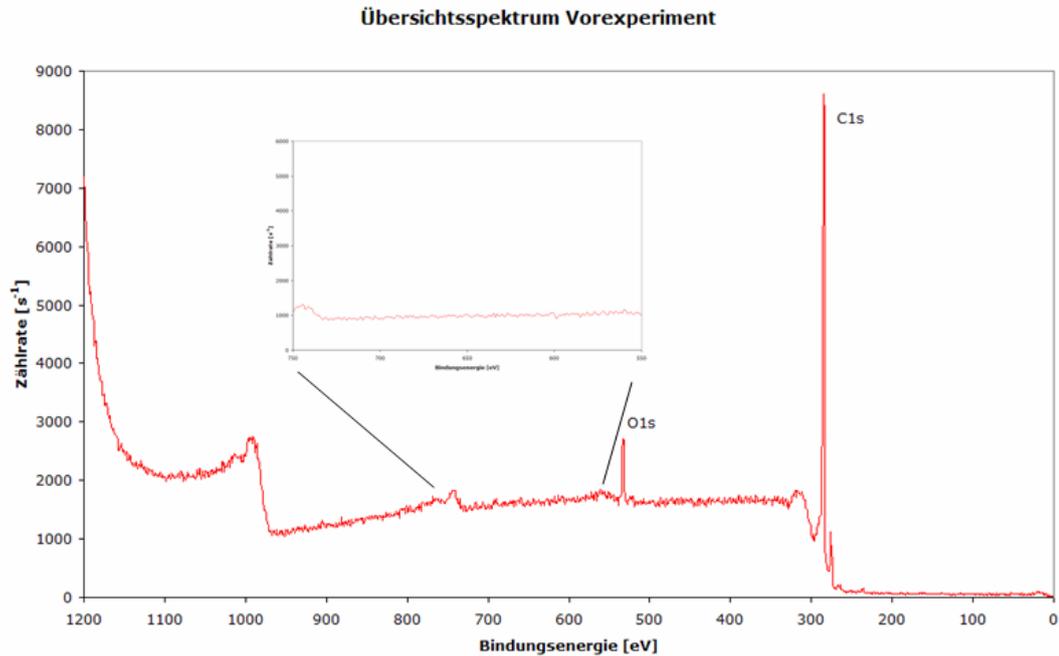


Abbildung 3.10 Ergebnisse des Vorexperiments

3.3.1.1 Versuche mit dem Battelle-Impaktor

Die Ergebnisse der Vorversuche zeigten, dass die Substanzmenge trotz der Probenahmezeit von drei Stunden nicht ausreichend war. Aus diesem Grund wurde das System für die Probenahme mit einem Battelle-Impaktor umgerüstet (Abbildung 3.11). Der Aufbau der Partikelquelle (Mischkammer, Ozon- und Lichtquelle) blieb unverändert. Um den Durchflussbedarf des Impaktors (ca. $13 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) abdecken und eine genügend lange Entwicklungszeit für die gebildeten Partikel erhalten zu können, wurde ein Bypass in das System eingefügt. Der Volumenstrom durch die Mischkammer lag während der Experimente bei $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Der restliche Bedarf wurde mit einem Gasgemisch aus etwa $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ Stickstoff und ca. $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ Umgebungsluft abgedeckt, aus der mit

einem HEPA-Filter (*High Efficiency Particulate Air Filter*) die Umgebungspartikel entfernt wurden.

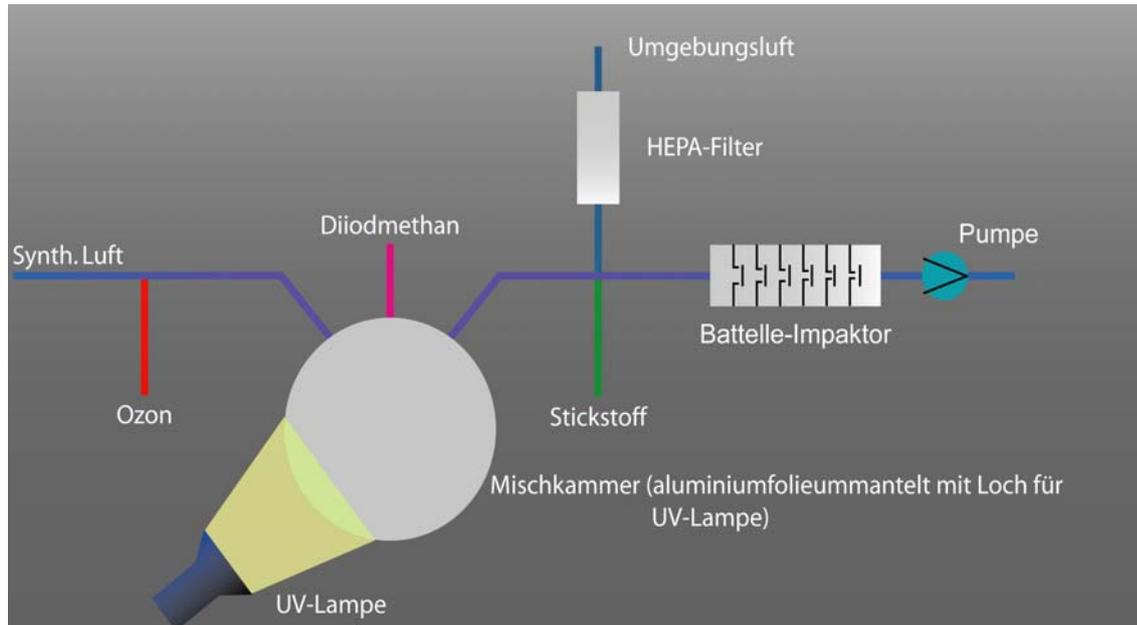


Abbildung 3.11 System mit Bypass

Es wurden drei Versuche durchgeführt, bei denen jeweils 100 μL Diiodmethan injiziert wurden. Die Ozonkonzentration lag jeweils bei 200 ppbv. Als Material für die Impaktionsplättchen wurden Glaskohlenstoff und Silizium verwendet. Darüber hinaus wurde die Probenahmezeit variiert.

Versuch	Probenahmezeit	Trägermedium
XPS1	90 min	Glaskohlenstoff
XPS2	5 min	Glaskohlenstoff
XPS3	5 min	Siliziumwafer

Tabelle 3.6 Parameter der Experimente mit Battelle-Impaktor

♦ XPS1

Nach einer Probenahmezeit von 90 Minuten war unter dem Mikroskop eine differenzierte Struktur auf dem Träger zu erkennen (Abbildung 3.12). Zentral unter der Düse der Impaktorstufe hatte sich eine hügelartige Struktur ausgebildet. Um das Zentrum herum waren drei konzentrische Bereiche zu erkennen, die Ähnlichkeit mit einem Krater aufwiesen. Das Übersichtsspektrum (Abbildung 3.13) zeigt deutliche Peaks der Elemente Kohlenstoff (ca. 306 eV), Sauerstoff (548 eV) und Iod (638 und 649 eV). Während der Messung lud sich die Probe sehr stark elektrostatisch auf. Hierdurch entstand eine Verschiebung der

Signale um etwa +20 eV, die durch die schlechten elektrischen Leitungseigenschaften sowohl des Trägermaterials als auch des Analyten verursacht wurden.

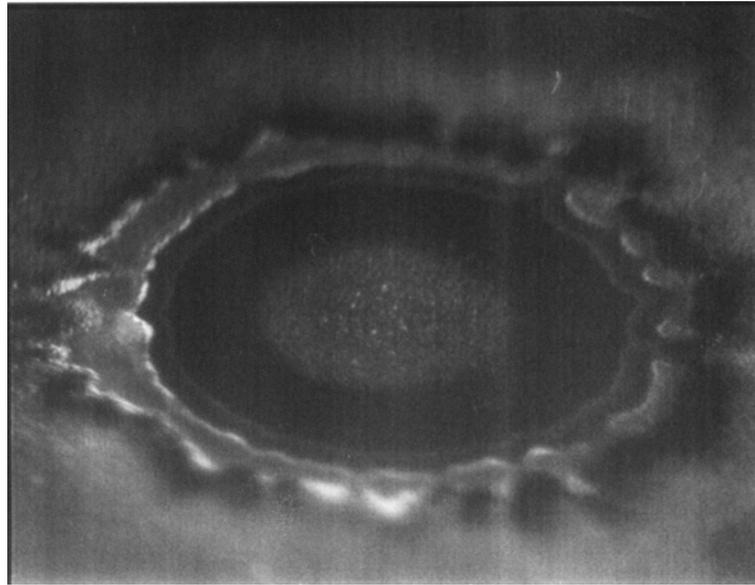


Abbildung 3.12 Mikroskopaufnahme der Probe XPS1

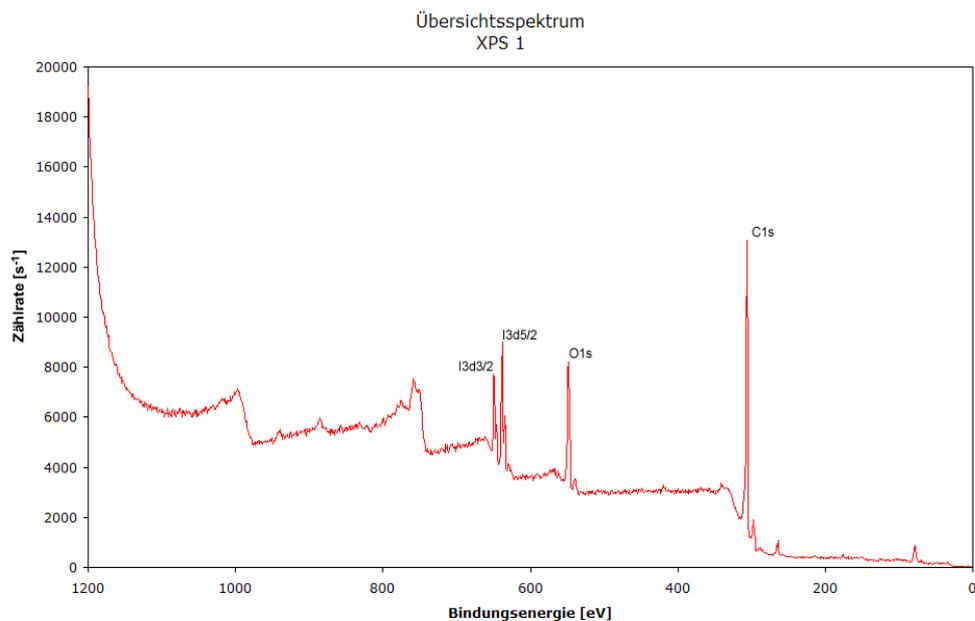


Abbildung 3.13 Übersichtsspektrum Probe XPS1

◆ XPS2

Um die mit der übermäßigen Aufladung verbundenen Schwierigkeiten zu beheben, wurde die Probenahmezeit auf fünf Minuten verkürzt. Die Probe wies ebenfalls die Kraterstruktur der Probe XPS1 auf. Es wurden Messungen in den unterschiedlichen Bereichen durchgeführt; die Spektren (Abbildung 3.14-3.18) zeigten eine inhomogene Verteilung der Elemente. Aus der Auswertung ergab sich, dass die Wahl von Glaskohlenstoff als Trägermaterial problematisch ist, da nicht zwischen Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen in der Probe und Kohlen-

stoff bzw. Kohlenwasserstoffen, die als Verunreinigung direkt auf der Oberfläche des Trägers vorhanden sein könnten, unterschieden werden kann. Um dieses Problem zu beheben, wurde das Trägermaterial in der nächsten Probe gewechselt.

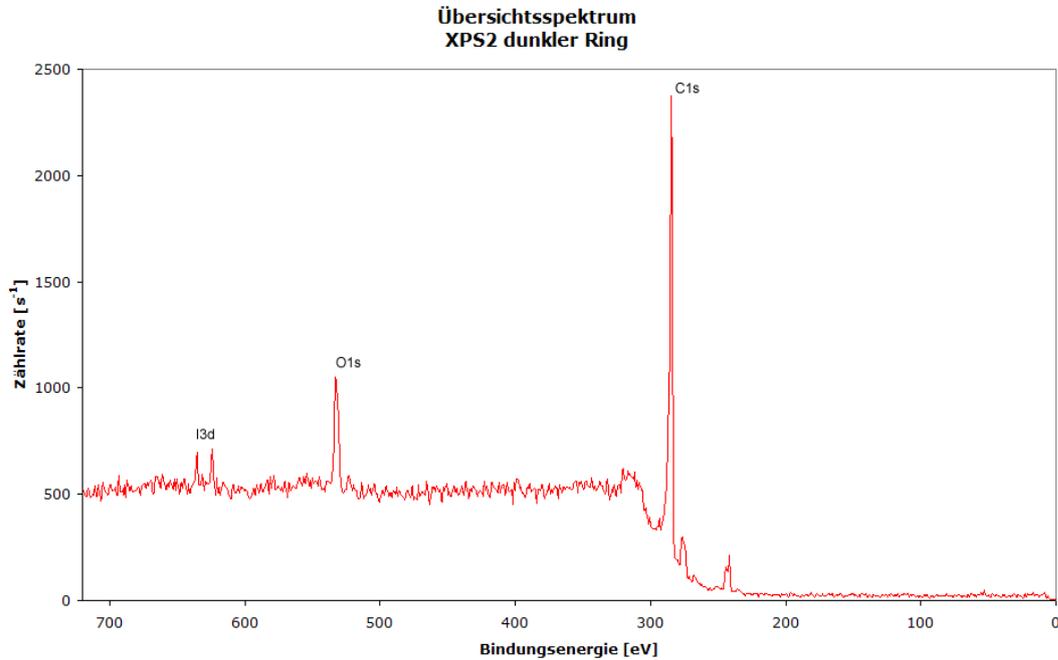


Abbildung 3.14 Spektrum des dunklen Bereiches der Probe XPS2

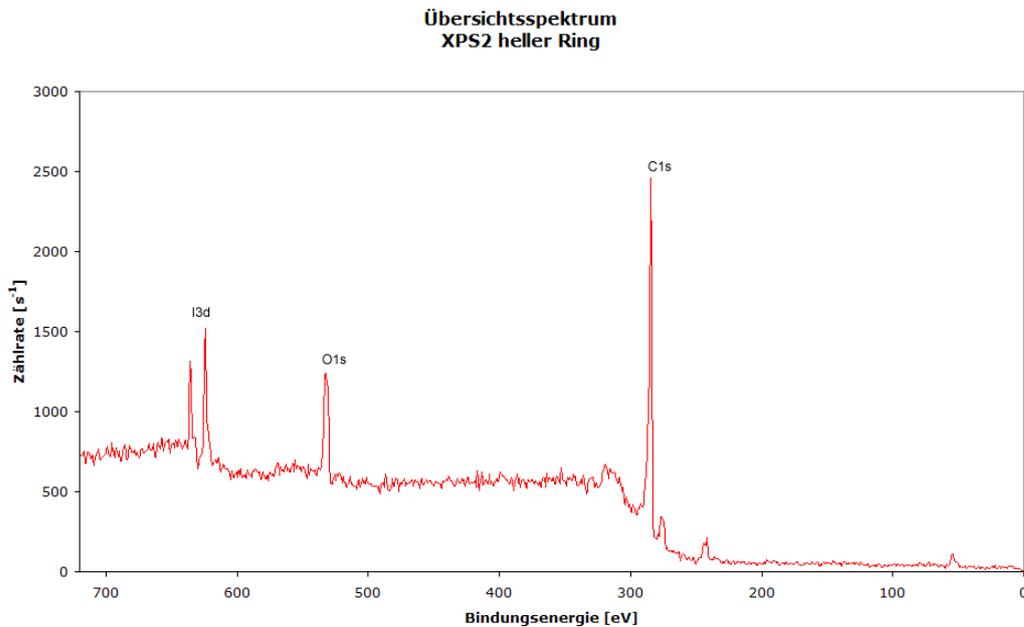


Abbildung 3.15 Spektrum des Randbereiches der Probe XPS2

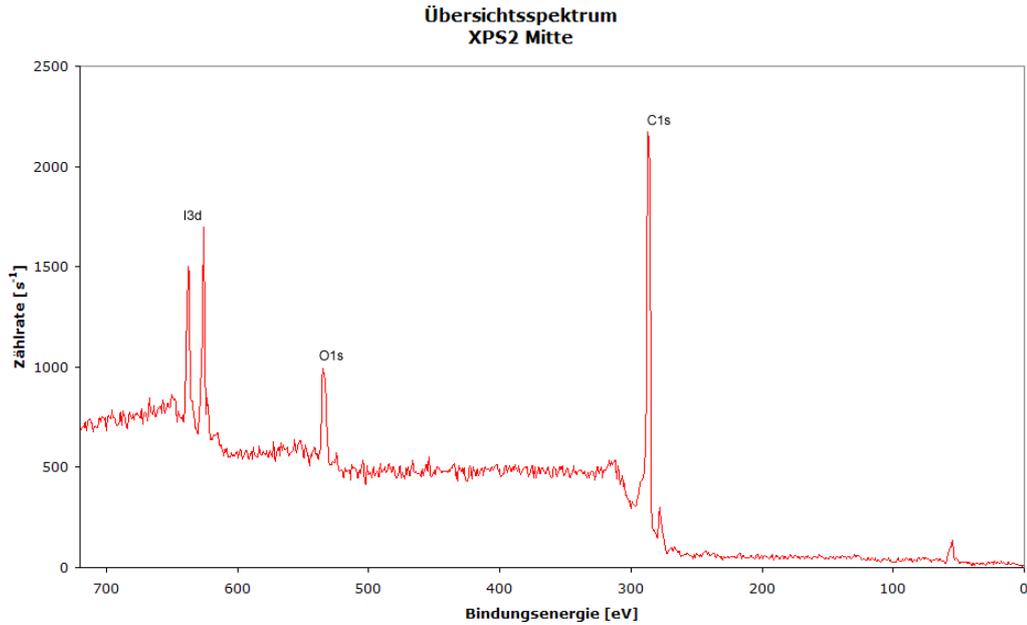


Abbildung 3.16 Spektrum der mittleren Erhebung der Probe XPS2

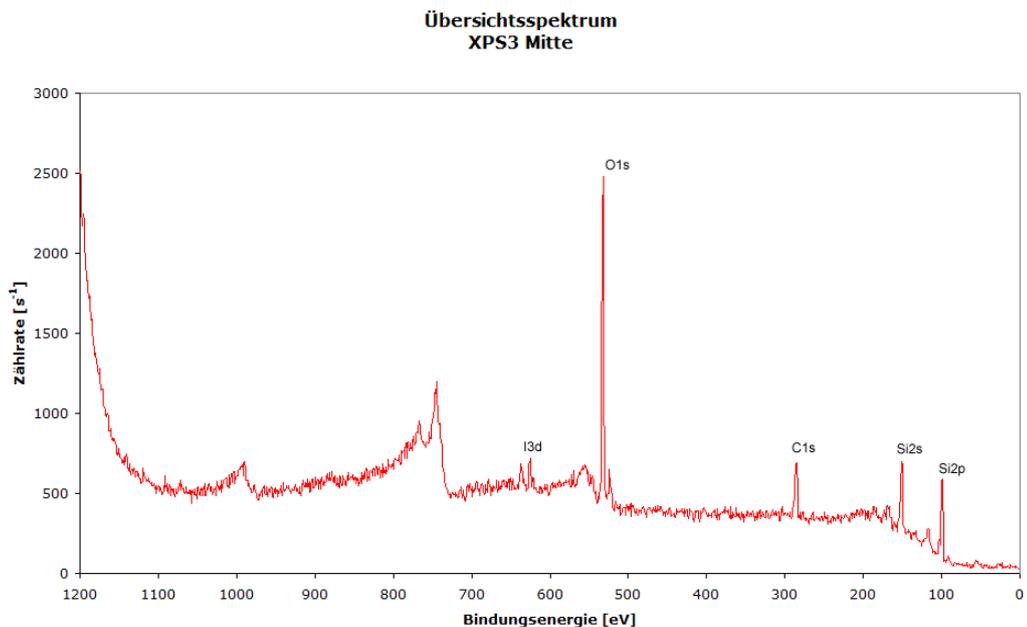


Abbildung 3.17 Spektrum des mittleren Bereiches der Probe XPS3

◆ XPS3

Die Probe XPS3 wurde analog zur Probe XPS2 genommen. Als Trägermaterial wurde in diesem Fall ein Siliziumwafer gewählt. Die Probe zeigte eine ähnliche Morphologie wie die vorhergehenden Proben. Die Analyse an verschiedenen Stellen zeigte zum einen erneut die Inhomogenität, die auch in Probe XPS2 detektiert werden konnte, zum anderen war zu erkennen, dass die Schichtdicke der Probe nicht ausreichend war. Die im Spektrum bei 151 eV und

98 eV (Abbildung 3.17) auftretenden Signale stammten vom Silizium des Trägermaterials. Das "Durchscheinen" des Trägermaterials führte zu ähnlichen Schwierigkeiten bei der Auswertung wie im vorhergehenden Versuch. Eine exakte Festlegung zwischen Probe und Verunreinigung auf der Oberfläche konnte nicht getroffen werden.

3.3.1.2 Versuche mit dem elektrostatischen Abscheider ESP

Im Anschluss an die Experimente mit dem Battelle-Impaktor wurde das Partikelgenerierungssystem umgebaut bzw. erweitert (Abbildung 3.18). Die Mischkammer wird an eine 100-Liter-Simulationskammer angeschlossen, um die Wachstumszeit für die Partikel zu verlängern. Darüber hinaus wurde die Lichtintensität durch Verwendung einer UV-Röhre (Philips PL-L 36W) erhöht. Mit Hilfe des Denuders sollte überschüssiges, nichtumgesetztes Iod aus der Gasphase gefiltert werden, um eine Ablagerung auf dem Probenträger zu verhindern. Zur Ionisierung der Partikel wurde der Kr-Strahler des DMAs verwendet.

Es wurden wiederum drei Versuche durchgeführt. Die Volumenflüsse lagen bei $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ synth. Luft/Ozon, $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ Stickstoff durch die Mischkammer und $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ Stickstoff direkt in die 100-L-Kammer. Der Gesamtfluss lag bei etwa $3,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, daraus ergibt sich eine statistische Aufenthaltszeit eines Iodmoleküls von 27 Minuten. Nach der Injektion von jeweils $100 \mu\text{L}$ Diiodmethan wurde drei Minuten gewartet und erst im Anschluss die Lampe angeschaltet. Der elektrostatische Abscheider wurde mit einer Spannung von 2,5 kV betrieben. Die einzelnen Probenahmezeiten können Tabelle 3.7 entnommen werden.

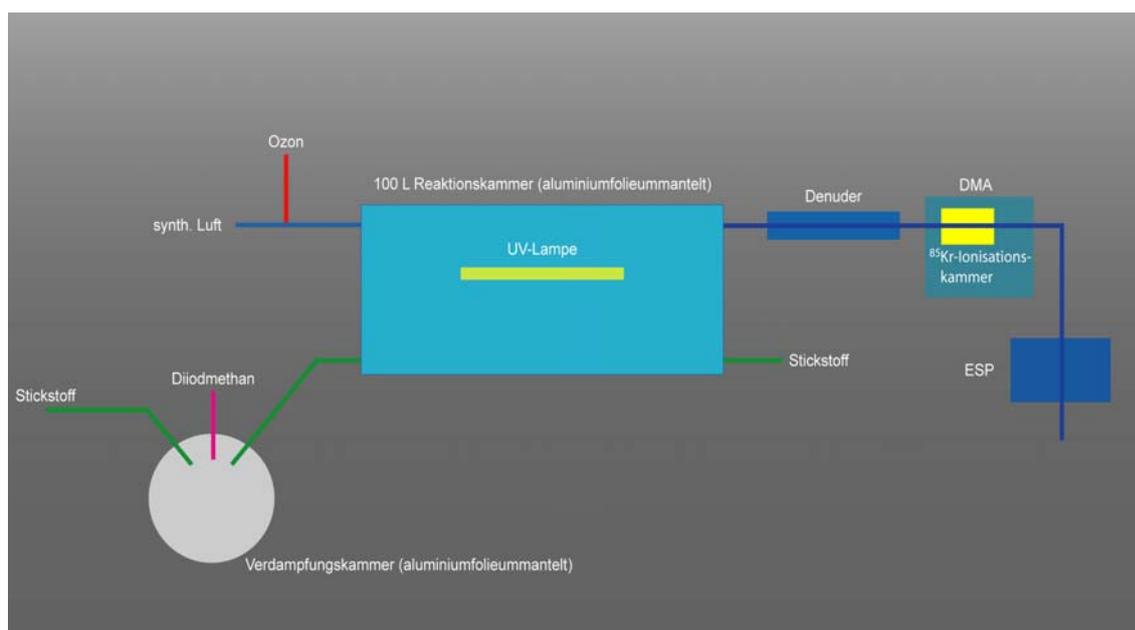


Abbildung 3.18 erweitertes System zur ESP-Probenahme

Experiment	Probenahmezeit
XPS4	15 Minuten
XPS5	25 Minuten
XPS6	35 Minuten

Tabelle 3.7 Probenahmezeiten der ESP-Experimente

◆ XPS4 - XPS6

Die Proben aus den Experimenten XPS4 bis XPS6 konnten qualitativ und quantitativ ausgewertet werden. Nach Ablauf der Probenahmezeit und der Entnahme aus dem Abscheider war eine dünne, weißliche Schicht auf der Oberfläche des Trägers erkennbar. Die Dicke der Schicht nahm mit der Flussrichtung ab.

Die aufgenommenen Spektren - ausgewählt XPS5 (Abbildung 3.19) - zeigten Signale für die Elemente Iod, Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium. Für die quantitative Analyse wurden die Spektrenbereiche, in denen die Signale lagen, nochmals mit einer kleineren Schrittgröße (0,2 eV) gemessen. Die Signale in den Spektrenbereichen (engl: *regionscans*) wurden durch eine minimale Anzahl von Gaußkurven angenähert, wobei jede Gaußkurve eine Teilkomponente des Signals repräsentiert.

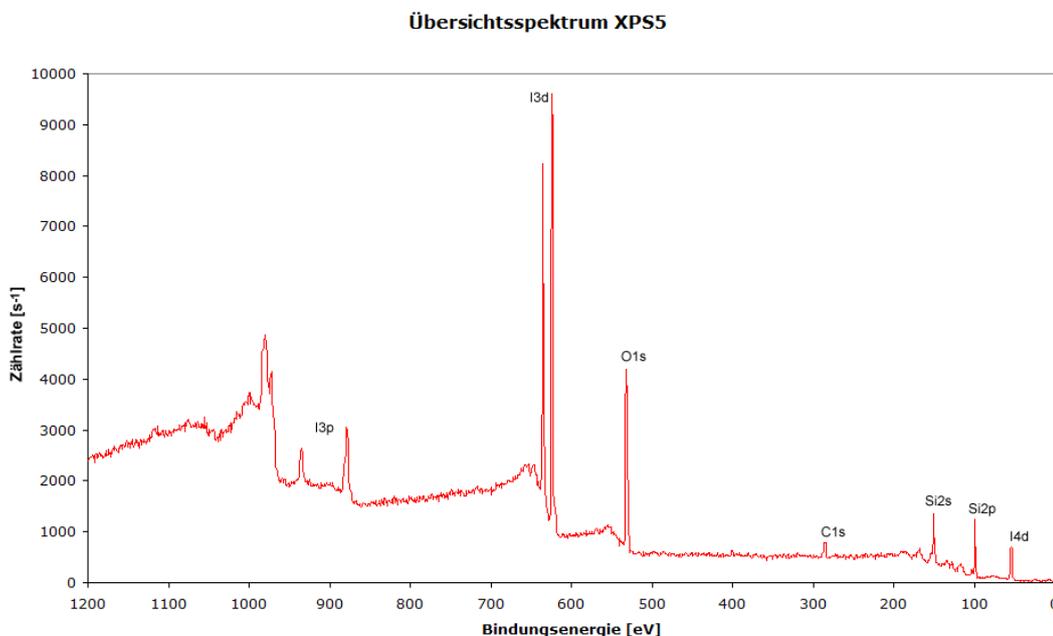


Abbildung 3.19 XPS Spektrum von Probe XPS5

Eine Besonderheit liegt im Kohlenstoffsignal. Zum einen dient es als Maß für die Aufladung der Probe, da der Referenzwert für das Signal bei 285 eV liegt

und das gesamte Spektrum dementsprechend verschoben werden musste, und zum anderen wird das Signal standardmäßig mit vier Gaußkurven gefittet (s. Kap. 3.1.1).

Die Auswertung einer XPS-Messung soll im Weiteren beispielhaft an der Probe XPS5 erläutert werden. Nachdem die Spektren aufgenommen waren, wurde im ersten Schritt anhand der Lage des Kohlenstoffpeaks die Aufladung der Probe bestimmt und - falls notwendig - ausgeglichen. Dann wurden die Signale in der Reihenfolge Kohlenstoff, Iod, Sauerstoff und Silizium gefittet (Abbildung 3.20 und 3.23). Aufgrund der Position im Spektrum und der chemischen Verschiebung der Signale konnte eine entsprechende Zuordnung getroffen werden (624 eV: Iodoxid I_xO_y ; 103 eV: Siliziumdioxid; 99 eV: elementares Silizium). Für die numerische Auswertung der aus den Peakflächen zu berechnenden Anteile des Elementes in Atomprozent musste der Empfindlichkeitsfaktor des jeweiligen Elementes für die verwendeten Messparameter angegeben werden. Tabelle 3.8 zeigt die Ergebnisse der Auswertung für XPS5 unter Verwendung des Empfindlichkeitsfaktors von I_2O_4 für 80 eV.

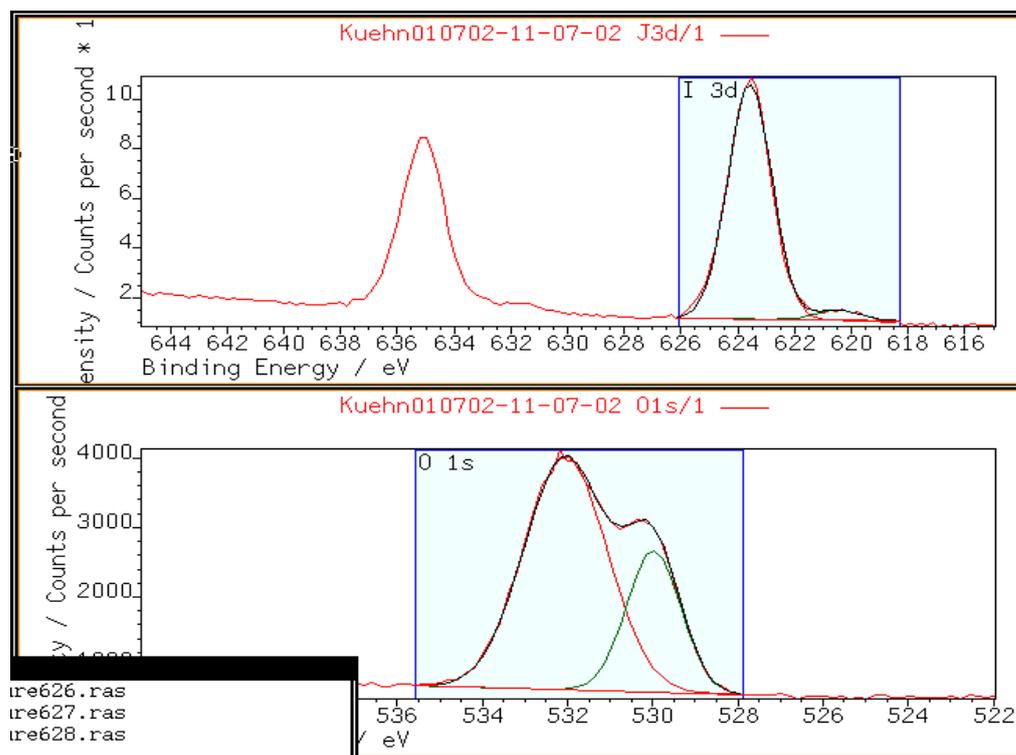


Abbildung 3.20 Fitting des Iod- und Sauerstoffsignals in Probe XPS5 (Bildschirmhardcopy)

Im nächsten Schritt wurden die Iod- und Sauerstoffanteile (Peak 1+2 und 3+4) zusammengefasst. Es ergaben sich ein Gesamtiodanteil von 9,14% und ein Gesamtsauerstoffanteil von 37,35%. Von diesem mussten die kohlenstoff- und siliziumgebundenen Anteile subtrahiert werden. Auf den Kohlenstoff entfallen 9,76% (Peak 6 + 7 + 2·8 (für die Carboxylgruppe)) und 14,62% auf das Siliziumdioxid (2·Peak 10). Es bleibt ein Restanteil Sauerstoff in Höhe von 12,97% übrig,

der dem Iodoxid signal zugeordnet wird. Daraus ergibt sich ein Iod-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 1/1,42 bzw. $\text{IO}_{1,42}$ (s. Tabelle 3.9).

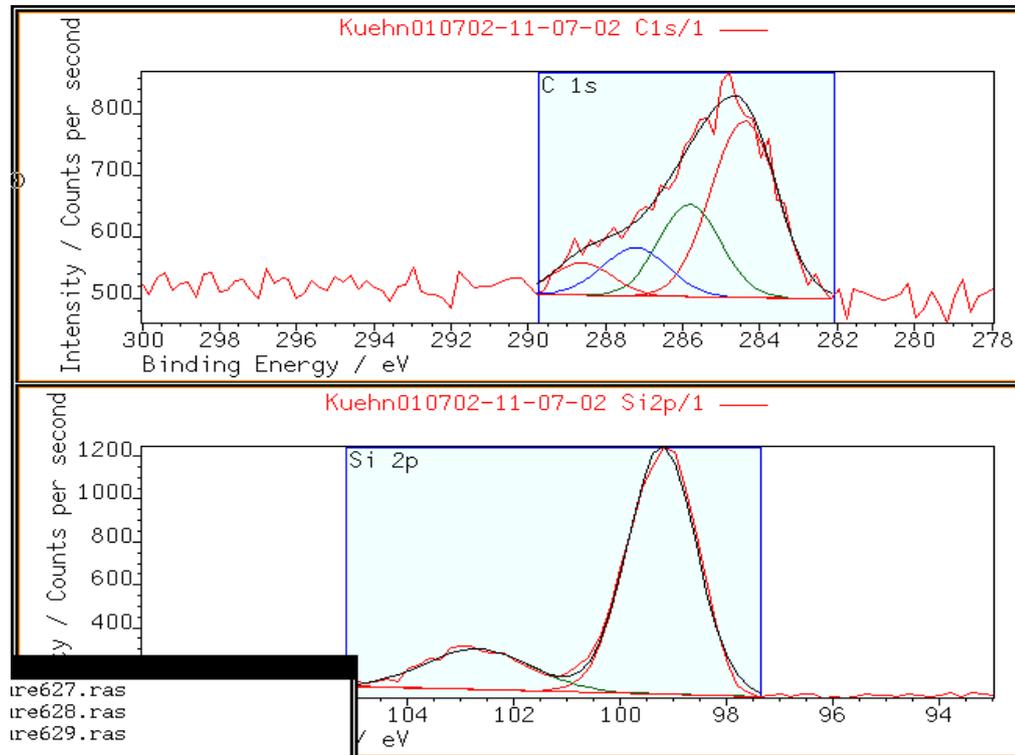


Abbildung 3.21 Fitting des Kohlenstoff- und Siliziumsignals in Probe XPS5 (Bildschirmhardcopy)

Peak Nr.	Peak	Position E_B [eV]	FWHM [eV]	Raw Area	Empf.-faktor	Atom masse	Atom konz.	Massen konz.
1	I3d 1	623,64	1,82	18161	7,709	127	8,77	37,3
2	I3d 2	620,58	1,81	775	7,709	127	0,37	1,5
3	O1s 1	532,08	2,28	8117	1,131	16	26,71	14,3
4	O1s 2	530,02	1,50	3235	1,131	16	10,64	5,7
5	C1s 1	284,46	2,01	613	0,250	12	9,13	3,6
6	C1s 2	285,86	1,86	297	0,250	12	4,43	1,7
7	C1s 3	287,26	2,00	167	0,250	12	2,49	1,0
8	C1s 4	287,66	1,8	96	0,250	12	1,42	0,5
9	Si2p 1	99,24	1,51	1844	0,239	28	28,72	27,0
10	Si2p 2	102,70	2,35	470	0,239	28	7,31	6,8

Tabelle 3.8 Analysenergebnis der Probe XPS5 unter Verwendung des Iod-Empfindlichkeitsfaktors für I_2O_4 (80 eV)

Komponente	Anteil %
Iod	9,14
Sauerstoff	37,35
Kohlenstoff	
-CHOH	4,43
-CH ₂ O	2,49
-COOH	2,84
Siliziumdioxid	14,62
Rest-Sauerstoff	12,97
I/O Verhältnis	1,42

Tabelle 3.9 Berechnung des Iod/Sauerstoff Verhältnisses

Der Vergleich der Ergebnisse (Tabelle 3.10) für die Proben XPS4 - XPS6, die mit den unterschiedlichen Empfindlichkeitsfaktoren der verschiedenen Standards berechnet wurden, zeigt, dass sich das Verhältnis von Iod zu Sauerstoff im Bereich von 1,42 bis 4,08 befindet. Der Mittelwert für die schraffierten Werte liegt für die Messungen bei 80 eV für Probe XPS5 bei $2,87 \pm 1,32$ und XPS6 bei $3,05 \pm 1,23$. Wenn zusätzlich auch der Wert für I_2O_4 (20 eV) hinzugenommen wird, ändern sich die Ergebnisse zu $3,07 \pm 1,15$ (XPS5) und $2,82 \pm 1,11$ (XPS6).

Die Resultate für die Empfindlichkeitsfaktoren von I_2O_5 bzw. " HI_3O_8 " werden nicht verwendet(s. Kap. 3.2), liegen aber zumeist in einem ähnlichen Bereich wie die übrigen Ergebnisse.

Standard	XPS4	XPS5	XPS6	Mittelwert
80 eV				
I_2O_4		1,42	1,68	1,55
HIO_3		4,01	4,08	4,05
HIO_3 (neu)		3,17	3,39	3,28
I_2O_5		3,81	3,11	3,46
„ HI_3O_8 “		3,07	3,29	3,18
20 eV				
I_2O_4	3,49	3,68	2,12	3,10
I_2O_5	5,27	5,55	3,21	4,67

Tabelle 3.10 Vergleich der Ergebnisse der Messreihe für die Reaktion Diiodmethan/Ozon

Standard	XPS4	XPS5	XPS6	Mittelwert
„ HI_3O_8 “	5,65	5,95	3,97	5,19

Tabelle 3.10 Vergleich der Ergebnisse der Messreihe für die Reaktion Diiodmethan/Ozon

3.3.1.3 weitere Untersuchungen unter der Verwendung der Raman-Spektroskopie

Aufgrund der Uneinheitlichkeit der XPS-Messungen wurde mit der Raman-Spektroskopie eine weitere Methode herangezogen, um die gewonnenen Ergebnisse zu verifizieren oder gegebenenfalls zu falsifizieren.

Für die Probennahme mit dem ESP war die elektrische Leitfähigkeit des Trägermaterials sowohl für die Probennahme im Abscheider als auch für die Ableitung der statischen Aufladung bei der späteren Messung mit dem Röntgenstrahlenphotoelektronenspektrometer von erheblicher Bedeutung. Hauptkriterium für die Ramanmessungen waren neben einer möglichst glatten Oberfläche - um zusätzliche Streuungen des Laserlichtes zu minimieren - auch eine gute optische Durchlässigkeit des Trägermediums.

Um die Vorteile des ESPs weiterhin nutzen zu können, wurden Versuche mit Zinkselenid (ZnSe) als Trägermaterial durchgeführt, da es über Halbleitereigenschaften und eine gute Transparenz verfügt. Es zeigte sich aber, dass trotz sehr langer Probenahmezeiten (ca. 36 Stunden) nicht genügend Probenmaterial auf der Sammelplatte abgeschieden werden konnte. Aus diesem Grund wurde für die Probennahme ein ELPI (engl: *Electrical Low Pressure Impactor*) der Firma dekati verwendet. Der Aufbau des Impaktors ähnelt dem Battelle-Impaktor aufgebaut; der ELPI verfügt jedoch über einige Vorteile. Am Eingang des Impaktors werden die ankommenden Partikel mit Hilfe einer Koronaentladung elektrisch geladen. Jede der 12 Prallplatten ist an ein Elektrometer angeschlossen. Dadurch ist es über die Messung der abgeschiedenen Ladungen möglich, auf physikalische Eigenschaften des Aerosols, wie bspw. Anzahl, Oberfläche etc., größenfraktioniert - im Bereich von 0,057 bis 10 μm - zu untersuchen. Hierfür war es notwendig das erzeugte Aerosol entweder auf einem elektrisch leitenden Medium oder direkt auf der Prallplatte zu sammeln.

Aufgrund der erforderlichen längeren Probenahmezeiten war es nicht mehr durchführbar, eine definierte Menge an Diiodmethan einmalig in das System zu injizieren. Stattdessen wurde ein Behälter mit einer Kapillaröffnung verwendet, aus der eine diffusionsbasierte, kontinuierliche Abgabe an CH_2I_2 erfolgte. Die Diffusionsquelle wurde mittels eines Thermostaten auf 30 °C temperiert; als Trägergas wurde trockener Stickstoff verwendet. Der Volumendurchfluss lag bei 1,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Als Mischkammer wurde wiederum die 100-L-Kammer verwendet, die neben Diiodmethan auch mit trockenem Stickstoff (etwa 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) und einem

Gemisch aus Ozon und synth. Luft (ca. $1,6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) gespült wurde (Abbildung 3.22).

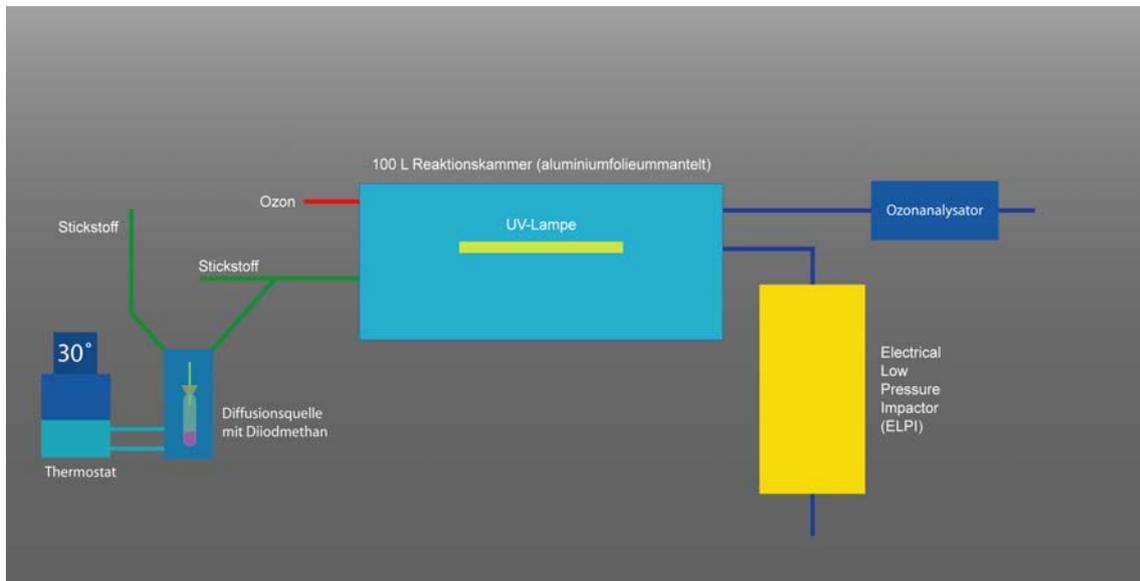


Abbildung 3.22 System für die Probennahme für die Raman Spektroskopie

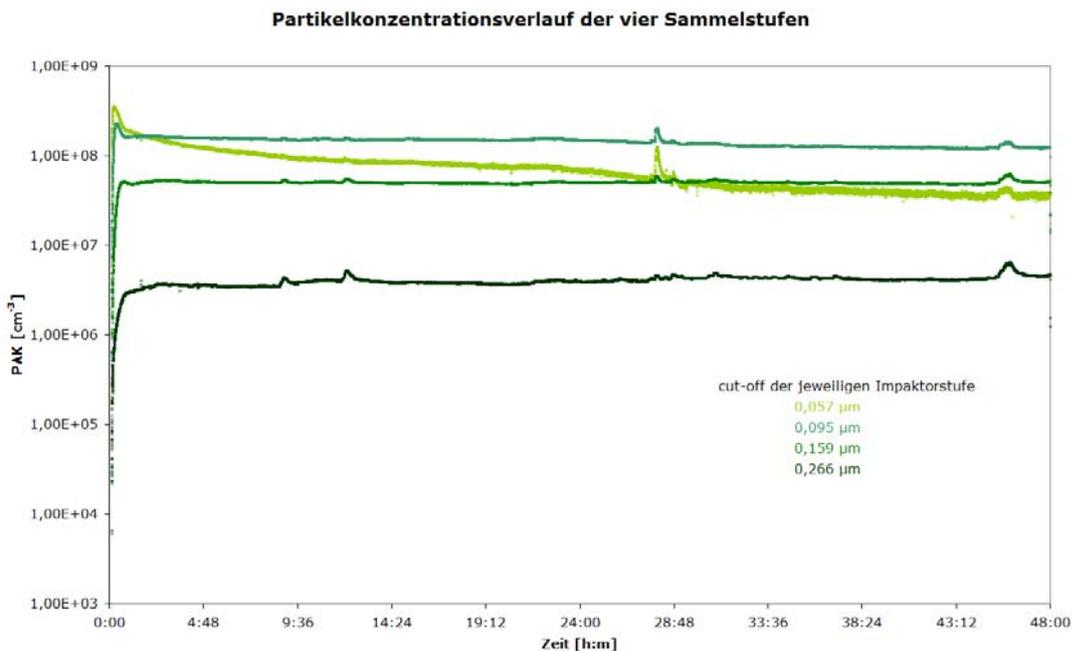


Abbildung 3.23 Partikelkonzentrationsverlauf der Stufen 1-4 des ELPI

Zur Bestimmung der Ozonkonzentration wurde ein Analysator (dasibi Environm. Corp., Glendale, California, Model 1008-RS) direkt an die Kammer angeschlossen. Die Probennahme mit dem Impaktor erfolgte über einen weiteren Anschluss.

Die Partikel wurden über eine Zeitdauer von 48 Stunden direkt auf den Prallplatten des Impaktors gesammelt, die vor Versuchsbeginn mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliertem Wasser gespült wurden. Das

Durchflussvolumen durch die Kammer lag - bedingt durch den Bedarf sowohl des Ozonanalysators als auch des Impaktors - bei etwa $13 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Gleichgewichtsozonkonzentration lag bei etwa 42 ppbv. Der geringste Wert wurde während des Nukleationsereignisses mit 29 ppbv gemessen. Die bestimmten Partikelanzahlkonzentrationen für die untersten vier Stufen sind in Abbildung 3.23 dargestellt.

Die Partikel auf diesen Stufen wurden mit einem Raman-Spektrometer (Fa. Kayser) untersucht. Die Spektren wurden mit einem UV-Laser ($\lambda = 419 \text{ nm}$, 2 mW Leistung) und einer Akkumulationszeit von 350 Sekunden aufgenommen.

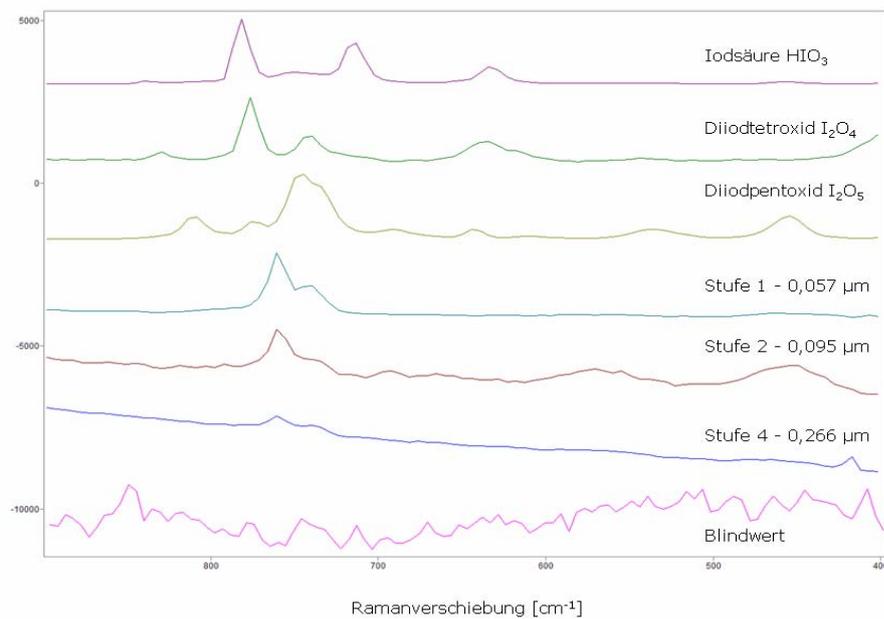


Abbildung 3.24 Vergleich der Referenzspektren mit den Spektren der Stufen 1, 2 und 4 des ELPI

Ein Vergleich der Spektren (Abbildung 3.24) der Referenzsubstanzen HIO_3 , I_2O_4 und I_2O_5 mit den Spektren der Stufen 1, 2 und 4 zeigt keine Übereinstimmung des Hauptpeaks der Probe mit den Referenzen. Auf der dritten Stufe des Impaktors konnte kein aussagekräftiges Spektrum gemessen werden.

3.3.2 Untersuchungen am Reaktionssystem Iod/Ozon

3.3.2.1 Untersuchungen der Partikelzusammensetzung mittels XPS

Parallel zu den Messungen, die in Kapitel 2 beschrieben werden, wurden weitere Experimente zur Bestimmung der chemischen Partikelzusammensetzung durchgeführt. Neuere Feldmessungen in Mace Head, Irland, zeigten hohe Konzentrationen von elementarem Iod in den Proben, die bei Nacht genommen wor-

den waren. Dies führte dazu, dass die Bildung von Partikeln aus der Reaktion von Iod mit Ozon in den Blickpunkt rückte.

Es wurden eine Reihe von XPS-Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Art der Ionisierung, das Material und die Beschaffenheit der Sammelelektrode variiert wurden (Tabelle 3.11). Weiterhin wurde die SEM/EDX als weitere Methode zur chemischen Charakterisierung der Partikel getestet. Die Proben wurden analog zu den XPS-Messungen erzeugt, als Trägermedium diente ein TEM-Netz, das auf der Kupferelektrode platziert wurde.

Probe	Elektrodenmaterial	Ionenquelle	Parameter	Probenahmezeit [min]
XPS7	Silizium	Korona	6,1 kV; 2,3 μ A	142
XPS8	Silizium	Korona	6,1 kV; 2,3 μ A	630
XPS9	Kupfernetz			
XPS10	Kupfer	Korona	6,7 kV; 5,0 μ A	490
XPS11	Kupfer	Korona	6,7 kV; 5,0 μ A	953
XPS12	Gold	Korona	6,7 kV; 5,0 μ A	1157
XPS13	Gold	β -Strahlung	ESP; +4,0 kV	1141
XPS14	Gold	β -Strahlung	ESP; +5,0 kV	1042
XPS15	Gold	β -Strahlung	ESP; -5,0 kV	1214

Tabelle 3.11 Parameter der Versuchsreihe zur Untersuchung der Iod/Ozon Reaktion

Zur Erzeugung der Partikel wurde das System verwendet, das auch zur Untersuchung der Partikelbildung zum Einsatz kam. Die Probennahme erfolgte im Auslass des Systems. Der generelle Aufbau für die unterschiedlichen Versuche kann aus Abbildung 3.25 entnommen werden.

Für die Versuche XPS7 - XPS10 wurde der in Abbildung 3.25a ersichtliche Aufbau verwendet. Bei den Versuchen XPS7 und XPS8 sollte ein Kupfernetz als Beschleunigungsgitter für die geladenen Partikel dienen, um diese auf einen darunter liegenden Siliziumträger abzuschleiden. Diese Anordnung war notwendig, da keine Möglichkeit bestand, eine Koronaentladung zu zünden, solange sich der Siliziumträger zwischen der Koronanadel und der Kupferelektrode befand. Die Messungen mit der XPS zeigten zwar Signale für Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium, es konnte jedoch kein Iod detektiert werden (Abbildung 3.26). Daher wurde in Probe XPS9 das in den vorhergehenden Versuchen verwendete Kupfernetz untersucht. Aber auch hier konnte kein Signal für Iod ermittelt werden. Als Konsequenz aus den Messungen XPS7-XPS9 wurde für den Versuch XPS10 unmittelbar die Kupferelektrode für die Probennahme verwendet.

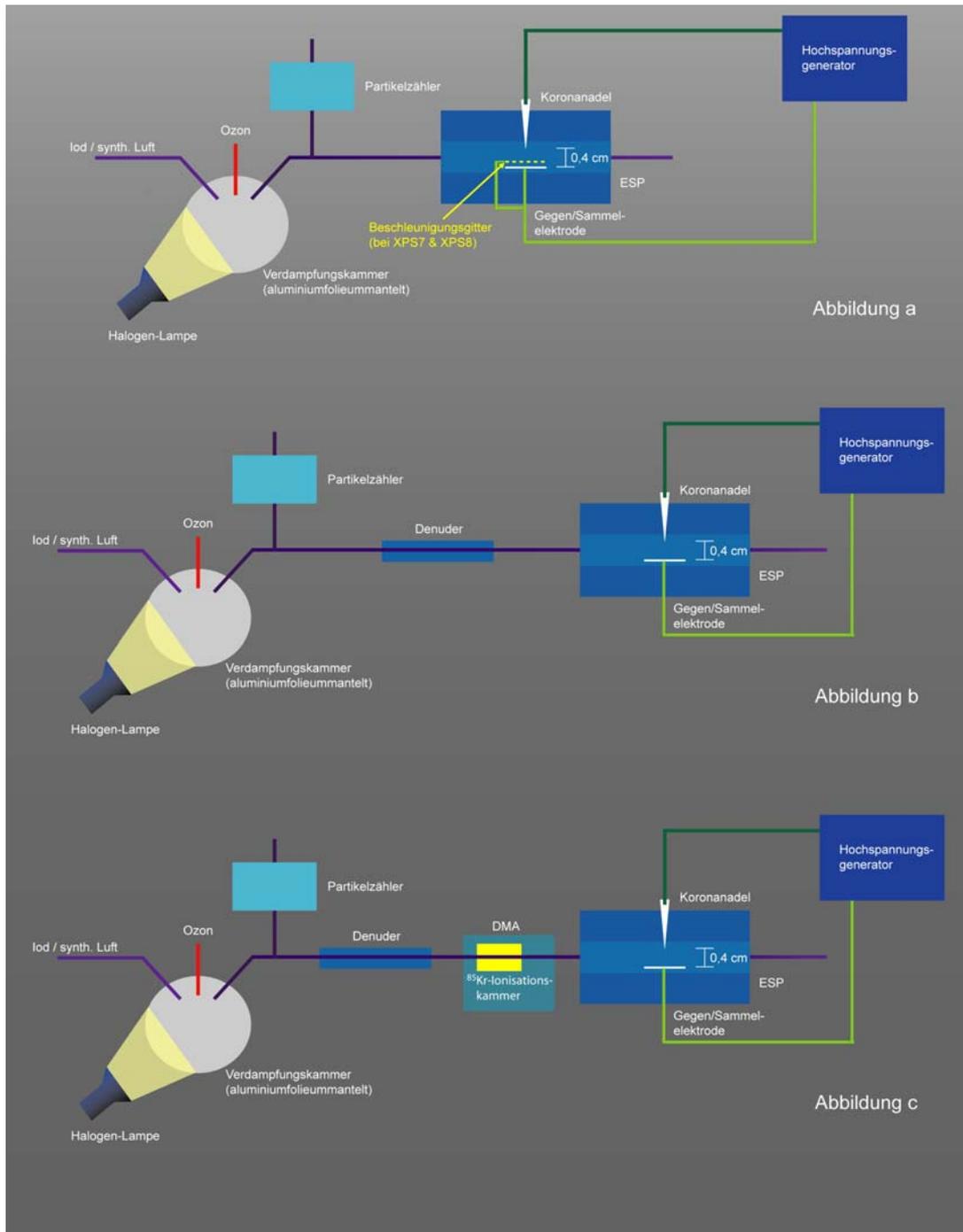


Abbildung 3.25 schematische Ansichten der Versuchsaufbauten für die Experimente XPS7 - XPS15

In der Probe XPS10 konnte Iod detektiert und die Probe so quantitativ analysiert werden. Abhängig von der Auswahl des Iod-Empfindlichkeitsfaktors konnte ein Wert von $1/4,8$ oder $1/6,8$ für das Verhältnis von Iod und Sauerstoff berechnet werden. Neben der Bestimmungsunsicherheit des Empfindlichkeitsfaktors für Iod ist auch die nicht ausreichende Stärke der Probenschicht problematisch. Die genaue Zuordnung der Sauerstoffanteile wurde dadurch erschwert, dass auch das Trägermaterial detektiert werden konnte. Für die

Bestimmung des I/O-Verhältnisses wurde davon ausgegangen, dass ein Teil des Sauerstoffs als Cu_2O an der Oberfläche gebunden vorliegt.

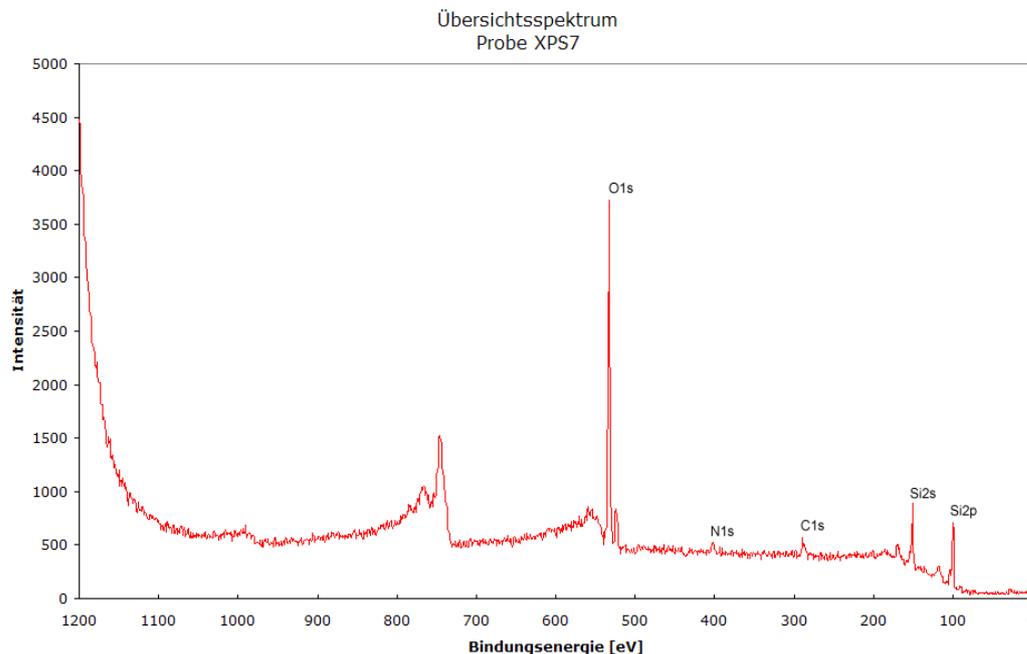
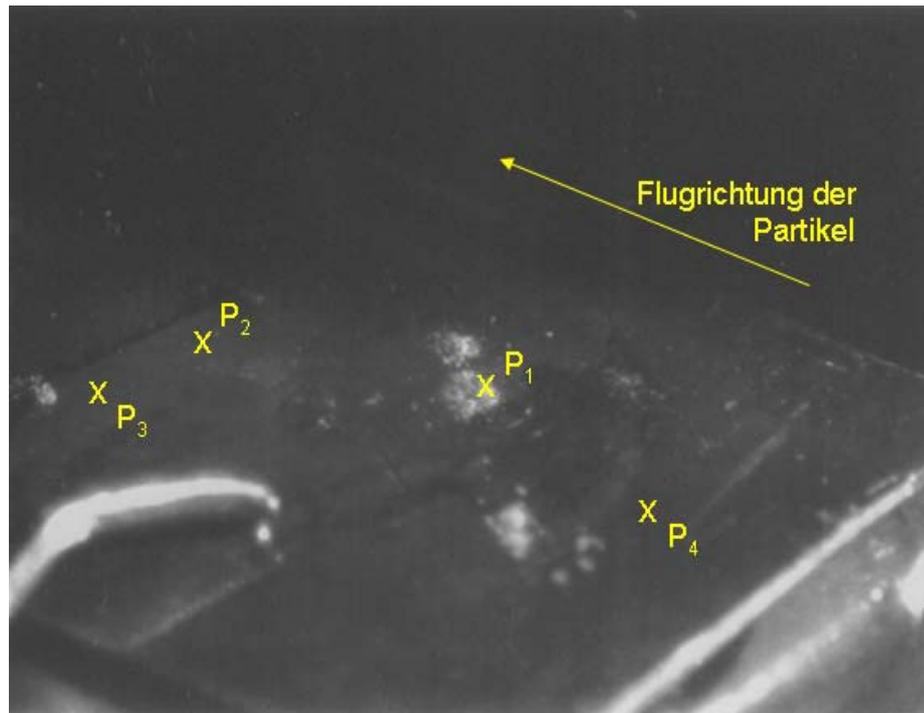
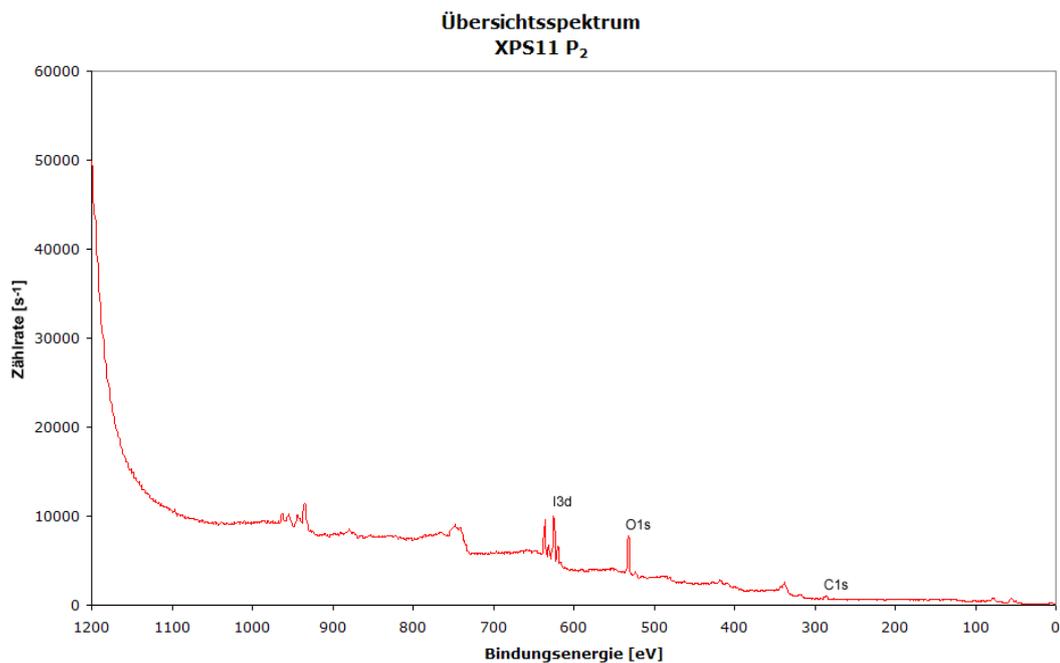


Abbildung 3.26 Übersichtsspektrum der Probe XPS7

Für die Probe XPS11 wurde - zur Abtrennung von gasförmigem Iod und Ozon - ein Denuder zwischen den Kolben und den Sammler eingebaut (Abbildung 3.25b). Beim Entfernen der Elektrode aus dem Sammler konnten Inhomogenitäten der Probe auf dem Träger festgestellt werden (Abbildung 3.27). Es wurden Messungen an den vier Punkten P_1 - P_4 durchgeführt, wobei die Messung am Punkt P_2 das stärkste Iodoxid-Signal aufwies (Abbildung 3.28). Die Messung an P_1 zeigte ebenfalls Signale von Iodoxiden, aber auch deutliche Signale des Trägermaterials. An Punkt P_3 konnte trotz des Denudereinsatzes ein Signal, das Iod zugeordnet werden kann, gemessen werden. Auch im dunklen Bereich der Probe (P_4) konnten Signale von Iod/Iodoxiden detektiert werden. Die quantitative Analyse ergab ein I/O-Verhältnis von 2,4 bzw. 3,4.

Obwohl die Probenahmezeit hier im Vergleich zur Probe XPS10 fast verdoppelt worden war (950 Minuten), war die Schichtdicke immer noch nicht ausreichend, um eine Anregung der obersten Schichten des Trägermaterials zu verhindern. Um potentielle Artefakte durch Verunreinigungen und Kupferoxidverbindungen auf der Oberfläche des Trägers auszuschließen, wurde Gold für die weiteren Versuche als Elektrodenmaterial verwendet

Abbildung 3.27 Position der Messpunkte P₁-P₄ auf der Probe XPS11Abbildung 3.28 Übersichtsspektrum Punkt P₂ in Probe XPS11

Für Probe XPS12 wurde die Probenahmezeit nochmals um etwa zweihundert Minuten erhöht. Es bildete sich eine punktförmige Anhäufung von Partikeln unter der Koronanadel aus (Abbildung 3.29), die über eine genügende Dicke verfügte, um eine Analyse ohne Anregung der Goldoberfläche zu ermöglichen. Im Spektrum der Probe (Abbildung 3.30) zeigte sich neben den erwarteten Signalen für Iod, Sauerstoff und Kohlenstoff zusätzlich ein Signal für Stickstoff,

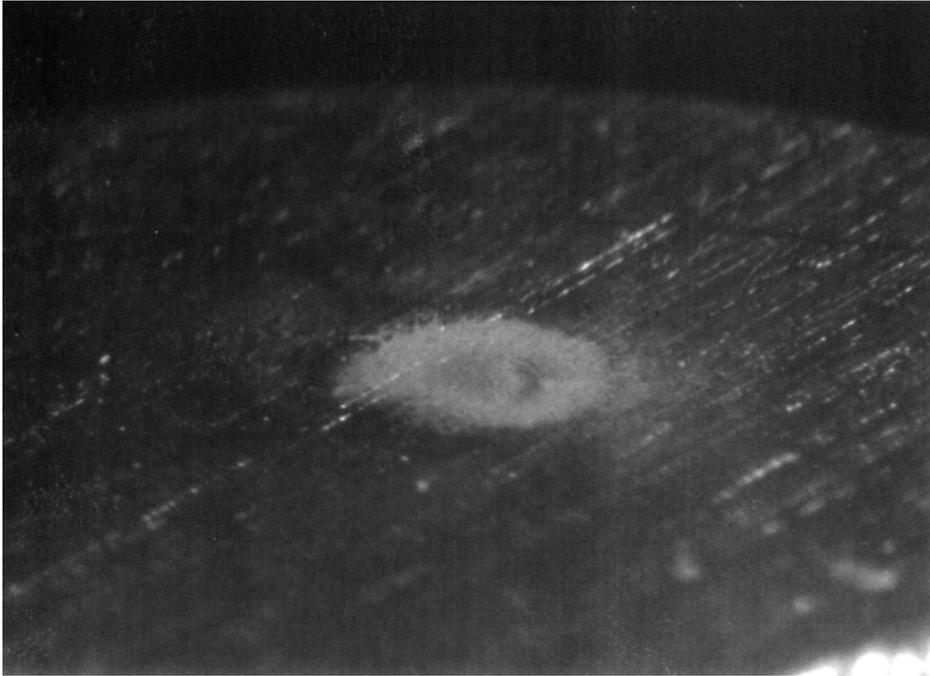


Abbildung 3.29 Ansicht der Probe XPS12

das wiederum eine genaue Auswertung erschwerte. Aufgrund der chemischen Verschiebung des Stickstoffsignals im Spektrum kann keine genaue Zuordnung getroffen werden, so dass der detektierte Anteil von Stickstoff sowohl kohlenstoff- als auch sauerstoffgebunden vorliegen könnte. Neben den Unsicherheiten durch die verschiedenen Empfindlichkeitsfaktoren existiert somit ein weiterer Faktor, der einen Einfluss auf die Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses des Iodoxids haben könnte. Unter der Annahme, dass der Stickstoff als aktivierter Komplex auf der Oberfläche vorliegt und keinen Einfluss auf die Auswertung hat, lautet die mögliche Summenformel des Iodoxids $\text{IO}_{2,31}$ bzw. $\text{IO}_{3,29}$. Geht man davon aus, dass der Stickstoff in der sauerstoffgebundenen Form als NO vorliegt, verändert sich das Verhältnis zu $\text{IO}_{1,84}$ bzw. $\text{IO}_{2,62}$. Falls der Stickstoff komplett am Kohlenstoff gebunden sein sollte, ergibt sich ein Iod/Sauerstoff-Verhältnis von 1:2,76 bzw. 1:3,92. Natürlich ist auch eine Variation dieser drei aufgezeigten Möglichkeiten denkbar, so dass das Verhältnis der Iodsauerstoffverbindung zwischen den Extremwerten von 1,84/2,62 und 2,76/3,92 liegen kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Das Auftreten von Stickstoffverbindungen könnte durch ungewollte Reaktionen innerhalb der Koronaentladung verursacht worden sein. In der Plasmawolke werden reaktive Stickstoff- und Sauerstoff-Spezies gebildet, die - bevor sie im elektrischen Feld der Korona abgeschieden werden- untereinander und mit dem Aerosol reagieren können.

Atomprozent				„N ₃ *“		„CN“		als „NO“	
I	O	C	N	Rest-O	I/O	Rest-O	I/O	Rest-O	I/O
14,95	58,90	9,74	9,99	49,16	3,29	58,65	3,92	39,17	2,62

Tabelle 3.12 Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der Probe XPS12

Um diese Prozesse zu verhindern wurde anstelle der Koronaentladung wiederum die Ionisierungskammer des DMAs zu Erzeugung von geladenen Partikeln verwendet, die dann anschließend in einem elektrischen Feld abgeschieden wurden. Da das Abscheidermodell mit den parallelen Kondensatorplatten nicht mehr verfügbar war, wurde das bestehende System Koronanadel-Plattenelektrode als ESP weiterverwendet (Abbildung 3.25c).

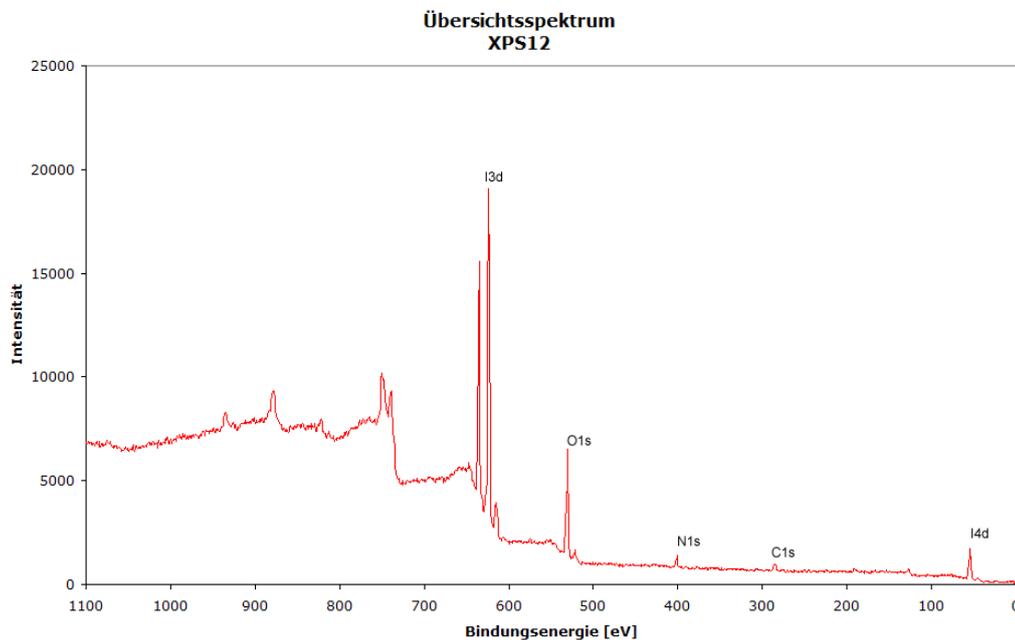


Abbildung 3.30 Übersichtsspektrum der Probe XPS12

Es zeigte sich, dass die Abscheideeffizienz des elektrostatischen Abscheiders unter der Effizienz der Koronaentladung lag. Die Schichtdicke der Probe XPS13 war bei ähnlicher Probenahmezeit und Partikelanzahlkonzentration deutlich geringer als in den vorhergehenden Proben. Dies führte bei der Analyse der Probe zur Anregung der Trägeroberfläche. Neben dem Goldsignal konnten ferner Spuren von Rheniumoxid (ReO_2) in der Probe gefunden werden; dies führte zu einer Beeinträchtigung der Auswertung. Entgegen der Erwartungen war auch Stickstoff in der Probe vorhanden; allerdings konnte der entsprechende Atomprozentanteil um gut ein Drittel gesenkt werden.

Für die Auswertung ergab sich, die bereits bei der Analyse von XPS12, aufgetretene Schwierigkeit, einer genauen Bestimmung des Iod/Sauerstoffverhältnisses. Denn eine genaue Auswertung ist aufgrund der Einflüsse des Empfindlichkeitsfaktors von Iod, und der Anteile von Stickstoff und Rhenium-

oxid in der Probe hier ebenfalls nicht möglich. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 3.13.

„N ₃ *“	„CN“	„NO“
4,85	5,43	4,27

Tabelle 3.13 Ergebnisse zur Probe XPS13

Für die Messung XPS14 wurden die Schlauchlängen zwischen den einzelnen Teilen des Systems - Kolben - Denuder - DMA - ESP - minimiert, um potentielle Verluste an den Wandungen der PTFE-Schläuche auf ein Minimum zu reduzieren. Bei der Analyse konnte allerdings kein Iod auf der Oberfläche festgestellt werden (Abbildung 3.31).

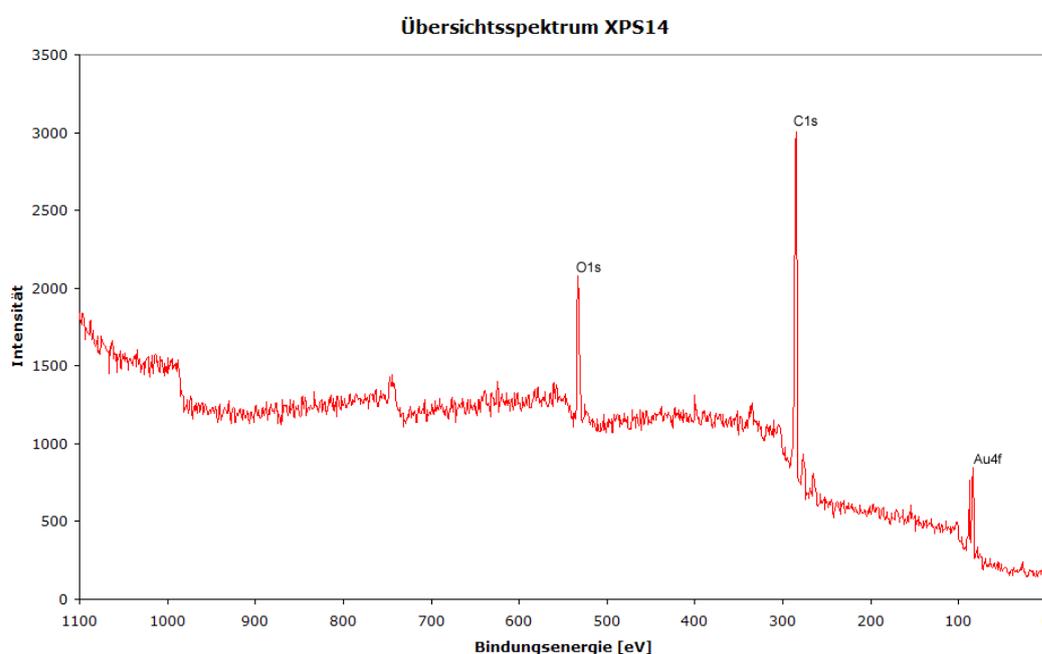


Abbildung 3.31 Übersichtsspektrum Probe XPS14

Vor Beginn der Probennahme von XPS15 wurde die Goldelektrode zur Reinigung der Oberfläche für acht Stunden bei 600 °C ausgeglüht und nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure abgespült. Bei der Probennahme wurde mit einer negativen Spannung gearbeitet. Nach etwa 1200 Minuten wurde die Abscheidung beendet. Auf dem Träger konnten keinerlei Abscheidungen erkannt werden. Unter dem XPS konnten jedoch Signale für Iod, Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium detektiert werden. In Abbildung 3.32 ist als Beispiel das Übersichtsspektrum für den Messpunkt P₄ gezeigt. Die extrem starken Signale für die Sauerstoffverbindungen des Siliziums und des Kohlenstoffs verhindern eine Zuordnung des Anteils des iodgebundenen Sauerstoffs. An den drei unterschiedlichen Messpunkten konnten Werte zwischen -0,61 und 27,13 bestimmt werden. Die Verunreinigungen mit Silizium und Kohlenstoff können

dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Reinigungsprozess im Ofen zurückgeführt werden.

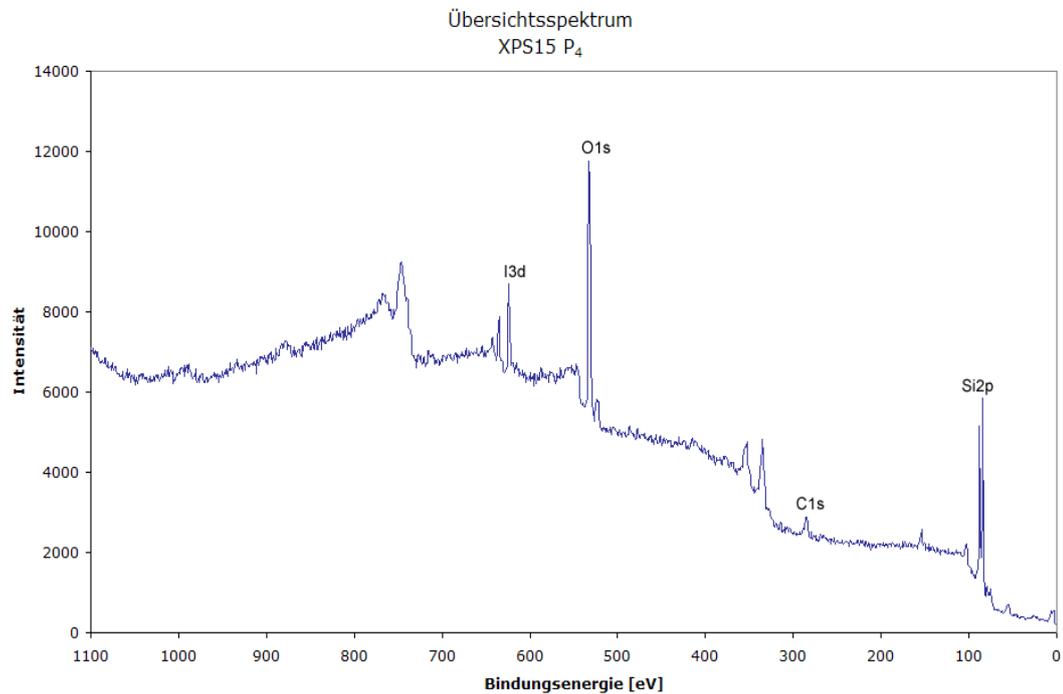


Abbildung 3.32 Übersichtsspektren des Punktes P_4 auf der Probe XPS15

3.3.2.2 Untersuchung der Partikelzusammensetzung durch SEM/EDX

Die Untersuchungen der Proben mit Hilfe der Raman-Spektroskopie haben gezeigt, dass diese Methode für diese analytische Problemstellung nur bedingt einsetzbar ist. In einem weiteren Schritt sollte versucht werden, die Ergebnisse der XPS durch Messungen mit einem energiedispersivem Röntgenspektrometer, das an ein Elektronenrastermikroskop gekoppelt ist, zu verifizieren.

Um die Methode zu testen, wurde als Standard das hergestellte I_2O_4 vermessen. Abbildung 3.33 zeigt eine SEM-Aufnahme der Kristalle bei einer 1640fachen Vergrößerung. Mit der EDX konnte das Verhältnis von 1:2 für Iod/Sauerstoff mit sehr guter Übereinstimmung ermittelt werden (Abbildung 3.34).

Analog zum Aufbau der Probennahme für die XPS wurde ein TEM-Netz für etwa 24 Stunden beprobt. Die Ionisierung und Abscheidung der Partikel erfolgt in einer Koronaentladung bei ca. sechs kV und $5,0 \mu\text{A}$. Das TEM-Netz wurde anschließend entfernt und untersucht.

Die Aufnahmen mit dem TEM zeigen eine amorphe Anhäufung von verschiedenen großen Partikeln (Abbildung 3.35). Die Partikel auf dem Foto zeigen eine relativ symmetrische, viereckige Form und erreichen Größen von bis zu etwa 300 Nanometern. Die Untersuchung durch die EDX führte zu keinem verwertbaren Resultat. Mögliche Gründe hierfür werden im nächsten Kapitel diskutiert.

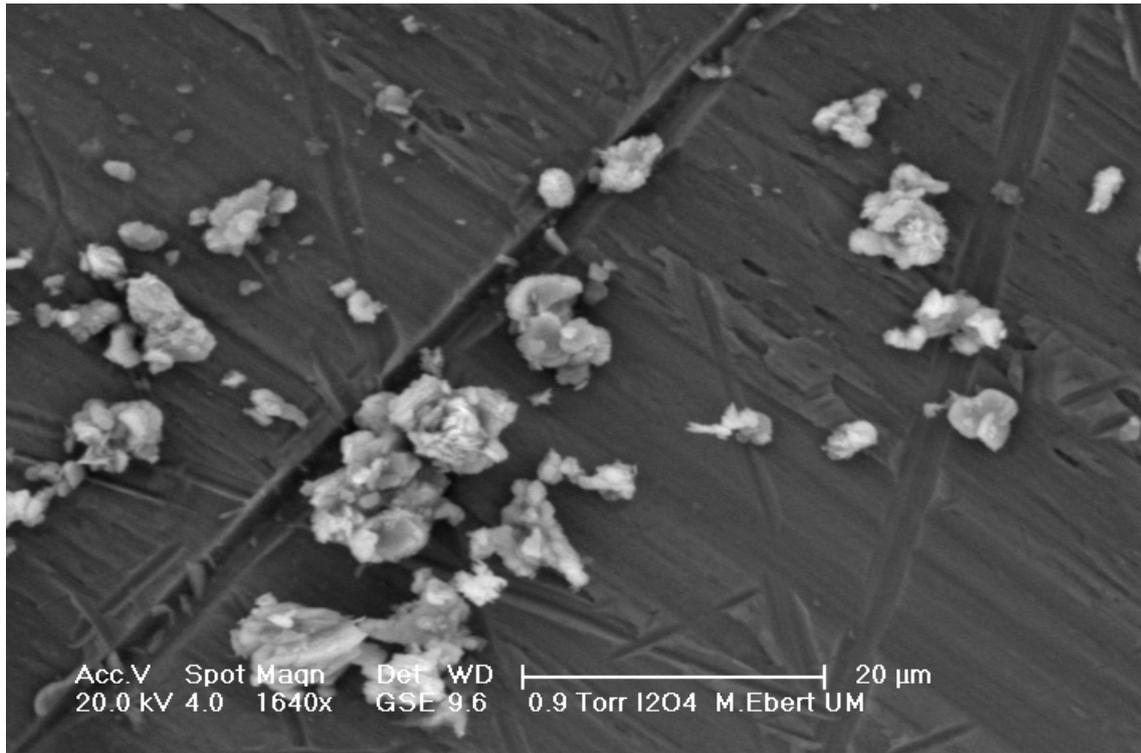


Abbildung 3.33 SEM Aufnahme der I_2O_4 Kristalle (Quelle: Dr. M. Ebert vom Inst. für Angew. Geowissenschaften, TU Darmstadt)

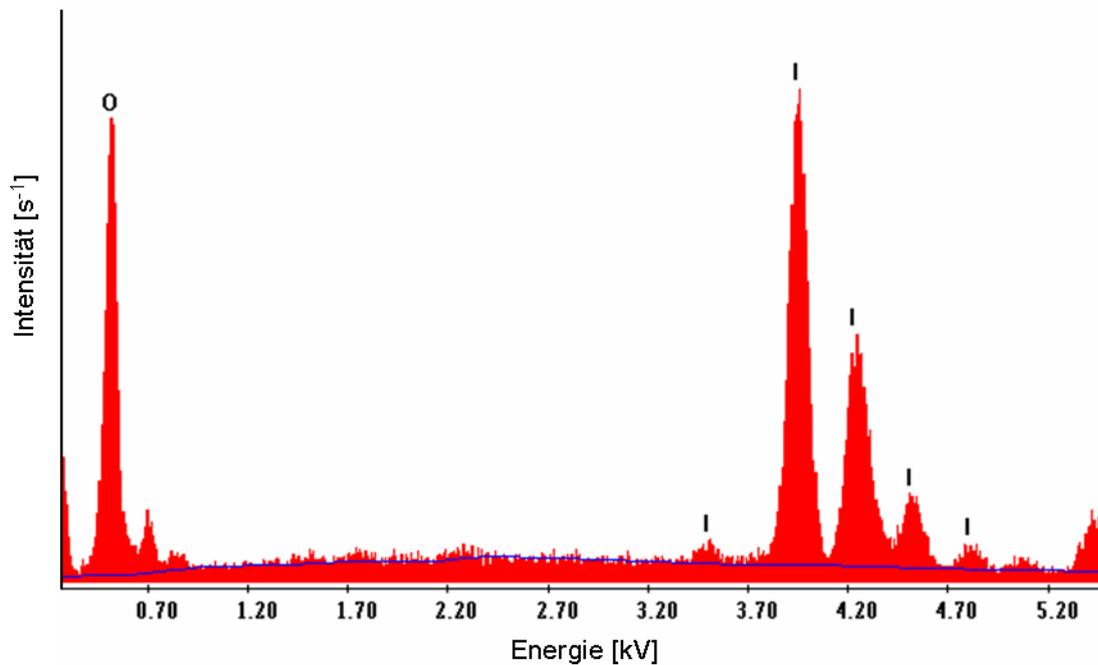


Abbildung 3.34 EDX Spektrum des I_2O_4 Standards (Quelle: Dr. M. Ebert vom Inst. für Angew. Geowissenschaften, TU Darmstadt)

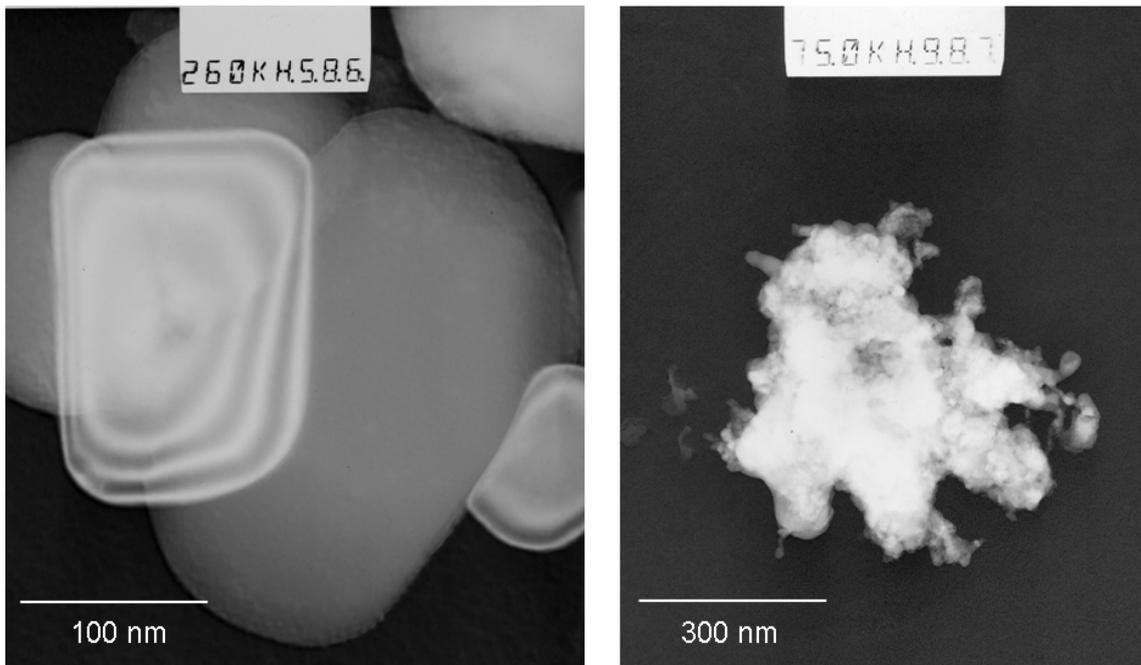


Abbildung 3.35 TEM Aufnahme der Probe (Quelle: Dr. M. Ebert vom Inst. für Angew. Geowissenschaften, TU Darmstadt)

3.4 Zusammenfassung & Diskussion

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung von iodoxidhaltigen Partikeln präsentiert. Für die Untersuchungen wurden als Iodatomenquellen für die photolytische Reaktion mit Ozon Diiodmethan (CH_2I_2) und molekulares Iod (I_2) eingesetzt. Die Auswahl dieser beiden Verbindungen erfolgte aufgrund von neueren Studien in Mace Head, Irland, die zeigen, dass beide Spezies mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit den Iodatomenfluss an der Küste dominieren und an den beobachteten Nukleationsereignissen beteiligt sind.

Der Versuch der chemischen Charakterisierung erfolgte mittels der Röntgenstrahlphotoelektronen- (XPS), der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz- (EDX) und der Ramanspektroskopie. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen der Systeme wurden die einzelnen Proben mit verschiedenen Sammeltechniken genommen. Zum Einsatz kamen neben Prallplattenimpaktoren (Battelle und ELPI) auch zwei elektrostatische Abscheider (ESP) mit unterschiedlichen Geometrien (planparallele Platten und Nadel-Platten-Anordnung). Für die Experimente mit den elektrostatischen Abscheidern wurde sowohl die Art der Ionisation (β -Strahlung und Koronaentladung) als auch das Material der Sammelelektrode (C, Si, Cu, Au) variiert.

Für den Einsatz der XPS war es notwendig den Empfindlichkeitsfaktor für Iod jeweils für die ausgewählten Messparameter zu bestimmen. Dazu wurden kommerzielle Iodsäure (HIO_3), Diiodpentoxid (I_2O_5) und synthetisiertes Diiodtetroxid (I_2O_4) als Standardverbindungen verwendet. Problematisch bei den beiden letzteren Verbindungen ist zum einen, dass I_2O_5 bedingt durch den

Herstellungsprozess als Kokondensat mit HIO_3 als " HI_3O_8 " vorliegt (Holleman et al. 1995), und damit über ein etwas anderes Iod-Sauerstoffverhältnis als I_2O_5 verfügt. Zum anderen erfolgte die Reinheitsüberprüfung des I_2O_4 nur durch den Einsatz der Ramanspektroskopie; Ziel der Messungen war es mögliche Eduktreste zu identifizieren. Denkbare weitere Verunreinigungen, die unterhalb der Nachweisgrenze des Ramanspektrometers liegen, wurden hierbei nicht erfasst.

Bei der Messung des Iodsäure-Standards für die Untersuchungen der Reaktion von Iod und Ozon konnten stickstoffhaltige Verunreinigungen gefunden werden, die aufgrund der bestimmten chemischen Verschiebung des Stickstoffsignals mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit als Ammonium-Ion (NH_4^+) identifiziert werden konnten. Somit ist anzunehmen, dass diese Unreinheiten keine weiteren Einflüsse auf die Analysen der Proben hatten. Ein potentiell Vorhandensein von Verbindungen, die die Auswertung beeinflussen könnten (z.B. Cyanide (Kohlenstoffanteil), Nitrate (Sauerstoffanteil)) kann nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Für die Auswertung wurden die bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren von Diiodtetroxid und Iodsäure verwendet, während die Berechnungen mit I_2O_5 / HI_3O_8 als Standard nur zu Vergleichszwecken herangezogen wurden.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die XPS-Analyse ist die Schichtdicke der Proben. Bei einigen Experimenten war diese Dicke nicht ausreichend, um eine Anregung der Oberfläche des Trägers zu verhindern. In diesen Fällen ist es möglich, dass Verunreinigungen, die bereits auf dem Träger vorhanden waren, das Ergebnis der Analyse beeinflussen haben.

Die Variation der Trägermaterialien hat gezeigt, dass die Verwendung von Glaskohlenstoff für die Probennahme der Partikel ungeeignet ist, da zum einen eine genaue Differenzierung zwischen dem Kohlenstoff des Trägers und dem Kohlenstoff der Probe nicht möglich war und zum anderen eine extrem starke Aufladung während der XPS-Messungen zu beobachten war, die auf die mangelnden elektrischen Leitungseigenschaften des Glaskohlenstoffs zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist auch beim Silizium - allerdings in abgeschwächter Form - zu beobachten. Die beiden eingesetzten Edelmetalle verfügen dagegen über eine sehr gute Leitfähigkeit, so dass Aufladungseffekte keine Rolle spielen. Bei den drei letzteren Materialien spielt die Schichtdicke der Probe eine entscheidende Rolle.

Die Ergebnisse der Experimente XPS4 bis XPS6 unter Verwendung von Diiodmethan als Iodquelle sind in den Tabellen Tabelle 3.14 und Tabelle 3.15 zusammengefasst. Die Proben wurden unter Verwendung des ESP mit planparallelen Platten gesammelt. Als Ionisationsquelle wurde β -Strahlung verwendet. Die Probenahmezeiten lagen zwischen 15 und 35 Minuten. Für die Messungen mit einer *pass energy* von 80 eV kann ein Mittelwert von $2,80 \pm 1,77$ für das stöchiometrische Verhältnis von Iod und Sauerstoff bestimmt werden. Die relativ große

Abweichung entsteht durch das Zusammenfassen der Ergebnisse der beiden Standards I_2O_4 und HIO_3 . Die einzelnen Messreihen untereinander zeigen eine deutlich geringere Standardabweichung. Die mit den übrigen Standards berechneten Vergleichswerte liegen ebenfalls im Bereich von 1:3. Bei den Messungen mit 20 eV pass energy liegt das Ergebnis ebenfalls bei etwa 1:3, die berechneten Vergleichswerte liegen jedoch deutlich höher.

Standard	XPS4	XPS5	XPS6	Mittelwert	Vergleichswerte (gemittelt)	
I_2O_4		1,42	1,68	1,55±0,18	HIO_3 (neu)	3,28±0,11
HIO_3		4,01	4,08	4,05±0,05	I_2O_5	3,46±0,35
					„ HI_3O_8 “	3,18±0,11

Tabelle 3.14 Ergebnisse für die Bestimmung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses aus dem System CH_2I_2/O_3 (80 eV)

Standard	XPS4	XPS5	XPS6	Mittelwert	Vergleichswerte (gemittelt)	
I_2O_4	3,49	3,68	2,12	3,10±0,85	I_2O_5	4,67±1,28
					„ HI_3O_8 “	5,19±1,07

Tabelle 3.15 Ergebnisse für die Bestimmung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses aus dem System CH_2I_2/O_3 (20 eV)

Für die Experimente XPS7-XPS15 wurde molekulares Iod als Iodquelle eingesetzt. Darüber hinaus wurde ein Abscheidesystem mit einer Nadel-Elektroden-Anordnung verwendet, in dem die Schritte der Ionisation und der Abscheidung miteinander verbunden wurden. Als Ionenquelle wurde eine positive Koronaentladung eingesetzt. Die Vorteile dieses Systems liegen darin, dass es zum einen leichter und kompakter ist und zum anderen die radioaktive Quelle des DMAs ersetzt werden kann.

Während der Experimente zeigte sich, dass die Abscheideeffizienz dieser Anordnung deutlich unter der Effizienz des Abscheiders mit planparallelen Platten liegt. Trotz sehr langer Probenahmezeiten von bis zu 20 Stunden konnte in fast keinem der Versuche eine ausreichende Schichtdicke erzielt werden. Dies hat zur Folge, dass oxidische Verbindungen des Elektrodenmaterials (SiO_2 und Cu_2O) oder oxidische Verunreinigungen (ReO_2) auf der Oberfläche des Trägers die Qualität der Analyse beeinträchtigen.

Weiterhin erwies sich der Einsatz der Koronaentladung als Ionisationsquelle als problematisch. Im Bereich der Entladung wurden neben den Partikeln auch Gasmoleküle angeregt oder ionisiert. Dies hatte wahrscheinlich unkontrollierte Reaktionen und Adsorptionen zur Folge, die die chemische Zusammensetzung der Probe verändert haben. Ein Indiz hierfür ist die Halbierung des Iod/Sauer-

stoff-Verhältnisses von 1/7,4 (XPS10) auf 1/4 (XPS11) durch den Einbau eines Aktivkohle-Denuders zwischen Reaktionskammer und Abscheider, mit dem nicht umgesetztes Ozon aus der Gasphase entfernt und dadurch eine Aktivierung in der Korona unterbunden wurde.

Ein weiteres Phänomen, das vermutlich auf den Koronaeinsatz zurückzuführen ist, ist der stark erhöhte Anteil von Stickstoff in den Proben (z.B. ca. 10 Atomprozent in Probe XPS12). Dieser hohe Stickstoffanteil wurde gemessen, obwohl die Probe eine ausreichende Dicke hatte, d.h. kein Gold der Oberfläche detektiert wurde. Die chemische Verschiebung des Stickstoffsignals beträgt ca. +3 eV. Einige für diese Verschiebung in Betracht kommende Spezies sind Abbildung 3.36 zu entnehmen. Der Bereich von 401 eV ist typisch für Ammoniumsalze oder Stickstoff in organischen Matrices. Beide Verbindungsarten sind jedoch nicht in der Probe zu erwarten. Mögliche Gasphasenreaktionen zwischen Stickstoff und Sauerstoff könnten zur Bildung von Stickoxiden führen, höhere Stickoxide, wie Nitrite und Nitrate, verursachen jedoch eine chemische Verschiebung auf > 404 eV. Auch denkbar ist eine Bildung von Stickstoff-Kohlenstoff-Spezies. Die chemische Verschiebung des Kohlestoffsignals lässt eine Trennung

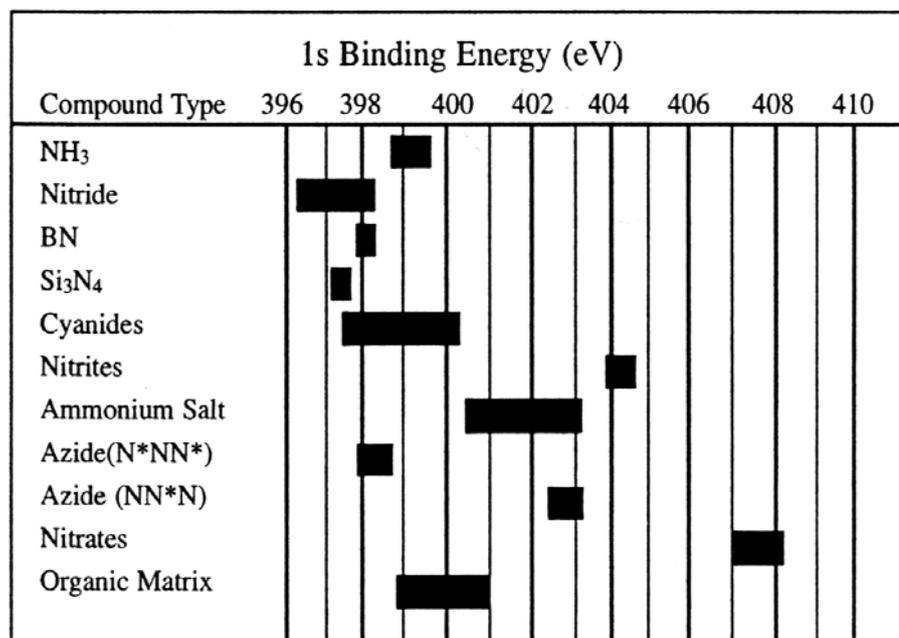


Abbildung 3.36 chemische Verschiebung von unterschiedlichen Stickstoffspezies (Quelle: (Moulder et al.))

von Sauerstoff- und Stickstoffspezies nicht zu. Aus diesen Überlegungen können drei Fälle abgeleitet werden.

- ♦ Der Stickstoff spielt keine Rolle bei der Auswertung, da er beispielsweise als Ammonium oder angeregtes Azid vorliegt. In diesem Fall kann ein Iod/Sauerstoff Verhältnis von 1/3,29 berechnet werden.
- ♦ Es kommt zur Bildung von Stickoxiden in der stöchiometrischen Zusammensetzung "NO". Da die chemische Verschiebung zwischen den höheren

Stickoxiden etwa drei Elektronenvolt beträgt (Nitrit: 404 eV und Nitrat: 407 eV), könnte das Signal von "NO" theoretisch bei etwa 401 eV liegen. Fraglich ist, ob diese Verbindung unter den Messbedingungen der XPS detektiert werden kann. Das Iod/Sauerstoff-Verhältnis läge in diesem Fall bei 1/2,62.

- ♦ Im letzten Fall liegt der Kohlenstoff der Probe komplett mit Stickstoff gebunden vor. In diesem Extremfall beträgt das Iod/Sauerstoff-Verhältnis 1/3,92.

Um diese Schwierigkeit der möglichen Reaktionen in der Koronaentladung zu verhindern, wurde in den folgenden Versuchen nochmals die radioaktive Ionisation verwendet. Dazu wurde der DMA vor dem Abscheider eingebaut und der Abscheider mit einer geringeren Spannung betrieben, so dass es nicht zu einer Entladung kam.

Die Ergebnisse der Probe XPS13 zeigen trotz der Umstellung - wenn auch reduziert - weiterhin einen Stickstoffanteil (ca. 6 Atomprozent). Denkbar ist, dass der Stickstoff als Verunreinigung auf der Oberfläche vorlag, da die Abscheideeffizienz dieses Systems noch unter der Effizienz des Koronaabscheiders lag und dadurch auch die Oberfläche des Trägers analysiert wurde. Neben dem Stickstoffsignal konnten auch deutliche Signale von Gold und Rheniumdioxid detektiert werden.

Als Konsequenz wurden in den nächsten Versuchen erst die Schlauchlängen weiter reduziert, um mögliche Wandverluste zu minimieren, und im Anschluss die Goldelektrode mit Schwefelsäure gespült sowie bei 600 °C für acht Stunden ausgeglüht. In beiden Versuchen konnten keine Ergebnisse erzielt werden. In Probe XPS14 konnte kein Iod nachgewiesen werden; in Probe XPS15 wies das bestimmte Iod/Sauerstoff-Verhältnis an unterschiedlichen Stellen der Probe erhebliche Schwankungen im Bereich von -5 bis 28 auf. Diese Schwankungen sind auf die geringe Schichtdicke der Probe zurückzuführen, so dass Verunreinigungen auf der Oberfläche - primär Siliziumdioxid - einen erheblichen Einfluss haben. Die Ergebnisse der XPS-Analyse der Versuche mit molekularem Iod sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Experiment	bestimmtes Iod/Sauerstoff-Verhältnis
XPS10	7,38
XPS11	4,03
XPS12 ¹	3,29 / 2,62 / 3,92
XPS13 ¹	4,85 / 5,43 / 4,27
XPS14	-

Tabelle 3.16 Zusammenfassung der XPS Ergebnisse der Versuche mit molekularem Iod

Experiment	bestimmtes Iod/Sauerstoff-Verhältnis
XPS15 ²	-4,85 / 27,13 / -0,89 / 1,03

Tabelle 3.16 Zusammenfassung der XPS Ergebnisse der Versuche mit molekularem Iod

¹Werte für ohne Stickstoff / "NO" / Stickstoff-Kohlenstoff

²Werte für vier unterschiedliche Messpunkte auf der Probe

Um die Ergebnisse der XPS zu stützen, sollte eine weitere Analytikmethode zum Einsatz kommen. Die Wahl fiel sowohl auf die Ramanspektroskopie als auch die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX). Für die Messungen mit der Ramanspektroskopie war es notwendig, die Probenmenge zu erhöhen. Dies konnte durch den Einsatz eines ELPIs und einer Verlängerung der Probenahmezeit auf 48 Stunden erreicht werden.

Zur eindeutigen Identifizierung der Probe wurden Spektren der Referenzsubstanzen (HIO_3 , I_2O_4 und I_2O_5) aufgenommen. Die Spektren von I_2O_5 und I_2O_4 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Studie von ELLESTAD ET AL. (Ellestad et al. 1981) (Tabelle 3.17). Darüber hinaus ist es mit Hilfe

I_2O_5		I_2O_4		Interpretation (Schwindungsbande)
Experiment (Referenz)	Ellestad	Experiment (Referenz)	Ellestad	
810	810			I=O Streckung
746	748			I=O Streckung
724	724			I=O Streckung
692	693			I=O Streckung
610	607			I-O Streckung
537	535			Kombinationsbande I-O Streckung
373	377			IO_2 Deformation
331	323			IO_2 Deformation
278	288			Torsion
		830	830	IO_3 Streckung
		776	775	IO_3 Streckung

Tabelle 3.17 Vergleich der experimentellen Ereignisse mit der Studie von ELLESTAD ET AL. (Ellestad et al. 1981)

I ₂ O ₅		I ₂ O ₄		Interpretation (Schwindungsbande)
Experiment (Referenz)	Ellestad	Experiment (Referenz)	Ellestad	
		741	741	IO ₃ Streckung
		715	714	
		635	637	IO Streckung
		617	617	
		415	415	IO Streckung
		398	401	
		359	361	IO ₃ Biegung
		332	332	

Tabelle 3.17 Vergleich der experimentellen Ereignisse mit der Studie von ELLESTAD ET AL. (Ellestad et al. 1981)

der Studie möglich, den Banden bestimmte Molekülstrukturen zuzuordnen. Aus den Zuordnungen für I₂O₄ von ELLESTAD ET AL. ist es möglich die Schwingungsbanden für das IO₃-Molekül zu identifizieren. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Banden der gemessenen Iodsäure (Tabelle 3.18). Abbildung 3.37 zeigt das Spektrum der ersten Stufe des ELPI. Die Hauptschwingungsbanden liegen bei 760 cm⁻¹ und 742 cm⁻¹. Weitere Banden existieren im Bereich von 460 cm⁻¹ und 350 cm⁻¹. Diese Banden können unter Umständen dem Schwingungsmuster der IO₃-Streck- und Biegeschwingung zugeordnet werden (Tabelle 3.19). Die Positionen der Banden zeigen dabei aber nur eine geringe Übereinstimmung.

Experiment (Referenz)	ELLESTAD ET AL.	Interpretation
839	830	IO ₃ Streckung
781	775	
749	741	
714	714	IO Streckung
634	637	
380	361	IO ₃ Biegung
331	332	

Tabelle 3.18 Verleich der Banden für Iodsäure HIO₃

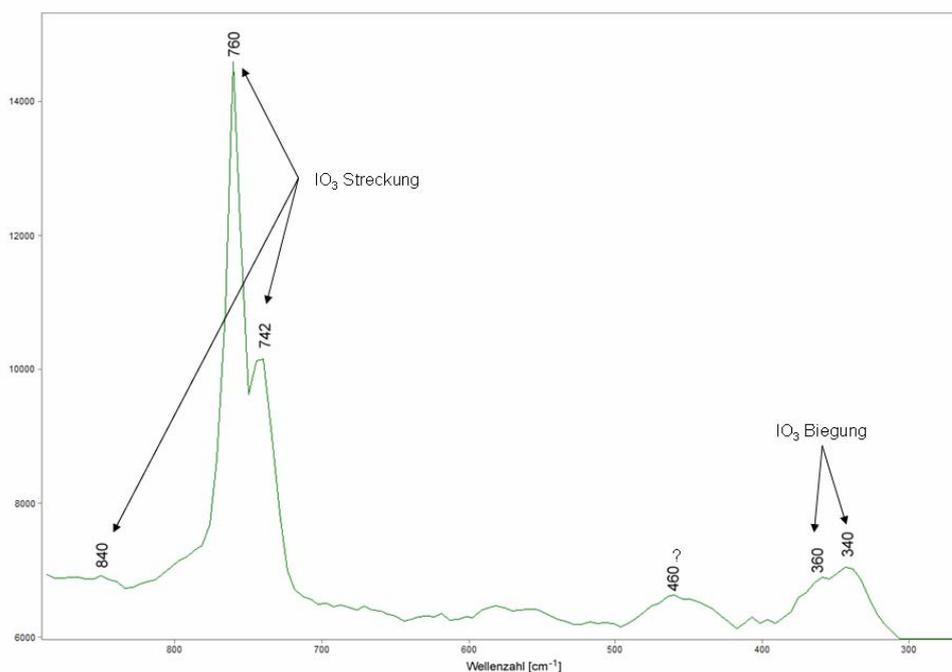


Abbildung 3.37 Raman Spektrum der ersten ELPI Stufe

Für die Anwendung der EDX wurde die Probe mittels des Abscheiders mit Nadel-Elektroden-Geometrie erzeugt. Während die Analyse der Referenzsubstanz I_2O_4 erfolgreich verlief und das Iod/Sauerstoff-Verhältnis von 1/2 mit guter Genauigkeit ermittelt werden konnte, war es nicht möglich, die Analyse der Probe abzuschließen. Es war nicht möglich, ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Ähnliche Bemühungen von McFIGGANS ET AL. (McFiggans et al. 2004) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sind bisher ebenfalls ohne Erfolg geblieben.

Experiment	ELLESTAD ET AL.	Interpretation
840	830	
760	775	IO ₃ Streckung
742	741	
	714	
460		?
360	361	IO ₃ Biegung
	350	
340	332	

Tabelle 3.19 Lage der Banden der Probe und mögliche Zuordnungen

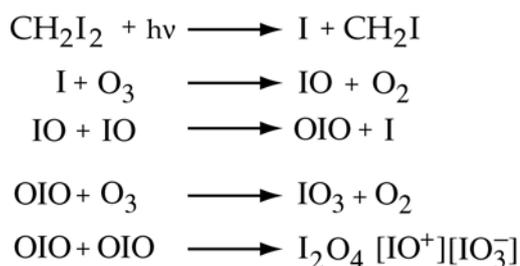
Der Grund für die bei den Röntgenuntersuchungen aufgetretenen Schwierigkeiten könnte im Wachstumsprozess der Partikel sowie der Probennahme liegen. Im Gegensatz zur Ordnung der gewachsenen Kristallstrukturen der Referenzsubstanz dürfte es sich bei den Partikeln um Zusammenlagerungen von Molekülen handeln, die nur über eine geringe räumliche Ordnung verfügen. Diese fehlende Ordnung zeigt sich auch "makroskopisch" in der Probe. Wie die Aufnahmen des Elektronenmikroskops zeigen, besteht die Referenzprobe aus unterschiedlichen großen, festen Kristallen (s. Abbildung 3.33). Die Aufnahmen der Probe (s. Abbildung 3.35 auf Seite 101) lassen hingegen erkennen, dass die Partikel ohne Ordnung über- und nebeneinander liegen. Diese fehlende Ordnung könnte einer der Gründe sein, die eine Analyse mittels EDX bisher verhindert haben.

Zusammenfassend betrachtet kann festgehalten werden, dass die durchgeführten Studien folgende Rückschlüsse ermöglichen:

-Aufgrund der Ergebnisse der XPS-Untersuchungen kann keine exakte Aussage über das Iod/Sauerstoff-Verhältnis getroffen werden.

Die Ergebnisse der Versuche mit Diiodmethan deuten auf ein tendenzielles Iod/Sauerstoff-Verhältnis von 1:3 hin. Damit könnte es sich bei der gesuchten Spezies in den Partikeln um IO_3 bzw. IO_3^- handeln. VOGT ET AL. (Vogt et al. 1999) haben ein Modell der Iodchemie in maritimen Grenzschichten aufgestellt. In diesem Modell gehen sie aufgrund der Flüchtigkeiten der unterschiedlichen Iodverbindungen davon aus, dass Iodat die Hauptkomponente in iodhaltigen Aerosolen ist. Messungen von nassen und trockenen Depositionsflüssen von Iod an der Küste durch BAKER ET AL. (Baker et al. 2001) haben gezeigt, dass Iodat eine wichtige Komponente ist, aber auch, dass Iodid eine wichtige Rolle bei der Entfernung von Iod aus der Atmosphäre spielt.

Die Ergebnisse von HOFFMANN ET AL. (Hoffmann et al. 2001) zeigen, dass das $[\text{IO}_3]^-$ Ion die dominierende Spezies im online-APCI-Massenspektrum für die Reaktion von Diiodmethan und Ozon darstellt. Es ist denkbar, dass diese Tendenz durch eine - durch hohe Ozon- und niedrige Iodkonzentrationen begünstigte - Konkurrenzreaktion von OIO und Ozon zu IO_3 neben der postulierten Selbstreaktion von OIO zu I_2O_4 verstärkt wird. Aufgrund dieser Annahme ist auch der folgende Reaktionsweg denkbar:



- Die Verwendung einer Koronaentladung zur Ionisation der Partikel führt zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Analytik.

Die Ergebnisse der XPS-Analysen der Proben, die mit der Koronaentladung gesammelt wurden, weisen neben erhöhten Iod/Sauerstoff-Verhältnissen auch hohe Stickstoffspeziesanteile auf. Diese sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ungewollte Prozesse im Bereich der Koronaentladung zurückzuführen, die letztendlich zu dieser Artefaktbildung führen. Gezeigt werden konnte, dass durch den Einbau eines Denuders und die damit verbundene Entfernung von überschüssigem Ozon aus dem Partikelgasstrom eine deutliche Verringerung des Iod/Sauerstoff-Verhältnisses in der Probe erzielt werden konnte. Eine genaue Charakterisierung der Stickstoffartefakte ist aufgrund der XPS Ergebnisse nicht möglich, so dass diese eine genaue Auswertung der Probe erschweren bzw. verhindern.

Bei der Ionisation durch β -Strahlung konnte diese massive Artefaktbildung nicht beobachtet werden. Für zukünftige Experimente ist sie der Ionisierung durch eine Koronaentladung somit vorzuziehen.

- Die Abscheideeffizienz des ESPs mit planparallelen Platten liegt deutlich höher als die des ESPs mit der Nadel-Elektroden-Anordnung

Während der Experimente hat sich gezeigt, dass für den Abscheider mit planparallelen Platten eine Probenahmezeit von etwa einer halbe Stunde ausreichend ist, um genügend Material für die XPS-Analyse zu sammeln. Deutlich geringer war die Effizienz des zweiten Abscheiders im Betrieb mit der Koronaentladung. Auch bei 40facher Zeitdauer konnte nicht genug Material abgeschieden werden, um eine Anregung des Trägermaterials zu verhindern. Noch geringer war die Abscheideeffizienz, wenn der Nadel-Elektroden-Abscheider als reiner elektrostatischer Abscheider betrieben wurde. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass für die Probennahme im Rahmen von Feldmessungen nur der erste ESP in Betracht kommt.

- Die Auswahl des Trägermaterials ist sekundär.

Der entscheidende Faktor bei der Auswahl des Materials für die Analytik mit der XPS ist die elektrische Leitfähigkeit. Die während der Messung entstehende Aufladung der Probe muss abgeleitet werden können. Die Art des Materials spielt erst dann eine wichtige Rolle, wenn die Schichtdicke der Probe nicht ausreichend ist, um eine Anregung des Trägermaterials zu verhindern. In den Versuchen konnten die besten Ergebnisse auf Silizium und Gold erzielt werden.

- Die Analytikmethoden Raman und EDX konnten keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern.

Weder mit Hilfe der Raman- noch der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektroskopie konnten die Ergebnisse der XPS-Analysen überprüft werden. Bei der Ramanspektroskopie zeigt sich, dass sie nicht nachweisstark genug

für diese Art der Verwendung ist. Nur mit Hilfe eines Impaktors und Probenahmezeiten von über 40 Stunden war es möglich, Ergebnisse zu erzielen. Diese Ergebnisse sind aber nur bedingt aussagekräftig. Zum einen können nur große Partikel - bedingt durch den relativ großen cut-off der Impaktorstufen - untersucht werden, zum anderen muss eine Referenzsubstanz zur eindeutigen Identifizierung vorliegen. Zwischen den Messungen der Referenzen und der Probe konnte keine exakte Übereinstimmung festgestellt werden. Das Muster der Banden in der Probe zeigt allerdings eine auffallende Ähnlichkeit zum Spektrum des IO_3^- Moleküls. Die EDX-Spektroskopie ist scheinbar aufgrund der räumlichen Struktur der Proben ebenfalls für diese Problematik kaum einsetzbar.

Für zukünftige Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung von iodoxidhaltigen Aerosolen können aus den gewonnenen Erkenntnissen folgende Schlüsse gezogen werden:

- ♦ Von den drei eingesetzten analytischen Techniken hat sich die XPS als die Methode der Wahl herausgestellt
- ♦ Ein Abscheider mit planparallelen Platten verfügt über eine deutlich höhere Effizienz im Vergleich zu einer Nadel-Platten Anordnung
- ♦ Die Ionisierung durch β -Strahlung produziert deutlich weniger Artefakte als die ebenfalls verwendete Koronaentladung
- ♦ Die Auswahl des Trägermaterials ist bei genügend dicken Proben von sekundärer Bedeutung, Die einzige Bedingung, die das Material erfüllen muss, ist eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit.

4. Literatur

- Aitken, J. (1884). "*Dust and meteorological phenomena.*" Nature **49**: 544 - 546.
- Aitken, J. (1885). "*On the number of dust particles on the atmosphere of certain places in Great Britain and on the continent, with remarks on the relation between the amount of dust and meteorological phenomena.*" Transactions of the Royal Society of Edinburgh **37**: 621-693.
- Aitken, J. (1888). "*On the number of dust particles in the atmosphere.*" Transactions of the Royal Society of Edinburgh **35**: 1-19.
- Aitken, J. (1891). "*On the solid and liquid particles in clouds.*" Nature **44**: 279.
- Aitken, J. (1912). "*The sun as a fog producer.*" Proceedings of the Royal Society of Edinburgh **32**: 183-215.
- Allan, B. J., G. McFiggans, et al. (2000). "*Observations of iodine monoxide in the remote marine boundary layer.*" Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **105**(D11): 14363-14369.
- Allan, B. J., J. M. C. Plane, et al. (2001). "*Observations of OIO in the remote marine boundary layer.*" Geophysical Research Letters **28**(10): 1945-1948.
- Alves, C., A. Carvalho, et al. (2002). "*Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols.*" Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D21): 8345.
- Baker, A. R., D. Thompson, et al. (2000). "*Iodine concentration and availability in atmospheric aerosol.*" Atmospheric Environment **34**: 4331-4336.
- Baker, A. R., C. Tunnicliffe, et al. (2001). "*Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere.*" Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **106**(D22): 28743-28749.
- Bassford, M. R., G. Nickless, et al. (1999). "*The concurrent observation of methyl iodide and dimethyl sulphide in marine air; implications for sources of atmospheric methyl iodide.*" Atmospheric Environment **33**(15): 2373-2383.
- Bemgard, A., A. Colmsj , et al. (1996). "*Assessing breakthrough times for denuder samplers with emphasis on volatile organic compounds.*" Journal of Chromatography A **723**: 301-311.
- Birmili, W. and A. Wiedensohler (2000). "*New particle formation in the continental boundary layer: Meteorological and gas phase parameter influence.*" Geophysical Research Letters **27**(20): 3325-3328.
- Braga, C. F., E. C. Teixeira, et al. (2005). "*Elemental composition of PM 10 and PM 2.5 in urban environment in South Brazil.*" Atmospheric Environment **39**(10): 1801-1815.
- Bubert, H. and H. Jenett (2002). *Surface and thin film analysis*. Weinheim, Wiley-VCH.
- Carpenter, L. J., W. T. Sturges, et al. (1999). "*Short-lived alkyl iodides and bromides at*

- Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production.*" Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **104**(D1): 1679-1689.
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, et al. (1987). "*Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate.*" Nature **326**: 404-406.
- Cox, R. A., W. J. Bloss, et al. (1999). "*OIO and the atmospheric cycle of iodine.*" Geophysical Research Letters **26**(13): 1857-1860.
- Cussler, E. L. (1997). *Diffusion - Mass transfer in fluid systems*. Cambridge, NY, Oakleigh (Aus.), Cambridge University Press.
- Daehlie, G. and A. Kjekshus (1964). "*Iodine oxides.*" Acta Chemica Scandinavica **18**: 144-156.
- Davis, D., J. Crawford, et al. (1996). "*Potential effect of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants.*" Journal of Geophysical Research **101**: 2135-2147.
- Duce, R. A., J. W. Winchester, et al. (1965). "*Iodine, bromine, and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere.*" Journal of Geophysical Research **70**: 1775-1799.
- Ellestad, O. H., T. Woldbaek, et al. (1981). "*Infrared and Raman studies of crystalline I_2O_5 , $(IO)_2SO_4$, $(IO)_2SeO_4$ and I_2O_4 .*" Acta Chemica Scandinavica A **35**: 155-164.
- Etyemezian, V., H. Kuhns, et al. (2003a). "*Vehicle-based road dust emission measurement (III): effect of speed, traffic volume, location, and season on PM 10 road dust emissions in the Treasure Valley, ID.*" Atmospheric Environment **37**(32): 4583-4593.
- Etyemezian, V., H. Kuhns, et al. (2003b). "*Vehicle-based road dust emission measurement: I - methods and calibration.*" Atmospheric Environment **37**(32): 4559-4571.
- Fraser, M. P., Z. W. Yue, et al. (2003). "*Source apportionment of fine particulate matter in Houston, TX, using organic molecular markers.*" Atmospheric Environment **37**(15): 2117-2123.
- Friedlander, S. K. (2000). *Smoke, dust, and haze : fundamentals of aerosol dynamics*. New York [u.a.], Oxford Univ. Press.
- Gäbler, H. E. and K. G. Heumann (1993a). "*Determination of atmospheric iodine species using a system of specifically prepared filters and IDMS.*" Fresenius Journal of Analytical Chemistry **345**: 53-59.
- Gäbler, H. E. and K. G. Heumann (1993b). "*Determination of particulate iodine in aerosols from different regions by size-fractionating impactor sampling and IDMS.*" International Journal of Environmental Analytical Chemistry **50**: 129-146.
- Graedel, T. E. and P. J. Crutzen (1994). *Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt*. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- He, L. Y., M. Hu, et al. (2004). "*Measurement of emissions of fine particulate organic*

-
- matter from Chinese cooking." *Atmospheric Environment* **38**(38): 6557-6564.
- Heal, M. R., L. R. Hibbs, et al. (2005). "Total and water-soluble trace metal content of urban background PM 10, PM 2.5 and black smoke in Edinburgh, UK." *Atmospheric Environment* **39**(8): 1417-1430.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. New York, Wiley & Sons.
- Hoffmann, T., C. D. O'Dowd, et al. (2001). "Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production." *Geophysical Research Letters* **28**(10): 1949-1952.
- Holleman, A. F. and E. Wieberg (1995). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin New York, Walter de Gruyter.
- Houghton, J. T., Y. Ding, et al. (2001). *IPCC, 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, USA, Cambridge University Press.
- Hudson, J. G. and A. D. Clark (1992). "Aerosol and cloud condensation nuclei measurements in the Kuwait plumes." *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **97**: 14533-14536.
- Jennings, S. G. and C. D. O'Dowd (1990). "Volatility of aerosol at Mace Head on the west coast of Ireland." *Journal of Geophysical Research* **95**(13): 13937-13948.
- Jimenez, J. L., R. Bahreini, et al. (2003). "New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH_2I_2) - art. no. 4318." *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **108**(D10): 4318-4318.
- Kaufman, Y. J., I. Koren, et al. (2005). "Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic ocean." *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **110**(D10): S1012.
- Kulmala, M., P. Korhonen, et al. (2002). "Aerosol formation during PARFORCE: Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O - art. no. 8111." *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **107**(D19): 8111-8111.
- Kulmala, M., P. Korhonen, et al. (1996). "The effect of hygroscopicity on cloud droplet formation." *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* **48B**: 347-360.
- Kulmala, M., L. Pirjola, et al. (2000). "Stable sulfate clusters as a source of new atmospheric particles." *Nature* **404**: 66-69.
- Kulmala, M., A. Toivonen, et al. (1998). "Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest." *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* **50**(5): 449-462.
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, et al. (2004). "Formation and growth rates of ultrafine at-

- ospheric particles: a review of observations.*" Aerosol Science **35**: 143-176.
- Kylin, H. (1929). "Über das Vorkommen von Jodiden, Bromiden und Jodidoxydasen bei Meeresalgen." Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **186**: 50-84.
- Laakso, L., J. M. Mäkelä, et al. (2002). "Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere - art. no. 4427." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D20): 4427-4427.
- Lin, C. Y., S. C. Liu, et al. (2004). "Long-range transport of Asian dust and air pollutants to Taiwan." Terrestrial Atmospheric and oceanic sciences.
- Mäkelä, J. M., P. Aalto, et al. (1997). "Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest." Geophysical Research Letters **24**(10): 1219-1222.
- Mäkelä, J. M., T. Hoffmann, et al. (2002). "Biogenic iodine emissions and identification of end-products in coastal ultrafine particles during nucleation bursts." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D19): 8110, doi:10.1029/2001JD000580.
- McFiggans, G., H. Coe, et al. (2004). "Direct evidence for coastal iodine particles from *Laminaria macroalgae* - linkage to emissions of molecular iodine." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 701-713.
- Misra, A. and P. Marshall (1998). "Computational investigations of iodine oxides." Journal of Physical Chemistry A **102**(45): 9056-9060.
- Mizuno, A. (2000). "Electrostatic precipitation." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **7**(5): 615-624.
- Morriscal, B. D. and R. Zenobi (2002). "Determination of aromatic tracer compounds for environmental tobacco smoke aerosol by two step laser mass spectrometry." Atmospheric Environment **36**(5): 801-811.
- Moulder, J. F., W. F. Stickle, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, Perkin Elmer Corporation.
- Murphy, D. M., D. S. Thomson, et al. (1997). "Bromine, iodine, and chlorine in single aerosol particles at Cape Grim." Geophysical Research Letters **24**(24): 3197-3200.
- O'Dowd, C. D., K. Hämeri, et al. (2002). "A dedicated study of New Particle Formation and Fate in the Coastal Environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D19): 8108, doi:10.1029/2001JD000555, 2002.
- O'Dowd, C., G. McFiggans, et al. (1999). "On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer." Geophysical Research Letters **26**(12): 1707-1710.
- O'Dowd, C. D., M. Geever, et al. (1998). "New particle formation: Nucleation rates and spatial scales in the clean marine coastal environment." Geophysical Research Letters **25**(10): 1661-1664.
- O'Dowd, C. D., K. Hämeri, et al. (2002a). "Coastal new particle formation: Environmen-

-
- tal conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts - art. no. 8107.*" Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D19): 8107-8107.
- O'Dowd, C. D., J. L. Jimenez, et al. (2002b). "*Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions.*" Nature **417**(6889): 632-636.
- Oppenheimer, C. (2003). "*Climatic, environmental and human consequences of the largest known historic eruption: Tambora volcano (Indonesia) 1815.*" Progress in physical geography **27**(2): 230-259.
- Pohjola, M., L. Pirjola, et al. (2003). "*Modelling of the influence of aerosol processes for the dispersion of vehicular exhaust plumes in street environment.*" Atmospheric Environment **37**(3): 339-351.
- Robock, A. (2000). "*Volcanic eruptions and climate.*" Reviews of Geophysics **38**(2): 191-219.
- Roehl, C. M., J. B. Burkholder, et al. (1997). "*Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides.*" Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **102**(D11): 12819-12828.
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, et al. (1991). "*Sources of fine organic aerosol. 1. Char-broilers and meat cooking operations.*" Environmental Science and Technology **25**(6): 1112-1125.
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, et al. (1993). "*Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks.*" Environmental Science and Technology **27**(4): 636-651.
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, et al. (1994). "*Sources of Fine Organic Aerosol. 6. Cigarette Smoke in the Urban Atmosphere.*" Environmental Science and Technology **28**(7): 1375-1388.
- Saiz-Lopez, A. and J. M. C. Plane (2004a). "*Novel iodine chemistry in the marine boundary layer - art. no. L04112.*" Geophysical Research Letters **31**(4): 4112-4112.
- Saiz-Lopez, A., R. Saunders, et al. (2004b). "*Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I₂.*" Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 1443-1450.
- Seah, M. P. and W. A. Dench (1979). Surface Interface Analysis **1**: 2.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. New York, John Wiley & Sons.
- Shi, J. P., D. E. Evans, et al. (2001). "*Sources and concentration of nanoparticles (< 10 nm diameter) in the urban atmosphere.*" Atmospheric Environment **35**(7): 1193-1202.
- Solomon, S., J. B. Burkholder, et al. (1994). "*Ozone depletion and global warming potentials of CF3I.*" Journal of Geophysical Research **99**: 20929-20935.
- Stanier, C. O., A. Y. Khlystov, et al. (2002). Investigations of nucleation bursts during the Pittsburgh air quality study. Abstracts of the Sixth International Aerosol Confe-

- rence.
- Tian, Y. Q., J. D. Radke, et al. (2004). "Model development for spatial variation of PM_{2.5} emissions from residential wood burning." Atmospheric Environment **38**(6): 833-843.
- Twohy, C. H., C. F. Clement, et al. (2002). "Deep convection as a source of new particles in the midlatitude upper troposphere." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D21): 4560.
- Väkevä, M., K. Hämeri, et al. (2000). "Effects of meteorological processes on aerosol particle size distribution in an urban background area." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **105**(D8): 9807-9821.
- Vallius, M., T. Lanki, et al. (2003). "Source apportionment of urban ambient PM 2.5 in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland." Atmospheric Environment **37**(5): 615.
- VanCuren, R. A. and T. A. Cahill (2002). "Asian aerosols in North America: Frequency and concentration of fine dust." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **107**(D24): 4804, doi:10.1029/2002JD002204.
- Venkataraman, C. and J. Raymond (1998). "Estimating the lung deposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with multimodal urban aerosols." Inhalation Toxicology **10**(3): 183-204.
- Vogt, R., R. Sander, et al. (1999). "Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study." Journal of Atmospheric Chemistry **32**(3): 375-395.
- Wang, H. B. and D. Shooter (2002). "Coarse-fine and day-night differences of water-soluble ions in atmospheric aerosols collected in Christchurch and Auckland, New Zealand." Atmospheric Environment **36**(21): 3519-3529.
- Weber, R., P. H. McMurry, et al. (1995). "Measurement of expected nucleation precursor species and 3-500 nm diameter particles at Mauna Loa observatory." Journal of Atmospheric Sciences **52**: 2242-2257.
- Weber, R. J., G. Chen, et al. (2001). "Measurements of enhanced H₂SO₄ and 3-4 nm particles near a frontal cloud during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **106**(D20): 24107-24117.
- Weber, R. J., J. J. Marti, et al. (1997). "Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site." Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] **102**(D4): 4375-4385.
- Wimschneider, A. and K. G. Heumann (1995). "Iodine speciation in size fractionated atmospheric particles by isotope dilution mass spectrometry." Fresenius Journal of Analytical Chemistry **353**: 191-196.
- Woo, K. S., D. R. Chen, et al. (2001). "Measurement of Atlanta Aerosol Size Distributi-

-
- ons: Observations of Ultrafine Particle Events." Aerosol Science and Technology **34**(1): 75-87.*
- Xie, Y., P. Hopke, et al. (1999). "*Identification of Source nature and seasonal variations of Artic aerosol by the multilinear engine.*" Atmospheric Environment **33**: 2549-2562.
- Yu, F. and R. Turco (2000). "*Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation.*" Geophysical Research Letters **27**: 883-886.