

---

---

Björn Klaue

**Charakterisierung und Quantifizierung  
kristalliner Phasen in urbanen Aerosolen  
unter besonderer Berücksichtigung der  
Hygroskopizität sekundärer Ammoniumsalze**

- 2001 -

Schriftenreihe

**ANGEWANDTE ANALYTIK**

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
der Universität Hamburg, Abt. Angewandte Analytik  
Prof. Dr. W. Dannecker  
Martin-Luther-King-Platz 6 • 20146 Hamburg

---

---

Nr. 43



**Charakterisierung und Quantifizierung  
kristalliner Phasen in urbanen Aerosolen  
unter besonderer Berücksichtigung der  
Hygroskopizität sekundärer Ammoniumsalze**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**BJÖRN KLAUE**

aus Wedel

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Kopf

Tag der letzten Prüfung: 17.07.2001

*Quis leget haec ?\**

Lucilius (180-100 v. Chr.)

\*„Wer soll das lesen ?“

Kritik des römischen Komikers Lucilius an unwichtigen Neuerscheinungen.



Der praktische Teil vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von August 1991 bis September 1995 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Abteilung für Angewandte Analytik angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung und die sehr wohlwollende und freizügige Förderung.

Herrn Prof. Dr. A. Reller danke ich für seine freundliche Unterstützung und großzügige Förderung der thermochemischen Messungen.

Frau Uta Sazama danke ich für die große Hilfsbereitschaft und die Durchführung der Thermischen Analysen.

Herrn Prof. Dr. J. Kopf danke ich für die Durchführung der Einkristalluntersuchungen und die Berechnung der Pulverdaten.

Herrn Prof. Dr. M. Epple, Prof. Dr. H.K. Cammenga und Frau Dr. B. Zielasko danke ich für die Ermöglichung der kalorimetrischen Messungen an der TU Braunschweig.

Frau Dr. M. Schwikowski-Gigar, Paul Scherrer Institut, CH, danke ich für die Überlassung des HVS-Denuders.

Den vielen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die mir in technischer, wissenschaftlicher oder moralischer Weise geholfen habe, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Meinem Vater danke ich für die Korrektur des Manuskriptes.

Herrn Dipl.-Chemiker Mathias Schäfer danke ich für die organisatorische „Überbrückung“ des Atlantischen Ozeans.

Dem BMFT und der Universität Hamburg gebühren Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS:

2:1 :	$2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3:1 :	$3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$a_w$ :	Wasseraktivität
$A_D$ :	Aerodynamischer Durchmesser
AHS:	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$
AN:	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
AS:	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$D_{AE50}$ :	Aerodynamischer Durchmesser mit 50% Abscheidewahrscheinlichkeit
$D_G$ :	Geometrischer Mittelwert der aerodynamischen Durchmesser einer Partikelgröße-Verteilung
DDK:	Dynamische Differenz-Kalorimetrie
DMS:	Dimethylsulfid
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
DTA:	Differenzthermoanalyse
GPC:	Gas-zu-Partikel-Konversion (gas-to-particle conversion)
$\Delta H_{(S,V)}$ :	Reaktionsenthalpie (Lösung, Verdampfung) [KJ/mol]
$\Delta H_F$ :	Bildungsenthalpie [KJ/mol]
HVS/LVS:	High/low volume sampling
ICP-OES:	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IC:	Ion Chromatography
MRHD(E):	Gemeinsame RHD/RHE von Salzmischungen (mutual RHD(E))
MS:	Massenspektrometrie
$\text{NSS-SO}_4^{2-}$ :	Non-sea-salt Sulfat aus der GPC von DMS
OED:	Ortsempfindlicher Detektor
$p, p^0$ :	Partialdruck, Gleichgewichtsdampfdruck
PE:	Polyethylen
PP:	Polypropylen
PTFE:	Polytetrafluoroethylen
QXRD:	Quantitative Pulverdiffraktometrie
R:	Allgemeine Gaskonstante
r.F.:	Relative Feuchte [%]
RHD:	Deliqueszenz-Feuchte (relative humidity of deliquescence)
RHE:	Effloreszenz-Feuchte (relative humidity of efflorescence)
RHXRD:	Feuchtigkeitsabhängige Pulverdiffraktometrie
RSD:	Relative Standard Deviation
T:	Absolute Temperatur [K]
TG:	Thermogravimetrie
TSP:	Gesamt-Schwebstaubmasse (total suspended particulate matter)
$X_B$ :	Bestimmungsgrenze
$X_N$ :	Nachweisgrenze
XRD:	Pulverdiffraktometrie (x-ray diffraction)

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Das Atmosphärische Aerosol.....</b>	<b>7</b>
2.1 Bildung, Deposition, Zusammensetzung und Quellen.....	8
2.2 Die Bedeutung des atmosphärischen Aerosols .....	17
2.2.1 Die Aerosol-Wolken-Klima-Wechselwirkungen .....	18
2.2.2 Transport, Deposition und Auswirkungen umweltrelevanter Stoffe.....	21
2.3 Physikalisch-chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln.....	22
2.3.1 Analysenmethoden .....	23
2.3.2 Literaturübersicht zu Untersuchungen kristalliner Phasen in ambienten Aerosolen.....	26
2.4 Thermodynamik und Kinetik der Phasenübergänge im sekundären Aerosol .....	36
2.4.1 Der Wassergehalt hygroskopischer Aerosole .....	36
2.4.2 Das Verhalten leichtflüchtiger Ammoniumsalze in der Atmosphäre.....	54
2.4.3 Anorganische Aerosolmodelle .....	57
<b>3. Experimenteller Teil.....</b>	<b>61</b>
3.1 Probenahme.....	61
3.1.1 High-Volume-Probenahme.....	62
3.1.2 Low-Volume-Probenahme .....	66
3.1.3 Probenahmeorte und -zeiträume.....	71
3.2 Kristallisationsexperimente.....	72
3.2.1 Darstellung der reinen Doppelsalze in Pulverform .....	73
3.2.2 Einkristallzüchtung und Erweiterung des Löslichkeitsdiagrammes.....	75
3.2.3 Aerosol-Trocknungsexperimente und Standardfilter-Herstellung .....	76
3.2.4 Kinetik der Ammoniumnitrat-Zersetzung.....	82
3.3 Röntgenbeugung .....	82
3.3.1 Schnelle Pulverdiffraktometrie.....	82
3.3.2 Feuchtigkeits-kontrollierte Pulverdiffraktometrie .....	87
3.3.3 Quantitative Phasenanalysen .....	90
3.3.3.1 Präparation und Quantifizierung der Grobstaubkomponenten.....	98
3.3.3.2 Präparation und Quantifizierung der Feinstaub-Filterproben .....	101
3.3.4 Einkristallbeugung.....	108

3.4 Elektronenmikroskopie und Mikroanalyse.....	109
3.5 Thermische Analyse und Kalorimetrie.....	110
3.5.1 Dynamische Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie.....	110
3.5.2 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie .....	111
3.5.3 Thermomikroskopie .....	111
3.5.4 Präzisions-Lösungskalorimetrie .....	111
3.6 Chemische Analyse .....	112
3.6.1 Ionenchromatographie.....	112
3.6.2 ICP-OES.....	113
3.6.3 Photometrie .....	113
3.6.4 Verbrennungsanalyse zur Bestimmung von Ruß und Carbonat .....	113
3.7 Fließdiagramm Probenahme, Probenaufbereitung und –analyse .....	115
<b>4. Ergebnisse.....</b>	<b>115</b>
4.1 Vergleich und Güte der Probenahmetechniken .....	115
4.2 Das System $\text{NH}_4^+$ - $\text{H}^+$ - $\text{NO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$ .....	122
4.2.1 Kristallisationseigenschaften.....	122
4.2.2 Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze .....	128
4.2.2.1 Kristallstrukturen und Pulverdiagramme.....	128
4.2.2.2 Thermochemische Eigenschaften .....	133
4.2.2.3 Deliqueszenzeigenschaften.....	146
4.2.2.4 Kinetik der Ammoniumnitrat- und Doppelsalz-Verdampfung.....	153
4.3 Qualitative Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubanteile .....	156
4.3.1 Probenahmekampagnen Hamburg und Stralsund .....	157
4.3.2 Deliqueszenzeigenschaften realer Aerosolproben .....	161
4.4 Quantitative Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubkomponenten .....	168
4.4.1 Kalibrationsdaten der quantitativen Pulverdiffraktometrie.....	168
4.4.2 Ergebnisse der Probenahmekampagnen Hamburg und Stralsund.....	173
4.5 Diskussion .....	187
<b>5. Zusammenfassung.....</b>	<b>194</b>
<b>6. Summary.....</b>	<b>198</b>
<b>Gefahrenmerkmale der verwendeten Chemikalien.....</b>	<b>200</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>L-1 – L-24</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>A-1 – A-50</b>



## 1 Einleitung und Problemstellung

Zusammen mit der molekularen Streuung und Absorption der Gase in der Erdatmosphäre bestimmen das Aerosol und die Wolken den Anteil der einfallenden Sonnenstrahlung, welcher die Erdoberfläche erreicht, sowie den Anteil der langwelligen Rückstrahlung, der in den Weltraum zurückfällt.

Die derzeitigen dramatischen Indizien einer globalen Erwärmung der Erdhülle aufgrund einer Veränderung des Strahlungshaushaltes der Atmosphäre durch anthropogene Spurenstoffe (IPCC Report 2001) – in der Masse vornehmlich Kohlendioxid – zeigen, dass man die Folgen menschlicher Aktivitäten der letzten Jahrzehnte heute geradezu als ein ungewolltes, globales „Experiment“ zur Klimabeeinflussung ansehen kann (VAHRENHOLT 1998). Die zusätzliche Verunreinigung der Atmosphäre mit anorganischen und organischen Gasen, Ruß und anderen Feststoffen stellt sich somit nicht nur als lokales Problem urbaner oder industrialisierter Regionen dar (HULME *et al.* 1999), sondern durch die Transportvorgänge in den verschiedenen Luftschichten erfolgt eine weiträumige Ausbreitung der Gase und Partikel (HINDS 1999).

Die Kenntnis dieser Transportphänomene reicht weit zurück: So berichteten Seefahrer schon vor Jahrhunderten über die Beobachtung von natürlichen Saharastaub-Ereignissen über dem Atlantik (EHRENBERG 1862). Aktuellere Beispiele wie der Reaktorunfall von Tschernobyl 1986 oder die gigantischen Ölfeuer in Kuwait während des Golfkrieges 1991 demonstrierten, wie sich troposphärische Aerosole aus starken Punktquellen bei einer mittleren Verweildauer von einigen Tagen über Entfernungen von mehreren tausend Kilometern hinweg ausbreiteten (HOBBS und RADKE 1992). Die Abbildung 1.1 zeigt die Fotografie einer Informationstafel im Capitol Reef National Park, Utah, USA:

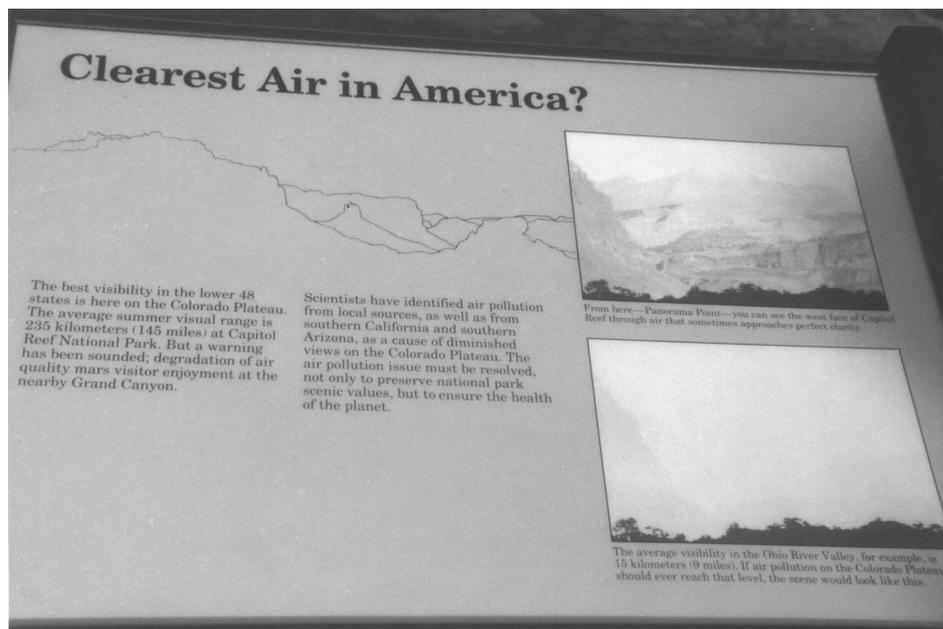


Abb. 1.1: Informationstafel im Capitol Reef National Park, Utah, USA. Für eine Abschrift und Erläuterung der Texte siehe Anhang, Kap. A8, Seite A-47.

Die Tafel soll den Zusammenhang zwischen der Verunreinigung der Luftmassen und der damit einhergehenden, theoretisch möglichen Verminderung der Sichtweite verdeutlichen. Während der Capitol Reef Park noch weitgehend unbelastet ist, beeinträchtigen Emissionen aus dem Süden Kaliforniens (Los Angeles, San Diego) die Aussicht im nur ca. 300 km entfernten Grand Canyon National Park, Arizona. In stärker industrialisierten Regionen der USA, wie dem Ohio River Valley, Kentucky, beträgt die *mittlere* Sichtweite im Sommer nur mehr ca. 15 km.

Besonders langlebige Aerosole lassen sich auch in den entlegensten Regionen der Erde nachweisen (HEINTZENBERG 1989). So finden sich heute feinste Rußpartikel aus Verbrennungsprozessen auch in den Polarregionen (HORVATH 1993). Nach den starken vulkanischen Eruptionen der letzten Jahrzehnte (z.B. Mt. St. Helen 1982, Mt. Pinatubo 1991) konnte die Veränderung der optischen Eigenschaften der Atmosphäre durch die globale Ausbreitung stratosphärischer Aerosole anhand der intensiveren Rotfärbung der Sonnenuntergänge direkt beobachtet werden (HOBBS *et al.* 1982).

Die komplexen Zusammenhänge der bestimmenden Faktoren des Klimas, also des charakteristischen, durchschnittlichen Zustandes der Atmosphäre an einer bestimmten Stelle der Erdoberfläche, erfordern wissenschaftlich gesicherte Modelle, die es trotz des klimageschichtlich bisher sehr kurzen Beobachtungszeitraumes ermöglichen, die weitere Entwicklung zu taxieren. Als wichtigster globaler Parameter zur Beschreibung des Erdklimas dient dabei die mittlere Oberflächentemperatur, welche derzeit ca. 15°C beträgt (PREINING 1991).

Die Klimaforschung bzw. die Entwicklung von Klimamodellen konzentrierte sich in den ersten Jahren auf den Treibhauseffekt durch atmosphärische Spurengase wie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> etc., weil deren Einfluss auf die Strahlungsbilanz aufgrund ihrer gleichmäßigeren Verteilung und längeren Verweildauer in der Atmosphäre einfacher abzuschätzen war (JAENICKE 1980). Zudem benötigt man zur Beschreibung der Eigenschaften der Aerosole wesentlich mehr Parameter, als für die Charakterisierung homogener Gasgemische. Diese sind anhand der Kenntnis der Art und Konzentration, der Verteilung in Zeit und Raum, sowie der entsprechenden Reaktionskonstanten weitgehend zu beschreiben. Das atmosphärische Aerosol – also alle in der Luft dispergierten, festen und flüssigen Partikel – stellt ein inhomogenes System dar, welches zusätzlich eine Größenverteilung der Partikel aufweist. Die Radien der Aerosolteilchen variieren in einem Bereich von 2 nm bis über 100 µm, wobei die verschiedenen Größenklassen unterschiedliche Partikelzahlen und Zusammensetzungen aufweisen.

Das atmosphärische Aerosol spielt jedoch für den globalen Albedo eine wichtige Rolle. Neben der direkten Lichtstreuung und -absorption der Partikel ist der indirekte Einfluss des Aerosols aufgrund der Zusammenhänge mit der Wolkenbildung wesentlich. Bei den in der Erdatmosphäre herrschenden Wasserdampfsättigungen sind zur Bildung von Wolkenröpfchen feste oder flüssige Kondensationskeime (cloud condensation nuclei: CCN) notwendig. Das bedeutet, die Art und Zahl der Aerosolpartikel haben entscheidenden Einfluss auf die Wolkenbildung und somit auf den Wolkenalbedo.

Die Entwicklung eines umfassenden Klimamodells für ein hochdynamisches (chaotisches ?) System wie die Erdatmosphäre erfordert daher die Kenntnis einer Vielzahl von meteorologischen, physikalischen und chemischen Parametern, sowie deren Wechselwirkungen und Rückkopplungsmechanismen. Diese sind allerdings oft nicht bekannt, beweis- oder quantifizierbar. Deshalb ist auch der Beweis, dass zusätzlich eingebrachte *anthropogene* Aerosole durch direkte oder indirekte Effekte einen globalen, klimabestimmenden Einfluss haben, noch nicht erbracht (JAENICKE 1993, LIAO und SEINFELD 1997, SEINFELD 1998, GRANT 1999).

Aufgrund der räumlichen und zeitlichen Variabilität der atmosphärischen Bedingungen ändern sich auch die Eigenschaften der Aerosole in thermodynamisch oder kinetisch kontrollierten Prozessen. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Wasseraufnahme und -abgabe der Partikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchte und Temperatur. Die Tatsache, dass die Partikel mit einem Durchmesser  $< 2 \mu\text{m}$  (accumulation mode, siehe Kap. 2.1) und Seesalzaerosole (sea spray) zu großen Teilen aus leicht löslichen Salzen oder Säuren bestehen, erklärt die Präsenz von Aerosolen mit Anteilen von flüssigem Wasser bei relativen Feuchten weit unter 100 % (ROOD *et al.* 1987b). Mit der Aufnahme und Abgabe von Wasserdampf ändern sich neben der Partikelgröße und -oberfläche viele Parameter:

Brechungsindex, Lichtstreuung, Partikel-Nukleation, -Diffusion, -Koagulation, - Deposition, -Impaktion und - Sedimentation, sowie die chemische Zusammensetzung.

Die Existenz einer Hydrathülle oder eines Lösungströpfchens ermöglicht die vermehrte Absorption reaktiver Gase wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.a.m.. Die flüssige Phase bildet ein Medium für Reaktionen, die bevorzugt in wässriger Lösung ablaufen, z.B. die Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Schwefelsäure (PENKETT *et al.* 1979).

Für einen kristallinen Partikel, welcher nur aus einem Salz besteht, setzt in feuchter Atmosphäre erst dann ein starkes Größenwachstum ein, wenn die relative Feuchte der Wasseraktivität der gesättigten Lösung des Salzes bei der jeweils herrschenden Temperatur entspricht. Diese relative Feuchte bezeichnet man als **Deliqueszenz**-Feuchte oder -Punkt (von *lat.* deliquere - zerfließen), da ab diesem Wasserdampf-Partialdruck das Salz zum Lösungströpfchen zerfließt. Die Deliqueszenz-Feuchte (*kurz:* RHD) ist – wie die Löslichkeit – für jedes Salz mehr oder weniger stark temperaturabhängig (Kap. 2.4.1). Als Pendant zur Bezeichnung *Deliqueszenz* findet der Begriff **Effloreszenz** für das Auskristallisieren eines Salzes unterhalb der Sättigungsfuchte Verwendung (*kurz:* RHE). Obwohl die Deliqueszenz- bzw. Effloreszenz-Feuchte eines Salzes thermodynamisch identisch sind, neigen viele Salzlösungen zu charakteristischen, mehr oder weniger starken Übersättigungseffekten. Dies hat zur Folge, dass die Kristallisation durch die kinetisch kontrollierten Nukleationsvorgänge erst bei Feuchten unterhalb des Deliqueszenz-Punktes erfolgt.

Die Verhältnisse der Aerosolquellung in der Atmosphäre sind jedoch weitaus komplizierter, da die Partikel aus einer Vielzahl von löslichen und unlöslichen, anorganischen und organischen Verbindungen bestehen. Daraus ergeben sich viele Probleme für die Gestaltung sinnvoller Feld- und Laborversuche zur Charakterisierung der Hygroskopizität, Reaktivität und Kristallisationseigenschaften natürlicher Aerosole. Trotzdem ist es erstaunlich, dass

bislang nur verhältnismäßig wenige Arbeiten zu diesem Thema veröffentlicht wurden (HITZENBERGER *et al.* 1994, ANSARI 2000) (Kap. 2.4.1).

Die Abbildung 1.2 fasst die wesentlichen Fragestellungen hinsichtlich des Wasserkreislaufes zusammen:

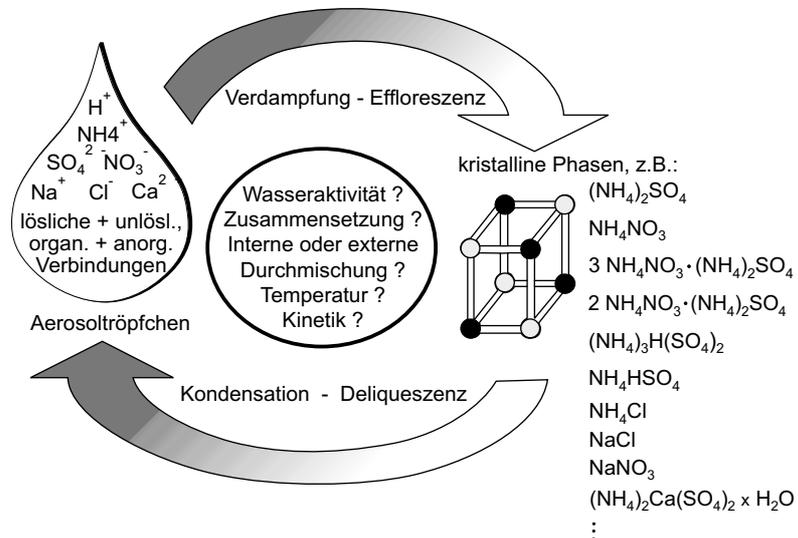


Abb. 1.2:  
Wasserkreislauf des  
atmosphärischen Aerosols.

Im Gegensatz zur Untersuchung von Spurengasen stellt sich beim atmosphärischen Aerosol zusätzlich die Frage, in welchem Grad die verschiedenen Komponenten der verschiedenen Partikelgrößenklassen intern oder extern durchmischt sind. Eine vollständige interne Durchmischung würde bedeuten, dass alle Partikel dieselbe Zusammensetzung aufweisen, wogegen eine totale externe Durchmischung einem Aerosol aus reinen Einkomponenten-Partikeln entspräche. Der Grad der internen oder externen Durchmischung ist jedoch mit Hilfe der üblichen, integralen Probenahmen zur chemischen Analyse nicht feststellbar und auch mittels spezieller Untersuchungsverfahren kann z.B. nur grob zwischen hygroskopischen Partikeln und unlöslichen Rußaerosolen unterschieden werden (Kap. 2.4.1).

Schon 1970 definierte S.K. FRIEDLANDER, was das „ideale“ Aerosol-Messinstrument leisten müsste, um die erforderlichen Messungen durchführen zu können. Ein solches Gerät sollte in Echtzeit und größenklassiert die Zusammensetzung und Struktur einer großen Anzahl *einzelner* Partikel analysieren können. Die derzeitigen Instrumente bzw. Messverfahren sind jedoch noch weit von diesem Ziel entfernt (FLAGAN 1993) (Kap. 2.3), so dass man bislang nur über eine geeignete Kombination verschiedener Methoden einen Teil der notwendigen Informationen erhalten kann.

Für die chemische Analyse der Elementgehalte und die Charakterisierung organischer Verbindungen existieren heute außerordentlich empfindliche Messmethoden, die nur kleine Probemengen erfordern. Sehr viel schwieriger ist jedoch die Charakterisierung und Quantifizierung der vorliegenden Salze, Mineralien und Oxide, weshalb sich die meisten veröffentlichten Untersuchungen auf die Bestimmung der Elemente und Ionen beschränkten (HARRISON und STURGES 1984). Die Kenntnis der anorganischen Verbindungen im Aerosol ermöglicht jedoch weitreichende, direkte Rückschlüsse auf die Quelle, Genese und Reaktivität der Partikel. Der überwiegende Teil der kristallinen Phasen in der Atmosphäre

lässt sich in drei wesentlichen Gruppen zuordnen (Kap. 2.1): Ammoniumsalze (Feinstaubanteil  $< 2 \mu\text{m}$ ) (Abb. 1.2), Seesalzpartikel und Mineralien aus Erosionsprozessen (Grobstaubanteil  $> 2 \mu\text{m}$ ).

Für die Bestimmung der **kristallinen** Aerosol-Komponenten bietet sich die Pulverdiffraktometrie (**XRD**) an bzw. stellt die einzige Alternative dar (Kap. 2.3.2). Jede kristalline Phase zeigt ein charakteristisches Diffraktogramm, welches eine Identifizierung und Quantifizierung auch in komplexen Gemischen ermöglicht. Anders als Einzelpartikel-Methoden (Kap. 2.3.1) erlaubt die XRD daher die direkte Analyse kompakter Filter oder Impaktorproben mit konventionellen Diffraktometern.

Der wesentliche Nachteil der Pulverdiffraktometrie liegt – neben der Beschränkung auf kristalline Substanzen – in der verhältnismäßig geringen Nachweisstärke, wodurch sich die Anwendung der Methode auf die Analyse von Haupt- und Nebenbestandteilen beschränkt. Außerdem erfordert die Herstellung geeigneter Standardmaterialien für die quantitative Phasenanalyse einen vergleichsweise hohen Aufwand.

Obwohl im Zeitraum von 1972 bis 1989 eine ganze Reihe von Publikationen über die Anwendung der Pulverdiffraktometrie zur Analyse kristalliner Komponenten atmosphärischer Aerosole erschienen, sind viele Probleme ungelöst bzw. **unbeachtet** geblieben (Kap. 2.3.2). Quantitative Phasenanalysen wurden in wenigen Untersuchungen für mineralische Grobstaub-Komponenten durchgeführt, während für die Bestimmung von kristallinen Feinstaub-Anteilen nur vereinzelte, semiquantitative Daten fraglicher Qualität existieren.

### **Zielsetzung**

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, eine Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung kristalliner Phasen in atmosphärischen Aerosolen zu entwickeln und anzuwenden.

Dazu waren die folgenden Problemstellungen zu bearbeiten:

- Das Hauptproblem bei der Speziation von Verbindungen im atmosphärischen Aerosol liegt in der möglichen Artefakt-Bildung durch die Probenahme. Da man für die Untersuchungen integrale, d.h. sammelnde Verfahren einsetzen muss, um ausreichende Probemengen zu erhalten, besteht die Gefahr von chemischen Reaktionen der zuvor räumlich und zeitlich dispergierten Partikel. Neben Säure-Base-Reaktionen erschweren insbesondere Rekristallisations-Phänomene hygroskopischer Ammoniumsalze des Feinstaubaaerosols die Probenahme (Kap. 2.3.2). Deshalb musste eine geeignete Probenahme-Strategie entwickelt werden, die eine artefakt-freie bzw. -kontrollierte Bestimmung der kristallinen Phasen ermöglicht.
- Unter den herrschenden mittleren relativen Feuchten und Temperaturen der untersuchten Probenahmeorte in Deutschland (Halberstadt, Hamburg, Schwerin, Stralsund) muss in der Regel davon ausgegangen werden, dass große Teile der leicht löslichen Ammoniumsalze des sekundären Aerosols (Kap. 2.1) in wässriger Phase vorliegen und somit erst durch die Trocknung der Proben kristallisieren.

Die Frage, welche Salze unter welchen Bedingungen aus einem Aerosoltröpfchen auskristallisieren, erforderte Untersuchungen der Kristallisationseigenschaften des Systems  $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{NO}_3^--\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ .

- Die in diesem System festzustellende Bildung von echten Doppelsalzen wurde in den bislang veröffentlichten Experimenten und theoretischen Berechnungen der Hygroskopizität von kristallinen Mischphasen-Aerosolen nicht oder nur unzureichend berücksichtigt (Kap. 2.4), so dass außerdem die Deliqueszenzeigenschaften der detektierbaren Salze in realen Proben untersucht werden mussten.
- Für urbane Feinstaubaerosole mit hohen Nitrat-Gehalten war besonders die Frage der Existenz der Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**) entscheidend. Da nur in wenigen veröffentlichten Untersuchungen kristallines Ammoniumnitrat detektiert wurde, stellt sich die Frage, ob das nach den Ionenbilanzen zu erwartende  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (**AM**) vollständig in Form der Doppelsalze kristallisiert, oder ob es amorph gebunden ist. Dies hat entscheidenden Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{HNO}_3(\text{g})$  und partikulärer Phase. Allerdings wurden die Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze bisher nur unzureichend untersucht, und es existierten lediglich unvollständige oder unkorrekte Daten. Deshalb sollten diese Verbindungen thermochemisch und röntgenographisch charakterisiert werden.
- Die quantitative Phasenanalyse der Grob- und Feinstaubkomponenten bedurfte umfangreicher Vorarbeiten. Bevor die eigentliche Kalibration erfolgen konnte, mussten geeignete, interne Standardsubstanzen getestet sowie optimal auszuwertende Reflexe der zu bestimmenden Phasen ermittelt werden.
- Für die quantitative Analyse der kristallinen Feinstaubanteile war zudem die Entwicklung eines Analysenverfahrens zur direkten Bestimmung von Aerosolen auf Filtermedien erforderlich. Dies setzte die Herstellung geeigneter Standard-Filtermaterialien voraus, welche u.a. angepasste Kristallitgrößenverteilungen aufweisen mussten und keine Textureffekte zeigen durften.

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalysen exemplarischer Probenahme-Kampagnen sollten zusammen mit den Untersuchungen der Kristallisationseigenschaften und der Hygroskopizität des sekundären Aerosols folgende Fragen beantworten:

- Welche kristallinen Verbindungen können unter welchen Bedingungen im sekundären Aerosol vorliegen?
- Welche Deliqueszenzeigenschaften haben insbesondere die Doppelsalze in realen Proben?
- Kann aus den Kristallisationseigenschaften des Systems  $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{NO}_3^--\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$  auf die interne oder externe Durchmischung der beprobten atmosphärischen Aerosole geschlossen werden?
- In welcher Form ist partikuläres Ammoniumnitrat gebunden?

- Welchen Einfluss hat die Bildung der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze auf den Dampfdruck von Ammoniak und Salpetersäure über partikulärem Ammoniumnitrat ?

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Grobstaubanteile sollten insbesondere die folgenden Problemstellungen geklärt werden:

- Welche Anteile haben Calcit, Gips und andere mineralische Komponenten an der Calciumkonzentration und welchen Quellen lassen sich diese Phasen zuordnen ?
- Handelt es sich bei den in verschiedenen Untersuchungen nachgewiesenen Doppelsalzen  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  um tertiäre Aerosolbestandteile (Kap. 2.1.) oder um Probenahme-Artefakte ?
- Lässt sich die Reaktion von NaCl mit gasförmiger Salpetersäure oder Stickoxiden zu kristallinem  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  oder die Umkristallisation mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nachweisen ?

Diese Arbeit soll somit einige Facetten der physikalischen und chemischen Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols beleuchten. Die aufgeworfenen Fragestellungen gliedern sich in eine Reihe von Dissertationen und Forschungsprojekten der Arbeitsgruppe DANNECKER ein, welche unterschiedliche Themen auf dem Gebiet der Untersuchung atmosphärischer Spurenstoffe zum Inhalt haben (SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991, STEIGER 1991, STOFFREGEN 1991, KRIEWS 1992, SCHULZ 1993, SCHMOLKE 1994, WITTENBURG 1994, WAßMANN 1995).

## 2 Das atmosphärische Aerosol

In den folgenden Kapiteln soll ein kurzer Überblick der Quellen, Zusammensetzungen, Reaktivitäten und physikalischen Eigenschaften der atmosphärischen Aerosole gegeben werden. Zu diesen Themen finden sich in einigen Dissertationen aus der Arbeitsgruppe Dannecker (s.o.) entsprechende Literaturübersichten, welche an entsprechender Stelle zitiert werden. Auf eine Darstellung der für die Bildung anorganischer Aerosolbestandteile bedeutenden Gasphasenreaktionen von Schwefel- und Stickstoffverbindungen wird in dieser Arbeit weitgehend verzichtet, da sich zu diesem Thema ausführliche Zusammenfassungen in den Arbeiten von STOFFREGEN 1991, SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991 und SCHMOLKE 1994 finden. Die Bedeutung der organischen und anorganischen Kohlenstoff-Komponenten im Aerosol beschreiben SCHRÖDER 1991 und WAßMANN 1995. Umfassende Darstellungen der Chemie und Physik atmosphärischer Spurenstoffe bieten eine Reihe von Monographien (u.a.: WARNECK 1988, SEINFELD 1986, FINNLAYSON-PITTS 1986, REIST 1984, HINDS 1982).

Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher schwerpunktmäßig folgende Aspekte diskutiert werden:

- Mineralien und Salze in der Troposphäre
- Die Hygroskopizität und Reaktivität insbesondere der sekundären Aerosolbestandteile
- Die Wechselwirkungen Aerosol-Wolken-Klima

## 2.1 Bildung, Deposition, Zusammensetzung und Quellen des Aerosols

Das atmosphärische Aerosol besteht aus allen in der Luft dispergierten, nicht-gasförmigen Partikeln, deren Durchmesser von etwa 0.002  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  variieren. Dabei sind diese Grenzwerte nicht scharf definierbar, da es einerseits keine eindeutige Abgrenzung gibt, ab wann ein Molekülcluster als „Partikel“ zu bezeichnen ist, andererseits können kurzzeitig sehr viel größere Teilchen vorhanden sein.

In der Aerosolphysik erwies es sich als sinnvoll, zur Charakterisierung der Mobilität der verschiedenartigsten Partikel weder den tatsächlichen noch den optischen sondern den aerodynamischen Partikeldurchmesser (**AD**) zu verwenden. Dieser ist definiert als der Durchmesser eines kugelförmigen Partikels mit der Dichte  $\rho=1$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] (Wassertröpfchen), welcher die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie das zu beschreibende Teilchen aufweist. Diese Normierung ermöglicht eine einfache, sinnvolle Beschreibung von Partikeln mit unterschiedlichen Formen und Dichten. Die unterschiedlichen aerodynamischen Durchmesser atmosphärischer Partikel nutzt man für größenklassierende Aerosolanalysen mit den üblichen Probenahmetechniken (WILLEKE und BARON 1993).

Aerosole teilt man nach ihrer Quelle und Genese in zwei Gruppen: *Primäre* Aerosole bestehen aus Partikeln, die direkt in die Atmosphäre eingetragen werden, während *sekundäre* Aerosole erst durch Nukleations- und Koagulationsvorgänge in der Atmosphäre gebildet werden. BIGGINS und HARRISON (1979a) bezeichneten die Reaktionsprodukte von sekundären Partikeln mit anderen Gasen oder Teilchen als *tertiäre* Aerosole.

Diese Gruppen lassen sich nicht nur hinsichtlich ihrer stark unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung unterscheiden, sondern auch durch die ungleichen Partikelgrößen. Nach der durch WHITBY (1978) eingeführten Klassifizierung einer trimodalen Größenverteilung unterscheidet man nach der Partikelgröße und dem Bildungsmechanismus den *Nukleations-*, *Akkumulations-* und *Coarse-Mode*.

Der Nukleationsmode ( $\text{AD} < 0.08 \mu\text{m}$ ) – oder auch Aitkenkernbereich – setzt sich aus sehr feinen Partikeln zusammen, die durch homogene Nukleationsvorgänge gasförmiger Bestandteile gebildet werden („gas-to-particle-conversion“). Diese Teilchen zeigen eine sehr kurze Lebensdauer von wenigen Minuten, da sie aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit durch Koagulationsprozesse schnell in den Akkumulationsbereich hineinwachsen.

Dieser Mechanismus ist allerdings nur bei niedrigen Temperaturen und Aerosolkonzentrationen, sowie hohen relativen Feuchten und Gaskonzentrationen (z.B.  $\text{SO}_2$ ) wichtig (JAENICKE 1993, WEXLER 1991). In urbanen Aerosolen mit hohen Gas- und Partikelkonzentrationen treten Kondensationsvorgänge in den Vordergrund (s.u.). Die Partikel des Akkumulationsmodes (AD 0.08 - 2  $\mu\text{m}$ ) wachsen ab einer Größe von ca 0.3  $\mu\text{m}$  AD nicht mehr durch Koagulationsvorgänge, da die Diffusionsgeschwindigkeiten für Partikel dieser Größe zu gering sind. Das weitere Wachstum dieser Partikel erfolgt über die heterogene Kondensation von Wasserdampf und organischen Dämpfen, sowie über die Aufnahme wasserlöslicher Gase. Die Partikel des Akkumulationsmodes bilden die Kondensationskeime für die Wolkenbildung (Kap. 2.2.1.) und werden daher vor allem durch Ausregnung aus der Atmosphäre entfernt (s.u.). Die mittlere Lebensdauer des Feinstaub-aerosols beträgt 5-7 Tage, so dass diese Partikel über weite Strecken transportiert werden. Teilchen, welche größer als 2  $\mu\text{m}$  (AD) sind, werden dem Grobstaubanteil oder auch Coarsemode zugeordnet. Der Eintrag dieser Partikel erfolgt im wesentlichen über die direkte Dispersion von Oberflächematerial durch Windereignisse. Der Coarsemode setzt sich daher vorwiegend aus Seesalz, Bodenmaterial und biogenen Partikeln zusammen. Aufgrund ihrer Masse werden die Grobstaubanteile vorwiegend durch Sedimentationsprozesse aus der Atmosphäre entfernt und haben im Vergleich zum Akkumulationsmode deutlich geringere Verweilzeiten.

Bei der Austragung der Aerosole (und Gase) unterscheidet man zwischen der trockenen und nassen Deposition (SEHMEL 1980, SLINN 1983, SCHULZ 1993). Die trockene Deposition umfasst die Sedimentation, Impaktion und Diffusion der Partikel. Die Bedeutung dieser Mechanismen für die verschiedenen Moden ergibt sich aus der Beweglichkeit der Teilchen.

Für die nasse Deposition sind zwei Pfade zu unterscheiden, hier als Ausregnung und Auswaschung bezeichnet. Die Auswaschung meint die Entfernung von Partikeln durch den fallenden Regen unterhalb der Wolken („below-cloud-scavenging“). Als Ausregnung bezeichnet man den Austrag der Partikel, wenn diese als aktivierte Kondensationskeime innerhalb der Wolken in den Regentropfen gelöst oder eingeschlossen sind („in-cloud-nucleation-scavenging“).

Die Abbildung 2.1 fasst die wesentlichen Prozesse der Bildung, Austragung und physikalischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosole zusammen.

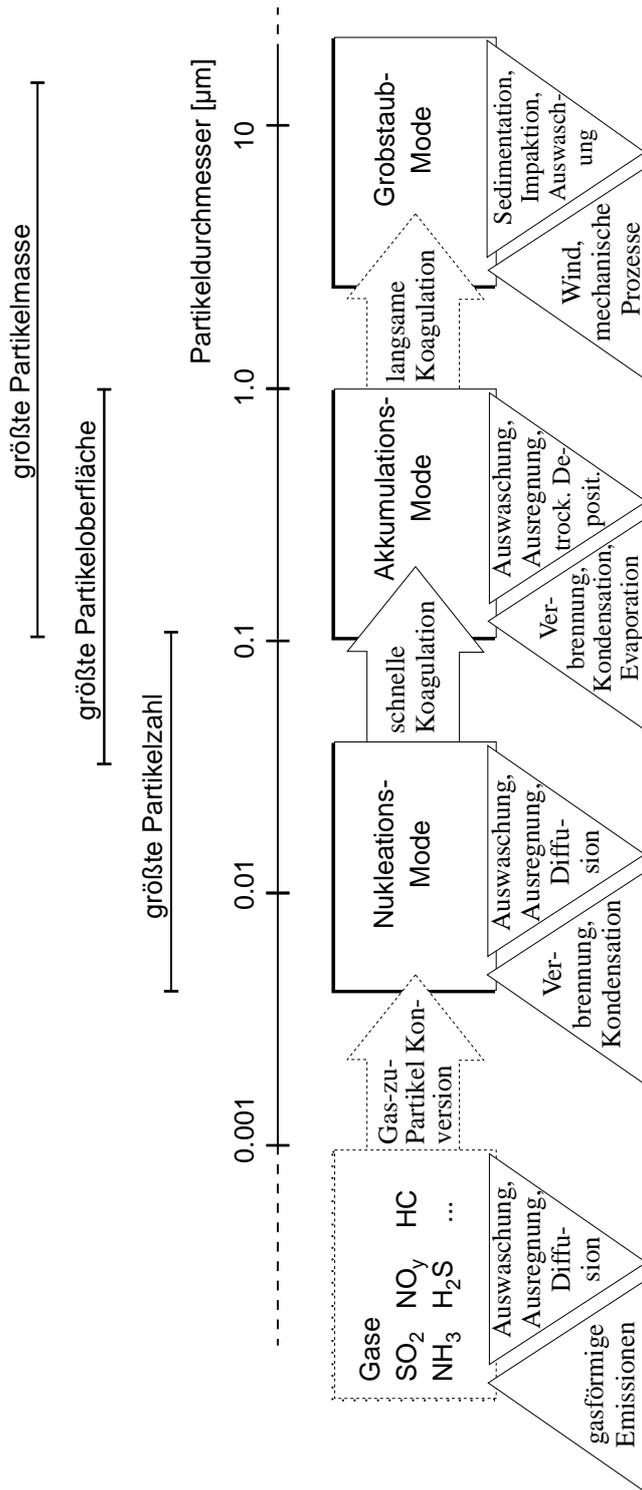
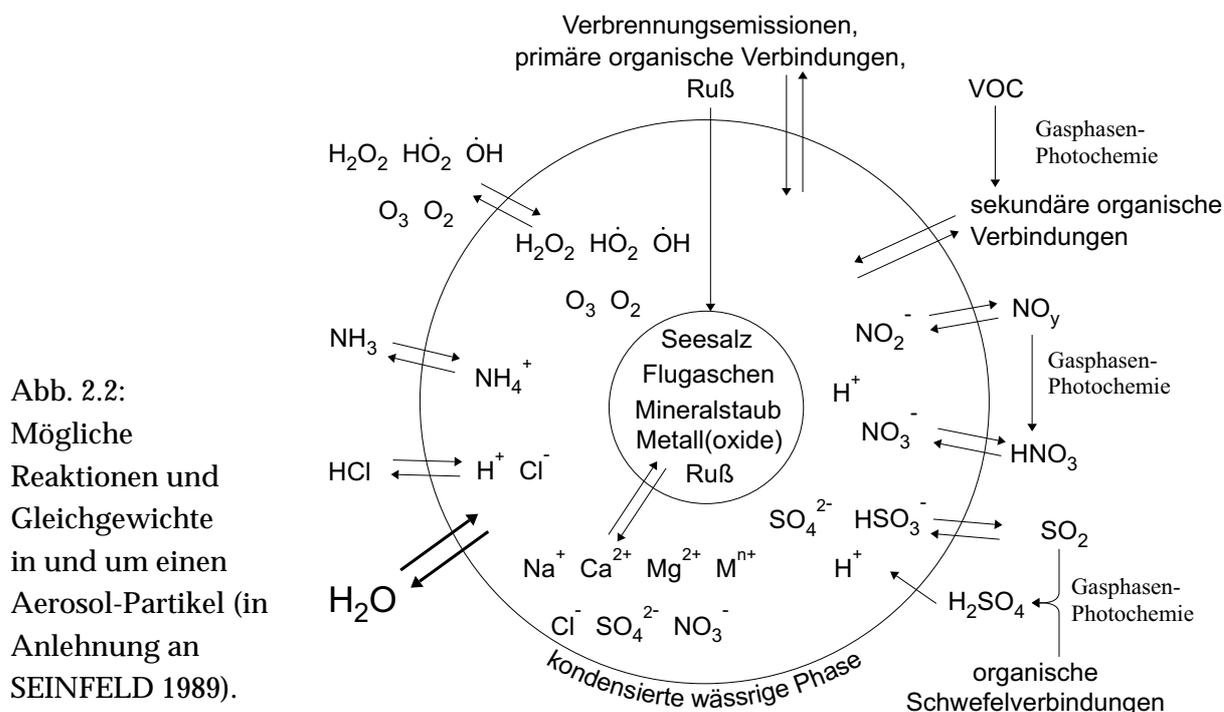


Abb. 2.1:  
 Bildung, Umwandlung, Austrag und  
 Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols  
 (modifiziert nach HINDS 1982).

Die Effektivität und damit die Geschwindigkeit der trockenen und nassen Deposition variiert für die verschiedenen Partikelgrößen. Sie zeigt ein Minimum für Partikel des Akkumulationsmodes im Bereich von 0,3-1 µm (AD): Diese stabil dispergierten Teilchen wachsen nur noch durch heterogene Kondensationsprozesse in stärker sedimentierende Regen, Aerosol-, oder Nebeltröpfchen. Außerdem ist der Mechanismus der Auswaschung durch Impaktion, Interzeption und Diffusion in fallende Regentropfen für diese Größenklasse weniger wirksam. Bedingt durch die Bildungs- und Depositionsmechanismen findet man daher ein Maximum der Partikelgrößenverteilung des Akkumulationsmodes bei einem AD im Bereich von 0,5-1 µm. Die lange Verweilzeit, die Hygroskopizität und der große Partikeloberflächen-Anteil erklärt die zentrale Rolle des Akkumulationsmodes für die chemische Umsetzung und Deposition von Spurengasen. Da die Partikeldurchmesser im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes liegen, haben sie einen besonders starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Atmosphäre. So wird z.B. die Sichtweite durch Partikel des Akkumulationsbereiches um eine Größenordnung stärker reduziert als für Partikel >5 µm (DAVIES 1987).

### Chemische Zusammensetzung des Aerosols

Das atmosphärische Aerosol stellt ein komplexes, dynamisches Gemisch aus primären Emissionen und sekundären Verbindungen dar, welches stetigen Veränderungen unterworfen ist. In Abbildung 2.2 sind schematisch die wesentlichen Stoffflüsse und Gleichgewichtsreaktionen skizziert, welche die Zusammensetzung eines Partikels beeinflussen können:



Die chemische Zusammensetzung der Partikel erklärt sich aus den Quellen und Bildungsmechanismen:

#### Der Nukleationsmode

Der Nukleationsmode bildet sich aus drei wesentlichen Substanzgruppen: Schwefelhaltige Gase wie  $\text{SO}_2$ , Dimethylsulfid (DMS) und  $\text{H}_2\text{S}$ , andere organische Gase wie Kohlenwasserstoffe oder Terpene, sowie Kondensationsprodukte aus Hochtemperaturprozessen wie Ruß, Metalle, Metallsalze und -oxide. Schon Aitken kommentierte 1911 die enormen Emissionen von  $\text{SO}_2$  aus der Verbrennung schwefelhaltiger Kohlen und die damit verbundene Bildung von Schwefelsäure. Im Zusammenhang mit den ersten Gesetzen über Verbote stark rauchender Schornsteine in London Anfang dieses Jahrhunderts merkte er an, dass die weitaus bedenklicheren Schwefelemissionen bleiben werden, „*even though our laws succeeded in stopping all smoky chimneys*“ (AITKEN 1923, DAVIES 1987). Die Bildung von Schwefelsäureaerosolen erfolgt durch die homogene Gasphasenoxidation von  $\text{SO}_2$  bzw. DMS mit OH-Radikalen und anschließender Agglomerisation der schwerflüchtigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ATKINSON und LLOYD 1984, WARNECK 1989, FITZGERALD 1991).

Neben Schwefelsäure bilden Rußagglomerate aus natürlichen und anthropogenen Verbrennungsprozessen besonders in urbanen Regionen den wesentlichen Bestandteil des Nukleationsmodes (HEINTZENBERG und WINKLER 1984). Die Bedeutung organischer Verbindungen für die homogene Gasphasennukleation ist ungleich schwerer zu beurteilen, da es eine Vielzahl von Verbindungen und Reaktionsmechanismen gibt (SEINFELD 1989, PAULSON und SEINFELD 1992) und weil in belasteten Gebieten heterogene Kondensationsvorgänge auf bestehenden Nuklei überwiegen. Organische Emissionen aus dem Metabolismus oder der Verbrennung von Biomasse bilden jedoch z.B. in Waldgebieten die Vorläufersubstanzen des Nukleationsmodes (JAENICKE 1993), so dass dem Einfluss der tropischen Regenwaldgebiete auf den globalen Albedo der Atmosphäre Rechnung getragen werden muss (PREINING 1991) (Kap. 2.2.1.).

### ***Der Akkumulationsmode***

Die Zusammensetzung des Akkumulationsmodes erklärt sich zu einem gewissen Teil durch die Entstehung aus dem Nukleationsmode. Zusätzlich prägen die Kondensation bzw. Lösung von organischen und anorganischen Gasen die chemische Elementbilanz. Die dominanten Spezies im Feinstaub sind  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ , Ruß, organische Verbindungen und Wasser. In urbanen Regionen beträgt der Anteil der wasserlöslichen Ionen etwa 25–50 %, der von Ruß etwa 5–20% und der organischer Verbindungen 30-70% der Trockenmasse (GRAY *et al.* 1986, HEINTZENBERG 1989, HARRISON und PIO 1983a+b, STELSON und SEINFELD 1981). Die Verhältnisse schwanken je nach Region, Jahreszeit und Wetterlage. Im Feinstaub reichern sich auch die überwiegend aus anthropogenen Quellen stammenden Emissionen von Spurenmetallen wie As, Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, V und Zn an.

Die wasserlöslichen Bestandteile des Akumulationsmodes bestimmen die Hygroskopizität der Partikel und somit deren Wassergehalt in Abhängigkeit von der relativen Feuchte und Temperatur (Kap. 2.4.). Der Wassergehalt der Partikel beeinflusst jedoch nicht nur die physikalischen Eigenschaften, sondern auch die chemische Zusammensetzung des Aerosols. In der Hydrathülle eines Aersolpartikels bzw. in einem Aerosoltröpfchen lösen sich Gase wie z.B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{NH}_3$ , welche so durch Diffusionsprozesse aus der Gasphase entfernt werden. Die Effektivität dieses Vorgangs hängt von einer Reihe Faktoren ab, primär jedoch von der Löslichkeit des Gases.

Die *physikalische* Löslichkeit eines Gases beschreibt die Henry-Konstante (BARROW 1985), die tatsächliche Löslichkeit wird aber durch die Eigenschaften der Lösung (Wasseraktivität, Aktivitäten der Elektrolyten, pH) und eventuelle gekoppelte Gleichgewichtsreaktionen (Neutralisation, Komplexierung, Oxidation) beeinflusst. Die Geschwindigkeit der Aufnahme eines Gases hängt von Transportphänomenen an und durch die Phasengrenzfläche ab (SEINFELD 1986, PANDIS und SEINFELD 1989a+b). In diesem Zusammenhang wird auch die Bedeutung von organischen Filmen aus oberflächenaktiven Substanzen für den Austausch von Gasen und Wasserdampf diskutiert. Die Wirksamkeit hydrophober, organischer Filme auf atmosphärischen Aerosolpartikeln für den Austausch von Wasserdampf, Ammoniak, Salpetersäure etc. ist jedoch noch umstritten bzw. Gegenstand aktueller Forschung (WEXLER und GE 1998).

Gleichzeitig bietet die flüssige Phase ein Medium für weitere Reaktionen, wobei die Oxidation gelöster Spezies – insbesondere die Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  – von herausragender Bedeutung ist (PANDIS und SEINFELD 1989b, SCHWARTZ 1988). So lassen sich für Luftmassen, welche ein Nebelereignis passiert haben, erheblich höhere Sulfatkonzentrationen verbunden mit größeren Partikeldurchmessern nachweisen, als sie durch homogene Gasphasenreaktion entstanden sein können (PANDIS *et al.* 1992, KLEMM *et al.* 1994). Die Partikelgrößenverteilung des Sulfatanteils innerhalb des Akkumulationsmodes deutet darauf hin, dass beide Bildungsmechanismen wirksam sind (HERING und FRIEDLANDER 1982).

Salpetersäure bzw. partikuläres Nitrat bildet sich durch die homogene Gasphasenoxidation von NO und  $\text{NO}_2$ . Im Gegensatz zu  $\text{SO}_2$  zeigen die Stickoxide eine sehr viel schlechtere Wasserlöslichkeit, so dass die Oxidation in der wässrigen Phase praktisch keine Rolle spielt. Die Oxidation der Stickoxide in der Gasphase lässt sich grob in drei wesentliche Reaktionen gliedern: NO als wichtigste primäre Verbindung wird durch Ozon in einer Gleichgewichtsreaktion relativ schnell zu  $\text{NO}_2$  oxidiert.  $\text{NO}_2$  reagiert in der Tagreaktion mit  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen direkt zu Salpetersäure. In der Nachtreaktion entsteht aus Ozon und  $\text{NO}_2$  das Stickstofftrioxidradikal  $\bullet\text{NO}_3$ , welches mit  $\text{NO}_2$  zu Distickstoffpentoxid  $\text{N}_2\text{O}_5$ , dem Anhydrid der Salpetersäure, reagiert.

Die Bildung von partikulärem Nitrat bzw. generell von Ammoniumsalzen im sekundären Aerosol erfolgt über die Neutralisation der Säuren mit  $\text{NH}_3$ . Ammoniak stellt das einzige bedeutende alkalische *Gas* dar und wirkt über die Bildung der Ammoniumsalze als eine entscheidende Senke für die sauren Spurengase  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{COOH})_2$  u.a.m.. Die Azidität des *sekundären* Aerosols wird somit über den Neutralisationsgrad durch Ammoniak bzw. Ammoniumionen bestimmt.

Dabei sind die Ionenbilanzen des Feinstaubes generell durch  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  sowie  $\text{Cl}^-$  praktisch vollständig abgedeckt (HARRISON und PIO 1983a+b, POSSANZINI *et al.* 1992)). Nach SAXENA *et al.* (1993) kann man die Hydroniumionen-Konzentration in einer Aerosolprobe über die Gleichung  $[\text{H}^+] = 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+]$  anhand der chemischen Analyse des wässrigen Eluates errechnen. Dies entspricht der maximalen, extrahierbaren Azidität des Aerosols, die aufgrund der Verdünnung im Eluat höher sein kann, als die  $\text{H}^+$ -Aktivität im konzentrierten Aerosolteilchen (SAXENA *et al.* 1993). Die Konzentration der Hydroniumionen bzw. der Anteil von  $\text{H}^+$  an der Ionenbilanz im Aerosol hängt stark von marinen, kontinentalen und anthropogenen Einflüssen ab. In kontinentalen und besonders in urbanen Aerosolen finden sich in der Regel hohe Anteile von Ammonium (und Nitrat), so dass diese *im Mittel* als nahezu neutralisiert angesehen werden können (TANNER und LEADERS 1981, STOFFREGEN 1991, SCHMOLKE 1994). Der Neutralisationsgrad schwankt allerdings mit der Tageszeit aufgrund der photochemischen Reaktionen. So finden WEISS *et al.* (1982) in unbelasteten Gebieten in Virginia morgens einen Neutralisationsgrad von 1, der am frühen Nachmittag bis unter 0,5 fällt. Nach CLARKE (1984) spricht man ab einem relativen Neutralisationsgrad von 0,8 der Anionenäquivalente von einem *praktisch neutralisiertem* Aerosol. Der Neutralisationsgrad im Aerosol schwankt jedoch aufgrund der jahreszeitlich bedingten Unterschiede der Emissionsraten und meteorologischen

Bedingungen (SAYLOR *et al.* 1992, JOHNSON *et al.* 1994). Hohe Konzentrationen freier Schwefelsäure finden sich auch in unbelasteten Gebieten in der Regel nur unter speziellen meteorologischen Bedingungen wie Nebelereignissen. Die bislang veröffentlichten Untersuchungen aus verschiedensten Regionen der Erde zeigen jedoch, dass in den meisten Proben mindestens ein Neutralisationsgrad von 0,5 ( $\equiv \text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) vorherrscht (TANNER und LEADERS 1981, SAXENA *et al.* 1993).

### ***Der Coarsemode***

Da der Grobstaubanteil *global* nur zwei wesentliche Bestandteile besitzt – Seesalz und Oberflächenmaterialien der Erdkruste – ist die Zusammensetzung mariner Aerosole durch hohe Konzentrationen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  neben  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  sowie  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  geprägt, während kontinentale Partikel überwiegend Si, Al, Fe, und Ca (und Sauerstoff) aus mineralischen Komponenten enthalten (STEIGER 1991). Neben den anorganischen Bestandteilen finden sich mit starken jahreszeitlichen Schwankungen Anteile biogener Partikel wie Pollen, Bakterien, Sporen und Pflanzenmaterial.

Direkte anthropogene Komponenten des Grobstaubes stellen aluminosilikatische Flugaschenpartikel aus der Kohle- und Müllverbrennung sowie Metalloxide aus Verhüttungsprozessen dar. Die Zementindustrie, die Kohleverbrennung und – besonders in Deutschland (ROJAS und VAN GRIEKEN 1992, XHOFFER *et al.* 1992a, VAN GRIEKEN *et al.* 1994) – die Entschwefelung von Rauchgasen sowie in urbanen Gebieten die Erosion von Baumaterialien liefern größere Beiträge von Calciumoxid, -carbonat und -sulfat des Coarsemodes (CLARKE und KARANI 1992, HAVLICEK *et al.* 1993).

Die alkalischen Komponenten des Grobstaubes bilden – neben der direkten Deposition der Gase und dem Austrag über den Akkumulationsmode – eine weitere Senke für saure Spurengase (MAMANE und GOTTLIEB 1992, MAMANE *et al.* 1992). Sekundäre Grobstaubkomponenten entstehen auch durch das Verdrängen flüchtiger Säuren aus ihren Salzen (displacement) und aufgrund von Rekristallisationsvorgängen mit anderen löslichen Salzen. Wichtigste Beispiele sind die Umwandlung von Calcit in Gips und von  $\text{NaCl}$  in  $\text{NaNO}_3$  (Kap. 2.3.2).

### ***Quellen und Quellstärken***

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick der globalen Partikel-*Massenfluss*-Emissionen, wie er sich nach dem heutigen Kenntnisstand darstellt. Dabei soll in Hinsicht auf klimarelevante Einflüsse der Haupt- und Nebenbestandteile des atmosphärischen Aerosols herausgestellt werden, welchen Anteil anthropogene Emissionen haben. Ausführliche Zusammenfassungen zu den Elementprofilen spezifischer anthropogener und natürlicher Quellen finden sich in den Arbeiten von STEIGER (1991), STECHMANN (1993) und KRIEWS (1992).

Die aus der Literatur entnehmbaren Schätzungen der jährlichen globalen Partikelproduktion weisen große Unterschiede und Schwankungsbreiten für die natürlichen Quellen aus, zeigen jedoch für die berechneten anthropogenen Einträge eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Dies beruht auf der Tatsache, dass die anthropogenen Emissionen unmittelbar mit der Nutzung fossiler Brennstoffe gekoppelt sind, und der weltweite Energieverbrauch sowie der

Umfang weiterer, relevanter industrieller Prozesse relativ gut abzuschätzen ist. Die Berechnung der natürlichen Quellstärken ist dagegen aufgrund der vielen Unwägbarkeiten ungleich schwerer. Sie beruht unter anderem auf den verfügbaren Messergebnissen der Aerosolkonzentrationen, die jedoch – gemessen an der Zahl und Ausdehnung der Quellen – sehr spärlich sind (PREINING 1991).

Zur Abschätzung des Beitrages der einzelnen Partikelquellen muss zunächst zwischen der Emission von primären Partikeln und der von Vorläuferverbindungen bzw. Gasen unterschieden werden. Dabei stößt man auf unterschiedliche Schwierigkeiten, z.B. müssen für ausgedehnte Primärquellen wie Ozeane oder Wüstengebiete mittlere Windgeschwindigkeiten und Oberflächeneigenschaften angenommen werden, und für die emittierten Gase benötigt man Konversionsraten der homogenen und heterogenen Gas-zu-Partikel Umwandlung (GPC).

Die in Tabelle 2.1. zusammengefassten Schätzungen können daher nur ein grobes Bild der Dimensionen des jährlichen Partikel-Massenflusses geben. Nach diesen Berechnungen haben anthropogene Aerosole einen Anteil von etwa 20% am Gesamtmassenfluss und bis zu 50% an der sekundären Aerosolproduktion. Die Aussagekraft dieser *globalen* Schätzungen relativiert sich durch die großen Unsicherheiten für natürliche Quellen, da die Schwankungsbreiten größer sind, als der anthropogene Massenfluss-Anteil. Für die Beurteilung des Einflusses anthropogener Aerosole müssen jedoch die Regionalität der Emissionen und die besonderen Eigenschaften des sekundären Aerosols beachtet werden, um Unterschätzungen zu vermeiden (CHARLSON *et al.* 1992). So liegt der Anteil der anthropogenen SO<sub>2</sub>-Emissionen der stärker industrialisierten nördlichen Hemisphäre (30°-70°N) bei über 90% der weltweiten Produktion (RHYABOSHAPKO 1982). Auf der Nordhalbkugel ist daher auch für Teile der vorwiegend marin beeinflussten Troposphäre eine Erhöhung des *non-sea-salt*-Sulfates (NSS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) um bis zu 30% feststellbar (SCHWARTZ 1988). Neben den SO<sub>2</sub>-Emissionen aus Vulkanen bildet die Umwandlung von DMS aus dem Metabolismus des Phytoplanktons zu NSS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> die wichtigste Quelle des natürlichen GPC-Sulfates (FITZGERALD 1991).

Tab. 2.1: Globale Partikel-Massenflussemission der natürlichen und anthropogenen Quellen [ $10^6$  t/a]. Aus: NATUSCH 1982, JÄNICKE 1988, HANTEL 1988.

Quellen [ $10^6$ t/a]	natürlich	anthropogen
<b>primäre Aerosole</b>		
Kohlenflugasche		40
Eisen/Stahlindustrie		10
nicht-fossile Brennstoffe		9
Erdölnutzung		2
Müllverbrennung		4
Zementindustrie		8
Landwirtschaft		11
Verschiedenes		18
Seesalz	500 – 2000	
Bodenstaub	60 – 360	
vulkanisches Material	5 – 100	
Waldbrand	5 – 150	
Summe primär	570 – 2610	102
<b>sekundäre Aerosole</b>		
GPC-Sulfat	100 – 400	100 – 200
GPC-Nitrat	100 – 400	20 – 30
org. Aerosole	100 – 300	15 – 90
Summe sekundär	300 – 1100	135 – 320
Gesamt	870 – 3710	237 – 422

Die Entwicklung der Emissions- und Immissionsbelastungen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  in der Bundesrepublik soll hier am Beispiel von Hamburg skizziert werden: Einen bedeutenden Einfluss auf die Emission von  $\text{SO}_2$  seit Mitte der 80er Jahre hatte die Verordnung über Großfeuerungsanlagen (13.BImSchV.) vom 22.06.1983. Durch diese Verordnung wurden die bundesweiten Emissionen aus Kraft- und Fernheizwerken um über 70% gesenkt (FRICKE und UHSE 1994). Eine weitere erhebliche Reduzierung ergab sich seit Anfang der 90er Jahre, als die Kraftwerke der früheren DDR auch unter die BImSchV. fielen (mit einer maximalen Übergangszeit von 5 Jahren).

Die Immissionsbelastung durch  $\text{SO}_2$  ist in Hamburg seit 1985 etwa um 50% zurückgegangen, während die  $\text{NO}_x$  Konzentrationen nahezu gleich geblieben sind (UMWELTATLAS HAMBURG 1994). Zwar sanken die  $\text{NO}_x$ -Emissionen aus Kraftwerken dramatisch, dafür blieb der Anteil der sonstigen Industrie und des Kraftfahrzeugverkehrs konstant. Die Senkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen aus dem PKW-Verkehr seit der Einführung des geregelten

Katalysators ist durch ein erhöhtes Verkehrsaufkommen vor allem im LKW-Bereich kompensiert worden. Ein spezielles Problem in Hamburg stellt der Beitrag des Schiffsverkehrs dar, der den größten Teil der verkehrsbedingten  $\text{SO}_2$ -Emissionen ausmacht. Seit der Verwendung schwefelarmer Kraftstoffe (Senkung des Schwefelgehaltes von ca. 0,3% auf unter 0,05%) ist der Beitrag der verkehrsbedingten Emissionen gegenüber denen der Industrie und Kraftwerke ansonsten vernachlässigbar gering.

Durch veränderten Emissionsverhältnisse hat sich daher der Anteil von Nitrat im Feinstaub aerosol stark erhöht bzw. übertrifft heute in urbanen Regionen Deutschlands teilweise den Sulfatanteil. Die *anthropogenen* Quellen des zur Neutralisation der sauren GPC-Aerosole benötigten Ammoniaks lassen sich nach den Untersuchungen von KLAASSEN (1991) im wesentlichen in Tierhaltung (50%), Düngemittel (16%) und Verbrennung fossiler Brennstoffe (28%) einteilen. Zur Zeit ist eine Quantifizierung der natürlichen, biogenen Quellen nicht möglich, da es bislang keine akzeptierten Emissionsfaktoren für die verschiedenen Biosysteme gibt (DIANWU und ANPU 1994). Wie schon für die anderen Spurengase gilt auch beim Ammoniak, dass zusätzliche anthropogene Quellen den natürlichen Untergrund regional stark erhöhen können.

Die Schwebstaub-Immisionskonzentrationen sind in Hamburg seit 1985 insgesamt nur geringfügig zurückgegangen, weisen aber unter anderem aufgrund der geographischen Lage ohnehin nur vergleichsweise niedrige Werte von 40-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  auf. Der Rußanteil im Schwebstaub ist zu mehr als 90% auf kraftfahrzeugbedingte Dieselruß-Emissionen zurückzuführen. Insbesondere durch den stark erhöhten LKW-Verkehr stiegen die Rußanteile im urbanen Schwebstaub (HEINTZENBERG und WINKLER 1984, HAMILTON und MANSFIELD 1991). Dasselbe gilt für die organischen Bestandteile des Aerosols, die neben dem Kraftfahrzeugverkehr auch industrielle Quellen (ohne Kraftwerke) aufweisen.

Global gesehen steht heute allerdings schon unabwendbar fest, dass der Verbrauch fossiler Brennstoffe und damit der Eintrag von Spurengasen innerhalb der nächsten 50 Jahre weiterhin steigen wird (PREINING 1991). Trotz der verbesserten Emissionsgrenzwerte vieler industrialisierter Länder werden die Fortschritte der relativen Emissionssenkungen bei häufig durch den Mehrverbrauch kompensiert, während in vielen wirtschaftlich angeschlagenen oder unterentwickelten Ländern weiterhin alte Anlagen mit schlechten Brennstoffqualitäten in Betrieb bleiben werden.

## 2.2 Die Bedeutung des atmosphärischen Aerosols

Nachdem im Kapitel 2.1. die Eigenschaften, Zusammensetzung und Quellen des atmosphärischen Aerosols beschrieben wurden, skizziert das folgende, welche Rolle die Partikel für die Vorgänge in der Troposphäre spielen und welche weiteren Zusammenhänge sich daraus ergeben. Dabei beschränkt sich die Darstellung im wesentlichen auf die Bedeutung des sekundären Aerosols.

### 2.2.1 Die Aerosol–Wolken–Klima-Wechselwirkungen

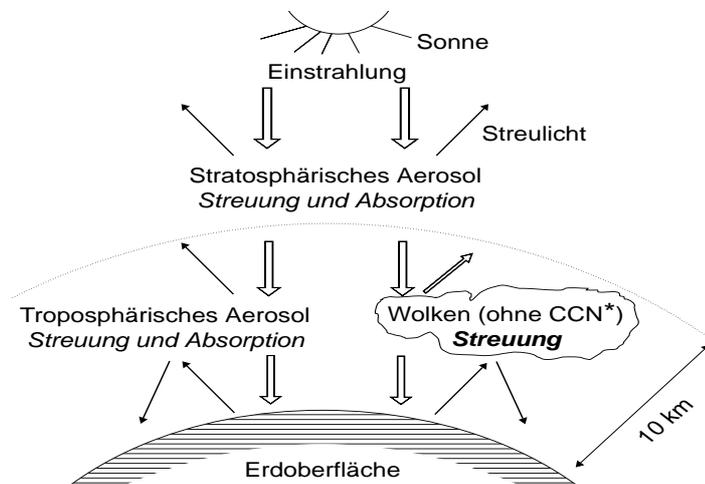
Dass steigende Konzentrationen infrarot-aktiver Spurengase eine Änderung des Strahlungshaushaltes der Erde verursachen, sieht man heute aufgrund vieler Untersuchungen und Modellrechnungen als gesicherte Tatsache an. Die Quantifizierung des Treibhauseffektes gestaltet sich allerdings wesentlich schwieriger, da dies die Berücksichtigung einer Vielzahl von weiteren Parametern erfordert. Obwohl noch bis vor wenigen Jahren der Einfluss des atmosphärischen Aerosols als vernachlässigbar gering erachtet wurde, gilt es heute als erwiesen, dass die Partikel durch direkte und indirekte Effekte die optischen Eigenschaften der Erdhülle mitbestimmen (CHARLSON *et al.* 1992, PREINING 1991, JAENICKE 1993). Weiterhin stellt sich die Frage, inwieweit der Anteil *anthropogener* sekundärer Aerosole zumindest in der nördlichen Hemisphäre bedeutsam ist.

CHARLSON *et al.* (1990, 1991, 1992) kommen zu dem Ergebnis, dass direkte und indirekte Strahlungseffekte anthropogener Aerosole den globalen Albedo erheblich erhöhen. Sie errechneten im globalen Durchschnitt einen Energiefluss von -1 bis -2 [W/m<sup>2</sup>] durch die kurzwellige Rückstreuung, die den Effekt der langwelligen Absorption der Treibhausgase praktisch kompensieren müsste. Auch wenn dieser Wert u.a. aufgrund der vernachlässigten Absorption der einfallenden Strahlung durch das Aerosol aus heutiger Sicht als zu hoch angesehen werden muss (JAENICKE 1993, LIAO und SEINFELD 1997, SEINFELD 1998), ist zumindest ein starker regionaler Einfluss anthropogener Emissionen zu erwarten. Abbildung 2.3. zeigt die *direkten* und *indirekten* Strahlungseffekte des Aerosols:

Abb. 2.3:

Streuung und Absorption der Strahlung am atmosphärischen Aerosol.

Als indirekten Effekt in der Troposphäre beeinflussen CCN die Eigenschaften des Wolkenalbedo. Dies betrifft im wesentlichen die Streueigenschaften, da die Absorption vorwiegend in den CCN erfolgt – gleichgültig, ob Wolken vorhanden sind oder nicht (JAENICKE 1980).



### ***Der direkte Strahlungseffekt des Aerosols***

Das troposphärische und stratosphärische Aerosol schwächen die einfallende Sonnenstrahlung direkt durch Streuung und Absorption. Die Absorption von Licht bewirkt eine Erwärmung des Aerosols, wogegen die Streuung einen Teil der Strahlung zurücksendet. Die Effektivität dieser Wechselwirkungen hängt von der Wellenlänge der Strahlung sowie der Größe und Zusammensetzung der Partikel ab. Im atmosphärischen Aerosol tragen ganz überwiegend Rußpartikel (black carbon) zur Absorption bei, wogegen die Streuung von Licht für nicht-absorbierende Partikel im Größenbereich von 0,1 bis 1 µm besonders effektiv ist (HORVATH 1993). Obwohl Seesalzpartikel und mineralische Aerosole den größten globalen Massenflussanteil bilden, haben sie aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer und optischen Eigenschaften insgesamt nur einen geringen Einfluss auf die Strahlungsbilanz.

### ***Der indirekte Strahlungseffekt: Aerosol-Wolken-Wechselwirkungen***

Der indirekte Effekt des sekundären Aerosols liegt im Einfluss auf die Wolken- und Nebelbildung. Mit den klassischen Experimenten zur homogenen Nukleation von Wasserdampf (AITKEN 1923) konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Tröpfchen erst bei Übersättigungen von mehreren hundert Prozent einsetzt. In Gegenwart von Kondensationskeimen - wie eben dem atmosphärischen Aerosol - können sich bei schon bei Sättigungen unter 100% durch heterogene Kondensation Tröpfchen bilden. Die heterogene Nukleation von Wasserdampf in Abhängigkeit der Wasserdampfübersättigung wird durch die *Köhler*-Kurven beschrieben (für ausführlichere Darstellungen siehe z.B. BARROW 1985, HINDS 1982). Die *Köhler*-Kurven beinhalten zwei Effekte, welche durch die Kelvin-Gleichung und das Raoult'sche Gesetz beschrieben werden:

- Der Gleichgewichtsdampfdruck eines Tröpfchens hängt von der Krümmung der Oberfläche ab. Mit kleineren Durchmessern nimmt der Dampfdruck über der Flüssigkeit umgekehrt proportional zu (Kelvin-Effekt).
- Der Gleichgewichtsdampfdruck einer Lösung verringert sich durch die gelösten Bestandteile (Raoult'sches Gesetz). Daraus resultiert für ein Lösungsströpfchen eine Abhängigkeit des Dampfdruckes umgekehrt proportional zum Volumen.

Die Bedeutung der beiden Effekte erläutert dieses Beispiel: Für eine Wasserdampfübersättigung von 0,4% kann ein unlöslicher Partikel nach der Kelvin-Gleichung erst ab einem Radius von 0,5 µm durch die Kondensation von Wasserdampf wachsen. Ein  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel wird dagegen schon ab einem Radius von nur 0,02 µm aktiviert bzw. ein  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel mit einem Radius von 0,5 µm nimmt bereits ab einem Sättigungsdampfdruck von etwa -0.001% Wasser auf. *Aktivierte* Partikel bilden die Cloud Condensation Nuclei, die zu größeren Wolkenströpfchen wachsen („rechts vom Maximum der Köhler-Kurve auf der Kelvin-Funktion“). Als *unaktivierte* Tröpfchen oder *Dunst* (haze) bezeichnet man dagegen Partikel, die im Gleichgewicht mit dem herrschenden Dampfdruck stehen und nicht weiter wachsen können („links vom Maximum der Köhler-Kurve“). Diese Situation trifft auf Nebelereignisse zu.

Die hygroskopischen Partikel des Akkumulationsmodes bilden daher ideale CCN (HOBBS 1993). Die Partikel-Anzahlkonzentration und -Größenverteilung sowie die Zusammensetzung der Aerosole bestimmen somit in Abhängigkeit von der herrschenden Wasserdampf(über)sättigung die Anzahl- und Größenverteilung der Wolken- und Nebeltröpfchen. Eine Erhöhung der CCN-Konzentration bewirkt eine grössere Zahl kleinerer Wolkenströpfchen; daraus resultiert eine stärkere Streuung kurzwelliger Strahlung und eine verlängerte Lebensdauer der Wolken. Die Absorption langwelliger Strahlung durch die erhöhten Konzentrationen gelöster Substanzen ist aufgrund der optischen Dichte der Wolken vernachlässigbar.

### ***Wolken als sekundäre Aerosolquellen***

Wolken stellen nicht nur eine wesentliche Senke für atmosphärische Spurengase und Partikel dar, sondern auch eine der stärksten sekundären Quellen (HEGG *et al.* 1991, JAENICKE 1993, HOBBS 1993).

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass nach der Evaporation von Wolken die Aerosolmasse der CCN stark ansteigen kann. Wie schon in Kapitel 2.1 erwähnt, führt *in-cloud-scavenging* zu einer verstärkten Aufnahme von Gasen in die aktivierten CCN. Da nur etwa alle 10-30% der Wolken abregnen, setzen die Wolken, welche sich durch Evaporation wieder auflösen, die konzentrierteren CCN wieder frei. Nach Schätzungen von JAENICKE (1993) beträgt der sekundäre Partikel-Massenfluss aus verdampften Wolken ca.  $3 \times 10^9$  Tonnen pro Jahr und übertrifft damit die obere Grenze der geschätzten globalen Partikelproduktion (Tab. 2.1).

Die Wechselwirkungen von Aerosol und Wolken unterstreicht die Bedeutung des Wasserkreislaufes des atmosphärischen Feinstaub-aerosols (Abb. 1.2). Die CCN durchlaufen vor der Deposition mehrere Kondensations-Evaporations-Zyklen, bei denen neben Wasserdampf auch andere Gase wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  ausgetauscht werden.

### ***Der Einfluss anthropogener Aerosole auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre***

Anthropogene Emissionen von  $\text{SO}_2$  haben in den letzten hundert Jahren dramatisch zugenommen. Für große Teile der nördlichen Hemisphäre übersteigen die Konzentrationen an Sulfat und CCN den natürlichen Background aus der Oxidation von DMS (2.1.) um mehr als das fünffache (MÖLLER 1984, SCHWARTZ 1988). Zudem haben Satelliten-Messungen der letzten Jahre gezeigt, dass die Rückstreuung der weitgehend natürlichen Aerosole auf der Südhalbkugel der Erde niedriger ist, als bisher für den natürlichen Untergrund der nördlichen Hemisphäre angenommen (CHARLSON 1992).

Durch Satelliten-Messungen wurde der indirekte Effekt erhöhter CCN-Konzentrationen auf die Lichtstreuung von Wolken schon vor 1970 anhand der Abgasfahnen von Schiffen in marinen Schichtwolken beobachtet (HOBBS 1993). Die veränderte Lichtstreuung durch direkte und indirekte Aerosol-Effekte in industriell beeinflussten Luftmassen kann heute direkt nachgewiesen werden (RAO *et al.* 1988, DURKEE 1988).

Der globale Einfluss des anthropogenen Aerosols auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre ist jedoch derzeit nicht quantifizierbar. Die Berechnungen von CHARLSON (1992) beruhen auf Indizien und Beobachtungen, die zwar plausibel sind und einen zumindest regional bedeutsamen Effekt erwarten lassen, jedoch gibt es viele offene Fragen (HARSHVARDAN 1993), u.a.:

- Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Menge anthropogener Emissionen und der CCN-Konzentration ( u.a. KAUFMANN und TANRÉ 1994) ?
- Welche kurzfristigen und langfristigen Rückkopplungsmechanismen gibt es (u.a. HOBBS 1993) ?
- Welche Rolle spielen organische Gase und aktivierbare Rußpartikel für die CCN-Konzentration (PENNER *et al.* 1991) ?
- Welchen Effekt haben die steigenden Nitrat-Konzentrationen in anthropogen beeinflussten Aerosolen ?
- Welchen Effekt hat die gekoppelte Erhöhung des Kohlendioxidgehaltes ?

Berücksichtigt man, dass die mittlere, globale kurzweilige Rückstreuung der Wolkendecke der Erde nach HARRISON *et al.* (1990) etwa  $-50 \text{ [W/m}^2\text{]}$  beträgt, relativiert sich die Bedeutung einer zusätzlichen Rückstreuung von  $-1$  bis  $-2 \text{ [W/m}^2\text{]}$ (s.o.), da dies einer Schwankung der Wolkendeckung von nur 2-3% entspricht.

Die Auswahl der noch ungeklärten Probleme lässt es daher als sehr fraglich erscheinen, ob derzeit ein globaler Einfluss anthropogener Aerosole berechenbar ist.

### **2.2.2 Transport, Deposition und Auswirkungen umweltrelevanter Stoffe**

Das atmosphärische Aerosol als Träger primärer und sekundärer Emissionen bewirkt einen erheblichen Materialtransport auch zwischen räumlich weit getrennten Gebieten. Die vorwiegend in den unteren Schichten der Troposphäre dispergierten umweltrelevanten Stoffe aus anthropogenen und natürlichen Emissionen können erheblichen Einfluss auf Ökosysteme (SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991, KRIEWS 1992), Individuen (SEINFELD 1998) oder auch Bauwerke nehmen (NEUMANN 1994, WITTENBURG 1994).

In den letzten Jahrzehnten galt ein Schwerpunkt der Aerosolforschung den toxischen Spurenelementen und organischen Verbindungen im Aerosol, da diese eine entscheidende lufthygienische und ökologische Bedeutung haben. Sie reichern sich aus anthropogenen Emissionen überwiegend im Akkumulationsmode an. Dies bewirkt eine Mobilisierung der Substanzen in mehrfacher Hinsicht:

- Durch die lange Verweilzeit des Feinstaub aerosols können die Partikel weit transportiert werden.
- Die aerodynamischen Eigenschaften der Partikel mit Durchmessern  $< 1 \mu\text{m}$  bewirken eine tiefe Lungengängigkeit bis in den besonders sensiblen Alveolarbereich (HINDS 1982). Hygroskopische Bestandteile erhöhen den Abscheidungsgrad der Partikel aufgrund des

Größenwachstums in der Lunge bei 99% r. F. und ca. 303 K (SAXENA *et al.* 1993). Adsorbierte oder kondensierte organische Gase (z.B. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe auf Rußpartikeln) können mit dem Aerosol tiefer in die Lunge transportiert werden, als es die Diffusionsabscheidung der reinen Gase in den oberen Luftwegen erlauben würde, auch wenn neuere Untersuchungen dies nicht bestätigen (WEXLER 1998).

- Die Zusammensetzung des Akkumulationsmodes kann die Resorption der enthaltenen Spezies durch die Membranen der Lungenbläschen beschleunigen– z.B. über eine Erhöhung der Löslichkeit von Schwermetallen.

Die Auswirkungen der Deposition atmosphärischer Aerosole in abgelegenen, scheinbar unbelasteten Gebieten ist schon an vielen Beispielen belegt worden (WARNECK 1989). Im Rahmen dieser Arbeit wird als ein Beispiel kurz auf die zentrale Bedeutung des sekundären Aerosols für die Säuredeposition anthropogener Emissionen verwiesen. So bestimmte BROSSET bereits 1975 mit Hilfe rückwärts gerechneter Trajektorien die Quellen des Säureeintrags an der schwedischen Westküste. Je nach Wetterlage führten Luftmassen aus England, Deutschland und Polen stark erhöhte Anteile von Ammoniumsulfat, -hydrogensulfat und Letovicit heran. Die hohen Säure-Depositionsraten verursachen die Versauerung von Gewässern und Böden (REHFÜSS 1981). Die fortschreitende Schädigung der Wälder durch Säuren und Photosmog war noch vor wenigen Jahren eines der wichtigsten Themen in der öffentlichen Umwelt-Diskussion.

Die sauren Ammoniumsalze des Feinstaubmodes werden – neben den toxischen Spurenelementen – auch für die Häufung von Lungenkrankheiten in belasteten Regionen verantwortlich gemacht (*Harvard Public School of Health Report* 1993).

### **2.3 Physikalisch-chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln**

Die chemische Elementbilanz einer Aerosolprobe erlaubt nur begrenzte oder keine Aussagen über die vorliegenden Verbindungen, Salze, Mineralien sowie die Form und Mikrostruktur der Partikel.

Während für die Analyse organischer Verbindungen leistungsfähige Trennmethode und Detektoren existieren, die eine Speziation der organischen Komponenten erlaubt, ist die Charakterisierung anorganischer Verbindungen und Kristalle mit größeren Schwierigkeiten verbunden.

Da eine Vortrennung und Anreicherung der verschiedenartigen Aerosolpartikel nur begrenzt durch größenklassierte Probenahmen, Dichtentrennungen und fraktioniertes Lösen möglich ist, benötigt man Methoden, die spezifische Verbindungen in integralen Proben bestimmen können (*bulk analysis*) oder die Analyse einzelner Partikel erlauben (*single-particle analysis*). Die Mikrostruktur und Form der Partikel kann nur durch entsprechend hochauflösende, mikroskopische Einzelpartikel-Methoden geklärt werden.

Generell ist festzustellen, dass die Einzelpartikel-Methoden sehr spezifisch und empfindlich sind, aber aufgrund der geringen Zahl von analysierbaren Partikeln nicht immer repräsentativ sein können. Integrale Methoden erlauben dagegen meist nur eingeschränkte bzw. unempfindliche Speziationen, aber dafür bieten die erhältlichen Summenparameter repräsentative Ergebnisse.

Das folgende Kapitel gibt daher zunächst einen kurzen Überblick der wesentlichen *Single-Particle*- und *Bulk*-Analysenmethoden. In Kapitel 2.3.2. sind in einer Literaturübersicht die bisher veröffentlichten Untersuchungen kristalliner Phasen in atmosphärischen Aerosolen zusammengefasst.

### 2.3.1 Analysenmethoden

#### *Single-Particle-Methoden*

Einzelpartikel-Analysenmethoden oder allgemeiner Mikroanalysenmethoden lassen sich nach verschiedenen Kriterien gliedern: Anregungs- und Detektionsart, mikroskopische und nicht-mikroskopische Methoden, Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen, Element- oder Molekular/Strukturanalysen. Die ganze Breite der heute verfügbaren Methoden kann in diesem Kapitel nicht erwähnt werden, deshalb soll sich die Darstellung auf die Methoden beschränken, die für die Untersuchung atmosphärischer Aerosole eingesetzt wurden. Übersichten zu instrumentellen Methoden geben u.a. SPURNY (1986), WILLEKE und BARON (1993), NEWBURY (1987), VAN GRIEKEN und MARKOWICZ (1992), STEEB (1985), VAN GRIEKEN und XHOFFER (1992), XHOFFER *et al.* (1992b).

Eine herausragende Stellung in der Einzelpartikelanalyse nimmt die Elektronenmikroskopie ein. Gekoppelt mit verschiedenen Detektionsverfahren ermöglicht sie eine hochaufgelöste Abbildung und Elementanalyse der Objekte. Automatisierte Verfahren erlauben heute über *Mapping* und Bildanalyse die Charakterisierung vieler Einzelpartikel in einem Arbeitsgang auszuführen. Trotzdem bleibt der Nachteil aller Einzelpartikelmethoden: Sie sind zeitaufwendig und erlauben daher in der Regel nur die Analyse weniger Partikel. Mikroskopische Methoden setzt man auch für die indirekte Spotanalyse von Partikeln ein. Dazu sammelt man die Partikel auf speziell beschichteten Oberflächen und betrachtet die charakteristischen Spot-Merkmale (WEISWEILER und SCHWARZ 1989, PEI-MING und OKADA 1994).

Für die Mikroanalyse von Molekülen sind die massenspektrometrischen Verfahren hervorzuheben. Mit Hilfe der *Secondary-Ion-Mass-Spectrometry* (SIMS) gelangen darüber hinaus Tiefenprofilanalysen von Partikeln. Die konventionelle *Laser-Microprobe-Mass-Spectrometry* (LAMMA) wird für Aerosolpartikel in den nächsten Jahren sicherlich durch neue *Rapid-Single-Particle-MS* (RSMS) Methoden verdrängt werden. Diese Verfahren koppeln die *Laser-Doppler-Velocimetry* mit der Laser-Desorption/Ionisation, um eine größenklassierte on-line Einzelpartikelanalyse zu erreichen (MANSOORI 1999). Das Aerosol passiert die Laser-Doppler-Einheit, und man erhält ein Streulicht-Signal, welches die Größe und Position des Partikels angibt.

Dieses Signal löst einen Eximer-Laserimpuls aus, welcher den Partikel verdampft und ionisiert, wenn er den Focus erreicht und öffnet gleichzeitig das Time-of-Flight-Massenspektrometer. Somit nähern sich diese Geräte den von FRIEDLANDER (1970) geforderten Merkmalen eines Aerosolmessgerätes (Kap. 1), sind aber insbesondere hinsichtlich der Interpretation und Quantifizierung der Massenspektren mit erheblichen technischen Problemen behaftet (NEUBAUER *et al.* 1998).

Die Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht der instrumentellen Mikroanalysen-Methoden mit ihren wichtigsten Merkmalen sowie Literaturhinweise über die Anwendung dieser Verfahren für Partikelanalysen.

### **Integrale (*Bulk*-) Methoden**

Für die Speziation integraler Proben haben neben der Pulverdiffraktometrie nur noch thermische Verfahren eine breitere Anwendung erfahren. Diese Verfahren beruhen auf der unterschiedlichen Temperaturstabilität von Substanzgruppen. YOSHIZUMI und OKITA (1983) entwickelten ein thermisches Verfahren zur Unterscheidung flüchtiger und nicht-flüchtiger Nitrate und Chloride, welches jedoch nach STURGES und HARRISON (1988) aufgrund der Gefahr von Artefaktbildungen als untauglich bewertet wurde. Auf demselben Prinzip bauen Thermodenuder-Systeme auf, welche die gleichzeitige Bestimmung von anorganischen Säuren sowie flüchtigen und nicht-flüchtigen Nitraten und Chloriden ermöglichen (NIEßNER und KLOCKOW 1982, SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991). Die unterschiedliche thermische Stabilität von organischen, elementaren und carbonatischen Kohlenstoffkomponenten nutzen verbrennungsanalytische Verfahren, um entsprechende Summenparameter zu erhalten (WABMANN 1995).

Als nicht-instrumentelle Methode kann man die Bestimmung der möglichen löslichen Salze anhand der Korrelation der Anionen- und Kationenäquivalente ansehen, welche anhand der Ionenbilanzen wässriger Eluate berechnet werden (HARRISON und PIO 1983a, POSSANZINI *et al.* 1992). Dieses Verfahren erlaubt allerdings nur eine indirekte Bestimmung der vorliegenden Salze und versagt für Doppelsalze. Außerdem sind in der Regel keine Bestimmungen von Einzelproben möglich.

JAKLEVIC *et al.* (1980) setzten die Röntgenabsorptions-Spektroskopie (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) zur Bestimmung der Cu, Fe- und Zn-Verbindungen ein. DEDIK *et al.* (1992) charakterisierten Fe-Verbindungen mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie. Die Polarisationsmikroskopie kann zur Identifizierung mineralischer Phasen (VOLAND und GÖTZE 1988) und der Bestimmung amorpher Anteile angewendet werden (DAVIS und CHO 1977).

Tab. 2.2. Übersicht der mikroanalytischen Methoden zur Charakterisierung von Einzelpartikeln

Methode	Anregung	Detektion	Partikelgröße [µm]	Informations-tiefe [µm]	Empfindlich-keit	Analytische Information	Quantifi-zierung	Bemerkungen	Literatur Anwendungen
Electron Probe Micro Anal. EPMA	e <sup>-</sup>	X-ray	>1	0.5-5, 0,01-0,05 im low volt. Mode	1000ppm EDS 200ppm WDS	Z ≥ 11 EDS Z ≥ 4 WDS	ZAF	- Matrix+Form- Effekte - Automation/ Mapping mögl.	Xhoffer '92a+b Germany et. al. '91 Storms et al. '87
Electron Energy- Loss Spectrom. (STEM-) EELS	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	0,005-1	<1	4%	Z > 1	quali- tativ	- hohe Auf- lösung - Mapping mögl.	Wolf '88 Maynard et. al. '92
Scanning Auger Microanal. SAM	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	>0,1	0,001	0,1 % einer Monoschicht	Z ≥ 3	RIR	- Oberflächen- analyse - Mapping mögl.	Steeb '85
Selected Area Electron Diffraction (TEM-) SAED	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	>0,1	0,02-0,05	-	Struktur, Gitter	-	- Mikrostruktur der Partikel	Gurav et al. '93 Bloch et al. '79 Steeb '85
Nuclear Microprobe NMP/PIXE	p	X-ray	>1	10-20	10ppb- 100ppm 10 <sup>-16</sup> g	Z ≥ 4 UTW- EDS	extern	- Scanning+ Mapping mögl.	Jaksic et al. '93 Caridi et al. '93 Atraxo et al. '93
Secondary Ion Mass Spectrom. SIMS	Ionen	Ionen	>1	0.001-1	10ppb- 10ppm 10 <sup>-15</sup> - -18 g	alle Z Moleküle	RIR	- Oberflächen-+ Tiefenprofilanal. - Mapping mögl.	Faude+Goschnik'92
Laser Raman Microprobe	Photonen	Photonen	>5	1	1-5% 10 <sup>-9</sup> g	Moleküle	extern	- Partikel Levi- tation möglich	Schweiger '90 Davis et al. '92
IR-Mikroskopie	Photonen	Photonen	>5	1	1% 10 <sup>-12</sup> - -16 g	Moleküle	extern	- Partikel Levi- tation möglich	Allen+Palen '89
Laser Ionisation Mass Spectrom. LAMMA RMSM	Photonen	Ionen	>0,2	1-10	1-10ppm 10 <sup>-15</sup> - -19 g	alle Z Moleküle	qualit. extern	- Matrixeffekte - Part.-Levitation	VanVaeck+Gijbels '90a+b Kievit et al. '92 Mansoori et al. '98

(S)TEM: (Scanning)Transmiss. Electr. Microsc. ZAF: ZAF Matrix-Korrekturfaktoren. RIR: rel. Referenz-Intensitätsverhältnisse LAMMA/RMSM: siehe Text

### 2.3.2 Literaturübersicht zu Untersuchungen kristalliner Phasen in ambienten Aerosolen

Die Pulverdiffraktometrie bietet als integrale Methode die Möglichkeit, sehr spezifisch und quantitativ kristalline Phasen in Gemischen zu untersuchen. Die qualitative und quantitative Analyse mit Hilfe der XRD wird durch die relativ geringe absolute und relative Empfindlichkeit sowie durch Linienüberlagerungen limitiert (Kap. 3.3).

Für die Identifizierung der Phasen müssen entsprechende Pulverdaten vorliegen (PDF: Powder Diffraction File des JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards), die mit Hilfe moderner, computergestützter Search/Match-Verfahren eine zeitsparende Analyse auch komplizierter Pulvergemische erlauben (CAUSSIN *et al.* 1988, 89). Eine vollständige bzw. eindeutige Aufklärung von Gemischen ist allerdings nicht immer möglich, weil die meisten Phasen die intensivsten Reflexe in einem Bereich der Gitternetzebenenabstände von 1,5 – 4,5 Å aufweisen, und es dadurch zu vielfältigen Linienüberlagerungen kommen kann. Da man für die eindeutige Identifizierung einer Komponente mehrere Reflexe benötigt, können symmetrische Verbindungen mit wenigen Reflexen oft nur aufgrund fehlender Reflexe ausgeschlossen werden. Für die Untersuchung von atmosphärischen Aerosolen vereinfacht sich das Problem allerdings aufgrund der Tatsache, dass viele Vorkenntnisse über die möglichen Verbindungen bestehen (Tab. 2.3.). Chemische Analysen erleichtern darüber hinaus die Interpretation der Diffraktogramme.

Die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols lässt einen erheblichen Anteil kristalliner Salze und Mineralien erwarten. Für Deutschland ergibt sich anhand verschiedener Untersuchungen der letzten Jahre (UBA 1989, STOFFREGEN 1991, WINKLER 1988), dass sich im Durchschnitt mehr als die Hälfte der Masse des gesamten Schwebstaubes (total suspended particulate matter: TSP) aus anorganischen Bestandteilen zusammensetzt. Neben Ammoniumsalzen (50-70%) findet man vorwiegend silikatische Verbindungen, Gips, Calcit sowie NaCl in marin beeinflussten Gebieten (ZHANG *et al.* 2000).

Die Röntgen- und Elektronenbeugung (TEM-SAED) stellen die einzigen Möglichkeiten dar, anhand der Fernordnung in einem Kristall die tatsächlich vorliegende kristalline Modifikation einer Verbindung zu ermitteln. Ein „klassisches“ Beispiel ist die Unterscheidung der verschiedenen Modifikationen von SiO<sub>2</sub> (Quarz-Tridymit-Cristobalit). Aber auch eine Differenzierung der chemisch ähnlich zusammengesetzten, silikatischen Mineralien ist nur über Beugungsmethoden möglich. Während die TEM-SAED die Möglichkeit bietet, auch die Mikrostruktur der Partikel zu bestimmen, besteht neben den generellen Nachteilen von *Single-Particle*-Methoden die Einschränkung, dass aufgrund der erheblichen lokalen Energieeinstrahlung im Hochvakuum des Transmissions-Elektronenmikroskops thermisch labile Verbindungen nicht charakterisiert werden können. Dies betrifft vor allem Ammoniumnitrate und -chloride, die leicht sublimierbar sind, sowie Salze, die unterschiedliche, leicht ineinander übergehende Hydratationsstufen bilden (Thenardit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ↔ Mirabilit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> × 10 H<sub>2</sub>O, Kieserit MgSO<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O ↔ Epsomit MgSO<sub>4</sub> × 7 H<sub>2</sub>O).

Obwohl eine grobe Unterscheidung der verschiedenen Ammoniumsalze in Grenzen auch mit Mikrosport-Methoden sowie der IR-Mikroskopie erreichbar ist, bietet die Pulverdiffraktometrie die einzige Möglichkeit der Unterscheidung aller kristallinen Ammoniumsalze aus dem System  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ .

Bei durchschnittlichen Partikelzahlen von  $10^3 - 10^5$  Partikeln/cm<sup>3</sup> im Feinstaubmode urbaner Aerosole können mit *Single-Partikel*-Methoden ohnehin keine quantitativen bzw. repräsentativen Aussagen getroffen werden.

Auch wenn die eindeutige Identifizierung von Phasen in Aerosolproben gelingt, bleiben an die Aussagekraft pulverdiffraktometrischer Schwebstaub Untersuchungen folgende Voraussetzungen geknüpft:

- die repräsentative, artefaktfreie Probenahme,
- die zumindest semiquantitative Bestimmung der kristallinen Komponenten,
- die Aufzeichnung der meteorologischen Bedingungen (Luftfeuchte, Temperatur; evtl. zusätzlich Niederschlag, Strahlung, Windrichtung und -stärke).

Erst die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasen ermöglicht die Aussage, ob es sich, gemessen an der chemischen Zusammensetzung, um wesentliche Bestandteile der Aerosolprobe handelt. Der bloße qualitative Nachweis einer Verbindung wirft die gleiche Frage nach der Repräsentativität der Beobachtung auf, wie bei *Single-Particle*-Methoden. Die Entwicklung einer artefaktfreien oder -kontrollierten Probenahme für atmosphärische Aerosole ist die wichtigste Motivation für diese Arbeit (Kap. 3.1). Die Aufzeichnung der meteorologischen Bedingungen ist zur Interpretation der Quellen, Eigenschaften und Variabilitäten der Aerosole ohnehin unerlässlich und somit nicht nur an die Bestimmung kristalliner Phasen gebunden.

Im folgenden Abschnitt sollen daher die bisherigen Anwendungen und Ergebnisse pulverdiffraktometrischer Untersuchungen atmosphärischer Aerosole zusammengefasst und diskutiert werden.

### ***Anwendungen der Pulverdiffraktometrie zur Analyse von Staubproben***

Die erste und noch immer einzige routinemäßige Anwendung der Pulverdiffraktometrie für luftgetragene Stäube ist die quantitative Bestimmung von Quarz in Minen und Steinbrüchen (ITOH 1981). Der Quarzanteil ist im wesentlichen verantwortlich für die Silikose-Erkrankung (med. für: *Steinstaublung*) exponierter Arbeiter, obwohl schon jede Staubbelastung an sich eine Gefährdung für den Menschen bedeutet (VDI 2310, 1992).

Anhand der mineralischen Zusammensetzung der Aerosole können wichtige Rückschlüsse auf die Quellregionen und -stärken des Coarsemodes gezogen werden. Ein wichtiges Beispiel ist die Untersuchung von Saharastaubereignissen (MORALES 1979). Die Wüstenregionen stellen mit den Ozeanen die stärksten Partikelquellen der Erde dar, zeigen aber bei einer Ausdehnung von ca. 30% der continentalen Erdoberfläche eine wesentlich höhere

Effektivität der Partikelerzeugung als die Ozeane (2/3 der Erdoberfläche!). Saharastaubereignisse haben trotz der geringen Verweildauer von Grobstaubpartikeln überregionalen Bedeutung. Die Staubmassen werden vorwiegend nordöstlich in Richtung Israel und westlich über den Atlantik transportiert, sind jedoch auch häufig bis in die Alpen (SCHWIKOWSKI *et al.* 1995) und den Norden Europas nachweisbar (STOFFREGEN 1991). Sie nehmen Einfluss auf die Eigenschaften der Atmosphäre und die Zusammensetzung der Sedimente.

Da die chemische Zusammensetzung der Grobstaubpartikel in der Regel keine auffälligen Unterschiede zeigt, dient die mineralische Zusammensetzung als Tracer der verschiedenen Quellregionen der Sahara (SCHÜTZ und SEBERT 1987, ROGNON *et al.* 1989, GANOR 1991). DAVIS (1982, 1984) verwendete die quantitative Analyse der mineralischen Bestandteile in Receptormodellen zur Berechnung des Einflusses natürlicher und anthropogener Quellen auf die Zusammensetzung des Aerosols in Denver und Houston, Texas, USA.

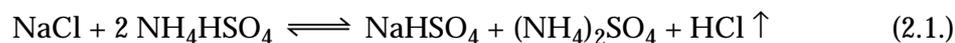
Schon 1957 setzten HIRSCHLER *et al.* die XRD zur Untersuchung von Bleiverbindungen in Kraftfahrzeugabgasen ein. Die in ganz Europa immer noch nicht unterbundene Verwendung verbleiter Kraftstoffe führt maßgeblich zu erheblichen Bleiemissionen, deren inhalative Toxizität von den tatsächlich vorliegenden Spezies abhängt. Eine Übersicht der in verschiedenen Untersuchungen in Fahrzeugemissionen nachgewiesenen kristallinen Bleiverbindungen geben GANLEY und SPRINGER (1981) sowie HABIBI (1974). BIGGINS und HARRISON (1979b) bestimmten die teilweise transformierten Bleispezies aus Kraftfahrzeugemissionen in deponierten Straßenstäuben. Sie stellten dabei jedoch anhand quantitativer Bestimmungen fest, dass nur ein kleiner Teil der Bleiverbindungen kristallin vorliegt. LOTT und FOSTER (1977) charakterisierten die Bleiverbindungen in Emissionen aus Metallhütten.

Die XRD nutzten HAVLICEK *et al.* (1993) und BÖSCH *et al.* (1986) zur Analyse von Steinkohlenflugaschen aus Kraftwerken. Neben Mineralien wie Mullit, Quarz, Magnetit und Hematit wiesen sie in den wasserlöslichen Anteilen vor allem Anhydrit nach, welches bei geringeren Gehalten von CaO und Calcit eine wichtige anthropogene Calciumquelle darstellt. Die kristallinen Anteile in Kohlenflugstäuben hängen entscheidend von der Art der Kraftwerksfeuerung ab.

### ***Untersuchungen kristalliner Phasen in atmosphärischen Aerosolen***

Erste Untersuchungen kristalliner Phasen in *deponierten* Luftstaubpartikeln führten 1972 WARNER *et al.* aus. BROSSET *et al.* (1975) benutzten die XRD erstmals zur Bestimmung von wasserlöslichen Phasen in HVS-(high volume sampling) Filterproben, die an der schwedischen Westküste genommen wurden. Während einer mehrwöchigen Probenmeserie stellten sie fest, dass die äquivalenten Anteile von  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{H}^+$  gegenüber  $\text{SO}_4^{2-}$  starken Schwankungen unterworfen waren und je nach Neutralisationsgrad kristalline Phasen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  erwarten ließen. Teile der Filterproben wurden durch Abkratzen von Probenmaterial direkt in einer Guinierkamera untersucht, und sie identifizierten die oben genannten Salze. Zur Verringerung des Untergrundes durch das Filtermaterial trockneten sie Filtereluate und vermaßen die

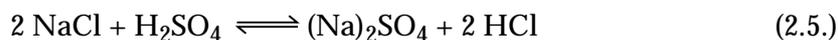
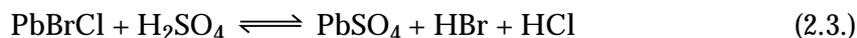
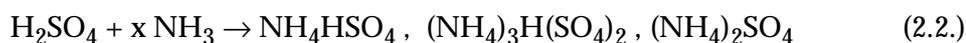
Rückstände der eingetrockneten Lösungen. Zwar verbesserte sich so die Qualität der Filmaufnahmen, allerdings bedeutet diese Vorgehensweise eine totale Veränderung der ursprünglichen Filterprobe, die allerdings ihrerseits schon artefaktbehaftet sein kann (s.u.). BROSSET *et al.* geben als mögliche Artefaktbildung die Reaktion von Ammoniumhydrogensulfat mit NaCl an, die für einige Proben den Unterschied der direkten und indirekten Messungen erklären konnte:



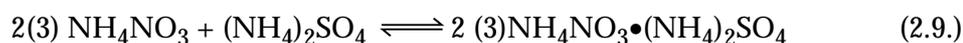
DAVIS und CHO stellten 1977 eine Methode zur direkten quantitativen XRD-Analyse von belegten Filtern mit Diffraktometern vor, die in weiteren Veröffentlichungen diskutiert wurde (DAVIS 1978, 1980, 1981a; DAVIS and JOHNSON 1982a+b) und in verschiedenen Untersuchungen zum Einsatz kam (DAVIS 1981b, 1982, 1984).

Der Schwerpunkt der Arbeiten von Davis galt der quantitativen Bestimmung mineralischer Komponenten im Aerosol und deren Nutzung als Tracersubstanzen in Receptormodellen. Die möglichen Artefaktbildungsreaktionen gerade bei der einfachen, integralen Filterprobenahme wurden von DAVIS (1984) am Beispiel der  $\text{NaNO}_3$ - und Gipsbildung diskutiert (s.u.). Die Problematik der direkten Quantifizierung von Filterproben mit dünnen Schichten von Probenmaterial wird in Kapitel 3.3.3. dargestellt.

Die ersten umfassenderen Untersuchungen atmosphärischer Sulfatverbindungen führten BIGGINS und HARRISON (1979a+b) durch, indem sie Staubpartikel von Impaktorproben isolierten, diese in eine Kapillare überführten und mit einer Guinierkamera vermaßen. Sie klassifizierten die Sulfate nach ihrer **Entstehung** in primäre, sekundäre und tertiäre Verbindungen, auch wenn es sich nach dieser Einteilung um identische Verbindungen handeln kann (s.u.). Während es nur wenige primäre Emissionen von Sulfaten wie z.B. Gips, Anhydrit, Bassanit, Thenardit bzw. Mirabilit, sowie Kieserit bzw. Epsomit gibt, existieren eine Vielzahl sekundärer und tertiärer Salze. Neben den Neutralisationsprodukten von Schwefelsäure und Ammoniak fallen darunter auch Sulfate aus der Verdrängung flüchtiger Säuren (Displacement), z.B.:

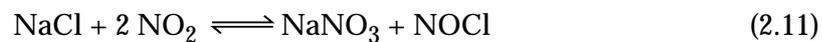
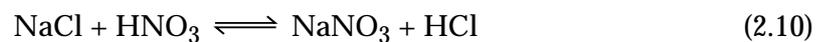


Als tertiäre Sulfate werden die Reaktionsprodukte aus Umsetzungen sekundärer Verbindungen bezeichnet, z.B.:

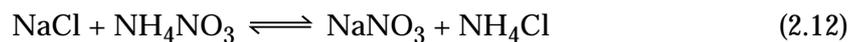


Alle Doppelsalze sind nach dieser Einteilung tertiäre Verbindungen. Für tertiäre und sekundäre Salze stellt sich die Frage, ob diese bereits in der Atmosphäre vorliegen oder erst durch die Probenahme gebildet werden.

Die bisher angeführten Beispiele für das Displacement flüchtiger Säuren (2.1, 2.3, 2.4, 2.5, 2.7) und die Rekristallisation von Doppelsalzen (2.6, 2.8, 2.9) betrafen die Reaktionen mit nicht-flüchtigen Schwefel-Komponenten. Die Frage nach der Artefaktbildung stellt sich daher insbesondere für Verbindungen, die in der Atmosphäre nur durch Koagulationsvorgänge der Akkumulations- und Coarsemode-Partikel entstehen können. Die Reaktion von NaCl mit gasförmiger Salpetersäure und Stickoxiden ist dagegen offensichtlicher und wurde mehrfach für marin beeinflusste Aerosole dokumentiert (CLEGG und BRIMBLECOMBE 1985, HARRISON und PIO 1983b, FINNLAYSON-PITTS 1986):



Die Reaktion von Ammoniumnitrat mit NaCl könnte das Auftreten von Ammoniumchlorid im Grobstaubmode erklären (HARRISON und STURGES 1984):



Das Problem der Probenahme-Artefakte diskutierten O'CONNOR und JAKLEVIC (1981) erstmals anhand einer Untersuchung der Grob- und Feinstaubanteile in St. Louis, USA. Sie benutzten einen virtuellen Impaktor (dichotomous sampler, cut off 2,4  $\mu\text{m}$  AD) und vermaßen die belegten Membranfilter direkt in einem Diffraktometer. Die Optimierung der Messmethode und die Wahl der geeignetsten Membranfilter wurde in einer vorausgegangenen Veröffentlichung beschrieben (O'CONNOR und JAKLEVIC 1980). In dieser Arbeit regten O'Connor und Jaklevic erstmals die Anwendung eines Ortsempfindlichen Detektors (OED) an, um die enormen Messzeiten von mehr als 24 Stunden je Filter zu reduzieren. Neben der Zeitersparnis wurde dabei auch die Minimierung von Probenverlusten bestimmter Bleihalogenide durch die Röntgenstrahlung angestrebt.

Über den Einsatz eines OEDs zur direkten Vermessung beladener Filtermaterialien berichten erstmals THOMSON, JAKLEVIC, O'CONNOR und MORRIS (1982, 1983), durch den sie eine Verkürzung der Messzeiten etwa um den Faktor 10 erzielten. In diesen Arbeiten diskutieren sie auch die möglichen Fehlerquellen der quantitativen XRD-Analyse. Neben allgemeinen, nicht-methodenspezifischen Problemen wie dem Untergrundabzug und der Intensitätsbestimmung muss bei der XRD auf zwei weitere, spezifische Effekte geachtet werden. Zum einen können die Partikel Textureffekte aufweisen, d.h., die Ausrichtung der Partikel ist nicht statistisch im Raum verteilt, sondern zeigt aufgrund der Partikelmorphologie eine Bevorzugung bestimmter Orientierungen. Zum anderen hängt die Intensität der Reflexe von der Güte der Kristalle und der Kristallitgröße ab. Gerade für mineralische Komponenten kann es daher schwierig sein, für die Kalibration adäquate Varietäten der Mineralien zu finden. Unverständlich bleiben die Versuche der Autoren, eine Kalibration für die direkte Quantifizierung der belegten Filter über eine einfache externe Funktion der Belegung vs. der

Intensität anzustreben. Dabei wurden nicht nur die Effekte dünner Schichten missachtet, sondern auch die Matrixabhängigkeit der Intensitäten (Kap. 3.3.3).

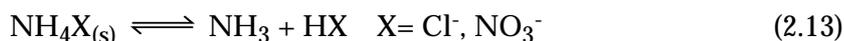
FUKASAWA *et al.* (1980) setzten die Dichtentrennung zur Anreicherung von Partikeln aus Filterstäuben einer Hochhausbelüftungsanlage ein. In späteren Arbeiten (FUKASAWA *et al.* 1983, IWATSUKI *et al.* 1984) wurde eine Anreicherung der Grob- und Feinstaubanteile durch die Verwendung eines Andresen-HVS-Impaktors mit anschließender Konzentrierung der isolierten Impaktorproben erreicht. Dazu wurden die auf Polycarbonatfilmen ( $\varnothing$  80mm) gesammelten Partikel in Dichlormethan suspendiert, abzentrifugiert und anschließend entsprechend den Dimensionen der Probenhalter des verwendeten Diffraktometers als kleinere Filme ( $\varnothing$  16mm) präpariert. Auf diese Weise konnten Anreicherungen der Impaktorproben um den Faktor 30-50 gegenüber der direkten Vermessung von Impaktorproben-Ausschnitten erzielt werden.

TANI *et al.* (1983) nutzten die Debye-Scherrer Methode zur Untersuchung von Lundgren-HVS-Impaktorproben. Der Lundgren-Impaktor erlaubt eine automatische zeitaufgelöste Probenahme, indem die herkömmliche Sammeloberfläche durch einen schrittmotorangetriebenen Zylinder ersetzt ist. Dieser wird, gesteuert über einfache Zeitschaltuhr, nach jedem Sammelzeit-Interval um einen definierten Winkel gedreht, so dass eine neue Sammeloberfläche zur Verfügung steht. Tani *et al.* konnten so vollautomatisch 60 Proben in Intervallen von 4 Stunden nehmen.

Im untersuchten Partikelgrößenbereich von 0,3 bis 1  $\mu\text{m}$  AD dominierten die Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , während kristallines Ammoniumnitrat nicht nachweisbar war. TANI *et al.* bemerkten dabei, dass der JCPDS-File (20-99) für das **2:1** Doppelsalz fehlerhaft ist. Eine quantitative Auswertung der Filme wurde nicht durchgeführt. Die angegebene relative Schätzung der Phasenanteile für die Zeitreihen der Aerosolproben muss als sehr fraglich angesehen werden. TANI *et al.* gingen davon aus, dass die Reflexe der reinen Phase die maximale relative Intensität von 100% aufweisen, und daher die Intensität in Mischungen entsprechend dem relativen Anteil der Phase geringer sein müsste. Diese Annahme ist jedoch nicht gerechtfertigt und eignet sich allenfalls für sehr grobe Abschätzungen.

Die Problematik der Artefakt-Bildung durch Rekristallisationsvorgänge der impaktierten Proben wird erstmals in dieser Arbeit von TANI *et al.* diskutiert. Untermauert wird dies durch die Beobachtung, dass in manchen Proben makroskopisch sichtbare Ammoniumsulfat-Kristalle auf den Sammeloberflächen aufwuchsen. Dies bestätigt die Vermutung, dass in Abhängigkeit von der relativen Feuchte die Ammoniumsalze des Akkumulationsmodes in Form von Lösungströpfchen vorliegen. Die Probenahme schafft eine künstliche interne Durchmischung der gelösten Substanzen, die in der getrockneten Proben zu Artefakten kristallisieren. TANI *et al.* schlagen deshalb eine Probenahmetechnik vor, bei der die Partikel in einer hochviskosen Flüssigkeit impaktiert und so isoliert werden sollen.

STURGES und HARRISON (1984) fassen die wesentlichen Artefaktbildungsreaktionen noch einmal zusammen: Neutralisation, Displacement, Rekristallisation und Sublimation (2.13):



Die erhöhten Konzentrationen des besonders flüchtigen Ammoniumchlorids im Winter führen sie auf die starke Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes zurück. Außerdem sind im Winter insbesondere durch Hausbrand erhöhte Emissionen von HCl zu verzeichnen (STURGES *et al.* 1989). Als eine der wenigen veröffentlichten Untersuchungen konnten sie kristallines Ammoniumnitrat nachweisen. Dieses ist entweder in Form der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze gebunden oder liegt röntgenamorph vor (KLAUE 1992). Die Dissoziationsgleichgewichte von Ammoniumnitrat und -chlorid in der Atmosphäre behandelt Kapitel 2.4.2.

In der bislang aktuellsten und ausführlichsten Veröffentlichung stellen STURGES *et al.* (1989) die Ergebnisse semiquantitativer Phasenanalysen von Impaktorproben vor. Sie verwendeten einen vierstufigen SIERRA-Impaktor (Kap. 3.1) zur größenklassierten Probenahme. Als Sammeloberfläche der Impaktorstufen dienten Silikonöl-beschichtete PE-Folien, die zur Isolation der Partikel mit Hexan eluiert wurden. Als Backup-Filter setzten sie Polystyrol-Filter ein (Fa. Sartorius), die in Toluol löslich sind. Die suspendierten Grob- und Feinstaubpartikel wurden zur diffraktometrischen Analyse zusammen mit Korundpulver als internem Standard auf PVC-Filtern abgeschieden und vermessen. Die Ermittlung der Kalibrationsfaktoren der zu bestimmenden Salze erfolgte anhand von Standardmischungen, die in dünnen Schichten auf Glaträgern präpariert wurden. An dem von Sturges *et al.* vorgestellten Konzept der semiquantitativen Analyse sind jedoch wesentliche Kritikpunkte anzumerken. So bleibt unverständlich, warum die Standardmischungen nicht genau wie die Proben auf PVC-Filtern präpariert wurden, um eine weitgehende Angleichung der dünnen Schichten zu erreichen (Kap. 3.3) (JORDAN 1990). Hauptkritikpunkt ist jedoch die Anfertigung der Standardpulver, weil diese nach dem Mahlen in einer Kugelmühle lediglich durch Passieren eines 63 µm (325 mesh) Siebes homogenisiert wurden. Diese Vorbereitung ist nicht nur nach eigenen Erfahrungen unzureichend (KLUG und ALEXANDER 1973). Selbst für Substanzen mit einer guten Spaltbarkeit und geringer Koagulationsneigung wie Quarz oder Eskolait, die sich gut in einer Kugelmühle zerkleinern lassen, findet sich im Mahlgut eine breite Partikelgrößenverteilung (Kap. 3.3.3). Ammoniumsalze, die in der Kugelmühle zum Verkleben neigen, lassen sich jedoch auf diese Weise nicht in ausreichender Qualität präparieren.

Die dadurch zu erwartende unzureichende Präparatstatistik verringert die erzielbare Präzision der Analysen. Viel schwerer wiegen jedoch die systematischen Fehler aufgrund der Tatsache, dass die Salze des Akkumulationsmodes schon deutliche Linienverbreiterungen aufgrund der geringen Kristallitgrößen zeigen (Kap. 3.3.3). Die geringere Kristallinität der Proben gegenüber den Standardpulvern führt daher zu multiplikativ-systematischen Fehlern der Kalibrationsdaten (Kap. 4.4) (CLINE und SNYDER 1983).

STURGES *et al.* (1989) stellten wie schon TANI *et al.* (1984) die Bildung großer Kristalle auf den Impaktorstufen fest, die zu extremen Textureffekten bei der anschließenden XRD-

Analysen führten. Sie setzten zur Untersuchung der Artefakt-Bildung beheizte Impaktorstufen ein, welche durch eine Temperaturerhöhung von wenigen Grad Celcius die Kondensation von Wasserdampf verhindern und die schnelle Trocknung der Partikel begünstigen sollten. Der Vergleich der beheizten und unbeheizten Stufen in parallelen Probenahmeserien ergab, dass sich die Proben signifikant unterschieden. Während auf den beheizten Stufen die Anteile von Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalzen stiegen, sanken die Anteile von Ammoniumcalciumsulfat (Koktalt), Ammoniumbleisulfat und besonders Magnesiumsulfathydrat. Im Falle des Koktalts wurde eine ausgeprägte bimodale Partikelgrößen-Verteilung beobachtet. STURGES *et al.* ordneten den Feinstaubanteil des Koktalts auf dem Backup-Filter Artefaktbildungsreaktionen zu. Eigene Untersuchungen der Artefaktbildung von Koktalt und Boussingaultit (Ammoniummagnesiumsulfat) durch parallele Impaktor- und Filterprobenahmen ergaben ein ähnliches Bild (KLAUE 1992). Verdampfungsverluste von Ammoniumchlorid und -nitrat auf den beheizten Impaktorstufen waren nur in geringen Maße feststellbar (STURGES und HARRISON 1989, YOSHIZUMI und OKITA 1983).

In den Tabellen 2.3a. und 2.3b. sind die Ergebnisse der bislang veröffentlichten Untersuchungen kristalliner Bestandteile in atmosphärischen Aerosolen zusammengetragen. Trotz der Vielzahl von nachgewiesenen Phasen stellt man fest, dass die Zusammensetzungen der Aerosole an den verschiedensten Probenahmeorten hinsichtlich bestimmter Hauptkomponenten sehr ähnlich sind. So wird der Feinstaubanteil überall durch Ammoniumsulfat bestimmt, während Quarz, Tonminerale, Feldspäte, Calcit und Gips die mineralischen Grobstaubkomponenten dominieren. In marin beeinflussten Luftmassen finden sich zusätzlich *Sea-Spray* Anteile. Starke regionale Einflüsse erklären das Auftreten ungewöhnlicher Phasen (VOLAND und GÖTZE 1988). NAKAMURA (1988) führte quantitative Bestimmungen von Calcit und Gips in Luftstaubproben durch.

Obwohl in den bislang veröffentlichten Studien nahezu alle anhand der chemischen Zusammensetzung der Aerosole denkbaren kristallinen Verbindungen nachgewiesen wurden, und man auch das Problem der Artefaktbildung und -unterbindung erkannt hat, stehen weitergehende Untersuchungen zur Kontrolle und Quantifizierung dieser Effekte aus.



Tab. 2.3b. Übersicht der in verschiedenen Untersuchungen im atmosphärischen Aerosol nachgewiesenen kristallinen Phasen.

<i>Literatur</i>	BROSSET et al.	BIGGINS/ HARRISON	BIGGINS/ HARRISON	BIGGINS/ HARRISON	FUKASAWA et al.	O'CONNOR/ JAKLEVIC	DAVIS 1981 + 84	TANI et al.	HARRISON/ STURGES	VOLAND/ GÖTZE	STURGES/ HARRISON
Probenahme	1975	1979 a + b	1980	1980 + 83	1981	1981 + 84	1983	1984	1988	1989	
Land	Schweden	England	England	Japan	USA	USA	USA	England	1988	Kanada	
Ort	Westküste	NW-Engl.	London	Kofu	St. Louis	Utah	o.n.A.	Nord-Engl.	Freiberg	Toronto	
Baryt									✓		
Bassanit				✓							
Biotit				✓		✓					
Calcit		✓		✓		✓		✓		✓	
Chlorit				✓			✓				✓
Dolomit					✓						✓
Feldspat				✓	✓	✓		✓			✓
Gips		✓		✓		✓		✓			✓
Hämatit				✓						✓	
Illit					✓						✓
Kaolinit						✓					✓
Limonit						✓					✓
Magnetit						✓					✓
Mikroklin				✓		✓					
Mullit						✓					
Muskovit						✓					
Plagioklas				✓							✓
Quarz		✓		✓		✓		✓		✓	
Oligoklas						✓					
Silimanit										✓	
Tonminerale					✓						
ZnO										✓	

\* Angegeben als die entsprechende Ni- oder Co-Verbindung mit dem Hinweis, daß es auch die Eisenverbindung sein könnte. Da Co und Ni aufgrund der geringen Konzentrationen diffraktometrisch nicht nachweisbar sein dürften, handelt es sich wahrscheinlich um das Mohrit, welches ein sehr ähnliches Diffraktogramm aufweist.

## 2.4 Thermodynamik und Kinetik der Phasenübergänge im sekundären Aerosol

In Kapitel 2.2 wurde die besondere Rolle des Akkumulationsmodes für die Eigenschaften der Atmosphäre herausgestellt. Dabei wurde die Bedeutung der Wechselwirkung von Aerosolpartikeln mit Wasserdampf betont. Allerdings erfolgte die Beschreibung dieser Wechselwirkung bisher nur anhand der Köhler-Kurven - also sozusagen aus „der Sicht des Wasserdampfes“, die jedoch nicht die spezifischen Eigenschaften der vorliegenden Salze berücksichtigen und für Wasserdampfsättigungen deutlich unter 100% keine Aussagen ermöglichen (WINKLER 1973). Neben dem Gleichgewicht von Wasserdampf und Aerosol beeinflusst der Übergang flüchtiger Ammoniumsalze in die Gasphase die Zusammensetzung und Größenverteilung des Akkumulations- und Coarsemodes. In den folgenden Kapiteln werden daher die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen dieser Vorgänge erläutert, um folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Wie beeinflusst die relative Feuchte die Größe bzw. den Flüssigwassergehalt der Partikel in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung ?
- Wie hängen die Deliqueszenzeigenschaften hygroskopischer Salze von der Zusammensetzung und Temperatur ab ?
- Welchen Einfluss haben die relative Feuchte, die Temperatur sowie die Zusammensetzung des Aerosols auf das Gleichgewicht flüchtiger Ammoniumsalze zwischen partikulärer oder gelöster Phase einerseits und Gasphase andererseits ?

Die Lösung dieser Fragen bzw. ihre thermodynamische und kinetische Beschreibung ermöglichte die Entwicklung anorganischer Aerosolmodelle, die mit Hilfe numerischer, computergestützter Verfahren in der Lage sind, weitreichende Vorhersagen über die Eigenschaften des Aerosols zu treffen (Kap. 2.4.3).

Im Rahmen dieser Arbeit war es besonders wichtig, Informationen darüber zu gewinnen, ob eine detektierte kristalline Phase unter den atmosphärischen Bedingungen des Probenahmezeitraumes existiert haben kann oder ob diese aufgrund der Temperatur, der Zusammensetzung und der relativen Feuchte in gelöster Form vorgelegen haben muss.

### 2.4.1 Der Wassergehalt hygroskopischer Aerosole

#### *Deliqueszenz- und Effloreszenz-Eigenschaften von Salzen und Salzgemischen*

Praktisch alle Aerosolpartikel wachsen durch die Aufnahme von Wassermolekülen, wenn die relative Feuchte steigt. Das Wasser kann in gebundener oder ungebundener Form vorliegen (PILINIS *et al.* 1989). Als gebunden bezeichnet man Wassermoleküle, die in Gestalt von Kristallwasser eine chemische Bindung eingehen. Für die Masse atmosphärischer Aerosole ist dieser Beitrag jedoch vernachlässigbar klein, genauso wie die Masse physi- oder chemisorbierter Wassermoleküle auf der Oberfläche unlöslicher Partikel. Auch für einen löslichen Salzpartikel ist die Aufnahme von Wasser solange gering, bis die Deliqueszenzfeuchte erreicht wird (Kap. 1).

An diesem Punkt nimmt der Salzpartikel schlagartig Wasser auf, bis eine gesättigte Lösung entstanden ist. Die Menge des kondensierenden Wassers hängt von der Löslichkeit des Salzes ab, so dass das resultierende Größenwachstum eine Funktion der Dichte des Salzpartikels und der gesättigten Lösung ist. Steigt die Feuchte weiter an, kondensiert Wasserdampf, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht der Wasseraktivität in der flüssigen und gasförmigen Phase einstellt. Die Wachstumskurve des Partikels zeigt oberhalb der RHD keinen Unterschied für steigende oder sinkende Feuchten. Fällt die relative Feuchte unter die RHD, kann es infolge kinetischer Nukleationshemmungen zu Übersättigungserscheinungen kommen („Hystereseeffekt“). Das Salz kristallisiert erst dann aus diesem metastabilen Zustand (ANSARI und PANDIS 2000), wenn aufgrund der Übersättigung die homogene Nukleation hinreichend wahrscheinlich ist. Die Kristallisationsfeuchte (RHE) kann erheblich unter der RHD liegen und zeigt dabei charakteristische, reproduzierbare Werte für definierte Salzlösungen (TANG und MUNKELWITZ 1984, 1986b, 1993, ORR *et al.* 1958). Während die Deliqueszenz- und Effloreszenz-Eigenschaften von binären Salzen der Form  $A_nB_m$  noch einfach zu beschreiben sind, komplizieren sich die Verhältnisse bei Salzmischungen höherer Ordnungen und bei Doppelsalzen.

Die Wachstumsfunktionen und die Hystereseeffekte künstlicher Salzpartikel wurden vielfach untersucht und stehen im Einklang mit den theoretischen Überlegungen (TANG 1976, 1980a, TANG *et al.* 1977a, 1978, 1981, 1986, TANG und MUNKELWITZ 1977b, 1986a, SPANN und RICHARDSON 1985). Für diese Experimente kam vorwiegend die *Electrodynamik Balance* zum Einsatz, die im letzten Abschnitt dieses Kapitels näher beschrieben wird. Diese Methode erlaubt die direkte Beobachtung der feuchtigkeitsbedingten Größenänderung einzelner Partikel ( $\varnothing 10\text{-}30\ \mu\text{m}$ ), welche durch elektrostatische Kräfte in einem Quadrupolfeld in der Schwebelage gehalten werden.

Die Abhängigkeit der Deliqueszenzfeuchte von der Zusammensetzung wurde anhand von Beobachtungen (KIRGINTSEV und TRUSHIKOVA 1968) und in einer Reihe halbempirischer Modelle beschrieben (HÄNEL 1976, SLOANE 1986). WEXLER und SEINFELD (1991) zeigen, dass für Salzmischungen, **in denen keine weiteren Reaktionen stattfinden**, die RHD eines Salzes, welches im Gleichgewicht mit der Mehrkomponenten-Lösung steht, immer geringer ist, als die der reinen Phase. Die wichtigste Reaktion in diesem Zusammenhang ist die Bildung von Doppelsalzen. Dieser Umstand muss für die Partikel des Akkumulationsmodes beachtet werden, da es in den Systemen  $\text{NH}_4^+\text{-NO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  zur Ausbildung von Doppelsalzen kommt.

Thermodynamische Berechnungen ergeben, dass dieser Punkt – unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung – immer der Wasseraktivität der Mischung entspricht, welche nach dem Löslichkeitsdiagramm die höchste Löslichkeit besitzt (eutektischer Punkt) und damit auch die niedrigste Wasseraktivität zeigt. Die gemeinsame RHD der Mischung (MRHD: *Mutual RHD*) ist somit auch die relative Feuchte, unterhalb derer **im Gleichgewicht** nur noch die trockenen, festen Salze vorliegen können. Oberhalb der MRHD liegen – je nach der Zusammensetzung – eine oder mehrere feste Phasen im Gleichgewicht mit der konzentrierten bzw. gesättigten Lösung dieser Salze vor. Bei einer weiteren Erhöhung der relative Feuchte geht immer mehr Substanz der festen Phasen in Lösung, bis – in

Abhängigkeit von der Löslichkeit – die verschiedenen festen Phasen nacheinander verschwinden. Darüber hinaus erfolgt das Partikelwachstum kontinuierlich (TANG 1976). Die Interpretation der Lösungs- und Kristallisationsvorgänge erfolgt anhand der Löslichkeitsdiagramme (TANG und MUNKELWITZ 1977b). Die kontinuierliche Auflösung des Mischsalzpartikels oberhalb der MRHD hat auch zur Konsequenz, dass die einzige diskontinuierliche Massenänderung des Partikels durch die Wasseraufnahme ab diesem Punkt stattfindet. Die größte Stufe für diese Unstetigkeit der Wachstumsfunktion vs. der relativen Feuchte ist dann zu erwarten, wenn die Mischung der eutektischen Zusammensetzung entspricht, und der Partikel in einem Schritt in Lösung geht (TANG *et al.* 1978). Für intern gemischte Aerosole sind daher entgegen den Annahmen einiger Autoren (z.B. PILINIS *et al.* 1987, ROOD *et al.* 1987a) stetige Wachstumskurve zu erwarten (WINKLER 1973, 1988, WEXLER und SEINFELD 1991). Die Unstetigkeiten der Wachstumsfunktion für sinkende Feuchten aufgrund der verzögerten Effloreszenz der reinen und gemischten Lösungen sind allerdings nicht thermodynamisch bedingt und können daher nicht analog der Überlegungen zur MRHD beschrieben werden.

Die Werte der relativen Deliqueszenz- und Effloreszenzfeuchten einiger typischer Salze und der gemeinsamen RHD/E einiger Salzgemische fasst die Tab. 2.4 zusammen. Der hervorgehobene (*falsche*) Wert für das Doppelsalz  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird anhand des Löslichkeitsdiagramms kommentiert (s.u.).

Tab. 2.4: Relative Deliqueszenz- und Effloreszenzfeuchten einiger typischer Salze und Salzgemische in ambienten Aerosolen.

Salz	rel. Deliqueszenzfeuchte		rel. Effloreszenzfeuchte
	25°C	30°C	25°C
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$79,9 \pm 0,5$ <sup>1</sup>	79,2 <sup>3</sup>	36 <sup>2</sup> , 40 <sup>4</sup>
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	69,0 <sup>2</sup>		
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	39,0 <sup>2</sup>		
$2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \bullet (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	56,4 <sup>2</sup>		
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	61,8 <sup>1</sup>	59,4 <sup>3</sup>	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	80,0	77,2 <sup>3</sup>	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$84,2 \pm 0,4$ <sup>1</sup>		
$\text{NaNO}_3$	$74,3 \pm 0,4$ <sup>1</sup>	72,4 <sup>3</sup>	
$\text{NaCl}$	$75,3 \pm 0,1$ <sup>1</sup>	75,2 <sup>3</sup>	43 <sup>2</sup> , 42 <sup>4</sup>
$\text{KCl}$	$84,2 \pm 0,3$ <sup>1</sup>		53 <sup>2</sup> , 48 <sup>4</sup>
	gemeinsame RHD (MRHD)		gemeinsame RHE (MRHE)
$\text{NaCl-KCl}$	$72,7 \pm 0,3$ <sup>1</sup>		38 <sup>2</sup>
$\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	$72,2 \pm 0,2$ <sup>1</sup>		
$\text{NaNO}_3\text{-NaCl}$		67,6 <sup>3</sup>	
$\text{NaNO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$		51,9 <sup>3</sup>	
$\text{NaNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$		46,3 <sup>3</sup>	
$\text{NaCl-NH}_4\text{Cl}$		68,8 <sup>3</sup>	
$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$		62,3 <sup>3</sup>	
$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$		51,4 <sup>3</sup>	
<sup>1</sup> TANG u. MUNKELWITZ 1993, <sup>2</sup> TANG 1980a, <sup>3</sup> MERZ <i>et al.</i> 1933, <sup>4</sup> ORR <i>et al.</i> 1958			

Größere Unstetigkeiten der Wachstumsfunktion durch reine Phasen in verschiedenen Partikeln sind somit nur für ein extern gemischtes Aerosol zu erwarten. In diesem Fall würden flüssige und feste Aerosolpartikel nebeneinander existieren, wenn für einzelne Partikel die Deliqueszenzfeuchte überschritten wurde oder nicht. Das atmosphärische Aerosol bildet jedoch ein System aus intern und extern gemischten, löslichen und unlöslichen Partikeln, deren Salzmischungen verschiedene Mehrphasen-Gleichgewichte durchschreiten, bevor sie eine homogene Lösung bilden.

Die Untersuchung der externen und internen Durchmischung in ambienten Aerosolen ist daher zur Beurteilung der Wasseraufnahme der Aerosole essentiell. AHLBERG *et al.* (1978) sowie COVERT und HEINTZENBERG (1984) verwendeten zwei parallele Impaktorprobenahmen, von denen eine konventionell betrieben wurde, während die andere bei einer künstlichen Befeuchtung von 95% r. F. erfolgte. Die chemische Analyse der Impaktorstufen zeigte, dass durch die Befeuchtung des Aerosols der Sulfat-Anteil zu deutlich grösseren

Partikelklassen wuchs, und der Rußanteil praktisch unverändert blieb. Das gleiche Ergebnis einer externen Durchmischung der löslichen und unlöslicher Feinstaubanteile erzielten eine Reihe von weltweiten Untersuchungen (SVENNINGSSON *et al.* 1992, COVERT *et al.* 1991, MCMURRY und STOLZENBURG 1989), in denen ein *Tandem-Differential-Mobility-Analyser*-Aufbau nach LIU *et al.* (1978) eingesetzt wurde. Der Tandem-DMA erlaubt die Abtrennung einer monodispersen Aerosolfraction, welche nach definierter Befeuchtung durch den zweiten DMA hinsichtlich des Partikelwachstums analysiert wird. Die nachgewiesene externe Durchmischung löslicher und unlöslicher Komponenten muss bei der Beurteilung der optischen Eigenschaften (TANG *et al.* 1981), der Verweilzeiten, der Aktivierung als CCN und der Reaktivität für heterogene Reaktionen des sekundären Aerosols beachtet werden (Heintzenberg 1989).

Die Eigenschaften und die Bildungsmechanismen des sekundären Aerosols sprechen allerdings für eine starke interne Durchmischung zumindest der löslichen Bestandteile (WINKLER 1973). Mit gravimetrischen Verfahren (WINKLER und JUNGE 1972, WINKLER 1973, 1988, WINKLER *et al.* 1981) und optischen *in-situ*-Methoden (WINKLER 1988, COVERT *et al.* 1972) wurde das Wachstum ambientser Aerosole als Funktion der relativen Feuchte untersucht. Winkler *et al.* stellten dabei sehr stetige Wachstumsfunktionen der Partikelmasse vs. der r. F. fest. Allgemein kann man die Wachstumskurve des Akkumulationsmodes für das gravimetrische Verfahren wie folgt beschreiben: Unterhalb einer relativen Feuchte von 40% liegen alle wesentlichen Salze in fester Form vor. Lediglich freie Schwefelsäuretröpfchen wachsen auch bei extrem niedrigen Feuchten; diese spielen allerdings nur unter besonderen Bedingungen wie Nebelereignissen eine bedeutende Rolle. Ab 40% r. F. erreicht die Feuchte z.B. den Deliqueszenzpunkt von  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  und ein verstärktes Größenwachstum betreffender Partikel setzt ein. Mit steigender Feuchte werden weitere Deliquenzpunkte einzelner, gemischter Salzfraktionen erreicht, deren Lösungen wiederum andere Salzanteile partiell anlösen können. Spätestens ab einer Feuchte, die der RHD des Salzes mit höchsten kritischen Feuchte entspricht (im Feinstaubmode  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 80% r. F.), gehen alle löslichen Anteile in die flüssige Phase über. Eine weitere Erhöhung der Feuchte bewirkt eine zunehmende Verdünnung der Lösung. Die Hysterese bei sinkender Feuchte ist unterhalb 80% r. F. nur schwach ausgeprägt und ebenfalls ohne Unstetigkeiten in der Wachstumsfunktion. Die Massenänderung des Nucleationsmodes entspricht etwa der des Akkumulationsmodes, jedoch ist aufgrund des höheren Sulfatanteils eine Unstetigkeit der Wachstumsfunktion ab 75% r. F. zu bemerken, die der MRHD von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zuzuordnen ist.

Marine Aitkenteilchen zeigen ein etwas stärkeres Partikelwachstum als urbane Nuclei, da sie höhere Anteile von schwefelsauren Ammoniumsulfaten besitzen.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für marine Grobstaubaerosole. Der grosse Anteil von NaCl bewirkt, dass es ab einer r. F. von 70% zur Ausbildung einer Stufe des Partikelwachstums kommt. Durch die Überlagerung der Wasseraufnahme durch andere Salzanteile ist diese Stufe nicht so steil ausgeprägt wie für den reinen Salzpartikel. Durch die verzögerte Effloreszenz des NaCl entsteht ein deutlicher Hysterese-Effekt.

Der wesentliche Nachteil der gravimetrischen Verfahren ist, dass schon durch die Probenahme und die Probenaufbereitung eine interne Durchmischung der Salze erzeugt wird, und außerdem Kontakte mit weiteren Oberflächen entstehen. So befeuchtete Winkler das Aerosol vor der Impaktorprobenahme, um Partikelverluste der für diese Versuche unbeschichteten Sammeloberflächen zu verhindern (WINKLER 1988). Der Vergleich mit optischen *in-situ* Verfahren (WINKLER 1981, COVERT *et al.* 1972) ergab jedoch vergleichbare Resultate und bestätigte den Eindruck der internen Durchmischung zumindest der löslichen Salze. Das Vorhandensein unlöslicher Anteile sowie organischer Verbindungen, die als Kondensationskerne wirken können, lässt die extremen Übersättigungen reiner einkomponenten Salzlösungen als unwahrscheinlich erscheinen (SAXENA 1983, TANG 1980a), wie es die schwächer ausgeprägten Hystereseffekte bestätigen (Abb. 2.4.). Dennoch konnten in vielen Untersuchungen ambienter Aerosole Übersättigungen festgestellt werden (ORR *et al.* 1958, ROOD *et al.* 1985, 1987a+b).

Um die Nachteile der indirekten gravimetrischen Methode zu umgehen und um den Wassergehalt realer Aerosole bestimmen zu können, sind direkte *on-line*-Methoden notwendig (COVERT *et al.* 1972, WEISS *et al.* 1982, ROOD *et al.* 1985, 1987a+b). Mit Hilfe der sogenannten „Humidograph/Thermidograph“ Anordnung bestimmten sie den Anteil metastabil gebundenen Wassers der übersättigten, flüssigen Aerosolpartikel in Riverside, Californien. Sie fanden zu über 86% des Beobachtungszeitrumes die Partikel des Akkumulationsmodes in Form der Lösungströpfchen vor. Diese waren in der Zahl zu mehr als 70% übersättigt. Die Deliqueszenz von Ammoniumsulfat wurde zwischen 73 und 78 % r. F. bestimmt (siehe auch KOULOUSOU-VAKAKIS und ROOD 1994). WEISS *et al.* (1982) fanden dagegen keine Übersättigung bei Untersuchungen von Aerosolen in Virginia. Zu der Technik der „Humidograph-Thermidograph“-Untersuchungen von ambienten Aerosole muss man jedoch anmerken, dass diese durch die thermische Vorbehandlung nicht wirklich *in-situ* durchgeführt werden. Das Erhitzen der Partikel dient der Trocknung sowie nachfolgend der Verdampfung leichtflüchtiger organischer Verbindungen sowie von Ammoniumnitrat. Dieses Verfahren ändert die Phasenzusammensetzung der Aerosolpartikel und erscheint daher insbesondere für die Untersuchung anthropogen beeinflusster Aerosole mit hohen Nitrat-Anteilen ungeeignet.

In der Abbildung 2.4 sind die bisher diskutierten Wachstumsfunktionen von Aerosolpartikeln in Form der relative Veränderung des Partikeldurchmessers als Funktion der relativen Feuchte zusammengefasst.

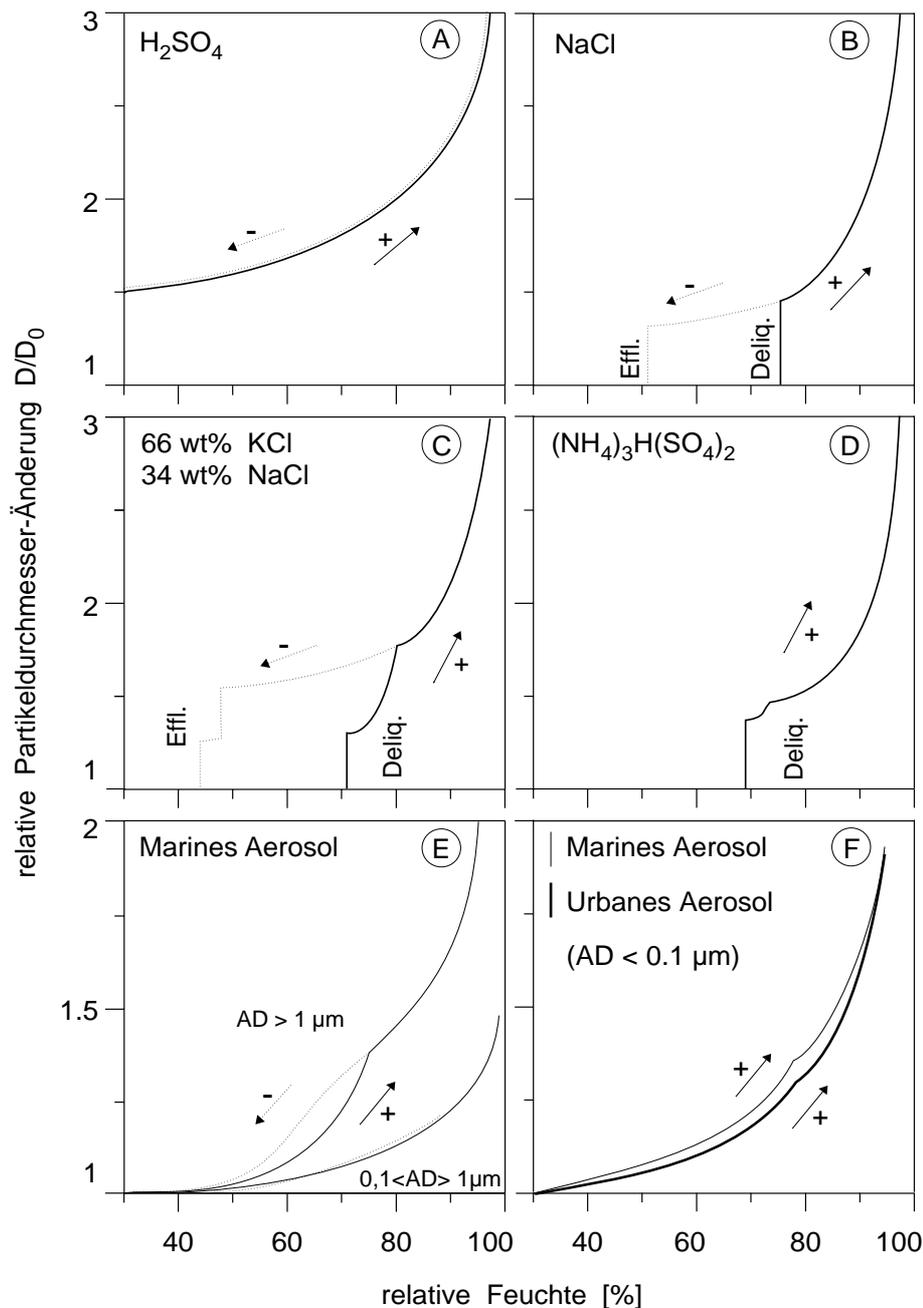


Abb. 2.4: Darstellung der relativen Änderung des Partikeldurchmessers als Funktion der rel. Feuchte. Die Wachstumskurven der Abbildungen A-D wurden direkt mit Hilfe der Electro-Dynamic-Balance erzeugt (TANG und MUNKELWITZ 1993, TANG 1980a, STELSON und SEINFELD 1982a)(2.4.2.). Die Abbildungen E+F sind berechnete Kurven, die anhand der Ergebnisse der gravimetrischen Verfahren (WINKLER 1973, 1988) gewonnen wurden. Die Form der Wachstumskurven oberhalb der (M)RHD für Gleichgewichtsbedingungen beschreiben TANG (1976) sowie TANG und MUNKELWITZ (1977b).

Die Abb. 2.4D zeigt das Deliqueszenzverhalten des **Doppelsalzes** Letovicit. Bei der RHD von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (69 % r. F.) setzt das Größenwachstum des Salzpartikels ein, jedoch ergibt sich im Unterschied zu anderen einphasigen Systemen – wie im Falle der nicht-eutektischen

Mischung von KCl-NaCl (die eutektische Mischung entspräche einem Gewichtsanteil von 64% NaCl und 36% KCl) in Abb. 2.4C – eine weitere Stufe. Nach der Deliqueszenz der gemischten Anteile von NaCl und KCl setzt ab einer relativen Partikeldurchmesseränderung von ca. 1,25 die Deliqueszenz des überschüssigen, festen KCl-Anteils in der flüssigen Mischphase ein. Die Form der Kurve erklärt sich aus der Überlagerung der Wachstumskurve der flüssigen Mischphase und der Deliqueszenz des KCl.

Für das Deliqueszenzverhalten des Letovicits ist zu beachten, dass es sich bei diesem Doppelsalz um eine bei Raumtemperatur **inkongruent** lösliche Verbindung handelt. Das heißt, die gesättigte Lösung des Systems  $\text{NH}_4^+ \text{-H}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$  über dem reinen Bodenkörper Letovicit hat eine andere Zusammensetzung, als nach der Stöchiometrie des Doppelsalzes zu erwarten ist (die Linie 1 -  $\text{H}_2\text{O}$  schneidet nicht den Punkt B, siehe Abb 2.5). Die hier diskutierten Zusammenhänge verdeutlicht die Darstellung des Löslichkeitsdiagramms des ternären Systems  $\text{NH}_4^+ \text{-H}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$  in Abb. 2.5, aufgestellt anhand der Daten aus SEIDELL und LINKE (1965):

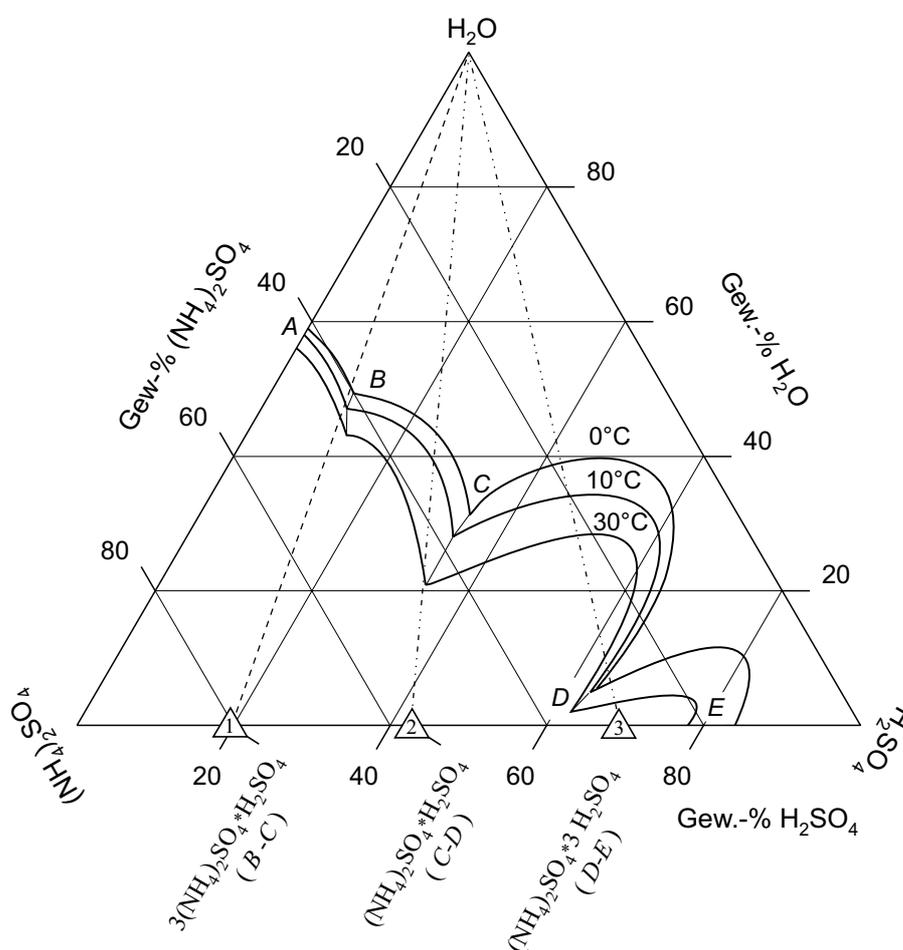


Abb. 2.5: Löslichkeitsdiagramm des Systems  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{-H}_2\text{SO}_4 \text{-H}_2\text{O}$ .

Das bedeutet, dass man reines Letovicit bei Raumtemperatur nur aus einer Lösung mit einem leichten Überschuss von Schwefelsäure fällen kann. Aus der stöchiometrischen Lösung würde zunächst  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kristallisieren, bevor das Letovicit durch den dadurch entstehenden Protonenüberschuss fällt. Umgekehrt entsteht beim Lösen des Letovicits in

Wasser intermediär  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , welches für die Unstetigkeit der Wachstumskurve ab einer relativen Partikelgrößenänderung von ca. 1,3 verantwortlich ist.

Die RHD von Letovicit zeigt, dass aufgrund der Doppelsalzbildung die Regeln der gemeinsamen RHD von Mischungen nicht gelten: Würde man Letovicit aufgrund seiner Zusammensetzung als Mischung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  auffassen, müsste nach den obengenannten Gesetzmäßigkeiten die MRHD unter der des Ammoniumhydrogensulfates liegen. Ein ganz extremes Beispiel für die Löslichkeitserniedrigung durch die Kristallisation eines Doppelsalzes ist z.B. die Bildung von Alaun im System  $\text{K}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ .

Der in Tabelle 2.4. zitierte Wert des Deliqueszenzpunktes von  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) (TANG 1980) ist daher schon nach einer einfachen Betrachtung des Löslichkeitsdiagramms des Systems  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  als *inkorrekt* zu erkennen. Die Angabe dieses viel zitierten Wertes (u.a. FINNLAYSON-PITTS 1986, WEXLER und SEINFELD 1991) ist deshalb umso unverständlicher, weil TANG schon 1976 feststellte, dass man für das oben angeführte Ammoniumsulfat-Schwefelsäure-System alle Vorhersagen bezüglich der Wasseraufnahme und der dabei auftretenden Phasenübergänge anhand der Löslichkeitsdiagramme gewinnen kann. Allerdings stellte der Wert von Tang bis 1994 (Klaue und Dannecker) die einzige experimentelle Untersuchung der DRH von **2:1** dar, wenn auch unklar ist, wie der Wert der RHD gemessen wurde. Da es sich bei den Doppelsalzen  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**) um stark inkongruent lösliche Salze handelt, können die reinen Phasen bei Raumtemperatur nicht aus den stöchiometrischen Lösungen in reiner Form gefällt werden. Tang erzeugt die Partikel, welche in die *Electro-Dynamic-Balance* eingebracht werden, durch das Zerstäuben und Trocknen einer entsprechenden Salzlösung. Die angegebene Mischung von 55 Gew.-%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 45 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ergäbe nach dem Trocknen auch bei tieferen Temperaturen immer eine Mischung von Ammoniumsulfat und **2:1** (*eine Mischung aus 55 % Ammoniumnitrat und 45 % Ammoniumsulfat entspräche einem molaren Verhältnis von 2:1*). Aber auch ein Partikel dieser Zusammensetzung weist keinen gemeinsamen Deliqueszenzpunkt von 56,4 % auf.

Zur Verdeutlichung dieser Aussagen zeigt die Abbildung 2.6. das Löslichkeitsdiagramm des ternären Systems  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ . Im Vorgriff auf die eigenen Kristallisationsversuche bei tiefen Temperaturen ( $-15^\circ\text{C}$ ) (Kap. 3.2.2 und A1.) ist auch diese Isotherme dargestellt. Die anderen Werte sind entsprechenden Datensammlungen (SILCOCK 1979, SEIDEL und LINKE 1965) entnommen (Kap. A1).

Wie anhand der Existenzgebiete der beiden Doppelsalze zu erkennen ist, liegt der Wassergehalt und somit die Wasseraktivität (Kap. 2.4.1) für die  $25^\circ\text{C}$ -Isothermen der Lösungen, die im Gleichgewicht mit den Doppelsalzen als Bodenkörper vorliegen, deutlich über dem des reinen Ammoniumnitrats. Lediglich für den Bereich geringer Sulfatanteile bis zur Existenzgrenze des **3:1**-Salzes sinkt der Wassergehalt leicht unter den der gesättigten Ammoniumnitrat-Lösung.

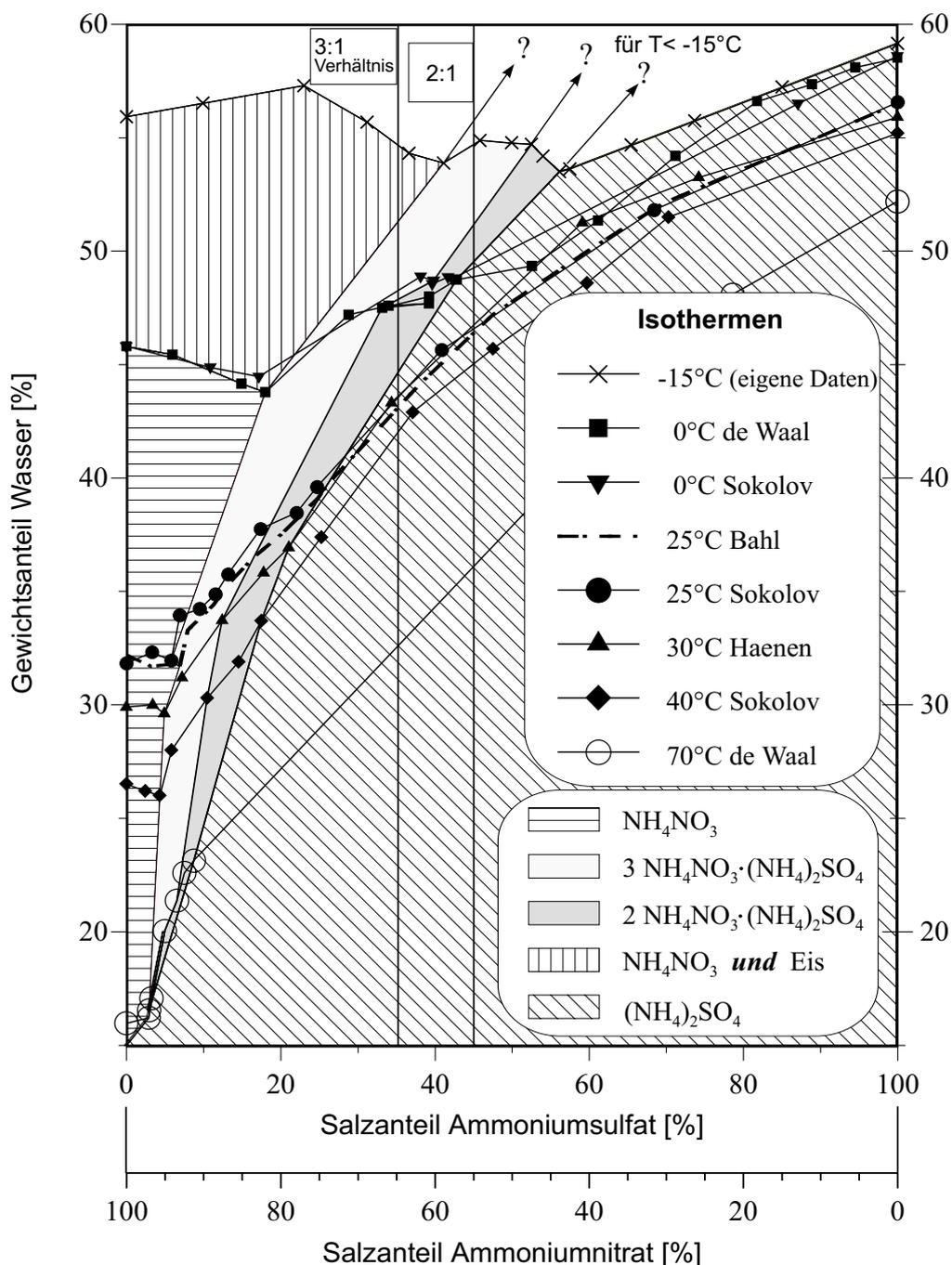


Abb. 2.6: Das Löslichkeitsdiagramm des Systems  $\text{NH}_4^+\text{-NO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ .

Die Bodenkörper und Wasseraktivitäten dieses Systems wurden für verschiedene Isothermen schon vor 1970 untersucht (EMONS und KLOTH 1968, EMONS und HAHN 1970). Die angegebenen Existenzbereiche der Doppelsalze weichen zwar für diese Untersuchungen von denen der übrigen Quellen ab, aber die gemessenen Wasseraktivitäten stimmen gut mit theoretischen Werten (STELSON und SEINFELD 1982a) und neueren Messwerten (CHAN *et al.* 1992) überein. Der **tiefste** Wert eines Polynomfits der Wasseraktivität der gesättigten Lösungen anhand der Messwerte von EMONS und HAHN (1970) liegt für eine Mischung mit einem Ionenstärkeanteil von etwa 0,9 an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei ca. 61 % r. F.. Deshalb war es schon

weit vor der Veröffentlichung des Wertes von TANG (1980) evident, dass die Deliqueszenzfeuchte von  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \bullet (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nicht bei 56,4 % r. F. liegen kann. In einer Veröffentlichung vom POTUKUCHI und WEXLER (1995) (siehe auch SEINFELD 1998) wird im Wesentlichen der gleichen Argumentation gefolgt und eine RHD für **2:1** von 68% postuliert. Allerdings wird in dieser Veröffentlichung die Existenz von **3:1** nicht behandelt und schließt daher einen besonders wichtigen und komplexen Phasenübergang (**3:1** - **2:1**) aus. Diese Veröffentlichung erfolgte zudem einige Monate nach KLAUE und DANNECKER (1994) und KLAUE *et al.* (1994) bzw. die Diskussion um den korrekten Wert der Doppelsalze durch WEXLER wurde erst durch die Präsentation von KLAUE *et al.* (1994) angeregt (WEXLER 1995).

Für das Deliqueszenzverhalten der stark inkongruent löslichen Doppelsalze **2:1** und **3:1** stellten sich einige Fragen, welche im Rahmen dieser Arbeit durch spezielle Untersuchungen geklärt werden sollten, z.B.:

- Welche Punkte der Isothermen repräsentieren die RHD der reinen Doppelsalze ?
- Welche Mehrphasengleichgewichte werden bei der partiellen Wasseraufnahme am Deliqueszenzpunkt durchlaufen ?

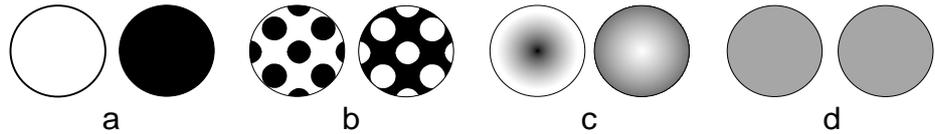
Da die Salze bei 25°C aus einer Lösung mit einem Nitrat- zu Sulfatverhältnis von etwa 6:1 fallen, schien es fraglich, ob z.B. für die Deliqueszenz von **3:1** auch das Existenzgebiet des **2:1** Salzes durchlaufen wird.

Geht man davon aus, dass die Unstetigkeitsstellen der Isothermen bzw. die invarianten Punkte an der Grenze der Existenzgebiete von **3:1** zu **2:1** und von **2:1** zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  die höchsten Wasseraktivitäten ( $a_w$ ) zeigen, bei denen die Doppelsalze noch existieren, so sollten deren  $a_w$  die RHD von **3:1** bzw. **2:1** repräsentieren. Wenn diese Hypothese richtig ist, dann haben TANG *et al.* (1981) selbst die gemeinsame Deliqueszenz von **2:1** und Ammoniumsulfat am invarianten Punkt der Existenzgebiete von **2:1** und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bestimmt. Bei der Aufnahme der Wachstumskurve einer Mischung von 83 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 17 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  stellten sie einen ersten Deliqueszenzpunkt bei einer relativen Feuchte von 65,7 % fest, die sie der Wasseraktivität dieses „eutektischen“ Punktes zuordneten. TANG *et al.* (1981) bezeichnen in dieser Arbeit die drei invarianten Punkte des Systems fälschlicherweise als **eutektisch**, obwohl man sie in Anlehnung an inkongruent schmelzende Verbindungen als **peritektisch** bezeichnen muss (ATKINS 1988). Erst bei niedrigen Temperaturen ( $< 0^\circ \text{ C}$ ) weisen die Doppelsalze eine kongruente Löslichkeit auf (Abb. 2.6.), und die invarianten Punkte zeigen erniedrigte Wasserkonzentrationen gegenüber den reinen Phasen auf, so dass von eutektischen Punkten gesprochen werden muss.

Ein bislang wenig diskutierter Aspekt im Zusammenhang mit den Deliqueszenzfeuchten ist der mögliche Einfluss der Mikrostruktur der Partikel. In Abbildung 2.7 sind einige denkbare Formen der internen und externen Durchmischung von Mehrkomponenten-Aerosolen zusammengefasst:

Abb. 2.7:

Mögliche Formen der internen und externen Durchmischung von Partikeln.



Neben den Grenzfällen der vollständigen externen oder internen Durchmischung (**a**, **d**) können polykristalline Partikel (**b**) mit verschiedenen Domänengrößen und Kristallisationsgraden vorliegen. Bei Komponenten mit unterschiedlichen Löslichkeiten oder Effloreszenzfeuchten ist die Bildung von Schalen unterschiedlicher Zusammensetzung sehr wahrscheinlich (**b**) (LEONG 1981, 1986). Dies gilt auch für Systeme, die inkongruent lösliche Phasen bilden, weil sich beim Auskristallisieren der unterschiedlichen Phasen durch das fortschreitende Austrocknen des Lösungströpfchens die Zusammensetzung der Lösung ändert und so verschiedene Phasengrenzgebiete durchschritten werden. Die Entstehung von anorganischen Schichten wird auch für die Kondensation flüchtiger Ammoniumsalze diskutiert (Kap. 2.4.2) und könnte eine Erklärung für das Auftreten größerer amorpher Anteile von Ammoniumnitrat bieten (Kap. 2.3.2). Der Grad der internen Durchmischung und deren thermodynamische Eigenschaften beeinflussen wiederum den Dampfdruck von Ammoniak, Salpetersäure und Salzsäure über den flüchtigen festen Phasen (Kap. 2.4.2). Die mögliche Bildung organischer Filme auf festen und flüssigen Partikeln wurde schon in Kapitel 2.1 erwähnt.

Die Übergänge der Formen von **b** oder **c** nach **d** sind fließend, so dass ein völlig homogener zusammengesetzter Partikel nur für die flüssige Phase zu erwarten ist. Selbst für den Zustand von **d** sind Grenzfälle denkbar, da es sich um eine feindisperse Mischung, eine feste Lösung oder um ein Doppelsalz handeln könnte.

Die Konsequenz dieser verschiedenen Mikrostrukturen und Durchmischungen ist, dass die bloßen thermodynamischen Daten massiver Substanzen oder reiner künstlicher Partikel unter Umständen nicht geeignet sind, die Deliqueszenz- und Effloreszenzeigenschaften und somit den Wassergehalt des atmosphärischen Aerosols zu berechnen. Dies ist nicht zuletzt deshalb ein wichtiger Aspekt, weil die bisherigen Untersuchungen der Hygroskopizität atmosphärischer Aerosole (s.o.) schwerwiegende Veränderungen der externen und internen Durchmischung der Partikel und damit der Phasenzusammensetzung in Kauf genommen haben.

### ***Die Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchte***

Neben der Zusammensetzung beeinflusst vor allem die Temperatur das thermodynamische Gleichgewicht von Salzen und deren Lösungen. Die Deliqueszenz- und Effloreszenzfeuchten zeigen dabei eine umso stärkere Temperaturabhängigkeit, je höher die Wärmetönung der Lösungsreaktion ist.

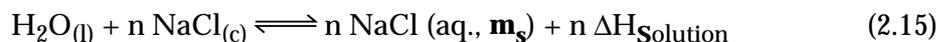
WEXLER und HASEGAWA (1954) untersuchten die relative Feuchte über verschiedenen, gesättigten Salzlösungen als Funktion der Temperatur im Bereich von 0-50°C.

Sie stellten starke Unterschiede der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsfeuchte für verschiedenen Salze fest. Während NaCl und Ammoniumsulfat einen geringen bis mäßigen Effekt zeigten, änderten sich z.B. die Wasseraktivitäten der gesättigten KNO<sub>3</sub>- und Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösungen um bis zu 15 % r. F..

Schon 1922 verwendeten EDGAR und SWAN die *van't Hoff'sche* Gleichung, um die Löslichkeit mit der Integralen Lösungsenthalpie zu verknüpfen. Sie erhielten eine Funktion, die zeigte, dass der natürliche Logarithmus der Wasseraktivität in begrenzten Temperaturbereichen eine lineare Funktion der Konzentration ist. WEXLER und SEINFELD (1991) entwickelten eine Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsfeuchte. Sie setzten voraus, dass die integrale Lösungswärme der Salze und die Verdampfungsenthalpie des Wassers im betrachteten Temperaturbereich von 283-313 K konstant ist **sowie zusätzlich**, dass die Sättigungskonzentration der Elektrolyten vernachlässigbar ändert. Die letztere Annahme ist insbesondere für Salze mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit auch im Bereich von nur 10 Kelvin nur bedingt gegeben. Wexler und Seinfeld erzielten mit der entwickelten Beziehung dennoch für eine Reihe von Salzen hinreichend gute Übereinstimmungen mit den derzeit verfügbaren thermodynamischen Daten (WAGMAN *et al.* 1982).

TANG und MUNKELWITZ (1993) stellten eine allgemeingültigere Gleichung auf, die zumindest die Änderung der Sättigungskonzentration mit der Temperatur berücksichtigt:

Angenommen, ein NaCl-Partikel steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden feuchten Luft der Temperatur  $T$  [K]. Erreicht der Wasserdampfpartialdruck  $p$  ( $\equiv a_w$ ) die Deliqueszenzfeuchte, kondensiert der Wasserdampf, und es bildet sich eine gesättigte Lösung. Für die weiteren Berechnungen betrachtet man die Reaktion von  $n$  mol kristallinem NaCl<sub>(c)</sub> mit 1 mol H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, wodurch sich eine gesättigte Lösung der Molarität  $m_s$  bildet. Zur Vereinfachung der weiteren Betrachtungen setzt man einen Partikelradius von mehr als 0,1  $\mu\text{m}$  voraus, so dass der Kelvin-Effekt vernachlässigbar ist. Betrachtet man die Reaktionswärmen der Phasenübergänge, so lassen sich zwei Teilschritte formulieren:



Die gesamte Reaktionsenthalpie der beiden Teilschritte ergibt sich als Differenz der partiellen Lösungswärme und der Verdampfungsenthalpie (die betragsmäßig der Kondensationswärme entspricht):

$$\Delta H = n \Delta H_{\text{Solution}} - \Delta H_{\text{Verdampfung}} \quad (2.16)$$

Wendet man darauf die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* an, ergibt sich mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$ :

$$d \ln p / dT = - \Delta H / RT^2 = (\Delta H_V / RT^2) - (n \Delta H_S / RT^2) \quad (2.17)$$

Die Clausius-Capeyron'sche Gleichung lautet für den Dampfdruck  $p^0$  reinen Wassers an der Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig:

$$d \ln p^0 / dT = \Delta H_V / RT^2 \quad (2.18)$$

Mit der Definition der Wasseraktivität der relativen Deliqueszenzfeuchte

$$a_w = p / p^0 = \%RHD / 100 \quad (2.19)$$

lässt sich Gleichung 2.17 in folgenden Ausdruck umwandeln:

$$d \ln a_w / dT = -n \Delta H_S / RT^2 \quad (2.20)$$

Die Werte für die Löslichkeit  $n$  in Mol der Elektrolyten je Mol Wasser als Funktion der Temperatur können entsprechenden Datensammlungen entnommen werden (SEIDELL und LINKE 1965). Zur Vereinfachung der Integration von Gleichung 2.20 drückt man die Löslichkeit als Polynom in T aus:

$$n = A + BT + CT^2 \quad (2.21)$$

Substituiert man  $n$  in Gleichung 2.20 durch 2.21 und integriert ab einer Referenztemperatur  $T^*$  (298,15 K), erhält man folgende Beziehung für die Änderung der Deliqueszenzfeuchte mit der Temperatur:

$$\ln (RHD_{(T)} - RHD_{(T^*)}) = \Delta H_S / R [A(T^{-1} - T^{*-1}) - B \ln T/T^* - C(T-T^*)] \quad (2.22)$$

TANG und MUNKELWITZ (1993) wendeten diese Beziehung – unter Vernachlässigung der Mischungsenthalpie sowie der Veränderung der eutektischen Zusammensetzung mit der Temperatur – auch auf die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der gemeinsamen RHD von eutektischen Mischungen wie NaCl-KCl und  $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$  an. Sowohl für die Einzelsalze wie auch für die eutektischen Mischungen erzielten sie gute Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen für einen Temperaturbereich von 0 bis 60°C. Der Grad der Übereinstimmung hängt dabei natürlich auch von der Qualität der thermodynamischen Daten ab, die für die Löslichkeit der Salze als Funktion der Temperatur vorhanden sind.

Diese Funktion ist allerdings nicht auf die Temperaturabhängigkeit der RHD von inkongruent löslichen Doppelsalzen anwendbar. Da sich die Zusammensetzungen der gesättigten Lösungen, welche sich im Gleichgewicht mit den Doppelsalzen befinden, von denen der festen Phase unterscheiden, kann die Voraussetzung aus Gleichung 2.15, dass die auftretenden **integralen** Lösungswärmen der Salze die Reaktionsenthalpie mitbestimmen, nicht gelten. Das bedeutet andererseits, dass inkongruent lösliche Doppelsalze beim Erreichen der Deliqueszenzfeuchte nicht in einem Schritt zu einem homogenen Lösungströpfchen zerfließen können, sondern das durch Rekristallisationsvorgänge Mehrphasengleichgewichte durchschritten werden, die anhand des jeweiligen Löslichkeitsdiagramms beschreibbar sind. Dies wurde anhand des Deliqueszenzverhaltens von Letovicit im vorangegangenen Abschnitt demonstriert.

Die dabei auftretenden partiellen Lösungsenthalpien und Kristallisationswärmen sind nur schwer zu berechnen und außerdem ihrerseits stark temperaturabhängig, weil sich auch die Zusammensetzungen der flüssigen Phasen, die im Gleichgewicht mit den reinen Doppelsalzen stehen, verändern.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der RHD der inkongruent löslichen Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  musste daher im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Ansatz gefunden werden. Dazu war es auch erforderlich, die bislang nicht bekannten Lösungsenthalpien der Doppelsalze zu bestimmen, anhand derer auch die jeweiligen Bildungsenthalpien berechnet werden können. Diese wurden von BASSET und SEINFELD (1983) in erster Näherung einfach als Summe der Enthalpien der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Anteile angenommen. Dies erscheint in Anbetracht des Löslichkeitsdiagramms als berechtigt, sollte jedoch durch entsprechende Messungen belegt werden, weil die Daten z.B. für exakte Vorhersagen der anorganischen Aerosolmodelle benötigt werden (PILINIS *et al.* 1989) (Kap. 2.4.3). Unterscheiden sich die Lösungsenthalpien der Doppelsalze nur geringfügig von denen entsprechender stöchiometrischer Salzmischungen, so kann man davon ausgehen, dass sich auch die Temperaturabhängigkeit der RHD der Doppelsalze weitgehend wie die der Mischungen verhält. Zusammen mit der Hypothese, dass die invarianten Punkte der Phasengrenzgebiete die RHD der Doppelsalze repräsentieren (s.o.), sollte es die Ermittlung der Wasseraktivitäten dieser Mischungen als Funktion der Temperatur ermöglichen, die gewünschte Beziehung in Form einer empirischen Polynomfunktion in T zu entwickeln (siehe Gleichung 2.21). Dazu ist es notwendig, die Wasseraktivitäten konzentrierter Elektrolytlösungen zu messen oder zu berechnen, wie es im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

### ***Messung und Berechnung der Wasseraktivitäten konzentrierter Elektrolytlösungen***

In den bisherigen Ausführungen wurde eher qualitativ der veränderliche Wasseranteil in hygroskopischen Aerosolen als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur diskutiert. Für die quantitative Berechnung der Gleichgewichtszustände im atmosphärischen Aerosol ist jedoch die Kenntnis der tatsächlichen Aktivitäten bzw. partiellen chemischen Potentiale des Wassers und der gelösten Bestandteile erforderlich.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde dargestellt, dass insbesondere atmosphärische Feinstaub aerosole zu großen Teilen in Form konzentrierter Lösungströpfchen vorliegen, die aufgrund der leichtlöslichen Anteile von Ammoniumsalzen Ionenstärken von mehr als 20 - 25 [mol/kg] erreichen (STELSON und SEINFELD 1981, WEXLER und SEINFELD 1991). In übersättigten Ammoniumsulfat bzw. -nitratlösungen sind sogar Ionenstärken von mehr als 55 bzw. 112 molal feststellbar (CHAN *et al.* 1992). Für diese hochkonzentrierten Mischungen benötigt man entsprechende Messtechniken bzw. theoretische Modelle, die es erlauben, die Wasseraktivität als Funktion der Zusammensetzung zu bestimmen.

Für die Bestimmung der Gleichgewichts-Wasseraktivitäten von (gesättigten) Lösungen bestehen folgende Möglichkeiten (GREENSPAN 1977, COHEN *et al.* 1987a+b+c, CHAN *et al.* 1992, TANG *et al.* 1977a, 1986a):

**Direkte Messung:** Man misst mit entsprechenden Messinstrumenten (Manometer, Hygrometer, Waagen) direkt den Wasserdampfdruck, den Taupunkt, die relative Feuchte oder die Wassermenge über der Lösung.

**Isopiestic Dampfdruckmessung:** Man lässt den Dampfdruck einer gesättigten Lösung in einer zweiten, verbundenen Zelle mit einer Referenzlösung definierter Temperatur ins thermodynamische Gleichgewicht gelangen. Die Referenzlösung muss hinsichtlich des Dampfdruckes als Funktion der Zusammensetzung und der jeweiligen Referenztemperatur sehr gut charakterisiert sein. Ist das Gleichgewicht eingestellt, wird die Referenzzelle hinsichtlich der Konzentration bzw. Masse untersucht und daraus der Wasserdampfdruck über der Messlösung berechnet.

**Einzelpartikel-Levitations-Messung / Electrodynamic Balance** (single-particle levitation technique): Bei dieser Technik hält man einzelne, elektrostatisch geladene Partikel bzw. Lösungströpfchen mit Durchmessern von etwa 10-30  $\mu\text{m}$ , welche mit Hilfe eines Partikelgenerators durch die Zerstäubung definierter Lösungen erzeugt werden, in einem elektrostatischen Quadrupolfeld bei kontrollierter Temperatur und relativer Feuchte in der Schwebe. Die Änderung der Masse bzw. des Wassergehaltes eines Partikels bei veränderlichen Feuchten kann als Funktion der Spannung an den Elektroden kalibriert werden, die notwendig ist, den Partikel in der ursprünglichen Position zu halten. Die Position des Partikels wird mit Hilfe des Streulichtes eines Laserstrahls oder über die Beobachtung in einem Mikroskop ermittelt. Eine umfassende Darstellung der Theorie und Funktionsweise der verschiedenen Versuchsaufbauten dieser Technik geben WUECKER *et al.* (1959), FRICKEL *et al.* (1978) und DAVIS (1983). Die Probleme der Kalibration der Methode und der Ermittlung der tatsächlichen Konzentrationen und Wasseraktivitäten der Elektrolyt-Lösungen beschreiben COHEN *et al.* (1987a) und CHAN *et al.* (1992).

Die große Bedeutung der *Electrodynamic-Balance*-Technik für die Untersuchung der Wasseraktivitäten von Aerosolpartikeln erklärt sich aus zwei wesentlichen Vorteilen gegenüber den klassischen Methoden:

1. Die geringe Partikelmasse bewirkt eine schnellere Gleichgewichtseinstellung als bei massiven Proben (zum Vergleich: für isopiestic Messungen werden üblicherweise Lösungsmengen von ca. 1 g eingesetzt, während die Partikel in der *Electrodynamic Balance* nur etwa 10–40  $\mu\text{g}$  wiegen).
2. Die kontaktfreie Levitation der Partikel erlaubt die Untersuchung stark übersättigter Lösungen, die bei herkömmlichen Verfahren aufgrund heterogener Nukleationsvorgänge an den Gefäßwandungen meist schon bei geringen Übersättigungen kristallisieren.

Die Genauigkeit der Methode wird von CHAN *et al.* (1992) mit einem relativen Fehler von etwa 1% angegeben. Dieser liegt zwar über dem der klassischen isopiestic Verfahren, dies spielt jedoch aufgrund praktischer Erwägungen und der Zugänglichkeit der Daten eine untergeordnete Rolle.

Weil jedoch nicht für alle denkbaren Systeme beliebiger Zusammensetzung und Temperatur Messergebnisse vorliegen können, benötigt man Verfahren, welche es über die Parametrisierung mit wenigen Messdaten erlauben, die gewünschten Größen zu ermitteln. Für die Berechnung der Wasseraktivitäten und der partiellen chemischen Potentiale der Bestandteile konzentrierter Lösungen wurden in der letzten Jahren eine Reihe von semi-empirischen Modellen entwickelt, die auch für Ionenstärken übersättigter Lösungen hinreichend gute Ergebnisse liefern (WEXLER und SEINFELD 1991, CHAN *et al.* 1992).

Eine der einfachsten Mischungsregeln zur Ermittlung der Wasseraktivität von Elektrolyt- und Nichtelektrolyt-Lösungen stellt die sogenannte **Zdanovskii-Stokes-Robinson**-Regel dar (ZSR) (ZDANOVSKII 1948, STOKES und ROBINSON 1966), die jedoch im Grunde in allen Formulierungen allein durch A.B. Zdanovskii weit vor Robinson und Stokes erarbeitet wurde (CHEN *et al.* 1973). Die ZSR-Regel gilt für zumindest semi-ideale Lösungen, in denen die Wechselwirkungen der gelösten Komponenten untereinander vernachlässigbar klein sind oder sich gegenseitig aufheben, so dass energetisch nur die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel wirksam bleiben. Diese Voraussetzung erfüllen praktisch alle gewöhnlichen Elektrolytlösungen (CHEN *et al.* 1973, COHEN *et al.* 1987b), zumindest jedoch die für atmosphärische Aerosole zu erwartenden Systeme.

Die ZSR-Methode benutzt daher zur Beschreibung der Wasseraktivitäten der Mischungen die Aktivitäten der enthaltenen binären Einzelsalzlösungen. Für eine Mehrkomponentenlösung, die sich aus Einzelsalzlösungen der Molalität  $m_i$  [mol/kg] zusammensetzt, gilt für die Summe der theoretisch im isopiesticen Gleichgewicht befindlichen binären Lösungen der Konzentration  $m_{i,0}$  bei einer konstanten Wasseraktivität  $a_w$  der Mischung:

$$\sum_i (m_i / m_{i,0}) = 1 \quad (2.23)$$

Die Wasseraktivität  $a_w$  der Mischung, welche diese Bedingung erfüllt, muss in einem iterativen Prozess für die jeweiligen Mischung anhand der Wasseraktivitäten der binären Einzelsalzlösungen als Funktion der Molalitäten  $m_{i,0}$  ermittelt werden. Diese Daten können für viele Systeme der Literatur entnommen werden (u.a.: TENG und LENZI 1974, COHEN *et al.* 1987b, CHAN *et al.* 1992). Zum besseren Verständnis dieser abstrakten Formulierungen befindet sich im Anhang auf der Seite A49 eine illustrierte Darstellung der ZSR-Regel.

Die ZSR-Regel hat sich in vielen Untersuchungen im Vergleich zu aufwendigeren Methoden (s.u.) als hinreichend exakt erwiesen, die Wasseraktivität hochkonzentrierter Lösungen zu berechnen (PILINIS *et al.* 1989, CHAN *et al.* 1992, COHEN *et al.* 1987, PILINIS und SEINFELD 1987). CHAN *et al.* (1992) zeigten dies für das in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchte System  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  (siehe auch HÄNEL und ZANKL 1979). Der außerordentlich geringe mathematische Aufwand und die leicht zugänglichen Parameter der binären Einzelsalzlösungen ermöglichen eine einfache Berechnung von  $a_w$ .

Die ZSR-Regel wird daher auch in aktuellen anorganischen Modellen (Kap. 2.4.3) zur Berechnung des Wassergehaltes  $W$  des atmosphärischen Aerosols als Funktion der molaren Konzentration  $M_i$  [mol/m<sup>3</sup>] der Elektrolyten  $i$  in der Luft eingesetzt (WEXLER und SEINFELD 1991, PILINIS und SEINFELD 1987):

$$W = \sum_i (M_i / m_{i,o} (aw)) \quad (2.24)$$

Zusammen mit der Kenntnis der Konzentrationen der binären Einzelsalzlösungen als Funktion der Temperatur ergibt sich mit Hilfe der ZSR-Regel eine einfache Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchten beliebiger Mischungen zu berechnen (s.o.). Vorausgesetzt, dass die Lösungswärmen der Salze im Bereich troposphärischer Temperaturen der bodennahen Schichten praktisch konstant sind (dies wird auch in den anderen Berechnungen vorausgesetzt, s.o.), kann so die Berechnung der Wasseraktivität jedes Punktes der Isothermen der Löslichkeitsdiagramme erfolgen. Dies ermöglicht die Bestimmung der Deliqueszenzfeuchten der invarianten Punkten von nicht-idealen Mischungen für verschiedene Temperaturen und lässt sich z.B. als Polynomfit in  $T$  ausdrücken (s.o.).

Neben der ZSR-Methode kamen vor allem *Reilly-Wood-Robinson*- und *Pitzer*-Modelle zur Anwendung (REILLY, WOOD, ROBINSON 1971, PITZER 1986), die jedoch nicht nur die Berechnung der Wasseraktivitäten konzentrierter Mischungen erlauben, sondern zusätzlich über die Berechnung der osmotischen Koeffizienten auch die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Elektrolyte ermöglichen. Als spezieller Fall des RWR-Modells wurde in den letzten Jahren häufig das *Kusik-Meissner*-Modell eingesetzt (KUSIK und MEISSNER 1978, COHEN 1987b, WEXLER und SEINFELD 1991, CHAN *et al.* 1992), welches für den Fall symmetrischer Elektrolyte identische Ausdrücke wie das RWR-Modell liefert (SANGSTER und LENZI 1974).

Das vollständige RWR-Modell erfordert Daten von Elektrolytlösungen, die die Berechnung aller binären und ternären Wechselwirkungen gleich und ungleich geladener Ionen ermöglichen. In erster Näherung vernachlässigt man diese jedoch, so dass insbesondere zur Berechnung der Wasseraktivitäten konzentrierter Lösungen nur die entsprechenden Daten der möglichen Einzelsalzlösungen zur Berücksichtigung kommen, welche die Wechselwirkungen aller denkbaren binären Kation-Anion-Kombinationen repräsentieren.

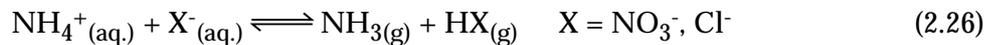
Gleiches gilt für die vollständigen Versionen der PITZER-Aktivitätskoeffizientenmodelle, die generell präziser sind als die nach KUSIK und MEISSNER, und daher bevorzugt für weitergehende thermodynamische Betrachtungen eingesetzt werden (CLEGG und PRIMBLECOMBE 1988a+b, , CHAN *et al.* 1992, CLEGG *et al.* 1998 a).

Die guten Resultate der Berechnung der Wasseraktivitäten mit Hilfe des ZSR-Modells zeigen, dass die Wasseraktivität einer Lösung nur wenig von den verschiedenen Ionenwechselwirkungen abhängt. Viel empfindlicher sind jedoch die osmotischen Koeffizienten der Elektrolyten, deren Berechnung in konzentrierten Lösungen in aller Regel den Einsatz der vollständigen Modelle verlangt.

Darüber hinaus konnten CHAN *et al.* (1992) zeigen, dass die Intensitäten der verschiedenen binären und ternären Wechselwirkungen der Ionen stark von der Zusammensetzung und Konzentration der Lösung abhängen. Dies liefert eine Erklärung für die Tatsache, dass es in Systemen wie  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  nur bei bestimmten nichtstöchiometrischen Mischungsverhältnissen der Komponenten zur Ausbildung der inkongruent löslichen Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kommt.

#### 2.4.2 Das Verhalten leichtflüchtiger Ammoniumsalze in der Atmosphäre

In urbanen Feinstaub aerosolen finden sich neben großen Mengen von Ammoniumsulfaten Anteile von 10-30 Gew.-% an Ammoniumnitrat und -chlorid (WEXLER und SEINFELD 1990). Im Gegensatz zu Ammoniumsulfat, Letovicit und Ammoniumhydrogensulfat zeigen Ammoniumnitrat und -chlorid einen starken Dampfdruck von Ammoniak und Salpeter- bzw. Salzsäure über der festen Phase und über Lösungen dieser Salze:



Erstmals formulierten STELSON *et al.* (1979), dass die Konzentration von partikulärem Ammoniumnitrat im atmosphärischen Aerosol durch das thermodynamische Gleichgewicht mit den gasförmigen Komponenten Ammoniak und Salpetersäure bestimmt wird. Diese Annahme wurde in den folgenden Jahren in einer Reihe von Modellrechnungen implementiert (Kap 2.4.3), um die Anteile der gasförmigen und festen Anteile in der Atmosphäre zu bestimmen (BASSET und SEINFELD 1983, RUSSEL *et al.* 1983, 1988, SAXENA *et al.* 1983, 1986, RUSSELL und CASS 1986) und um die Größenverteilung und Art der verschiedenen Spezies im Aerosol vorherzusagen (BASSET und SEINFELD 1984, PILINIS *et al.* 1987, PILINIS und SEINFELD 1987, 1988).

Die Volatilität von Ammoniumnitrat und -chlorid beeinflusst die Größenverteilung dieser Spezies innerhalb des Akkumulationsmodes. Durch Probenahmen mit Impaktoren entsprechender Auflösung im Akkumulationsbereich stellten schon HIDY *et al.* (1975) und APPEL *et al.* (1978) fest, dass der mittlere Durchmesser der Partikelmassenverteilung atmosphärischer Aerosole für Nitrat zu größeren Radien tendiert als für Sulfat. BASSET und SEINFELD (1984) berechneten anhand der Gasphasenkonzentrationen, der Temperatur und der relativen Feuchte die zu erwartenden Partikelgrößenverteilungen der Sulfat- und Nitratspezies im thermodynamischen Gleichgewicht. Die treibende Kraft für die Ausbildung unterschiedlicher Größenverteilungen von Nitrat und Sulfat ist der Kelvin-Effekt, der für eine verstärkte Evaporation der kleinen Partikel und eine bevorzugte Kondensation auf größeren Partikeln verantwortlich ist. Die Größenverteilung des nicht-flüchtigen Sulfataerosols dient sozusagen als Basis, welche die Verteilung des Nitrates bestimmt. Der Kelvin-Effekt bewirkt auf diese Weise die Ausbildung unterschiedlich zusammengesetzter Partikel, so dass nicht die für das chemische Gleichgewicht zu erwartende Nivellierung der Zusammensetzung entsteht. Der Kelvin-Effekt beeinflusst jedoch im Gegensatz zum Wassergehalt des Aerosols nicht den absoluten Gehalt der übrigen kondensierten Phasen.

Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen partikulärer Phase und Gasphase wird – wie alle chemischen Gleichgewichte – durch die Temperatur, den Druck und die chemische Zusammensetzung bestimmt. Einige Aspekte zu diesem Thema wurden schon von SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991) und SCHMOLKE (1994) dargestellt und sollen daher an dieser Stelle nur kurz zusammengefasst werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante für festes bzw. gelöstes Ammoniumnitrat bei verschiedenen relativen Feuchten und pH-Werten untersuchten STELSON und SEINFELD (1982b, 1982c). Sie stellten fest, dass eine Temperaturerhöhung um 10°C die Gleichgewichtskonstante um etwa eine Größenordnung erhöht. Die Erhöhung der relativen Feuchte bewirkt unterhalb der Deliqueszenzfeuchte keine wesentliche Veränderung der Gasphasenkonzentrationen. Oberhalb des temperaturabhängigen Deliqueszenzpunktes sinkt der Gleichgewichtsdampfdruck durch die fortschreitende Kondensation von Wasser und die damit einhergehende Verdünnung der Ammoniumnitratlösung. Die Dissoziationskonstante von Ammoniumnitrat über Mischungen von Ammoniumnitrat und -sulfat als Funktion der relativen Feuchte untersuchten STELSON und SEINFELD (1982a, 1982c). Das Produkt der Partialdampfdrücke über den Lösungen sinkt als Funktion der Ionenstärke des Nitrates, welche durch den Anteil von Ammoniumsulfat und der Wassermenge bestimmt wird. TANG(1980b) ermittelte den Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak und Salpetersäure über gemischten Lösungen verschiedener Konzentrationen und Zusammensetzungen des Systems  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Während der Partialdruck der leichter flüchtigen Salpetersäure mit steigenden relativen und absoluten  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Konzentrationen wächst, bleibt der Ammoniakpartialdruck über den schwefelsauren Lösungen erwartungsgemäß konstant (HARRISON und KITTO 1992). Erst bei pH-Werten unter 1 gewinnt die Bildung undissoziierter Salpetersäure an Bedeutung (TANNER 1982).

Der Dampfdruck über intern<sup>1</sup> gemischten, festen Aerosolpartikeln kann von zwei Seiten her betrachtet werden (HILDEMANN *et al.* 1984):

- Setzt man eine homogene interne Durchmischung der festen Phase in Form einer festen Lösung voraus, so kann der reduzierte Dampfdruck von Ammoniumnitrat nach der Methode von SAXENA *et al.* (1983) berechnet werden. Die interne Durchmischung bzw. die Bildung fester Lösungen mit reduzierten Dampfdrücken von Ammoniumnitrat hätte auch zur Folge, dass die Kondensation von Ammoniumnitrat auf anderen Partikeln nur in die flüssige Phase hinein erfolgen könnte, da nicht der notwendige Gleichgewichtsdampfdruck des reinen, festen Ammoniumnitrates erreicht würde.
- Im Falle einer externen Durchmischung der nach dem Löslichkeitsdiagramm zu erwartenden kristallinen Phasen wird der Dampfdruck des reinen Ammoniumnitrates erreicht (STELSON und SEINFELD 1982a).

---

<sup>1</sup>Zur Diskussion über den Grad der internen Durchmischung fester Aerosolpartikel siehe auch Kap. 2.4.1 und Abb. 2.7.

Für das System  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  mit den Bodenkörpern  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  stellt sich für die wahrscheinlichere externe Durchmischung zusätzlich die Frage, ob der Dampfdruck von Ammoniak und Salpetersäure über den Doppelsalzen dem idealer fester Lösungen entspricht, oder ob die Bildung der eigenständigen Kristallstruktur ein stark nicht-ideales Verhalten bewirkt. Die Evaporationsrate über festen Mischsalz-Partikeln aus Ammoniumnitrat und -sulfat bei relativen Feuchten von <40% und <62% untersuchten HIGHTOWER und RICHARDSON (1988) mit Hilfe der *Electrodynamik Balance* Technik. Sie verwendeten Lösungen mit einem molaren Verhältnis von 4:1 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), die sie in der Quadrupolzelle schnell eintrockneten. Unter Gleichgewichtsbedingungen bei 298 K müssten diese Partikel eine Zusammensetzung von Ammoniumsulfat,  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und Ammoniumnitrat aufweisen. Nach eigenen Untersuchungen (Kap. 3.2.3 und 4.2.1) ist für die schnelle Eintrocknung der Partikel eine Mischung aus  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu erwarten. HIGHTOWER und RICHARDSON stellten für relative Ammoniumnitratgehalte über 50% eine erhöhte Evaporationsrate für die gemischten Partikel fest.

Die Gegenwart von Wasserdampf unterhalb der Deliqueszenzfeuchte von Ammoniumnitrat beschleunigte die Evaporationsrate bis zu einem Faktor von 10, wobei keine nennenswerte Kondensation von Wasser auf den Salzpartikeln festzustellen war. HIGHTOWER und RICHARDSON erklären dies durch die Bildung einer dünnen Wasserschicht auf den Salzpartikeln, die durch eine partielle Anlösung der angrenzenden Salzeschichten den Übertritt aus den kristallinen Phase in den Gasraum beschleunigen.

In Untersuchungen von WILLERS (1993) nach eigenen experimentellen Vorarbeiten (KLAUE und DANNECKER 1993) wurden für das reine Doppelsalz  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  deutlich geringere Evaporationsraten gefunden als für reines  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Das Verhältnis der Evaporationsraten in trockener Luft (r. F. < 15 %) entsprach mit ca.  $60 \pm 10$  % etwa dem Anteil von Ammoniumnitrat im Doppelsalz. Für reale, urbane Aerosolproben mit hohen Nitratanteilen fanden sich etwas geringere Verlustraten als für das **3:1**-Doppelsalz, welche durch Anteile des **2:1**-Salzes oder eine Beschichtung der Partikel mit organischen Bestandteilen zurückzuführen sein könnten.

Derzeit existieren jedoch keine Daten von Dampfdruckmessungen über den den reinen Doppelsalzen in der Literatur. Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe thermochemischer Untersuchungen geklärt werden, ob sich die Doppelsalze hinsichtlich ihrer Reaktivität als mehr oder weniger ideale feste Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat auffassen lassen.

Die eingangs diskutierte Annahme, dass sich festes und gelöstes Ammoniumnitrat und -chlorid in der Atmosphäre im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Komponenten der Gasphase befinden, war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und bildete die Grundlage früherer Aerosolmodelle (Kap. 2.4.3). Während einige Studien zu dem Ergebnis kommen, dass die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt waren (DOYLE *et al.* 1979, GROSJEAN 1982, HILDEMANN *et al.* 1984, SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991), zeigen gerade aktuellere Untersuchungen, dass insbesondere für niedrige Temperaturen, hohe Feuchten, niedrige

Partikelkonzentrationen und große Partikel aufgrund kinetischer Effekte nicht die nach der Partikelphasenkonzentration zu erwartenden Gleichgewichtsanteile von Ammoniak und Salpetersäure in der Gasphase vorlagen (CADLE *et al.* 1982, Tanner 1982, Allen *et al.* 1989, WEXLER und SEINFELD 1990, 1991, 1992, PIO *et al.* 1992). Darauf deuten auch Untersuchungen von HARISSON *et al.* (1990) hin, die für die Verdampfungsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  deutlich geringere Werte finden, als nach kinetischen Berechnungen zu erwarten wären. Einen nicht unerheblichen Faktor für die vermeintlich gefundenen Übereinstimmungen und Abweichungen der Gas- und Partikelphasen-Konzentrationen der veröffentlichten Untersuchungen stellt die verwendete Probenahmetechnik dar. Da zumeist integrale Techniken mit vergleichsweise geringer zeitlicher Auflösung zur Anwendung kommen müssen, treten Aerosole und Gasphasen verschiedener Luftmassen in Kontakt, so dass eine Nivellierung der tatsächlich vorhandenen Konzentrationen eintritt. In diesem Zusammenhang muss die heute nicht mehr akzeptable einfache Filterpack-Probenahme erwähnt werden. Die Probleme und aktuellen Verfahren der parallelen Probenahme gasförmiger und fester anorganischer Aerosolbestandteile beschreibt SCHMOLKE (1994).

WEXLER und SEINFELD (1990) berechneten die Zeitskalen für die diffusionskontrollierte Gleichgewichtseinstellung in der Atmosphäre. Während in belasteten Regionen mit hohen Partikelkonzentrationen bei hinreichenden Temperaturen das Gleichgewicht schon nach wenigen Minuten erreicht wird, kann es bei niedrigen Temperaturen in gering belasteten Gebieten bis zu mehreren Stunden dauern, bis dieser Zustand theoretisch erreicht werden könnte. ALLEN *et al.* (1989) fanden bei Temperaturen über  $5^\circ\text{C}$  und relativen Feuchten unter 80 % gute Übereinstimmungen mit thermodynamischen Gleichgewichtsdaten für Ammoniumnitrat und -chlorid für Probenahmezeiträume von 3 - 24 Stunden. In aktuellen Modellrechnungen (Kap. 2.4.3) muss daher dem Umstand Rechnung getragen werden, dass neben der Thermodynamik auch der kinetisch kontrollierte Gasphasentransport die Masse und Größenverteilung der leichtflüchtigen Aerosolbestandteile des atmosphärischen Aerosols bestimmt.

### 2.4.3 Anorganische Aerosolmodelle

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden immer bessere theoretische Aerosolmodelle entwickelt (siehe Tab. 2.4), die es auf der Basis von chemischen Gleichgewichtsberechnungen erlauben, die Gas-Partikel-Wechselwirkungen im atmosphärischen System  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  zu simulieren (ZHANG *et al.* 2000). Diese Modelle beinhalten computergestützte Rechenschemata zur Lösung der numerischen Gleichungssysteme, welche die thermodynamischen Gleichgewichte, die Massenbilanzen möglicher gasförmiger, flüssiger und fester Phasen sowie die Ladungsbilanzen wässriger Lösungen beschreiben. Anwendungen dieser Modelle ergeben sich aus den Möglichkeiten, anhand gegebener Emissions- und Immisionskonzentrationen z.B. in belasteten Gebieten die Art und Menge des atmosphärischen Aerosols präzise vorherzusagen. Daraus lassen sich die notwendigen Maßnahmen zur Minderung von Emissionen ableiten, die zur Einhaltung bestimmter lufthygienischer Anforderungen erfolgen müssen. Ein Beispiel für die Notwendigkeit solcher Modellrechnungen geben RUSSELL und CASS (1986). Sie zeigen, wie

durch die kombinierte Senkung von NO<sub>y</sub>, NH<sub>3</sub> und organischen Emissionen eine viel effektivere Senkung der Salpetersäure- und Ozonkonzentrationen erreichbar ist als durch die Reduzierung einzelner Komponenten. Ein anderes Beispiel stellt die schwerpunktmäßige Reduzierung der Schwefeldioxidemissionen dar. Neuere Untersuchungen zeigen, dass durch die weiterhin steigenden Emissionen von NO<sub>y</sub> nunmehr die Acidität der nassen und trockenen Deposition atmosphärischer Spurenstoffe in vergleichbaren Anteilen durch Salpetersäure bewirkt wird (WEXLER 1994). Daneben spielen diese Modelle im Rahmen der in Kap. 2.2 diskutierten Aerosol-Klima-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle, und sie eröffnen den Zugang zu Aerosol-Daten wie dem Partikel-pH und -Wassergehalt sowie der individuellen Partikelzusammensetzung, die experimentell nur schwer zugänglich sind (SAXENA *et al.* 1993). Anhand der Gasphasen- und Partikelkonzentrationen, der relativen Feuchten und der Temperaturen während eines Beobachtungszeitraumes ist außerdem eine Vorhersage der Partikelgrößenverteilung der verschiedenen Spezies im Aerosol möglich.

Zwei wesentliche Voraussetzungen sind an die Gültigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodelle geknüpft:

- Die thermodynamischen Daten der betrachteten Reaktionen und Komponenten müssen bekannt oder berechenbar sein, und
- die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Komponenten der Gas- und Partikelphase muss im Vergleich zum Beobachtungszeitraum bzw. der mittleren atmosphärischen Lebensdauer der Komponenten schnell erfolgen.

Die fehlenden thermodynamischen Daten von hochkonzentrierten Multikomponentenlösungen konnten in den letzten Jahren durch die Anwendung verbesserter Mischungsregeln bzw. theoretischer Ansätze weitgehend berechnet werden (Kap. 2.4.1). Die entsprechenden Daten der Doppelsalze **2:1** und **3:1** aus dem der Masse nach wichtigsten Aerosolsystem NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O waren jedoch bisher nicht verfügbar bzw. wurden nicht durch direkte Messungen bestätigt (PILINIS *et al.* 1989). BASSET und SEINFELD (1983) setzten daher für die Bildungs- und Lösungsenthalpie der Doppelsalze einfach die Summen der entsprechenden stöchiometrischen Einzelsalzmischungen von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein. Diese Annahme scheint nach dem semi-idealen Verhalten des Systems gerechtfertigt (Kap. 2.4.1). Diese Annahme bedeutet aber auch, dass für die Berechnung des chemischen Gleichgewichtszustandes kein Unterschied für die Bildung der Doppelsalze oder die der entsprechenden Anteile von Ammoniumsulfat und -nitrat besteht, weshalb SAXENA *et al.* (1983) von einer Einbeziehung dieser Salze in ihre Modellrechnungen absahen (BASSET und SEINFELD 1983). Diese Vernachlässigung ist jedoch nicht in Hinsicht auf das Gleichgewicht von Ammoniak und Salpetersäure und der festen Partikelphase gerechtfertigt, da der Dampfdruck über den Doppelsalzen nicht den Wert reinen Ammoniumnitrats in externen Mischungen erreichen kann (Kap. 2.4.2).

In keinem Modell wurde bisher die Tatsache berücksichtigt, dass sich die Gleichgewichtszusammensetzung der flüssigen Phase über den Bodenkörpern der Doppelsalze stark mit der Temperatur verändert. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen mit nahezu kongruenten Lösungseigenschaften der Doppelsalze können diese jedoch bei relativen Feuchten unter 60%

die wesentlichen Anteile des Ammoniumnitrates in fester Phase binden und daher die Verdampfungseigenschaften des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  entscheidend prägen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Berechnungen und Annahmen hinsichtlich der Deliqueszenzeigenschaften dieser Salze auch in den aktuellsten Aerosolmodellen unkorrekt sind (WEXLER und SEINFELD 1991)(Kap. 2.4.1).

Unberücksichtigt ist bisher auch die Tatsache geblieben, dass Ammoniumnitrat offensichtlich nicht nur in Form der Doppelsalze auftritt, sondern auch als röntgenamorphe feste Phase (HARRISON und STURGES 1984, KLAUE und DANNECKER 1992). Während die Bildung der Doppelsalze einen niedrigeren Dampfdruck über den Ammoniumnitratanteilen vermuten lässt, sollte die Existenz amorpher Anteile aufgrund der geringeren Gitterenthalpie eine Erhöhung der Volatilität und eine Erniedrigung der Deliqueszenzfeuchte erwarten lassen. Die Existenz amorpher Anteile von Ammoniumnitrat sollen daher im Rahmen dieser Arbeit durch spezielle Probenahmestrategien und hinreichend exakte quantitative Untersuchungen näher untersucht werden. Die Voraussetzung der hinreichend schnellen Gleichgewichtseinstellung wurde schon im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Die Arbeiten von WEXLER und SEINFELD (1990, 1991, 1992) berücksichtigen, dass unter besonderen Bedingungen (niedrige Temperaturen, geringe Partikelzahlkonzentration, große Partikel) die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung sehr gering ist und daher die Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung des Aerosols durch den Massentransport in und durch die Gasphase kinetisch kontrolliert ist. Die in Laboruntersuchungen und Feldexperimenten festgestellten, kinetisch bedingten Übersättigungen von hochkonzentrierten Aerosoltröpfchen stellen eine weitere Einschränkung des thermodynamischen Gleichgewichtsansatzes dar (SAXENA *et al.* 1983) (Kap. 2.4.1).

Die aktuellsten Entwicklungen von Aerosolmodellen beziehen auch organische Verbindungen als weitere entscheidende Komponenten des sekundären Aerosols in die Berechnungen ein. Die chronologische Entwicklung sowie die wesentlichen Ansätze und Voraussetzungen der grundlegenden Aerosolmodelle fasst die Tabelle 2.4. zusammen. Einen aktuellen Überblick sowie einen Vergleich der modernsten Module geben ZHANG *et al.* (2000). Obwohl moderne Modelle sehr komplex und fortgeschritten sind, treten größere Diskrepanzen unter bestimmten Bedingungen auf. Neueste Untersuchungen zeigten die größten Probleme bei hohen Nitrat- und Chlorid-Konzentrationen sowie bei mittleren und niedrigen Feuchten. Auch zeigte sich eine große Empfindlichkeit der Modelle gegenüber den molaren Verhältnissen von Ammonium, Nitrat und Sulfat. Diese Ergebnisse (ZHANG *et al.* 2000, ANSARI und PANDIS 2000) unterstreichen die Bedeutung dieser Arbeit, die wichtige Beiträge zum Verständnis des Systems  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  in der Atmosphäre liefert. Ungeachtet der bestehenden Schwächen der existierenden Modelle haben diese Eingang in die gesetzliche Luftqualitätsüberwachung gefunden (BINKOWSKI und SHANKAR 1995), da sie hinreichend zuverlässige Ergebnisse liefern. Allerdings ist nicht nur die Entwicklung der Modelle sehr kompliziert, auch ihre großräumige Überprüfung unter realen Bedingungen ist aufgrund der begrenzten messtechnischen Möglichkeiten nur eingeschränkt möglich.

Tab. 2.4: Chronologische Übersicht der Entwicklung und Grundlagen anorganischer Aerosolmodelle

- ◆ **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Gleichgewicht** (STELSON und SEINFELD 1982a+b+c, RUSSEL *et al.* 1983):
  - Gasphase: NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub>
  - Aerosolphase: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>
- ◆ **EQUIL** (BASSET und SEINFELD 1983, 1984):
  - Gasphase: NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub>
  - Aerosolphase: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>•(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>•(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>
- ◆ **MARS** (SAXENA *et al.* 1986):
  - Gasphase: NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub>
  - flüssige Phase: H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>
  - feste Phase: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>
  - Annahmen: Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchten (Werte für 298K), schnelle Gleichgewichtseinstellung
- ◆ **EQUILIB** (PILNIS *et al.* 1987)(Ergänzung von **MARS** um NaCl):
  - Gasphase: NH<sub>3</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>
  - flüssige Phase: Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>
  - feste Phase: NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>
  - Annahmen: Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchten (Werte für 298K), schnelle Gleichgewichtseinstellung, neutrale oder saure Zusammensetzung
- ◆ **SEUILIB** (PILINIS und SEINFELD 1987):
  - Verwendet EQUILIB zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung
- ◆ **AIM** (WEXLER und SEINFELD 1991,):
  - Gasphase: NH<sub>3</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>
  - Aerosolphase: größenverteilte Ammonium- und Natriumsulfate, -nitrate und -chloride
  - Annahmen: Gleichgewichtseinstellung nur in der Partikelphase
- ◆ **AIM2** (CLEGG *et al.* 1998):
  - beschreibt auch das Verhalten der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze
- ◆ **SCAPE** (KIM *et al.* 1993):
  - Ergänzung von EQUILIB um OH<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> und NH<sub>3</sub><sub>(aq)</sub>
- ◆ **SCAPE2** (MENG *et al.* 1995)
  - Ergänzung von SCAPE um einige organische Verbindungen
  - schließt auch Effloreszenz ein, aber nur als übersättigte Lösung, keine Kristallisation
- ◆ **ISORROPIA** (NENES *et al.* 1998)
  - basiert auf SCAPE2, jedoch ohne organische Verbindungen
- ◆ **EQUISOLV / EQUISOLV II** (JACOBSON 1999)
  - wie SCAPE und AIM erlaubt Nicht-Gleichgewichtseinstellung Gas-Partikel-Phase
  - Berücksichtigung einfacher organischer Verbindungen wie SCAPE2
- ◆ **GFEMN** (ANSARI und PANDIS 2000)
  - direkte freie Gibbs-Energie-Minimierung mit Aktivitätskoeffizienten nach AIM2

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Probenahme

Die angestrebte Spezies-Analyse kristalliner Luftstaubkomponenten erforderte die Entwicklung geeigneter Probenahme-Strategien, die die in Kapitel 2.3.2 erläuterten Artefakt-Bildungsreaktionen so weit wie möglich unterbinden konnten. Natürliche Aerosole sind sehr heterogene Gemische unterschiedlicher chemischer Verbindungen, die zudem räumlich und zeitlich dispergiert sind. Diese Separation partikel- und gasförmiger Substanzen heben sammelnde Probenahme-Verfahren auf, die zur Aufkonzentrierung des Aerosol für die nachfolgenden integralen Analysentechniken notwendig sind.

Der Einsatz einfacher Filtersammelverfahren ist daher nur unter speziellen Bedingungen sinnvoll. Neben einer konstanten Zusammensetzung der partikulären und gasförmigen Bestandteile und gleichbleibenden meteorologischen Bedingungen über den Probenahme-Zeitraum darf die relative Luftfeuchtigkeit nicht den zur Aktivierung der hygroskopischen Bestandteile charakteristischen Wert überschreiten. Besonders letzteres ist an den hier untersuchten norddeutschen Probenahmeorten nur selten der Fall. Aber auch die homogene Zusammensetzung des Aerosols in Zeit und Raum ist nur für kurze Intervalle gegeben. Die limitierte Nachweisstärke der Pulverdiffraktometrie erforderte jedoch Probenahmeintervalle von mehr als 8 Stunden, so dass die oben genannten Bedingen nicht erfüllbar waren.

Aufgrund der im Wesentlichen bimodalen Massengrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols erlaubt der Einsatz von einstufigen Impaktoren eine einfache Separation von Grob- und Feinstaubkomponenten (WILLEKE und BARON 1993, STEIGER 1991, SCMOLKE 1994), so dass einige der ansonsten unvermeidbaren Reaktionen von Verbindungen in beiden Größenklassen allein durch die Probenahme weitgehend unterdrückbar sind. Als Beispiel ist in Kap. 2.3.2 die Reaktion von Calcit mit (saurem) Ammoniumsulfat und -nitrat genannt. Zu einem gewissen Grade finden natürlich auch in der Atmosphäre dieselben Reaktionen statt, sind daher aber nicht als Artefakte anzusehen. Allerdings sind weder die Größenverteilungen der Grob- und Feinstanteile in der Atmosphäre vollkommen separiert, noch können Impaktoren eine perfekte Klassierung erzielen (s.u.). Die einfache Trennung von Partikeln in Grob- und Feinstaub mit einer Klassengrenze von  $2.5 \mu\text{m AD}$  hat auch Eingang in standardisierte Immisionsprobenahmen gefunden (EPA 230.6 1994). Nur der Feinstaubanteil ist lungengängig und stellt daher aus toxikologischen und gesundheitspolitischen Gründen einen wichtigen lufthygienischen Parameter dar. Fraglich war jedoch, ob im Verlaufe einer Impaktorprobenahme die abgeschiedenen Partikel weiteren Umsetzungen mit reaktiven gasförmigen Bestandteilen unterliegen. Die wichtigste Reaktion in diesem Zusammenhang ist der Angriff von Salpetersäure auf basische Komponenten und Salze schwächerer Säuren (Kap. 2.3.2). Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden daher Diffusionsdenuder-Experimente durchgeführt. Die Wirkungsweise und den Aufbau von Diffusionsdenudern beschreiben eingehend SCHMOLKE (1994) und SCHWIKOWSKI (1991). Die alkalisch beschichteten Denuder kamen als Vorabscheider saurer Gase für die verwendeten Impaktorstufen zur Anwendung, um in parallelen Probenahmen das Ausmaß von eventuellen Artefakten zu ermitteln.

Das Vorhandensein positiver und negativer Artefakte für einfache Filterprobenahmen war Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen (SCHMOLKE 1994, SCHWIKOWSKI 1991). Da auch für Impaktorprobenahmen die Abscheidung des Feinstaubes in der Regel auf Filtern erfolgt (WILLECKE 1993), ist ein völliger Ausschluss von Artefaktbildungsreaktionen unmöglich. Dies gilt vor allem für den Verlust leichtflüchtiger Salze wie Ammoniumnitrat und -chlorid, der eine starke Temperatur- und Feuchteabhängigkeit zeigt (STELSON und SEINFELD 1982b). Absolut gesehen ist jedoch der Massenverlust der flüchtigen Salze in der Regel klein (10-20%), dies gilt insbesondere für feuchte oder kühle Wetterlagen. Positive Artefakte, insbesondere von Salpetersäure, lassen sich dagegen wirkungsvoll mit Hilfe der Denudertechnik vermeiden. Das größte Problem für die Bestimmung kristalliner Aerosolkomponenten stellen jedoch Rekristallisationsreaktionen auf dem Filtermaterial dar. Diese können nicht nur im Moment der Abscheidung auf dem Filter erfolgen, sondern in Abhängigkeit von der Temperatur- und relativen Feuchte zu jedem beliebigen Zeitpunkt während und nach der Probenahme. Da bei relativen Feuchten über dem Deliqueszenzpunkt der hygroskopischen Verbindungen sowieso keine Salze in fester Form in der Atmosphäre vorliegen können, lag daher die Idee nahe, das Aerosol schonend und kontrolliert mittels einer speziellen Probenahme-Einrichtung zu trocknen. Dennoch verursacht auch eine Trocknung des Aerosols während der Probenahme eine nach bisherigen Untersuchungen und Kenntnisstand nicht oder nur schwer interpretierbare Artefaktbildung bzw. Kristallisierung der löslichen Substanzen. Bei Wetterlagen geringer relativer Luftfeuchte hingegen kann eine Trocknung des Aerosols oder besser der beprobten Luftmasse ein nachträgliche Veränderung der zuvor in fester Form abgeschiedenen Partikel verhindern. Die Anwendung einer solchen Probenahme hat nur Sinn, wenn die Kristallisationseigenschaften des Systems  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  unter vergleichbaren Bedingungen bekannt sind (Kap. 3.2.3, 4.2.1).

### 3.1.1 High-Volume-Probenahme

Der eingesetzte „High-Volume-Sampler“ (HVS) (DANNECKER und NAUMANN 1980) diente vor allem zur Gewinnung ausreichender Grobstaubmengen für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen. Mit einer hier eingesetzten Volumenleistung von 20-60 m<sup>3</sup>/h können bei typischen Probenahmeintervallen von 24-48 h etwa 10-100 mg Grobstaub (AD > 2 µm) gewonnen werden. Zur größenklassierten Probenahme kam ein Spaltdüsen-Impaktor (Modell 235, SIERRA-Instruments Inc., USA) zum Einsatz, den STEIGER (1991) ausführlich beschreibt. Der Betrieb des SIERRA-Impaktors kann mit bis zu sechs Schlitzdüsenplatten erfolgen, wodurch sich zusammen mit der abschließenden Filterstufe („backup-filter“) eine Aufteilung in bis zu sieben Partikelgrößenklassen ergibt. Die Montage der Impaktoreinheit erfolgt einfach auf den regulären Filterkopf der normalen HVS integralen Filterprobenahme. Die Klassierung der Aerosolpartikel erfolgt durch Trägheitsimpaktion auf den Prallflächen des Impaktors. Der angesaugte Luftstrom wird in den Schlitzdüsen beschleunigt und um die Prallflächen gelenkt. Mitbeschleunigte Aerosolpartikel, die aufgrund ihres aerodynamischen Durchmessers der scharfen Umlenkung des Luftstromes nicht folgen können, treffen auf die Prallflächen des Impaktors.

Anhand der Düsengeometrie, der Volumenströme und des Abstandes zur Prallfläche errechnen sich die theoretischen Klassengrenzen des Impaktors. Der SIERRA-Impaktor war für die angestrebten Untersuchungen sehr geeignet, da er durch den sehr einfachen Aufbau in vielfältiger Weise modifizierbar ist. So kann er mit einer variablen Anzahl von Stufen betrieben werden, welches für die einfache (und nur einstufige) Fein- und Grobstaubseparation erforderlich war. Zusätzlich ist es möglich, auf den individuellen Stufen einzelne Spalte abzudecken, um die effektiven Flussraten und damit die Klassengrenzen zu modifizieren (s.u.). Nachteilig ist die schlechte Abscheidecharakteristik des SIERRA-Impaktors (JAENICKE 1994) und die geringe Auflösung im Feinstaubbereich (STEIGER 1991), die jedoch für die Ziele dieser Arbeit belanglos waren.

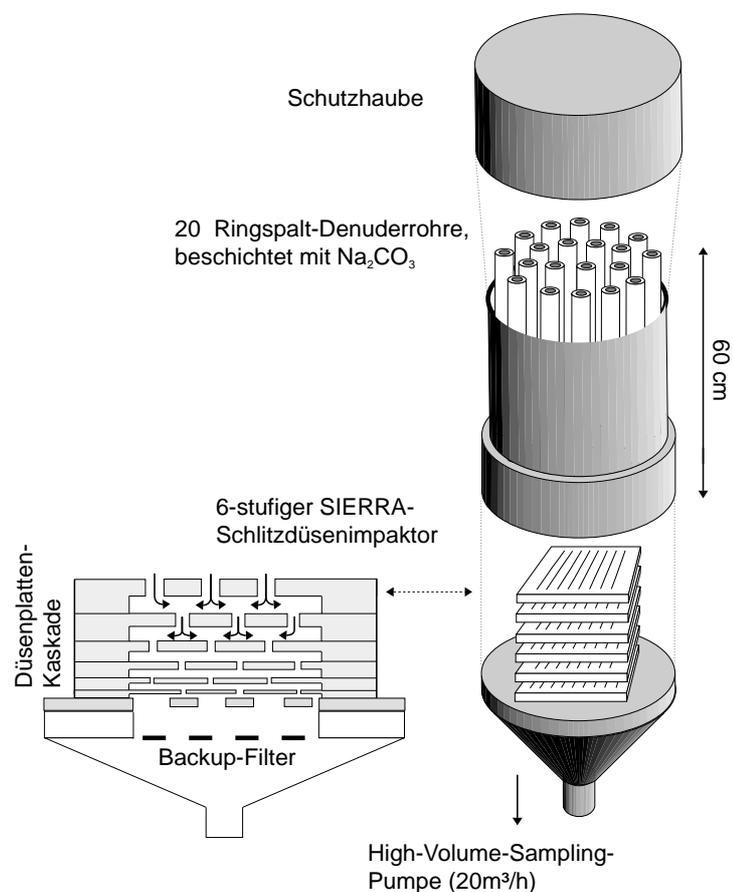
Zur effektiven Abscheidung gerade der Grobstaubpartikel auf den Prallflächen müssen geeignete Sammelmedien zum Einsatz kommen, um Probenverluste durch sogenannte „bounce-off“- und „blow-off“-Effekte zu minimieren (TURNER und HERING 1987). Für eine einfache und effektive Probenvorbereitung für die nachfolgenden diffraktometrischen Untersuchungen kamen mit Siliconöl (DC200, Fa. SERVA) beschichtete, 0.1 mm dicke Polyethylenfolien zum Einsatz. Ein speziell angefertigtes Stanzeisen diente zur Herstellung der auf die Anordnung der Schlitzdüsen und Prallplatten des SIERRA-Impaktors angepassten Sammelfolien. Die abgeschiedenen Grobstaubpartikel waren so sehr effektiv und schnell mit getrocknetem Hexan isolierbar (Kap. 3.3.3.2). Normalerweise finden unbeschichtete oder ölbeschichtete Faser- oder Membranfilter Verwendung. Die Abscheidung auf einem Filtersubstrat erschwert jedoch die diffraktometrischen Messungen und passte nicht zu dem angestrebten Quantifizierungskonzept der Grobstaub-Phasenanalyse (Kap. 3.3.3).

Für die Untersuchung des Einflusses saurer Schadgase auf die im Impaktor und dem nachgeschalteten Filter abgeschiedenen Partikel kam ein HVS-Ringspalt-denuder-System zum Einsatz, welches freundlicher Weise Frau Dr. M. Schwikowski-Gigar vom Paul-Scherrer Institut, Schweiz, zur Verfügung stellte. Es handelt sich dabei um einen Adapter, der es erlaubt, 20 Ringspalt-Denuderrohre (ALLEGRINI *et al.* 1987) parallel zu benutzen. Jedes Denuderrohr ist für eine theoretische 99%ige  $\text{HNO}_3$ -Diffusionsabscheidung bei einer Flussrate von  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  ausgelegt. Zur Schaffung einer idealen Senke für die Abscheidung der sauren Gase muss eine geeignete Beschichtung der Glasoberflächen erfolgen, in diesem Falle mit einer 0.1 molaren NaOH Lösung. Die nach dem Ablaufen der Beschichtungslösung zurückbleibende NaOH-Schicht wandelt sich schnell zu einem deutlich sichtbaren, weißlichen Überzug von Natriumcarbonat. Die Homogenität der Beschichtung war anfangs extrem schlecht, dieses Problem konnte jedoch durch einmaliges Ätzen der Glasrohre mit Flusssäure behoben werden. Vor dem Einsatz der beschichteten und gut getrockneten Denuderrohre wurden lose oder schlecht gebundene Partikel der Beschichtung mit einem scharfen Druckluftstrahl abgeblasen, so dass sie nicht während der Probenahme die Impaktorstufen verunreinigten. Die mittels einfacher Säure-Base-Titration bestimmte Beladungskapazität der durchschnittlichen Beschichtung eines Denuderrohres reichte theoretisch für über zehn Tage kontinuierlicher Probenahme selbst bei überdurchschnittlich hohen Salpetersäure-Konzentrationen in der Atmosphäre aus.

Die Beschichtung bzw. der Austausch der Denuder erfolgte daher nur einmal wöchentlich während der Probenahme-Kampagnen.

Die Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau der HVS-Denuder-SIERRA-Impaktor-Probenahme. Die Kopplung der Denudereinheit mit dem SIERRA-Impaktor-Filterkopf erforderte die Konstruktion eines speziellen, luftdichten Adapterringes. Die Pumpleistung des HVS-Systems wurde mit Hilfe einer Lochblende ( $\varnothing$  0.5 cm) auf 20 m<sup>3</sup>/h reduziert. Dies war notwendig, um nicht die Denuder zu überladen. Die daraus resultierende Veränderung der Klassengrenzen der einzelner Impaktorstufen ist aus den Angaben bei STEIGER (1991) errechenbar. Die Klassengrenzen verschieben sich proportional der Quadratwurzel der Flussratenverhältnisse, je kleiner der Volumenstrom desto größer die Klassengrenze.

Abb. 3.1: Aufbau der *High-Volume-Sampling* Denuder-Impaktorprobenahme



Parallel zu dem HVS-Denuder-Aufbau kam ein regulärer HVS-SIERRA-Impaktor zum Einsatz, der mit einer von DANNECKER und NAUMANN (1980) entwickelten Schutzhaube versehen war. Unterschiede in der Abscheidecharakteristik durch die Verschiedenheit der Schutzhauben bzw. Vorabscheider waren nicht zu erwarten, wohl aber aufgrund der Denuderrohre. SCHWIKOWSKI (1991) und SCHMOLKE (1994) notierten Grobstaubverluste im Denudersystem, die auch rein visuell nach beendeter Probenahme erkennbar waren. Für beide Probenahmen kamen Cellulosenitrat-Membranfilter (SM 11303, 1,2  $\mu$ m, Fa. Sartorius, 257 mm Durchmesser) zum Einsatz.

Diese Filter zeichnen sich durch geringe Blindwerte aus, zeigen aber nicht die Beladungskapazität von Tiefbett-Faserfiltern. Die Wahl dieser Filter erfolgte aufgrund ihrer Löslichkeit in Azeton, welche eine einfache Präparation der Feinstaubproben für pulverdiffraktometrische Untersuchungen (KLAUE 1991) sowie für gravimetrische, chemische und verbrennungsanalytische Bestimmungen erlaubte.

Der Einsatz aller sechs Impaktorstufen fand für eine Probenahmezeit von insgesamt etwa 6 Wochen während der Kampagnen in Potsdam(II) und Schwerin(II) statt (Kap.3.1.3). Bei Probenahmeintervallen von 24-48h ergab sich somit ein Probenaufwand von 180 Grobstaub- und 30 Feinstaubproben. Dieser hohe Probenaufwand, verbunden mit den erheblichen Probenpräparations- und -messzeiten, war ohnehin nicht aufrecht zu erhalten (der in Kapitel 3.3.1 beschriebene Ortsempfindliche Detektor wurde erst Ende 1992 nach den ersten Probenahmen beschafft), dennoch diente diese Phase der Probenahmeentwicklung der Ermittlung der optimalen Abscheidegrenze für eine einfache Separierung in Grob- und Feinstaubkomponenten. In vielen Fällen reichte die Probenmenge einzelner Stufe nicht für die diffraktometrische Phasenanalyse aus, und es erfolgte eine Vereinigung der Proben. Insbesondere die ersten zwei Stufen lieferten nur sehr wenig Probenmaterial und konnten in keinem Fall individuell analysiert werden.

Für die eigentlichen quantitativen Phasenanalysen der Grobstaubanteile der Probenahmen in Hamburg und Stralsund im Frühjahr 1994 (Kap. 4.4.) kam nur die dritte Stufe des SIERRA-Impaktors zum Einsatz. Der Volumenstrom der für die mobile Messstation eingesetzten Impaktor-HVS-Probenahme lag im Durchschnitt bei  $60 \text{ m}^3/\text{h}$  (A6.1), woraus sich für die dritte Stufe des SIERRA Impaktors eine 50%-Abscheidegrenze bei einem aerodynamischen Durchmesser von  $1.9 \mu\text{m}$  ( $D_{AE50}$ ) ergab (MARPLE und WILLEKE 1976, STEIGER 1991). Für die Probenahmen in Hamburg und Stralsund im Frühjahr 1994 wurden auch die beheizten Schutzhauben der HVS-Probenahme verwendet, um eine Kondensation und Reifbildung auf der Impaktorstufe zu vermeiden (siehe auch Kap. 3.1.2). Das HVS-Gerät, welches bei den stationären Probenahmen in Hamburg zum Einsatz kam, leistete nur einen Volumenstrom von ca.  $50 \text{ m}^3/\text{h}$  (A6.1), der zudem aus ungeklärten Gründen stärkeren Schwankungen unterworfen war. Um dennoch etwa die gleiche Abscheidegrenze wie für die mobile Einheit zu bewahren, wurden zwei der zehn Düsenslitze abgedeckt. Ein anderes HVS-Sammelsystem stand aufgrund einer Vielzahl von anderen Probenahmekampagnen im Arbeitskreis Dannecker dauerhaft nicht zur Verfügung, so dass dieser Kompromiss eingegangen werden musste.

Die HVS-Komponente der Aerosolprobenahme diente neben der Gewinnung ausreichender Mengen ( $>10 \text{ mg}$ ) Grobstaubes auch der Gewinnung der Feinstaubproben für die chemischen Analysen. Dazu wurden die belegten Cellulosenitratfilter mit einem Rundstanzeisen ( $50\text{mm } \varnothing$ ) gesplittet und die so gewonnenen Segmente für die nachfolgenden Analysen eluiert bzw. aufgeschlossen (Kap. 3.6.5). Die im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Low-Volume-Sampling-Probenahmetechniken für die artefakt-kontrollierte Probenahme des Feinstaubes lieferten nicht genügend Probenmaterial für alle chemischen Analysen. Die Proben wurden nach den diffraktometrischen Messungen nur für die Bestimmung der Anionen und von Ammonium eingesetzt.

### 3.1.2 Low-Volume-Probenahme

Für die artefaktfreie oder zumindest artefakt-kontrollierte Probenahme des Feinstaub-ansteiles mit einem  $D_{AE50} < 1.9 \mu\text{m}$  muss eine Trocknung des Aerosols erfolgen. Nur auf diesem Wege ist eine Fixierung der Komposition innerhalb individueller Partikel zu erreichen. Allerdings verursacht diese Probenahmetechnik ein Dilemma: Obwohl die Trocknung der beprobten Luft verhindern kann, dass zunächst trockene und kristalline Partikel im Verlauf der Probenahme durch feuchtere Luftmassen auf dem Filtersubstrat in Lösung gehen, bedeutet jedoch umgekehrt die Dehydratisierung flüssiger oder zumindest wasserhaltiger Aerosole und die Bildung kristalliner Phasen selbst eine Artefaktbildung, da diese im Moment der Probenahme so nicht vorgelegen haben. Dennoch spielt auch die Trocknung und Rekristallisation des Aerosols in der Atmosphäre eine wichtige Rolle, weil es sich um einen natürlichen und während der Verweilzeit von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre durchaus häufig durchlaufenen Vorgang handelt (SAXENA *et al.* 1983) (Kap. 2.2.1).

Die Separation der Grob- und Feinstaubanteile erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie bei der HVS-Probenahme. Die verwendeten einstufigen Impaktoren in beiden entwickelten Low-Volume-Sampling (LVS)-Methoden entsprachen in den Dimensionen der Schlitzdüsenweite und des Prallplattenabstandes denen der 3. Stufe des SIERRA-Impaktors (Kap. 3.1.1). Zur Anpassung an die geringeren Volumenströme von 4-5 bzw. 1 m<sup>3</sup>/h bedurfte es nur der Anpassung der verfügbaren Schlitzdüsenlänge, um den gewünschten  $D_{AE50}$  von 1.9  $\mu\text{m}$  zu erzielen. Die Konstruktion der LVS-Impaktoren vernachlässigte allerdings, dass aufgrund des ungünstigeren Verhältnisses von verfügbarer Spaltdüsenlänge und den strömungstechnisch problematischen Randzonen am Beginn und Ende der Schlitzdüsen die Abscheidecharakteristiken nicht ganz denen der HVS-Probenahme entsprechen konnten. Zusätzlich kann die LVS-Probenahme aufgrund der geringeren bzw. anderen Stömungsverhältnisse um den LVS-Probenkopf ohnehin nicht vollkommen der HVS-Probenahme entsprechen. Dieser Faktor fällt aber stärker für die Sammlung der Grobstaubpartikel ins Gewicht. Da die LVS-Grobstaubproben aufgrund der viel zu geringen Beladungen jedoch ohnehin keine weitere Verwendung fanden, spielte dieses Problem praktisch keine Rolle. Es galt jedoch experimentell zu überprüfen, ob die HVS- und LVS-Probenahmen hinsichtlich der Feinstaubkonzentrationen hinreichend gut übereinstimmen. Für die LVS-Feinstaubprobenahme, die speziell auf die nachfolgenden diffraktometrischen Untersuchungen ausgerichtet war, wurden Quarzfaser-Filter ( $\varnothing$  50 mm, Munktell MK360, Fa. Stora Koppaberg, Schweden) verwendet. Diese sogenannten Tiefbett-Filter zeichnen sich durch eine hohe Beladungskapazität und geringe Empfindlichkeit der Probenvolumenströme gegen Feuchtigkeitsschwankungen aus. Außerdem war die Verwendung von Tiefbett-Filtern Grundlage des entwickelten quantitativen Verfahrens zur diffraktometrischen Phasenanalyse der Feinstaubkomponenten (Kap. 3.3.3.2). Die verschiedenen Filtermaterialien der HVS- und der LVS-Probenahme mussten daher aufgrund der unterschiedlichen Abscheidecharakteristiken bei der Interpretation der Vergleichsergebnisse Berücksichtigung finden.

Um die Trocknung der Aerosole zu erreichen, kamen drei verschiedene Methoden zur Anwendung, von denen sich aber nur zwei als praktikabel erwiesen. Die einfachste Trocknungsmethode war die der Mischung des beprobten Luftvolumens mit trockener, partikelfreier Luft. Die anderen beiden Methoden bedienten sich der Diffusionstrocknung über getrocknetem Silicagel bzw. durch Kondensation. Eine Trocknung durch Heizen des beprobten Luftvolumens kam dagegen nicht in Betracht, weil dies zu hohen negativen Artefakten durch die Sublimation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und anderen leichtflüchtigen Komponenten geführt hätte und somit nicht dem angestrebten Konzept des schnellen und doch schonenden „Einfrierens“ der individuellen Partikelzusammensetzung entsprach.

Abbildung 3.2. zeigt den Aufbau der LVS-Impaktorprobenahme mit Drucklufttrocknung. Die Kohleschieberpumpe des LVS-Systems leistete bei Verwendung von Quarzfaser-Filtern ( $\varnothing$  50mm) einen Volumendurchsatz von maximal  $6 \text{ m}^3/\text{h}$ . Um auch bei hohen relativen Feuchten eine wirkungsvolle Trocknung zu erreichen, wurden mit Hilfe eines Massendurchflussreglers  $4 \text{ m}^3/\text{h}$  getrocknete Druckluft dem Probenvolumenstrom von  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  durch eine Ringspaltdüse beigemischt. Die verbleibende Restfeuchte der Trocknungsstrecke lag daher bei etwa maximal 33% r. F. Diese Feuchte ist ausreichend niedrig, um ein sehr rasches Eintrocknen selbst hygroskopischer Salzpartikel zu erreichen (HINDS 1982, TANG 1980a, Kap. 3.2.1). Die Thermostatisierung der aus dem Labor nach draußen geleiteten Druckluft erfolgte über einen großzügig dimensionierten Luftkühler aus Kupferrohr. Auch für die LVS-Probenahme kamen Ringspalt-Denuder-Diffusionsabscheider zum Einsatz, um positive Salpeter- und Salzsäure-Artefakte des Feinstaub-aerosols zu verhindern.

Den Aufbau des für die mobilen Messstationen konstruierten Diffusionstrockners illustriert Abbildung 3.3.. Nach der Impaktorstufe gelangte der Probengasstrom in ein Aerosolrohr, gefertigt aus dreilagigem Edstahlgewebe mit einer Maschenweite von  $20 \mu\text{m}$ . Das Aerosolrohr befand sich in einer Hülle aus einem perforierten Plastikrohr, welches dem Aerosolrohr die nötige Festigkeit verlieh. Die Wahl des Edstahlgewebes ergab sich aus der enormen Größe dieses Diffusionstrockners, der im Vergleich zu klassischen Anwendungen für einen sehr hohem Volumenstrom ausgelegt war. Klassische Membranen für Diffusionstrockner aus Polypropylen, Nafion® oder PTFE standen in dieser Größe nicht zur Verfügung bzw. wären zu teuer gewesen. Das Edstahlgewebe war leicht zu verarbeiten, robust, inert sowie hinreichend glattwandig, um Partikelverluste zu vermeiden. Als Trocknungsmittel diente eine Füllung von etwa 20 kg Kieselgel (Fa. Merck, mit Cobalt-Feuchtigkeitsindikator).

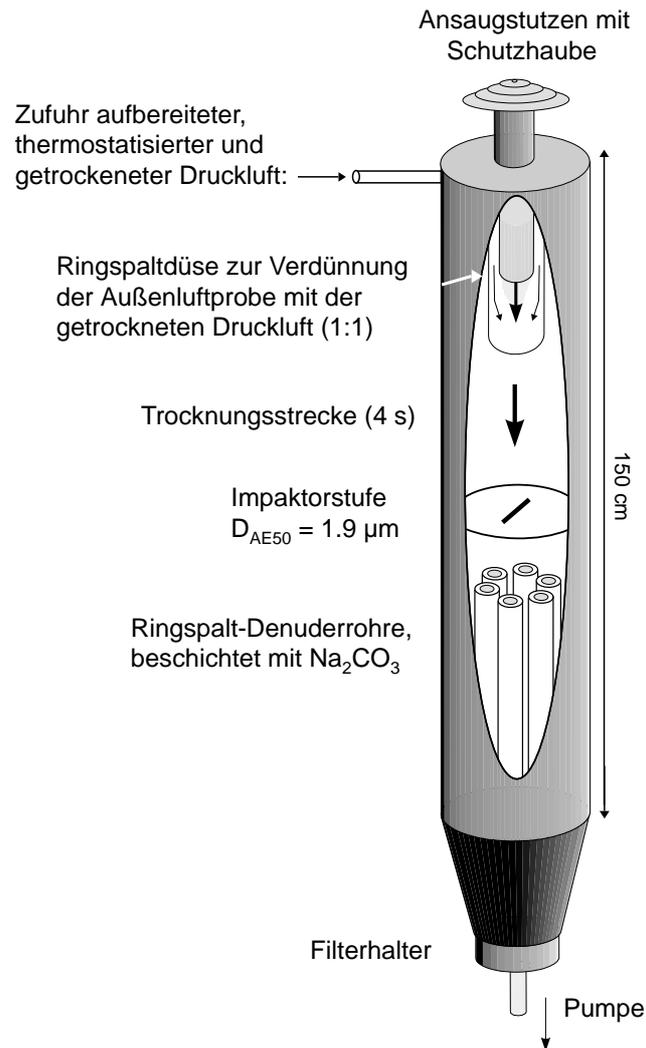


Abb. 3.2:

LVS-Impaktor-Denuder-  
Probenahme mit  
Drucklufttrocknung

Die Länge der Trocknungsstrecke von 2 m bei einem Volumenstrom von  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  berechnete sich nach der GORMELY-KENNEDY-Gleichung für Rohrdenuder (DIMMCOCK und MARSHALL 1986) für eine theoretische 99%ige Wasserdampfabscheidung. Die Länge und das Gewicht der Einheit war aus praktischen Gründen nicht weiter vergrößerbar, so dass keine höheren Förderleistungen eingesetzt werden konnten, wie es für eine höhere Zeitauflösung der Probenahme wünschenswert gewesen wäre. Die Einstellung der Pumpleistung auf  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  erfolgte durch eine dem Filterhalter nachgeschaltete 1 mm Lochblende. Außerdem begrenzte eine entsprechende Lochscheibe die Sammeloberfläche des Quarzfaserfilters ( $\text{Ø} 50 \text{ mm}$ ) auf einen Durchmesser von 24 mm, welches dem maximal ausleuchtbaren Brennfleck des eingesetzten Diffraktometers entsprach (Kap. 3.3.1).

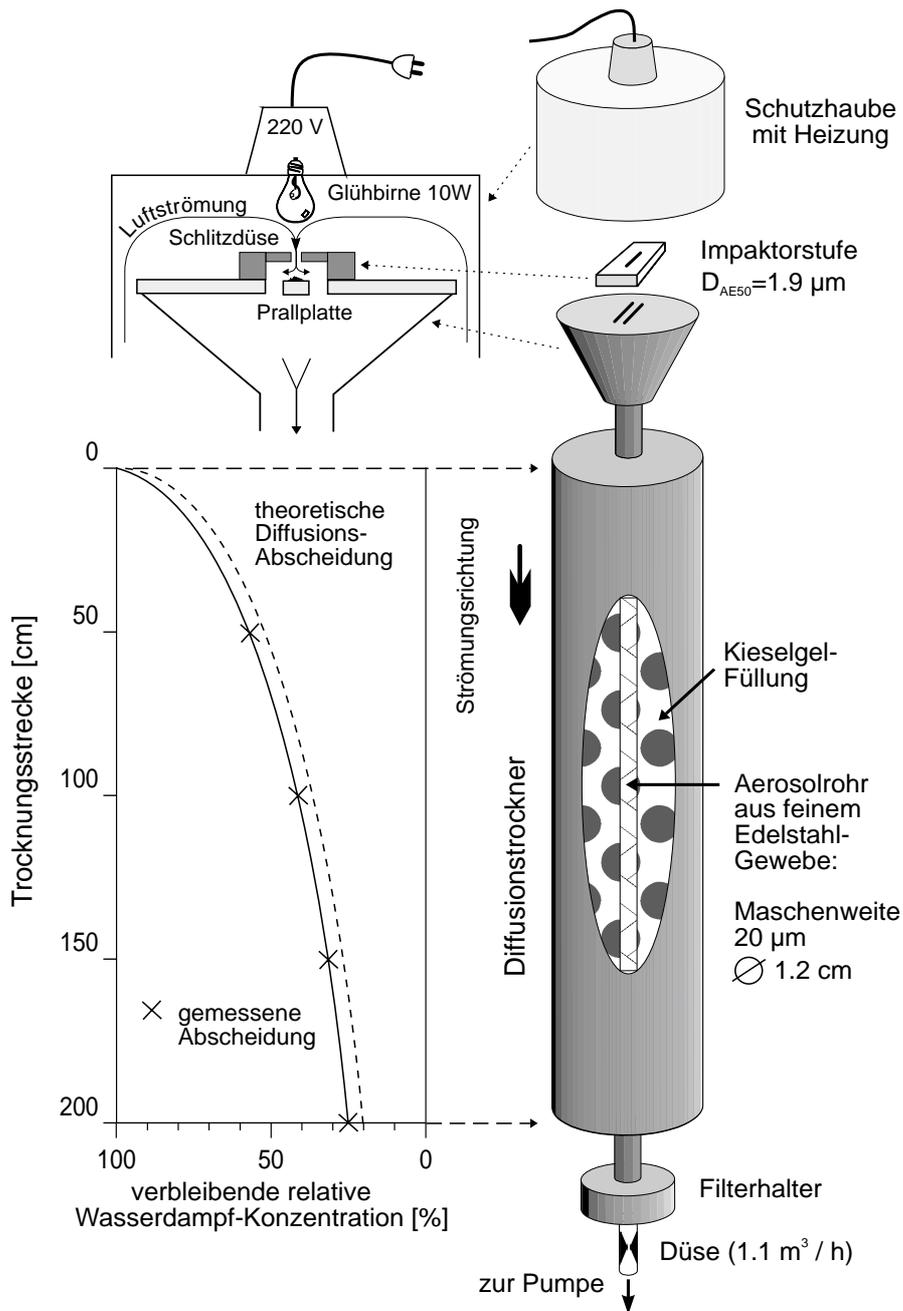


Abb. 3.3:

Aufbau und Trocknungsleistung des mobilen *Low-Volume-Sampling* Feinstaub-Diffusionstrockners.

Bei der Berechnung der theoretischen Trocknerleistung war zu beachten, dass das verwendete Kieselgel zwar eine hohe Wasseraufnahmekapazität zeigte, die relative Feuchte über dem Material jedoch mit 15 - 20% relativ hoch war. Die Ermittlung der in Abb. 3.3. gezeigten Effektivität der Abscheidung erfolgte über partielle Befüllungen des Trockners zu den angegebenen Längen der Trocknungsstrecke und der Messung der relativen Feuchte am Austritt des Trockners. Aus dem gemessenen Verhältnis der Feuchte der angesaugten Umgebungsluft und der r. F. am Austritt des Trockners ergab sich die Abscheideleistung. Eine Kieselgelfüllung von 20 kg reichte theoretisch, um 3- 4 kg Wasserdampf aufzunehmen. Damit hätte eine Füllung der Apparatur rein rechnerisch für eine kontinuierliche Probenahme von 7 Tagen bei 100% r. F. ausgereicht.

Jedoch muss man berücksichtigen, dass im Diffusionsabscheider die Belegung mit Wasserdampf am Eintritt des Trockners am größten ist und exponentiell zum Austritt hin abfällt. Nach ersten praktischen Erfahrungen ergab sich, dass eine Füllung für eine kontinuierliche Probenahme von vier Tagen ausreichte.

Der zusätzliche Einsatz von alkalisch beschichteten Denudern für den Diffusionstrockner entfiel, weil die verwendete Edelstahlgaze als Senke für Salpeter- und Salzsäuredämpfe wirkte. Aufgrund des weit geringeren Diffusionskoeffizienten von  $\text{HNO}_3$  muss allerdings angemerkt werden, dass bei den gegebenen Volumenströmen die Abscheidung nicht, wie bei den Ringspalt-denudern, die theoretischen 99% erreichen konnte, sondern nach der GORMELEY-KENNEDY-Gleichung bestenfalls ca. 60%. Das leicht saure Kieselgel fungiert zusätzlich als Substrat zur Abscheidung von Ammoniakdämpfen.

Die Heizung in der Schutzhaube über der Impaktorstufe erwies sich nach Erfahrungen erster Testläufe mit hohen Feuchten und teilweise gefrierendem Nebel als notwendig. Die eingesetzte Heizleistung erhöhte die Temperatur der Probenluft um ca.  $2^\circ\text{C}$ , ausreichend, um ein Auffrieren von Kondensat zu verhindern. Diese Heizung benötigte der zuvor beschriebenen Drucklufttrockner nicht, weil hier eine direkte Vermischung der angesaugten Probenluft erfolgte.

Die Prallplatte der Impaktorstufen für beide LVS-Probenahmen bestand aus einem mit Siliconöl bestrichenen Glasplättchen, um das gleiche Abscheideverhalten der bei der HVS-Probenahme zur Gewinnung des Grobstaubes verwendeten Siliconöl-beschichteten PE-Folien zu erzielen. Durch die Nachordnung der Denuderrohre bzw. des Aerosolrohres der beiden LVS-Probenahmen reduzierten sich (Grobstaub-)Partikelverluste. Dieses war rein visuell an den Ringspalt-Denudern des Drucklufttrockners zu erkennen, die auch nach einwöchiger Probenahme kaum sichtbare Partikelabscheidungen aufwiesen.

Für die Probenahmen mit beiden LVS-Sammelsystemen war es natürlich entscheidend, dass die nach der Probenahme entnommenen Filter praktisch nicht mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit in Kontakt kamen. Dies galt insbesondere für r. F. über 60%, bei denen eine Wasseraufnahme des Filters wahrscheinlich war. Dazu mussten die von beiden Aufbauten leicht demontierbaren, relativ kompakten Filterhalter nach Abschalten der Probenahme unverzüglich in einen Exsikkator oder eine mit Trockenmittel gefüllte Plastikbeutel überführt werden. Die Filterentnahme aus dem Halter erfolgte im Labor bzw. im Messcontainer, wobei versucht wurde, die Filter so schnell wie möglich in trockene Petri-Schalen und dann in einen mit Kieselgel gefüllten Exsikkator zu überführen.

Eine zuvor erprobte Variante des oben erläuterten, mit Kieselgel gefüllten Diffusionstrockners, die eine Trocknung des Aerosols durch Ausfrieren des Wasserdampfes in einem das Aerosolrohr umgebenden, flüssig-gekühlten Edelstahlkondensator vorsah, konnte aus verschiedenen praktischen Gründen nicht zur Probenahme verwendet werden. Das Hauptproblem lag in einer zu schnellen Vereisung am Eintritt des Aerosolrohres, da zu einer effektiven Trocknung die Temperaturen im Kondensator weit unter  $0^\circ\text{C}$  liegen mussten. Außerdem war das notwendige, ca. 250 kg schwere Kühlaggregat nicht in der mobilen Messstation einsetzbar.

Dennoch erwies sich diese Variante des Diffusionstrockners als äußerst wichtig für die später durchgeführten, temperaturkontrollierten Kristallisationsversuche mit dem in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Aerosolgenerator. Der Aufbau des Diffusionstrockners ist in Abbildung 3.4 zusammen mit dem Versuchsaufbau des Aerosolgenerators dargestellt.

### 3.1.3 Probenahmeorte und -zeiträume

Für die meisten Probenahmen sowohl während der Entwicklung der HVS- und LVS-Methoden als auch für die abschließenden Kampagnen wurde eine mobile Messstation benutzt, die im Rahmen eines BMFT-Projektes zur Untersuchung umweltbedingter Schäden an Kulturbauten an verschiedenen Standorten im Bundesgebiet zum Einsatz kam. Neben den kontinuierlich aufgezeichneten meteorologischen Daten standen theoretisch auch eine Vielzahl anderer Messparameter zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung der mobilen Messstation geben SCHMOLKE (1994) und STOFFREGEN (1991). Als noch bedeutender erwies sich die durch die Messcontainer gebotene Infrastruktur an den Probenahmeorten, welche mit Ausnahme von Schwerin mitten im Zentrum der betreffenden Städte lagen. Dazu gehört die ausreichende Stromversorgung, der Schutz der Sammelvorrichtungen vor Vandalismus, die wöchentliche Anlieferung neuer Versorgungsgüter, der ausreichenden Labor- und Lagerplatz sowie die ständige personelle Besetzung. Die Ausführung der in Hamburg vorgenommenen Experimente erfolgte dagegen aus organisatorischen Gründen direkt neben dem Gebäude der Abteilung für Angewandte Analytik. Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick der Probenahmeexperimente hinsichtlich Ort, Zeit und Art der durchgeführten Experimente:

Tab. 3.1: Probenahmeorte und -zeiträume sowie Art der durchgeführten Experimente.

Ort	Zeitraum	Experimente
Potsdam(II)	15.01. - 22.01.92	Test HVS-Denuder-Impaktor
Schwerin(II)	07.03. - 30.03.92	Test HVS-Denuder-Impaktor
Hamburg(I)	09.03. - 06.04.92	Test LVS-Drucklufttrockner, Vergleich HVS/LVS-Wiederfindung
Halberstadt(I)	03.11. - 17.11.93	Test LVS-Diffusionstrockner, Vergleich HVS/LVS-Wiederfindung
Stralsund(I)	26.01. - 09.03.94	Probenahme LVS-Diffusionstrockner / HVS-Impaktor
Hamburg(II)	14.02. - 08.03.94	Probenahme LVS-Drucklufttrockner /HVS-Impaktor

### 3.2 Kristallisationsexperimente

Aufgrund der bislang unvollständigen und widersprüchlichen thermodynamischen und kristallographischen Datensätze der beiden Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**) galt es zunächst, die beiden Salze in reiner Form darzustellen. Seit der Einführung von „Ammonsulfatsalpeter“ (auch „Leunasalpeter“ genannt) - einer Mischung aus zwei Teilen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und einem Teil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - als explosionssichererem Ersatz für reines Ammoniumnitrat (siehe u.a. Explosion in Galveston, TX, USA, 1947) - wuchs aufgrund der großen kommerziellen Bedeutung das Interesse an der Erforschung dieses Systems in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts. Nach dem Oppauer Unglück (WÖHLER und SCHÄFFER 1925) intensivierte sich die Forschung noch einmal. Dennoch bestanden keine röntgenographischen Einkristalldaten oder Pulverdiagramme guter Qualität. Thermodynamische Daten zu beiden Salzen existierten ebensowenig.

Die stark inkongruente Löslichkeit der Salze bei Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  (Abb. 2.6.) ließ jedoch erhebliche Schwierigkeiten für die Darstellung der reinen Salze erwarten, wie schon JÄNECKE *et al.* (1927) berichteten, die sogar die Existenz eines echten **3:1**-Doppelsalzes negierten. Ein prinzipielles Problem bei der Fällung von Salzen stark inkongruenter Löslichkeit liegt in der Veränderung der Zusammensetzung der Mutterlauge während der Fällung. Die Fällung reiner Salze macht es daher notwendig, nur so viel Bodenkörper zu bilden, dass das Existenzgebiet der gewünschten Phase nicht verlassen wird. Im System  $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  mit den Doppelsalzen **2:1** und **3:1** bedeutet dies, dass sich im Verlaufe der Fällung Ammoniumnitrat in der Mutterlauge anreichert, und daher das Phasengebiet der Doppelsalze von links nach rechts (siehe Abb. 2.6.) durchschritten wird. Diese Betrachtung setzt allerdings voraus, dass die Fällungsreaktion im Gleichgewicht unter thermodynamischer Kontrolle verläuft. Das vorliegende System neigt jedoch zu extremen Übersättigungen hoch konzentrierter Lösungen. Mit Hilfe der „Electrodynamic-Balance“-Techniken (Kap. 2.4.1.) untersuchten z.B. CHAN *et al.* (1992) die Wasseraktivität gemischter Ammoniumnitrat und -sulfat-Lösungen bis zu Ionenstärken von 108 molal. Kommt es nun in Folge homogener oder heterogener Nukleation zur Fällung der festen Phase, verläuft die Fällungsreaktion kinetisch bzw. diffusionskontrolliert ab. Neben der starken Übersättigungsneigung bzw. Nukleationshemmung in diesem System erschwert die geringe thermodynamische Lenkung der Reaktion eine Fällung reiner Phasen. Dies ist im Löslichkeitsdiagramm anhand der schwachen Ausprägung der Unstetigkeitsstellen bzw. der invarianten („peritektischen“) Punkte an den Phasengrenzgebieten zu erkennen.

Die Ergänzung der bestehenden Daten des Löslichkeitsdiagrammes des Systems  $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  um Isothermen unter  $0^\circ\text{C}$  stellte ein weiteres Ziel dieser Kristallisationsversuche dar, weil insbesondere für die Winterprobenahmen der gesamte Bereich troposphärischer Temperaturen abgedeckt sein musste (CLEGG *et al.* 1998). Ein anderer Problemkreis umfasste die schon im Zusammenhang mit der LVS-Probenahme erwähnte Notwendigkeit (Kap. 3.1.2), die Kristallisationseigenschaften des Systems  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  für die Trocknung von Aerosolen zu ergründen.

Diese Experimente erforderten den Aufbau eines Aerosolgenerators, der die Erzeugung und Trocknung der Salzaerosole unter verschiedenen Bedingungen erlaubte. Im Gegensatz zu den normalen Daten bzw. Bodenkörpern der makroskopischen Gleichgewichts-Löslichkeitsdiagramme war zu beachten, dass zum einen bei der rasanten Eintrocknung der Partikel eben keine Gleichgewichtsbedingungen herrschten und zum anderen wegen der Kristallisierung der gesamten Salzlösung eine Durchschreitung zusätzlicher Phasengebiete erfolgte.

### 3.2.1 Darstellung der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze in Pulverform

Für die Darstellung beider Doppelsalze **2:1** und **3:1** finden sich in der Literatur Methoden, welche sich jedoch als nicht geeignet herausstellten, die reinen Salze zu erhalten. Die von STURGES *et al.* (1989) und im JCPDS-File 21-0037 zitierte Methode nach COATES und WOODWARD (1963) lieferte nur extrem unreine Doppelsalze und entbehrt aufgrund des Löslichkeitsdiagrammes einer thermodynamischen Grundlage. Mit einigem Erfolg kann die Methode nach SMITH *et al.* (1962) angewendet werden, nach der für beide Salze Reinheiten von ca. 95% erzielbar waren. Aus einer in der Siedehitze gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (p.a., Merck) und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (p.a., Merck) im Molverhältnis 6:1 fällt beim langsamen Abkühlen anfangs das **3:1**-Doppelsalz. Die Kristalle müssen schnell im geheizten Büchnertrichter abfiltriert werden. Das erhaltene Produkt zeigte eine ca. 95%ige Reinheit des **3:1**-Salzes mit Verunreinigungen von überwiegend  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**AS**) sowie kleinerer Mengen von **2:1**. Die Darstellung von **2:1** erfolgt in gleicher Weise, jedoch wird der gesättigten, heißen Lösung vor der Fällung 4% (m/v) Ammoniak zugesetzt. Das so erzeugte **2:1**-Salz zeigte eine Reinheit von ca. 95-97% mit Verunreinigungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Die Reinheitsprüfung erfolgte diffraktometrisch.

Die so erzielten Reinheiten waren jedoch für die angestrebten Untersuchungen nicht akzeptabel, und die Durchführung einer Vielzahl von Versuchen diente dem Ziel, zumindest diffraktometrisch reine Salze zu erhalten.

Ausgehend von der Methode nach SMITH *et al.* (1962) wurden daher verschiedene, fein abgestufte Molverhältnisse von Ammoniumnitrat zu -sulfat im Bereich vom 18:1 bis 4:1 sowie verschiedene Ammoniakkonzentrationen in der gesättigten Mutterlauge eingesetzt. Der Vorteil der Kristallisation bei erhöhten Temperaturen liegt im großen Überschussverhältnis von Ammoniumnitrat, welches bei der Fällung der Doppelsalze eine geringere relative Abreicherung von Nitrat bedeutet. Zur besseren Kontrolle der Nukleationstemperatur kam ein thermostatisiertes Wasserbad zum Einsatz. Die Fällungstemperaturen stiegen mit zunehmenden Ammoniumsulfat-Konzentrationen und bewegten sich im Bereich von 45 bis 75°C. Es konnte jedoch auch nicht durch langsame Abkühlraten (-2°C/h bis -5°C/h) erreicht werden, dass eine kontrollierte bzw. besser begrenzte Fällung eintrat. Eine Erklärung ergibt sich aus der extremen Übersättigungsneigung insbesondere des Ammoniumnitrates, dessen molares Überschussverhältnis im Bereich der Existenzgebiete der Doppelsalze für den Temperaturbereich von 40 – 70°C bei ca. 15:1 liegt.

Nach den erfolglosen Versuchen bei erhöhten Temperaturen folgten Experimente bei Raumtemperatur. Ausgehend von gesättigten Lösungen mit Nitrat-zu-Sulfat-Molverhältnissen von 15 bis 6 richtete sich die Ausführung der Versuche nach Standardtechniken der Kristallisation wie Temperaturerniedrigung, Einengung des Lösungsmittels, Änderung des Lösungsmittels sowie Impfen der Lösung mit zuvor gewonnenen Kristallen von hoch angereichertem **2:1** und **3:1**. Es war jedoch auch so nicht möglich, zumindest diffraktometrisch reine Phasen zu erhalten.

Weil die Löslichkeit der Doppelsalze nach den Isothermen bei 0°C (siehe Abb. 2.6. und Anhang A1.) in den kongruenten Bereich übergehen, konzentrierten sich die folgenden Bemühungen ganz auf Versuche, die Fällungen bei Temperaturen unter 0°C mit stöchiometrisch exakten Lösungen durchzuführen. Bei Raumtemperatur sorgfältig angesetzte Mutterlaugen mit Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnissen von 2:1 und 3:1 dienten als Stammlösungen. Nach Abkühlung der Versuchsansätze auf die angestrebte Kristallisationstemperatur erfolgte die langsame Zugabe von Wasser zur Erzielung klarer, gesättigter Lösungen. Ein digital gesteuertes Kühlbad diente zur Kristallisation der Doppelsalze bei Temperaturen von 0 bis -15°C. Die Kristallisation wurde wiederum nach Standardtechniken initiiert, dazu gehörten die langsame Temperaturerniedrigung, die Zugabe anderer Lösungsmittel wie Methanol und Ethanol sowie das langsame Entfernen von Lösungsmittel im Vakuum. Die Experimente wurden sowohl mit Impfkristallen als auch in verschiedenen Gefäßmaterialien wie Glas, geätzttem Glas, Polyethylen und Polypropylen durchgeführt. Dennoch ließen sich auch bei niedrigen Temperaturen keine besseren Ergebnisse erzielen. Wie schon bei den anderen Experimenten schien die Übersättigungsneigung der Mischungen eine kontrollierte Kristallisation zu verhindern. Dies äußerte sich in den meisten Versuchen durch die Fällung extrem großer Mengen Salz, die oft das gesamte Reaktionsgefäß ausfüllten.

In allen Experimenten fanden sich jedoch immer erhebliche Anteile der Doppelsalze, welches wiederum die These stützt, dass die Doppelsalze aus kinetischen Gründen nicht oder zumindest nur äußerst schwer in reiner Pulverform mit Hilfe der üblichen makroskopischen Verfahren gefällt werden können.

Versuche zur Herstellung der Salze in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel scheiterten an der schlechten Löslichkeit des Ammoniumsulfates. Gleiches galt für Versuche mit geschmolzenem Ammoniumnitrat.

### 3.2.2 Einkristallzüchtung und Erweiterung des Löslichkeitsdiagrammes

Die für die Erstellung des Löslichkeitsdiagrammes  $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  benutzen Daten (siehe Anhang A1.) zeigen geringfügige bis erhebliche Unterschiede der Phasengrenzgebiete für die untersuchten Temperaturen. Dies ist besonders deutlich für die wichtigen Daten von EMONS und HAHN (1970), welche die bis dato einzigen verfügbaren Messdaten der Wasseraktivitäten des Systems lieferten. Dennoch stehen die beschriebenen Bodenkörper im krassen Gegensatz zu anderen Daten (SEIDELL und LINKE 1965).

Verbunden mit den großen Schwierigkeiten, die Doppelsalze in reiner Pulverform zu fällen (s.o.), lag es daher nahe, diese Daten anhand eigener Experimente zu überprüfen. Darüberhinaus fehlten Daten für Temperaturen unter 0°C, die jedoch für die Betrachtung realer Aerosole unbedingt benötigt wurden. Aus den vorangegangenen Versuchen ergab sich die Erkenntnis, dass die unterschiedlichen Phasengrenzgebiete der bestehenden Daten sicherlich auf die Probleme einer guten thermodynamischen Kontrolle der Fällungsreaktion beruhten. Daher sollte versucht werden, zur Ermittlung der Phasengrenzen die Kristallisation durch extrem langsames Verdunsten des Wassers aus der Mutterlauge zu bewirken. Damit verbunden war natürlich auch die Hoffnung, evtl. reine Einkristalle der Doppelsalze für weitere thermochemische und diffraktometrische Untersuchungen zu gewinnen.

Für die Überprüfung der Existenzgebiete der Doppelsalze bei Raumtemperatur beschränkte sich der Bereich der zu untersuchenden Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnisse auf die weitgehend übereinstimmenden Daten von BAHL und SINGH sowie von SOKOLOV (SEIDELL und LINKE 1965). Es wurden daher 49 gesättigte Lösungen angesetzt, deren Nitrat-zu-Sulfat-Molverhältnisse den Bereich von 50 bis 2 in etwa äquidistanten Schritten umfassten. Nach dem Auswägen der Salzmischungen erfolgte über den Zeitraum von fünf Tagen die langsame Zugabe bidestillierten Wassers, bis die letzten sichtbaren Kristalle in Lösung gingen. Jede Lösung wurde anschließend mit Hilfe eines 0.45 µm PP-Einwegfilters von verbleibenden Partikeln befreit und zu etwa gleichen Teilen auf zwei 100ml Polypropylen-Probenbecher mit Schraubverschluss (Fa. SARSTEDT) verteilt. Die einmalige minimale Perforierung des PP Plastikdeckels mittels einer einfachen Nadel sollte ein sehr langsames Verdunsten des Wassers aus den Salzlösungen gewährleisten. Die so präparierten Lösungen wurden an einem ruhigen Ort im Labor gelagert und wöchentlich besichtigt, bis im Verlaufe von 2 bis 6 Monaten Kristalle sichtbar waren. Die Kristallisation erfolgte in der Regel schneller mit steigendem Sulfatanteil.

Der Bodenkörper wurde von den Gefäßwandungen gelöst, abfiltriert, getrocknet und diffraktometrisch untersucht. Um zu gewährleisten, dass die erfolgte Kristallisation der Bodenkörper nicht die Zusammensetzung der überstehenden Mutterlauge stark verändert hatte, kamen lediglich Versuchsansätze zur Auswertung, die nur sehr geringe Salzmengen oder nur eine reine feste Phase zeigten. Die durchschnittliche Raumtemperatur während dieses Experimentes betrug  $23.2 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Im Zuge dieser Experimente bildeten sich in zwei Fällen große, reine Kristallrosetten des **3:1**-Salzes (siehe Anhang Seite A-6) und nur in einem Fall eine reine Rosette des **2:1**-Salzes. Die verwendeten PP-Gefäße schienen dabei einen wichtigen Effekt zu haben, da sich nur eine Rosette je Ansatz bildete. In einigen Versuchsansätzen fand eine Überkrustung der Doppelsalzrosetten statt, was aber mit einer zu weit fortgeschrittenen Fällung von Bodenkörper und der damit einhergehenden Änderung der Zusammensetzung der Mutterlauge zusammenhing. Die Einkristallrosetten wurden vorsichtig von den Gefäßwandungen gelöst, schnell in einen Büchnertrichter überführt und in rascher Folge kurz mit eiskaltem Wasser und Azeton gewaschen.

Die Vorgehensweise für die Ermittlung der  $-15^{\circ}\text{C}$  Isotherme des Löslichkeitsdiagrammes entspricht weitgehend derer für Raumtemperatur. Weil jedoch für diesen Temperaturbereich überhaupt keine Daten bestanden, bedurfte es der Untersuchung des gesamten Bereiches der Nitrat/Sulfat-Verhältnisse bis hin zu den reinen Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfatlösungen. Die gesättigten Lösungen umspannten daher Nitrat/Sulfat-Verhältnisse von 100 bis 0.5 (sowie reines AN und AS), aufgeteilt in 100 etwa äquidistante Ansätze der gesättigten Mutterlaugen. Das limitierte Platzangebot in dem verwendeten Gefrierschrank und die hohe Zahl der Ansätze (200) erlaubte nur die Verwendung von 15ml PP-Zentrifugenröhrchen (Fa. SARSTEDT). Die Herstellung der Lösungen beanspruchte einen Zeitraum von über 4 Wochen, um eine möglichst gesättigte, klare Mutterlauge zu erhalten. Nach der tröpfchenweisen Zugabe von gekühltem bidestilliertem Wasser wurden die Lösungen für 24 Stunden auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gekühlt und danach auf das Vorhandensein ungelöster Bestandteile geprüft. Nach Erreichen einer klaren, gesättigten Lösung erfolgte die Auswiegung des Ansatzes, um die Massenanteile der Salze und des Wassers zu erhalten. Die Notwendigkeit dieser zeitraubenden Vorbereitung ergab sich aufgrund der hohen Salzkonzentrationen und der niedrigen Temperatur, die ein sehr langsames Eindampfen der Mutterlaugen erwarten ließen. Die offenen Proberöhrchen wurden auf einem Styroporblock im obersten Fach des Gefrierschranks gelagert, so dass entweichender Wasserdampf effektiv an den direkt darüber befindlichen Kühlschlangen zur Abscheidung kam. In Lösungen mit hohen und sehr niedrigen Sulfatanteilen begann die Bildung erster Kristalle nach ca. 3 Monaten, die Gesamtlaufzeit des Versuches betrug 8 Monate. Nur Lösungen mit geringfügigen Kristallbildungen kamen aus den oben genannten Gründen zur Auswertung. Trotz der großen Zahl der eingesetzten Lösungen konnten nur wenige Ansätze zur Bewertung herangezogen werden, da über 80% der Lösungen wesentliche Salzfällungen zeigten. Die Lösungen mit hohen Ammoniumnitrat-Überschüssen zeigten zudem eine massive Bildung von Eiskristallen, die oft das ganze Proberöhrchen ausfüllten und eine Beurteilung der Proben sehr erschwerten.

### 3.2.3 Aerosol-Trocknungsexperimente und Standardfilter-Herstellung

Die großen Schwierigkeiten, die reinen Doppelsalze durch rasche Fällungsverfahren zumindest in Pulverform zu erhalten, unterstrichen die Notwendigkeit, Kristallisationsexperimente durch Sprühtrocknung von künstlichen Aerosolen durchzuführen. Eine echte Simulation der Vorgänge in der Atmosphäre ist praktisch unmöglich, weil weder die exakte Zusammensetzung einzelner Partikel überhaupt bekannt ist, noch aufgrund der Vielzahl möglicher organischer und anorganischer Verbindungen herstellbar wären. Auch sind die vielfältigen Zyklen und möglichen meteorologischen Bedingungen der Kristallisation von Aerosolpartikeln nicht nachstellbar.

Bis auf die möglicherweise kompliziertere Zusammensetzung des Feinstaubaaerosols spielte letzteres jedoch in erster Näherung keine Rolle, da es in den Versuchen im Wesentlichen galt, die Kristallisation feuchter Aerosolpartikel in den zur Probenahme benutzten Trocknern zu ergründen (Kap. 3.1.2).

Den Aufbau des Aerosolgenerators zeigt Abb. 3.4 (siehe auch HAUPT *et al.* 1995):

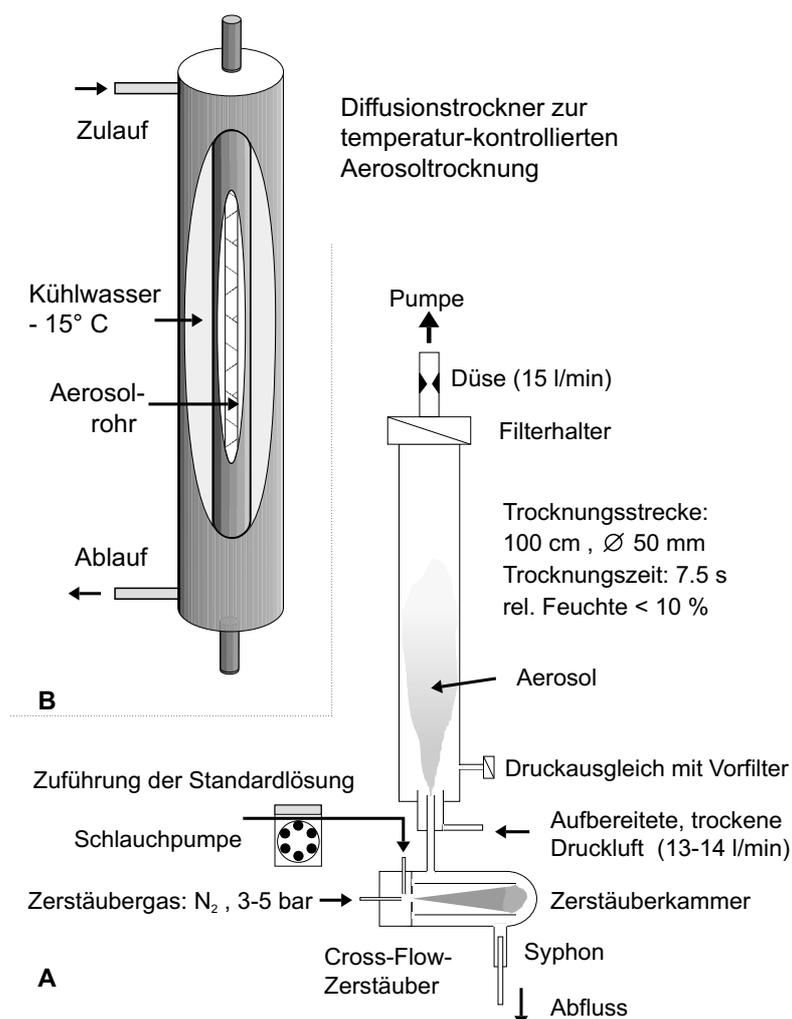


Abb. 3.4:  
Aufbau des Aerosol-  
generators mit regulärer  
Trocknungsstrecke (A) und  
Diffusionstrockner (B).

Bei dem verwendeten Cross-Flow-Zerstäuber mit Scott-Sprühkammer handelte es sich um ein kommerziell erhältliches Probenaufgabesystem eines SPECTROFLAME ICP-OES (Fa. SPECTRO, Kleve). Das so erzeugte Aerosol gelangte in die Trocknungsstrecke (A) oder den Diffusionstrockner (B), wo die Mischung mit trockener (<10% r. F.) oder befeuchteter Druckluft (r. F.  $\approx$  50%) erfolgte. Im Falle der Anwendung des Diffusionstrockners (der hier mehr im Sinne eines Luftkühlers zum Einsatz kam) musste die Druckluft vor dem Eintritt in die Trocknungsstrecke auf ca. 0 bis  $-5^{\circ}\text{C}$  gekühlt werden, um einen Temperatureffekt zu erreichen. Die Abscheidung der trockenen Aerosole erfolgte auf Quarzfaserfiltern, wie sie auch für die LVS-Probenahme zum Einsatz kamen.

Ein optischer Partikelzähler (Modell 28DD, Fa. STROEHLEIN Instruments) diente zur Überprüfung der effektiven Trocknung der Aerosole in der Trocknungsstrecke. Die Beobachtung des mittleren optischen Partikeldurchmessers bzw. die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Länge der Trocknungsstrecke ergab, dass sich die Partikel selbst bei einer relativen Feuchte von ca. 50% nach einer Trocknungszeit von 3-4s nicht mehr verändern.

Dies bestätigten auch gravimetrische Untersuchungen der belegten Filter, die auch bei nachfolgender Trocknung über Phosphorpentaoxid, gemessen an der Belegung mit Ammoniumsalzen, nur unwesentliche Massenverluste zeigten.

Der optische Partikelzähler ermöglichte auch eine direkte Messung der Konstanz des Partikelmassenstromes im Aerosolgenerator. Es galt zu überprüfen, ob die Trocknung der Aerosole und die damit einhergehende starke statische Aufladung nicht zu unvorhergesehenen Partikelverlusten führte. Die Bedeutung dieses Faktors lag in der angestrebten Verwendung der Apparatur zur Herstellung von Standardfiltern für die quantitativen pulverdiffraktometrischen Bestimmungen der kristallinen Feinstaubanteile. Erst die hinreichende Konstanz der Massenstromes erlaubte die Gewinnung definierter Belegungen bzw. Flächenkonzentrationen auf dem Filtermaterial über die angewandten Sammelzeiten und somit die schnelle und effiziente Herstellung von Kalibrationsfiltern für die quantitative Phasenanalyse (Kap. 3.3.2.)

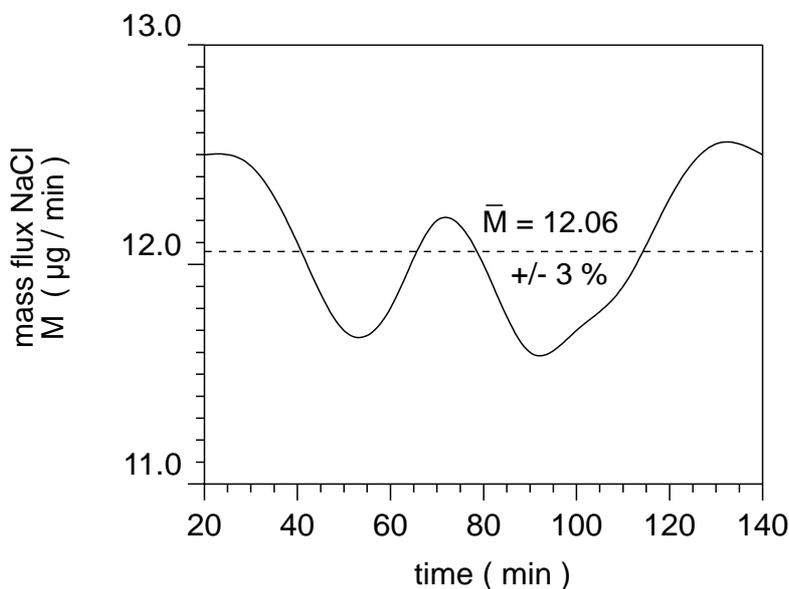


Abb. 3.5:

Partikelmassenstrom im Aerosolgenerator für die Zerstäubung und Trocknung einer 0.261% NaCl-Lösung.

Abbildung 3.5 zeigt die anhand der gemessenen optischen Partikelgrößenverteilungen der Klassen 0.3, 0.5, 1.5, 3 und 10 µm berechnete Summenfunktion des Massenstromes für eine 0.261% (m/v) NaCl-Lösung über einen Zeitraum von 140 Minuten (aus HAUPT *et al.* 1995). Die Integration erfolgte über 60s-Intervalle. Der Massenfluss errechnete sich anhand der vereinfachenden Gleichsetzung des optischen und des physikalischen Partikeldurchmessers sowie aus der Dichte von NaCl ( $\rho = 2.17$ ). Die relative Standardabweichung von 3% über einen Zeitraum von fast 2.5 Stunden stellt einen sehr guten Wert dar, der dem üblicherweise für ICP-OES/MS-Langzeit-Stabilitätsmessungen gemessenen Werten entspricht. Eine weitere Verbesserung der Standardabweichung ergäbe sich durch eine Vernachlässigung der Partikelgrößenklassen von 3 und 10 µm, die aufgrund der großen individuellen Massen und der geringen Partikelzahlen einen Beitrag von etwa 2% der RSD lieferten.

Die Bestimmung der tatsächlichen Partikelgrößenverteilung erfolgte mit Hilfe eines BERNER-LPI (low-pressure subsonic impactor) (25/0.015, Fa. HAUKE, Österreich) (BERNER 1979, SCHMOLKE 1994). Dieser Impaktor zeichnet sich durch eine hohe Auflösung insbesondere im Feinstaubbereich aus, wie es für die angestrebten Untersuchungen notwendig war. Polycarbonat-Membranfilter (Nucleopore, USA) kamen als Sammelmedien zum Einsatz. Die belegten Membranen wurden mit bidestilliertem Wasser eluiert und anschließend ionenchromatographisch auf den Chloridgehalt analysiert. Sowohl für die Kristallisationsexperimente wie auch für die Herstellung der Standardfilter musste geprüft werden, ob die Größenverteilungen der erzeugten Partikel etwa denen natürlicher Aerosole entsprachen. Das Ergebnis der Impaktoruntersuchung für die Zerstäubung einer 0.261 % (m/v) NaCl-Lösung zeigt Abbildung 3.6.

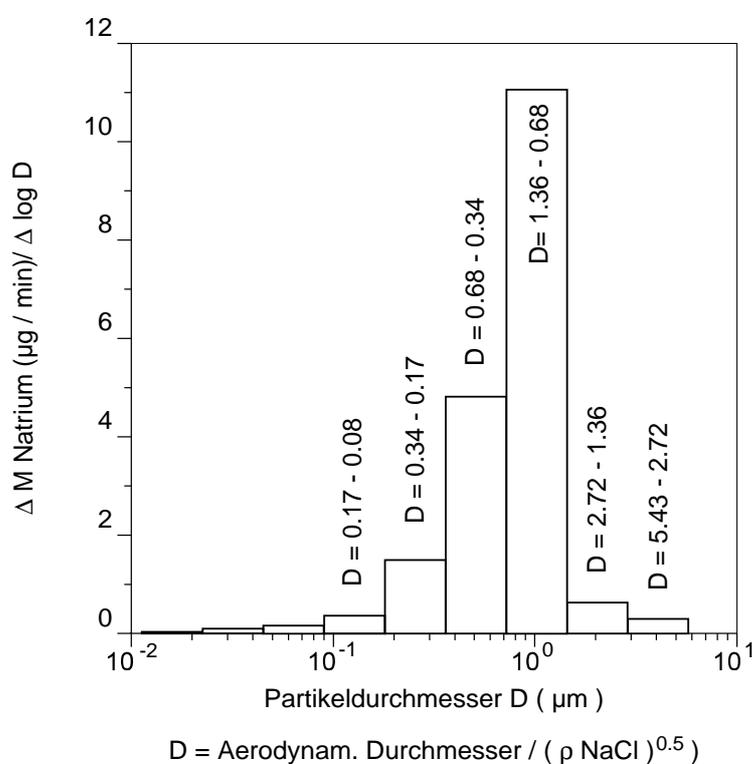


Abb. 3.6:

Mit Berner-LPI gewonnene Partikelgrößenverteilung im Aerosolgenerator für die Zerstäubung und Trocknung einer 0.261% NaCl-Lösung

Die Klassengrenzen des verwendeten Impaktors wurden über die Dichte der abgeschiedenen Partikel von den aerodynamischen in die in tatsächlichen Durchmesser umgerechnet (HINDS 1982). Für die 0.261% NaCl-Lösung ergibt sich ein geometrischer Mittelwert des Partikeldurchmessers  $d_g = 0.906 \mu\text{m}$  mit einer geometrischen Standardabweichung  $\sigma_g = 1.82$ . Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den anhand der Abscheidecharakteristik der verwendeten Scott-Sprühkammer zu erwartenden Partikelgrößen. Die Sprühkammer hält bei den gegebenen Gasflussraten von ca. 1 L/min Aerosoltröpfchen mit aerodynamischen Durchmessern größer ca.  $20 \mu\text{m}$  zurück (SPERLING 1986). Trocknet man nun ein Aerosoltröpfchen von  $20 \mu\text{m}$  Durchmesser mit einem NaCl-Gehalt von 0.261% und hat auch der Salzpartikel kugelförmige Gestalt, so erhielt man einen Partikeldurchmesser von rund  $2 \mu\text{m}$ .

Dies stellt die Obergrenze der zu erwartenden individuellen Partikel dar. Die in der Größenverteilung in Abb. 3.6. festgestellten Anteile von Partikeln mit Durchmessern über  $2.72\ \mu\text{m}$  stammten daher entweder aus der Agglomeration von Aerosoltröpfchen bzw. von trockenen Partikeln oder stellten eine unscharfe Größenklassierung des verwendeten Impaktors dar. Rasterelektronische Untersuchungen belegten, dass tatsächlich keine individuellen Partikel deutlich größer als ca.  $3\ \mu\text{m}$  existierten, wohl aber trockene Agglomerate, die aber auch Probenpräparationsartefakte sein konnten. Die REM-Photos der Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen zusätzlich den sphärischen Charakter der erzeugten NaCl-Partikel.

Um eine mittlere Partikelgröße der künstlichen Ammoniumsalzaerosole zu erhalten, die in etwa dem natürlicher Feinstäube entsprach, wurden für die folgenden Experimente Ammoniumsalzlösungen mit Gesamtgehalten von ca. 0.1% (m/v) eingesetzt. Daraus ergibt sich bei einer durchschnittlichen Dichte von  $\sigma=1.7$  der zu erwartenden Ammoniumsalze ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $0.7\ \mu\text{m}$ . Dieser Wert ergab sich anhand von Literaturdaten (WHITBY und SVERDRUP 1980) und bestätigte sich auch in den Untersuchungen von SCHMOLKE (1994), der einige derselben Probenahmeorte (Kap. 3.1.3) beprobt hatte.

Als vorrangiges Ziel der Kristallisationsversuche galt es zunächst, die Bedingungen und Nitrat/Sulfat-Verhältnisse zu ermitteln, die eine Bildung der Doppelsalze begünstigten. Danach folgte die Untersuchung des Einflusses der quantitativ nächstwichtigsten Verbindungen im Feinstaubaaerosol, Ammoniumchlorid und Schwefelsäure. Auch wenn die Mischung von Ammoniumnitrat und schwefelsauren Ammoniumsalzen aufgrund der Bildungsmechanismen sekundärer Aerosole in der Atmosphäre nur begrenzte Bedeutung hat (CLEGG *et al.* 1998), sollten die Experimente insbesondere darüber Aufschluss geben, ob bestimmte „Indikator“-Phasen die interne oder externe Durchmischung der Partikel anzeigen können.

Im Anhang Kap. A2 sind alle durchgeführten Versuche mit experimentellen Bedingungen und Ergebnissen aufgelistet. Jedes Experiment bedurfte einer Belegungszeit von etwa 45-60 min, die so erhaltenen Proben wurden unverzüglich in einen Exsikkator überführt und mit Hilfe der schnellen Pulverdiffraktometrie (Kap. 3.3.1) vermessen.

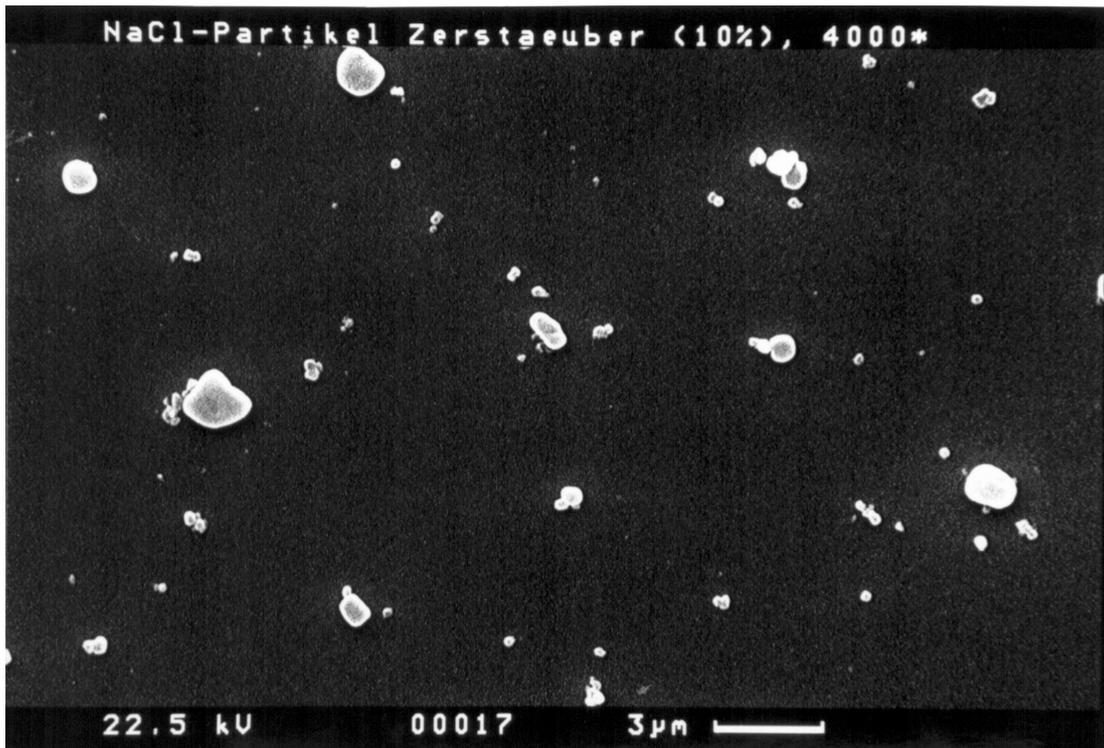


Abb. 3.7: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme von künstlichen NaCl-Partikeln aus dem Aerosolgenerator.

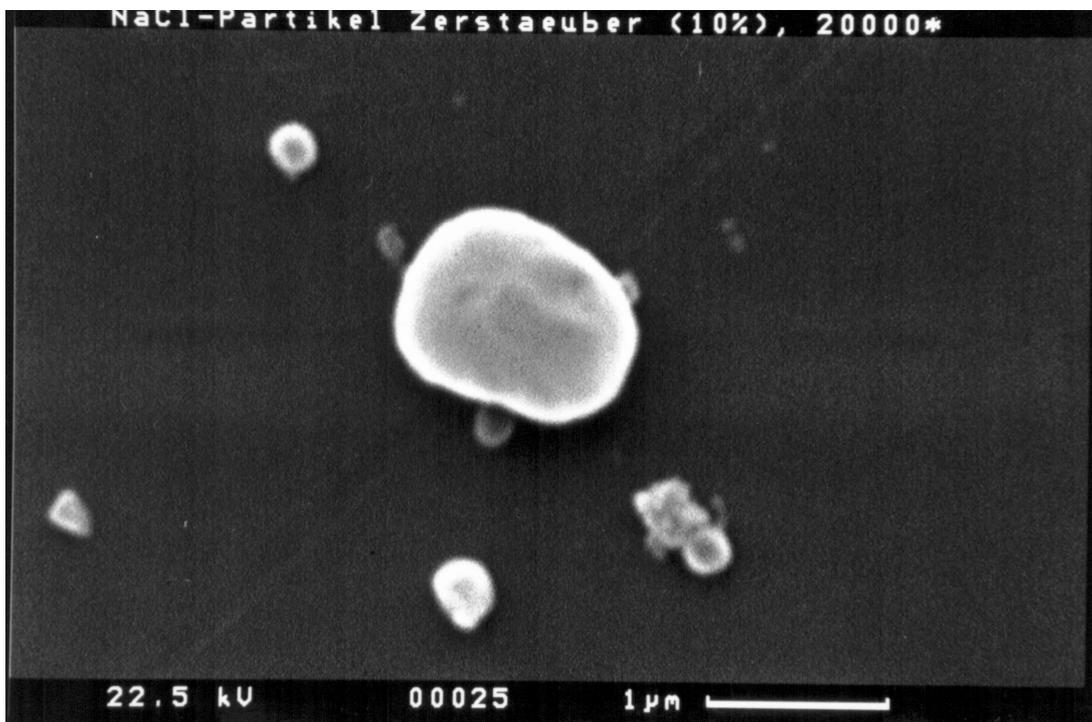


Abb. 3.8: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme eines künstlichen NaCl-Partikels aus dem Aerosolgenerator.

### 3.2.4 Kinetik der Ammoniumnitrat-Zersetzung

Die Messung der Kinetik der Ammoniumnitrat-Zersetzung erfolgte mit im Aerosolgenerator hergestellten Proben von reinem Ammoniumnitrat sowie den beiden reinen Doppelsalzen **2:1** und **3:1**. Die identische absolute Ausgangskonzentration von  $(100 \pm 5 \mu\text{g})$  Ammonium und Nitrat auf allen Filtern stellte sicher, dass keine Beeinflussung der Effektivität der Salpetersäurebildung und -austragung aufgrund von unterschiedlichen Partikeloberflächenanteilen bestand, auch wenn dieser Faktor vernachlässigbar sein sollte (HARRISON 1990). Im Unterschied zu den Kristallisationsexperimenten kamen jedoch PTFE-Membranfilter (Teflonfilter SM118  $0.45 \mu\text{m}$ , Fa. Sartorius) zum Einsatz, wie es der von SCHWIKOWSKI (1991) beschriebenen Filterpack-Methode zur Salpetersäurebestimmung entspricht. Dem Teflonfilter nachgeschaltet, befand sich ein basischer Nylonfilter (SM200,  $0.45 \mu\text{m}$ , Fa. Sartorius), auf welchem die Abscheidung der aus der Sublimation von Ammoniumnitrat stammenden Salpetersäure erfolgte. Durch das Filterpack wurden binnen einer Stunde  $1 \text{ m}^3$  trockene Druckluft gesaugt, anschließend der Nylonfilter mit einem Hydrogencarbonat/Carbonat-Puffer ( $0.75 \text{ mmol NaHCO}_3$ ,  $2 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$ ) eluiert und der Nitratgehalt ionenchromatographisch analysiert.

Präzise Salpetersäure-Gleichgewichtsdampfdruckmessungen über den Doppelsalzen konnten aufgrund des experimentellen Aufwandes nicht durchgeführt werden (SCARANO *et al.* 1971, CLEGG and BRIMBLECOMBE 1988). Keinen Erfolg brachten eigene Vorversuche mit simplen Versuchsaufbauten. Dabei wurde versucht, ein im Gleichgewicht mit der festen Phase befindliches, definiertes Luftvolumen hinsichtlich des Salpetersäuregehaltes zu analysieren. Hierfür kam die oben beschriebene Filterpack-Methode zum Einsatz. Jedoch gelang keine Reproduktion der in der Literatur beschriebenen Werte für Ammoniumnitrat, die eigenen Werte lagen über eine Größenordnung unter den publizierten Dampfdruck-Daten. Die Versuche zu *Gleichgewichts*-Dampfdruckmessungen wurden daher abgebrochen, insbesondere vor dem Hintergrund der erfolgreichen kinetischen Zersetzungsmessungen und der schlüssigen Interpretation der thermochemischen Daten.

## 3.3 Röntgenbeugung

Dieses Kapitel beschreibt kurz die verwendeten Standardverfahren und -aufbauten der diffraktometrischen Methoden. Der Schwerpunkt liegt jedoch auf der detaillierten Beschreibung der in dieser Arbeit entwickelten schnellen Verfahren der feuchtigkeitskontrollierten und der quantitativen Pulverdiffraktometrie von Aerosolproben.

### 3.3.1 Hochauflösende und schnelle Pulverdiffraktometrie

In dieser Arbeit kam ein SIEMENS D5000 Diffraktometer mit  $\Theta/2\Theta$ -Goniometer in *Bragg-Brentano*-Anordnung zum Einsatz. Im konventionellen Betrieb mit Szintillationsdetektor bestanden die Goniometeraufbauten aus variabler Divergenz- und Streustrahlblende zur konstanten Probenausleuchtung mit einem Probenbrennfleck von  $2 \times 2 \text{ cm}$ . Vor dem Detektor befanden sich ein Sekundär-Sollerspalt,  $0.06^\circ$ -Detektorblende und Graphit-Sekundär-

Monochromator. Bei hochauflösenden Messungen für die Kristallitgrößen-Bestimmung wurden fixe Schlitzblenden ( $0.02^\circ$ ) anstelle der automatischen Blenden verwendet (BOWDEN und RYAN 1991).

Die Cu-Röntgen-Feinfokusröhre (Fa. SIEMENS) wurde mit einem SIEMENS Kristalloflex 710H-Generator mit einer Leistung von 1200W (30mA, 40kV) betrieben. Die Ausrüstung des Gerätes umfasste außerdem einen automatischen Probenwechsler mit Probenrotation. Die Steuerung und Datenverarbeitung erfolgte durch einen konventionellen Personal Computer und der Diffrac AT 2.0-Software (Fa. Socabim, Paris). Diese Software beinhaltete Routinen für den rechnergestützten Untergrundabzug nach dem Prinzip der maximalen Krümmung (CAUSSIN *et al.* 1988,1989) sowie umfassende Möglichkeiten der Linienprofil-Analyse durch symmetrische and asymmetrische Peakfitting-Funktionen). Die Software umfasste eine „Search-Match“-Routine zur Phasenidentifikation anhand der JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081, USA) PDF (powder diffraction file)-Datenbank.

Dennoch stellte sich schnell heraus, dass aufgrund der langen Messzeiten für reale Aerosolfilterproben (ca. 24h) und der geplanten feuchtigkeitsabhängigen Messungen keine ausreichende Kapazitäten bzw. Messgeschwindigkeiten zur Verfügung standen. Deshalb wurde die Anlage mit einem Ortsempfindlichen Detektor (OED) der Fa. Braun aufgerüstet. Den Goniometeraufbau mit OED zeigt die Abbildung 3.9.. Der OED stellt im Grunde einen einfachen Gasentladungs-Detektor (Zählrohr) dar. Durch das Beryllium Fenster des Detektors einfallende Röntgenquanten erzeugen im Quench-Gas (Methan/Ar) des Detektors im elektrischen Hochspannungsfeld eine Gasentladung, welche von einem ca. 100 mm langen Wolframdraht abgeleitet wird. An dem entgegengesetzten Ende des Detektordrahtes befinden sich zwei Verstärker, die das Signal zeitgleich aufnehmen. Der unterschiedliche Impulshöhenanstieg gibt Aufschluss darüber, an welchem Ort des Drahtes die Entladung stattfand. Über die Verknüpfung der gemessenen Drahtposition (Vielkanalanalysator) mit der physikalischen Goniometerposition setzt sich das Diffraktogramm der dynamischen Messung zusammen. Die Goniometer- und OED-Winkelkalibration erfolgt wie auch für konventionelle Aufbauten durch die Vermessung entsprechender Standardsubstanzen. Die maximale physikalische Auflösung des OEDs liegt im Bereich von  $0.02^\circ$  in  $2\theta$ . Durch Kanalzusammenlegung des 1024-Vielkanalanalysators wurde jedoch eine Auflösung von  $0.05^\circ$  gewählt, um bessere Intensitäten bzw. höhere Messgeschwindigkeiten zu erzielen

Der Aufbau mit Primär-Sollerspalt (Abb. 3.9b) und automatischer Divergenzblende (Abb. 3.9c) gleicht der konventionellen Anordnung, jedoch kann aufgrund des weiten Beobachtungswinkels von theoretisch  $16^\circ$  natürlich kein Sekundärmonochromator oder -Sollerspalt (begrenzt Vertikal-Divergenz auf max.  $2^\circ$ ) verwendet werden. Die  $K_\beta$ -Absorption erfolgt daher mit Ni-Folie (Abb. 3.9f). Ein System aus drei variablen Streustrahlblenden (Abb.3.9e) unterschiedlicher, der Strahldivergenz angepasster Öffnungsweite optimiert das Signal/Untergrund-Verhältnis. Dieses Blendensystem reduziert den tatsächlichen dynamischen Beobachtungswinkel auf effektiv  $1.5- 2.5^\circ$ , was jedoch immer noch eine ca. 10-20fache Erhöhung der tatsächlichen Messgeschwindigkeit gegenüber dem konventionellen Szintillationszähler-Aufbau bewirkt.

Der tatsächliche Beobachtungswinkel beim konventionellen Aufbau beträgt ca.  $0.05$  bis  $0.1^\circ$ , woraus sich bei etwa gleicher Quantenausbeute beider Detektorarten der Geschwindigkeitsvorteil des OED im dynamischen Betrieb erklärt. Für den Betrieb des OED wurde die Röhrenleistung auf Anraten des Herstellers auf  $500\text{W}$  gesenkt ( $20\text{mA}$ ,  $25\text{kV}$ ), um die Lebensdauer des Detektordrahtes zu erhöhen. Diese konservative Einstellung war zwar für die Vermessung von regulären Vollproben mit scharfen, intensiven Reflexen ratsam, für die Vermessung der Aerosolfilterproben hätten jedoch auch höhere Leistungen gefahren werden können. Aufgrund der erzielten Messzeiten von max.  $1\text{ h}$  für quantitative Analysen von Aerosolfilterproben wurde jedoch darauf verzichtet, weil das Diffraktometer mit dem OED-Aufbau auch für Routine-Vollproben für andere Anwender eingesetzt wurde.

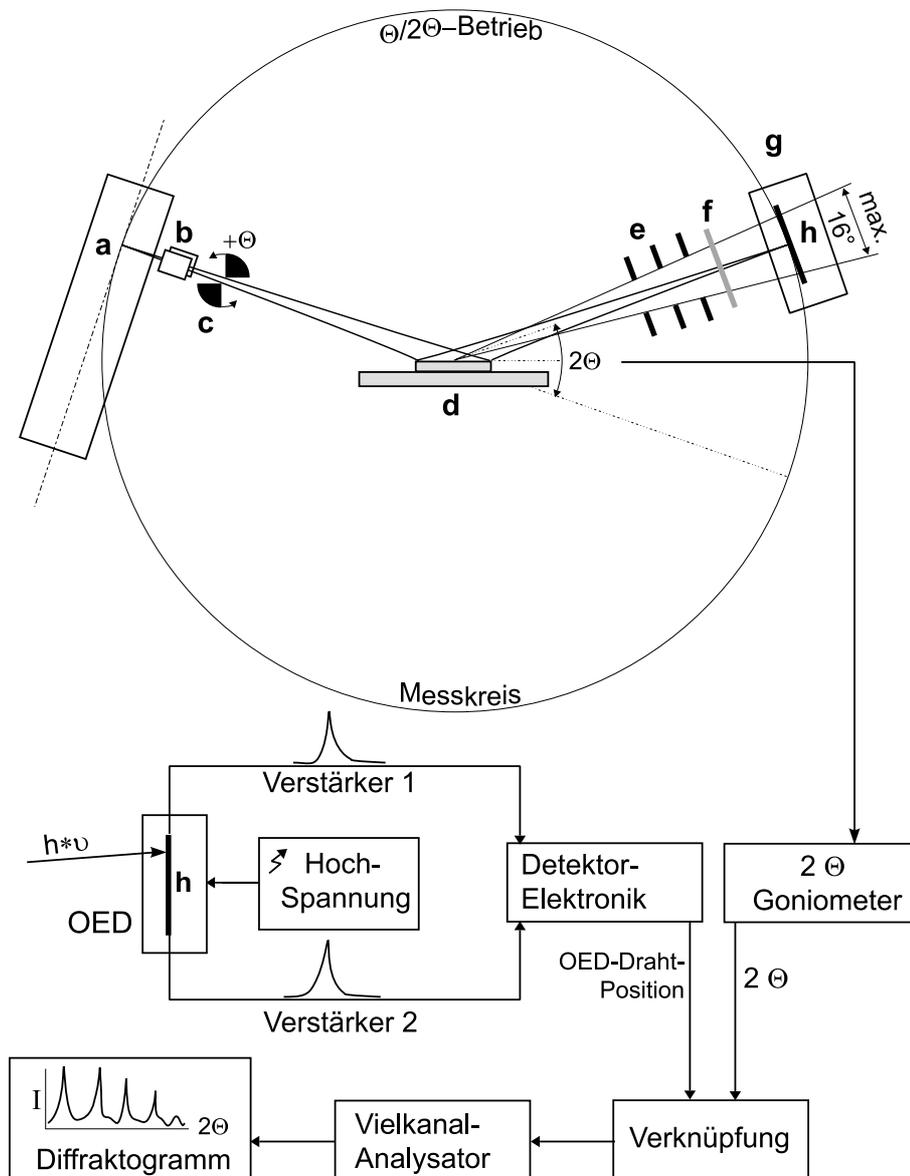


Abb. 3.9: Goniometeraufbau und Funktionsweise des Ortsempfindlichen Detektors.

Den Geschwindigkeitsvorteil des OED verdeutlichen die Diffraktogramme in Abb. 3.10:

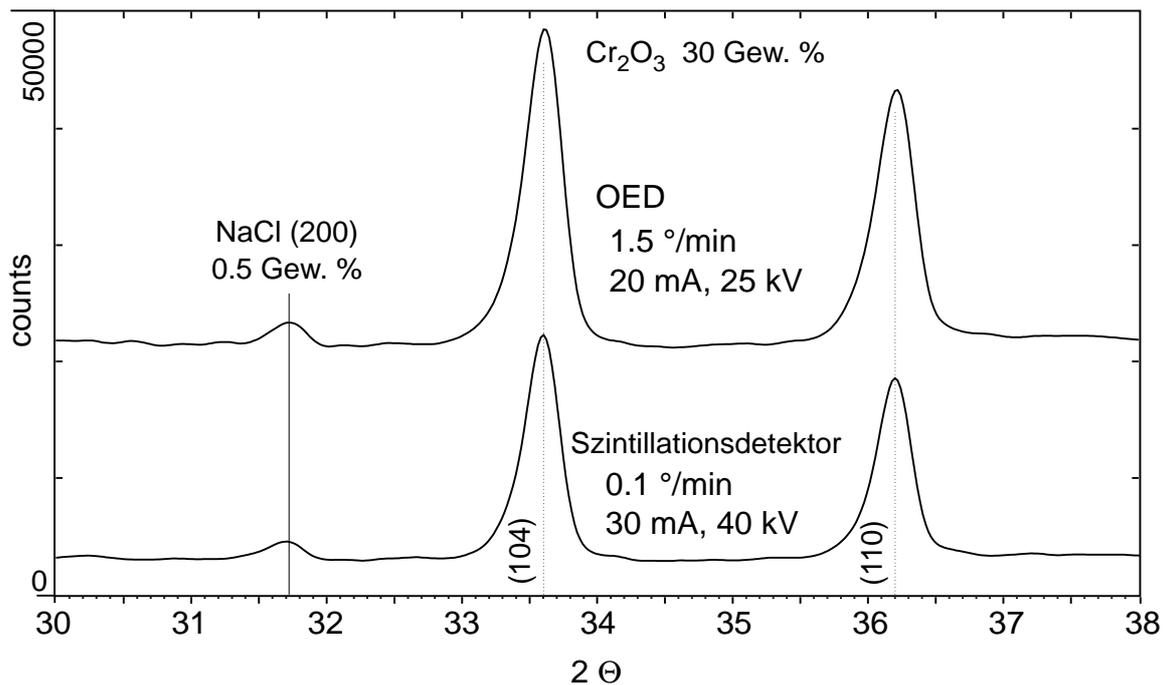


Abb. 3.10: Vergleich einer Messung von 0.5% NaCl und 30% Eskolait in Quarzglas-Pulver.

Ohne Verlust an Auflösung und Präzision konnte die gleiche Mischung von 0.5% NaCl (Halit) in einer Matrix aus Eskolait und Quarzglas-Pulver gemessen werden. Die Abb. 3.10 verdeutlicht aber auch den wesentlich höheren Untergrund und das damit deutlich schlechtere Signal-Untergrund-Verhältnis mit dem OED. Das höhere Untergrundsignal des OED liegt offensichtlich nur an dem weit größeren Einfall von ungerichteter Streustrahlung wie die Abb. 3.11. verdeutlicht. Mit dem konventionellen Goniometeraufbau kann man die Streustrahlung des Probenträgers selbst drastisch reduzieren, wenn man entsprechend geschnittene Einkristall-Siliciumwaver als Probenunterlage benutzt. In Abb. 3.11c+d sind die Diffraktogramme eines Si-Wavers und eines einfachen Glasträgers gegenübergestellt. Deutlich zeichnet sich die Untergrundstreuung („Halo“) der amorphen Glasmatrix ab, wogegen der in (100) Orientierung geschnittene Si-Waver den Untergrund durch Beugung reduziert. Mit dem OED ist diese Möglichkeit nicht gegeben, da offensichtlich Streustrahlung von anderen Regionen des Goniometers überwiegt (3.11a+b), und sich daher sehr viel geringere Unterschiede der Trägermaterialien zeigen. Obwohl sich prinzipiell mit dem konventionellen Detektor bessere Nachweisgrenzen erzielen lassen, sind die praktischen Unterschiede für die Messung von Aerosolfilterproben sehr gering, weil sich das Signal-Untergrund-Verhältnis für die mit nur wenig Probenmaterial belegten, oberflächlich rauhen Quarzfaser-Filter höchstens um den Faktor 2 verbessern lässt (bei 15-20facher Messzeit!).

Viel wichtiger als die aus dem Signal-Rausch-Verhältnis bzw. der Zählstatistik resultierenden Unterschiede ist jedoch die Beständigkeit und Form des Untergrundes, da dieser mittels Untergrundabzuges durch multivariate Verfahren wie des Prinzips der maximalen Krümmung (CAUSSIN *et al.* 1988, 1989) weitgehend eliminiert wird. Dies veranschaulicht die Abbildung 3.12.

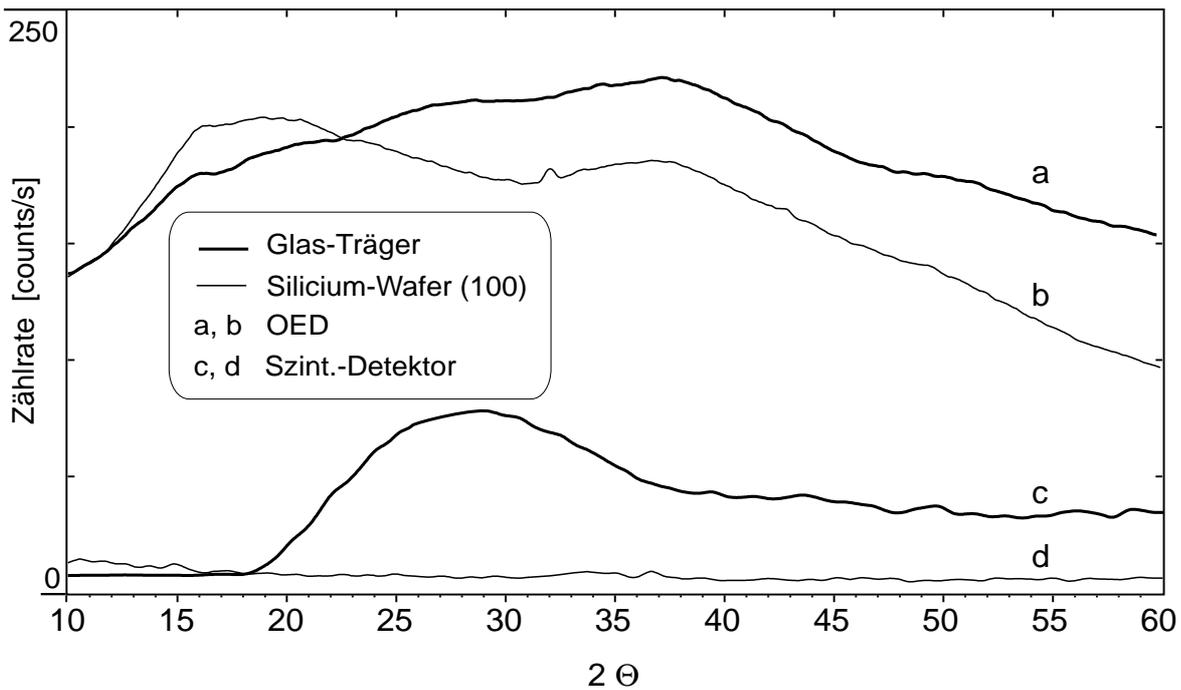


Abb. 3.11: Vergleich des Probenträgeruntergrundes für Glas und Si-Einkristallwaver für Szintillations- und OED-Goniometerbetrieb.

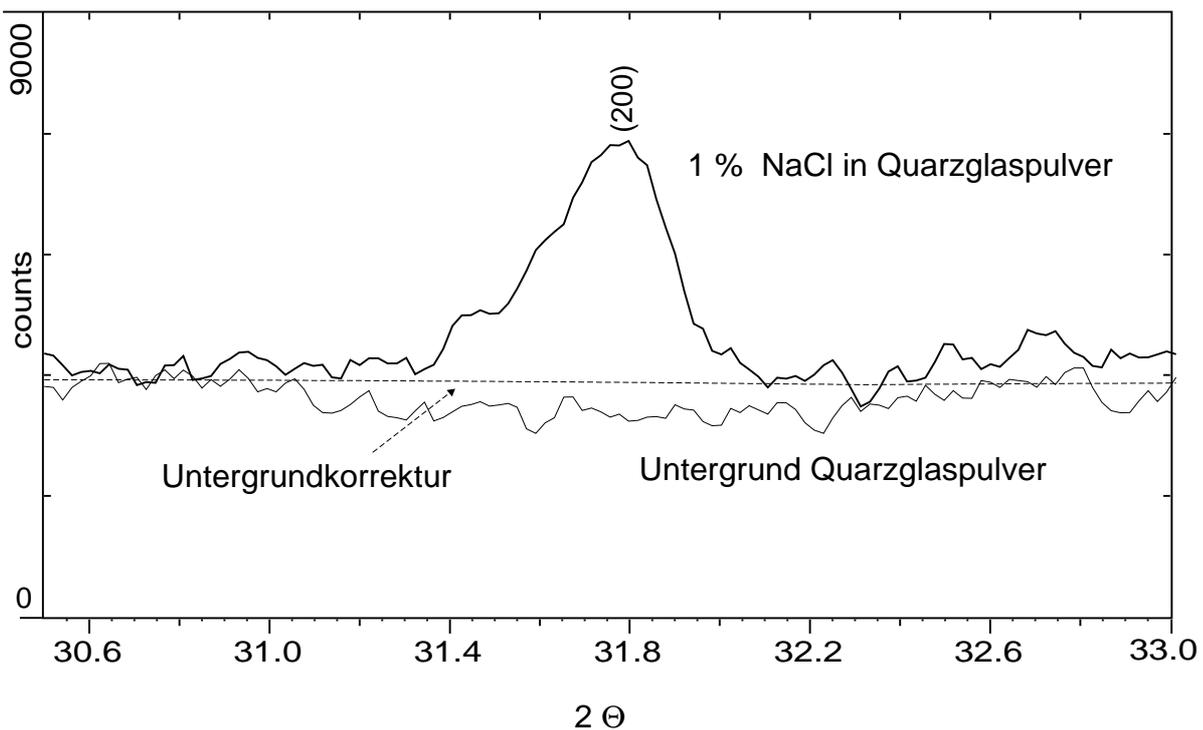


Abb. 3.12: Vergleich der mathematischen Untergrund-Korrekturfunktion und des tatsächlichen Untergrundes der amorphen Glasmatrix.

Die Abb. 3.12 zeigt die Diffraktogramme einer Mischung von 1% Halit in Quarzglas-Pulver und der reinen Glasmatrix. Die geringe Beimischung von NaCl verändert die Absorptionseigenschaften gegenüber der reinen Matrix nur unwesentlich (Kap. 3.3.3) und daher veranschaulicht die Messung der reinen Matrix innerhalb der natürlichen Fehlergrenzen den

wahren Verlauf des Untergrundes. Die Form der mathematischen Untergrundfunktion ist daher in diesem Beispiel dem wahren Verlauf angemessen und führt zu einem weitgehend korrekten Abzug des Untergrundes. Allerdings ist schon in dem sehr einfachen Beispiel von Abb. 3.12 zu sehen, dass ein direkter Abzug des gemessenen Untergrundes auch nicht korrekt wäre, da zwar der Verlauf des Signals dem Untergrund links und rechts der NaCl-Linie entspricht, aber in absoluter Intensität dem der NaCl-Probe angepasst werden müsste. Für komplizierte Matrices und vielfältige Linienüberlagerung ist man daher auf leistungsfähige mathematische Verfahren angewiesen, da es in der Regel nicht möglich ist, ein adäquates Untergrund-Diffraktogramm zu erzeugen. Die Auswirkungen und Probleme dieses Sachverhaltes auf quantitative pulverdiffraktometrische Untersuchungen werden in Kapitel 3.3.3 diskutiert.

### 3.3.2 Feuchtigkeits-kontrollierte Pulverdiffraktometrie

Zur direkten Untersuchung der Deliqueszenzeigenschaften der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze und realer Aerosolproben wurde in Anlehnung an Heizröntgenmethoden (HEMMINGER und CAMENGA 1989) eine Apparatur zur dynamischen Luftfeuchtigkeits-kontrollierten Pulverdiffraktometrie entwickelt und eingesetzt (KLAUE *et al.* 1994). Wie auch die Heizröntgenverfahren der Thermischen Analyse bietet diese Methode einen einzigartigen Einblick in die Vorgänge schrittweiser Deliqueszenz löslicher kristalliner Phasen von Doppelsalzen und Mischungen. Solche Messungen sind z.B. mit einfacher Mikroskopie, Partikelgrößen- und gravimetrischen Messverfahren nur bedingt oder gar nicht möglich. Die Feuchtigkeits-kontrollierte Pulverdiffraktometrie bietet dagegen unzweideutige Beweise von Phasenumwandlungen oder Phasenauflösungen auch in komplizierten Vorgängen von schrittweiser Deliqueszenz und Rekristallisation. Schon 1963 setzten GÉRARD *et al.* die Technik der Feuchte-kontrollierten Pulverdiffraktometrie zur Untersuchung von Oxalsäure-Hydraten ein (GÉRARD 1974). Hingegen beschreiben nur eine begrenzte Anzahl neuerer Veröffentlichungen die Anwendung der Feuchte-kontrollierten XRD in der hier benutzten Form, also der Messung der Phasenzusammensetzung als *Funktion* der r. F. (WATANABE und SATO 1988, HASHIZUME *et al.* 1996, SHOTON *et al.* 2000, TAMURA *et al.* 2000, OETZEL *et al.* 2000, ZEUNERT 2000). Eine Übersicht der Anwendungen der Feuchte-kontrollierten XRD bzw. der Benutzung der XRD zur Beobachtung von Phasenumwandlungen bei statischen Luftfeuchten geben SHOTON *et al.* (2000) und ZEUNERT (2000). Basierend auf dem hier beschriebenen Versuchsaufbau, entwickelte ZEUNERT (2000) ein System mit rechnergesteuerter, automatisierter Temperatur- und Feuchtigkeitskontrolle der Reaktionskammer.

Den Versuchsaufbau zeigt die Abb. 3.13a. Der Einsatz des OED erlaubt die Beobachtung von Winkelbereichen von  $10\text{-}15^\circ$  in  $2\theta$  im Rahmen von einigen Sekunden bis wenigen Minuten. Damit ist das eigentliche Messprinzip schneller als die Gleichgewichtseinstellung der relativen Feuchte und Temperatur über der Probe, der Stabilisierung des Messfühlers sowie in der Regel der eigentlichen Reaktion. Daher erlaubt der Versuchsaufbau in vielen Fällen die direkte Beobachtung des Ablaufes der Deliqueszenz-Reaktion.

Durch eine weitere Einschränkung der gemessenen Winkelbereiche oder durch die Benutzung des OED im statischen Messmodus kann die Beobachtungszeit theoretisch noch weiter reduziert werden. Die Befeuchtung der der Reaktionskammer zugeführten Luft erfolgte in Anlehnung an ein von THALMANN (1987) beschriebenes Verfahren. Eine peristaltische Dosierpumpe förderte die benötigte Wassermenge zu einem auf ca. 130°C beheizten Aluminiumblock. Der so erzeugte Wasserdampf wurde mit einem durch einen thermischen Massendurchflussregler kontrollierten, trockenen Luftstrom vermengt. Über die Steuerung der eingesetzten Wassermenge konnte die relative Luftfeuchte sehr schnell und mit einer Präzision von ca. 1% im Bereich von 50-80% r. F. eingestellt werden.

Der befeuchtete Luftstrom wurde anschließend durch eine PVC-Schlauchspule geleitet und mit Hilfe eines thermostatisierten Wasserbades auf  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  temperiert. Die Messung der Temperatur ( $\pm 0.4^\circ\text{C}$ ) und der relativen Feuchte ( $\pm 1\%$ ) erfolgte mit einem Thermo-Hygrometer Modell 2001 der Fa. Testotherm unmittelbar am Ausgang der Messkammer. Da es sich bei den zu beobachtenden Phasenumwandlungen in der Regel um irreversible Reaktionen handelte, musste unter allen Umständen vermieden werden, dass die relative Feuchte **über** den angestrebten Wert hinausschnellte. Die gegebenen instrumentellen und messtechnischen Möglichkeiten limitierten die Dosierung und Messung jedoch zu schrittweisen Änderungen der r. F. mit einer Auflösung von bestenfalls  $\pm 1\%$ . Die manuelle Steigerung der zu dosierenden Wassermenge erfolgte vorsichtig in mehreren Stufen über einen Zeitraum von ca. 5 min. Die Stabilisationszeit der r. F. und der Temperatur betrug etwa 10 min nach Dosierung der entsprechenden Wassermenge für eine angestrebte r. F.. Das Totvolumen der Messeinrichtung wurde bewusst klein gehalten (ca 300ml), um bei einem Gesamtvolumenstrom der befeuchteten Luft von 10 l/min eine schnelle Stabilisation zu erreichen. Nach jeder Änderung der relativen Feuchte wurden kontinuierlich Diffraktogramme im 3-5 min-Takt aufgenommen (abhängig vom gemessenen Winkelbereich und der Filterbelegung), wie in Abb. 3.13b dargestellt. Dies stellte die Dokumentation aller Phasenumwandlungen für eine angestrebte r. F.-Stufe sicher. Ziel war es, die Diffraktogramme nach stabilisierter r. F. zu messen.

Obwohl somit eigentlich keine echte dynamische („echt“ im Sinne von kontinuierlicher Veränderung der r. F. und simultaner XRD-Messung) Messung angestrebt wurde, gelang jedoch in einigen Fällen die Messung gradueller Auflösung und Rekristallisation verschiedener Phasen. Die Reaktionszeiten bei Überschreiten des Deliqueszenzpunktes lagen etwa im Bereich von 5-10 min, abhängig vom Probenotyp, der Filterbelegung, Art und Kristallitgröße der betrachteten Phase. Daraus resultierte ein Gesamtzeitbedarf von etwa 30-45 min je gemessener Feuchtestufe.

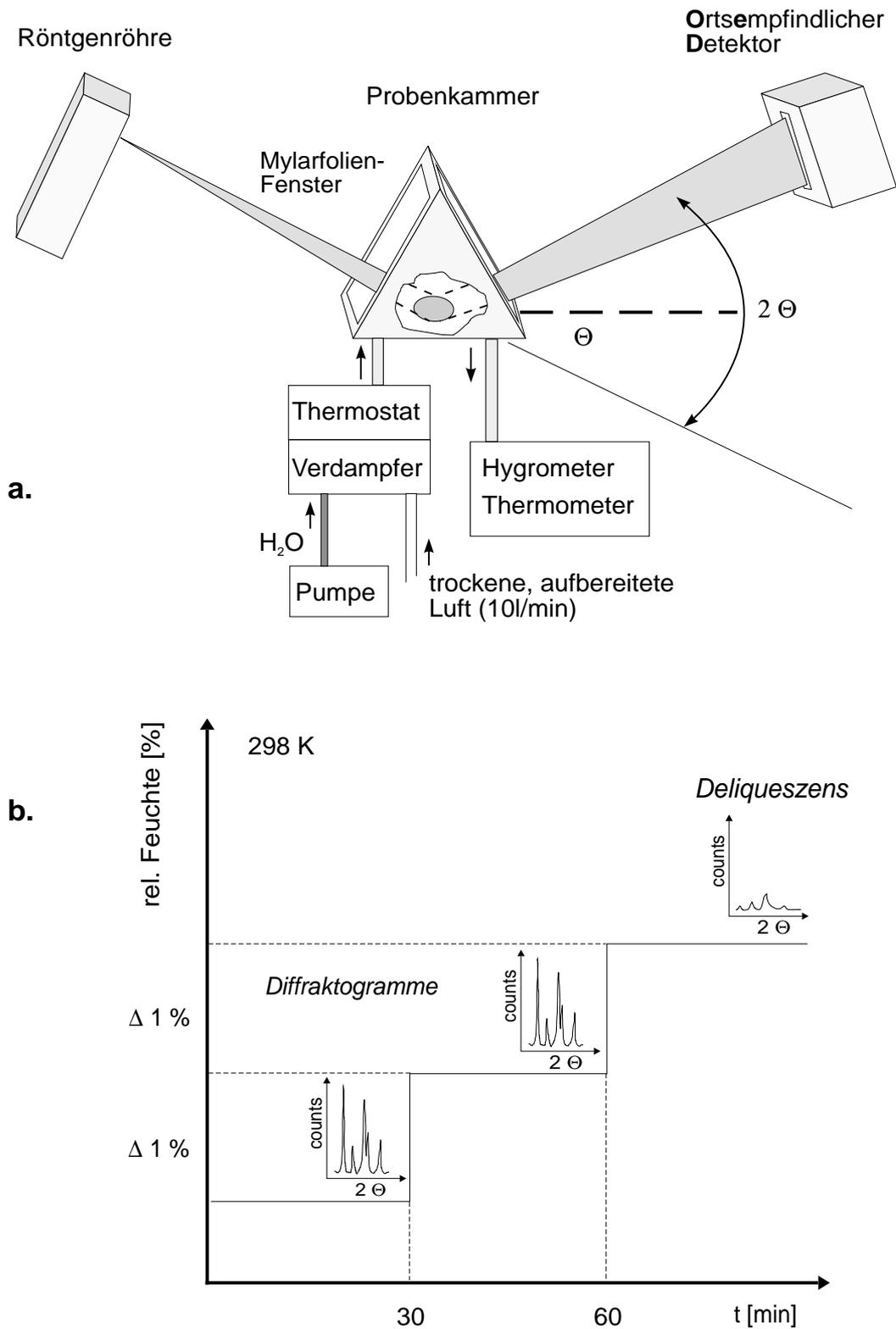


Abb. 3.13: Aufbau (a) und Messprinzip (b) der Feuchtigkeits-kontrollierten XRD.

Die absolute Kalibration des verwendeten Hygrometers (kapazitiver Dünnschicht-Sensor) wurde an jedem Messtag mit Hilfe des Deliqueszenzpunktes von Ammoniumnitrat (62% r. F.) und Ammoniumsulfat (79.4%) überprüft und korrigiert.

Die Verwendung von Ammoniumnitrat zur Kalibration des Hygrometers gleicht aufgrund der ähnlichen Wärmetönung der Lösungsreaktion zusätzlich Einflüsse der Temperaturschwankungen auf die Bestimmung der RHD der Doppelsalze aus (Kap. 4.2.2). Die absolute Drift des Hygrometers lag erwartungsgemäß im Bereich von 1-3% r. F. bei einer Auflösung von 0.5 - 1% r. F.. Hysterese-Effekte des Feuchtesensors und Schwankungen der Temperaturprobe (1000 $\Omega$  Pt RTD) wurden dagegen nicht beobachtet.

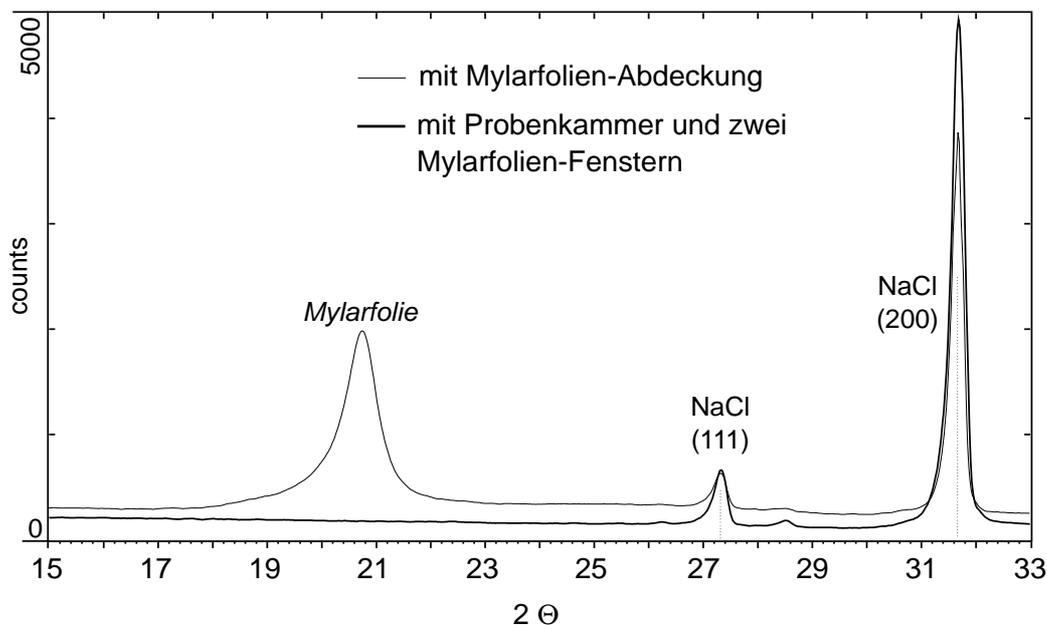


Abb. 3.14: Effekt der Mylarfolien-Fenster bei horizontaler und 60°-Anordnung über der Probe

Die verwendeten Mylarfolien-Fenster (0.05 mm) ergaben bei der 60° Anordnung der Reaktionskammer und dem zu messenden Winkelbereich von max. 15-35° ( $2\theta$ ) keinerlei Reflexe, wie Abb 3.14 verdeutlicht. Bei horizontaler Anordnung über der Probe zeigt die Mylarfolie einen deutlichen Reflex bei  $2\theta$  19-22°. Dieser Reflex des Polymers wäre ansonsten für die angestrebten Untersuchungen äußerst hinderlich gewesen. Abb. 3.14 verdeutlicht auch die Veränderung der relativen Intensitäten der NaCl-Reflexe (111 und 200) bei horizontaler Anordnung der Folie aufgrund der stark winkelabhängigen Absorption der ein- und ausfallenden Röntgenstrahlung durch die Folienabdeckung.

### 3.3.3 Quantitative und qualitative pulverdiffraktometrische Phasenanalyse

Die quantitative Phasenanalyse mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie (QXRD) unterscheidet sich in wesentlichen Merkmalen von herkömmlichen Methoden der Elementaranalyse. Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als naheliegender Vergleich verbindet die Methode im Wesentlichen nur die Art der Primärstrahlung und der Einfluss der Probenmatrix, jedoch sind die grundlegenden physikalischen Vorgänge sehr verschieden. Im Gegensatz zu spektrometrischen Verfahren der Elementaranalyse misst die XRD die kohärente Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an den Netzebenen kristalliner Phasen.

Die Intensität und Lage der Beugungsreflexe ist eine Funktion der Art, der Menge und des Zustandes der spezifischen Phase sowie der Zusammensetzung der Matrix. Obwohl schon 1919 HULL diesen Umstand und daher die Eignung der Pulverdiffraktometrie zur quantitativen Phasenanalyse beschrieb, waren die damaligen Kamera- bzw. Filmverfahren nicht zu präzisen Analysen geeignet. Es dauerte daher bis zur Entwicklung der Zählrohr-Diffraktometer (ca. 1945), bevor die quantitativen Analysemöglichkeiten näher erforscht wurden. Die grundlegenden Arbeiten leisteten KLUG und ALEXANDER (1948). Eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen der quantitativen Phasenanalyse geben KLUG und ALEXANDER (1973).

Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich zwei Schwerpunkte hinsichtlich der Analyse der Aerosolproben: a.) Entwicklung eines Analysenverfahrens kleiner Mengen (10 - 100 mg) isolierter Grobstaubproben, b.) Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Analyse kleinster Mengen (ca. 0.2 - 1 mg) von Feinstaubphasen auf Filtersubstraten. Zuvor durchgeführte Untersuchungen (KLAUE 1991) zur Analyse von isolierten HVS-Luftstaubproben zeigten die Möglichkeiten und Grenzen der quantitativen Phasenanalyse auf. Für diese Arbeit musste die Methode an deutlich kleinere Probenmengen und an die Benutzung des OED zur schnellen Phasenanalyse angepasst werden. Die Entwicklung der quantitativen Phasenanalyse filtergebundener Stäube hingegen erforderte einen kompletten Neuansatz, da die bisher veröffentlichten Methoden (Kap. 2.3.2.) entweder nur semiquantitativ oder generell nicht anwendbar waren, wie im Folgenden näher ausgeführt wird. Zudem ergaben sich neuartige Anforderungen aufgrund der speziellen LVS-Probenahme (Kap. 3.1.2).

### ***Präparatstatistik und Probenvorbereitung***

Eine korrekte, quantitative Phasenanalyse bekannter Verbindungen ist an eine Reihe von Voraussetzungen geknüpft, die sich aus der Methode an sich bzw. aus dem angewendeten Goniometer-Zählrohrverfahren ergeben. Das Problem bei Goniometerverfahren besteht darin, dass von der ausgeleuchteten Probe nur diejenigen Netzebenen zur Reflexion gelangen, welche parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Die Flächennormale der Netzebene muss also in die Winkelhalbierende zwischen einfallendem und reflektierten Röntgenstrahl weisen. Die Gesamtheit aller Flächennormalen des Präparats bildet eine Lagekugel um die Probenoberfläche. Das Einkreis-Goniometer erfasst allerdings nur einen kleinen Raumwinkel, der sich aus der Breite des Brennfleckes und der Höhendivergenz des Strahlenganges ergibt. Dadurch errechnet sich der Anteil der tatsächlich erfassten Netzebenen für typische Goniometeraufbauten zu nur ca. 0.1 - 0.01%. Abhängig von der Konzentration der zu analysierenden Phase, dem Flächenhäufigkeitsfaktor der betrachteten Netzebene und des Absorptionskoeffizienten der Probe ergibt sich die Forderung nach einer Kristallitgröße von idealerweise ca. 5-10  $\mu\text{m}$  und einer statistischen Verteilung der Kristallorientierungen. Zusätzlich zu diesem Fehler aus Präparatverteilung addieren sich die Fehler anhand der Zählstatistik, welche nach der Poissonverteilung eine Funktion der absoluten Zählraten ( $\pm \text{counts}^{0.5}$ ) ist und somit von der Intensität eines Reflexes, der Matrix und der Messzeit abhängt. Diese beiden grundlegenden Fehleranteile sind unvermeidlich und sind daher auch für ideale Kristallite und Probenpräparate zu beobachten.

Je höher der lineare Absorptionskoeffizient der Probe bzw. der Matrix, desto größer fallen diese Fehler aus, da dies zu einer Verminderung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und damit einer Verringerung des effektiven Probenvolumens führt.

Nun gibt es jedoch eine Vielzahl von Bedingungen, die systematische Fehler der quantitativen Phasenanalyse verursachen können (PARRISH und HUANG 1983). Der wesentliche Faktor ist die Güte und Art der zu analysierenden Kristalle. Der offensichtlichste Einfluss rührt von der Kristallitgröße her, da scharfe Reflexe nur durch Beugung an einer hinreichenden Zahl von Netzebenen entstehen können. Als grobe Faustregel gilt für minimale Kristallitgröße etwa eine Dimension von 0.5  $\mu\text{m}$ , darüber treten Linienverbreiterungen auf. Als untere Grenze für Beugungserscheinungen werden Gitterbereiche von etwa 1000 $\text{\AA}$  angenommen. Weitere Linienverbreiterungen können durch Gitterstörungen und Mikrostress im Kristallgefüge hervorgerufen werden. Eine Linienverbreiterung resultiert in einem weniger scharfen und damit weniger intensivem Peak. Nimmt man an, dass dieser Effekt ausschließlich auf der Kristallitgrößenverteilung beruht, kann die Dimension der kristallinen Bereiche und theoretisch die korrigierte Intensität berechnet werden. Den ersten und einfachsten Ansatz lieferte SCHERRER mit der nach ihm benannten Gleichung (KLUG und ALEXANDER 1973):

$$\beta_{1/2} = K \times \lambda \times 57.3 / D \times \cos \theta \quad (3.1)$$

Die Linienbreite  $\beta_{1/2}$  (Linienbreite in halber Höhe der Maximalintensität, FWHM) ergibt sich daher als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ , des Formfaktors K, der mittleren Primärkristallitgröße D und des Beugungswinkels  $\theta$ . Der Faktor 57.3 ist ein Umrechnungsfaktor für die Angabe von  $\beta_{1/2}$  in Winkelgraden. Der Formfaktor K nimmt je nach Kristallgestalt Werte zwischen 0.89 und 1.39 an, wird aber vereinfachend oft mit  $K=1$  festgesetzt (KRISCHNER 1988). Da die gemessene Linienverbreiterung immer auch eine wesentliche Komponente aus der spektralen und der geometrischen Linienverbreiterung der verwendeten Messeinrichtung zeigt, erfolgt die praktische Bestimmung der Linienverbreiterung aufgrund der Kristallitgröße durch die Messung einer Referenzsubstanz. Die Referenzsubstanz sollte eine ideale Kristallitgrößenverteilung vorweisen und so weit wie möglich frei von anderen Gitterstörungen sein (STABB 1992). Der Absorptionskoeffizient und die Netzebenenabstände der verwendeten Referenzreflexe sollte denen der zu untersuchenden Substanz ähnlich sein. Bei der Durchführung und Auswertung der Messung von geringen Linienverbreiterungen ist zu beachten, dass in aller Regel nur eine recht unpräzise Dimensionsabschätzung der mittleren Primärteilchengröße erzielt werden kann. Insbesondere moderate Verbreiterungen mit  $b/B$  Werten größer als 0.8 ( $b$ = natürliche Linienbreite der Referenz,  $B$ = Linienbreite der zu untersuchenden Phase) können nur sehr unpräzise Werte liefern. In KLUG und ALEXANDER (1973) finden sich Berechnungsbeispiele und die anzuwendenden Korrekturfunktionen zur Ermittlung der Kristallitgrößen, wie sie für die in Kap. 4.4.1 ausgeführten Ergebnisse der für diese Arbeit durchgeführten Messungen angewendet wurden.

Insbesondere für die Feinstaubproben mit Kristallitgrößen deutlich unter 2  $\mu\text{m}$  musste sichergestellt werden, dass die künstlich hergestellten Standardfilter vergleichbare Kristallit-

größenverteilungen aufwiesen. Es erfolgte daher eine exemplarische Untersuchung der Linienbreite von Ammoniumsulfat (**AS**) in realen Aerosolproben und künstlichen Standards der quantitativen Phasenanalyse anhand des (111) Reflexes von Mascagnit ( $d = 4.335$ ,  $2\theta = 20.49^\circ$ ). Andere Reflexe der übrigen Phasen konnten aufgrund von Linienüberlagerungen nicht eingesetzt werden, allerdings waren anhand der großen Ungenauigkeit dieser Bestimmung auch keine wesentlich anderen Ergebnisse zu erwarten, da bei Winkeln  $2\theta < 30-40^\circ$  und Kristallitgrößen über  $500\text{\AA}$  keine extremen Peakverbreiterungen zu beobachten sind. Aus diesem Grunde wurde auch auf die Anwendung aufwendigerer und modernerer Verfahren (z.B. nach Warren-Averbach) verzichtet. Als Referenzsubstanz kam fein gemahlenes und anschließend per Sedimentationstrennung auf  $1-5\ \mu\text{m}$  klassiertes Si-Einkristallpulver aus einem Halbleiter-Si-Wafer zum Einsatz (gestiftet von der Fa. Philips). Dieses Material ist getempert und weist keine thermischen Gitterspannungen auf. Die genaue Durchführung der Sedimentationstrennung für das Si-Pulver sowie der anderen Grobstaub-Komponenten ist weiter unten anhand der Vorbereitung des internen Standardmaterials Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) detailliert beschrieben (Kap. 3.3.3.1). Das Pulverdiffraktometer wurde für diese Messungen in Hochauflösung mit Szintillationsdetektor betrieben (WONG-NG and HUBBARD 1987)(Kap 3.3.1).

Neben der Größenverteilung birgt die Morphologie der Kristalle hinsichtlich möglicher Textureffekte ein spezielles Problem der Pulverdiffraktometrie. Die Bevorzugung bestimmter Netzebenen im Probenpräparat bewirkt eine Veränderung der relativen Reflexintensitäten in Abhängigkeit vom Grade der Ausrichtung der Kristallite. Die wohl bekanntesten Beispiele dürften die Untersuchung blättchenförmiger Tonminerale und nadelförmiger Asbestfasern sein. In diesen Fällen müssen spezielle Präparationstechniken zum Einsatz kommen (CALVERT *et al.* 1983). Eine einfache Prüfung für die Existenz möglicher Textureffekte ergibt sich schon aus dem Vergleich der gemessenen Linienprofile mit den Daten der PDF-Datei (Powder Diffraction File, JCPDS). Auch das wiederholte Präparieren und Messen desselben Probenmaterials kann anhand des Vergleiches der Diffraktogramme signifikante Textureffekte anzeigen, da diese in aller Regel bei jeder erneuten Präparation unterschiedlich ausfallen sollten. Die Anfertigung eines Presslings der Proben kann dazu benutzt werden, mögliche Texturen im Vergleich zu normal präparierten Proben sichtbar zu machen. Aufgrund der Feinheit und der Art der detektierten Verbindungen zeigten sich zumindest für die Präparation der Grobstaubproben und -standards keine solchen Effekte. Für die Präparation der Feinstaub-Filterstandards ergaben sich jedoch Texturprobleme insbesondere für **AS**, welche in Kap. 3.3.3.2 illustriert sind.

Neben Menge, Art und Zustand einer kristallinen Phase in einer Mischung bestimmt die Zusammensetzung der Matrix die Intensität der Reflexe. Der lineare Absorptionskoeffizient ( $\text{cm}^{-1}$ ) beschreibt die Intensitätsabnahme der Strahlung beim Durchtritt durch Materie. Mit steigendem Wert des Absorptionskoeffizienten einer Mischung verringert sich daher die Eindringtiefe des Primärstrahls und damit die Zahl der beugenden Kristalle. Den Quotienten aus  $\mu$  und der Dichte  $\rho$  bezeichnet man als Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu_m$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ); dieser ist weitgehend unabhängig vom Zustand der Materie.

Der Wert für  $\mu_m$  wächst mit der Ordnungszahl und ist in Gemischen und Verbindungen eine additive Größe. Der Massenabsorptionskoeffizient einer Mischung kann daher theoretisch mit Hilfe der tabellierten Werte für die individuellen Elemente für definierte Wellenlängen berechnet werden (International Tables for X-Ray-Crystallography, 1962). Dieser einfache Fall gilt allerdings nur, wenn die einfallenden Röntgenquanten im Material kohärent absorbiert werden. Liegt die Wellenlänge der Strahlung an den Absorptionskanten bestimmter Elemente, erfolgt die Anregung von Fluoreszenzstrahlung und der Wert von  $\mu_m$  wird undefiniert. Dies bewirkt eine nicht mehr dem Volumenanteil einer gegebenen Verbindung entsprechenden Absorption in einer Mischung sowie eine Erhöhung des inkohärenten Strahlungsuntergrundes.

Einen ähnlichen Effekt hinsichtlich der Strahlungsabsorption bewirkt die Mikroabsorption in Mischungen von Partikeln mit stark unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten. Ist die Absorption der Strahlung in einzelnen Partikeln signifikant, so ist die Intensität der gebeugten Strahlung nicht mehr proportional des Volumenanteils der Phase (BRINDLEY 1961). Für die hier untersuchten Luftstäube mit geschätzten Differenzen der Absorptionskoeffizienten im Bereich  $\mu < 100 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich daraus auch hinsichtlich der Mikroabsorption eine maximale Korngröße von ca.  $5 \mu\text{m}$ , um Fehler der Intensitätsbestimmung klein zu halten.

Der mittlere Absorptionskoeffizient einer Mischung bestimmt eine weitere Anforderung an die Probenpräparation. Damit die maximal mögliche Intensität der Beugungsreflexe gemessen werden kann, muss die Probe eine Mindestschichtdicke  $t$  aufweisen, so dass der Primärstrahl vollständig von der Probe absorbiert wird. Die Mindestschichtdicke  $t$  kann anhand der folgenden Formel abgeschätzt werden (KLUG und ALEXANDER 1973):

$$t > 5.25 \times \mu^{-1} \times \sin \theta \quad (3.3.1.)$$

Selbst für Mischungen mit überwiegend leichten Elementen ist daher die Mindestpräparatdicke schon für Schichten von 0.1 - 0.5 mm erreicht. Dieser Umstand wurde bei der Wahl des internen Standards und für die Präparation der Grob- und Feinstaubproben berücksichtigt (Kap. 3.3.3.1+2).

### ***Methoden der quantitativen Phasenanalyse***

Sind alle oben genannten Bedingungen an den Probenpräparation erfüllt, ist die Intensität eines Reflexes einer bestimmten Phase eine Funktion ihres Volumenanteils und des mittleren Massenabsorptionskoeffizienten der Mischung. Für komplizierte Multielement-Mischungen mit kristallinen und amorphen Bestandteilen ist eine Berechnung vom  $\mu_m$  jedoch schwierig bzw. unmöglich. Insbesondere im Falle der Luftstäube und der verwendeten Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung ist das der Fall, da z.B. immer mit signifikanten Mengen von Eisen zu rechnen ist, welches zu Fluoreszenzanregungen führt. Daher muss  $\mu_m$  entweder experimentell ermittelt werden oder die Korrektur des Matrixeinflusses mit Hilfe eines internen Standards erfolgen.

Die Intensität  $I_{ij}$  eines Reflexes  $i_{(hkl)}$  der Phase J in einer Mischung mit mittlerem  $\mu_{m,M}$  ist eine Funktion des Massenanteils  $x_j$ , der Dichte  $\rho_j$  und der Konstante  $K_{ij}$ :

$$I_{ij} = K_{ij} \times (x_j / \rho_j) / \mu_{m,M} \quad (3.3.2)$$

Die Konstante  $K_{ij}$  ist substanzspezifisch und eine Funktion der jeweiligen apparativen Messbedingungen. Die Grundlagen der quantitativen Phasenanalyse mit Hilfe eines internen Standards legten schon 1948 KLUG und ALEXANDER. CHUNG (1974a,b;1975) zeigte, dass die Methode noch weiter vereinfacht werden kann, und somit theoretisch nur eine externe Standardmischung notwendig ist. Zur Kalibration bestimmt man die Intensitätsverhältnisse von Linien der zu bestimmenden Substanz und des internen Standards. Diese Intensitätsverhältnisse  $I_{ij} / I_{iStd}$  sind nur eine Funktion der Konzentrationen der Phase J und des Standards und somit unabhängig von  $\mu_{m,M}$ , wie die Gleichungen 3.3.3 bis 3.3.5 demonstrieren:

$$I_{ij} / I_{iStd} = (K_{ij} \times (x_j / \rho_j) / \mu_{m,M}) / (K_{iStd} \times (x_{Std} / \rho_{Std}) / \mu_{m,M}) \quad (3.3.3)$$

Nach Kürzen von Gleichung 3.3.3 um  $\mu_{m,M}$ , und Zusammenfassung der Konstanten  $K_{ij}$  und  $K_{iStd}$  sowie der bekannten Dichten zu einer neuen Konstante  $K_j'$  ergibt sich:

$$K_j' = (K_{ij} \times \rho_{Std}) / (K_{iStd} \rho_j) \quad (3.3.4)$$

Somit vereinfacht sich die Analysenfunktion zu:

$$I_{ij} / I_{iStd} = K_j' \times (x_j / x_{Std}) \quad (3.3.5)$$

Die Kalibration von  $K'$  für definierte Reflexe der Phase J und des internen Standards erfolgt anhand bekannter Gemische von  $x_j$  und  $x_{Std}$ . Die Wahl der Reflexe richtet sich nach Intensität, d-Wert und möglichen Linienüberlagerungen in Gemischen (siehe unten).

KLUG und ALEXANDER (1948, 1973) benutzten zur Kalibration stets konstante Mengen  $x_{Std}$  des internen Standards. Obwohl dies nicht unbedingt notwendig ist (CHUNG 1974a,b), wurde diese Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit sowohl für die Grobstaub-Proben wie auch alle Kalibrationsstandards angewandt. Kalibrierungen mit konstantem Gehalt (30%) des internen Standards Eskolait ( $Cr_2O_3$ ) ergaben signifikant bessere Präzisionen als bei variablem Gehalt. Dies erklärt sich wahrscheinlich aus dem relativ großen Unterschied des Massenabsorptionskoeffizienten von Eskolait und den übrigen Komponenten der Standards. Um verschiedene Konzentrationen der zu bestimmenden Phasen einstellen zu können und den amorphen Anteil der Luftstaubproben zu simulieren, wurden die Kalibrationsstandards mit amorphem, fein gemahlenem Quarzglaspulver aufgefüllt. Bei einem Gehalt von 30% Eskolait und amorphen Anteilen von 20-70% ergaben sich Untergrundverläufe in den Kalibrationsstandards, welche in Form und Intensitäts-verhältnissen denen der Proben vergleichbar waren. Der relativ hohe Anteil des Eskolait bestimmte somit im Wesentlichen  $\mu_{m,M}$  der Standards und Proben und bewirkte eine Nivellierung der Unterschiede. Auf der anderen Seite ist  $\mu_m$  von Eskolait nicht so hoch, dass Effekte der Microabsorption bzw. generell eine signifikante Senkung der Empfindlichkeiten zu beobachten waren.

### ***Quantenstatistik und Untergrundkorrektur***

Neben den oben aufgeführten Bedingungen der Präparatstatistik und Probenpräparation bestimmt die Quanten- bzw. Zählstatistik die mögliche Präzision der quantitativen Analyse. Der minimale Zählfehler anhand der Poissonstatistik ergibt sich aus der Quadratwurzel der Zählrate. Selbst für geringe Probenmengen der Filterproben konnten mit Hilfe des OED immer ausreichende Zählraten für die zu quantifizierenden Linien erzielt werden, um den Zählfehler der Linienintensität selbst unter 1% zu halten. Eine genauere Abschätzung des tatsächlichen Zählfehlers unter Einbeziehung des insbesondere für die Filterproben dominierenden Untergrundes der amorphen (Filter-) Bestandteile ist hingegen schwierig. Das Signal/Untergrundverhältnis insbesondere für die Filterproben lag im Bereich von ca. 0.1 - 0.02, wodurch sich der Fehler anhand der Untergrundzählstatistik auf ca. 5-10% vergrößert. Um eine reproduzierbare Integration der Linienintensitäten erzielen zu können, musste vor der Anwendung der Linienprofilanalyse und -integration der Untergrund abgezogen werden. Die mit dem SIEMENS D5000 gelieferte Software ermöglicht den Untergrundabzug nach dem Prinzip der maximalen Krümmung (CAUSSIN *et al.* 1989). Hierbei wird unter die Datenpunkte des Diffraktogramms tangential eine Parabel mit vorgewählter Krümmung angelegt. Die so ermittelten, benachbarten Kontaktpunkte werden durch die Bögen der Parabel verbunden und definieren die Untergrundfunktion, welche vom Datensatz des Diffraktogramms subtrahiert wird.

Das Problem der so durchgeführten Untergrundkorrektur liegt in der anfänglichen Wahl des Krümmungsradius: a.) Ist der Bogen zu flach, fällt der Untergrundabzug zu moderat aus und für komplizierte Diffraktogramme bleiben große Anteile des amorphen Untergrundes zurück, b.) Ist die Krümmung zu groß, werden offensichtlich Fragmente des eigentlichen, scharfen Reflexes subtrahiert. Insbesondere für die Filterproben waren mit einem einmaligen Untergrundabzug keine befriedigenden, reproduzierbaren Ergebnisse erzielbar. Eine einfache Lösung dieses Problems ergab sich aus der mehrfachen Anwendung des Untergrundabzuges mit einer definierten, moderaten Voreinstellung der Krümmung. Der Untergrundabzug wurde so häufig durchgeführt, bis sich das Diffraktogramm nicht mehr veränderte bzw. bis anhand der vorgegebenen Krümmung das kontinuierliche Untergrundsignal eliminiert war (Abb. 3.24, Kap. 3.3.3.2). Obwohl diese Vorgehensweise eine perfekte Reproduzierbarkeit erlaubte, besteht streng genommen keine wirkliche korrekte physikalische Grundlage. Dennoch zeigten die guten Ergebnisse der Kalibrationen, dass die Methode eine hinreichend gute Annäherung darstellt (Kap. 4.4). Die Intensität des Untergrundes bzw. des sogenannten amorphen „Halo's“ kann auch zur Bestimmung der amorphen Bestandteile einer Mischung herangezogen werden (NAKAMURA *et al.* 1989).

### ***Phasenidentifikation, Linienprofilanalyse und Reflexwahl***

Die Identifizierung von Phasen erfolgt mit Hilfe rechnergestützter Verfahren anhand der Datenbank des Powder Diffraction File (PDF) des Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Die SEARCH/MATCH-Software der Firma SOCABIM benutzt spezielle Suchalgorithmen (CAUSSIN *et al.* 1988, 1989), die sich deutlich von klassischen manuellen Verfahren (z.B. Suche mit Hilfe des Hanawalt-Indexes) unterscheiden. Mit Hilfe der d/I-Werte des vorliegenden Diffraktogramms und der PDF-Datenbank ermittelt die Software eine Rangfolge möglicher Phasen, welche mit den gemessenen Reflexen einer Mischung übereinstimmen. Die d/I-Datensätze der vorgeschlagenen Phasen werden manuell mit Hilfe der bildschirmgestützten Darstellung des Diffraktogramms auf Plausibilität und Übereinstimmung geprüft.

Die Auswertung der Linienintensitäten erfolgte mit Hilfe der Linienprofil-Analyse der SOCABIM-Software. Dieses Program erlaubt die halbautomatische Linienprofilanalyse von bis zu sieben sich überlagernden Reflexen mit einer Reihe von für die Pulverdiffraktometrie üblicher Funktionen (STANITZ *et al.* 1989, SCHREINER und JENKINS 1983). Für die meisten Linienprofilanalysen und Peakflächenbestimmungen der Probengemische lieferte die Pseudo-Vogt-Funktion (Mischfunktion aus Gauss- und Lorentz-Peakform) die besten Ergebnisse, in wenigen Fällen kam die asymmetrische Lorentz-Funktion („SplitP7“) zum Einsatz. Die Residuen der Peakfit-Analyse lagen in der Regel bei 3-10% in Abhängigkeit von der Intensität und Komplexität der Linienprofile. Aufgrund des gewählten Verfahrens zur Untergrundkorrektur war die Reproduzierbarkeit der Linienintensitätsbestimmung für einfache Linienprofile praktisch 100%. Selbst für komplizierte Profile lag der Fehler im Bereich von maximal 3-5% und war damit in der Regel geringer als der Fehler einer Doppelanalyse desselben Präparates.

Die Linienwahl für die Kalibration der verschiedenen Analytphasen mit dem internen Standard richtet sich nach mehreren Kriterien. Idealerweise verwendet man die intensivsten ungestörten Linien möglichst ähnlicher d-Werte bzw. Beugungswinkel  $\theta$ . Die letztere Bedingung bewirkt, dass sich spezifische Einflüsse des Präparates und der Messapparatur ähnlich auf Analyt- und Standardphasen auswirken.

Die Abbildung 3.15 gibt eine Übersicht der d/I-Werte der in dieser Arbeit quantitativ untersuchten Phasen in Luftstaubproben sowie des gewählten internen Standards Eskolait. Trotz der natürlichen Häufung der intensivsten Linien im Bereich von  $2\Theta=20-40^\circ$  ließen sich für fast alle Phasen überlagerungsfreie, geeignete Reflexe finden. Lediglich für Nitronatrit (104) und Calcit (104) besteht eine direkte Überlagerung der Linien. Da jedoch Nitronatrit und Calcit bis auf eine Ausnahme nie zusammen in derselben Aerosolprobe nachweisbar waren (Kap 4.3), ergaben sich daraus keine Probleme für die quantitative Phasenanalyse. Peakfitting ermöglichte die Trennung der Interferenz des Gips (041)-Reflexes sowohl mit Nitronatrit (104) und Calcit (104).

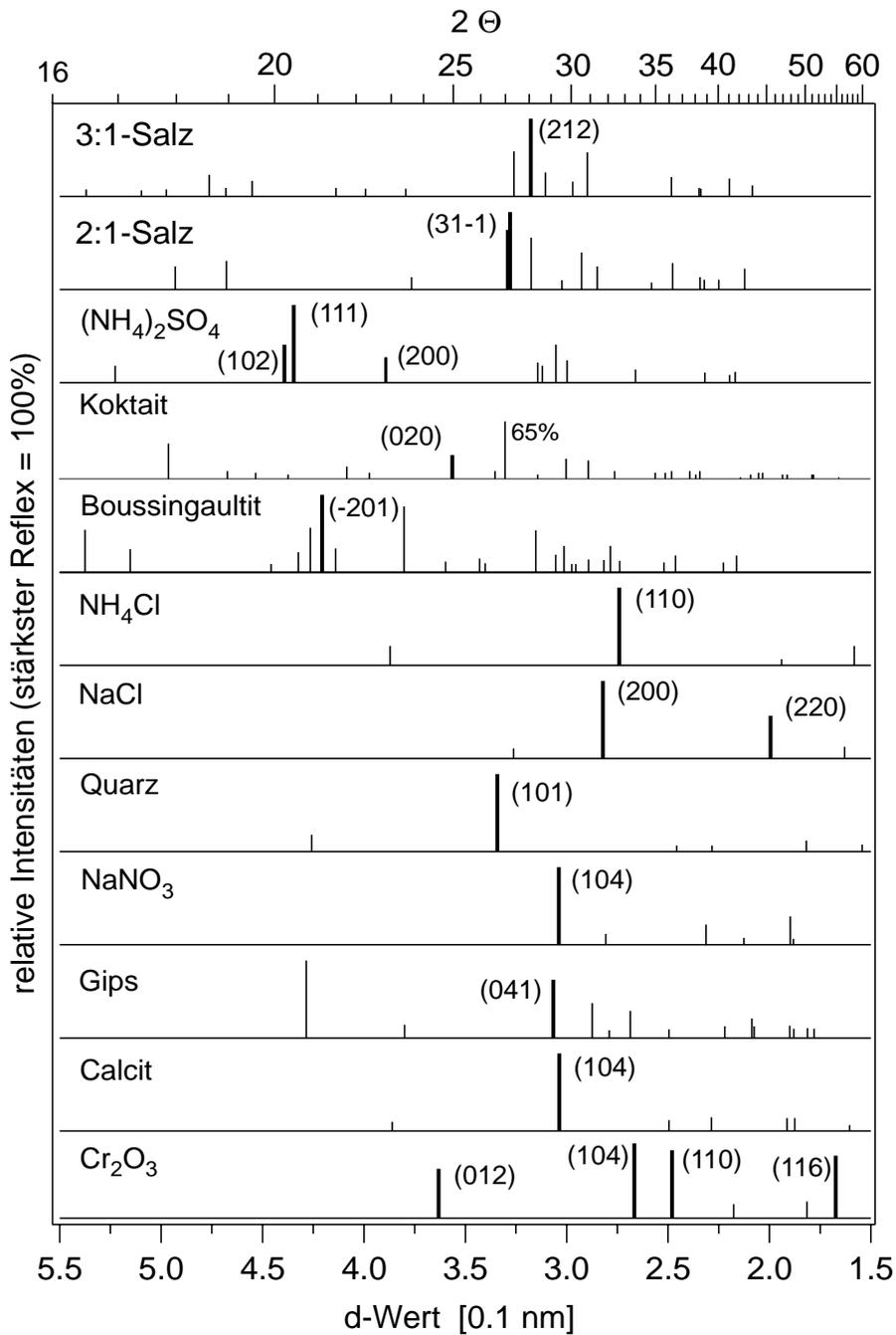


Abb. 3.15: Übersicht der d/I-Werte der quantifizierten Luft-staubphasen sowie des internen Standards Eskolait. Die indizierten (hkl) und **fett** dargestellten Linien wurden für die Kalibration verwendet. Alle Kalibrationsdaten sind im Anhang A5. aufgelistet.

### 3.3.3.1 Präparation und Quantifizierung der Grobstaubkomponenten

#### *Präparation der Standards*

Zur Präparation der kristallinen Grobstaubphasen Nitronatrit, Halit, Gips, Calcit, Quarz und Salmiak wurden kommerzielle Chemikalien (Merck, Darmstadt) eingesetzt. Die Herstellung von Boussingaultit und Koktait ist schon bei Berzelius (1826) beschrieben. Die Phasen wurden in einer Planetenkugelmühle bzw. Mikroschnellmühle der Fa. Retsch zerkleinert und anschließend die Fraktion  $<40\mu\text{m}$  durch Trockensieben gewonnen.

Um Einflüsse der Mahlvorganges auf den Kristallwassergehalt (Gips, Boussingaultit) bzw. die Kristallinität der Phasen (BATTAGLIA 1990) gering zu halten, wurde jede Phase nur für wenige Minuten gemahlen. Die weitere Klassierung der Fraktion  $<40\mu\text{m}$  erfolgte durch Sedimentationstrennung, da Siebtechniken für die angestrebte Fraktion von ca  $1\text{-}5\ \mu\text{m}$  sehr aufwendig sind (KLAUE 1991). Die Sedimentationstrennung wurde je nach Löslichkeit der Phasen entweder in Wasser, Isopropanol oder in getrocknetem n-Hexan durchgeführt. Das gemahlene Gut wurde zu einer Suspension aufgeschüttelt, in einem Ultraschallbad homogenisiert und anschließend für eine bestimmte Zeit stehen gelassen. Im ersten Schritt sedimentieren die größten Partikel, von welchen die überstehende Lösung mit den suspendierten feineren Teilchen abdekantiert wird. Nach jedem Fällungsschritt erfolgte die mikroskopische Überprüfung der Partikelgrößenverteilung in der Suspension. Nach der Fällung der Partikel  $>5\text{-}10\mu\text{m}$  wurde die gewünschte Fraktion von ca  $1\text{-}5\ \mu\text{m}$  sedimentiert. Sobald die Suspension im Wesentlichen nur noch aus sehr feinem Material von  $<0.5\mu\text{m}$  bestand, wurde die überstehende Suspension dekantiert. Die Sedimentationszeiten mussten für alle Phasen und Lösungsmittel individuell ermittelt werden. Insbesondere für die Trennungen in Wasser und Alkohol zeigte sich jedoch, dass die gewünschte Fraktion von  $1\ \text{bis}\ 5\mu\text{m}$  leicht zu gewinnen ist, da die größeren Partikel schnell sedimentieren und die feinen, Partikel  $<1\mu\text{m}$  sehr beständige Suspensionen bilden. Dies erklärt sich anhand der näherungsweise quadratischen Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit vom Partikel-radius (Stokes' Law für sphärische Partikel). Die REM-Aufnahmen der Abbildungen 3.16 und 3.17 zeigen die Größenverteilung von Eskolait in der Fraktion  $<40\mu\text{m}$  nach dem Trockensieben und nach der Sedimentationstrennung. Abbildung 3.16 verdeutlicht die weite Partikelgrößenverteilung nach einfachem Sieben, welches ein für die QXRD ungeeignetes Präparat darstellt. Die Detailaufnahme einiger Eskolait-Agglomerate der Feinfraktion in Abb.3.17 zeigt die Anreicherung der Volumenfraktion von Partikeln im Bereich von  $1\mu\text{m}$  Durchmesser. Alle Grobstaubphasen-Präparate ergaben nach der so durchgeführten Aufbereitung Diffraktogramme, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit den d/I-Werten der JCPDS-Kartei zeigten.

Zur Kalibration der QXRD wurden gravimetrisch Mischungen der Grobstaubphasen mit dem internen Standard Eskolait (konstant 30%) hergestellt. Die Beimischung amorphen Quarzglaspulvers als Füllmaterial ermöglichte die Herstellung beliebiger Standardkonzentrationen und diente zur Angleichung der amorphen Matrix der realen Proben.

### ***Impaktorproben-Präparation***

Die belegten Streifen der PE-Folien der Grobstaub-Impaktorprobenahme (Kap. 3.1.) wurden nach erfolgter Probenahme mit einem Skalpell abgetrennt und in PP-Zentrifugenröhrchen (50ml, Fa. Sarstedt) übergeführt. Im Labor wurden die Proberöhrchen mit über Magnesiumsulfat getrocknetem n-Hexan aufgefüllt und für ca. 10-15 Minuten im Ultraschallbad gehalten, bis die dunklen Grobstaubablagerungen von den Folien gewaschen waren. Die PE-Folienstreifen wurden danach mit einer Pinzette entfernt und die eigentlichen Grobstaubanteile abzentrifugiert.

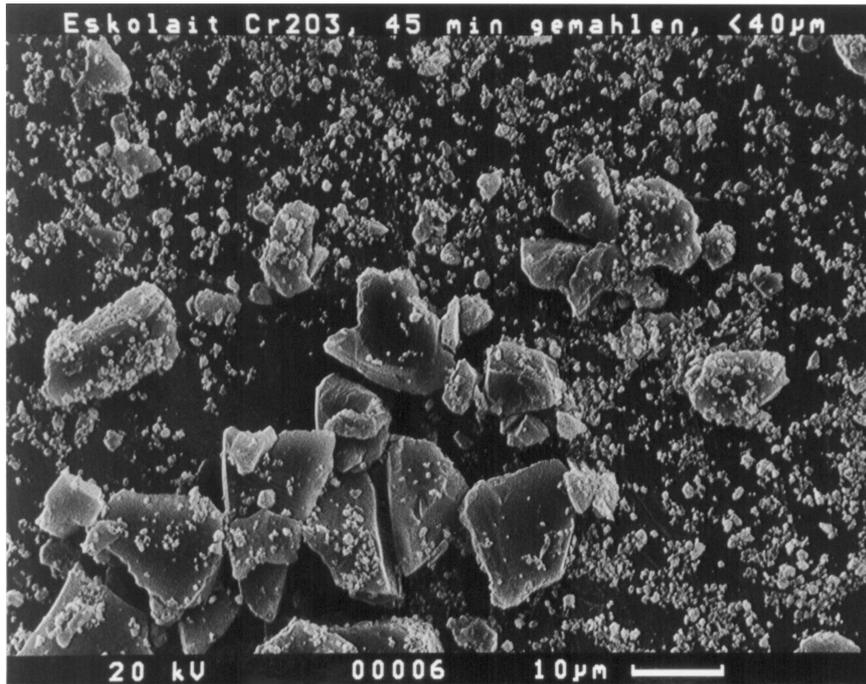


Abb. 3.16: REM-Aufnahme von Eskolait nach Mahlen und Trockensieben <40µm.

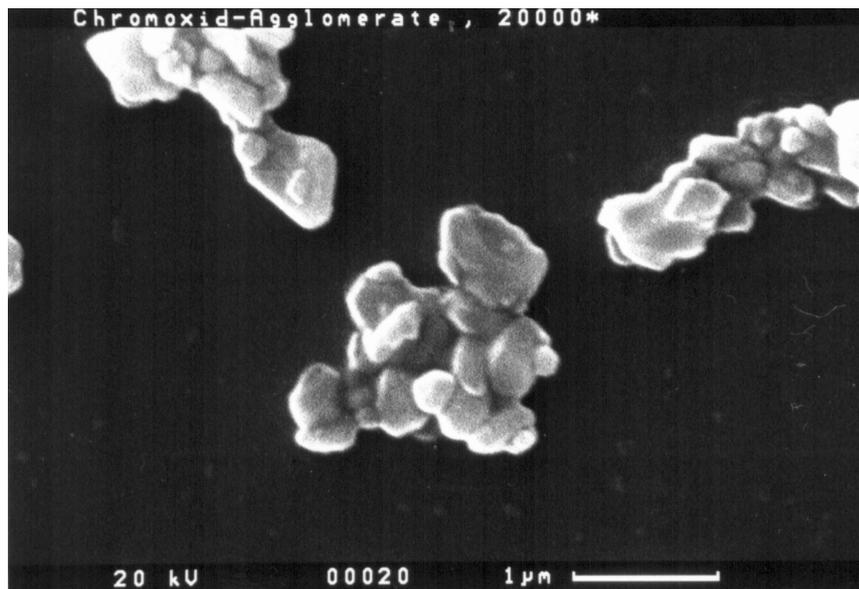


Abb. 3.17: REM-Aufnahme von Eskolait nach Sedimentationsklassierung.

Nach Trockung und Auswaage der isolierten Grobstaubanteile erfolgte die gravimetrische Beimischung des 30% Eskolait-Anteils. Die Probenmengen der Grobstaubanteile lagen im Bereich von 5-150 mg mit einem Mittelwert von ca. 30-40mg (Anhang A-37). Diese Mengen waren in der Regel zu gering, um reine Anteile des Grobstaubes für weitergehende Analysen zurückzuhalten. Da jedoch das beigemischte, inerte Eskolait keine der folgenden chemischen Analysen beeinflusste, kompromitierte diese Vorgehensweise nicht die Integrität der Proben.

Für die Kalibrationsstandards und die limitierten Grobstaubmengen wurde eine Präparationstechnik adaptiert, die das Problem der Mindestschichtdicke vermeidet. Nimmt

man anhand der durchschnittlichen elementaren Zusammensetzung der Grobstaub-Eskolait-Mischungen einen konservativen mittleren Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu_m$  von nur  $100 \text{ cm}^{-1}$  an, reichen schon Schichtdicken von deutlich unter 0.5 mm, um vollständige Absorption der  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei moderaten Einstrahlwinkeln  $\Theta$  zu erzielen. Um diese Schichtdicke zuverlässig einzustellen, wurden die Probenhalter der Fa. SIEMENS modifiziert. Die originalen Probenhalter bestehen aus ca.  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  großen PVC-Plättchen, in welche ein ca. 2mm tiefes Probentöpfchen eingearbeitet ist (ca. 2.4 cm Durchmesser, ca. 2g Kapazität für Quarzpulver). Durch das Einkleben von 1.5 mm dicken PE-Folien reduzierte sich diese Vertiefung auf die gewünschten 0.5 mm. Um ein ausreichendes Haften der dünnen Pulverschichten zu erzielen, wurde vor der Aufbringung einer Probe die Oberfläche des Probentöpfchens mit haushaltsüblichem Haarspray benetzt. Die Grobstaubpräparate wurden mit Hilfe eines kleinen Pulvertrichters in der Mitte des Probentöpfchens aufgehäuft und anschließend mit einem Glasplättchen eingepresst. Für Probenmengen im Bereich von 50 mg war daher nicht die gesamte Oberfläche des Probenhalters bzw. der ausgeleuchteten Probenoberfläche ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) abgedeckt, dafür war aber die Schichtdicke des eingebrachten Probenmaterials definiert. Die Klebrigkeit des Haarsprays bewirkte zudem, dass die Proben beim Einpressen nur geringfügig auseinanderliefen und so ebenmäßige, scharfe Ränder bildeten. Dies minimierte Effekte ungenügender Schichtdicke an den Probenrändern. Der Vergleich von Kalibrationsstandards, welche als normale Vollproben und in der für die Staubproben beschriebenen Weise mit Pulvermengen von 20-50 mg präpariert wurden, ergab keine signifikanten Unterschiede der relativen Linienintensitäten. Dies bewies, dass die Mindestschichtdicke erfüllt war und dass Randeffekte der Präparate keinen bedeutenden Einfluss hatten.

### 3.3.3.2 Präparation und Quantifizierung der Feinstaub-Filterproben

Für die Beprobung ausreichender Mengen von Feinstaub für die QXRD kommen aus praktischen Gründen nur Filterverfahren in Betracht. Die quantitative Bestimmung der Feinstaubphasen erfordert daher entweder die Isolierung des Feinstaubes von der Filtermatrix oder die direkte Messung der belegten Filter. Aufgrund der angestrebten RHXRD-Messungen der Feinstaubkomponenten war eine Isolierung von der Filtermatrix jedoch nicht möglich, da dies unweigerlich die Hygroskopizität der Aerosolkomponenten verändert hätte. DAVIS (1977) beschreibt ein Verfahren zur direkten Messung von HVS-Membranfilterproben. Durch das nachträgliche Aufbringen eines Standards auf die belegten Filter und die Messung des Massenabsorptionskoeffizienten der Filterproben erfolgt die Korrektur der relativen Linienintensitäten zu den theoretischen Werten für eine unendliche Schichtdicke. In späteren Veröffentlichungen wurde die Methode weiter vereinfacht (DAVIS 1978, 1980, 1981a+b, DAVIS und JOHNSON 1982a). Durch Anwendung des „adiabatischen“ Prinzipes nach CHUNG (1975), der Messung von  $\mu_m$  und die optometrische Bestimmung der amorphen Bestandteile erfolgte die Quantifizierung der belegten Filter ohne den Einsatz eines internen Standards. Standardfilter wurden mit Hilfe eines einfachen Aerosolgenerators durch Resuspension und Abscheidung mineralischer Komponenten erzeugt (DAVIS 1986).

Die von DAVIS beschriebenen Verfahren fanden Anwendung für die Bestimmung überwiegend mineralischer Grobstaubkomponenten in ariden Gebieten des Südwestens der USA. Für die hier angestrebten Untersuchungen der hygroskopischen Feinstaubphasen waren die Methoden jedoch nicht anwendbar bzw. erscheinen generell als nicht sehr praktikabel. Das Hauptproblem liegt in der verlässlichen Ermittlung von  $\mu_m$  der belegten Filter mittels Transmissionsmessungen (KLAUE 1991), auf welcher die Korrekturrechnungen der nicht erfüllten Mindestschichtdicke beruht. Die Methoden nach dem „adiabatischen“ Prinzip waren ohnehin nicht anwendbar, da der hohe Rußanteil eine optische Ermittlung der amorphen Anteile unmöglich machte.

Aus diesen Gründen wurde ein neues Konzept zur QXRD von Aerosolproben auf Tiefbett- bzw. Faserfiltern entwickelt. Neben der hohen Beladungskapazität von Tiefbettfiltern wie den hier eingesetzten Quarzfaser-Filtern gaben die Abscheidungsprofile der Aerosole auf bzw. im Filtermaterial die grundlegende Idee für das hier entwickelte Verfahren. Die Anwendung eines echten „internen“ Standards für Filterproben verlangt die Durchmischung von internem Standard und beaufschlagter Probe. Insbesondere die von DAVIS (1977) vorgeschlagene Methode der nachträglichen Aufbringung eines Standards auf einen belegten Membranfilter erzeugt keinerlei Wechselwirkung mit der Probenmatrix und ist somit im eigentlichen Sinne nutzlos. Die Aufbringung eines Standards vor Beaufschlagung mit der Aerosolprobe ist daher der einzig sinnvolle Weg. Membranfilter mit einer relativ glatten Oberfläche bewirken jedoch, dass der Standard und die Probe in separierten Schichten aufeinander liegen. Die relativen Linienintensitäten des „unteren“ Standards und der Probe sind daher in unterschiedlicher Weise von der Art und Beladung mit dem Aerosol abhängig, welches mathematische Korrekturen als Funktion von  $\mu_m$  bzw. der Präparatschichtdicke erfordert.

Für Tiefbettfilter ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Ein vor der Probenahme aufgebracht Standard und die abgeschieden Aersolpartikel mischen sich in der oberen Schichten des Filtermaterials. Dies verdeutlicht die Abbildung 3.18. Gezeigt ist eine lichtmikroskopische Querschnittsaufnahme von Quarzfaserfiltern, welche mit dem internen Standardmaterial Eskolait (A) bzw. einer realen Aerosolprobe (B) beaufschlagt wurden. Die Beschichtung mit Eskolait erfolgt durch die Filtration einer wässrigen Suspension der 1-5  $\mu\text{m}$ -Pulverfraktion (siehe unten). Die Eindringtiefe des internen Standards von etwa 160  $\mu\text{m}$  erscheint zwar etwas geringer als die der realen Probe, allerdings trifft dies nur auf die eigentlich sichtbaren, schwarzen Rußbestandteile zu. Trotz der gegenüber den hier verwendeten Eskolait-Partikeln deutlich kleineren Durchmesser der Rußpartikel im ambienten Feinstaub sind die Unterschiede der Eindringtiefen jedoch gering. Der optische Eindruck der Eindringtiefe ist zudem auch eine Funktion der Beladung.

Abbildung 3.19 zeigt das Ergebnis eines EDX-Linienscans über den Querschnitt eines mit internem Standard präparierten und anschließend mit realem Aerosol belegten Filters. Die Abb. 3.19a zeigt das Profil der Siliciummatrix des Filtermaterials selbst (ca. 600  $\mu\text{m}$  dick). Aufgrund der limitierten Empfindlichkeit der EDX-Analyse konnten lediglich Chlorid (c) und Schwefel (d) als wichtige Feinstaubbestandteile detektiert werden. Die Profile für Cl und S zeigen ein sehr ähnliches Profil sowie eine fast identische Eindringtiefe in die Filtermatrix

wie der interne Standard Eskolait (**b**). Eine Erklärung der sehr ähnlichen Eindringtiefen des im Durchschnitt deutlich grobkörnigeren Eskolaites bietet die nasse Beaufschlagung der Standardsuspension, da die höhere Dichte der wässrigen Phase zusammen mit der deutlich geringeren Strömungsgeschwindigkeit gegenüber der Aerosolfiltration wahrscheinlich zu einem anderen Abscheidemechanismus der Partikel führt (HINDS 1999). Aus den Profilen der Abb. 3.19 kann man daher schließen, dass der interne Standard und die Masse des Feinstaub-Aerosols praktisch vollständig in den ersten ca. 160 $\mu\text{m}$  des Faserfilters abgeschieden werden und in einer ca. 100 $\mu\text{m}$  starken Schicht konzentriert sind.

Neben der hohen Beladungskapazität verringert die Abscheidung und Dispergierung der Aerosolpartikel in den oberen Faserlagen mögliche Textureffekte nicht sphärischer Partikel. Der einzige Nachteil der verwendeten Faserfilter gegenüber Membranfiltern liegt in der etwas geringeren Empfindlichkeit der QXRD aufgrund der Absorption der Filtermatrix in den belegten Faserlagen (STURGES *et al.* 1989).

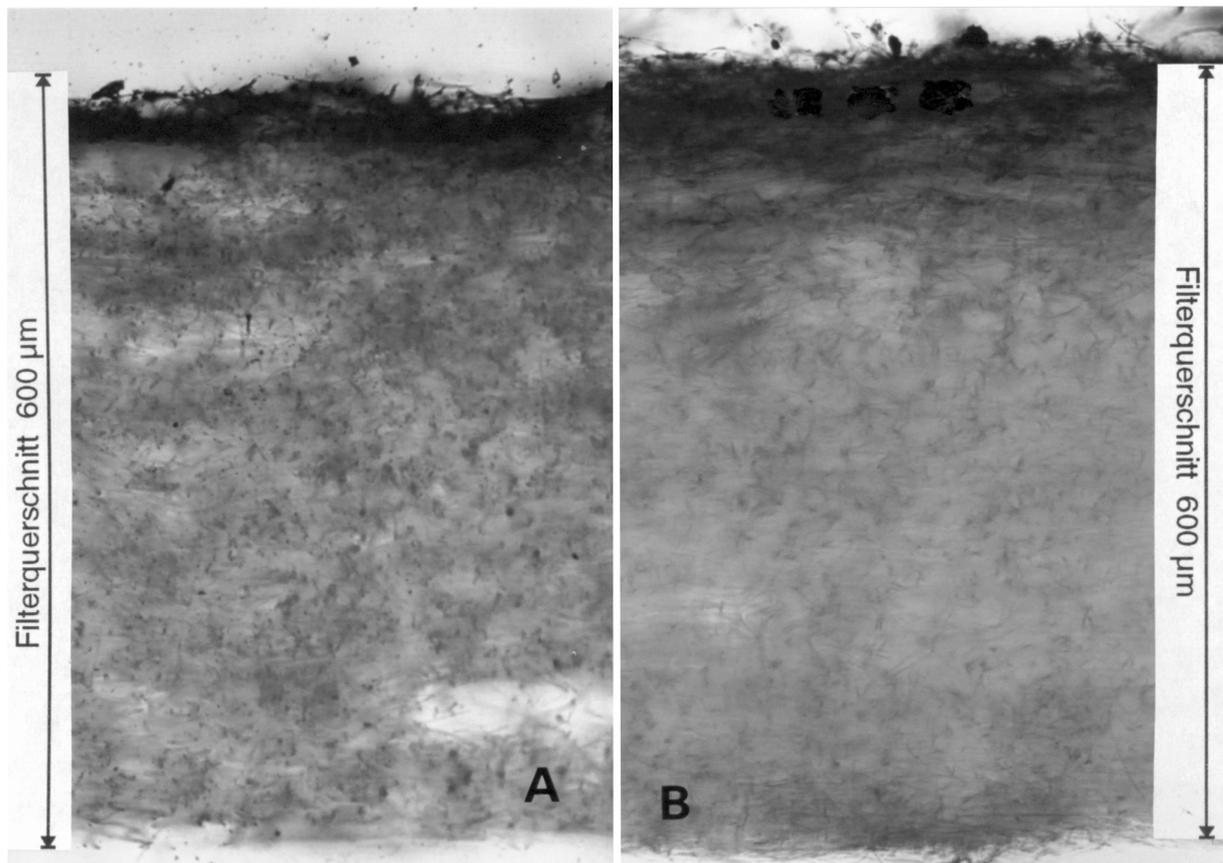


Abb. 3.18: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Quarzfaser-Filter Querschnitten. (A) Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )-Beschichtung und (B) reale Feinstaub-Aerosolprobe.

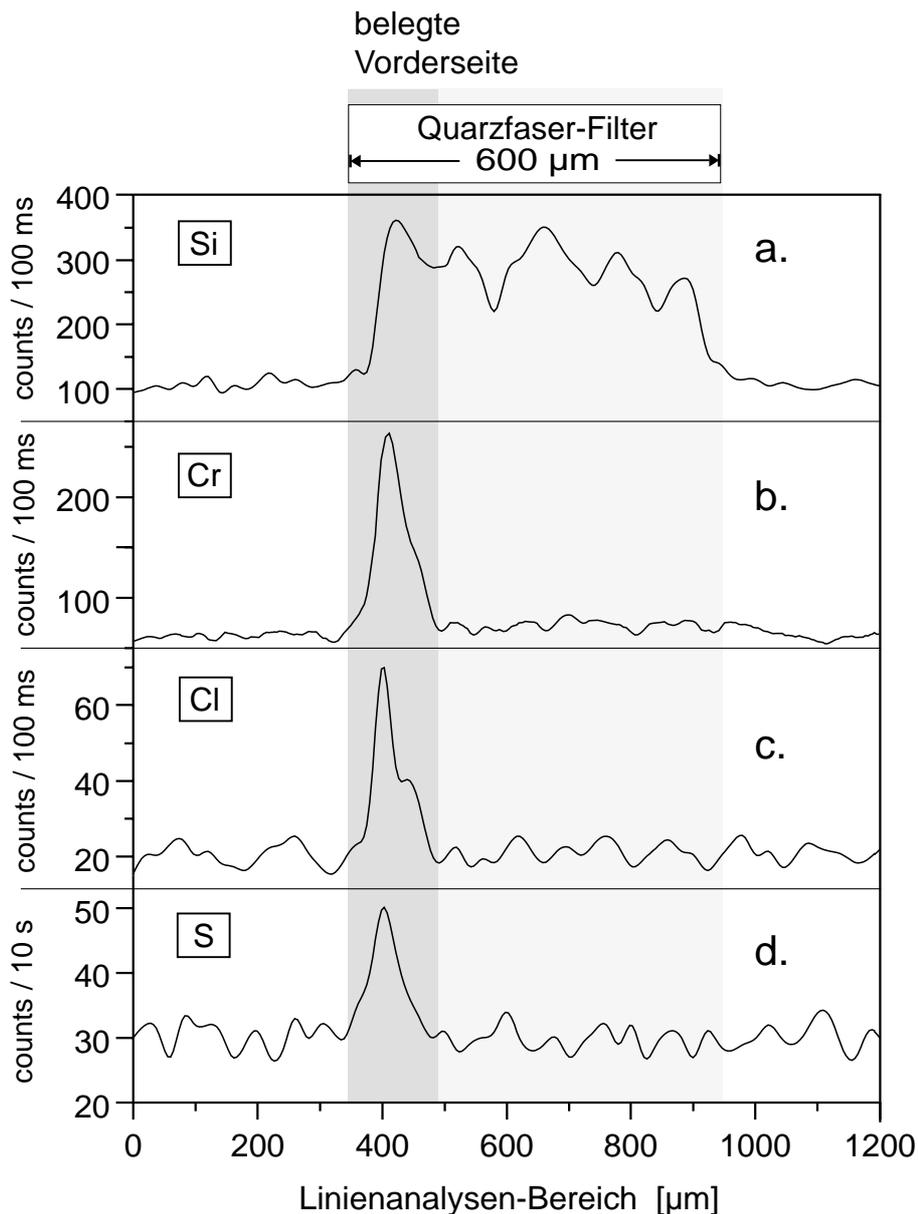


Abb. 3.19: EDX-Linienscan für Si, Cr, Cl, und S eines Filterquerschnittes nach Belegung mit Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und realer Feinstaub-Aerosolprobe.

Die erhöhte Röntgenabsorption der effektiv ca. 100 μm starken Mischschicht aus Filtermatrix, internem Standard und Aerosolpartikeln erlaubt eine weitere Vereinfachung der QXRD der Aerosolproben. Insbesondere der Anteil des Eskolait-Standards bestimmt die Absorptionseigenschaften der Mischschicht. Bei einer angemessenen Beaufschlagung mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Aerosol erreicht die Schicht praktisch Mindestdicke für die vollständige Röntgenabsorption, so dass weitere mathematische Korrekturen der Winkelabhängigkeit der relativen Reflexintensitäten vernachlässigt werden können bzw. die Filterprobe sich nahezu wie eine Vollprobe verhält. Dies verdeutlichen die in Abbildung 3.20 dargestellten Diffraktogramme von Eskolait-beschichteten Quarzfaserfiltern. Mit steigender Beladung wird der amorphe Halo der Filtermatrix unterdrückt und die relativen Linienintensitäten für verschiedene Beugungswinkel nähern sich den Verhältnissen für eine Vollprobe von Eskolait (ohne Filter). Bei einer Belegung von ca. 2.8 mg liefert die Filterprobe schließlich nahezu das identische Diffraktogramm der Vollprobe (Abb. 3.20 oben).

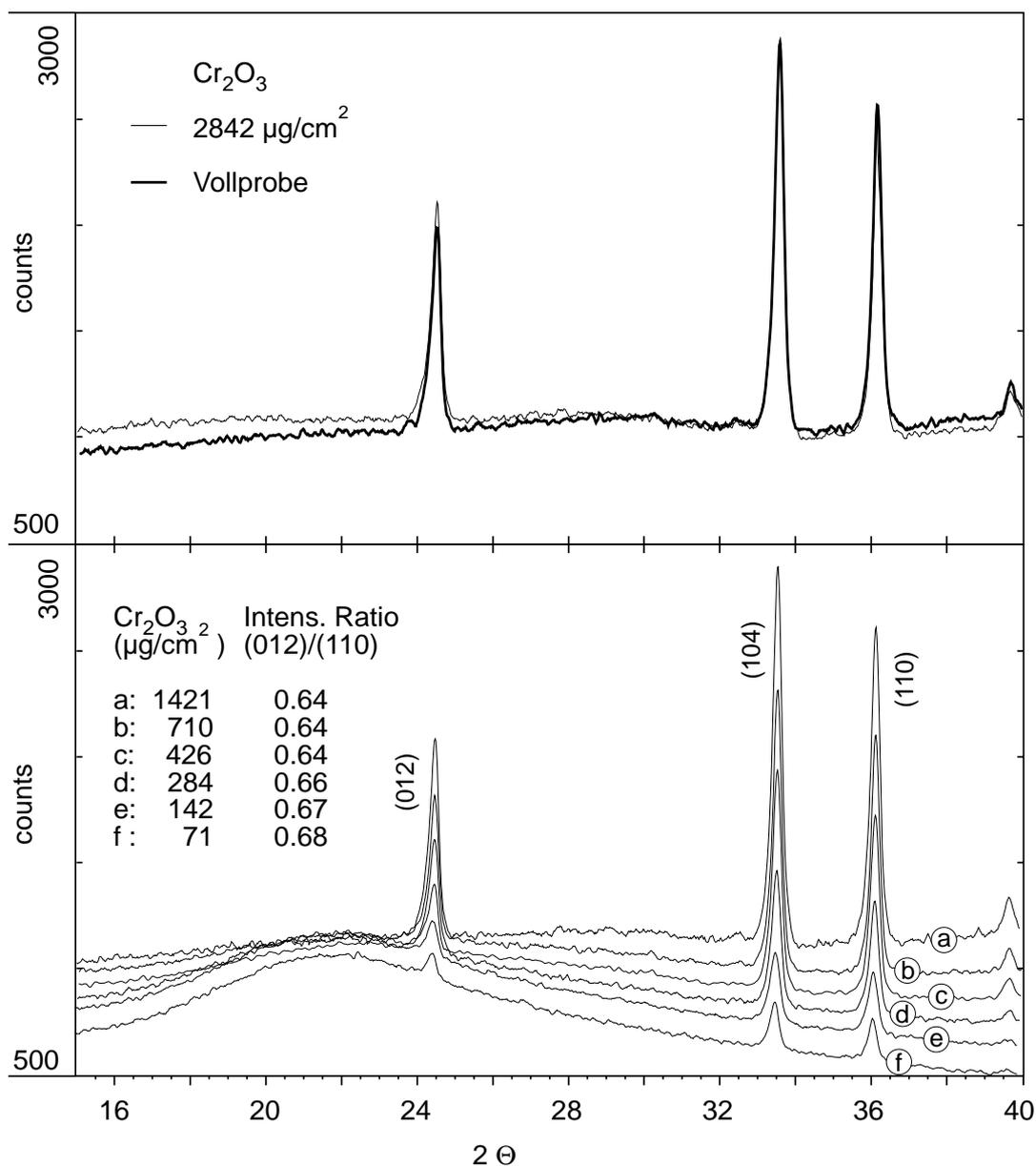


Abb. 3.20: Diffraktogramme von Eskolait als Funktion der Belegung auf Quarzfaser-Filtern.

Die optimale Belegung mit Eskolait als internem Standard entspricht der minimalen Flächenkonzentration, bei welcher die Intensitätsverhältnisse der Vollprobe erreicht sind. Höhere Belegungen würden aufgrund des höheren Absorptionskoeffizienten Empfindlichkeitsverluste für die realen Proben bedeuten. Im Folgenden wurde daher für alle Kalibrationsstandards und sowie für Probenahmen eine Beschichtung von 426 µg/cm<sup>2</sup> gewählt, welches sich aus der gewählten Konzentration der Standardsuspension ergab. Zur Präparation der Filter wurde die Suspension aufgeschüttelt und für ca. 20s im Ultraschallbad gehalten, bevor ein Aliquot von 1ml aus der für einige Minuten stabilen Suspension abpipettiert wurde. Die 50mm-Quarzfaser-Filter waren in einer gewöhnlichen Vakuum-Filtrationsapparatur eingespannt und der Filterbecher mit Wasser aufgefüllt. Nach der Addition des Standardaliquots wurde die Mischung kurz mit einem Spatel homogenisiert und dann schnell abgesaugt.

Für die Präparation der Filter erwies sich die grüne Farbe (z.B. Farbpigment des US-Dollar: „green buck“) des Eskolait als sehr hilfreich, da schon Unterschiede in der Belegung von  $\pm 5\%$  visuell deutlich erkennbar waren. Die Homogenität der Eskolait-Beschichtung zeigt Abb. 3.21 anhand des (104)-Reflexes für eine Reihe von Filtern mit uniformer Beschichtung sowie mit bewusst erzeugter Fehlbelegung von  $\pm 5\%$ .

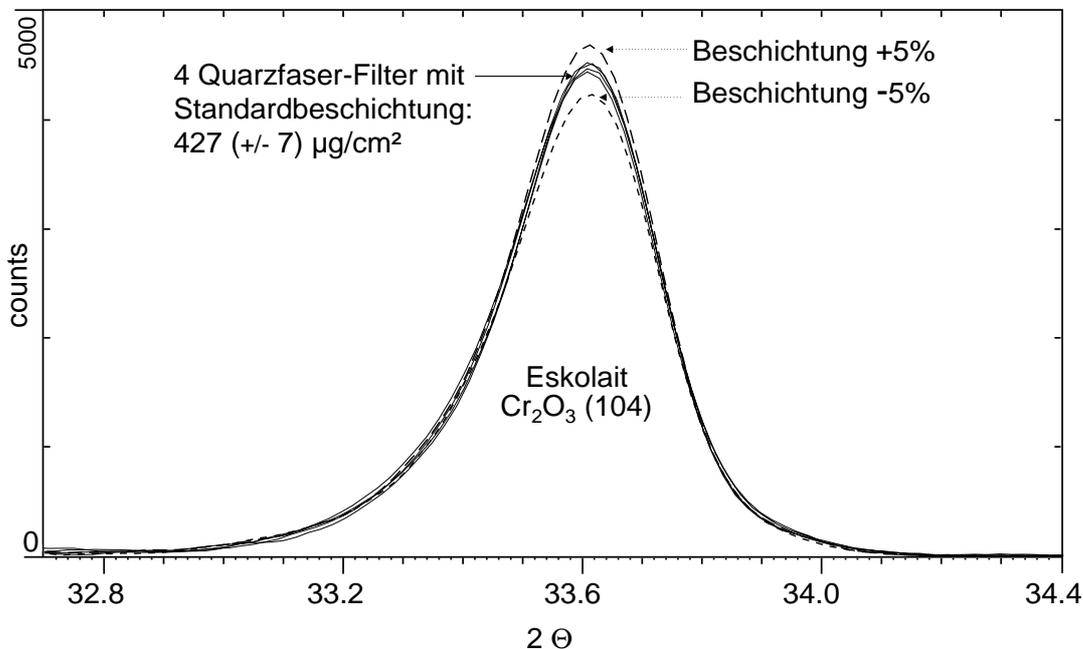


Abb. 3.21: Darstellung der Homogenität bzw. Präzision der Eskolait-Beschichtung und der Messung für Kalibrations- und Probenahmefilter anhand des (104)-Reflexes.

### **Präparation der Kalibrationsfilter**

Die Herstellung der Feinstaub-Kalibrationsstandards erfolgte mit Hilfe des in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Aerosolgenerators. Die Herstellung der Ammoniumsalze mit Hilfe der Sprühtrocknung erlaubte nicht nur die einfache Kontrolle der Partikelgrößen über die Konzentration der Salzlösungen, sondern stellte anfangs auch die einzige Alternative zur Darstellung der reinen Salze **2:1** und **3:1** (Kap. 4.2.2). Selbst für **AS** erwies sich die Herstellung im Aerosolgenerator als einzige Alternative, um ein texturfrees Präparat zu erhalten. Abbildung 3.22 stellt die Pulverdiagramme von unterschiedlich präparierten **AS**-Proben im Vergleich zu den d/I-Werten des JCPDS-PDF dar. Insbesondere die **AS**-Probe nach Suspensionsklassierung in n-Hexan war durch extreme Textureffekte geprägt, besonders deutlich sichtbar am (200)-Reflex. Aber auch die Vermessung der nur trocken gesiebten Vollprobe zeigte deutliche Abweichungen vom JCPDS-PDF. Lediglich die im Aerosolgenerator hergestellten Filter zeigten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den veröffentlichten Werten.

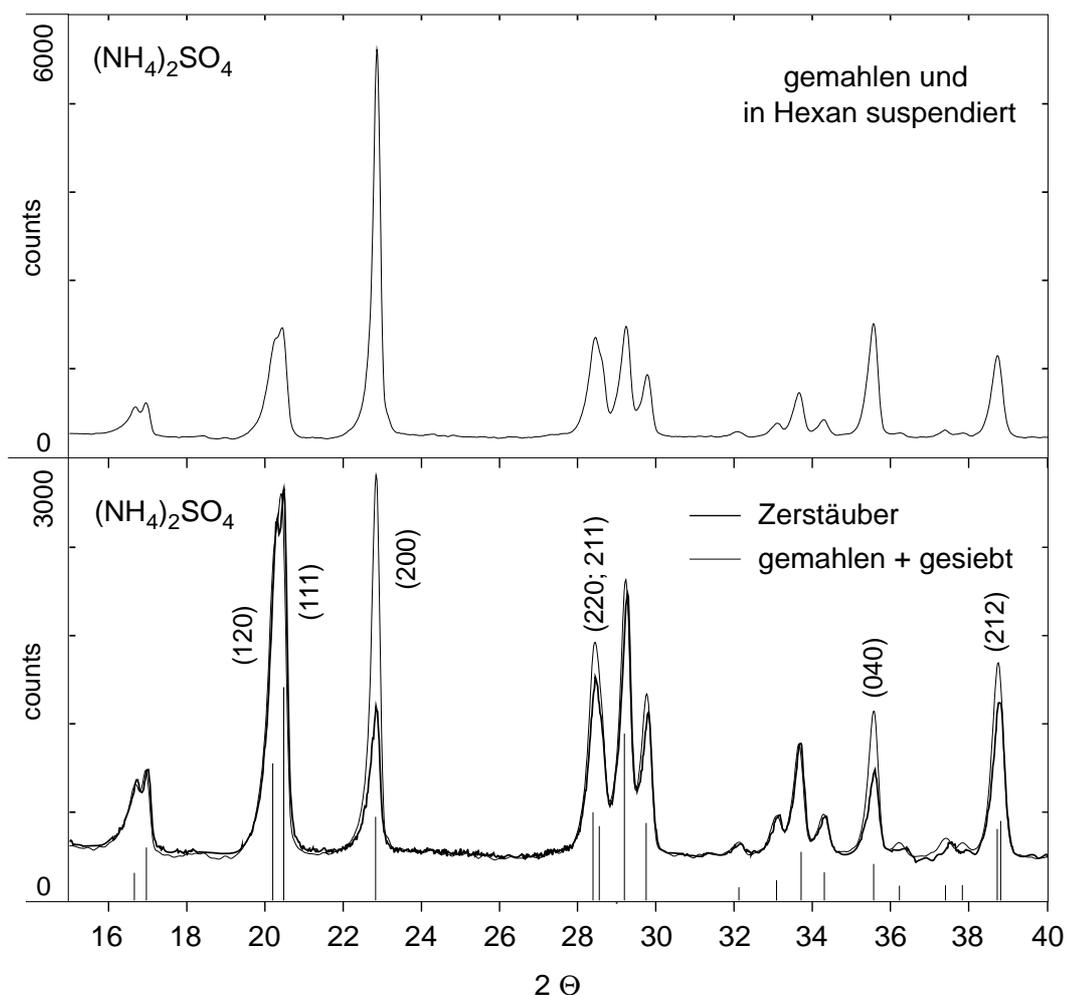


Abb. 3.22: Diffraktogramme von Ammoniumsulfat nach unterschiedlichen Präparations-techniken: Abscheidung einer AS/Hexan-Suspension auf Quarzfilter, AS nach Sprühtrocknung im Aerosolgenerator auf Quarzfilter, AS-Vollprobe nach Trockenmahlen und -sieben.

Konzentrations- bzw. Belegungsreihen zur Kalibration der Methode konnten einfach durch unterschiedliche Sammelzeiten mit dem Aerosolgenerator erzeugt werden. Die Kalibration der Ammoniumsalz-Flussraten des Generators wurden durch die ionenchromatographische Ermittlung der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen von Filterreluaten bestimmt.

Die Präparation der Filter für die diffraktometrischen Analysen erfolgte wie die der Grobstaubproben auf modifizierten Standardprobenhaltern der Fa. Siemens. Durch Einlagen von PE-Plastikscheiben wurde die Vertiefung des Probengefäßes um ca. 1.4 mm angehoben, so dass die Oberfläche der 600 µm dicken Filter mit der Fokussierungsebene des Brennkreises übereinstimmte. Die Befestigung der Filter erfolgte ebenfalls mit handelsüblichen Haarspray. Abbildung 3.23 verdeutlicht die in Kap. 3.3.3 erwähnte Bedeutung des Untergrundabzuges für die Auswertung der Filterproben. Aufgrund der starken Krümmung der Untergrundfunktion durch die amorphen Filter- und Aerosolbestandteile und der Signal-Untergrund-Verhältnisse von teilweise weniger als 0.05 waren reproduzierbare Peakfitting-Routinen nur nach erfolgreichem Untergrundabzug möglich.

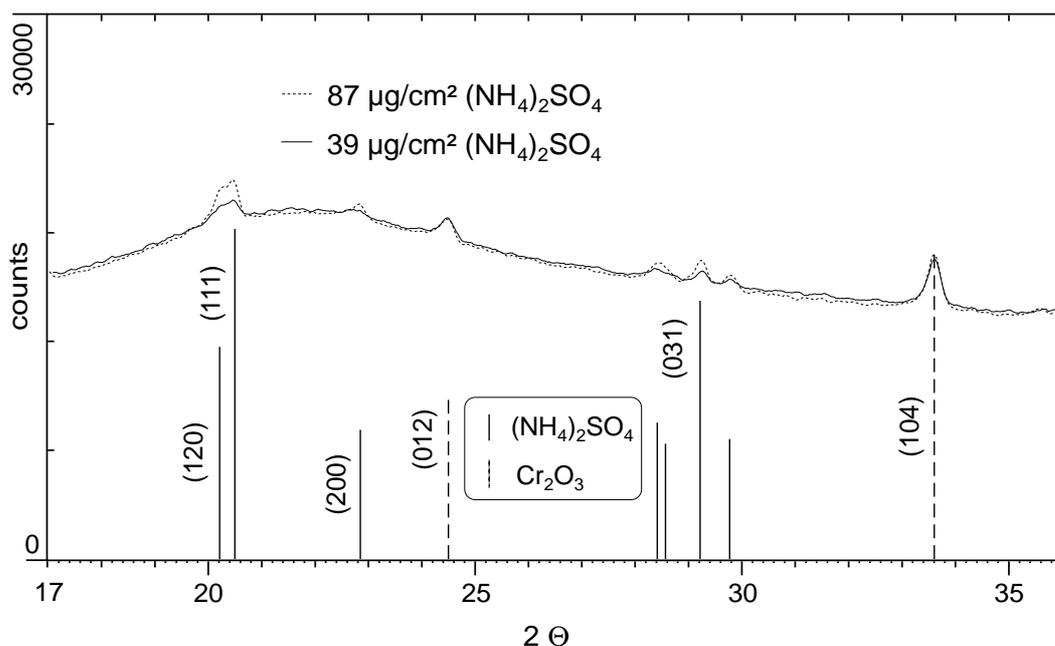


Abb. 3.23: Diffraktogramm zweier Ammoniumsulfat-Filterstandards (Rohdaten, kein Untergrundabzug)

Abbildung 3.24 zeigt die Diffraktogramme dreier Ammonium-Filterstandards nach vollzogenem Untergrundabzug nach dem in Kap. 3.3.3 beschriebenen Verfahren. Die so stark vereinfachten Diffraktogramme erlaubten die präzise Auswertung der integralen Reflexintensitäten mit Hilfe von Linienprofil-Analysen. Abb. 3.24 demonstriert auch den Effekt der **AS**-Belegung auf die Intensität des Eskolait (012)-Referenzreflexes (konstante Flächenbelegung). Mit steigender **AS**-Belegung erfolgt eine stärkere Abschirmung des (012)-Reflexes, welches die Notwendigkeit des Einsatzes eines internen Standards unterstreicht.

### 3.3.4 Einkristalluntersuchungen

Für die Einkristalluntersuchungen der an Luft (r. F. <63% bzw 68%) stabilen Doppelsalze **2:1** und **3:1** wurde das Hilger&Watts Y290-Diffraktometer eingesetzt. Dieses 25 Jahre alte Gerät im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg wurde im Laufe der Jahre unter der Leitung von Prof. Dr. Jürgen Kopf mechanisch and steuerungstechnisch modernisiert. Es ist mit einer Mo- $K_{\alpha}$ -Röntgenröhre ausgestattet und erlaubt ausschließlich Messungen bei Raumtemperatur.

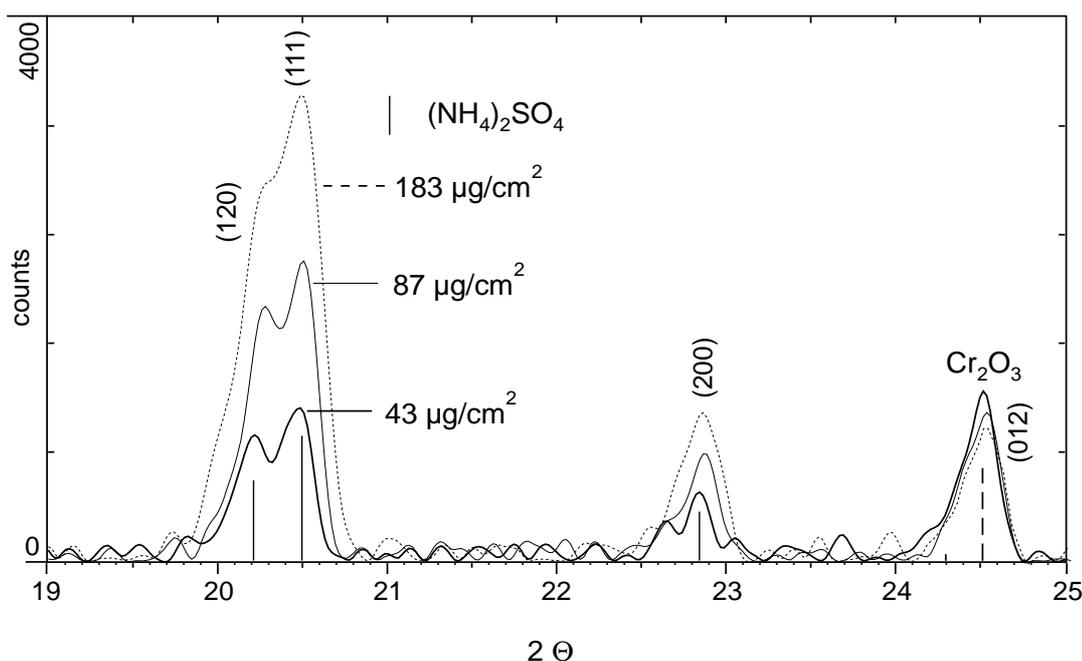


Abb. 3.24.: Diffraktogramme von Mascagnit-Filterstandards nach Untergrundabzug.

Die Einkristalluntersuchungen wurden dankeswerterweise alle von Prof. Dr. Kopf durchgeführt. Die allgemeine Vorgehensweise zur Messung, Datenauswertung, Berechnung der Pulverdiffraktogramme sowie der verwendeten Softwareprogramme sind z.B. bei MAELGER (1993) aufgeführt. Alle Rohdaten sowie ausführliche Daten der Kristallstruktur wie Bindungslängen und Atomkoordinaten können bei Prof. Dr. Kopf angefordert werden.

Für diese Arbeit waren die Einkristalluntersuchung insbesondere für die Berechnung der Pulverdiffraktogramme wichtig, um diese mit den gemessenen Werten vergleichen zu können. Dies diente der Absicherung der neuen Pulverdaten, welche deutliche Diskrepanzen zu den bestehenden JCPDS-Karten 21-37 (**3:1**) und 20-99 (**2:1**) aufweisen. Diese Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf der hohen Reinheit der aus den gut charakterisierten Einkristallen gewonnenen Probenpräparate von **2:1** und **3:1**, da die auf den JCPDS-Karten zitierten Vorschriften zur Herstellung der reinen Doppelsalze nicht geeignet sind.

### 3.4 Lichtmikroskopie , Elektronenmikroskopie und Mikroanalyse

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen der belegten Filtermaterialien kam ein konventionelles Mikroskop mit Kamera-Adapter zum Einsatz (Model Axioplan, Fa. Zeiss). Das Elektronenmikroskop „CamScan44“ (Fa. Cambridge mit Phillips EDAX) im Geologisch-Paläotologischen Institut der Universität Hamburg diente der Untersuchung der Filterpräparate sowie der künstlichen Aerosol- und Feinstaubproben. Die Probenpräparation der belegten Filtermaterialien erfolgte durch Eingießen in Epoxidharz (V.P.X.W. 396/397, Ciba-Geigy, CH) und anschließendes Sägen in dünne Schichten mit einem Sägemikrotrom (Model 1600, Fa. Leitz).

Für die EDAX-Analysen der Filterpräparate erfolgte eine Kohlenstoffbedampfung, wogegen die Partikelproben mit Gold beschichtet wurden. Die Partikelproben (Eskolait für die Filterbeschichtung, NaCl-Partikel aus dem Aerosolgenerator) wurden dazu auf doppelseitigklebenden, graphitischen Klebeband fixiert.

### 3.5 Thermische Analyse und Kalorimetrie

Die folgenden Methoden der Thermischen Analyse sowie Präzisions-Lösungskalorimetrie wurde für die Untersuchung von reinstem Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Mischungen von Ammoniumnitrat- und sulfat sowie den Doppelsalzen **2:1** und **3:1** eingesetzt. Ziel der Untersuchungen war es, erstmals eine vollständige Charakterisierung der thermischen und energetischen Eigenschaften der Doppelsalze durchzuführen, wie sie zur Interpretation und Modellierung des Verhaltens von **2:1** und **3:1** in der Atmosphäre notwendig waren. Diese Untersuchungen dienten auch der Bewertung von Verfahren zur thermischen Speziesanalyse (YOSHIZUMI und HOSHI 1985) und der Untersuchung möglicher Artefaktbildungsreaktionen bei der Verwendung von Thermomodulsystemen (NIEßNER und KLOCKOW 1982, SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991). Ein weiterer Aspekt der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften aller der obengenannten Ammoniumsalze hinsichtlich luftchemischer Messungen ergab sich aus den von WAßMANN (1995) durchgeführten Versuchen zur selektiven Verbrennungsanalyse von organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Carbonate, Ruß). WAßMANN (1995) untersuchte den Einfluss der bei konventioneller Filterprobenahme mit den kohlenstoffhaltigen Verbindungen durchgemengten Ammoniumsalz-Verbindungen auf die Separation der Verbindungsklassen und beobachtete signifikante Effekte. Insbesondere die selektive Bestimmung von Carbonaten war durch die vermuteten sauren Reaktionsprodukte aus der Zersetzung der Ammoniumsalze praktisch nicht möglich.

#### 3.5.1 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DDK)

Mit Hilfe dieser kalorimetrischen Methode werden Wärmestromdifferenzen zwischen Probe und Vergleichprobe gemessen, während die Probe und die Vergleichprobe einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Die Wärmestromdifferenzen zwischen Probe und Vergleichprobe ergeben sich aus endo- oder exothermen chemischen Reaktionen oder Phasenumwandlungen der Probe, welche sich in der gemessenen Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzgefäß ausdrückt. Die Temperaturdifferenz ist dem Wärmestrom proportional, welcher sich mit geeigneten Kalibrationsroutinen quantifizieren lässt. Die DDK wird im Englischen bzw. allgemein in der Literatur auch als Differential Scanning Calorimetry DSC bezeichnet. Zum Einsatz kam ein Mettler DSC27HP mit Scheibenmesssystem, welches auch Messungen unter Gasdrücken von bis zu 40 bar erlaubte. Die Proben wurden in Aluminiumgefäßen abgewogen und mit einem perforierten Aluminiumdeckel verschlossen. Als Referenzprobe dient ein identisches, leeres Probegefäß. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 25 - 550°C mit einer Heizrate von 10°C/min in einer Stickstoffatmosphäre bei atmosphärischem Druck und bei 40 bar.

Die Messungen bei 40 bar sollten Aufschluss über einige unklare Daten im Zustandsdiagramm des Systems Ammonium-Nitrat-Sulfat geben, welches von JÄNECKE *et al.* (1927) publiziert wurde.

### 3.5.2 Simultane Thermoanalyse

Benutzt wurde ein simultanes Thermoanalyse-Gerät (Modell STA409C, Fa. NETZSCH), welches die gleichzeitige Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) mit massenspektrometrischer (MS) Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte ermöglicht. Die Verbindung mit dem Massenspektrometer (Balzers QMG-421 Quadrupol MS mit QMS 421 Steuergerät) erfolgt über eine Kapillarkopplung.

Die Thermowaage besteht aus einem System der Substitutionsbalkenwaage mit elektromagnetischer Kompensation nach DIN 51006. Die Waage befindet sich in einem vakuumdichten Gehäuse. Die DTA erlaubt einen Temperaturmessbereich von 25-1600°C mit Hilfe eines S PTRH-10-Pt-Thermoelementes.

Die DTA/TG-MS Messungen wurden mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln durchgeführt, als Referenzprobe diente ein leerer Tiegel. Die Messungen wurden in Luftatmosphäre (20 cm<sup>3</sup>/min Durchflussrate) mit Heizraten von 5 K/min von 25 bis 300°C vorgenommen.

Folgende Interpretationshilfen zur massenspektrometrischen Analyse der für diese Experimente erwarteten Hauptreaktionsprodukte finden sich in Balzers Massenspektrometer-Handbuch (Molekül, Massen, relative Intensitäten):

H<sub>2</sub>O: 18=100, 17=26, 16=2 / NH<sub>3</sub>: 17=100, 16=80, 15=8 / SO<sub>2</sub>: 64=100, 48=50, 32=10

### 3.5.3 Thermomikroskopie

Ein FP82-Mikroskopheiztisch (Fa. Mettler), montiert auf einem Axioplan-Mikroskop mit Photoadapter (Fa. Zeiss), kam für die thermooptische Untersuchung der Schmelzvorgänge der Doppelsalze zum Einsatz. Die thermooptischen Untersuchungen dienten der Interpretation der durch die DDK gewonnenen Daten.

### 3.5.4 Präzisions-Lösungskalorimetrie

Ein modifiziertes, isoperiboles (= konstante Umgebungstemperatur) LKB8700 Kalorimeter der Firma LKB Produkter AB aus Schweden diente zur Messung der Lösungswärmen der Doppelsalze **2:1** und **3:1**. Dieses Kalorimeter wurde im Rahmen einer Dissertation (Stepphuhn 1993) umfassend modernisiert und mit moderner Steuerungs- und Datenerfassungssoftware ausgerüstet. Den Zugang zu diesem Gerät an der TU Braunschweig, FB Chemie, ermöglichte freundlicherweise Prof. Dr. H.K. Cammenga. Die Einweisung in die Benutzung des Gerätes sowie Hilfestellungen bei der Durchführung der Messungen leistete Dr. Bettina Zielasko. Der Aufbau und die Funktionsweise des Kalorimeters ist ausführlich in der Dissertation von Stepphuhn (1993) geschildert.

In einer Reaktionskalorimeterbombe aus verchromtem Messing wird das eigentliche gläserne Kalorimetergefäß befestigt. In die Bombe ragen ein Heizwiderstand und ein hoch-präziser Thermistor. Am Boden des Gefäßes befindet sich ein Saphirstift zum Brechen der Glasampulle mit dem zu messenden Salz, welches dann in das entsprechende Lösungsmittel fällt und mit einem Rührer so schnell wie möglich vermischt wird.

Das Kalorimetergefäß befindet sich in einem Präzisionsthermostaten, der eine Temperaturstabilität von 0.001K gewährleisten kann. Die Kalibration des anisotherm arbeitenden Kalorimeters erfolgt mit Hilfe genau kalibrierter elektrischer Energieimpulse. Durch die anisotherme Arbeitsweise muss dem mit der Umgebung stattfindenden Wärmeaustausch Rechnung getragen werden, der sich nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz berechnet. Die Auswertung der Reaktionswärmen anhand der Zeit-Temperatur-Diagramme erfolgt nach dem Flächenauswertungsverfahren nach Dickinson. Ein typischer Messzyklus für eine endotherme Reaktion beinhaltet daher die folgenden Schritte: Einwiegen exakter Mengen des Lösungsmittels und der Messsubstanz, Einfüllen in die Kalorimeterbombe, Temperaturstabilisierung der Kalorimeterbombe, Starten der Datenerfassung (T/t), Einstrahlung der elektrischen Heizenergie, Abwarten der Nachperiode der Kalibrierung, Brechen der Ampulle, Abwarten der Nachperiode der endothermen Reaktion, erneutes Anlegen der Kalibrationsheizenergie, Abwarten der Nachperiode. Nach jedem Experiment bzw. vor einer neuen Messung muss die Kalorimeterbombe gereinigt und getrocknet werden.

Typische Einwaagen für das verwendete Kalorimeter und die zu erwartenden Wärmemengen der Lösungsreaktion lagen bei ca. 25 g Wasser und ca. 100 mg der Salze. Die Molarität der Salzlösungen ergab sich daher zu ca. 0.025 mol/L. Zur Verwendung kamen hochreine Phasen von **2:1**, **3:1** (Pulver der Einkristalle), **AN** und **AS**. **AN** und **AS** (p.a., Fa. Merck) wurden durch zweifaches Umkristallisieren aus bidestilliertem Wasser weiter aufgereinigt. Alle Salze wurden pulverisiert, bei 60°C für 48 Stunden getrocknet und bis zur Vermessung über Molsieb (3Å) gelagert.

Die Korrektur der so gemessenen Lösungswärmen zu den Lösungswärmen bei unendlicher Verdünnung erfolgte nach STELSON *et al.* (1982) und BASSET *et al.* (1983). Die Berechnungen ergaben Differenzen von nur ca. 1% und lagen daher im Rahmen der Messgenauigkeit.

## 3.6 Chemische Analyse

### 3.6.1 Ionenchromatographische Bestimmung der Anionengehalte

Die quantitative Bestimmung der Gehalte von Chlorid, Nitrat und Sulfat in den wässrigen Eluaten der HVS- und LVS-Proben erfolgte nach Standardmethoden mit Hilfe der Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion und Suppressortechnik. Verwendet wurde ein DIONEX 2010I Ionenchromatographie-System mit AS/AG9-Vorsäule und Anionenaustauschsäule. Der Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent wurde mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 2 ml/min gepumpt.

Der Suppressor wurde im Gegenstrom mit verdünnter Schwefelsäure betrieben. Zur Signalerfassung und Auswertung diente ein SHIMADZU C-R3A-Integrator.

### 3.6.2 Atomemissionsspektrometrie

Die Bestimmung der Ca-, K-, Mg- und Na-Konzentrationen der Grob- und Feinstaubanteile der HVS-Probenahmen erfolgte mit Hilfe der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Plasma II, Fa. Perkin-Elmer). Die allgemeinen Messbedingungen, die Angaben über die verwendeten Atomemissionslinien und eine Beschreibung des Messgerätes finden sich in in einer Reihe von Arbeiten des Arbeitskreises Dannecker (u.a. SCHNEIDER 1987, KRAUSE 1988). Für den Vergleich der quantitativen Phasenanalyse mittels XRD waren insbesondere die Ca-, Na- und Mg- Konzentrationen von Bedeutung. Aufgrund der großen Fehler der quantitativen XRD wurde die unter Umständen nicht vollständige Freisetzung der Metalle aus den Feinstaubfiltern und dem isolierten Grobstaubanteil vernachlässigt, da die quantifizierbaren kristallinen Phasen unter den Bedingungen der Elution eine hinreichende Löslichkeit zeigten.

### 3.6.3 Photometrische Ammoniumbestimmung

Die Bestimmung von Ammonium in den wässrigen Eluaten der HVS- und LVS-Proben erfolgte mittels eines photometrischen Verfahrens in Anlehnung an DIN 38406-E5-1. Die Messungen wurde mit einen Perkin-Elmer „Lamda II“ UV-vis-Spektralphotometer durchgeführt. Detaillierte Angaben zur Analysenmethode finden sich bei DRECKMANN (1992).

### 3.6.4 Verbrennungsanalyse zur Bestimmung von Ruß und Carbonat

Die Kohlenstoffanalysen der Fein- und Grobstaubkomponenten eines Teils der HVS-Proben aus Stralsund wurden mit dem Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysator CWA 5003 der Fa. LEYBOLD durchgeführt. Dieses Messgerät und die verwendeten Analysenverfahren beschreibt WABMANN (1995). Das Analysenprinzip beruht auf der Verbrennung bzw. thermischen Zersetzung kohlenstoffhaltiger Komponenten im Sauerstoffstrom in einem Hochtemperaturofen und der anschließenden quantitativen gasanalytischen Bestimmung des erzeugten CO<sub>2</sub>. Dem Reaktionsofen nachgeschaltet ist ein Katalyseofen mit einer Silberpermanganat-Füllung, welche für die vollständige Oxidation evtl. freigewordener leichtflüchtiger Verbindungen sorgt. Als Detektor zur Messung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes mittels Infrarot-Lichtabsorption war dem Katalyseofen der NDIR-BINOS-Gasanalysator IR nachgeschaltet. Die thermische Zersetzung wurde mit einem vierstufigen Temperaturprogramm durchgeführt, welches die Separation der drei wesentlichen kohlenstoffhaltigen Verbindungsklassen (organische Verbindungen, Ruß oder black carbon, Carbonate) im atmosphärischen Aerosol erlaubte. Das von WABMANN (1995) entwickelte Temperaturprogramm gliederte sich in folgende Schritte: 8 min 400°C, Aufheizen auf 600°C binnen 8 min (Organik), Aufheizen binnen 1.5 min auf 650°C (Ruß), Aufheizen auf 970°C binnen 6.5 min (Carbonat).

Die Messungen des Carbonatanteils in exemplarischen Proben der Probenahmekampagne in Stralsund diente der Überprüfung der quantitativen XRD-Analyse der Grobstaubanteile. Die Carbonatbestimmung in Aerosolproben mit Hilfe einfacher Filterprobenahmen ist nicht sinnvoll, da die carbonatischen Verbindungen mit saueren Luftstaubkomponenten reagieren und somit ein negatives Artefakt bilden. Die Impaktorprobenahme hingegen erwies sich als geeignet (Kap. 4.1), basische Komponenten des Luftstaubes hinreichend zu konservieren und eine quantitative Analyse durchzuführen. Mit Hilfe der XRD lag eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung des Calciumcarbonates vor. Somit bot die Kohlenstoffanalyse eine einfache Möglichkeit, die Genauigkeit der quantitativen Phasenanalyse zu überprüfen. Die Rußanalyse der Feinstaubkomponenten ermöglichte eine bessere Abschätzung der Massenbilanz des Akkumulationsmodes. Ohne die Rußmessungen wurde der Rußanteil meistens geschätzt (STOFFREGEN 1991), sofern nicht andere Daten zur Verfügung standen (z.B. Aethalometer, siehe WABMANN 1995). Die Massenbilanzierung des Feinstaubanteils erwies sich als wichtiger Bestandteil des Nachweises von amorphen Ammoniumnitrat-Anteilen (Kap. 4.4.3). Die Kohlenstoffmessungen erforderten keine spezielle Probenaufarbeitung hinsichtlich des Grobstaubes, da dieser ohnehin von den HVS-Impaktorfolien isoliert wurde (Kap. 3.1.1). Für die Rußmessung im Feinstaubanteil erfolgte hingegen die Entfernung der organischen Filtermatrix. Die verwendeten Zellulosenitrat-Membranfilter der HVS-Probenahme zeigten eine ausgesprochen gute Löslichkeit in Azeton. Exakt die Hälfte des 257mm-Filters wurde in 50ml über Magnesiumsulfat getrocknetem Azeton aufgelöst, die Aerosolbestandteile in einer Zentrifuge abgetrennt und zweimal mit 50 ml trockenem Azeton gewaschen. Die Restmenge wurde sorgfältig ausgewogen, um den Azeton-unlöslichen Restbestandteil des Feinstaubes zu ermitteln. Die Gesamteinwaage des abgeschiedenen Feinstaubes auf dem ungeteilten Filter wurde zuvor durch Differenzwägung bestimmt. Der so isolierte, nicht-azetonlösliche Feinstaub wurde hinsichtlich des Rußanteiles analysiert.

### 3.7 Fließdiagramm der Aerosolprobenahme, Probenaufbereitung und -analytik

Die Abbildung 3.25 fasst die in den Kapiteln 3.1-4 beschriebenen Analysenschritte für die simultanen Grob- und Feinstaubproben zusammen.

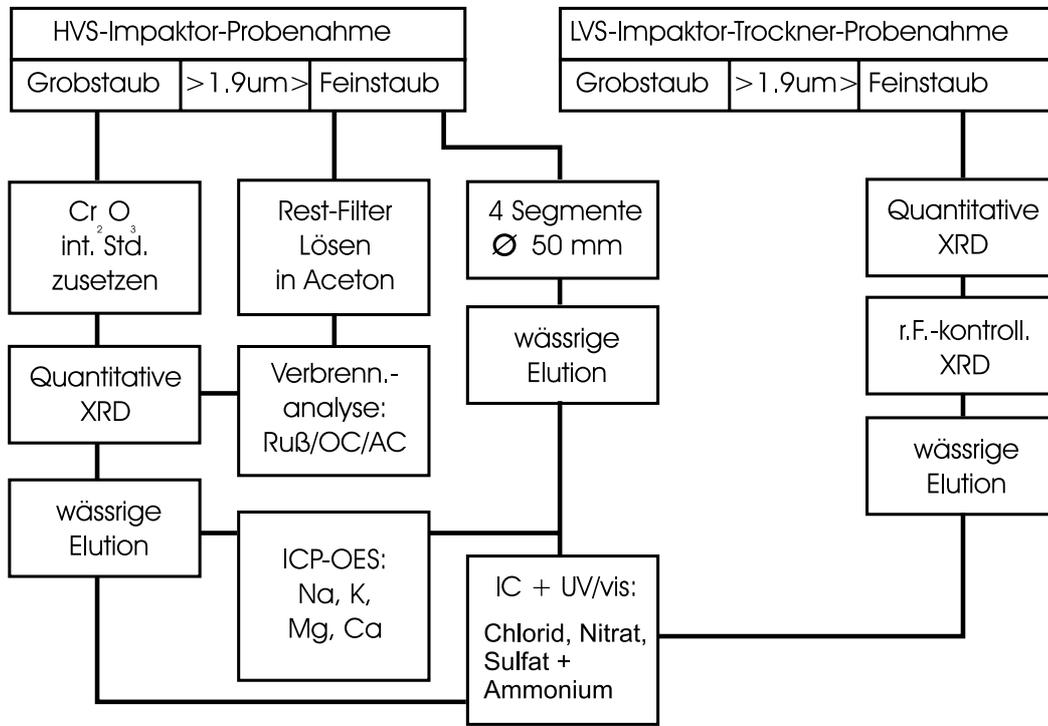


Abb. 3.25: Fließdiagramm für die Probenaufbereitung und -analyse

Lediglich die Grobstaubproben der LVS-Probenahme wurden aufgrund der geringen Substanzmengen verworfen. Die LVS-Feinstaub-Proben wurden bis zur Durchführung der RHXRD-Messungen über Silicagel gelagert. Aufgrund der geringen Probemengen wurde für die LVS-Feinstaubproben auf die ICP-OES-Analyse verzichtet. Die Verbrennungsanalysen der Grob- und Feinstaubanteile der HVS wurde nur für einen Teil der Proben durchgeführt. Insbesondere Proben mit Calcit-Anteilen fanden dabei Berücksichtigung.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Vergleich und Güte der Probenahmetechniken

#### *Unzulänglichkeit einfacher Filterprobenahmen*

In Kapitel 3.1 wurden die drei wesentlichen Strategien zur Vermeidung oder zumindest Unterdrückung von Artefakten bei der Aerosolprobenahme angesprochen: hohe Zeitauflösung, größenklassierte Probenahme und Vorabscheidung reaktiver Gase. Den Effekt dieser Maßnahmen demonstrieren die folgenden drei Beispiele von positiven und negativen Artefaktbildungsreaktionen beim Einsatz konventioneller Filterprobenahmen.



Anhand der Pulverdiagramme der Abbildungen 4.2 und 4.3 wird die Artefaktbildung durch Umwandlungen mit sauren Gasen und Rekristallisation während konventioneller Probenahmen gut erkennbar. Die in Abb. 4.2 gezeigte Umwandlung von NaCl zu NaNO<sub>3</sub> muss auf der direkten Reaktion mit HNO<sub>3</sub> beruhen, da sie mit Hilfe einer einfachen Denudervorabscheidung unterbunden werden konnte. Die Reaktion von AN mit NaCl zu NH<sub>4</sub>Cl und NaNO<sub>3</sub> kann in diesem Fall ausgeschlossen werden. Abb. 4.3 zeigt die Rekristallisation von Magnesiumsulfat und AS zu Boussingaultit im Vergleich zur parallelen Probenahme mit Impaktorvorabscheidung der Grobstaubkomponenten. Das Boussingaultit der einfachen Filterprobenahme muss als Artefakt und nicht als reale Grobstaubkomponente angesehen werden, da im Vergleich zur Impaktorprobe die AS-Reflexe praktisch ausgelöscht sind.

Schon die hier aufgeführten Beispiele konventioneller Probenahmetechniken zeigen, dass eine einfache Filterprobenahme zur Bestimmung löslicher, flüchtiger oder reaktiver Phasen in Aerosolproben zu falschen Ergebnissen führt. Eine sinnvolle Bestimmung der Phasen im System Ammonium-Nitrat-Sulfat ist ausgeschlossen, wie in Kap. 4.3. dargestellt. Ohne quantitative Daten ist eine Interpretation möglicher Umwandlungsreaktionen in vielen Fällen unmöglich.

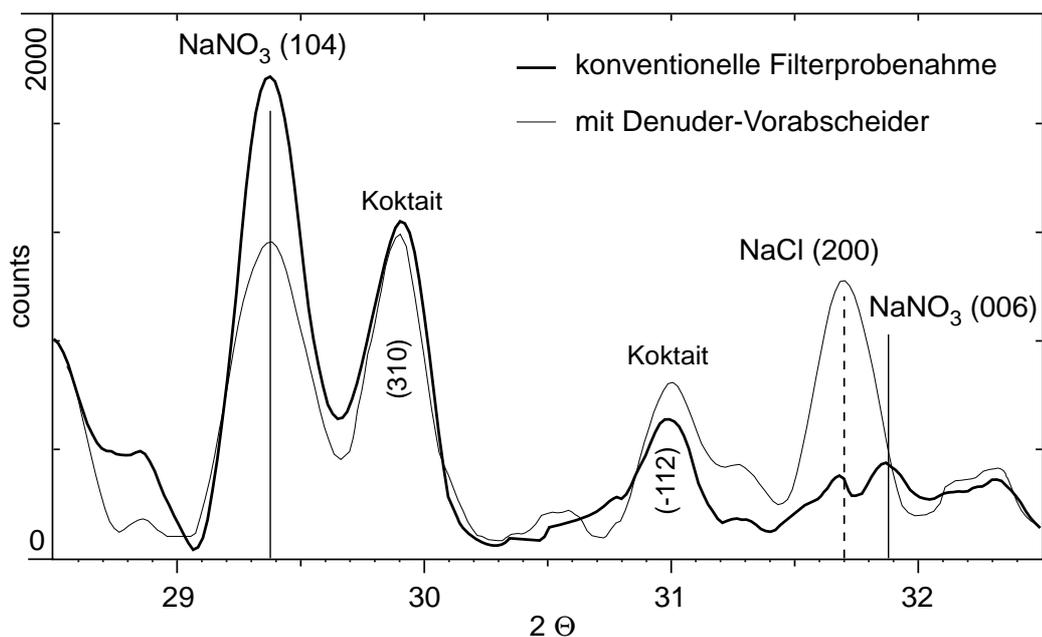


Abb. 4.2: Pulverdiagramme einer parallelen LVS-Probenahme mit und ohne Denuder-Vorabscheidung von HNO<sub>3</sub>.

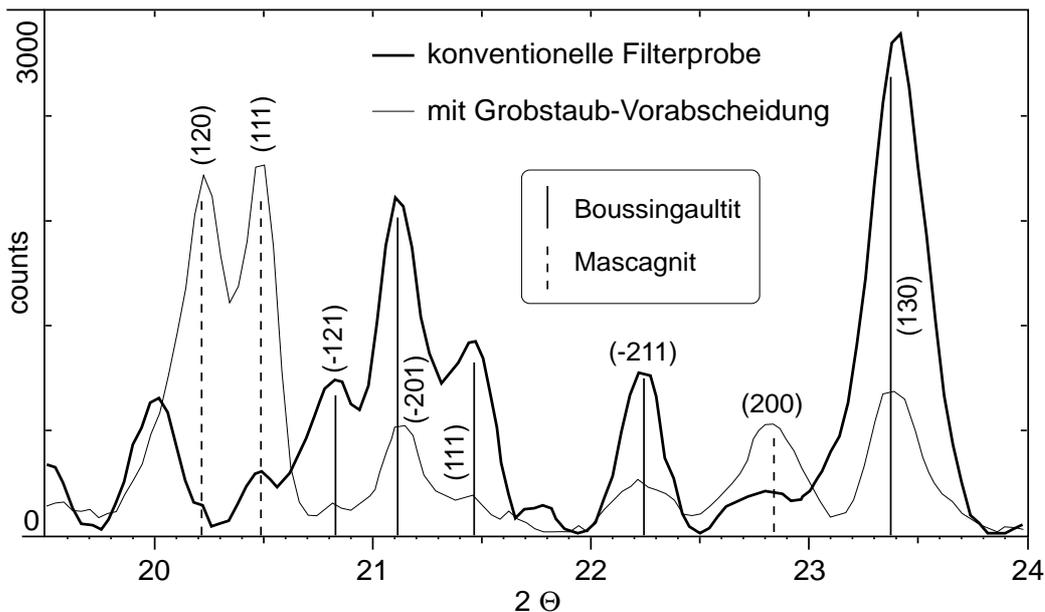


Abb. 4.3: Pulverdiagramme einer parallelen LVS-Probenahme mit und ohne einstufiger Impaktor-Grobstaubvorabscheidung ( $D_{AE50}$  1.9  $\mu\text{m}$ ).

#### ***HVS-Impaktor-Probenahme mit und ohne Denudervorabscheidung***

Der erste Schritt zur Überprüfung der angewandten Probenahmetechniken lag im Vergleich der eluierbaren Anionen der Impaktorstufen des HVS mit und ohne Denudervorabscheidung. Insbesondere die Nitrat- und Chloridkonzentrationen sollten mit Hilfe der Vorabscheidung von  $\text{HNO}_3$  Aufschluss darüber geben, ob die auf den Impaktorstufen abgeschiedenen Grobstaubanteile hinreichend vor Artefaktbildungsreaktionen geschützt sind. Die Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich der Anionenverhältnisse für Grob- und Feinstaubanteile der während der Probenahme-Kampagnen Schwerin(II) und Potsdam(II) gewonnenen Luftstaubproben. Bei der Aufarbeitung der Proben stellte sich heraus, dass die Beladung auf den meisten Stufen für die XRD zu gering war, und so der hohe Bearbeitungsaufwand unverhältnismäßig war. Daher wurden die Proben der verschiedenen Stufen vereinigt und sind als Summe der Impaktorstufen dargestellt. Die Abbildung vergleicht die präziseren Anionenverhältnisse, um Differenzen der absoluten Gehalte der zwei parallel betriebenen Systeme zu relativieren. Die Sulfatkonzentrationen können dabei als unbeeinflusst vom Salpetersäuregehalt angesehen werden. Die rechte Hälfte der Abbildung 4.4 zeigt die Anionenverhältnisse der Feinstaub-Backup-Filter, welche einen stärkeren Einfluss der Denudervorabscheidung zeigen.

Für die Anionenverhältnisse der Grobstaubproben ergaben sich keine signifikanten Anreicherungen von Nitrat oder Verluste von Chlorid, so dass die abgeschiedenen Partikel scheinbar hinreichend vor Säure-Base-Reaktionen geschützt waren. Bei Benutzung aller Stufen des SIERRA-Impaktors ist ohnehin zu bemerken, dass eine Abscheidung von Salpetersäure aufgrund der weit größeren Oberfläche eher auf den aus eloxiertem

Aluminium gefertigten Schlitzdüsenplatten als auf den abgeschiedenen Aerosolpartikeln erfolgen sollte. Ein anderes Phänomen bei der Verwendung von Impaktoren ist der Selbstschutz des abgeschiedenen Probenmaterials durch die fortschreitende Beschichtung mit immer neuen Partikeln. Da der Gasstrom im Gegensatz zu Filterproben nur *über* die Probe streicht, ist zusammen mit den kurzen Verweil- bzw. Kontaktzeiten über dem reaktionsfähigen Probenmaterial ein wirksamer Schutz plausibel.

Die Anionenverhältnisse der Filterproben zeigen hingegen die Reaktion von freier Salpetersäure in erhöhten Nitratkonzentrationen und verminderten Chloridanteilen. Anhand der Steigung der Regressionsgeraden von  $b=1.13$  des  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnisses lässt sich somit eine durchschnittliche positive Nitrat-Artefaktbildung von ca. 10% abschätzen, während das  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis kaum signifikante Chloridverluste im Bereich von wenigen Prozent anzeigt. Das  $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -Verhältnis zeigt hingegen eine Steigung von  $b=0.93$  (anstelle der erwarteten ca. 0.8), welches die nach den  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnissen anscheinend überwiegende positive Artefaktbildung des Nitrats auf ca. 5% relativiert.

#### ***Vergleich der Trockner-LVS- und HVS-Feinstaub-Probenahme***

Die Probenahme-Kampagnen Halberstadt(I) und Hamburg(I) dienten der Überprüfung der Feinstaub-Sammeleffizienzen der HVS- und LVS-Probenahme. Neben einer Reihe von mechanischen Faktoren ließ die Anwendung der Trocknertechniken für die LVS-Probenahme eine erhöhte Verdampfungsrate der flüchtigen Ammoniumsalze erwarten. Solche Verluste können bei höheren Lufttemperaturen sehr signifikant sein, weshalb diese Versuche, aber insbesondere die eigentlichen Probenahmen Stralsund(I) und Hamburg(II) in den kalten Jahreszeiten durchgeführt wurden.

Prinzipielle Unterschiede der Abscheidecharakteristiken der HVS- und LVS-Impaktorstufen liegen in den deutlich höheren relativen Randeffekten der wesentlich kleineren LVS-Einzelschlitzplatte. Dazu kommen weitere Variablen wie Fertigungstoleranzen der Impaktorstufen, Schwankungen bzw. Messungenauigkeiten der Luftvolumina, unterschiedliche Anströmungsprofile der Probenahmeköpfe, unterschiedliche Filtermaterialien sowie Partikelverluste in den Trockner- bzw. Denuderrohren.

In der Abbildung 4.5 werden die absoluten LVS- und HVS-Feinstaubkonzentrationen der Probenahmen Halberstadt(I), Stralsund(I) und Hamburg(I+II) verglichen. Die Sulfat-Konzentrationen zeigen erwartungsgemäß die beste Korrelation, und die Steigung der Regressionsgeraden von 0.86 repräsentiert in erster Näherung das beste Maß der relativen Feinstaub-Sammeleffizienzen von HVS und LVS. Die Nitrat-Korrelation zeigt überraschenderweise eine identische Steigung der Regressionsgeraden, allerdings ist aufgrund der hohen Streuung der Korrelationskoeffizient deutlich schlechter. Obwohl die erwarteten Verdampfungsverluste von Nitrat eine niedrigere LVS-Wiederfindungsrate erwarten ließ, zeigt sich dieser Trend nur in den Chlorid- und Ammoniumkorrelationen. Die Steigung von 0.81 der Ammonium-Regressionsgeraden kann daher mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Verdampfungsverlusten erklärt werden.

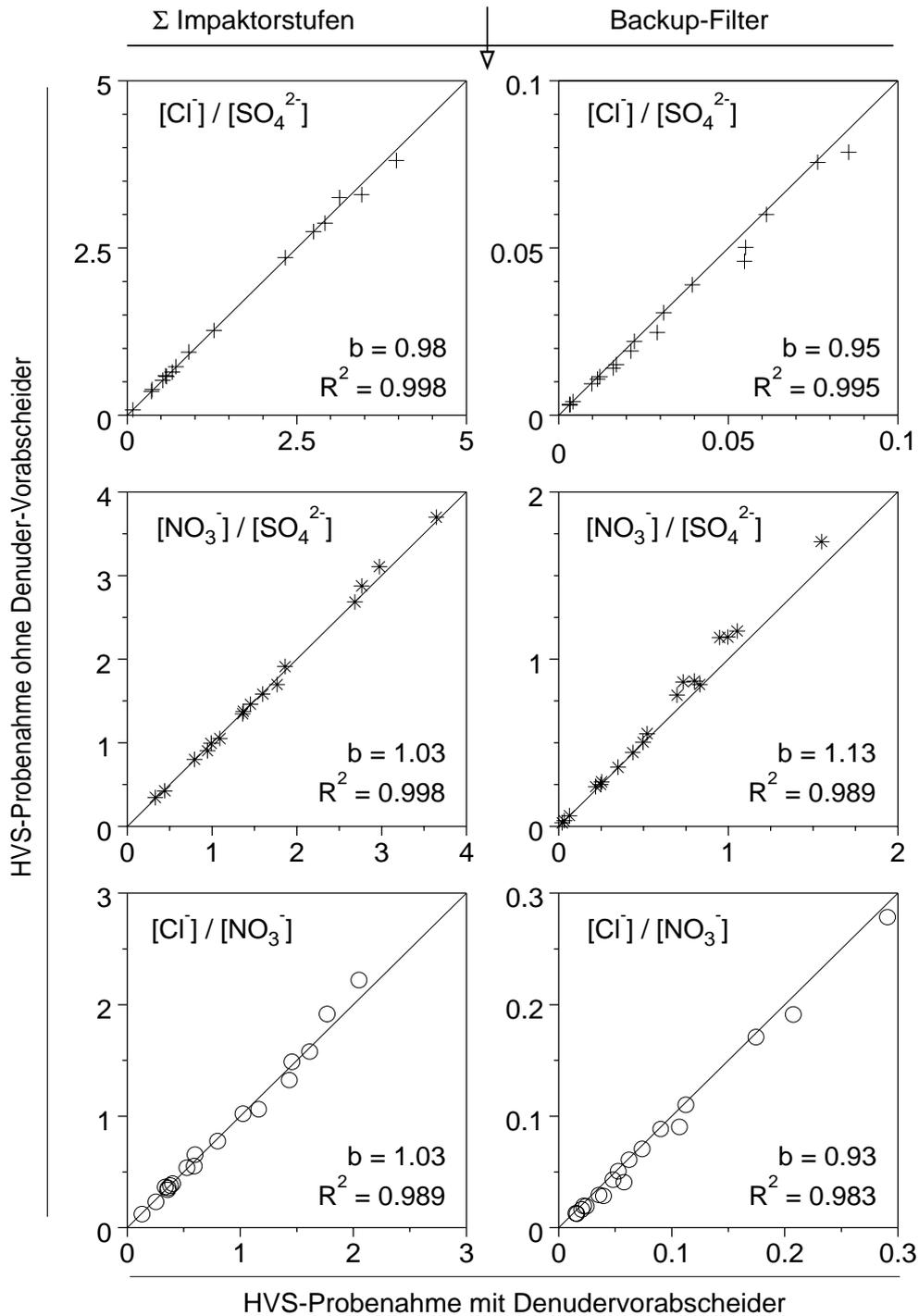


Abb. 4.4: Vergleich der Anionenverhältnisse der HVS-Probenahmen mit und ohne Denudervorabscheidung an den Probenahmestandorten Schwerin(II) und Potsdam(II).

Diese Beobachtung steht im Einklang mit Messungen von HARRISON *et al.* (1990), die unerwartet geringe Verdampfungsverluste beobachteten. Die starken Schwankungen der Ammonium- und Nitrat-Konzentrationen der HVS- und LVS-Proben liegen weit außerhalb des analytischen Fehlers der chemischen Analyse und der oben genannten Fehlerquellen der Probenahmetechniken, wie die sehr gute Korrelation der Sulfatkonzentrationen zeigt. Die scheinbar positiven Ammonium- und Nitrat-„Artefakte“ der Trockner-Probenahme lassen

sich mit der Veränderung der Phasenzusammensetzung auf den Filtern sowie Schwankungen der relativen Feuchte über den Probenahmezeitraum erklären. Dabei lassen sich drei prinzipielle Szenarien unterscheiden:

1. Konstant hohe Luftfeuchten über 75%.
2. Konstant niedrige Luftfeuchten unter 60%.
3. Variable Luftfeuchten.

Im ersten Fall sollte die LVS-Probenahme deutlich höhere Verdampfungsverluste zeigen, da die Ammoniumsalze auf dem HVS-Filter nicht auskristallisieren können. Im zweiten Fall sollte die Verdampfungsrate der LVS-Probenahme aufgrund der geringeren relativen Feuchte zwar immer noch über der der HVS-Proben liegen, jedoch sind die Unterschiede vergleichsweise gering. Im letzteren Fall wechselnder r. F. über die Sammelperiode kann die LVS-Probenahme den Dampfdruck durch die bevorzugte Kristallisation der **2:1**- und **3:1**-Doppelsalze verringern (Kap. 4.2.2.4). Die z.B. während einer Phase mit hoher r. F. abschiedenen, feuchten  $\text{NH}_4^+$ - $\text{NO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Mischungen kristallisieren zunächst **AS** und lassen so größere Mengen von angereicherten **AN**-Anteilen zurück. Diese in der Regel röntgenamorphen **AN**-Phasen würden einen signifikant höheren Dampfdruck zeigen als die in der LVS-Probenahme kristallisierten und konservierten Doppelsalze (Kap. 4.2.2).

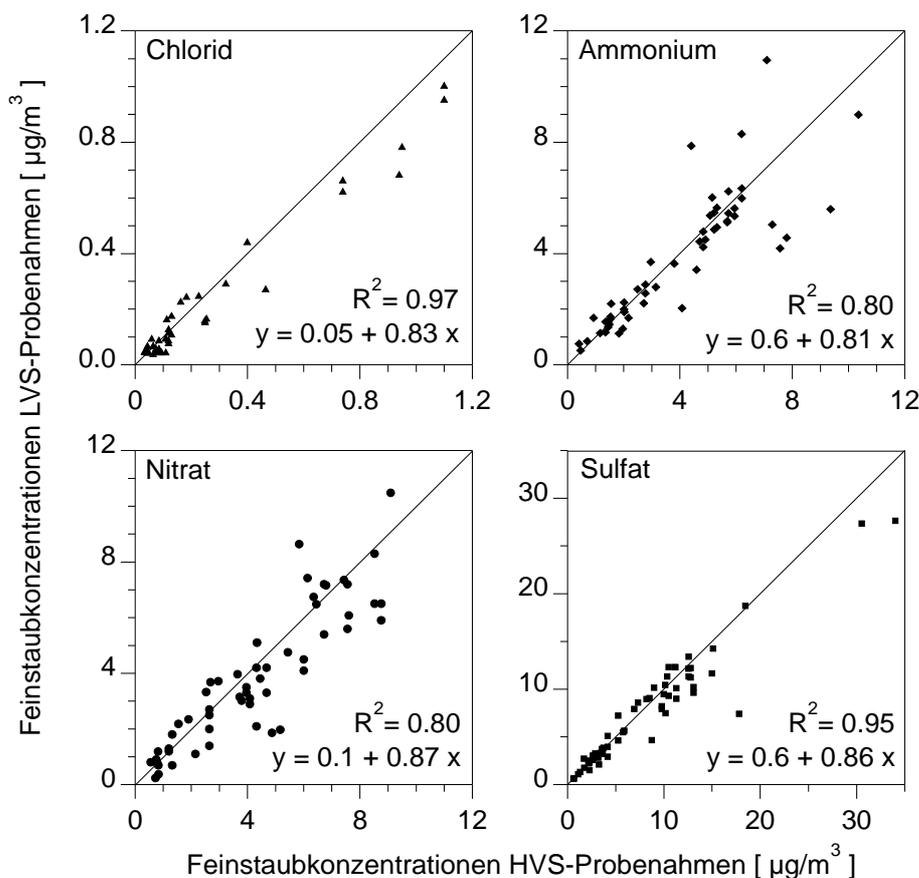


Abb. 4.5: Vergleich der absoluten Feinstaubkonzentrationen der LVS-Trockner- und HVS-Probenahme.

Die verhältnismäßig gute absolute Übereinstimmung ( $\pm 10\text{-}20\%$ ) der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen von HVS und LVS im Feinstaubanteil realer Proben lässt daher den Schluss zu, dass das gewählte Probenahmekonzept zur Gewinnung hinreichender Mengen von Grobstaub durch HVS-Impaktor-Probenahme und von Feinstaub durch LVS-Trockner-Probenahme angemessen war.

## 4.2 Das System $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

### 4.2.1 Kristallisationseigenschaften

Im Hinblick auf die Validität und Aussagekraft der LVS-Trocknerprobenahme bzw. der Existenzgebiete von komplexen Ammoniumsalzen in ambienten Aerosolen wurden ca. 200 Kristallisations-Experimente mit den in Kap. 3.2 beschriebenen Sprühtrocknern durchgeführt. Die Details der einzelnen Experimente sind im Anhang Kap. A2. aufgelistet. Zunächst lag das Hauptinteresse in der Erkundung der Erzeugung der Doppelsalze **2:1** und **3:1**, nachdem die in Kap. 3.2 beschriebenen Experimente zur (schnellen) Fällung der reinen Doppelsalze keine reinen Produkte erzielen ließen. Darüberhinaus ließen die zur Fällung der Doppelsalze notwendigen hohen Überschussverhältnisse ( $>6:1$  bei RT) von Ammoniumnitrat die Existenz der Doppelsalze in der Atmosphäre der hier untersuchten norddeutschen Proben als unbedeutend erscheinen. Da an diesen Orte überwiegend hohe Luftfeuchten herrschen, sollten die Trockner-experimente zudem Auskunft darüber liefern, welche Phasen durch die Trockner-Probenahme erzeugt werden können.

Die ersten Experimente mit dem in Abb. 3.4 beschriebenen Diffusionstrockner unter Verwendung einer exakten, stöchiometrischen Lösung von **AN** und **AS** im Verhältnis von 2 zu 1 ergaben die in Abb. 4.6a gezeigte Kristallisation des reinen Doppelsalzes **2:1**. Bei Verwendung des einfachen Sprühtrockners (Abb. 4.6b) kam es dagegen zur Fällung von **3:1** und des verbleibenden **AS**. Die Entstehung von **3:1** bei Nitrat/Sulfat-Verhältnissen der Lösungen größer als 2 zu 1 ließ vermuten, dass die Herstellung des reinen **3:1**-Doppelsalzes aus der entsprechenden stöchiometrischen Lösung durch einfache Sprühtrocknung möglich sein musste, wie z.B. die Experimente Sim-6, -31, -35, -59 zeigten.

Diese Experimente ermöglichten zum ersten Mal die Herstellung der reinen Doppelsalze, da die Einkristallzüchtungen der Doppelsalze **2:1** und **3:1** erst später gelangen. Die mit dem Aerosolgenerator hergestellten Filterpräparate lieferten somit auch die notwendigen Filterstandards für die QXRD.

Bei der Interpretation der Aerosol-Kristallisationsexperimente muss beachtet werden, dass diese zur vollständigen Trocknung der gelösten Salzmischungen führen und es daher, wie im Falle der Abbildung 4.6b, zu einer Mischung von beispielsweise des Doppelsalzes (**3:1**) und der verbleibenden Überschusskomponente (**AS**) kommen muss.

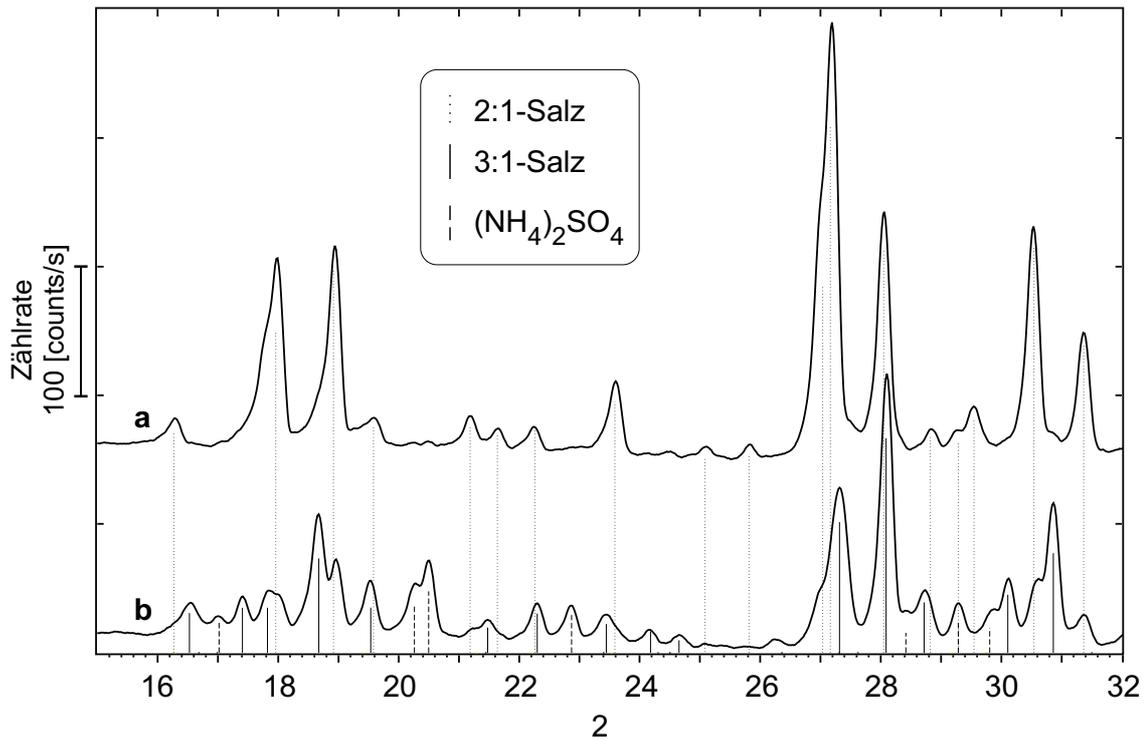


Abb. 4.6: Diffraktogramme der Präparate aus Sprühtrocknungsexperimenten einer stöchiometrischen Lösung von zwei Teilen AN und einem Teil AS: **a)** Diffusionstrockner ( $<0^\circ\text{C}$ , z.B. Experimente Sim-T-108, -109, -110); **b)** einfacher Trockner ( $20^\circ\text{C}$ , z.B. Experimente Sim-7, -20, -58).

In den Tabellen im Anhang Kap. A2 ist daher als Produkt nur das jeweilige Doppelsalz angegeben, da sich die weiteren Reaktionsprodukte in Form der einfachen Salze aus den entsprechenden Überschüssen der nicht flüchtigen Komponenten ergeben.

Die in Gegenwart ausreichender Mengen von Sulfat offenbar bevorzugte Bildung der Doppelsalze **2:1** und **3:1** über die Kristallisation von AN kann wahrscheinlich nur mit der Kinetik der schnellen Aerosoltrocknung erklärt werden. Da die Doppelsalze im thermodynamischen Gleichgewicht nur bei niedrigen Temperaturen aus kongruenten Lösungen kristallisieren können (siehe Kap. 2.4.1, 3.2), scheint selbst die starke Abkühlung der Aerosoltröpfchen während der schnellen Trocknung als nicht ausreichend, um die dafür notwendigen Temperaturen von  $\leq 0^\circ\text{C}$  zu erreichen. HINDS (1982) beschreibt die Geschwindigkeit der Trocknung und der damit einhergehenden Temperaturerniedrigung für Lösungströpfchen. Ein Wassertröpfchen von  $1\ \mu\text{m}$  AD trocknet bei einer r. F. von 50% bei  $20^\circ\text{C}$  binnen 1ms, ein  $10\ \mu\text{m}$  Tröpfchen binnen 150 ms, ein solcher von  $15\ \mu\text{m}$  in 320 ms. Die relative Abkühlung der flüssigen Phase während der Trocknung ist für Tropfen bis  $50\ \mu\text{m}$  weitgehend unabhängig von der Größe und beträgt bei einer r. F. von 10-15% und einer Umgebungstemperatur von  $10^\circ\text{C}$  ca.  $-9^\circ\text{C}$ , bei  $20^\circ\text{C}$  Umgebungstemperatur ca.  $-14^\circ\text{C}$ . Diese maximalen Werte gelten allerdings nur für reine Wassertröpfchen. Für eine salzhaltige Lösung nimmt der Wasserdampfdruck mit steigender relativer Salzkonzentration ab, bis das Löslichkeitsprodukt der enthaltenen Salze überstiegen ist. Ab diesem Tröpfchen-durchmesser ändert sich der Wasserdampfdruck bei Partikelgrößen von  $<1\ \mu\text{m}$  nur noch durch den Kelvin- bzw. Fuchs-Effekt.

Aus diesen Gründen ist die Abkühlungsrate salzhaltiger Tröpfchen in den letzten Schritten deutlich verlangsamt und stark von der Feuchte und Temperatur abhängig. Auch wenn die theoretischen Abkühlungsraten nicht ausreichen, um nach Gleichgewichtsbedingungen zu erklären, warum nicht generell das nach dem Löslichkeitsdiagramm zu erwartende **AS** zuerst kristallisierte, schienen Mischungsverhältnisse im Bereich von zwei bis drei Teilen **AN** und einem Teil **AS** eine kritische Grenze zwischen der Kristallisation von entweder dem **2:1**- oder **3:1**-Doppelsalz darzustellen. CHAN *et al.* (1992) beschreiben Ionenassoziate von Nitrat und Sulfat in Lösung, welche je nach Konzentration, Mischungsverhältnis und Temperatur die bevorzugte Bildung eines der Doppelsalze während der schnellen Eintrocknung steuern könnten. Die in Kap. 4.2.2 diskutierten, sehr ähnlichen Bildungsenthalpien der Doppelsalze gegenüber den reinen Salzen wirken der Kristallisation der Doppelsalze zumindest nicht entgegen.

In den folgenden Trocknerexperimenten sollten daher näher untersucht werden, welche Randbedingungen die Fällung von **2:1** oder **3:1** beeinflussen. Neben Temperatur und r. F. wurde insbesondere der Einfluss von  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  auf Mischungen von **AN** und **AS** untersucht. Versuche mit Protonenüberschüssen sollten klären, ob eine Koexistenz von **2:1** und **3:1** mit Letovicit und Ammoniumhydrogensulfat möglich ist. In diesem Zusammenhang war von besonderem Interesse, ob das schon von WÖHLER und SCHÄFER (1925) beschriebene Doppelsalz  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)\text{NH}_4\text{HSO}_4$  auftritt, welches z.B. CLEGG *et al.* (1998) in anorganischen Modellrechnungen berücksichtigen.

Eine Abbildung des Löslichkeitsdiagrammes des Systems  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{HSO}_4$  anhand der bei SILCOCK (1979) aufgeführten Daten zeigt die Abbildung 10.1 im Anhang A10. Da kristallines AN in Aerosolproben nur in wenige Studien nachgewiesen wurde (Kap. 2.3.2), sollten diese Experimente auch klären, ob die Kristallisation von Ammoniumnitrat schon durch die Gegenwart anderer löslicher Komponenten gehemmt sein kann.

Die Abbildung 4.2.2 zeigt den Einfluss erhöhter Ammoniak-Konzentrationen auf die Fällung von **2:1** und **3:1** durch Trocknung einer stöchiometrischen Lösung von **AN** und **AS** im Verhältnis von zwei zu eins mit Hilfe des einfachen Sprühtrockners (4.7.a =Sim-63, b=Sim-114, c=Sim-57, Sim-Experimente siehe Anhang Kap. A2.). Während ohne den Zusatz von Ammoniak nur die Fällung von **3:1** und **AS** auftritt (Abb 4.6b), bewirkt der Zusatz steigender Ammoniaküberschüsse schließlich die Fällung des reinen **2:1**-Salzes.

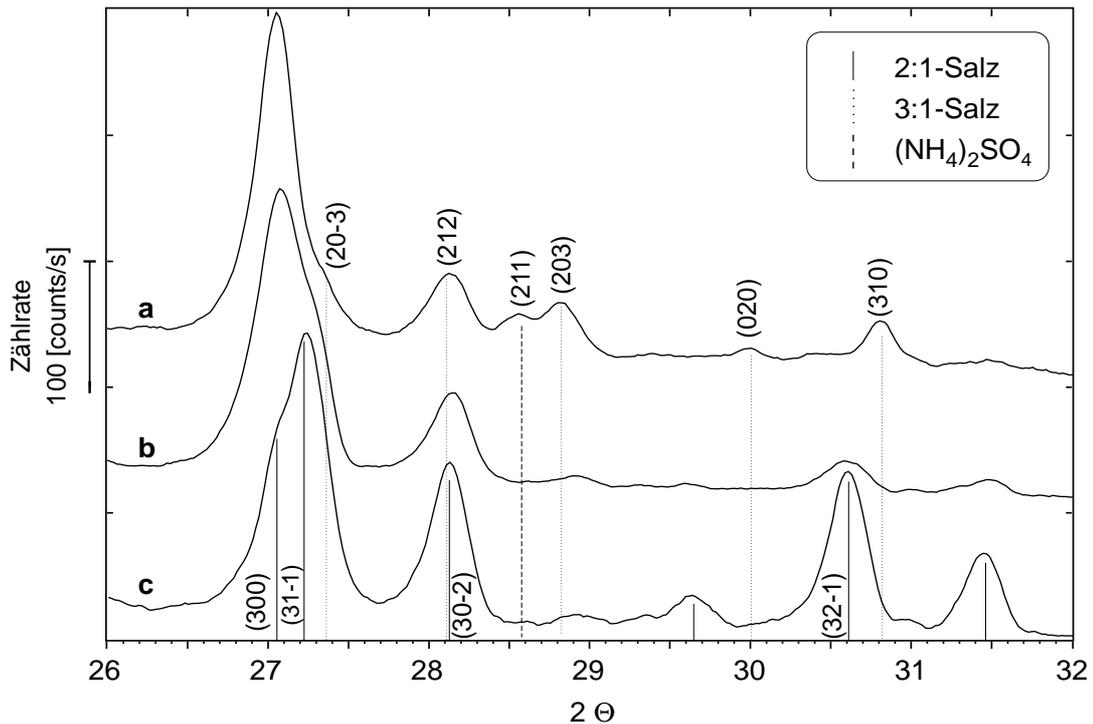


Abb. 4.7: Diffraktogramme der Präparate der Sprühtrocknung einer stöchiometrischen Lösung von zwei Teilen **AN** und einem Teil **AS** (einfacher Trockner, 20°C): **a**) 1.47 mol/L NH<sub>3</sub> (Sim-63); **b**) 2.21 mol/L NH<sub>3</sub> (Sim-114), **c**) 4.41 mol/L NH<sub>3</sub> (Sim-57).

Der gleiche Effekt konnte durch den Zusatz von Ammonium-Ionen in Form von NH<sub>4</sub>Cl erzielt werden, wie die Experimente Sim-125, -126, -127 zeigten.

Deutlich komplizierter waren die Ergebnisse bei Protonenüberschüssen durch das Auftreten von Letovicit neben **2:1** und **3:1**. Die zur Fällung von Ammoniumhydrogensulfat notwendigen Schwefelsäureüberschüsse schließen dagegen das Auftreten der Doppelsalze durch die Verdrängung der Salpetersäure aus.

Ein Beispiel für die komplizierteren Ergebnisse der Experimente mit sowohl HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt die Abbildung 4.8 der Experimente Sim-71 und Sim-T-71.

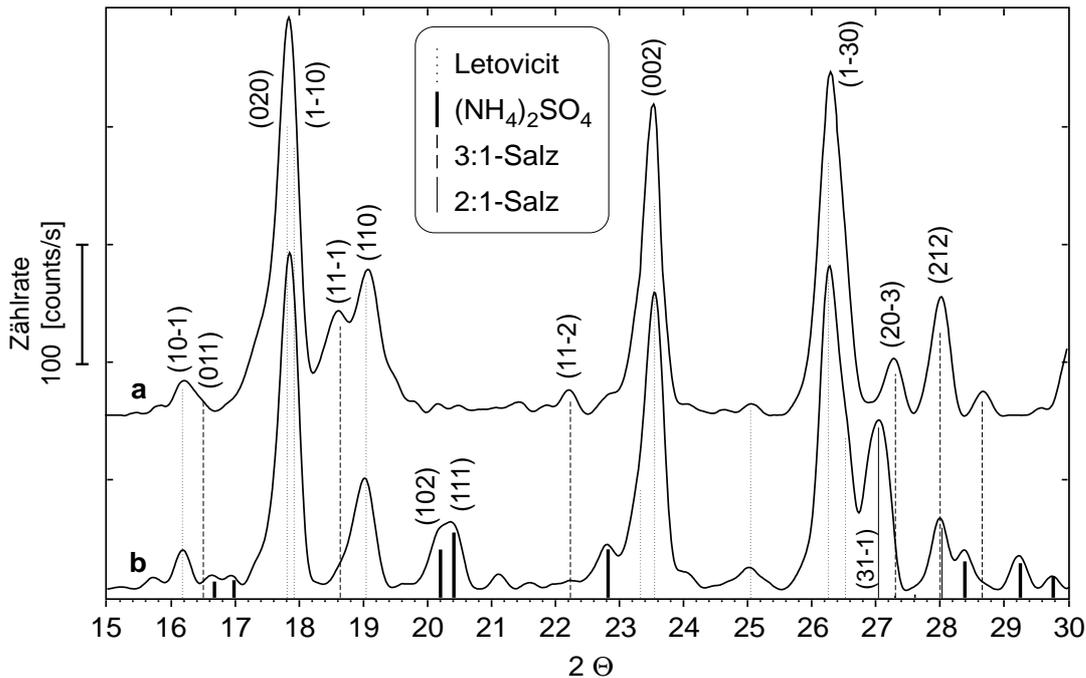


Abb. 4.8: Diffraktogramme der Präparate der Sprühtrocknung einer stöchiometrischen Lösung von 0.125 mol/L Ammoniumnitrat und 0.0625 mol/L Ammoniumsulfat: **a)** Experiment Sim-T-71, 0.0625 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Diffusionstrockner,  $<0^\circ\text{C}$ ); **b)** Experiment Sim-71, 0.0625 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Trockner,  $20^\circ\text{C}$ ).

Im Gegensatz zum Beispiel in Abb. 4.6 bewirkt hier der Einsatz des Diffusionstrockners bzw. der niedrigeren Reaktionstemperatur die bevorzugte Fällung des **3:1**-Doppelsalzes neben Letovicit, während beim einfachen Trockner geringe Mengen von **2:1** neben Letovicit und **AS** auftreten. Eine mögliche Erklärung bietet die bevorzugte Kristallisation von Letovicit bei niedrigen Temperaturen (4.8a). Dies würde zu einer relativen Erhöhung des Nitrat/Sulfat-Verhältnisses führen, welches wiederum der Auslöser für die Fällung von **3:1** sein könnte. Beim Einsatz des einfachen Trockners scheint die Verdrängungsreaktion von  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu überwiegen, woraus ein niedrigeres Nitrat/Sulfat-Verhältnis resultiert, und die Bildung von **2:1** erfolgt (4.8b).

Da die Doppelsalze **2:1** und **3:1** selbst bei extremen Überschüssen von  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  erzeugt werden konnten, welche mit Sicherheit nicht in natürlichen Aerosolen vorkommen können, bestätigte sich die schon in den ersten Experimenten beobachtete scharfe Grenze zwischen der Bildung von entweder des **2:1**- oder **3:1**-Doppelsalzes in Abhängigkeit vom Nitrat/Sulfat-Verhältnis. Die Abbildung 4.9 fasst alle Trockner-Experimente der Tabellen im Kap. A2. zusammen.

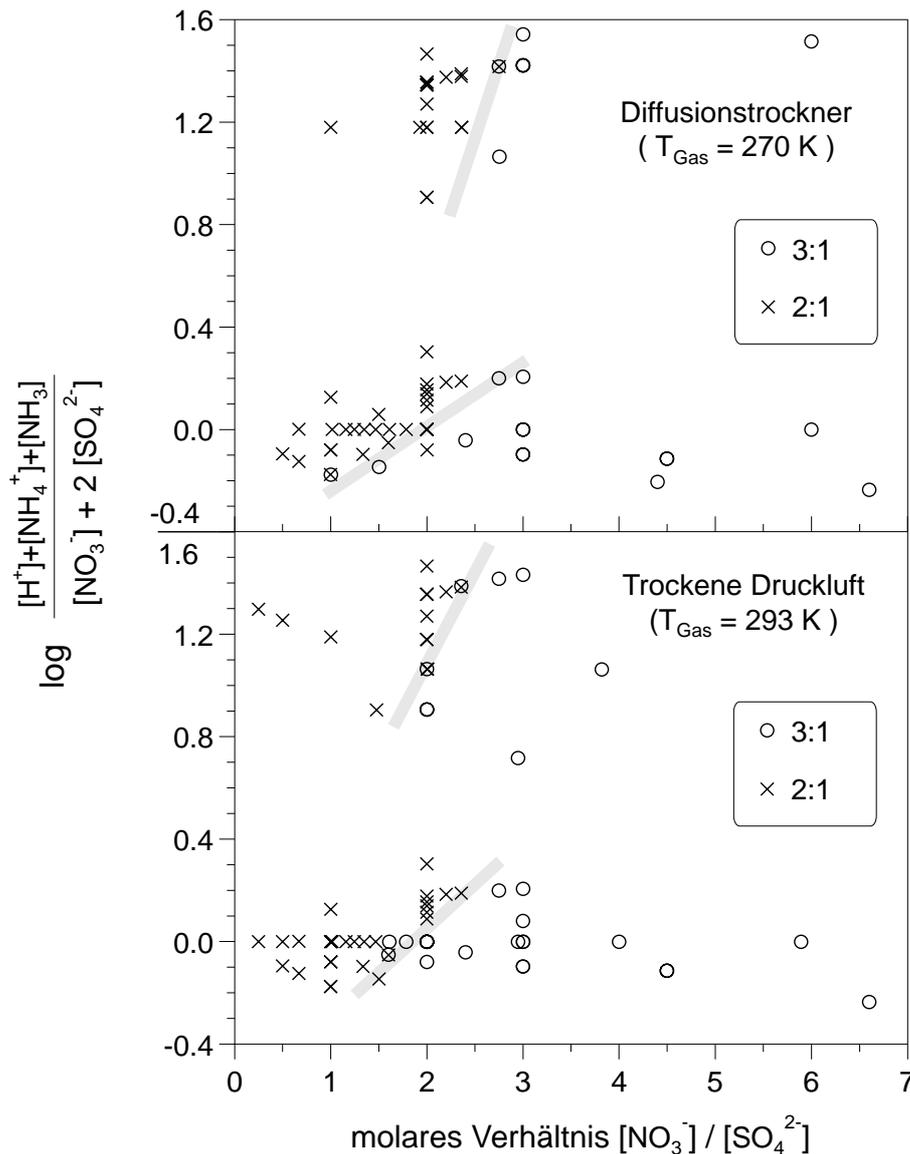


Abb. 4.9:  
Überblick aller  
Sprühtrockner-  
Experimente  
(siehe Anhang  
Kap. A2.). Die graue  
Linie verdeutlicht  
die Abgrenzung der  
Kristallisation  
entweder des **2:1**-  
oder des **3:1**-  
Doppelsalzes.

Die logarithmische Darstellung der Abszisse dient lediglich der Darstellung der weiten Konzentrationsbereiche der eingesetzten Komponenten. Die grauen Trennlinien dienen der Visualisierung der beobachteten „Existenzbereiche“ der Doppelsalze **2:1** oder **3:1**. Für beide Trockneraufbauten bzw. Temperaturbereiche gilt, dass **2:1** nur für Nitrat/Sulfat-Verhältnisse  $< 2.3$  beobachtet wurde. Für die Trocknung der natürlichen Aerosolproben bei hohen Feuchten während der LVS-Probenahmen kann daher die Identifizierung der Doppelsalze als Indikator für die interne Durchmischung von **AN** und **AS** dienen (Kap. 4.4.2).

Obwohl die Trocknungsexperimente die große Effizienz der Doppelsalzbildung zeigten, können diese Ergebnisse natürlich nur bedingt auf atmosphärische Vorgänge übertragen werden. Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, bewirkt durch die schnelle Trocknung der Partikel in Sekundenbruchteilen, sind wahrscheinlich nicht realistisch. Zudem finden sich in ambienten Aerosolen eine Vielzahl weiterer organischer und anorganischer Verbindungen, die theoretisch die Kristallisation der Ammoniumsalze beeinflussen können.

Auch wenn die Trocknung natürlicher Aerosole im Zyklus von z.B. Wolkenbildung und -auflösung wahrscheinlich langsamer erfolgt, können in höheren Luftschichten hinreichend niedrige Temperaturen herrschen, welche die Kristallisation der Doppelsalze nahe der kongruenten Löslichkeit erlauben würden. Der Beweis der Existenz der Doppelsalze im atmosphärischen Aerosol erfordert daher zunächst die Bestimmung der RHD bzw. der Temperaturabhängigkeit der RHD und schließlich den Nachweis in realen Proben bei hinreichend niedrigen Luftfeuchten ( $< \text{RHD}_T$ ).

Andere kristalline Doppelsalze wie z.B. das oben erwähnte  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)\text{NH}_4\text{HSO}_4$  wurden dagegen nicht beobachtet. Da für dieses Doppelsalz keine röntgenographischen Daten vorliegen bzw. die Existenz anderer Doppelsalze nicht bekannt ist, kann dieser Schluss nur aufgrund des Fehlens nichtidentifizierbarer Reflexe in den Pulverdiagrammen der Kristallisationsexperimente gezogen werden. Dieser indirekte Beweis schließt daher nicht vollkommen das Fehlen kleiner Anteile anderer komplexer Phasen aus, die unter Umständen aufgrund geringer Intensitäten oder von Linienüberlagerungen nicht detektierbar waren. Die Experimente zeigten jedoch, dass für den Akkumulationsmode ambierter Aerosole hauptsächlich die Phasen **AS**, **2:1**, **3:1**, Letovicit und **AN** zu erwarten sind. Kristallines **AN** wurde in allen Experimenten beobachtet, die gemessen an der Sulfat-konzentration entsprechende Überschüsse von Ammonium und Nitrat aufwiesen. Im Hinblick auf reale Aerosole kann daher zunächst nur geschlossen werden, dass keine prinzipielle Kristallisationshemmung für **AN** besteht. Aufgrund der starken Löslichkeitsunterschiede der Ammoniumsulfate ist auch für die experimentell hergestellten Aerosole eine Schichtenbildung innerhalb der einzelnen Partikeln zu erwarten, die **AN** aufgrund des höheren Löslichkeitsproduktes in den äußeren Schichten erwarten lässt. Da reale Aerosole außerdem integrale Nitrat/Sulfat-Verhältnisse aufweisen, die eine primäre Kristallisation der Nitratanteile in Form der Doppelsalze erwarten lässt, könnte die Ausbildung röntgenamorpher, dünner, äußerer Schichten von **AN** das scheinbare Fehlen dieser Phase in natürlichen Aerosolen erklären (Kap. 2.3.2 und 4.4.3).

## 4.2.2 Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze

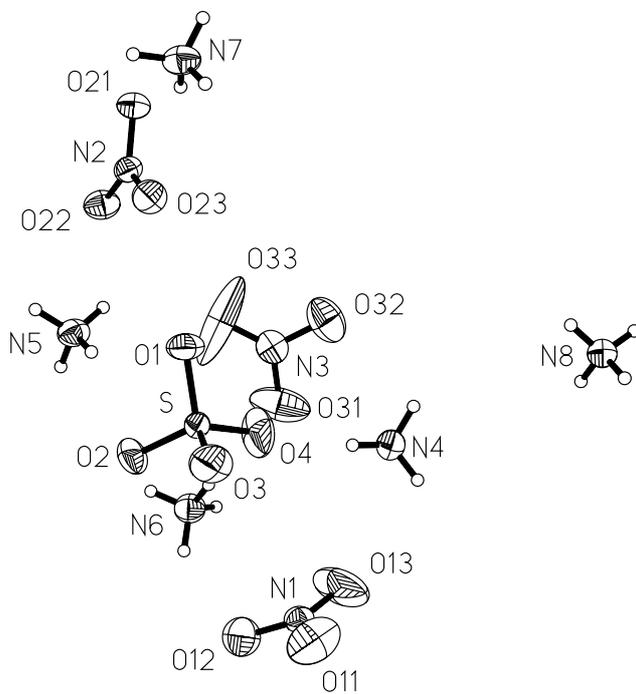
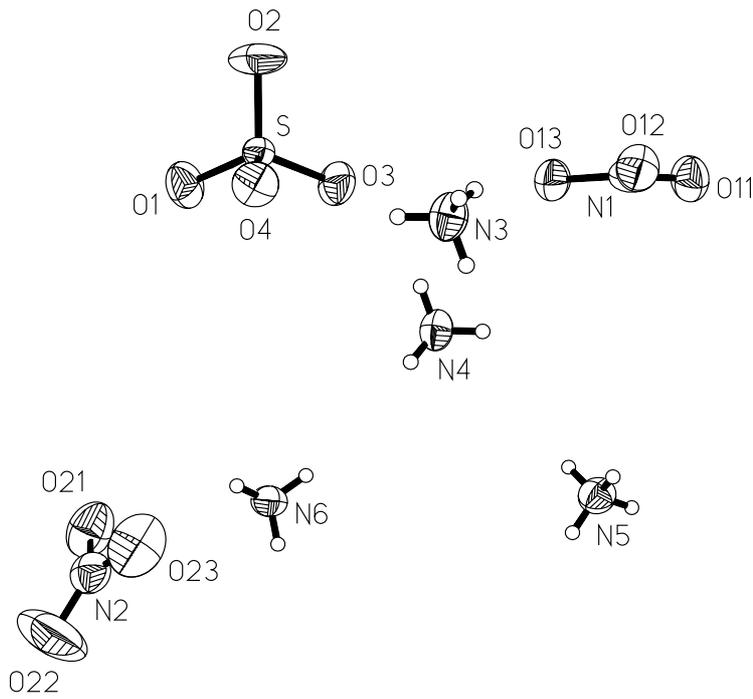
### 4.2.2.1 Kristallstrukturen und Pulverdiagramme

Die Herstellung der Einkristalle von **2:1** und **3:1** und die damit mögliche vollständige kristallographische Strukturbestimmung erlaubte die eindeutige Indizierung der Pulverdiagramme (siehe Anhang, Kap. A3.) und einen Vergleich der berechneten und gemessenen Pulverdiagramme. Da für eine eindeutige Identifizierung der Doppelsalze in Aerosolproben nur wenige Hauptreflexe zur Verfügung stehen, war die schlechte Qualität der bestehenden Karten insbesondere für die Identifizierung von **2:1** ungeeignet. Eine Gegenüberstellung der alten JCPDS-Daten mit den hier gewonnenen neuen Daten findet sich im Anhang (Kap. A3.1 und A3.2). Die Tabelle 4.1 fasst die kristallographischen Daten der Doppelsalze zusammen. Photographien der Einkristalle bzw. Kristallrosetten beider Doppelsalze finden sich im Anhang (Abb. 3.2, 3.3, 3.10, 3.11)

Auffällig ist die große Ähnlichkeit der Dichten beider Doppelsalze, die jedoch deutlich unter denen von **AN** (1.73) und **AS** (1.77) liegen. Der geringe Unterschied zwischen **3:1** und **2:1** entspricht jedoch fast der Differenz einer "theoretischen" Dichteberechnung einer Mischung von 3 bzw. 2 Teilen **AN** und je einem Teil von **AS** (1.740 bzw. 1.7433). In den Abbildungen 4.10 und 4.11 der Kristallstrukturen der Doppelsalze ist für **3:1** hinsichtlich des Nitrations um N3 eine größere Unsicherheit der Atomlagen der Sauerstoffatome sichtbar, welche mit einer möglichen Rotation des Nitrations oder mit Imperfektionen des vermessenen Einkristalls erklärt werden können. Die in den Abbildungen 4.12 und 4.13 gezeigte exzellente Übereinstimmung der theoretischen Pulverdiagramme in d-Werten und relativen Intensitäten verdeutlicht die gute Qualität der neu gewonnenen Pulverdaten und die korrekte Indizierung der Reflexe.

Tab. 4.1: Kristallstrukturdaten von  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Formel	$2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Molmasse [g]	292.2257	372.269
Zellparameter in [Å] bzw. [°]	a=10.272(2) b=11.329(2) c=10.211(2) $\beta=105.97(3)$	a=9.936(2) b=5.924(1) c=12.388(3) $\beta=92.82(2)$
Volumen V	V=1142.4(2)	V=728.3(2)
Formeleinheiten Z	Z=4	Z=2
$F(000)$	616	392
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1$
Messtemperatur [K]	293	293
berechnete Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.699	1.698
Wellenlänge $\lambda$ [Å] (Mo $K_{\alpha}$ )	0.71073	0.71073
Messbereich $2\theta$	4.5 - 50°	4.5 - 50°
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.1×4×6	0.1×4×5
linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3.4	3.1
Absorptionskorrektur	keine	keine
Anzahl gemessener Reflexe	5468	5200
Anzahl unabhängiger Reflexe mit [ $F > 6\sigma(F)$ ]	4999 3901	4187 3912
Verfeinerte Parameter	204	261
Reflex/Parameter-Verhältnis	19.1	15.0
R-Werte (signifikant) (alle)	0.0535 0.0675	0.0546 0.0583
Diffraktometer	Hilger & Watts Y290	



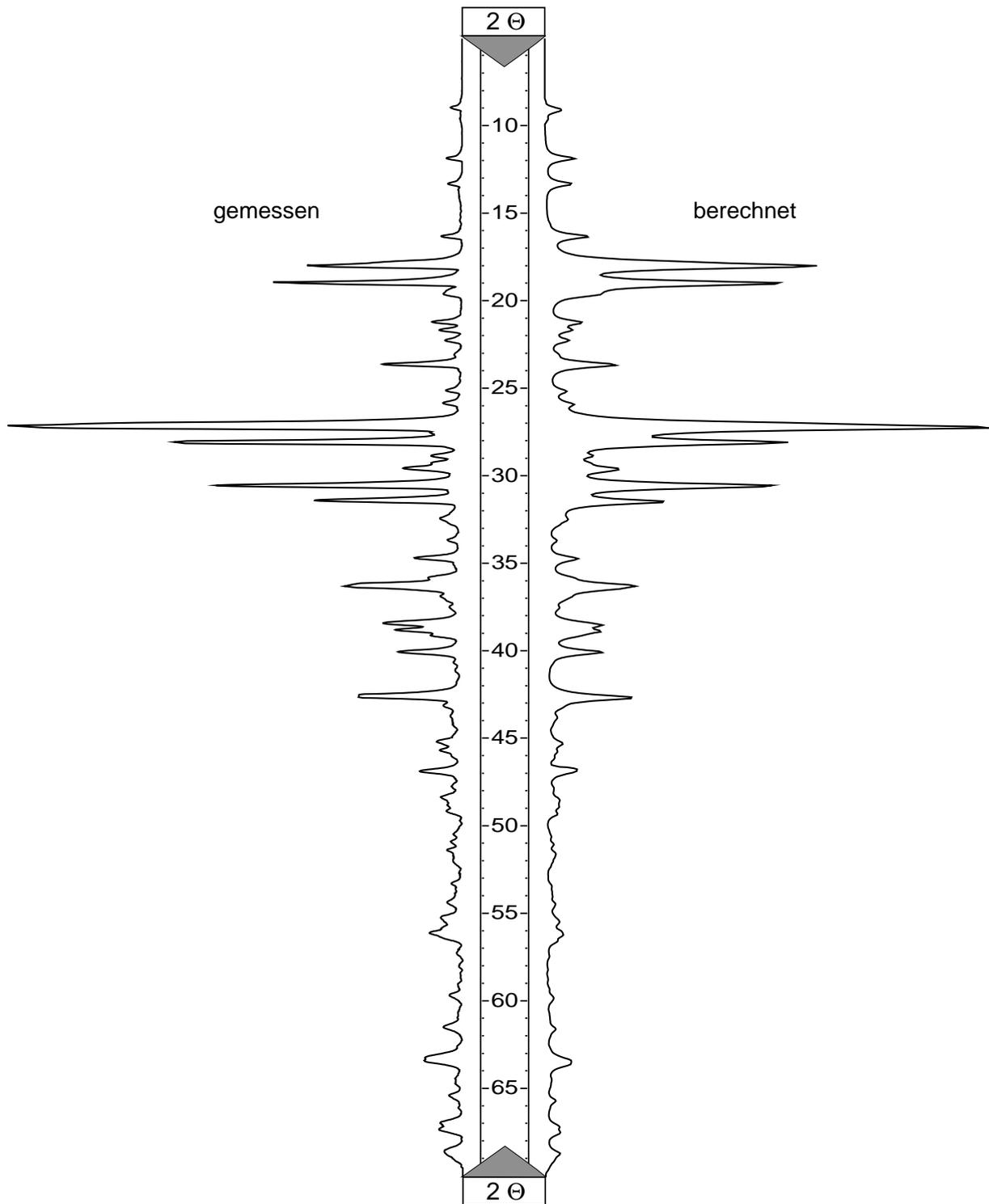


Abb. 4.12: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramme für  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

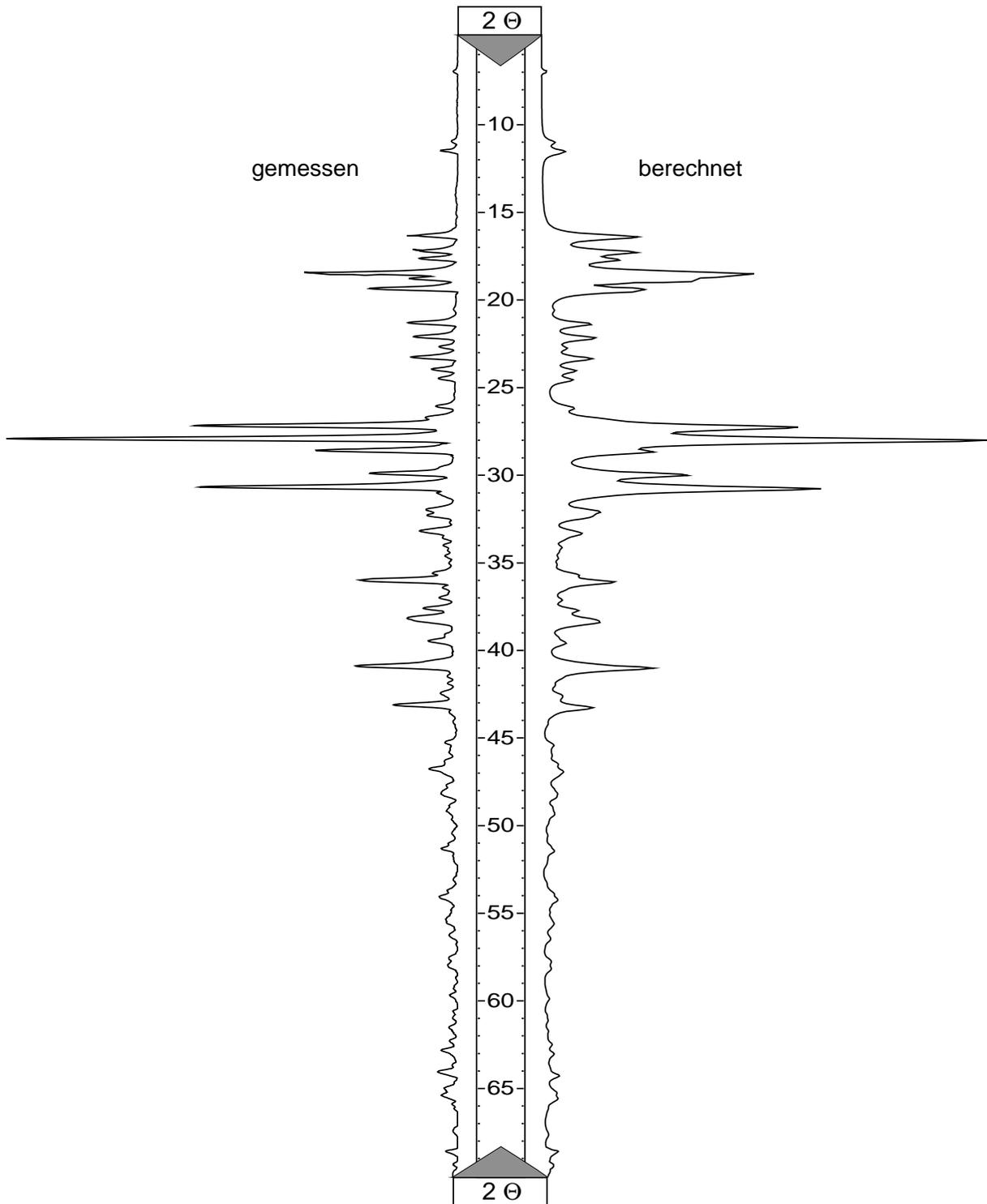


Abb. 4.13: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramme für  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

#### 4.2.2.2 Thermochemische Eigenschaften

##### *Thermische Analyse: DSC und Thermomikroskopie*

Die Charakterisierung der thermochemischen Eigenschaften der Doppelsalze konzentrierte sich zunächst auf die im damaligen Arbeitskreis von Prof. A. Reller zur Verfügung stehenden thermoanalytischen Methoden der DSC, DTA/TG und Thermomikroskopie. Die Abbildung 4.14a-e gibt einen Überblick der DSC Messungen der Doppelsalze im Vergleich zu **AN** und **AS**. In Abb. 4.14a+b werden die DSC-Kurven für reines **AN** und **AS** mit einer homogenisierten Mischung (1:1) von fein gemahlenem **AN** und **AS** verglichen. Für die Pulvermischung ergibt sich eine DSC-Messkurve, welche praktisch einer Überlagerung der Kurven für die reinen Komponenten entspricht.

Im Gegensatz dazu zeigen die DSC-Kurven der Doppelsalze in Abb. 4.14c-e ein stark verändertes Bild. Zur Verdeutlichung der an den jeweilige Reaktionen beteiligten Komponenten erfolgte in Abb. 4.14d. und e. die Darstellung der Wärmeflüsse normiert auf den **AS**- bzw. **AN**-Anteil. Die Phasenübergänge von **AN** bei ca. 84°C von orthorombisch zu tetragonal und bei ca. 125°C von tetragonal zu kubisch (ENGEL und EISENACH 1985) sind nicht mehr vorhanden, dagegen zeigt sich in der Nähe des Schmelzpunktes von **AN** bei ca. 169°C ein charakteristischer Doppelpack für beide Doppelsalze. Die im Falle von reinem **AN** endotherm verlaufende Zersetzung von **AN** zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (s.u.) ist im Falle der Doppelsalze exotherm, während der weitere Verlauf der DSC-Kurve im Wesentlichen dem der einfachen Salzmischung entspricht. Die Details der Zersetzungreaktionen für die **AN**- und **AS**-Komponenten werden unten anhand der DTA/TG-MS-Daten diskutiert. Die Doppelpacks von **2:1** und **3:1** bei ca. 170°C zeigen im Detail die Abbildungen 4.15a-c einer langsamen DSC-Messung mit einer Heizrate von 1K/min im Bereich von 150-190°C. Zum besseren Verständnis der beteiligten Reaktionen ist der gemessene Wärmestrom als Funktion der **AS**- und **AN**-Fraktion sowie der integralen Substanzmenge dargestellt. Schon anhand der Betrachtung der Peakflächen lässt sich insbesondere in Abb. 4.15a erkennen, dass der zweite Peak mit einer Temperatur des Reaktionsbeginns ( $T_i$ ) bei 175°C (extrapolierte Anfangstemperatur  $T_e=177^\circ\text{C}$ ) dem **AS**-Anteil beider Doppelsalze zuzurechnen sein muss. Die integralen Peakflächen für den ersten Peak mit einer  $T_i$  von ca. 163°C ( $T_e=165^\circ\text{C}$ ) zeigen nach einer Normierung auf den **AN**-Anteil (Abb. 4.15b) eine gute Übereinstimmung.

Aufgrund dieser Hinweise lag der Schluss nahe, dass der erste Peak nahe der Schmelztemperatur von **AN** (168°C, siehe Abb. 4.17) dem Schmelzen der Ammonium-nitrat-Gitteranteile in den Doppelsalzen entsprach. Der zweite Peak konnte demnach als Rekristallisation der Ammoniumsulfatbestandteile aus der **AN**-Schmelze gedeutet werden. Thermomikroskopische Untersuchungen der Doppelsalze dienten der Überprüfung dieses Sachverhaltes.

Die Ergebnisse der Thermomikroskopie sind in den Abbildungen 3.4-8 und 3.12-14 im Anhang, Kapitel A3 dargestellt. Der Verlauf der Reaktion für beide Doppelsalze unterscheidet sich nicht wesentlich, daher erfolgt die Beschreibung der Thermomikroskopie anhand des **2:1**-Salzes.

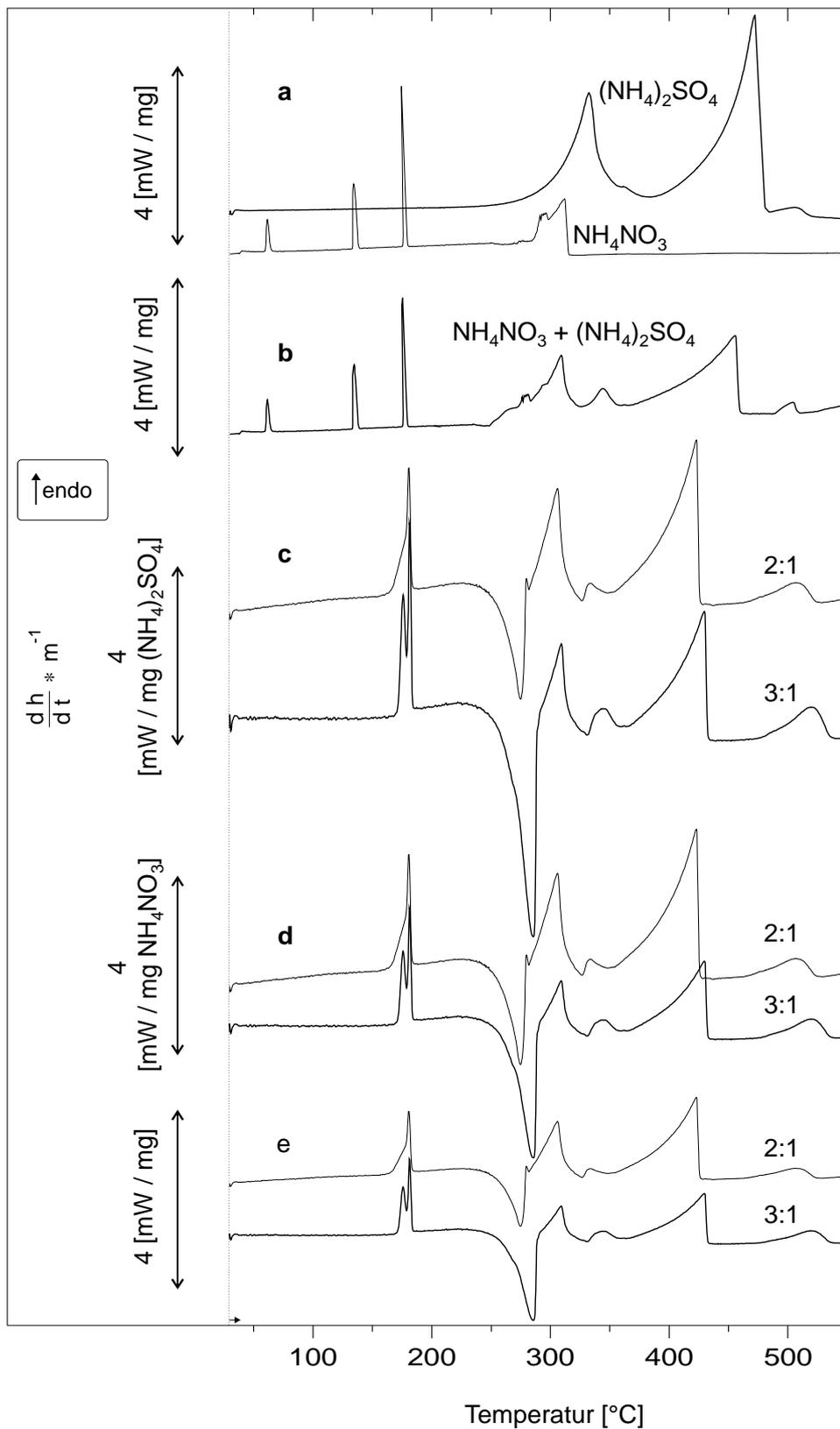


Abb. 4.14: Dynamische Differenzial-Kalorimetrie 25-500°C, Heizrate 10K/min: **a.** reines AN und AS, **b.** AN- und AS-Pulvermischung, **c.** Doppelsalze **2:1** und **3:1** normiert auf Sulfatgehalt, **d.** Doppelsalze **2:1** und **3:1** normiert auf Nitratgehalt, **e.** Doppelsalze **2:1** und **3:1** normiert auf integrale Substanzmenge.

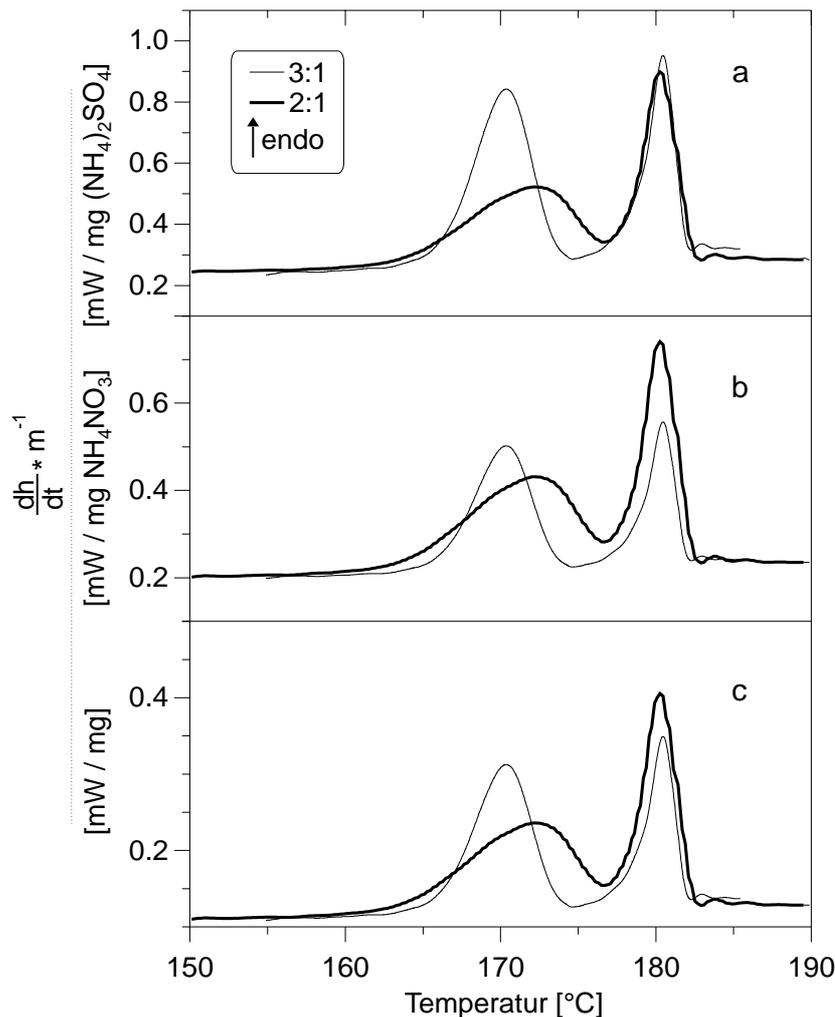


Abb. 4.15:

Dynamische Differenzial-Kalorimetrie Daten der Doppelsalze **2:1** und **3:1** im Bereich von 150-190°C, Heizrate 1K/min.

Wärmestrom normiert auf:

- a.** Sulfatgehalt,
- b.** Nitratgehalt,
- c.** integrale Stoffmenge.

Abbildung A3.4 (Seite A-18) zeigt einen bis 162°C klaren Einkristall von **2:1**. Bei Erreichen von  $T_i=163^\circ\text{C}$  trübt sich der Kristall und es bilden sich feinkörnige Einschlüsse aus (Abb. A3.5). Die äußere Gestalt des Kristalls bleibt bis zu dieser Temperatur erhalten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 178-181°C vervollständigt sich die Segregation des Ammoniumsulfatanteils und die äußere Gestalt des Kristalls beginnt zu zerfließen (Abb. A3.6). Bei Temperaturen über 220°C beginnt die Zersetzung der geschmolzenen Ammoniumnitrates zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , bis bei Temperaturen über 290°C nur noch der Ammoniumsulfat-Anteil verbleibt (Anhang, Abb. A3.7 und A3.8). Bei Temperaturen über 290°C beginnt unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  die Zersetzung des **AS** zum Ammoniumhydrogensulfat. Die Abbildungen A3.12 -14 zeigen die gleichen Reaktionsabläufe für **3:1** bis 181°C.

**DTA-TG-MS-Messungen**

Zur Klärung der Zersetzungsreaktionen bei höheren Temperaturen erfolgten Messungen mit der simultanen DTA-TG-MS. Abbildung 4.16 fasst die Ergebnisse für die Analyse von AN im Bereich von 25 - 350°C zusammen.

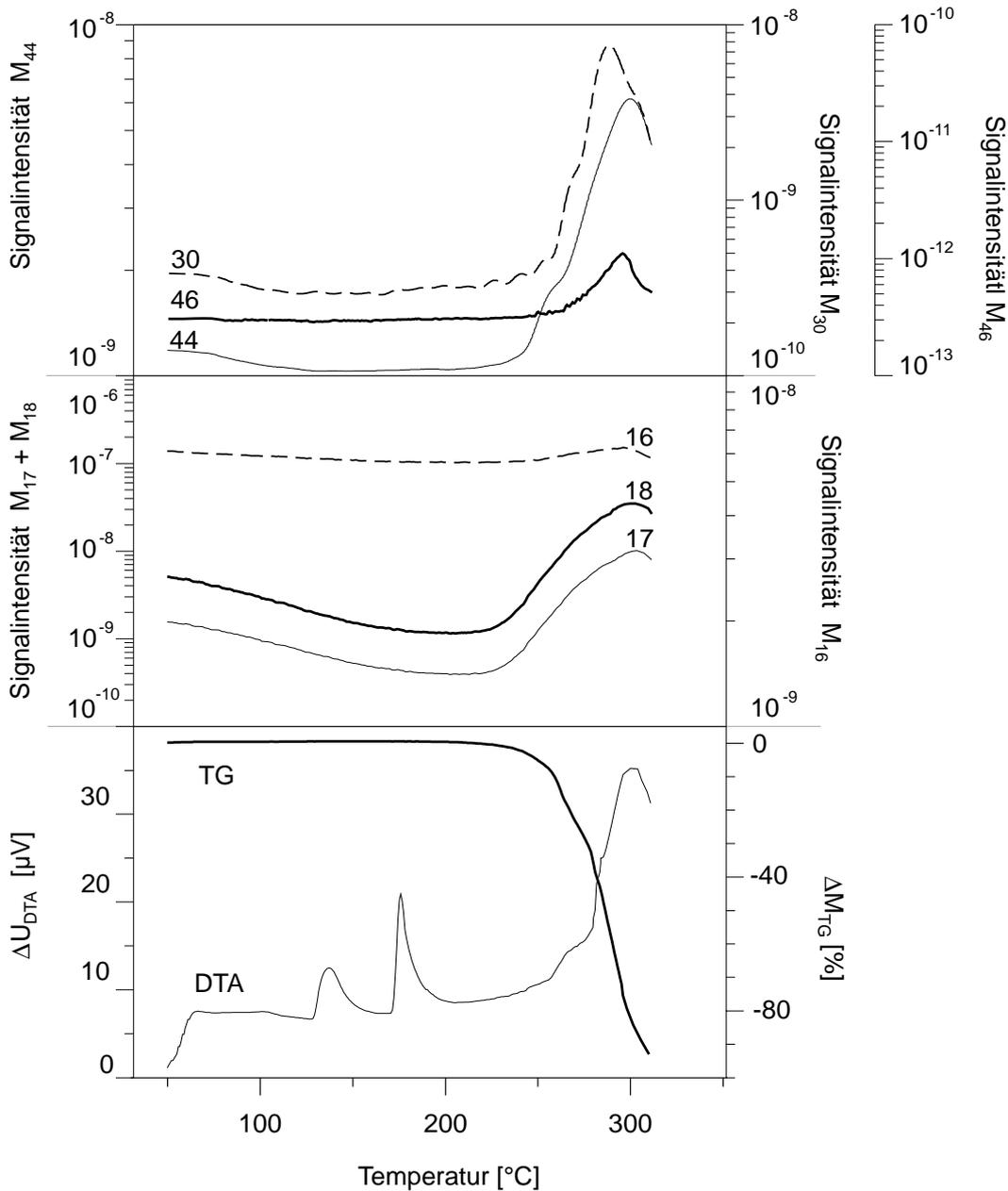
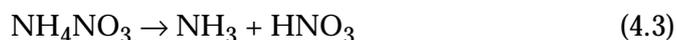
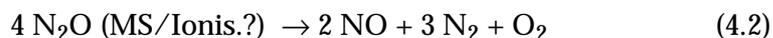
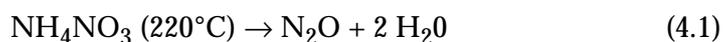


Abb. 4.16: Simultane DTA-TG-MS-Analyse von Ammoniumnitrat. MS-Kanäle (amu): 16= $\text{NH}_2$ , 17= $\text{NH}_3$ , 18= $\text{H}_2\text{O}$ , 30= $\text{NO}$ , 44= $\text{N}_2\text{O}$ , 46= $\text{NO}_2$ .

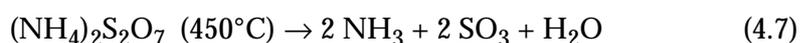
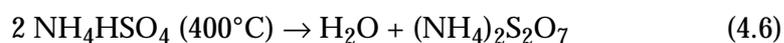
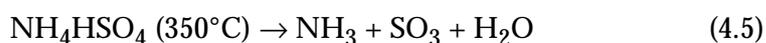
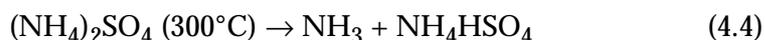
Die gegenüber der DSC deutlich schlechtere Auflösung der DTA zeigt die Phasenumwandlung des AN bei 125°C, den Schmelzpunkt bei 170°C und die Zersetzungsreaktion ab ca. 220°C.

Die Messung wurde etwas zu früh abgebrochen, um in der TG-Kurve die vollständige Zersetzung von **AN** zu gasförmigen Produkten gemäß der folgenden Zersetzungsreaktionen zu beschreiben:



Da die relativen Signalintensitäten in Abb. 4.16 nicht kalibriert sind, können daher nur sehr bedingt Aussagen zur Menge der emittierten Gase getroffen werden. Im Falle der reaktiven Gase wie  $\text{HNO}_3$  sind zudem große Verluste in der überwiegend aus Edelstahl gefertigten Anlage möglich. Dennoch reflektieren die gemessenen Gase die zu erwartende Hauptreaktion aus Gleichung 4.1 Die gemessenen  $\text{NO}$ -Intensitäten stammen zum Teil aus der Ionisationsreaktion im Einlasssystem des Massenspektrometers, wie in Gleichung 4.2 dargestellt. Die Verdampfung von **AN** zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  spiegelt sich in den Intensitäten vom  $M=17$  und  $M=46$ .

Die Zersetzung von **AS** verläuft dagegen in zwei Hauptstufen (Abb. 4.17). Im Bereich von  $270\text{-}300^\circ\text{C}$  zersetzt sich **AS** zu **AHS** unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  (Gleichung 4.4). Der in der TG-Kurve sichtbare Massenverlust von 13% entspricht fast genau dem theoretischen Wert von 13.6%. **AHS** zersetzt sich ab ca.  $370^\circ$  zu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3$ , Ammoniumpyrosulfat und  $\text{H}_2\text{O}$  (Gleichungen 4.5 und 4.6)(HOLLEMAN und WIBERG 1985), was sich im weiteren Massenverlust in der TG-Kurve und im Anstieg des  $\text{SO}$  ( $M=48$ )- und  $\text{SO}_2$  ( $M=64$ )-MS-Signals dokumentiert. Ab  $450^\circ\text{C}$  zerfällt Ammoniumpyrosulfat in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (4.7). Die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  ( $M=44$ ) und  $\text{NO}_2$  ist dagegen unerwartet und kann mit der Oxidation von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{SO}_3$  oder  $\text{O}_2$  erklärt werden (4.8). Insbesondere der scharfe Peak für Masse 46 /  $\text{NO}_2$  bei  $450^\circ\text{C}$  ist auffallend und hängt evtl. mit dem in Gleichung 4.7 beschriebenen Zerfall des Pyrosulfates zusammen. Beim Zerfall des Pyrosulfates ist es durchaus denkbar, dass ein Teil des  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}_x$  oxidiert wird.



Die DTA-TG-MS-Kurven der beiden Doppelsalze der Abbildungen 4.18 und 4.19 sind fast identisch und entsprechen im Wesentlichen einer Überlagerung der Messkurven von **AS** und **AN**. Im Gegensatz zu den DSC-Messungen scheint die **AN**-Zersetzungsreaktion um  $250^\circ\text{C}$  in der DTA nicht exotherm zu verlaufen. Die abweichende Wärmetönung könnte durch die unterschiedlichen Probengefäßmaterialien der DSC (Aluminium) und der DTA (Korund) hervorgerufen werden (HEMMINGER und CAMMENGA 1989).

Die gemessenen Massenverluste der TG entsprechen fast exakt den erwarteten Werten. Im Falle von **3:1** entspricht der gemessene Massenverlust von 64.1% fast genau der erwarteten Verdampfung von AN (64.5%) im Bereich von 250-270°C. Der in der zweiten Stufe gemessene Verlust von 6.6% ist etwas höher, als die einfache  $\text{NH}_3$ -Abspaltung aus dem **AS**-Anteil gemäß Gleichung 4.4 erwarten ließ (-4.56%). Die in diesem Bereich messbaren  $\text{SO}_x$ -Signale deuten jedoch auf weitergehende Zersetzungreaktionen schon im Temperaturbereich von 280-320°C hin, wie durch Gleichung 4.5 beschrieben.

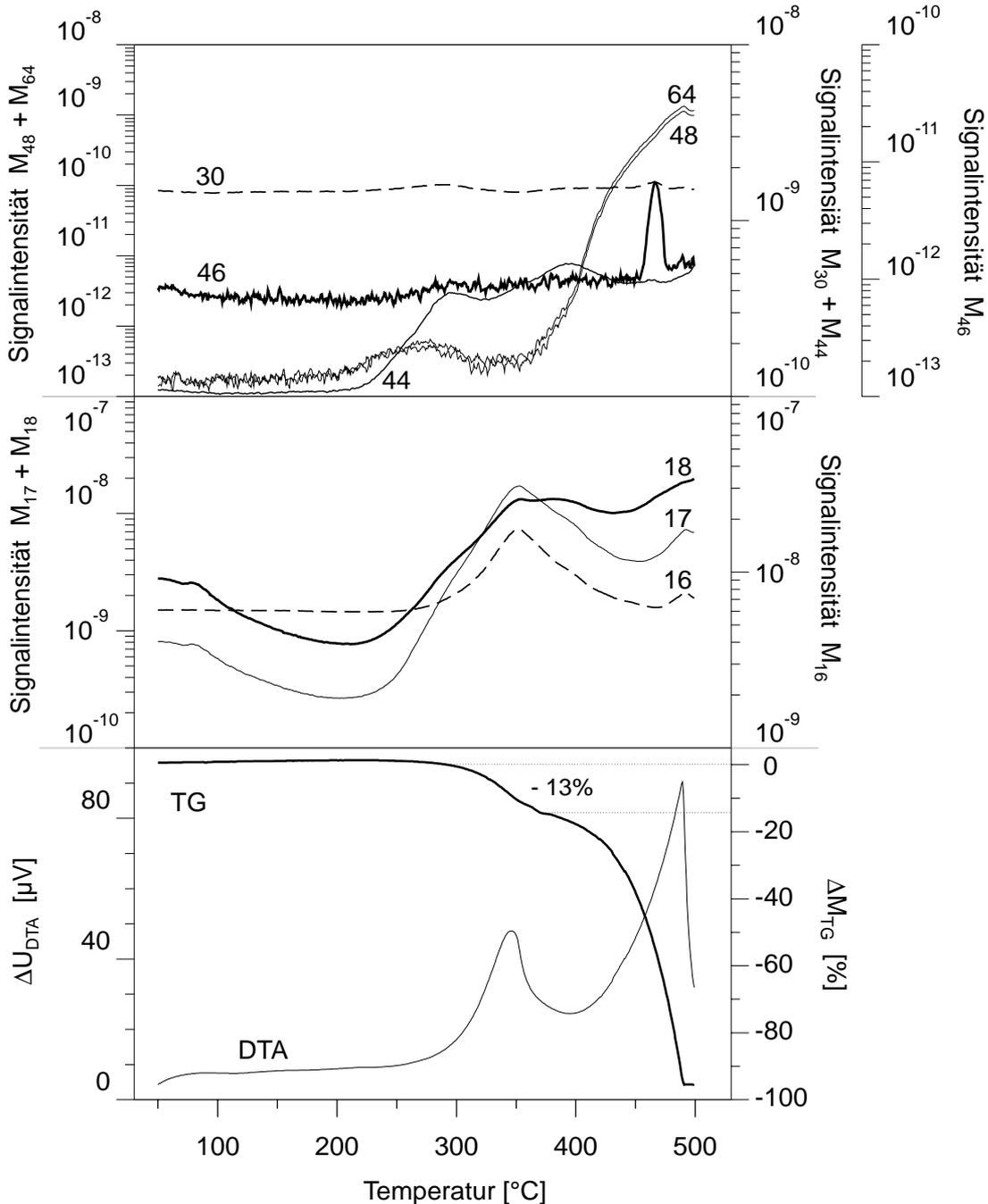


Abb 4.17: Simultane DTA-TG-MS-Analyse von Ammoniumsulfat. MS-Kanäle (amu): 16= $\text{NH}_2$ , 17= $\text{NH}_3$ , 18= $\text{H}_2\text{O}$ , 30= $\text{NO}$ , 44= $\text{N}_2\text{O}$ , 46= $\text{NO}_2$ , 48= $\text{SO}$ , 64= $\text{SO}_2$ .

Im Falle von **2:1** ergibt sich jedoch eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Im Fall der **AN**-Zersetzung im Bereich von 250-270°C ergibt sich ein gemessener Massenverlust von 54.5% (-4.7% theor.), für die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung im Bereich von 270-310°C beträgt der Messwert 6.2% (5.8% theor.).

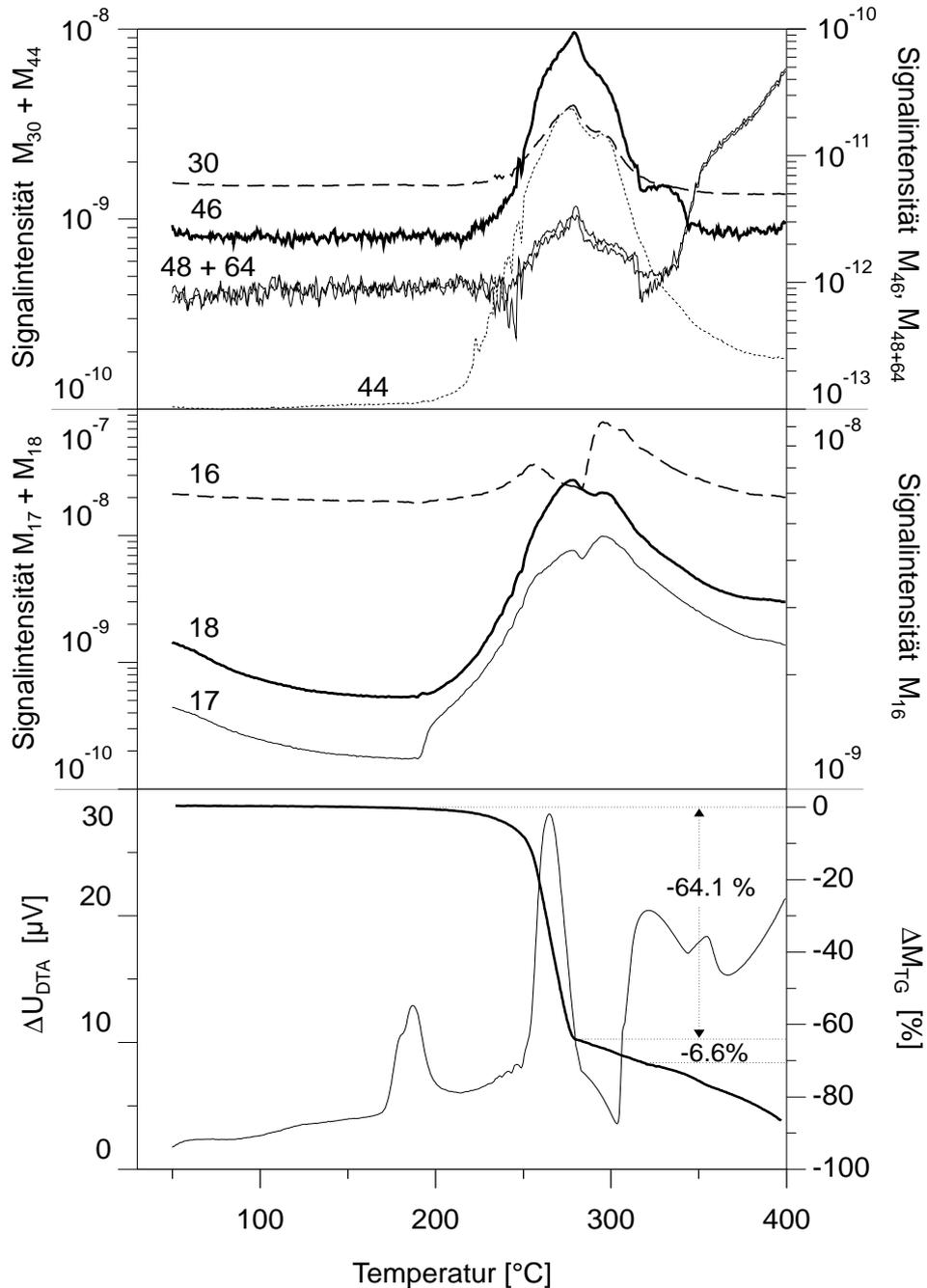


Abb 4.18: Simultane DTA-TG-MS-Analyse des Doppelsalzes  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**)  
 MS-Kanäle (amu): 16= $\text{NH}_2$ , 17= $\text{NH}_3$ , 18= $\text{H}_2\text{O}$ , 30= $\text{NO}$ , 44= $\text{N}_2\text{O}$ , 46= $\text{NO}_2$ ,  
 48= $\text{SO}$ , 64= $\text{SO}_2$ .

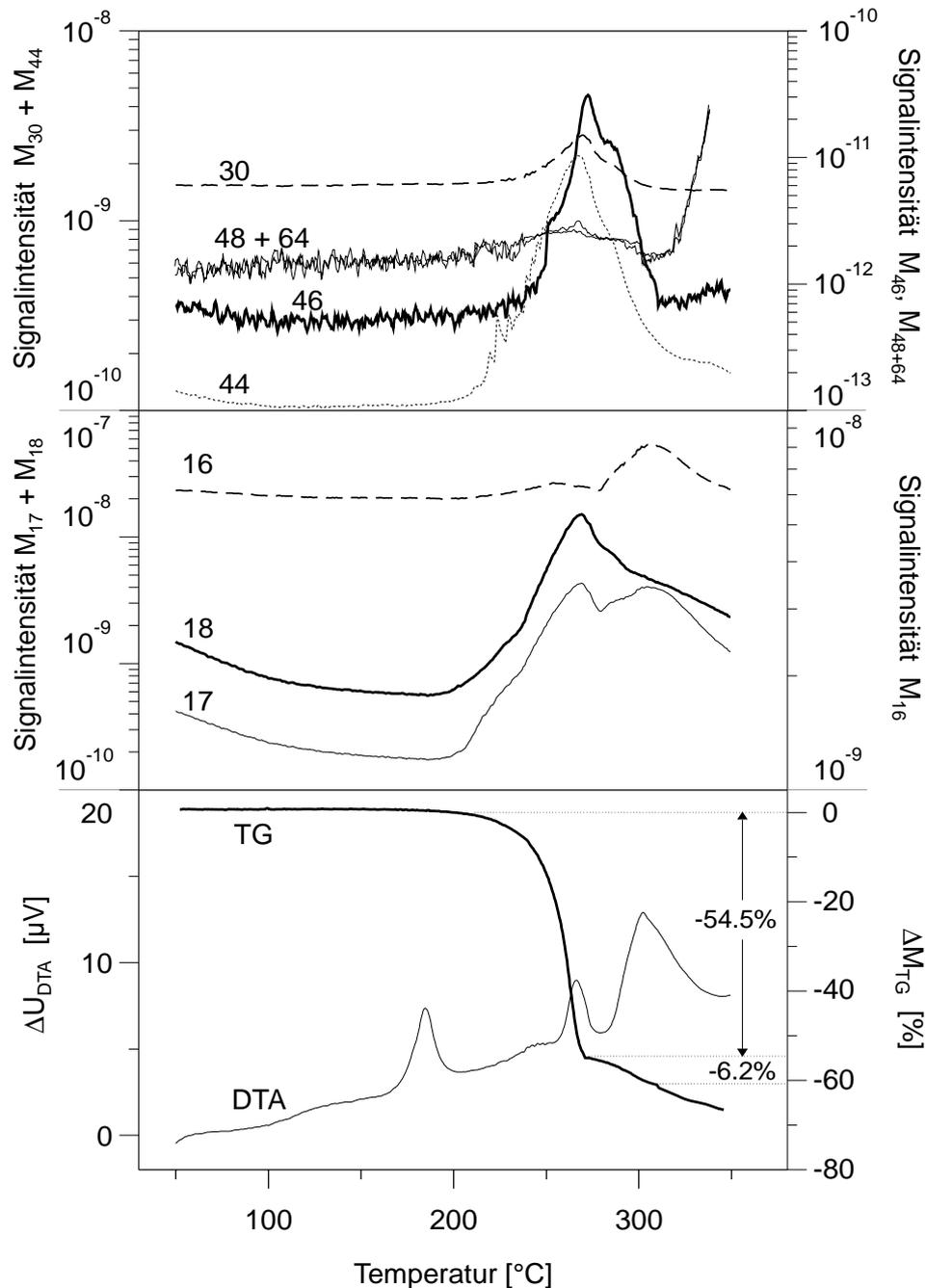


Abb 4.19: Simultane DTA-TG-MS-Analyse des Doppelsalzes  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**)  
 MS-Kanäle (amu): 16= $\text{NH}_2$ , 17= $\text{NH}_3$ , 18= $\text{H}_2\text{O}$ , 30= $\text{NO}$ , 44= $\text{N}_2\text{O}$ , 46= $\text{NO}_2$ ,  
 48= $\text{SO}$ , 64= $\text{SO}_2$ .

### Druck-DSC-Messungen

JÄNICKE *et al.* (1927) berichten, dass das Doppelsalz **2:1** im geschlossenen Rohr bei ca.  $310^\circ\text{C}$  inkongruent schmilzt. Da diese Beobachtung nicht mit den DSC-Messungen bei Normaldruck übereinstimmte, wurden die DSC-Messungen unter 40 bar  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wiederholt. Die Ergebnisse für die reinen Salze und die Doppelsalze im Vergleich zu den Messungen bei Normaldruck zeigt Abb. 4.20.

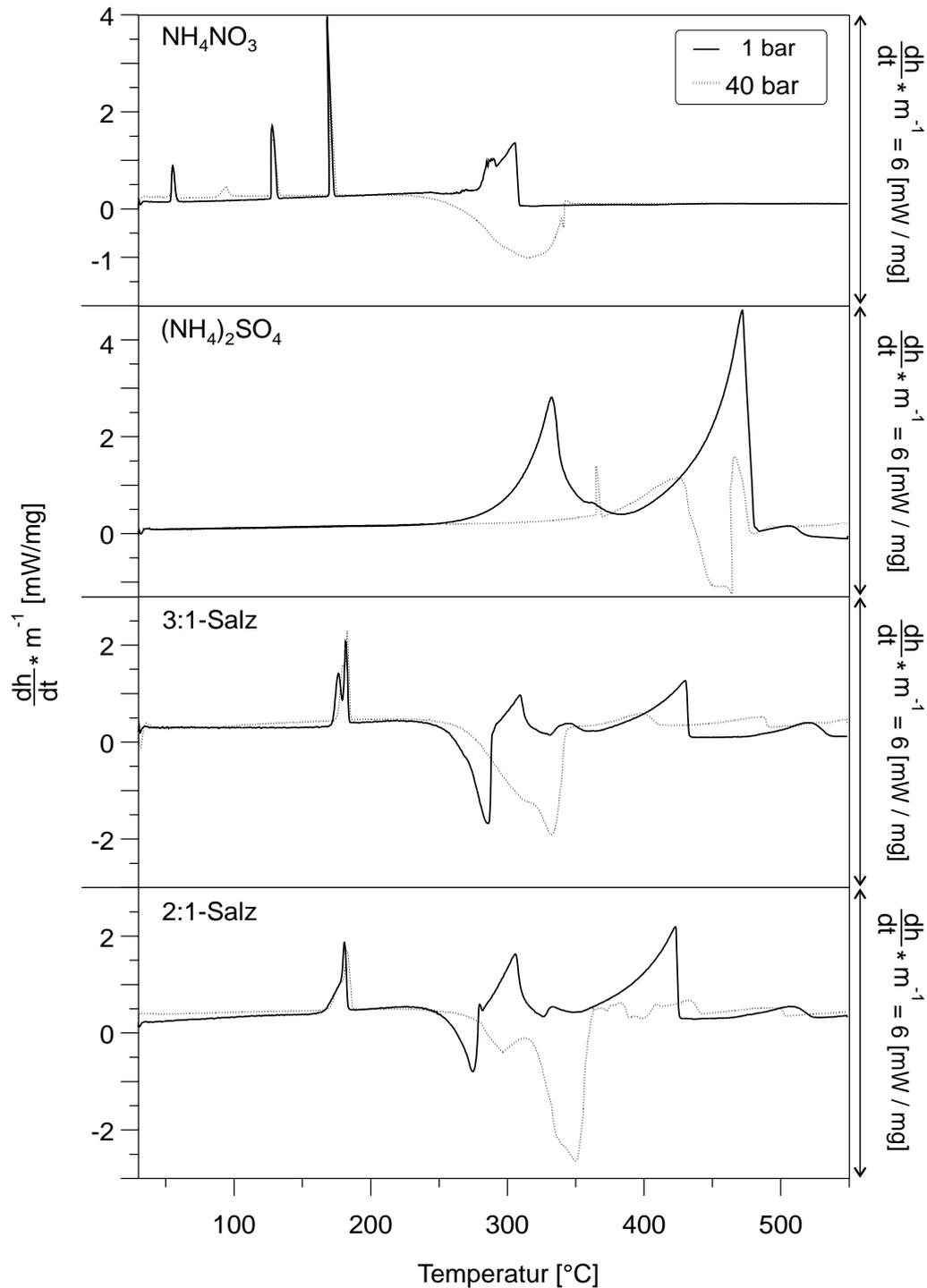


Abb. 4.20: Gegenüberstellung der DSC-Kurven für Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat,  $2 NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$  (**2:1**) und  $3 NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$  (**3:1**) bei 1 und 40 bar  $N_2$ -Atmosphäre (Messbereich 25-500°C, Heizrate 10K/min.).

Für AN bewirkt die Druckerhöhung eine weitere Phasenumwandlung im Bereich 98°C, die bisher nicht in der Literatur beschrieben wurde, der Schmelzpunkt im Bereich von 170°C ist jedoch nur unwesentlich verschoben (siehe Abb. 4.21).

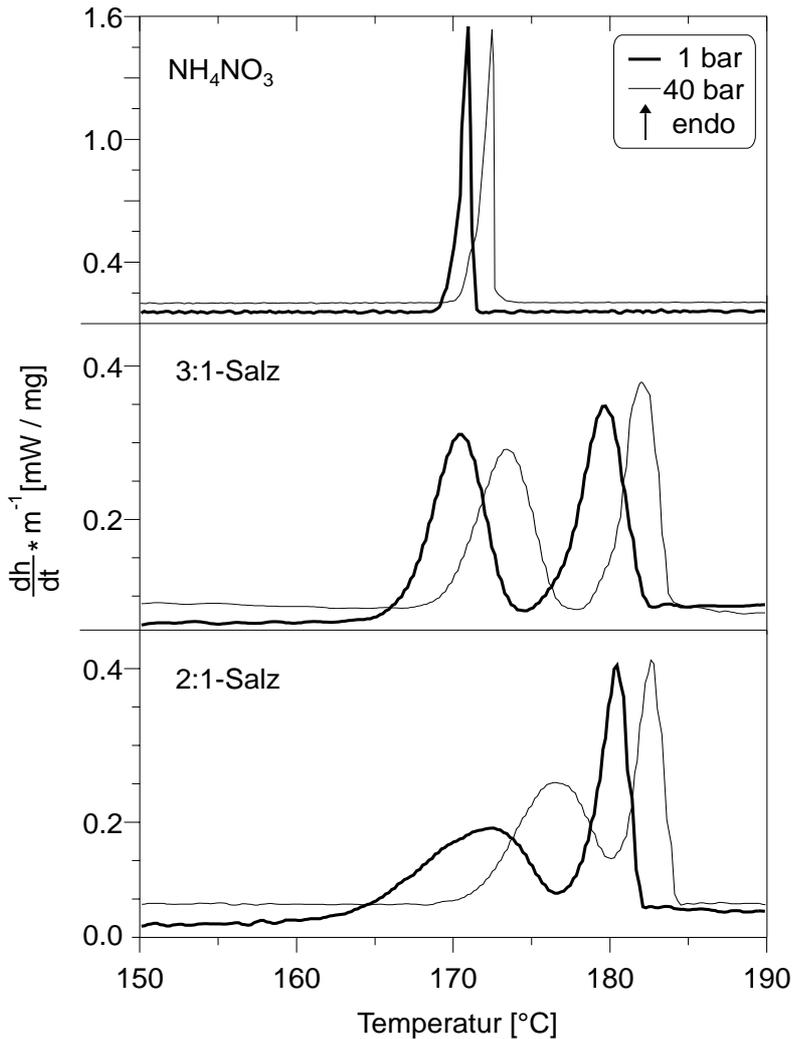


Abb. 4.21:

Gegenüberstellung der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie Daten für Ammoniumnitrat,  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**),  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**), unter 1 und 40 bar Stickstoff-Atmosphäre (Messbereich 150-190°C, Heizrate 1K/min.).

Der erhöhte Druck bewirkt zudem eine exotherme Zersetzungsreaktion um 300°C. Die DSC-Kurve für **AS** zeigt ebenfalls starke Unterschiede zur Messung bei Normaldruck. **AS** schmilzt unter Zersetzung zu Ammoniak und Ammoniumhydrogensulfat, wie oben anhand der DTA/TG-Daten diskutiert wurde. Die Druckerhöhung bewirkt erwartungsgemäß eine starke Verschiebung des Schmelzpunktes zu höheren Temperaturen und im Folgenden eine exotherme Reaktion der weiteren Zersetzungsreaktionen. Die Doppelsalze zeigen einen ähnlichen Verlauf, der sich im Wesentlichen aus dem Verhalten der Einzelsalze ableiten lässt.

Der Schmelzpunkt bzw. Doppelpeak im Bereich von 170°C ist nur unwesentlich verschoben (Abb. 4.21) und die Druckerhöhung bewirkt eine exotherme Reaktion im Bereich von 300°C, die den ersten Zersetzungsreaktionen von **AN** und **AS** zugeordnet werden kann. Der von JÄNICKE *et al.* (1927) beschriebene Schmelzpunkt entspricht daher dem Schmelzen des **AS**-Anteils und nicht dem inkongruenten Schmelzen des Doppelsalzes bzw. der darin enthaltenen **AN**-Komponente.

JÄNICKE *et al.* (1927) berichten allerdings auch, dass kein Bodenkörper mit dem Doppelsalz **3:1** gefunden werden konnte, so dass die Qualität der Daten generell angezweifelt werden muss. Kristalle mit dieser stöchiometrischen Zusammensetzung erklärten sie als eine Überkrustung des Doppelsalzes **2:1** mit **AN**.

Die quantitative Auswertung der detaillierten DSC-Kurven in Abbildung 4.21 ergab erwartungsgemäß nur eine mäßige Übereinstimmung mit Literaturdaten für die Schmelzenthalpie von **AN**, was jedoch aufgrund der angewandten einfachen Kalibration der DSC mit Indium zu erwarten war (HEMMINGER und CAMMENGA 1985). Die gemessene Schmelzenthalpie von 100.4 J/g steht einem Literaturwert von 80 J/g gegenüber (LANDOLT-BÖRNSTEIN 1983). Die gemessenen Schmelzenthalpien des ersten Peaks (interpretiert als Schmelzen des **AN**-Anteils, s.o.) der beiden Doppelsalze (94.4 J/g **AN** in **3:1**, 98.6 J/g **AN** in **2:1**) stimmen jedoch gut mit dem Messwert für reines **AN** überein. Für den Wärmefluss des zweiten Peaks (interpretiert als Rekristallisation/Segregation von **AS**) von ca. 150 J/g (g **AS** in **2:1** oder **3:1**) findet sich jedoch keine Übereinstimmung mit bekannten Literaturwerten. Dies ist auch nicht zu erwarten, da **AS** nur unter Zersetzung schmilzt und der hier angenommene Fall einer Rekristallisation aus einer „**AN**-Schmelze“ einzigartig für den hier betrachteten Fall des inkongruenten Schmelzens der Doppelsalze ist.

Aus der Gesamtheit der thermoanalytischen Messungen der Doppelsalze im Vergleich zu reinem **AN** und **AS** lässt sich daher ableiten, dass sich die Doppelsalze **2:1** und **3:1** thermochemisch praktisch wie mikrohomogene Mischungen bzw. Lösungen von **AN** und **AS** verhalten. Die einzige ungewöhnliche bzw. einzigartige Reaktion ist die nach dem inkongruenten Schmelzen des **AN**-Anteils bei ca. 164-167°C zu beobachtende Rekristallisation von **AS** bei 177°C. Die thermische Stabilität der Doppelsalze hat daher keinen signifikanten Einfluss auf luftchemische Messungen mit Thermodenudersystemen (SCHWIKOWSKI 1991). Die Freisetzung reaktiver Gase wie NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> etc. und die oxidierende Wirkung von Nitrat und Pyrosulfat verdeutlicht jedoch, dass temperatur-kontrollierte Verbrennungsanalysen von integralen Filterproben zur Speziation von Kohlenstoffverbindungen stark beeinflusst werden, wie WABMANN (1995) zeigte. Insbesondere der Verlust von Calcit durch Reaktion mit sauren Verbrennungsgasen bei Temperaturen weit unter der Zersetzungstemperatur von 1000°C macht eine Bestimmung von Carbonat in Filterproben praktisch unmöglich. Allerdings ist die einfache integrale Filterprobenahme für diesen Zweck ungeeignet, weil schon die Reaktion der sauren Aerosolbestandteile mit Calcit während der Probenahme stattfindet (Kap. 4.1).

Das Verhalten der Doppelsalze als quasi mikrohomogene Phasenmischungen von **AN** und **AS** ließ auch erwarten, dass die Lösungswärmen der Doppelsalze sich nicht stark von Mischungen von **AN** und **AS** unterscheiden. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden im Arbeitskreis von Prof. H.K. Cammenga, TU Braunschweig, die kalorimetrischen Messungen zur Bestimmung der Lösungswärmen durchgeführt.

**Lösungskalorimetrie**

Die Lösungsenthalpie  $\Delta H_S$  eines Salzes berechnet sich aus der Differenz der Lösungsenthalpien  $\Delta H_F$  der Anionen und Kationen und der Bildungsenthalpie  $\Delta H_F$  des Salzes (Gl. 4.9):

$$\Delta H_{S, \text{Salz}} = \sum \Delta H_{F, \text{Kationen}} + \sum \Delta H_{F, \text{Anionen}} - \Delta H_{F, \text{Salz}} \quad (4.9)$$

Für die Bildungs- bzw. Lösungsenthalpien von **AN**, **AS**,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  existierten die in Tab. 4.2 zusammengefassten Literaturwerte:

Enthalpie (298K)	Spezies	$\Delta H$	Referenz		
$\Delta H_F$ (kJ/mol)	$\text{NO}_3^-(\text{aq.})$	-203.56	(1)	Tab. 4.2: Literaturdaten zu Bildungs- und Lösungsenthalpien von Ammonium, Nitrat und Sulfat.	
		-205.0	(2)		
	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq.})$	-907.51	(1)		
		-909.27	(2)		
		$\text{NH}_4^+(\text{aq.})$	-132.80		(1)
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$		-132.51		(2)
			-365.10		(1)
			-365.56		(2)
			-366.40		(3)
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-1179.50		(1)
			-1180.85		(2)
	$\Delta H_S$ (kJ/mol)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	-1182.65		(3)
+27.2			(4)		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		+25.74	(5)		
		+6.3	(4)		
		+6.39	(5)		

Referenzen: (1) LANDOLT-BÖRNSTEIN 1961,  
(2) WAGMANN et al. 1982, (3) BASSET und SEINFELD 1983,  
(4) MULLIN 1997(5) berechnet mit den Daten aus 1 (Gl. 4.9).

In Tabelle 4.3 sind die Messergebnisse der Lösungskalorimetrie zusammengefasst. Für einen direkten Vergleich der Reaktionswärmen der Doppelsalze mit den Summen der Lösungswärmen von **AN** und **AS** wurden neben den reinen Einzelsalzen auch exakte, stöchiometrische Mischungen von **AS** und **AN** vermessen, um identische interionische Wechselwirkungen zu gewährleisten. Die Einwaagen für alle Salze wurden so gewählt, dass möglichst identische Molaritäten im Hinblick auf die Nitrat- und Sulfatkonzentrationen herrschten. Insbesondere für den Vergleich der stöchiometrischen Salzmischungen und der Doppelsalze kamen dabei praktisch identische Substanzmengen zum Einsatz.

Die Präzision der Kalorimetrie zeigt der Vergleich der gemessenen Enthalpien für die **AN/AS**-Mischungen und der über die Einzelsalz-Messwerte berechneten, theoretischen Lösungswärmen (Tab. 4.2). Der Unterschied beträgt nur ca. 0.15% und stellt somit die konservative obere Grenze des Messfehlers dar, weil leichte Unterschiede in der Wärmetönung der Salzmischungen in dieser Größenordnung nicht auszuschließen sind (s.o). Dieser Fehler spielt allerdings beim Vergleich der Messwerte für die echten Doppelsalze und die stochiometrischen Salzmischungen keine Rolle, so dass eine Präzision von 0.1% realistisch ist (STEPPHUHN 1993). Die gemessenen Unterschiede von  $1.04 \pm 0.05$  kJ/mol für **2:1** und  $3.37 \pm 0.06$  kJ/mol für **3:1** sind daher signifikant. Tabelle 4.3 zeigt den Vergleich dieser Daten und die Gegenüberstellung der Messdaten von **AN** und **AS** mit den Literaturwerten.

Tab. 4.3: Ergebnisse der Präzisions-Lösungskalorimetrie

Substanz	Einwaage (mg)	Molarität (mmol/L)		$\Delta H_{S,298K}$ (kJ/mol)		
		<b>AN</b>	<b>AS</b>	Messwert	Literatur <sup>1</sup>	Berechnet <sup>2</sup>
<b>AN</b>	63.59	31.8		25.748	25.74	
<b>AS</b>	71.22		35.6	6.447	6.40	
2AN+1AS	118.27	32.4	26.7	57.851		57.943
<b>2:1</b>	124.39	34.1	28.1	56.858		
3AN+1AS	84.12	27.1	14.9	83.563		83.691
<b>3:1</b>	85.52	27.6	15.2	80.261		

Alle Einwaagen/Messungen in 25ml (24.925 g) H<sub>2</sub>O (298K)  
<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN 1961, <sup>2</sup> Berechnet aus den Messwerten von **AN** und **AS**

Die gute Übereinstimmung der hier gemessenen Werte mit den Daten aus LANDOLT-BÖRNSTEIN (1961) verdeutlicht die Genauigkeit dieser Messungen. Die in Tabelle 4.2 zitierten Daten sind mindestens 40 Jahre alt, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die hier gewonnenen Lösungsenthalpien nicht nur präziser sondern auch genauer sind. Für einige der Literaturangaben der Lösungswärmen ist nicht ersichtlich, ob es sich tatsächlich um die (korrigierten) Lösungswärmen bei unendlicher Verdünnung handelt. Die Berechnung der Differenz der Lösungswärmen für eine unendliche Verdünnung erfolgte nach STELSON und SEINFELD (1982a) für **AN** und nach BASSET und SEINFELD (1983) für **AS**. Für die hier eingesetzten **AN**-Lösungen mit Konzentrationen von ca. 30 mmol/L ergibt sich eine Änderung zur Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung von +204 J/mol bzw. ca. 0.8%; für die **AS** für Lösungen im Bereich von ca. 20 mmol/L beträgt der Unterschied ca. -68 J/mol bzw. ca. 1%. Die Anwendung dieser Korrekturen führt jedoch zu größeren Diskrepanzen mit den Literaturwerten, die wahrscheinlich die vergleichbaren Lösungswärmen verdünnter Lösungen reflektieren.

Tabelle 4.4 fasst die gemessenen und berechneten Bildungsenthalpien für die Doppelsalze **2:1** und **3:1** zusammen. Die Berechnung der Bildungsenthalpien erfolgte mit den

Bildungsenthalpien der Anionen und Kationen in Tab. 4.2 (1). Die Unterschiede zu den theoretischen Werten, welche anhand der Literaturdaten für **AN** und **AS** berechnet wurden (BASSET und SEINFELD 1983, WEXLER und SEINFELD 1991), sind marginal und sollten keinen signifikanten Einfluss auf die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung in Aerosolmodellen haben (PILINIS *et al.* 1989).

Tabelle 4.4: Gemessene und berechnete Bildungsenthalpien der Doppelsalze **2:1** und **3:1**.

$\Delta H_F$ (kJ/mol)	Messwert*	Schätzung als Summe von <b>AN</b> und <b>AS</b>		
		Messwerte*	Landold-B. '61*	Basset u. Seinfeld '83
<b>2:1</b>	-1908.71	-1909.75	-1909.7	-1915.53
<b>3:1</b>	-2271.43	-2274.80	-2274.8	-2281.96

\*Bildungsenthalpien für  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  und  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  aus LANDOLT-BÖRNSTEIN (1961).

Die große Ähnlichkeit der freien Bildungsenthalpien der Doppelsalze mit der Summe der  $\Delta G$ 's der Einzelsalze zeigen CLEGG *et al.* (1998) anhand von Modellrechnungen mit Literaturwerten der Wasseraktivitäten gesättigter Lösungen des Systems **AN-AS**. Die geringen Unterschiede der Bildungsenthalpien erklären die Schwierigkeiten, die reinen Salze aus den inkongruenten Lösungen zu fällen, da kaum eine treibende Kraft die Bildung der Doppelsalze bevorzugt. Dennoch scheinen die geringfügigen energetischen Unterschiede auszureichen, um nur die Bildung der zwei diskreten Doppelsalze **2:1** und **3:1** im System **AN-AS** zu erlauben.

#### 4.2.2.3 Deliqueszenzeigenschaften

Die Anwendung der feuchtigkeits-kontrollierten XRD erlaubte zum ersten Mal die direkte Beobachtung des Deliqueszenzverhaltens der inkongruent löslichen Doppelsalze. Mit der Bestimmung der RHD für 298K und der zuvor ermittelten Lösungsenthalpien war es schließlich möglich, die Temperaturfunktion der RHD zu berechnen. Die Kalibration der Apparatur erfolgte am Anfang jeden Messtages mit der Bestimmung der RHD für **AN** bei  $298 \pm 1$  K, wie in Abbildung 4.22 dargestellt. Schwankungen der Temperaturstabilisierung wurden so aufgrund der sehr ähnlichen Wärmetönung der Lösungsreaktion von **AN** und den Doppelsalzen korrigiert. Die Reproduzierbarkeit der Messung der Deliqueszenzfeuchte für den **AN**-Standard an einem Messtag lag im Bereich von  $\pm 1\%$  r. F.. Abb. 4.22a-c gibt auch einen Eindruck der „Geschwindigkeit“ der Deliqueszenzreaktion nach Erreichen der RHD. Die Diffraktogramme wurden im Abstand von 5 min aufgezeichnet, woraus sich eine für die meisten Messungen beobachtete Reaktionszeit von etwa 10 Minuten ergab. Die Dauer des Deliqueszenzvorgangs ist eine Funktion der mittleren Partikelgröße, der Dichte der Filterbelegung und der Konstanz der relativen Feuchte und Temperatur.

Für reale Aerosolproben ergeben sich weitere mögliche Einflüsse auf die Deliqueszenzgeschwindigkeit durch die mögliche Beschichtung mit hydrophoben oder hygroskopischen

Bestandteilen. Aerosol-Filterproben sind daher nur sehr bedingt für kinetische Messungen des Deliqueszenzvorgänge geeignet, weshalb sie für diese Arbeit nicht angestrebt wurden.

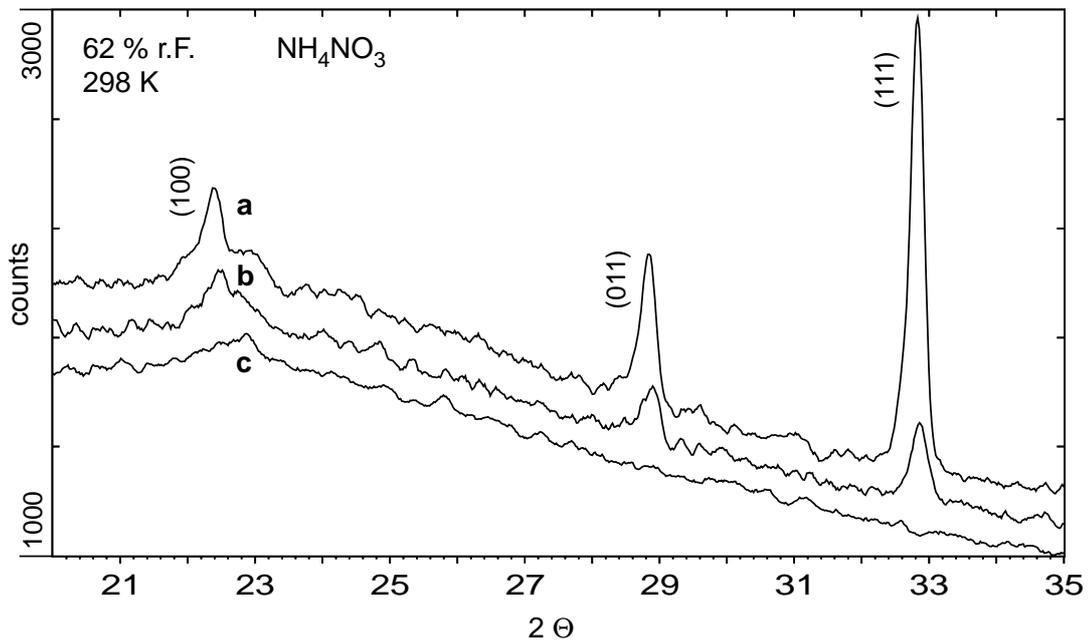


Abb. 4.22: RHXRD-Messung der Deliquescenz von AN (a:  $t=0$ , b:  $t=5\text{min}$ , c:  $t=10\text{min}$ ).

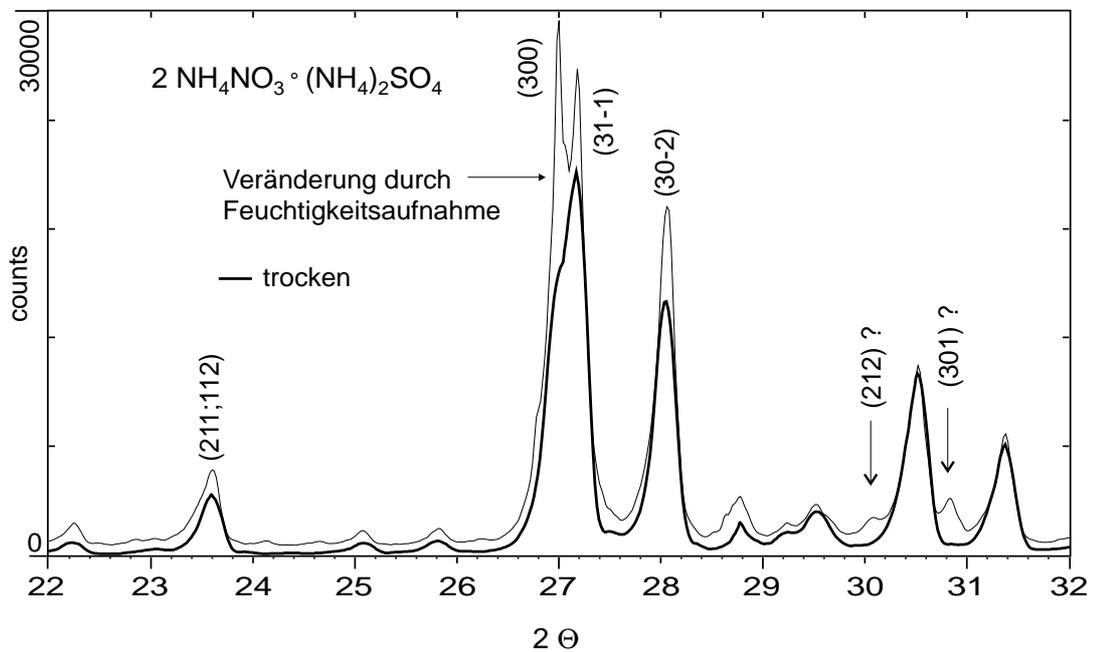


Abb. 4.23: Veränderung des Pulverdiagramms des Doppelsalzes **2:1** nach offener Lagerung der Filterpräparate im Labor (ca.  $22^\circ\text{C}$ , 20-40% r. F.)

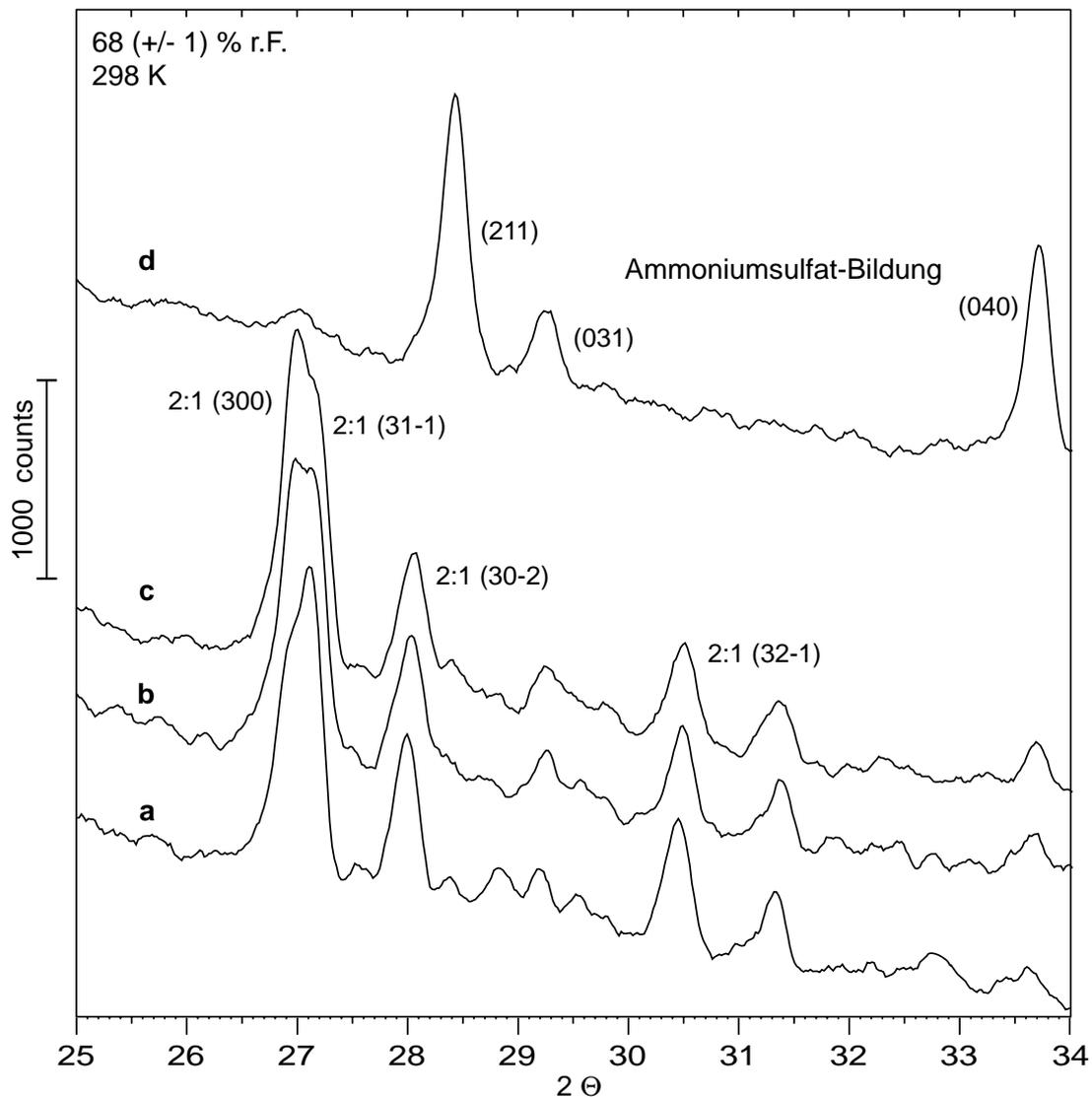


Abb. 4.24: RHXRD-Messung der Deliqueszenzsequenz des Doppelsalzes  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) (a:  $t=0$ , b:  $t=5\text{min}$ , c:  $t=10\text{min}$ , d:  $t=15\text{min}$ ; t: Zeit nach Erreichen der RHD).

Das Doppelsalz **2:1** zeigte nach längerer Lagerung der Filter im Labor die in Abb. 4.23 gezeigte Veränderung des Diffraktogramms. Ähnliche Muster wurden für eine Reihe von Proben beobachtet, jedoch zeigte erst die Veränderung des reinen Laborstandards, dass es sich dabei nicht um eine einfache Linienüberlagerung in den realen Proben handelte. Die Aufspaltung der Linien konnte jedoch nicht durch kurzzeitige Lagerung bei erhöhten r. F. (unterhalb der RHD!) reproduziert werden, so dass die Umstände bzw. Reaktionsmechanismen für diesen Prozess weiterhin unklar sind. Die Ausbildung bzw. Separierung des (300)- und (31-1)-Reflexes gibt ein gutes Beispiel für die mit dem OED erzielte Auflösung der XRD. Die für den unveränderten **2:1**-Standard gerade noch zu erkennende Schulter des (300)-Reflexes entspricht einem Werte von  $\Delta 2\theta$  von  $0.09^\circ$  gegenüber dem (31-1)-Reflex. Durch die Aufspaltung der Linien nach der Lagerung der Proben wird deutlich, dass sich für Reflexe um  $2\theta = 30^\circ$  mit einer Peakbreite von  $0.15^\circ$  (FHMW: full width at half maximum) eine Auflösung von ca.  $0.075^\circ$  errechnet.

Die Abbildung 4.24 zeigt schließlich die Deliqueszenzreaktion des Doppelsalzes 2:1 bei 68% r. F. (298K) und beweist somit, dass der von TANG (1980) angegebene Wert von 56.4% falsch ist. Das Pulverdiffraktogramm blieb bei r.F. unterhalb der RHD unverändert (auch keine Aufspaltung des (300)- und (31-1)-Reflexes) und die Deliqueszenz wurde erst exakt nach Überschreiten der RHD beobachtet. Die in Abb. 4.24 gezeigten Diffraktogramme **a-d** wurden im Abstand von 5 min. gemessen und zeigen die stufenweise Zersetzung des Doppelsalzes und die Rekrystallisation von AS. Dies entspricht dem nach dem Löslichkeitsdiagramm (Abb. 2.6) zu erwartenden Verhalten der Deliqueszenz des bei 298K inkongruent löslichen Doppelsalzes **2:1**.

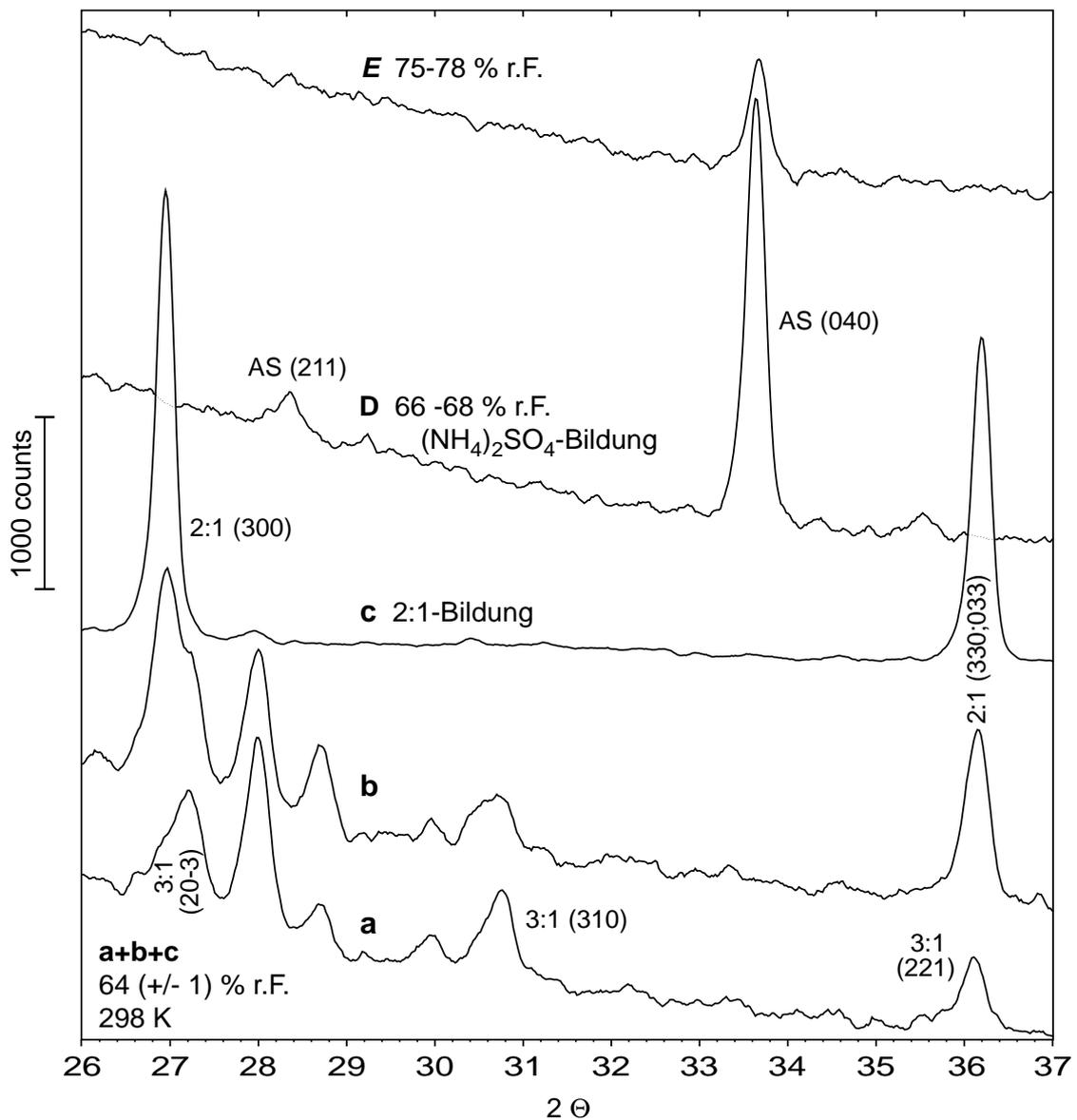


Abb. 4.25: RHXRD-Messung der Deliqueszenzsequenz des Doppelsalzes  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**) (a:  $t=0$ , b:  $t=5$ min, c:  $t=10$ min, t: Zeit nach Erreichen der RHD).

Die Abbildung 4.25 zeigt die volle Sequenz der Deliqueszenzreaktion von **3:1**. Das Doppelsalz ist bei 298K bis zu einer r. F. von  $64\pm 1\%$  stabil. Bei Erreichen der RHD von 64% zerfällt das Doppelsalz **3:1** und **2:1** rekristallisiert (4.25a-c). Die Identifikation von **2:1** als Rekristallisationsprodukt ist aufgrund der starken Texturierung erschwert, dennoch deuten die korrekten Beugungswinkel der stark überhöhten (300)- und (330)-Reflexe auf die Entstehung von **2:1**. Bei r. F. von 66-68% (4.25 D) zeigt sich schließlich die Deliqueszenz des rekristallisierten **2:1** und die Kristallisation von AS. Bei Feuchten um 75-78% setzt schließlich die Deliqueszenz von **AS** ein ( $79\pm 1\%$  RHD<sub>298K</sub> für reines **AS**). Das Deliqueszenzverhalten von **3:1** entspricht somit exakt den nach dem Löslichkeitsdiagramm zu erwartenden Existenzbereichen. Im Falle der Deliqueszenz von **3:1** ist es aber um so erstaunlicher, dass tatsächlich das Existenzgebiet des **2:1**-Salzes durchschritten wird. In Betrachtung der großen Schwierigkeiten, die Salze in reiner Form als Pulver zu fällen, war dies nicht unbedingt zu erwarten. Die im Vergleich zu den reinen Salzen etwas erniedrigten RHD's der rekristallisierten Formen von **2:1** und **AS** stehen im Einklang mit der imperfekten Kristallisation in der Deliqueszenzreaktion.

Die so gemessenen RHDs (298K) von **2:1** ( $68\pm 1\%$  r. F.) und **3:1** ( $64\pm 1\%$  r. F.) können nun mit den existierenden Daten der Wasseraktivitäten im System AN-AS-H<sub>2</sub>O verglichen werden. In Abbildung 4.26 ist die 298K-Soliduslinie im Löslichkeitsdiagramm AN-AS-H<sub>2</sub>O anhand der Messdaten zur Wasseraktivität nach EMONS und HAHN (1970) und des ZSR-Plots der Lösungsdaten nach SOKOLOV (siehe Anhang Kap. A1.) dargestellt. Die Balkengrafiken im unteren Teil der Abb. 4.26 zeigen die Existenzbereiche der festen Phasen im Bodenkörper für verschiedene Literaturdaten (Anhang Kap. A1.). In Kapitel 2.4.1 wurde die Hypothese postuliert, dass für ein Doppelsalz die RHD dem Punkt im Löslichkeitsdiagramm entsprechen muss, welcher die höchste Wasseraktivität in Gegenwart des Doppelsalzes repräsentiert. Durch die Projektion der den Grenzgebieten der Doppelsalze entsprechenden Wasseraktivitäten gewinnt man die Bereiche RHD der Doppelsalze. Da die eigenen Daten offenbar deutlich von den Literaturwerten abweichen, wurden sie für die Interpolation der Wasseraktivitäten vernachlässigt. Für **2:1** ergibt sich so an der Phasengrenze 2:1-AS eine RHD von 66.5 – 67.5% r. F. und für **3:1** an der Phasengrenze 3:1-2:1 eine RHD von 63.5-64.5% r. F.. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Messwerten der RHXRD überein.

Die Bestätigung dieser Hypothese zusammen mit dem Beweis der praktisch identischen Lösungsenthalpien erlaubt nun die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der RHD der Doppelsalze. Aufgrund der starken Wärmetönung der Lösungsreaktion ist die Kenntnis der Temperaturfunktion für Modellrechnungen und die Beurteilung der Probenahmen unbedingt erforderlich. Erst anhand der Kenntnis dieser Funktion kann für einen Probenahme-Zeitraum ermittelt werden, ob die Doppelsalze tatsächlich in fester Form in der Atmosphäre vorgelegen haben können, oder ob es sich um Probenahme-Artefakte handelt. Durch die Anwendung des ZSR-Modells können die Wasseraktivitäten des Löslichkeitsdiagramms im System AN-AS-H<sub>2</sub>O (Abb. 2.6.) berechnet werden. Da die Temperaturabhängigkeit der Lösungsenthalpien selbst im für atmosphärische Bedingungen wichtigen Temperaturbereich von ca. -20 bis 40°C in erster Näherung vernachlässigbar ist,

lässt sich die Temperaturfunktion anhand der Wasseraktivitäten der invarianten Punkte im Löslichkeitsdiagramm semi-empirisch berechnen.

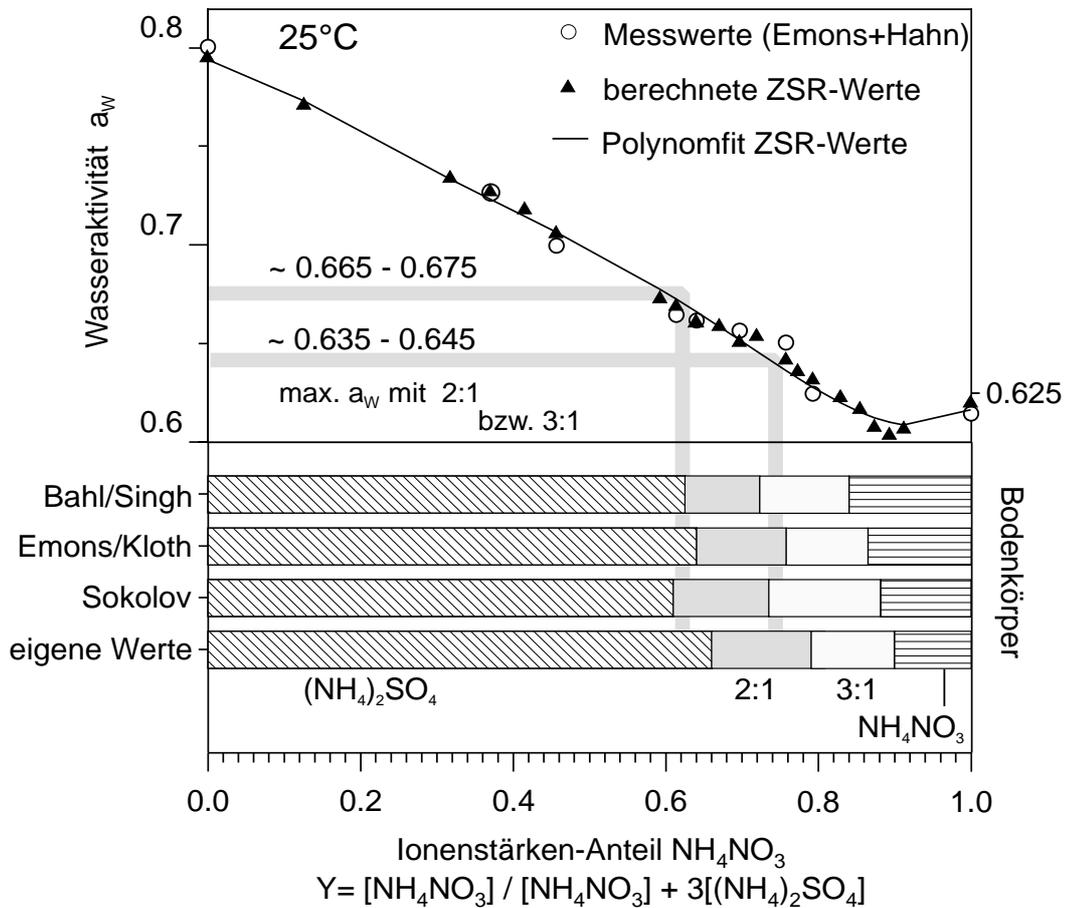


Abb. 4.26: Ermittlung der RHD-Bereiche für **2:1** und **3:1** anhand der Literaturdaten für das System **AN-AS-H<sub>2</sub>O** für 298K. Die Berechnung der ZSR-Werte erfolgte nach den Daten von Sokolov (Kap. A1.). Die Polynomfunktion der ZSR-Werte als Funktion des Ionenanteils von Ammoniumnitrat ergibt sich zu:  $a_w = 0.7942 - 0.0976y - 0.81y^2 + 2.57y^3 - 3.46y^4 + 1.62y^5$ .

Abbildung 4.27 zeigt das Löslichkeitsdiagramm für die Isothermen nach Sokolov und den eigenen Werten für  $-15^\circ\text{C}$  nach Berechnung der Wasseraktivitäten mit dem ZSR-Modell. Für die Berechnung der Temperaturfunktion der RHD der Doppelsalze wurden für  $0^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  die Isothermen von Sokolov verwendet, da sie den einzigen konsistenten Datensatz für den hier interessierenden Temperaturbereich von  $0-40^\circ\text{C}$  darstellen.

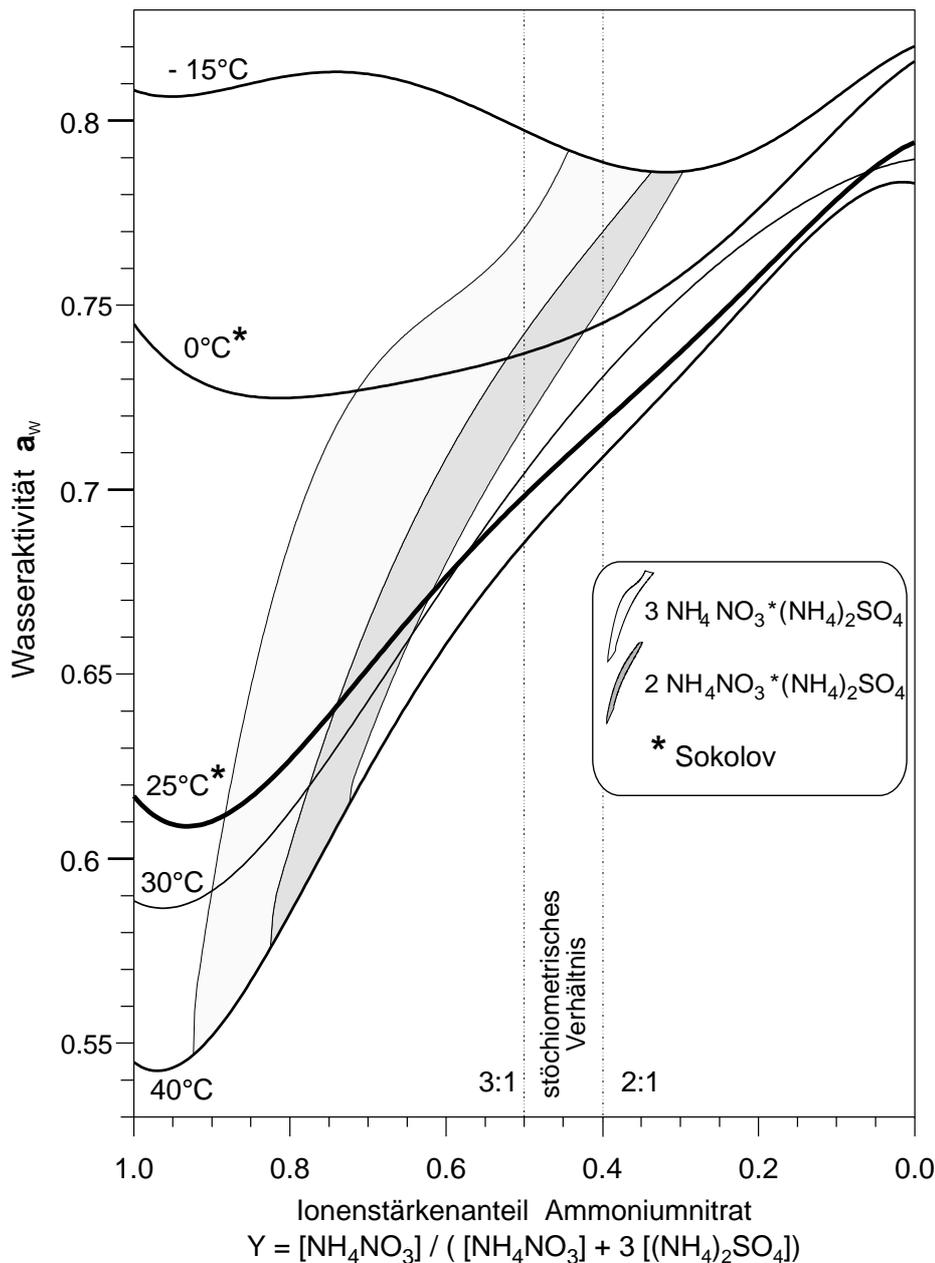


Abb. 4.27: Wasseraktivitäten des Löslichkeitsdiagramms Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfat für die Isothermen nach Sokolov und den eigenen Werten für  $-15^\circ\text{C}$  nach Berechnung mit dem ZSR-Modell.

In Abbildung 4.26 ist zudem ersichtlich, dass die Abschätzung der RHDs anhand der 298K-Isotherme sehr gut mit den hier gemessenen Werten der RHXRD übereinstimmt. Für die Isotherme bei 298K wurden die Daten nach EMONS und HAHN (1970) verwendet, da diese einen größeren Datensatz und gemessene Wasseraktivitäten beinhalten. Für Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  existierten keine Literaturdaten. Die Berechnung der Temperaturfunktion kann nun durch einen Fit der Wasseraktivitäten der invarianten Punkte (**AS-2:1** für  $\text{RHD (2:1)} = F(T)$ , **3:1-2:1** für  $\text{RHD(3:1)} = F(T)$ ) als Funktion der Temperatur der Isothermen erhalten

werden. Anhand der Daten für  $-15^{\circ}\text{C}$  ergibt sich scheinbar ein Maximum der Wasseraktivität in Gegenwart von **3:1** an der **3:1-AN**-Phasengrenze.

Der Unterschied der Wasseraktivität an der **3:1-2:1**-Phasengrenze ist jedoch nur klein und aufgrund der großen Fehler bzw. groben Auflösung der  $-15^{\circ}\text{C}$  Isotherme sowohl hinsichtlich der Phasengrenzen wie auch der Aktivitätsberechnung nicht signifikant. Die Berechnung der Wasseraktivitäten in Gegenwart von Eis und AN nach ZSR kann zudem mit weiteren Fehlern behaftet sein. Die Bedeutung der  $-15^{\circ}\text{C}$  Isotherme liegt jedoch in der Beobachtung, dass die Doppelsalze gemäß dem Trend der Isothermen über  $0^{\circ}\text{C}$  für Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  eine kongruente Löslichkeit zeigen.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der RHD für die Doppelsalze im Vergleich zu AN und AS zeigt die Abb. 4.28:

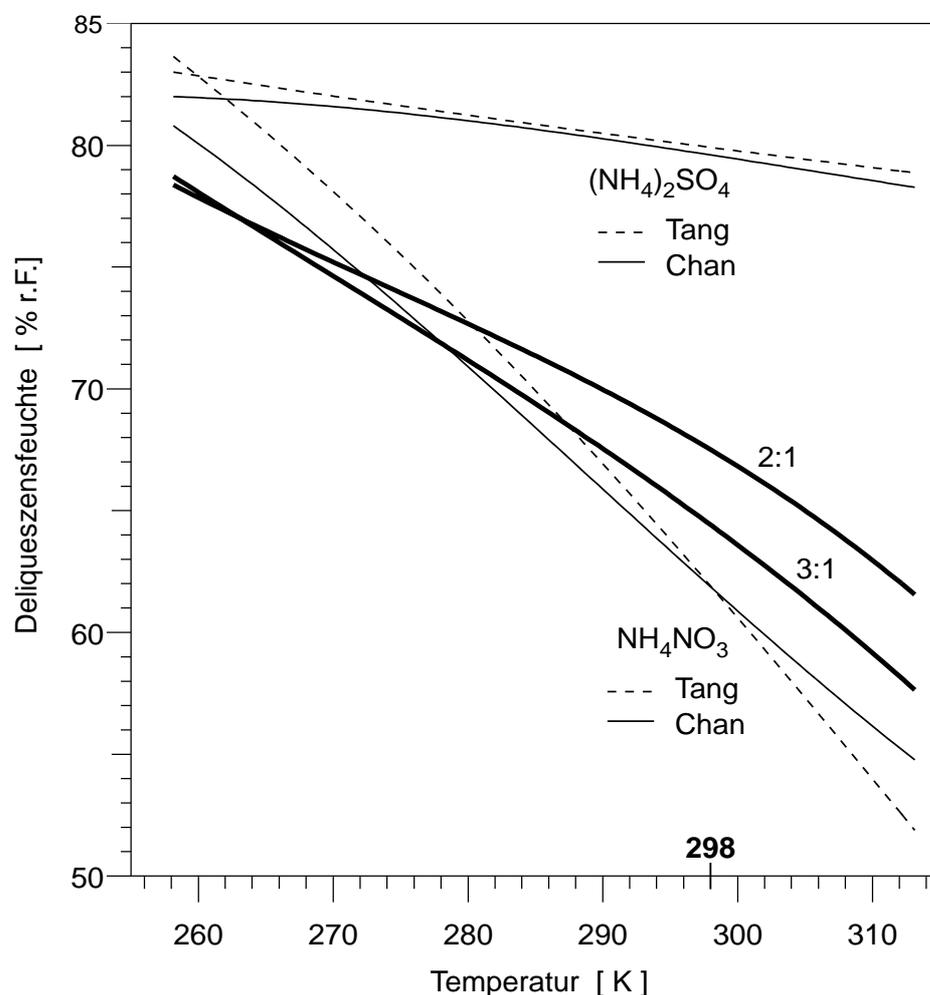


Abb. 4.28: Temperaturfunktion der RHD für Ammoniumnitrat (AN), Ammoniumsulfat (AS),  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) und  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**) nach verschiedenen Modellen (siehe Text).

Die Berechnung der Temperaturfunktion für reines **AN** und **AS** erfolgte nach TANG und MUNKELWITZ (1993) und mit Hilfe der Daten von CHAN *et al.* (1992) für die Wasseraktivitäten als Funktion der **AN**- und **AS**-Konzentrationen.

Die veröffentlichten Polynomfits nach CHAN *et al.* weisen nach eigenen Berechnungen eine geringfügige Abweichung im Achsenabschnitt auf, die für die hier gezeigten Daten korrigiert wurde. Die Berechnung der RHD als  $F(T)$  erfolgte in gleicher Weise wie für die Doppelsalze als Fit der Wasseraktivitäten für die Konzentrationen von reinem **AN** und **AS** anhand der Achsenabschnitte der Isothermen. Daher stellen die Temperaturfunktionen für **AN** und **AS** nach CHAN *et al.* den besten direkten Vergleich mit den Daten für die Doppelsalze dar. Die Berechnungen nach TANG und MUNKELWITZ beruhen auf einem unabhängigen Konzept (siehe Kap. 2.4.1).

Die Temperturfunktion der Doppelsalze ergibt sich somit zu folgendem Polynomfit dritter Ordnung (Temperatur  $T$  in Kelvin):

$$\text{RHD } \mathbf{2:1} = 10.9 + -0.1062 T + 3.784\text{E-}4 T^2 + -4.603\text{E-}7 T^3$$

$$\text{RHD } \mathbf{3:1} = 6.67 + -0.05916 T + 2.073\text{E-}4 T^2 + -2.569\text{E-}7 T^3$$

Die starke Wärmetönung der Lösungsreaktion von **AN** und den Doppelsalzen sowie die dadurch bewirkte starke Abhängigkeit der RHD von der Temperatur unterstreicht die Bedeutung der Kenntnis dieser Funktion für die Modellierung von Aerosolprozessen in der Atmosphäre. Für das Vorkommen der Doppelsalze in der Atmosphäre lässt sich daher schließen, dass diese für typische Ammonium-, Nitrat- und Sulfat-Konzentrationen im Akkumulationsmode insbesondere bei niedrigen Temperaturen und r. F. unter ca. 60-70% die dominierende kristalline Phase darstellen können.

#### 4.2.2.4 Kinetik der Ammoniumnitratsulfat-Verdampfung

Aufgrund des hohen Dampfdruckes von Ammoniak und Salpetersäure über festem **AN** spielt die Kenntnis der Thermodynamik und Kinetik dieser Reaktion eine wichtige Rolle für die Interpretation atmosphärischer Vorgänge. Nur wenige publizierte Studien finden Gleichgewichtsbedingungen zwischen partikulärem **AN** und Gasphasen-Konzentrationen von Ammoniak und Salpetersäure. In der Mehrzahl berichten jedoch gerade neuere Studien von großen Abweichungen der erwarteten Gleichgewichtszustände (z.B. HARRISON *et al.* 1990, WEXLER und SEINFELD 1992 u.a.m). Für ältere Zitate muss außerdem berücksichtigt werden, dass die Daten durch Probenahme-Artefakte verfälscht sein können (SCHMOLKE 1994). Die Kenntnis der Dampfdrücke und der Zersetzungskinetik über den Doppelsalzen ist daher essentiell.

Die anhand der thermochemischen Messungen gewonnenen Daten über die Doppelsalze **2:1** und **3:1** (Kap. 4.2.2.2 und 4.2.2.3) legen die Vermutung nahe, dass sie sich wie mikrohomogene Phasenmischungen bzw. feste Lösungen verhalten sollten. Die Dampfdrücke über **2:1** und **3:1** sollten daher proportional der relativen **AN**-Konzentration in den Doppelsalzen sein.

Da die Dichten der Doppelsalze nur geringfügig von **AN** und **AS** abweichen, kann man daher eine Konzentration von ca. 66% von **AN** in **2:1** und ca. 75% in **3:1** annehmen. Diesem Verhältnis entsprechend sollten die **AN**-Dampfdrücke über den Doppelsalzen niedriger sein als über reinem **AN**. Dies gilt jedoch nur für die Anfangsbedingungen, da signifikante **AN**-Verluste durch Verdampfung die relative **AN**-Konzentration absenken. Bei signifikanten **AN**-Verdampfungsverlusten stellt sich die Frage, welche Festkörperreaktionen bzw. Phasenumwandlungen stattfinden. Anhand der Kristallisationseigenschaften und der thermoanalytischen Untersuchungen ist eine Ausscheidung von **AS** wahrscheinlich, dieser Fall wurde hier aber nicht näher untersucht.

Tabelle 4.5 fasst die Ergebnisse der Verdampfungsexperimente zusammen. Die Verdampfungsraten von **2:1** und **3:1** waren mit durchschnittlich 75 bzw. 81% etwas höher als erwartet. Dieser Umstand kann aber mit der nicht perfekten Reinheit der im Aerosolgenerator erzeugten Doppelsalze erklärt werden, da schon sehr geringe Anteile von freiem Ammoniumnitrat höhere Verdampfungsraten erzeugen können.

Tab. 4.5: Ergebnisse der Messungen der Verdampfungsraten von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (**AN**),  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**2:1**) und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (**3:1**). Alle Nitrat-Verlustraten basieren auf einem Luftvolumen von  $1 \text{ m}^3$  trockener Reinsluft, die durch das Filterpack gesaugt wurde. Der Anteil des verdampften Nitrates entspricht der auf dem Nylonfilter abgeschiedenen Salpetersäure. Die Mittelwerte bzw. Fehlerangaben beruhen auf 5 Experimenten je Phase.

Phase	Nitrat ( $\mu\text{g}$ )		Verlustrate relativ zu AN %
	Partikelfilter	Nylonfilter	
<b>AN</b>	$88.5 \pm 5$	$9.6 \pm 0.7$	
<b>2:1</b>	$94.0 \pm 4$	$7.2 \pm 0.4$	$75 \pm 7$
<b>3:1</b>	$95.5 \pm 6$	$7.8 \pm 0.3$	$81 \pm 7$

Diese Experimente zeigen, dass offensichtlich zumindest die Kinetik der Verdampfung entsprechend der Konzentration von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in den Doppelsalzen vermindert ist. Aufgrund der thermochemischen Daten ist jedoch zu erwarten, dass auch die Gleichgewichtsdampfdrücke über den Doppelsalzen, als einer Art von fester Lösung von **AN** in **AS**, erniedrigt sind. Dennoch steht eine präzise Bestimmung der Gleichgewichtsdampfdrücke über den reinen Doppelsalzen aus, da eigene Experimente zur Dampfdruckbestimmung fehlschlagen bzw. keine sinnvollen Reproduktion der Literaturwerte für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ermöglichte.

### 4.3 Qualitative Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubanteile

Im Folgenden werden die qualitativen Ergebnisse der Phasenbestimmung und RHXRD Untersuchungen der realen Probenahme-Kampagnen Stralsund(I) und Hamburg(II) dargestellt. Beide Kampagnen wurden bewusst im Winter durchgeführt, weil insbesondere an klaren, kalten Tagen mit hinreichend niedrigen Luftfeuchten eine höhere Wahrscheinlichkeit angenommen wurde, die Existenz der Doppelsalze in der Atmosphäre nachweisen zu können.

#### 4.3.1 Probenahme-Kampagnen Hamburg und Stralsund

Die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse für die Grob- und Feinstaubanteile beider Probenahmen fassen die Abbildungen 4.29 und 4.30 zusammen.

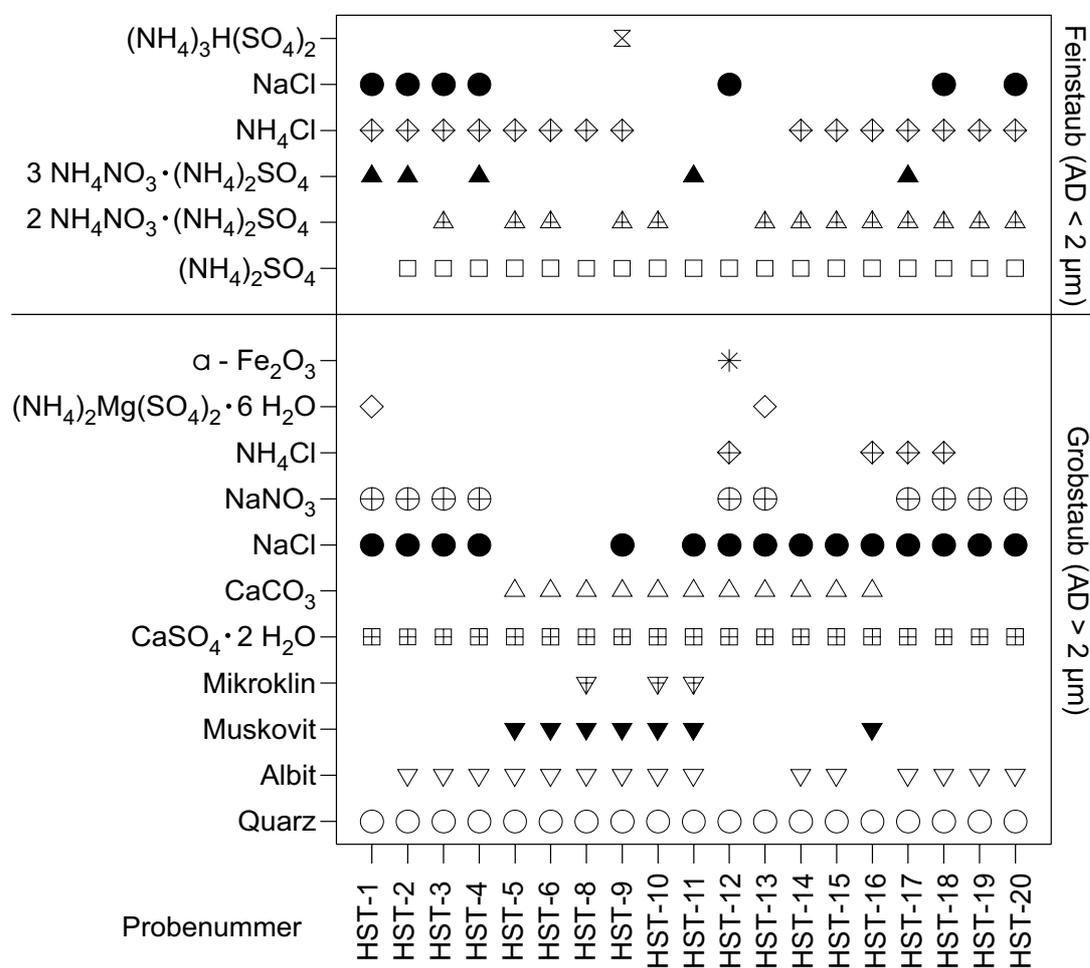


Abb. 4.29: Übersicht der für die Probenahme-Kampagne Stralsund (I) detektierten (HVS-Impaktor-) Grobstaub- und (LVS-Trockner-) Feinstaubphasen (OED-XRD).

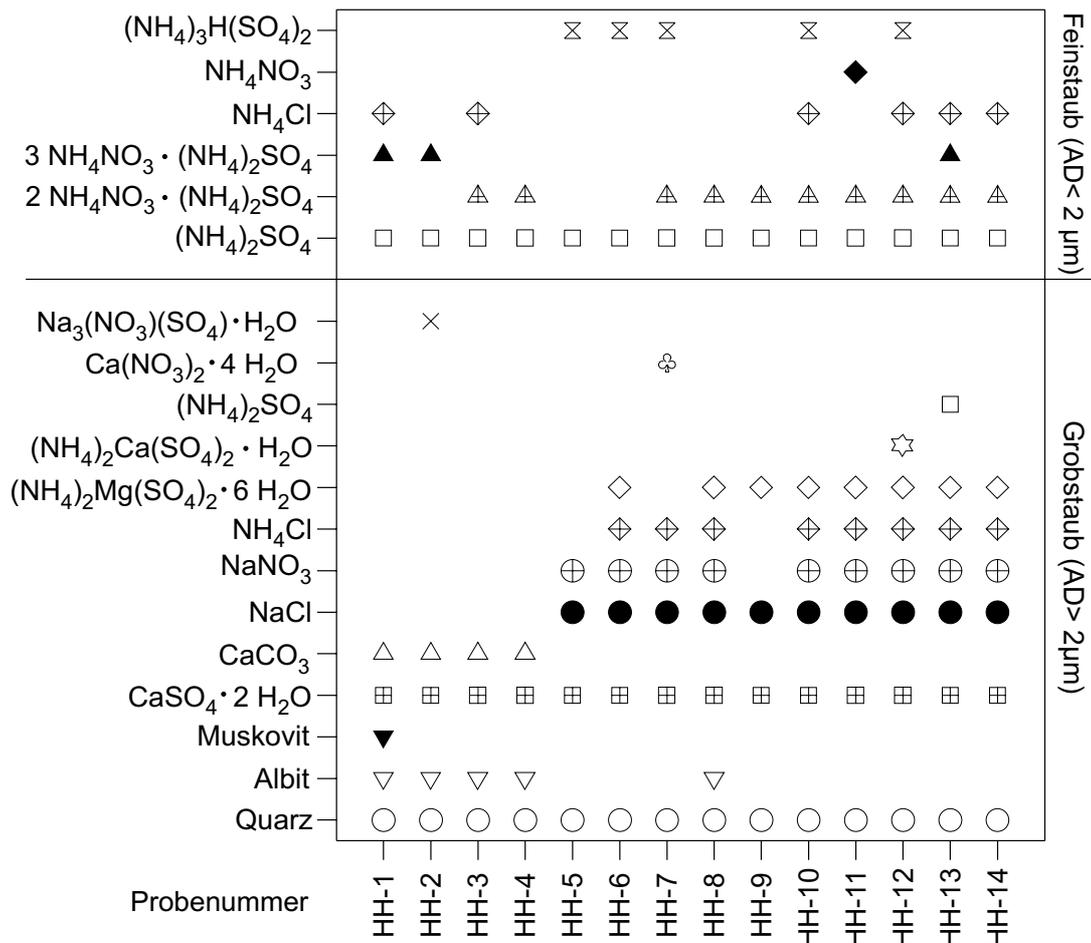


Abb. 4.30: Übersicht der für die Probenahme Kampagne-Hamburg (II) detektierten (HVS-Impaktor-) Grobstaub- und (LVS-Trockner-) Feinstaubphasen (OED-XRD).

Die beiden Probenahme-Standorte zeigen überwiegend sehr ähnliche Phasenzusammensetzungen, dennoch finden sich eine Reihe sehr spezifischer Unterschiede. In jeder Probe wurden Quarz, Gips, AS und je eines der Doppelsalze (2:1 / 3:1) detektiert. Für den Feinstaubanteil reflektiert dies die typische Zusammensetzung aus überwiegend Ammonium, Sulfat und Nitrat. Für die meisten Proben muss hinsichtlich der Feinstaubanteile jedoch berücksichtigt werden, dass die Proben mit Hilfe der Trockner-LVS-Probenahmetechnik gesammelt wurden. Die genannten Phasen lagen daher bei den überwiegend hohen relativen Feuchten nicht in kristalliner Form in der Atmosphäre vor (siehe Tabellen 4.8 und 4.9). Die durch die Anwendung der Trocknertechnik erzeugten Phasen erlauben insbesondere über die Kristallisation von **2:1** und **3:1** Aussagen über die interne oder externe Durchmischung der Aerosole (Kap. 4.4.2).

Für die Hamburg-Probenahme fällt die Detektion von Letovicit ab Probe HH-5 auf, welche mit dem starken Einfluss von Seesalz einhergehen. Die Acidität der Aerosole für die Proben HH-5 bis HH-14 äußert sich auch im Fehlen von Calcit und der Umwandlung von NaCl zu  $NaNO_3$ . Die Existenz von  $NH_4Cl$  im Grobstaub deutet auf die partielle Reaktion von AN mit NaCl hin, was sich auch in den höheren Konzentrationen gegenüber dem Feinstaubanteil zeigt (Kap. 4.4).

Insgesamt zeichnen sich für die Hamburg-Probenahme zwei wesentliche Zeiträume ab. Bis Probe HH-5 fällt die Detektion von Calcit und Feldspäten auf, während Halit bzw. Seesalz fehlen. Die Identifikation von Muscovit und Albit bzw. generell von Glimmern und Feldspäten ist in den realen Probengemischen äußerst schwierig und unsicher, da nur wenige Reflexe zur Identifikation zur Verfügung standen. Die Zuordnung der ansonsten nicht identifizierbaren Reflexe zu diesen weit verbreiteten Krustenmaterialien erscheint jedoch als zumindest sehr wahrscheinlich. Ein Beispiel für die Komplexität der Diffraktogramme realer Proben zeigt die Abbildung 4.31 der Grobstaubprobe HST-G-9.

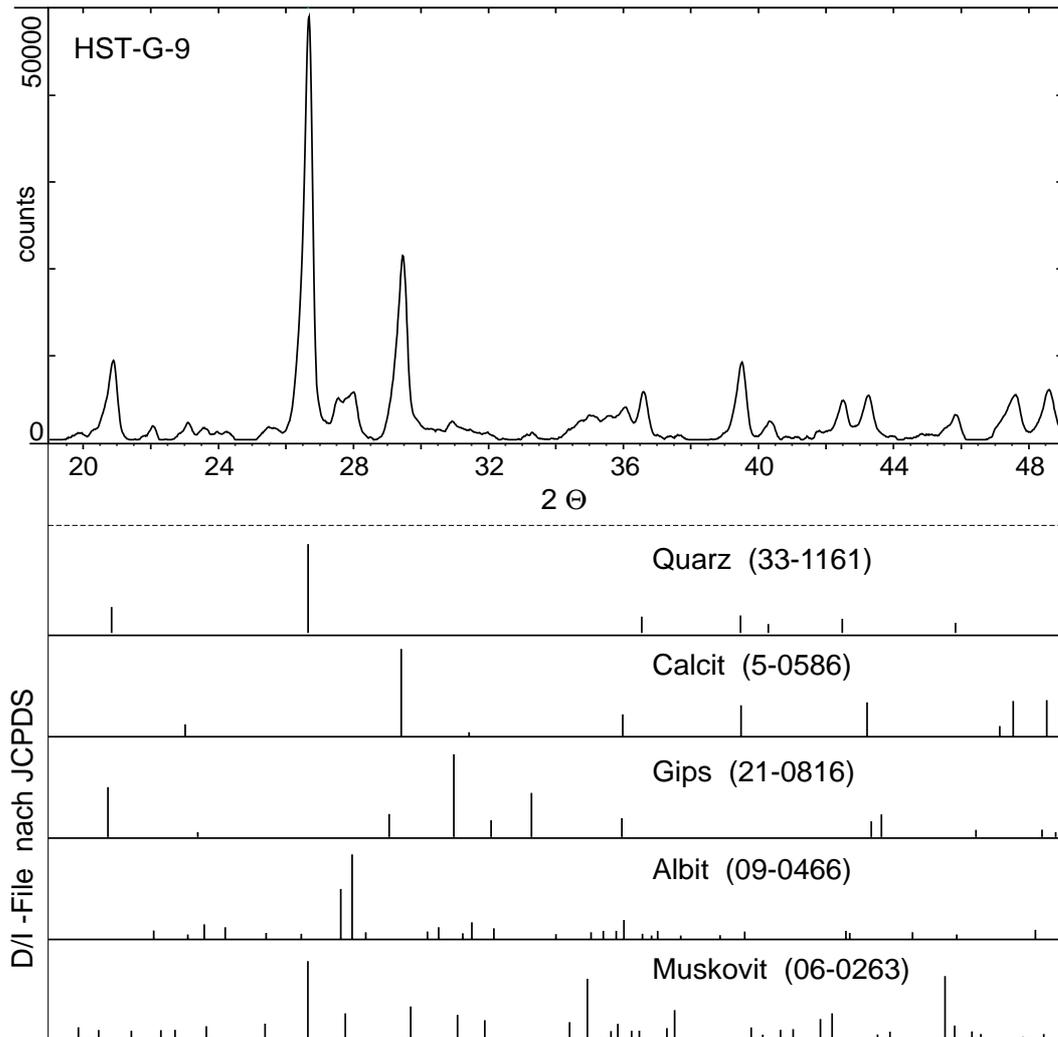


Abb. 4.31: Diffraktogramm und JCPDS-d/I-Daten für die Grobstaub-Probe HST-G-9.

Die Detektion von Calcit in denselben Proben ist dagegen nicht unbedingt ein Hinweis auf den stärkeren Einfluss von Krustenmaterial, da starke Calcit- bzw. CaO- Emissionen von Zementwerken- und Entschwefelungsanlagen herrühren können (Kap. 2.1). Ab Probe HH-5 zeigt sich der Einfluss von Seesalz- bzw. Seeluft-beeinflusster Luftmassen. Die beobachteten Halit-Konzentrationen ab Probe HH-5 stammen nicht von Tausalz-Applikationen, da in dieser Periode keine Notwendigkeit für Streueinsätze bestand.

Die Existenz von Letovicit ist außerdem ein guter Indikator, dass die Luftmassen durch Seeluft dominiert wurden (BASSET 1970). Die Abbildungen 4.32 und 4.33 zeigen die dennoch drastischen Unterschiede der quantitativen Zusammensetzung der Grobstaub-Proben HH-G-6 und HH-G-8, obwohl die qualitative Zusammensetzung bis auf Albit praktisch identisch war, und sie scheinbar vergleichbaren Quelleneinflüssen unterlagen. Lediglich in der Feinstaub-Zusammensetzung zeichnen sich qualitative Unterschiede der Proben HH-6 und HH-9 ab, welche die größere Acidität der Probe HH-6 erklären. In Probe HH-6 fand sich Letovicit und keine der Nitratverbindungen, wogegen Probe HH-8 das Doppelsalz 2:1 aufwies. Die deutlich erhöhte Konzentration von  $\text{NaNO}_3$  gegenüber  $\text{NaCl}$  in Probe HH-6 erklärt sich daher aus der Verdrängung von Salpetersäure durch Schwefelsäure bzw. schwefelsaures Ammonium und der Reaktion der Salpetersäure mit  $\text{NaCl}$  zu  $\text{NaNO}_3$ .

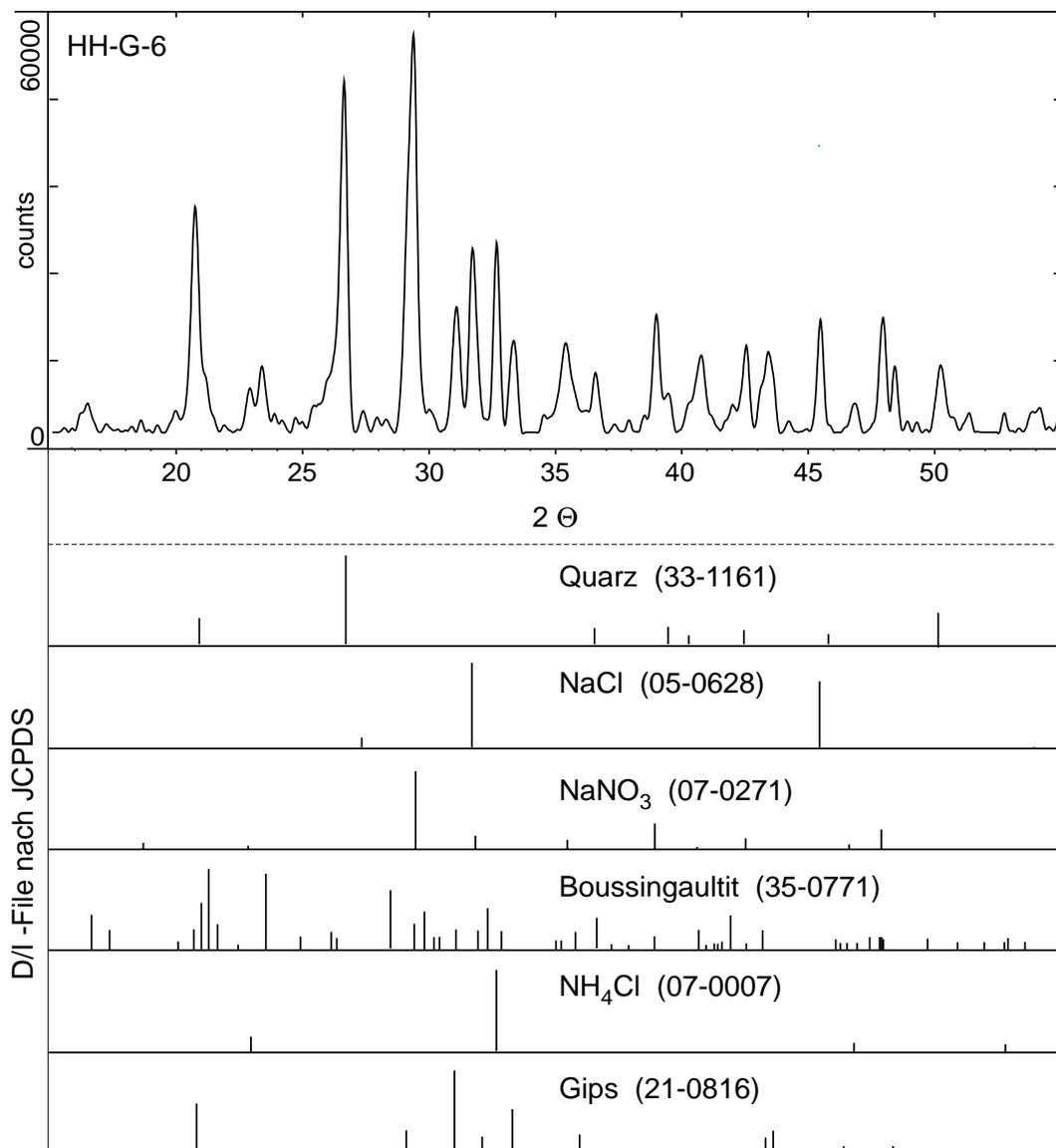


Abb. 4.32: Diffraktogramm und JCPDS-d/I-Daten für die Grobstaub-Probe HH-G-6.

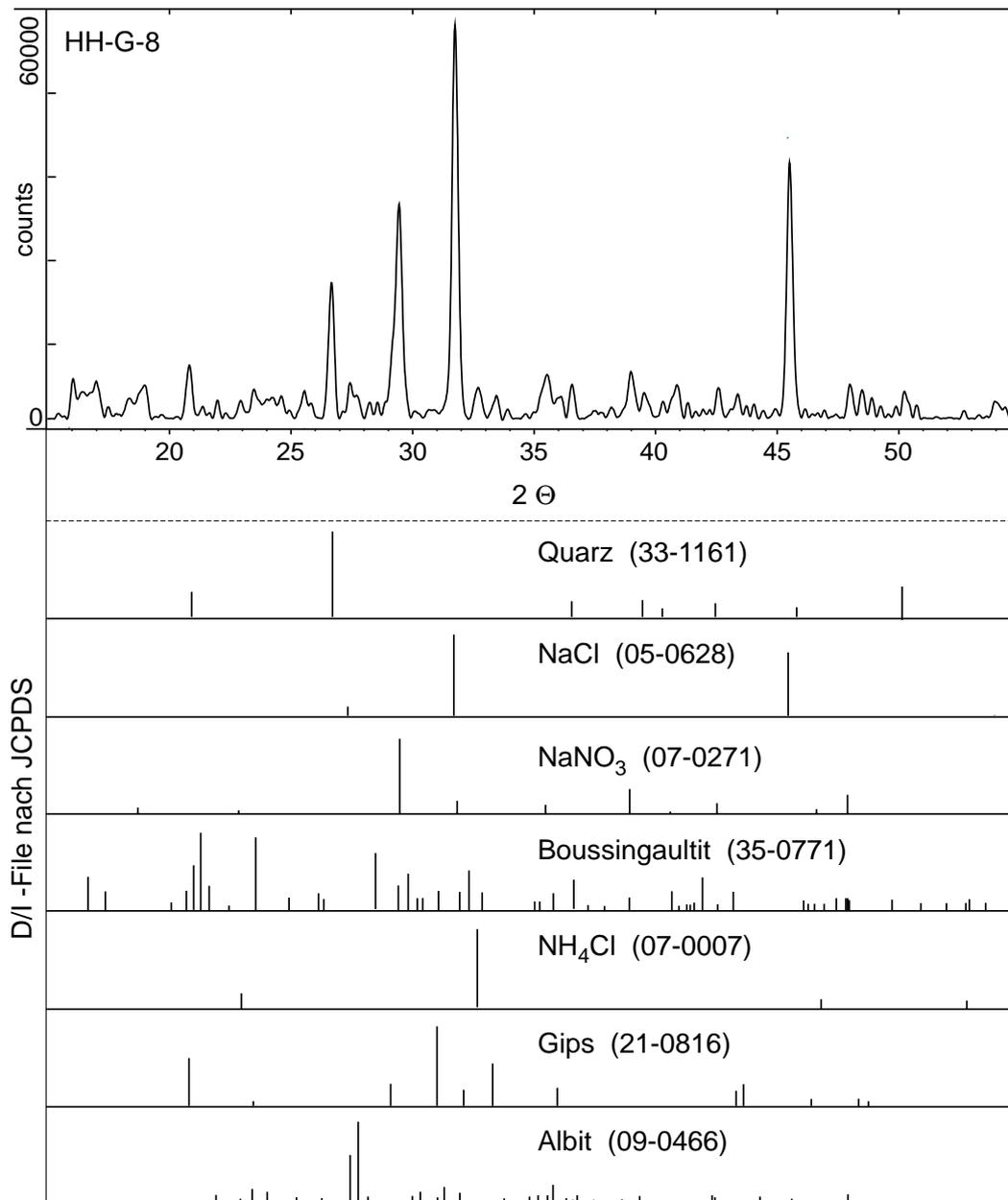


Abb. 4.33: Diffraktogramm und JCPDS-d/I-Daten für die Grobstaub-Probe HH-G-8.

Das Beispiel der Proben HH-6 und HH-8 verdeutlicht zudem, wie wichtig die Quantifizierung der Phasenanalyse ist, um zu eindeutigen Interpretationen zu gelangen. Erst die Quantifizierung erlaubt eine Massenbilanzierung, welche die Reaktions-mechanismen belegen können (Kap. 4.4.2).

Kristallines AN konnte eindeutig in der Probe HH-11 nachgewiesen werden, allerdings gilt auch hier wieder die Einschränkung, dass während dieser Probenahme die RHD von AN stets überschritten war und es sich somit um ein Artefakt der Trockner-Probenahme handelt.

Für die Stralsund-Kampagne ergibt sich ein deutlich komplizierteres Bild. Die Proben HST 1-4 und 11-20 zeigen den Einfluss von Seesalz, unterbrochen von einer Periode der Proben HST 5-10 ohne NaCl und mit dem Einfluss von mineralischen Komponenten in Form von Calcit,

Feldspäten und Glimmern. Auch für die Stralsund-Proben gilt, dass die eindeutige Identifizierung der Feldspäte und Glimmer äußerst schwierig ist und lediglich die plausibelste Identifizierung einer Reihe von Reflexen bietet. Für die Proben mit Seesalz-Einfluss zeigt sich eine Fraktion von NaCl im Feinstaub, was aber eine Folge des verwendeten Schlitzdüsenimpaktors sein könnte. Durch die kleine Schlitzlänge sind größere relative Randeefekte der Düse zu erwarten, welches sich in einer schlechteren Abscheidekapazität äußert. Trotz der Existenz von NaNO<sub>3</sub> im Grobstaub fehlt hier jedoch Ammoniumchlorid für die Proben HST 1-4, welches sich nur im Feinstaub zeigt. Die Existenz von Calcit sowohl in der Periode HST 5-10 und der Seesalz-beeinflusste Periode HST 11-16 spricht für zwei unabhängige starke Quellen. Für diese Periode fehlt NaNO<sub>3</sub>, weil wahrscheinlich das Calcit die basischere Senke für Salpetersäure darstellte. Jedoch konnte nur für die Hamburg Probe HH-7 Calciumnitrat nachgewiesen werden. Die Koexistenz von Calcit und Letovicit für die Probe HST-9 zeigt, dass sich die in Kapitel 4.1 anhand der chemischen Analysen beschriebene Effektivität der Impaktorprobenahme für die artefakt-reduzierte Probenahme basischer Grobstaub-Komponenten auch in der Phasenanalyse bestätigt.

Hinsichtlich der qualitativen Phasenanalyse lässt sich zusammenfassend sagen, dass insbesondere die Identifikation (und Quantifikation, Kap. 4.4) der Grobstaub-Komponenten wertvolle Interpretationshilfen hinsichtlich der Aerosolquellen und Reaktionen liefern kann. Da es sich im Grunde um eine einfache Impaktorprobenahme mit kommerziell erhältlichen Sammelgeräten handelt, ist der Aufwand verglichen mit der LVS-Trockner-Probenahme für die Feinstaubanteile sehr gering. Die Probenaufarbeitung und Quantifizierung ist zudem einfacher und erfordert keine speziellen Apparaturen oder Kalibrationsstandards.

Die Bestimmung der Feinstaubphasen mit Hilfe der LVS-Trockner-Probenahme ist dagegen nur von begrenztem Nutzen, solange die relativen Luftfeuchten über 75-80% liegen (siehe Kap. 4.4, 4.5). Ab Luftfeuchten von über 80% liegen selbst bei niedrigen Temperaturen AS und NH<sub>4</sub>Cl in gelöster Form vor. Der Vergleich der LVS- und HVS-Feinstaub-Phasenanalysen in den Tabellen A6.6.1+2 im Anhang zeigt jedoch, dass zumindest die interne Mischung der Aerosoltröpfchen bewahrt wird.

#### **4.3.2 Deliqueszenzeigenschaften realer Aerosolproben**

Nach der Klärung der Deliqueszenzeigenschaften der künstlich hergestellten Doppelsalze galt es, die Existenz von **2:1** und **3:1** in realen Aerosolen als Funktion der r.F. zu untersuchen. Auch hier spielt der Einsatz der LVS-Trocknerprobenahme eine wichtige Rolle, da so die interne Mischung der gesammelten Aerosole erhalten blieb. Die in Kapitel 2.4.1 besprochenen, bisher veröffentlichten Untersuchungen vernachlässigen diesen Faktor und kommen zusammen mit den (phasen-)unspezifischen, gravimetrischen Messungen zu anderen Schlüssen.

Die wichtigste Frage im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen war, ob die RHDs der detektierbaren Feinstaubphasen auch in realen Mischungen erhalten bleiben. Dies ist insbesondere dann von besonderem Interesse, wenn eine Phase mit niedrigerer RHD Wasser aufnimmt und eine Lösung bildet. Die Wasseraktivität der so erzeugten Lösungen kann nur maximal der Wasserdampfaktivität der Luft (=r. F.) entsprechen und sollte daher eine Phase mit höherer RHD nicht lösen. Diese Sichtweise widerspricht jedoch der möglichen Erniedrigung der gemischten RHD (MRHD), die sich aus dem Lösen der Phase mit höherer RHD in der Salzlösung mit niedrigerer Wasseraktivität ergeben würde. Letztere Sichtweise entspricht auch eher der intuitiven Interpretation, dass nach der Bildung einer flüssigen Phase durch die Deliqueszenz hygroskopischer Verbindungen alle anderen Salze graduell in Lösung gehen sollten. Dieser Ansicht liegt wahrscheinlich auch die lange währende Akzeptanz des von TANG (1980) veröffentlichten Wertes der RHD für **2:1** zugrunde.

Für beide Probenahme-Kampagnen in Hamburg und Stralsund wurde nur für die Probe HST-9 konstant niedrige Luftfeuchten beobachtet, die unter der RHD aller möglichen Ammoniumsalze lag. Die Abbildung 4.34 zeigt die Verläufe der Luftfeuchte und -temperatur über den Probenahmezeitraum und die nach Abb. 4.28 bzw. Gleichung 4.9 als Funktion der Temperatur berechneten RHDs der Ammoniumsalze.

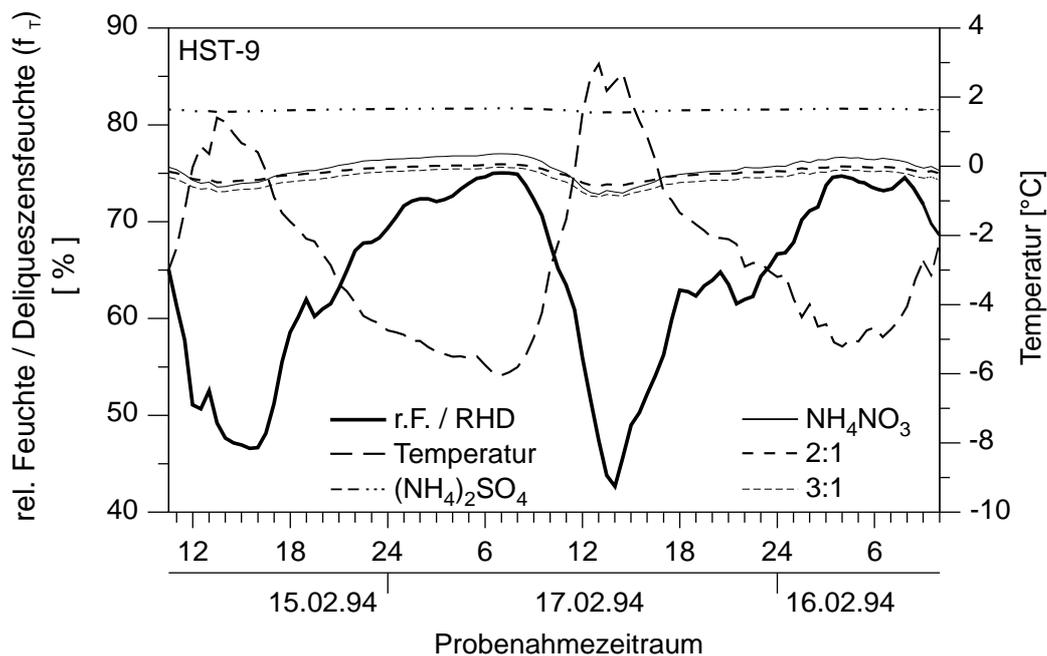


Abb. 4.34: Temperatur-, Feuchte- und Deliqueszenzfeuchtenverläufe für die Probe HST-9.

Abb. 4.34 verdeutlicht, wie wichtig die Kenntnis der RHD als Funktion der Temperatur ist, um die mögliche Existenz der kristallinen Phasen in der Atmosphäre zu berechnen. In diesem Zusammenhang ist die in dieser Arbeit erstellte Erweiterung des Löslichkeitsdiagrammes von AN-AS-H<sub>2</sub>O von großer Bedeutung, da bislang nur Daten bzw. Modelle bis 0°C bestanden.

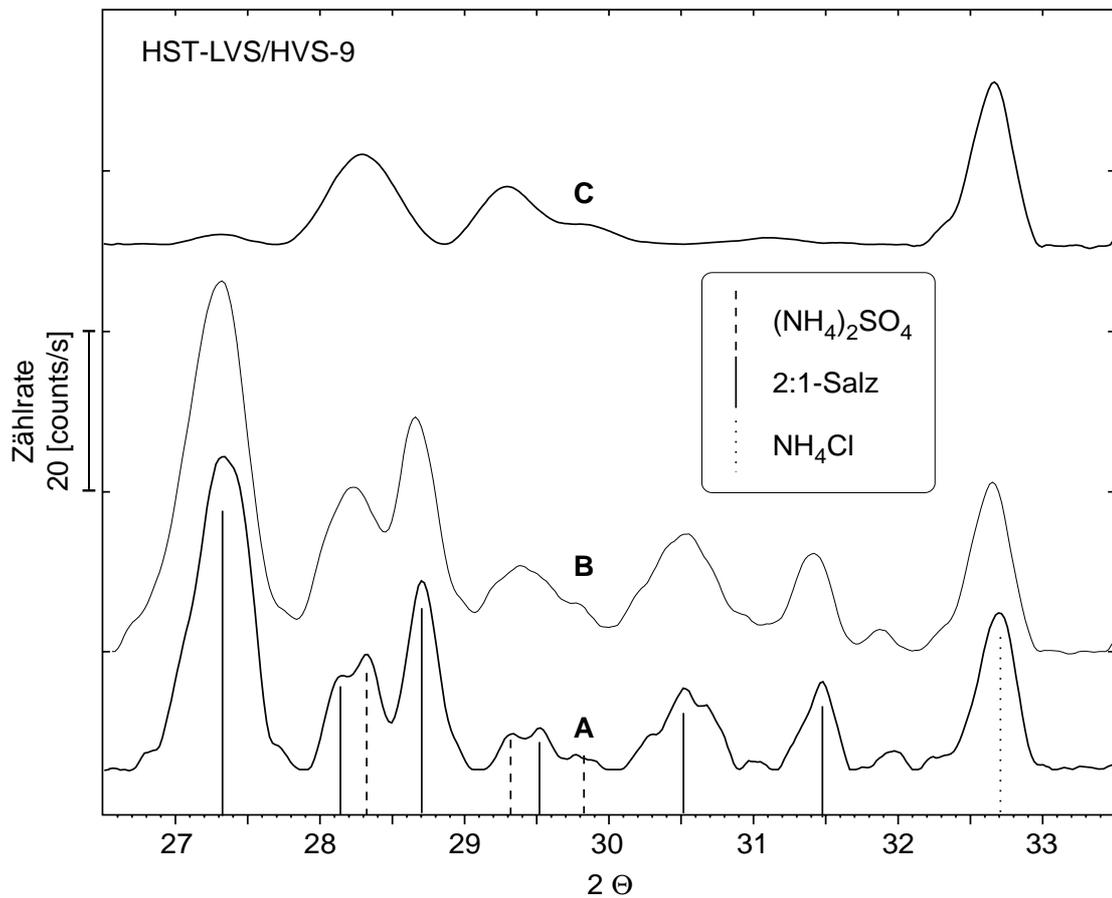


Abb. 4.35: Vergleich der Diffraktogramme der LVS(A)-, HVS(B)-Feinstaubfilter sowie das RHXRD-Diffraktogramm des LVS-Filters bei 67% relativer Feuchte und 298K der Probe HST-9 (C).

Die Abbildung 4.35 zeigt die Diffraktogramme der LVS(A)- und HVS(B)-Feinstaub-Probenahme der Probe HST-9. Da zu keiner Zeit die RHD der Ammoniumsalze überschritten wurde, zeigen die LVS- und HVS-Proben ein praktisch identisches Diffraktogramm. Dies war für keine der anderen Proben beider Kampagnen der Fall. Wenn auch in manchen Fällen ähnliche Phasenzusammensetzungen detektierbar waren (siehe Anhang A6.6, Tab. 6.6.1+2), zeigten sich in den Diffraktogrammen immer Unterschiede hinsichtlich der relativen Linienintensitäten und -breiten (Kap 4.4). Abb. 4.35 (C) zeigt schließlich die Deliquescenz von **2:1** bei 67% r.F. (298K). Sowohl AS und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bleiben nach der Deliquescenz von **2:1** erhalten und Reflexe blieben bis zu r.F. von 77% stabil. Die etwas geringeren RHDs von **2:1**, AS und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in den realen Proben erklären sich wahrscheinlich aus dem geringeren Kristallisationsgrad bzw. der Kristallitgröße (Kap. 4.4, Tab. 4.7).

Die Temperatur-, Feuchte- und Deliquescenzfeuchteverläufe der Proben in den folgenden Beispielen (HH-6,-8, HST-7) sind im Anhang Kap. A7 (Seite A45-46) dargestellt. Aufgrund der hohen Luftfeuchten wurde jedoch im Gegensatz zu HST-9 selbst die RHD für AS und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis auf kurze Perioden konstant überschritten.

Anhand der Probe HH-8 ist in Abb. 4.36 dargestellt, wie stark die LVS(A)- und HVS(B)-Probenahme für feuchte Wetterlagen abweichen kann. Trotz hoher Nitratanteile (Kap. 4.4) fehlt für die HVS-Probe kristallines **2:1** oder AN. Abbildung 4.36 (C) zeigt die Deliquescenz von **2:1** bei 68% r.F (298K) und das Bestehen der AS-Fraktion. Die Probe wurde bis 75% r.F. ausgesetzt, wobei sich das Diffraktogramm gegenüber (C) nicht veränderte. Um zu untersuchen, in welchem Ausmaß die Doppelsalze auf dem Filter rekristallisieren können, wurde die Probe nach der Befeuchtung auf 75% r.F. schlagartig trockener Druckluft ausgesetzt. Das Diffraktogramm 4.36 (D) zeigt, dass nach der schnellen Trocknung ein Teil des **2:1**-Doppelsalzes rekristallisierte, wenn auch mit stark veränderten, relativen Intensitätsverhältnissen. Die Probe wurde anschließend 85% r.F. ausgesetzt und wiederum schlagartig getrocknet. Das hier nicht gezeigte Resultat war die Kristallisation von stark texturiertem AS und das Fehlen von **2:1** ähnlich der HVS-Probe (B).

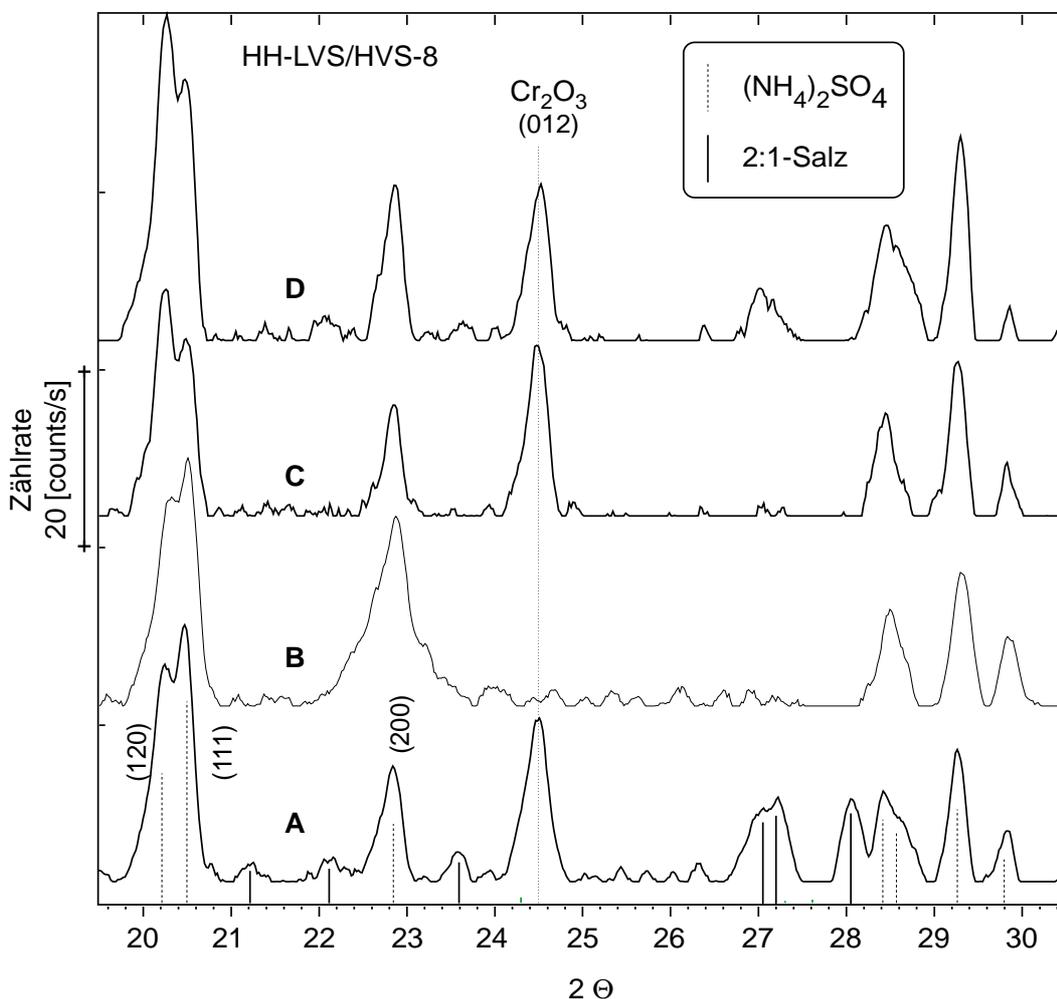


Abb. 4.36: Vergleich der Diffraktogramme der LVS(A)-, HVS(B)-Feinstaubfilter sowie das RHXRD-Diffraktogramm des LVS-Filters bei 68% r.F, 298K (C) der Probe HH-8. Das Diffraktogramm (D) wurde nach schneller Trocknung der LVS-Probe nach Halten bei 75% r. F. gemessen.

Abbildung 4.37 (A-F) zeigt die zweistufige Deliquescenz des Doppelsalzes **3:1** über **2:1** zu **AS** anhand der Probe HST-7. Die Probe HST-7 zeigte den extremsten Gegensatz der LVS(**B**)- und HVS(**A**)-Feinstaubanalyse. Während die HVS-Probe neben kaum detektierbaren Mengen von **3:1** praktisch nur **AS** enthält, zeigte das Diffraktogramm der LVS-Probe (**B**) neben Spuren von **AS** überwiegend das **3:1**-Doppelsalz sowie große Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

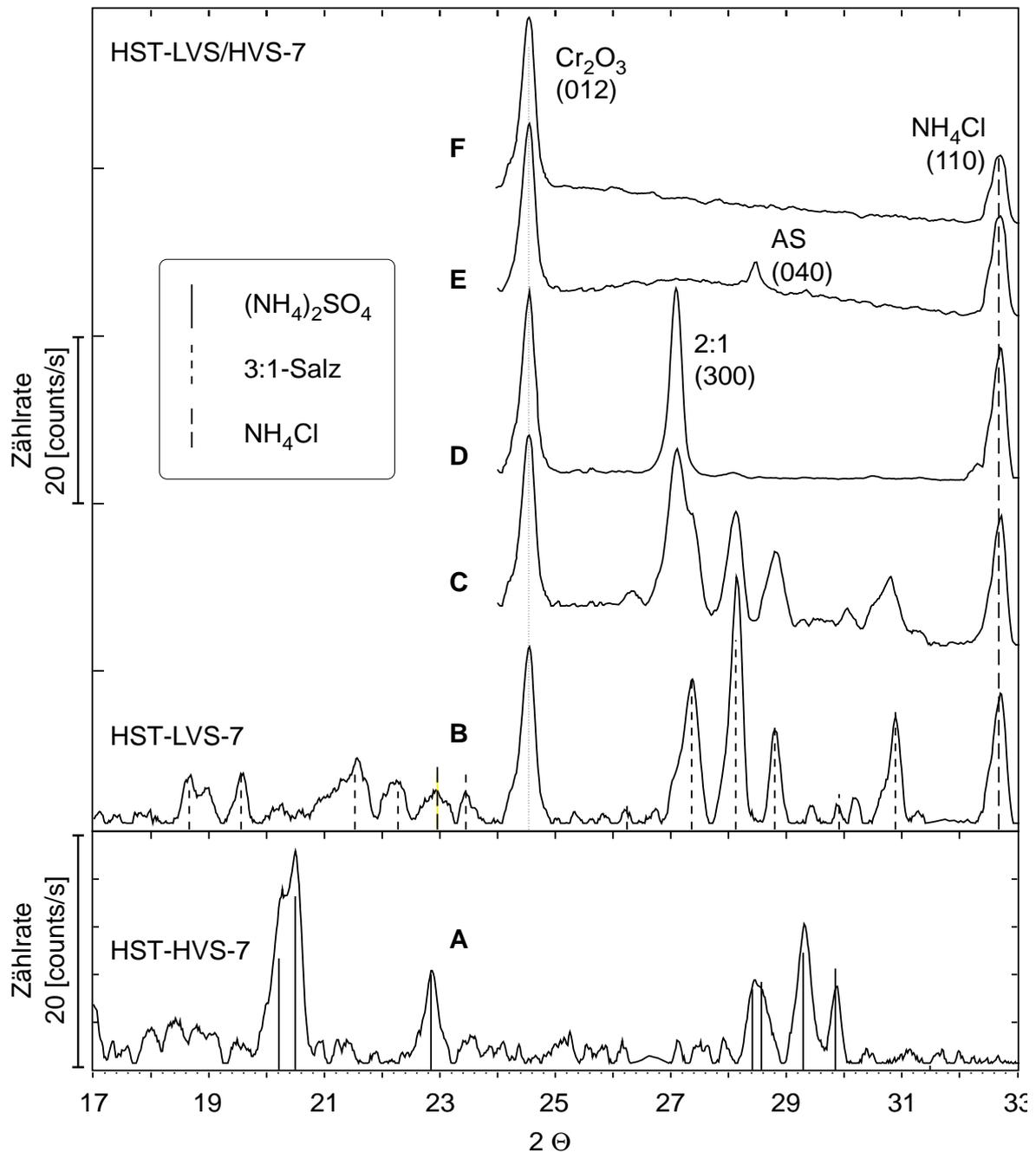


Abb. 4.37: Vergleich der Diffraktogramme der LVS(**B**)-, HVS(**A**)-Feinstaubfilter sowie RHXRD-Diffraktogramme des LVS-Filters der Probe HST-7: (**C**), (**D**) 63% r. F., (**E**) 66% r. F., (**F**) 77% r. F. (alle bei 298K).

Das RHXRD-Diffraktogramm der LVS-Probe (C) zeigt den Beginn der Deliquescenz von **3:1** und die Bildung von **2:1** bei 63% r.F. (298K), welche in (D) nach ca. 10min abgeschlossen war. Bei einer Feuchte von 66% (E) zerfiel 2:1 unter Kristallisation von AS, welches sich bei 77% r.F (F) auflöste. Das verbliebene  $\text{NH}_4\text{Cl}$  blieb bis 79% r.F. erhalten.

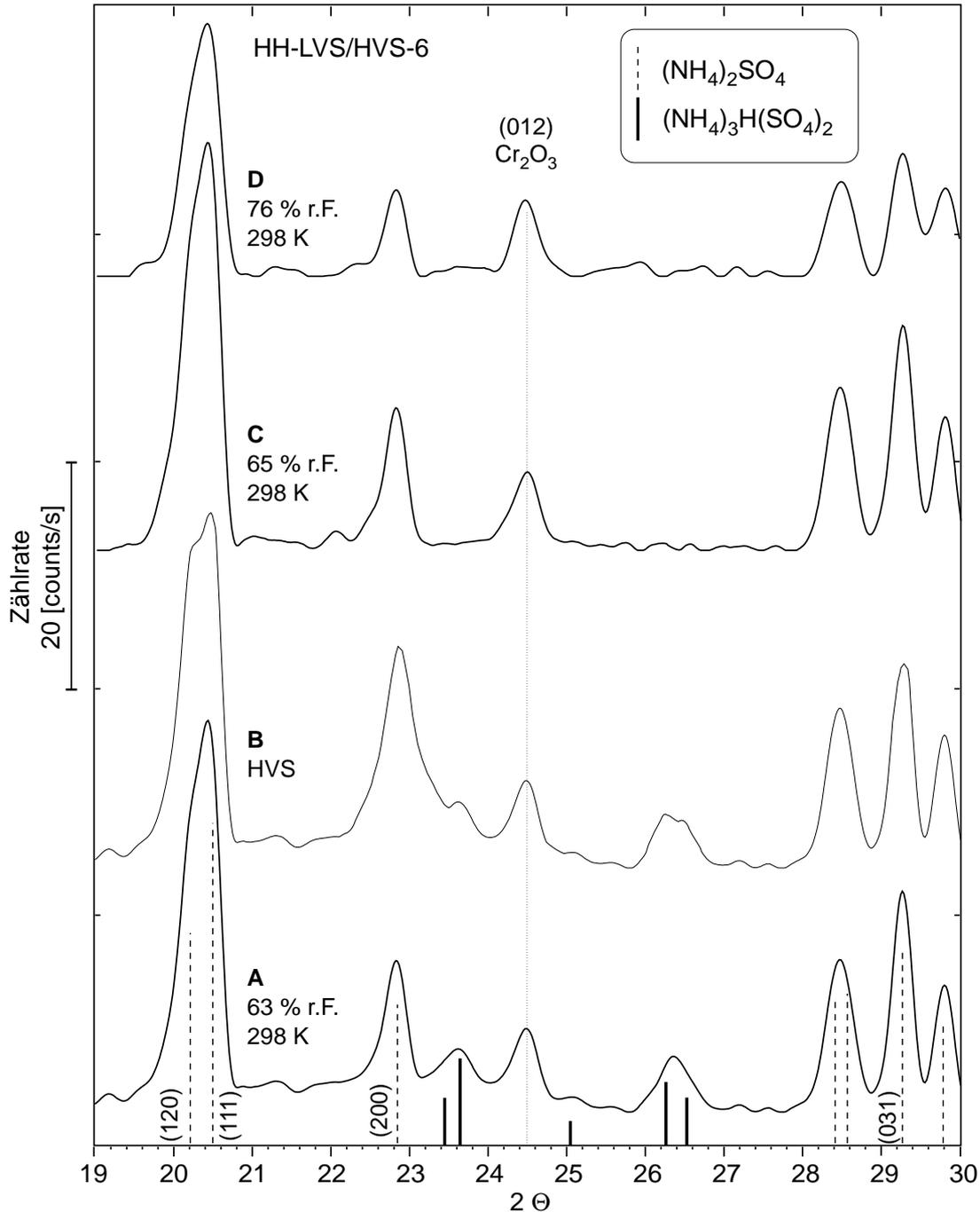


Abb. 4.38: Vergleich der Diffraktogramme der LVS(A)-, HVS(B)-Feinstaubfilter sowie RHXRD-Diffraktogramme des LVS-Filters der Probe HH-6: (C) bei 65% und (D) 76% r. F., 298K.

Die in Abb. 4.38(A-D) dargestellten Diffraktogramme der Probe HH-6 zeigen die Deliqueszenz von Letovicit. Obwohl die Probe HH-6 in einer Periode konstant hoher Luftfeuchten gesammelt wurde, gleichen sich die Diffraktogramme der LVS(A)- und HVS(B)-Feinstaubproben. Bei einer r.F. von nur 65% (RHD Letovicit = 69%, siehe Tab. 2.4) zerfloss das Letovicit (C), während AS bis zu einer Feuchte von 76% stabil blieb (D). Die frühe Deliqueszenz von Letovicit ca. 4% unterhalb der RHD könnte auf Schwefelsäure-Überschüsse hindeuten, zumal Letovicit eine inkongruent lösliche Verbindung darstellt (Kap. 2.4.1).

Neben den hier detailliert gezeigten RHXRD-Messungen der Proben HH-6, HH-8, HST-7 und HST-9 wurden weitere Proben der beiden Messkampagnen untersucht, wie in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6: Übersicht der weiteren RHXRD-Messungen (298K) an LVS-Feinstaubproben der Hamburg- und Stralsund-Messkampagnen.

Probe	RHXRD-Beobachtung
HST-14 (LVS)	Deliqueszenz von 2:1 bei 66% r.F.
HST-16 (LVS)	Deliqueszenz von 2:1 bei 64% r.F.
HST-19(LVS)	Deliqueszenz von 3:1 und 2:1 bei 61% r.F.
HH-9 (LVS)	Deliqueszenz von 2:1 bei 66% r.F.
HH-10 (LVS)	Deliqueszenz von 2:1 bei 65% r.F.
HH-11 (HVS)	Deliqueszenz von texturiertem AS bei 75% r.F.

Die weiteren Ergebnisse für die Deliqueszenz der Doppelsalze in realen Proben bestätigen, dass die RHD gegenüber den reinen Salze nur unwesentlich verringert ist. Diese Beobachtungen belegen die Annahme, dass anhand der Kenntnis der RHD (als  $F(T)$ ) die Möglichkeit der Existenz eines Salzes als feste Phase in ambienten Aerosolen bestimmt werden kann. Allerdings muss bei diesen Betrachtungen beachtet werden, dass dieser Schluss nur für den einfacheren Fall steigender Luftfeuchten gilt. Wesentlich komplizierter sind die Vorgänge bei sinkenden Feuchten aufgrund der größeren Hysterese-Effekte und der inkongruenten Löslichkeit einiger Phasen. Bei den hier betrachteten Proben bzw. dem Einsatz der LVS-Trocknertechniken bleibt daher die Frage bestehen, wie realistisch die Reaktionsbedingungen der schnellen Trocknung während der Probenahme verglichen mit atmosphärischen Vorgängen sind. Zur Klärung dieser Frage wären weitaus ausgedehntere Probenahmen notwendig. Insbesondere Probenahmen bei sehr niedrigen Feuchten und verschiedenen Temperaturen könnten Aufschluss geben, welche kristallinen Phasen tatsächlich in ambienten Aerosolen vorliegen (Kap. 4.5). Die erarbeiteten Ergebnisse beweisen jedoch, dass bei hinreichend niedrigen Luftfeuchten die Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze wichtige feste Phasen des Akkumulationsmodes darstellen können.

#### 4.4 Quantitative Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubkomponenten

Die in den folgenden Kapiteln graphisch dargestellten quantitativen Kalibrations- und Probandaten stehen in den Kapiteln A5. und A6. des Anhangs in tabellarischer Form zur Verfügung.

##### 4.4.1 Kalibrationsdaten der Quantitativen Pulverdiffraktometrie

Die analytischen Kenndaten der quantitativen Phasenanalyse mit Hilfe der XRD gliedern sich in relative und absolute Detektions- und Bestimmungsgrenzen. Im Falle der isolierten Grobstaubproben standen in der Mehrzahl ausreichende Probenmengen zur Verfügung, so dass die Bestimmungsgrenzen im Wesentlichen eine Funktion des relativen Gehaltes einer Phase in der Mischung aus Probe und internem Standard waren. Die Kalibrationsfunktionen sind daher als relative Konzentration versus normierte Intensität angegeben.

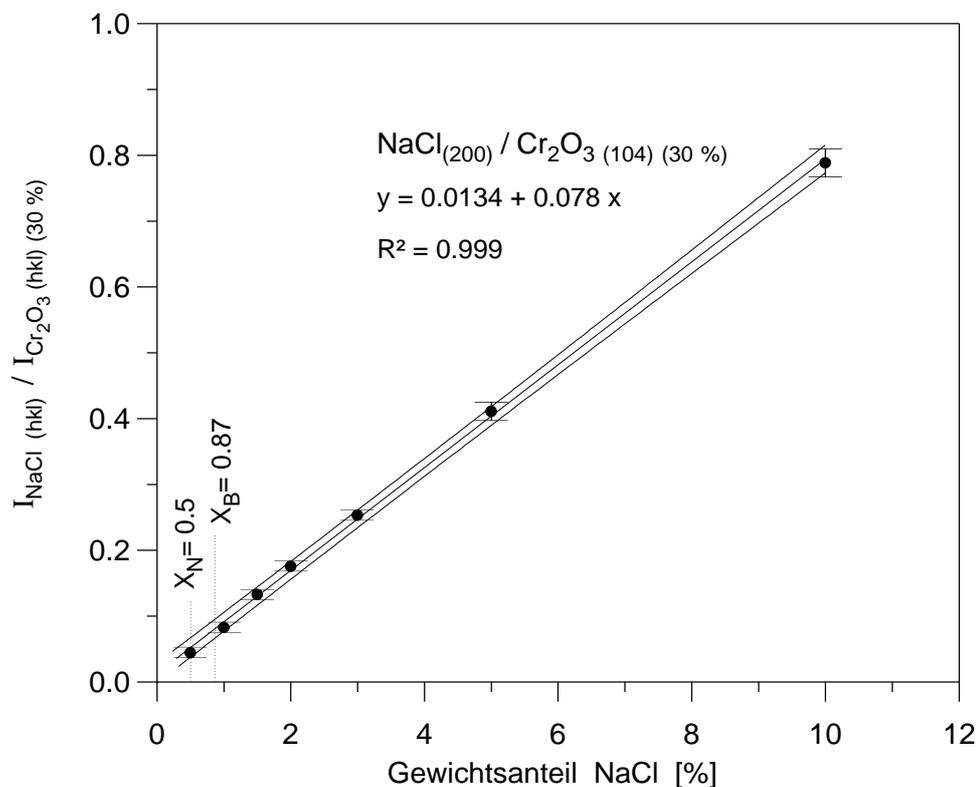


Abb. 4.39: Kalibrationsfunktion von NaCl in amorpher Glasspulvermatrix mit Eskolait als internem Standard (0.5 - 10%). Nachweisgrenze  $X_B=0.5\%$ , Bestimmungsgrenze  $X_N=0.87\%$ , relative Verfahrensstandardabweichung 3.0%.

Im Falle der filtergebundenen Phasen der Feinstaubproben, die in einer quasi-konstanten Matrix aus Filtermaterial und Belegung mit internem Standard eingelagert sind, wurden die Kalibrationsfunktionen als absolute Belegung gegen die normierte Intensität ausgewertet. Weil die durch die Probenrotation kreisrunde Ausleuchtung der Filterproben einer konstanten Oberfläche mit einem Durchmesser von 24 mm entsprach, können die so

angegebenen Flächenkonzentrationen direkt als absolute Phasenmengen bzw. Detektions- und Bestimmungsgrenzen angesehen werden.

Als eines der optimalen Beispiele für die Leistungsfähigkeit der QXRD hinsichtlich relativer Bestimmungsgrenzen in regulären Pulverproben zeigt die Abb. 4.39 für die Kalibration von NaCl. Die mit Hilfe des Vertrauensbereiches der Kalibrationsfunktion berechnete Nachweis( $X_N$ )- und Bestimmungsgrenze ( $X_B$ ) ergeben sich zu 0.5 bzw. 0.87% für NaCl in einer Matrix aus Quarzglaspulver und Eskolait. Für reale Proben sind diese daher äußerst niedrigen Bestimmungsgrenzen jedoch unrealistisch, da die Untergrundfunktionen komplizierter sind, aber vor allem weil eine Phase mit einem u.U. gerade sichtbaren Hauptreflex schon qualitativ nicht als detektiert gelten kann. Für die meisten Grobstaubphasen ergeben sich daher realistische Bestimmungsgrenzen von 3-5%, welche sich für die QXRD-Analyse eingesetzten Grobstaubmengen von ca. 10-50mg in absolute Bestimmungsgrenzen von 0.3 - 1 mg übersetzen lassen.

Die Abbildung 4.40 zeigt den großen linearen Bereich der QXRD für NaCl, welches die allgemeine Gültigkeit des in Kap. 3.3.3 dargestellten Konzeptes der internen Standardisierung belegt.

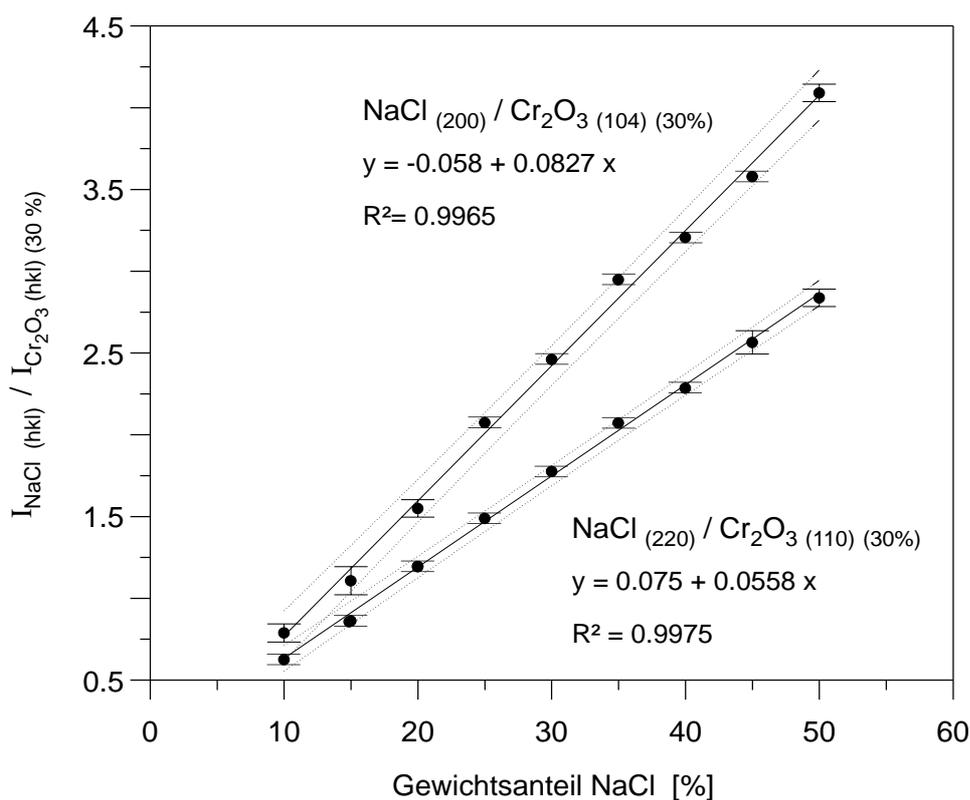


Abb. 4.40: Kalibrationsfunktion von NaCl in amorpher Glasspulvermatrix mit Eskolait als internem Standard (10-50%).

Für die Kalibration der Feinstaubphasen musste zunächst gezeigt werden, dass die Kristallitgrößen der durch Sprühtrocknung gewonnenen Salze der Kristallinität der realen Proben entsprechen.

Obwohl die anhand der bekannten typischen Trockenradien ambienter Aerosole gewählten Konzentrationen der zur Sprühtrocknung eingesetzten Lösungen hinsichtlich der Größenverteilung vergleichbare Partikel lieferten, musste die Kristallitgröße anhand der Linienbreiten überprüft werden. Die Abbildung 4.41 verdeutlicht den Effekt unterschiedlicher Partikelgrößen auf die Steigung der Kalibrationsfunktion für **AS**. Die Verwendung einer 5%igen AS-Lösung anstelle der für die Herstellung der Kalibrationsfilter verwendeten 0.1%igen Salzlösungen resultiert aufgrund der kubischen Wachstumsfunktion in einer durchschnittlichen Partikelvergrößerung von  $D_g=0.7\mu\text{m}$  zu  $2.6\mu\text{m}$ . Die um ca. 50% höhere Steigung der Kalibrationsfunktion für die größeren Partikel würde für reale Proben zu einer sehr signifikanten Unterbestimmung der betroffenen Phasen führen.

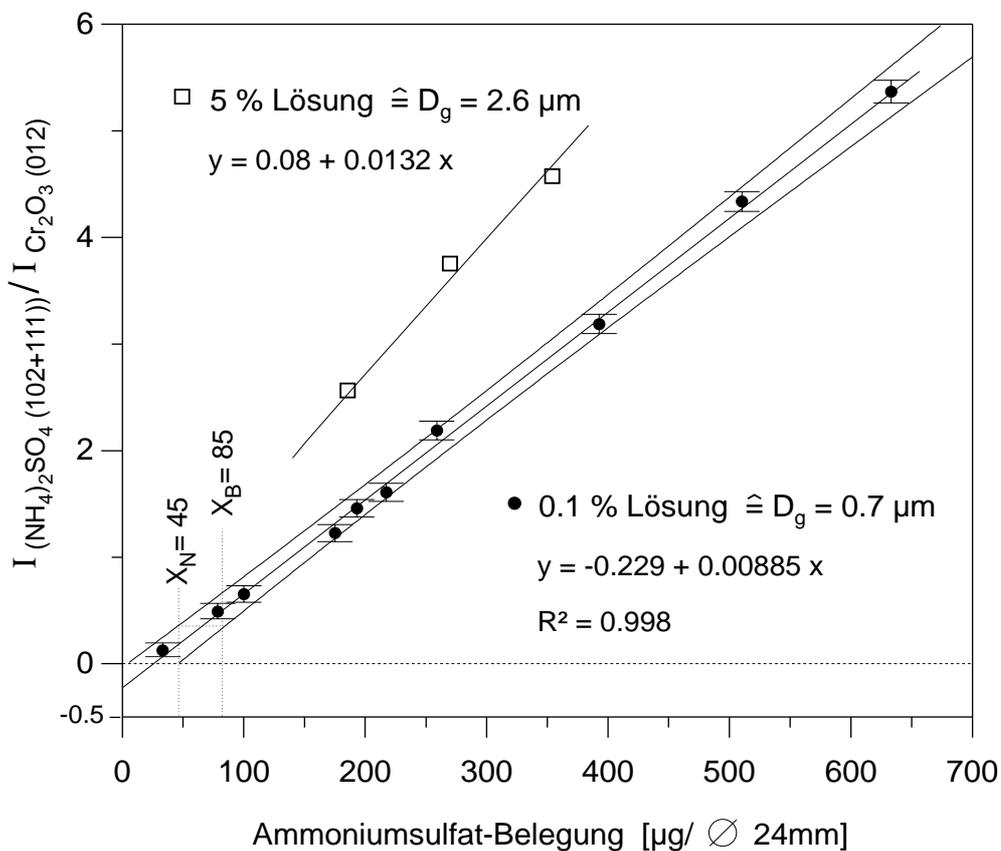


Abb. 4.41: Kalibrationsfunktion für Ammoniumsulfat-Filterstandards unterschiedlicher mittlerer Partikelgrößen. Die Herstellung der Standards erfolgte durch Sprühtrocknung von AS-Lösungen mit 5% und 0.1% AS. Nachweisgrenze (0.1% Lösungen,  $D_g=0.7\mu\text{m}$ )  $X_N=45\mu\text{g}$ , Bestimmungsgrenze  $X_B=85\mu\text{g}$ , relative Verfahrensstandardabweichung 5.8%.

Die Ergebnisse der Linienprofilanalysen bzw. Kristallitgrößen-Bestimmung nach Scherrer fasst die Tabelle 4.7 zusammen.

Tab. 4.7: Kristallitgrößen-Bestimmung nach Scherrer für Ammoniumsulfat in Feinstaub- und Standardproben.

Probe	FWHM (B) AS <sub>(111)</sub>	$\beta_{\text{korrigiert}}^1$	Dimension (Å)	Partikelgröße <sup>4</sup> D <sub>g</sub> (µm)
AS-5%Lösung	0.14	0.0297	2800	2.6 (1-4.2)
AS-0.1%Lösung	0.18	0.0519	1600	0.72 (0.25-1.1)
AS-gemahlen	0.20	0.0572	1500	<5
HST-15 (HVS) <sup>2</sup>	0.14	0.0297	2800	
HH-1 (HVS) <sup>3</sup>	0.18	0.0519	1600	
HH-3 (HVS) <sup>3</sup>	0.19	0.0551	1500	
HH-4 (HVS) <sup>2</sup>	0.16	0.0424	2000	
HH-10 (HVS) <sup>2</sup>	0.14	0.0297	2800	
HH-6 (HVS) <sup>2</sup>	0.15	0.0360	2300	
HST-8 (LVS)	0.17	0.0466	1800	
HST-9 (LVS)	0.18	0.0519	1600	
HST-10 (LVS)	0.17	0.0466	1800	
HST-15 (LVS)	0.17	0.0466	1800	
HH-6 (LVS)	0.18	0.0519	1600	

<sup>1</sup>Korrektur siehe KLUG und ALEXANDER (1973), instrumentelle Linienverbreiterung  $b=0.106$  (Si(111)), <sup>2</sup>überwiegend geringe Luftfeuchten, <sup>3</sup>überwiegend hohe Luftfeuchte (<sup>2+3</sup>siehe Tab. 4.4.2a+b), <sup>4</sup>ermittelt aus Berner-Impaktormessungen der Trockner-Aerosole.

Die Kristallit-Dimensionen für **AS**-Domänen für HVS-Proben bei geringen r.F. bzw. für alle LVS-Trocknerproben lassen sich somit auf ca. 1000-2000Å eingrenzen. HVS-Proben, welche bei hohen Feuchten gesammelt wurden, zeigen dagegen deutlich schärfere Reflexe. Dies ist wahrscheinlich auf eine Rekristallisation zu größeren Domänen auf dem Filter zu erklären. Die Domänengröße der durch Sprühtrocknung von 0.1%igen AS-Lösungen gewonnenen Kalibrationsstandards von ca. 1600Å stimmen daher gut mit denen der LVS-Proben überein. Die geometrischen Mittelwerte und Größenverteilungen der Partikelgrößen von  $D_g=0.7$  µm stehen im Einklang mit den für Ammonium, Nitrat und Sulfat beobachteten Werten z.B. nach SCHMOLKE (1994). Die durch Sprühtrocknung hergestellten Feinstaub-Standards sind daher so weit wie möglich den Eigenschaften realer Aerosole angepasst. Zusammen mit der guten Linearität der Kalibrationskurven der Filterstandards sollte daher eine akzeptable Genauigkeit der QXRD der Filterproben erreicht worden sein.

Die Abbildungen 4.42 und 4.43 zeigen die Kalibrationskurven für die Doppelsalze **2:1** und **3:1**. Sowohl für die Doppelsalze wie auch für **AS** wurden durchschnittlich Bestimmungsgrenzen von absolut etwa 100 µg erzielt. Auch wenn diese Werte für die QXRD filtergebundener Stäube sehr niedrig sind, zeigen sie die Limitierungen der quantitativen Phasenanalyse von Feinstaubproben.

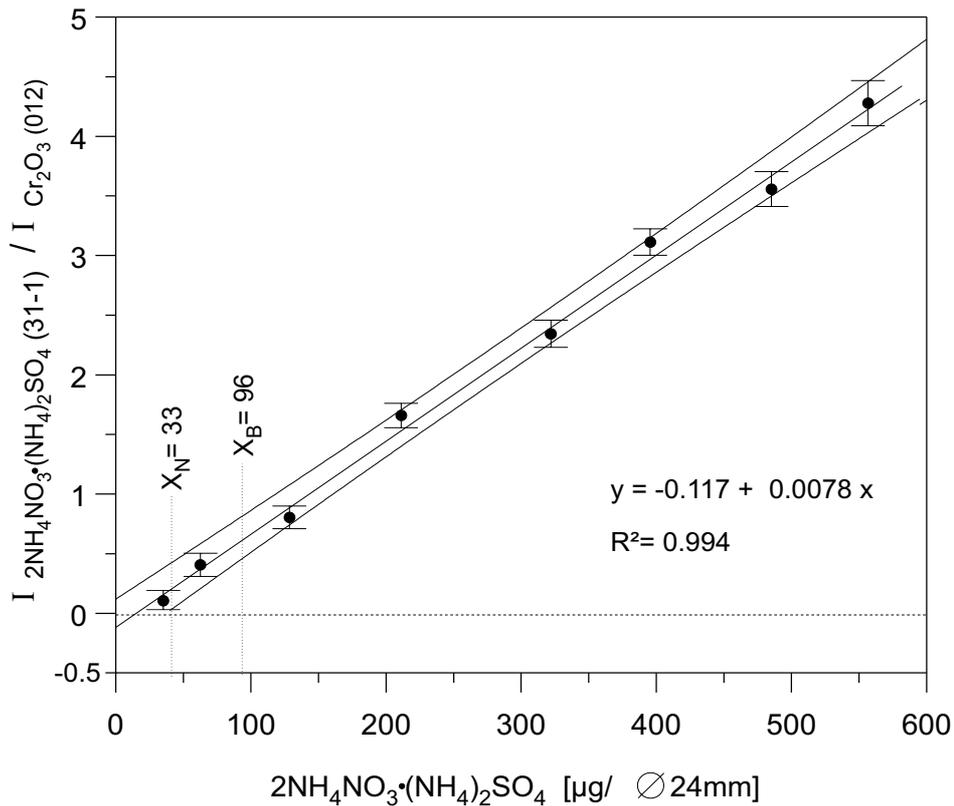


Abb. 42: Kalibrationsfunktion der **2:1**-Filterstandards (Verfahrens-SD 5.8%).

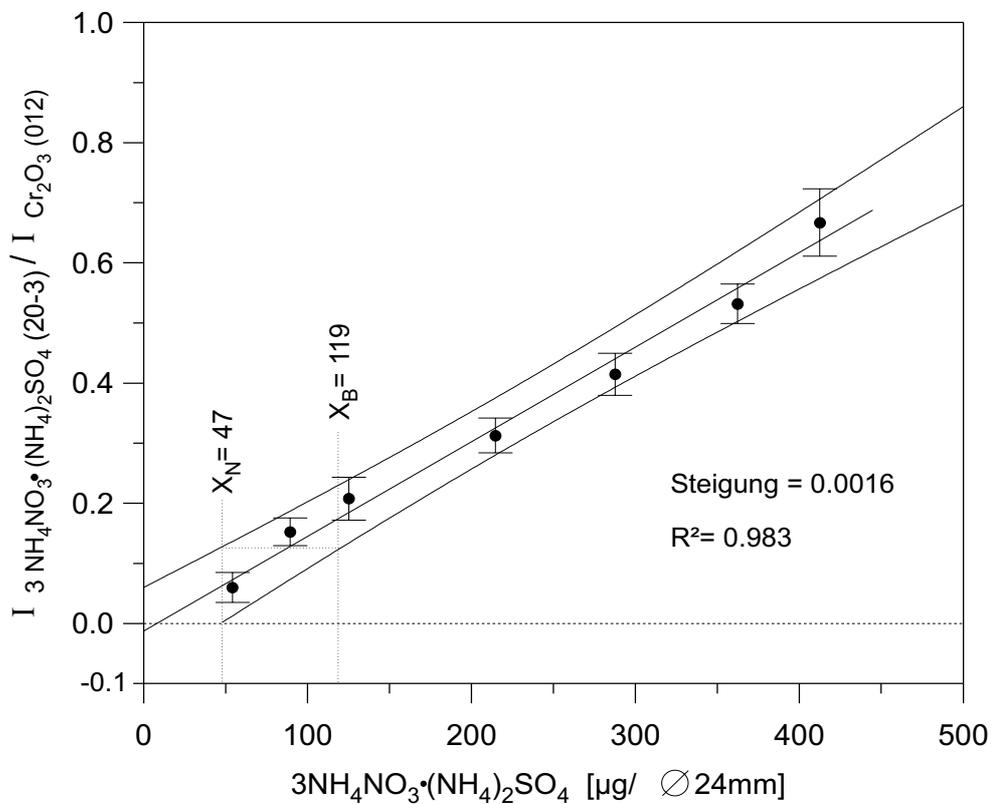


Abb. 43: Kalibrationsfunktion der **3:1**-Filterstandards (Verfahrens-SD 9.0%).

Für eine quantitative Analyse müssen mindestens ca. 0.5-1 mg an Feinstaubprobe gesammelt werden, um zumindest die wesentlichen Ammoniumsalze zu erfassen. Da die Trockner-Probenahme auf einen Luftvolumenstrom vom 1 m<sup>3</sup>/h (bzw. bedingt durch den Strömungswiderstand auf einen maximalen Flächenstrom von ca. 2.2 L/h×mm<sup>2</sup> Filteroberfläche) begrenzt war, müssen bei typischen Feinstaub-Konzentrationen der untersuchten Probenahmeorte von ca 10-100 µg/m<sup>3</sup> Sammelzeiten von 10-50 Stunden angewendet werden. Die Zeitauflösung der Grobstaubprobenahme ergibt sich trotz der höheren Volumenströme zu etwa vergleichbaren Perioden, weil, bedingt durch die notwendige Präparation, Probemengen von mind. 5-10 mg erforderlich sind.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Probenahme-Kampagnen Hamburg und Stralsund

Die Tabellen 4.8 bis 4.11 fassen die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubkomponenten der Kampagnen Hamburg und Stralsund zusammen.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Grobstaubphasen in Tab. 4.10 und 4.11 zeichnet sich für beide Standorte ein sehr ähnliches prinzipielles Bild hinsichtlich der Zusammensetzung ab. Für Wetterlagen mit und ohne dem Einfluss von Seesalz waren immer Quarz und Gips in signifikanten Mengen vorhanden. Calcit war dagegen überwiegend für Perioden ohne Halit, aber insbesondere ohne Nitronatrit (bis auf zwei Ausnahmen) zu beobachten. Für diese Perioden scheint alles Calcit in der Atmosphäre in Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Gips umgewandelt gewesen zu sein. Für die Umwandlung von Halit zu Nitronatrit scheinen zwei wesentliche Reaktionsmechanismen vorgelegen zu haben. Für die meisten Proben schien die überwiegende Reaktion die direkte Verdrängung von Chlorid durch Salpetersäure zu sein, während für die Hamburger Proben 6, 7, und 12-14 die Präsenz von signifikanten Mengen von Ammoniumchlorid die Reaktion von **AN** mit Halit andeutet. Boussingaultit war trotz der hohen Seesalz-Einflüsse für eine Reihe der Stralsunder Proben nur für die Hamburger Proben zu beobachten, obwohl Seaspray eine der signifikanten Quellen für Magnesium im Aerosol ist (STEIGER 1991). Zwar scheint die Impaktorprobenahme die Artefaktbildung von Boussingaultit weitgehend zu unterdrücken (Kap. 4.4.1), dennoch kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass dies für die Hamburger Proben nicht Fall war.

Aufgrund der relativ einfachen Zusammensetzung der Grobstaubphasen ergibt sich für den Vergleich der Wiederfindungsraten der QXRD und der chemischen Analyse das in Abbildung 4.44 gezeigte Bild für die wesentlichen Anionen und Kationen. Insbesondere Natrium und Calcium zeigen dabei eine gute Übereinstimmung. Für Na und Cl zeichnet sich zwar eine gute Korrelation der Konzentrationen ab, die Wiederfindungsraten der QXRD betragen jedoch nur ca. 70-80%. Da die QXRD jedoch mit größeren Fehlern behaftet ist und zudem nur die kristallinen Bestandteile erfasst, stellt der Vergleich mit den chemischen Daten, welche die maximale Wiederfindung definieren, eine gute Kontrolle für die Richtigkeit der Phasenbestimmungen dar. Die Korrelationen für Sulfat und Nitrat sind dagegen deutlich schlechter. Insbesondere für Sulfat scheinen weitere, nicht mit der QXRD detektierbare Phasen präsent zu sein. Die sehr gute Übereinstimmung von Calcium schließt dabei größere Fehler der Gips- und Calcitbestimmung aus.

Tab. 4.8: Übersicht der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der Feinstaubanteile (Stralsund)

Probe	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [µg] (P=95%, f=8)	2:1-Salz [µg] (P=95%, f=7)	3:1-Salz [µg] (P=95%, f=6)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <i>amorph</i> ** [µg]	NH <sub>4</sub> Cl [µg]*	NaCl [µg]*	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] integral (siehe 4.4.2b)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] ohne (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (siehe 4.4.2b)	Probe- Volumen [m <sup>3</sup> ]***	Anmerkungen (siehe unten)
HST-1	–	–	89 ± 42	–	4,5	17	1,72	–	51,4	t <sub>3</sub> , f <sub>1</sub> , i, x <sub>3</sub>
HST-2	44 ± 21	–	74 ± 43	–	31	4	0,97	2,32	51,1	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , i, x <sub>1</sub> , x <sub>3</sub>
HST-3	47 ± 21	43 ± 31	–	–	0,5	69	1,53	n.b.	49,2	t <sub>3</sub> , f <sub>1</sub> , i, x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub>
HST-4	–	–	88 ± 42	76 ± 35	8	2	2,13	2,13	52,0	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , e, x <sub>3</sub>
HST-5	109 ± 20	33 ± 31	–	–	0,5	–	0,28	2,28	35,2	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , i, x <sub>2</sub>
HST-6	430 ± 21	329 ± 24	–	–	17	–	0,84	3,58	51,5	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , i
HST-7	95 ± 20	–	474 ± 50	–	34	–	2,75	5,20	50,9	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , i
HST-8	297 ± 18	–	–	–	9	–	0,35	–	103,9	t <sub>1</sub> , f <sub>3</sub>
HST-9	86 ± 20	271 ± 24	–	–	24	–	1,50	2,49	48,7	t <sub>1</sub> , f <sub>3</sub> , x <sub>1</sub> , l
HST-10	194 ± 18	216 ± 25	–	178 ± 36	–	–	1,28	2,68	49,3	t <sub>1</sub> , f <sub>2</sub> , e
HST-11	508 ± 22	–	254 ± 35	–	–	–	0,21	0,61	49,4	t <sub>1</sub> , f <sub>1</sub> , e
HST-12	668 ± 27	–	–	–	–	0,5	0,10	–	49,1	t <sub>1</sub> , f <sub>1</sub>
HST-13	481 ± 22	111 ± 27	–	–	–	–	0,62	2,05	49,7	t <sub>1</sub> , f <sub>2</sub> , i
HST-14	417 ± 21	566 ± 32	–	–	20	–	1,16	2,96	49,1	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , i
HST-15	337 ± 20	215 ± 25	–	256 ± 36	26	–	1,07	2,49	48,3	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , e
HST-16	382 ± 20	154 ± 26	–	–	15	–	0,57	1,71	48,7	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , i
HST-17	148 ± 18	305 ± 24	66 ± 44	–	31	–	2,21	5,55	48,3	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , e, x <sub>3</sub>
HST-18	80 ± 20	192 ± 25	–	165 ± 37	14	0,2	1,77	2,84	47,6	t <sub>3</sub> , f <sub>2</sub> , e, x <sub>1</sub>
HST-19	42 ± 21	192 ± 25	–	282 ± 38	31	–	2,06	2,43	51,4	t <sub>3</sub> , f <sub>1</sub> , e, x <sub>1</sub>
HST-20	46 ± 21	125 ± 27	–	155 ± 39	43	1	1,70	2,26	48,2	t <sub>3</sub> , f <sub>1</sub> , e, x <sub>1</sub>

**f**: mittlere Temperatur (t<sub>1</sub> = -5 - 0°C, t<sub>2</sub> = 0 - 5°C, t<sub>3</sub> = 5 - 10°C). **f**: rel. Feuchte (75. Perzentil) (f<sub>1</sub> = > RHD<sub>Amsul</sub>, f<sub>2</sub> = > RHD<sub>2:1</sub>, f<sub>3</sub> = < RHD<sub>3:1</sub>). **e** / **i**: externe / interne Durchmischung des Nitrat- und Sulfat-Anteils. **x**: Menge unter Bestimmungsgrenze (x<sub>1</sub> = < BSG<sub>Amsul</sub>, x<sub>2</sub> = < BSG<sub>2:1</sub>, x<sub>3</sub> = < BSG<sub>3:1</sub>). **l**: Letovicit vorhanden.

\* keine Angabe des Vertrauensbereiches möglich. \*\* berechnet aus den Wiederfindungsraten für Nitrat und Ammonium. \*\*\* normiert auf 273 K.

Tab. 4.9: Übersicht der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der Feinstaubanteile (Hamburg)

Probe	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2:1-Salz	3:1-Salz	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NaCl	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	Probe-	Anmerkungen
	[μg]	[μg]	[μg]	amorph**	[μg]*	[μg]*	ohne (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	integral	Volumen	(siehe unten)
	(P=95%, f=8)	(P=95%, f=7)	(P=95%, f=6)	[μg]			(siehe unten)	(siehe unten)	[m <sup>3</sup> ]***	
HH-1	149 ± 20	-	330 ± 37	126 ± 48	13	-	2,91	1,62	117,2	t <sub>1</sub> , f <sub>3</sub> , e
HH-2	252 ± 50	-	122 ± 110	250 ± 144	-	-	4,39	1,41	28,6	t <sub>2</sub> , f <sub>3</sub> , e, x <sub>3</sub>
HH-3	389 ± 50	417 ± 67	-	608 ± 94	8	-	3,30	1,73	57,2	t <sub>1</sub> , f <sub>3</sub> , e
HH-4	381 ± 50	797 ± 61	-	786 ± 92	-	-	2,88	1,87	55,6	t <sub>1</sub> , f <sub>3</sub> , e
HH-5	1281 ± 56	-	-	-	-	-	-	0,10	56,8	t <sub>1</sub> , f <sub>1</sub> , 1
HH-6	2953 ± 153	-	-	-	-	-	-	0,02	106,5	t <sub>1</sub> , f <sub>1</sub> , 1
HH-7	3097 ± 167	281 ± 69	-	-	-	-	1,54	0,40	106,5	t <sub>1</sub> , f <sub>1</sub> , e/i, 1
HH-8	814 ± 47	339 ± 69	-	333 ± 97	-	-	2,08	0,78	110,3	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , e
HH-9	617 ± 47	356 ± 69	-	-	-	-	6,12	0,78	127,6	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , e
HH-10	450 ± 47	328 ± 69	-	564 ± 97	19	-	2,75	1,35	86,2	t <sub>2</sub> , f <sub>1</sub> , e, 1
HH-11	142 ± 53	156 ± 75	-	122 ± 106	-	-	2,58	1,31	52,7	t <sub>3</sub> , f <sub>2</sub> , e, x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub>
HH-12	-	83 ± 78	-	203 ± 67	22	-	-	1,89	47,4	t <sub>3</sub> , f <sub>2</sub> , e, x <sub>2</sub> , 1
HH-13	244 ± 50	206 ± 75	556 ± 89	219 ± 178	58	-	3,10	1,97	86,8	t <sub>3</sub> , f <sub>1</sub> , e, x <sub>2</sub>
HH-14	678 ± 47	1175 ± 69	-	-	22	-	2,43	1,04	95,3	t <sub>3</sub> , f <sub>1</sub> , i

**f**: mittlere Temperatur (t<sub>1</sub> = -5 - 0°C, t<sub>2</sub> = 0 - 5°C, t<sub>3</sub> = 5 - 10°C). **f**: rel.. Feuchte (75. Perzentil) (f<sub>1</sub> = > RHD<sub>Amsul</sub>, f<sub>2</sub> = > RHD<sub>2:1</sub>, f<sub>3</sub> = < RHD<sub>3:1</sub>). **e / i**: externe / interne Durchmischung des Nitrat- und Sulfat-Anteils. **x**: Menge unter Bestimmungsgrenze (x<sub>1</sub> = < BSG<sub>Amsul</sub>, x<sub>2</sub> = < BSG<sub>2:1</sub>, x<sub>3</sub> = < BSG<sub>3:1</sub>). **1**: Letovicit vorhanden.

\* keine Angabe des Vertrauensbereiches möglich. \*\* berechnet aus den Wiederfindungsraten für Nitrat und Ammonium. \*\*\* normiert auf 273 K.

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] **integral**: molares Verhältnis von Nitrat und Sulfat nach den Daten der ionenchromatographischen Analyse.

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] **ohne** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: molares Verhältnis von Nitrat und dem nicht aus Ammoniumsulfat stammenden Anteil von Sulfat.

Tab. 4.10: Übersicht der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der Grobstaubanteile (Stralsund)

Probe	Quarz SiO <sub>2</sub> [µg] *	Halit NaCl [µg]	Nitronatrium NaNO <sub>3</sub> [µg] *	Salmiak NH <sub>4</sub> Cl [µg] *	Calcit CaCO <sub>3</sub> [µg] *	Gips CaSO <sub>4</sub> × 2H <sub>2</sub> O [µg] *	Boussingaultit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [µg] *	Probe- Volumen [m <sup>3</sup> ] **	Grobstaub (> 2µm AD) [mg] ***
HST-1	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	n.b.	n.b.	3039	5
HST-2	3207 ± 321	3532 ± 350	552 ± 276	-	-	1619 ± 486	-	3023	26
HST-3	1393 ± 348	7796 ± 348	235 ± 165	-	-	1256 ± 502	-	2911	31
HST-4	4665 ± 467	3688 ± 458	1871 ± 561	-	-	2718 ± 679	-	3023	33
HST-5	6973 ± 697	-	-	-	2688 ± 672	374 ± 262	-	2047	36
HST-6	20230 ± 2023	-	-	-	8826 ± 1765	1473 ± 1031	-	3026	95
(HST-7)								Ausfall HVS	
HST-8	6321 ± 632	-	-	-	968 ± 387	1986 ± 496	-	6129	27
HST-9	31905 ± 3191	1146 ± 607	-	-	7524 ± 2257	5729 ± 1719	-	2911	114
HST-10	35055 ± 3500	-	-	-	12890 ± 2578	3219 ± 1610	-	2981	145
HST-11	2506 ± 627	314 ± 167	-	-	457 ± 320	1776 ± 533	-	3045	31
HST-12	1695 ± 424	308 ± 165	98 ± 38	641 ± 257	991 ± 495	3862 ± 386	-	3039	31
HST-13	1061 ± 265	-	-	-	484 ± 242	1696 ± 170	100 ± 80	3039	17
HST-14	4745 ± 475	337 ± 175	-	-	919 ± 459	2846 ± 569	-	3058	31
HST-15	5455 ± 546	514 ± 180	-	-	1639 ± 492	787 ± 393	-	3026	34
HST-16	6451 ± 645	4205 ± 889	-	172 ± 110	1188 ± 594	5362 ± 536	-	3020	45
HST-17	6465 ± 647	3393 ± 936	9385 ± 938	1358 ± 407	-	2844 ± 711	-	2959	46
HST-18	9649 ± 965	6194 ± 749	13884 ± 1388	292 ± 200	-	1536 ± 614	-	2994	54
HST-19	7943 ± 794	3890 ± 1034	2844 ± 995	-	-	3777 ± 1133	-	3106	65
HST-20	9983 ± 998	5537 ± 703	2021 ± 707	-	420 ± 290	3958 ± 792	-	2962	50

\* Der angegebene Fehlerbereich setzt sich aus der Ungenauigkeit der Kalibrationsfaktoren und dem Integrationsfehler zusammen. \*\* Normiert auf 273 K.

\*\*\* Staubmasse nach der Elution der Sammelfolien mit n-Hexan.

Tab. 4.11: Übersicht der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der Grobstaubanteile (Hamburg)

Probe	Quarz SiO <sub>2</sub> [µg] *	Halit NaCl [µg]	Nitronatrit NaNO <sub>3</sub> [µg] *	Salmiak NH <sub>4</sub> Cl [µg] *	Calcit CaCO <sub>3</sub> [µg] *	Gips CaSO <sub>4</sub> × 2H <sub>2</sub> O [µg] *	Boussingaultit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [µg] *	Probe- Volumen [m <sup>3</sup> ]**	Grobstaub (> 2µm AD) [mg] ***
HH-1	2592 ± 259	–	–	–	334 ± 234	471 ± 235	–	1686	21
HH-2	n.b.	–	–	–	n.b.	n.b.	–	239	5
HH-3	2578 ± 258	–	–	–	304 ± 213	1052 ± 316	–	1284	19
HH-4	3151 ± 315	–	–	–	369 ± 258	1037 ± 311	–	1242	20
HH-5	1001 ± 100	98 ± 52	336 ± 134	–	–	602 ± 181	–	1257	10
HH-6	1511 ± 151	327 ± 101	1554 ± 311	398 ± 159	–	935 ± 281	94 ± 70	2179	16
HH-7	854 ± 85	919 ± 257	946 ± 237	194 ± 97	–	2604 ± 260	–	2029	15
HH-8	1667 ± 167	1639 ± 195	2426 ± 243	159 ± 63	–	1051 ± 105	128 ± 80	1419	8
HH-9	n.b.	n.b.	–	–	–	n.b.	n.b.	1648	3
HH-10	382 ± 153	1080 ± 219	1628 ± 244	133 ± 67	–	1230 ± 123	269 ± 110	2071	11
HH-11	1981 ± 198	1621 ± 366	3042 ± 456	441 ± 177	–	303 ± 212	294 ± 120	1414	18
HH-12 ☆	984 ± 246	2789 ± 199	546 ± 218	157 ± 79	–	852 ± 256	380 ± 150	1365	16
HH-13	1445 ± 361	4931 ± 264	859 ± 344	407 ± 203	–	2263 ± 226	390 ± 150	2397	23
HH-14	484 ± 242	1852 ± 252	1510 ± 302	986 ± 197	–	1234 ± 308	334 ± 130	2718	18

\* Der angegebene Fehlerbereich setzt sich aus der Ungenauigkeit der Kalibrationsfaktoren und dem Integrationsfehler zusammen. \*\* Normiert auf 273 K.

\*\*\* Staubmasse nach der Elution der Sammelfolien mit n-Hexan. ☆ Zusätzlich 288 ± 130 [µg] Koktalt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × H<sub>2</sub>O enthalten.

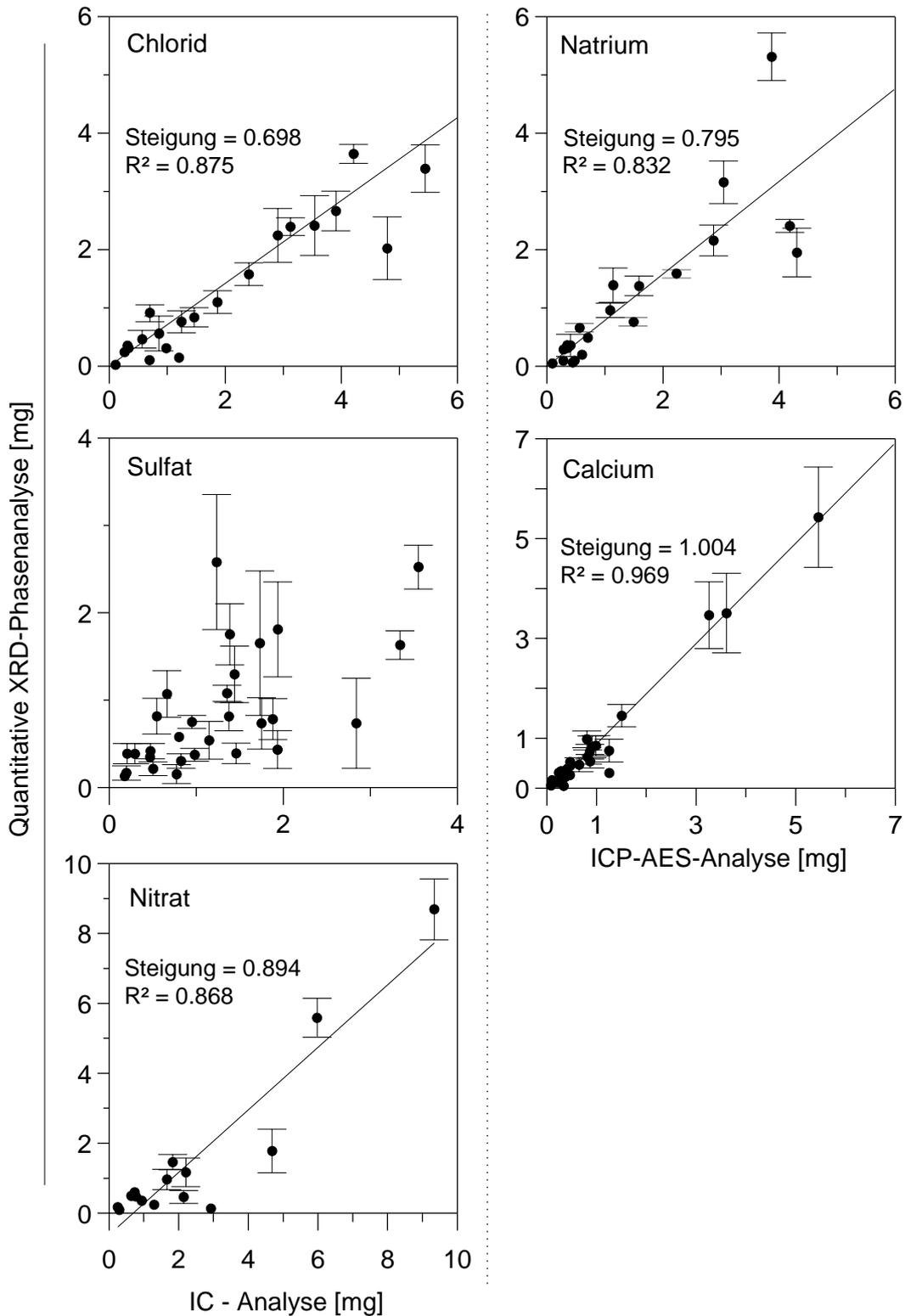


Abb. 4.44: Vergleich der Wiederfindungsraten von QXRD und chemischer Analyse der Grobstaubanteile der Probenahmen Hamburg und Stralsund.

Zur Diskussion der Wiederfindungsraten der Feinstaubanteile sind in Abb. 4.45 zunächst die Ionenbilanzen der Anionen- und Kationenäquivalente der HVS-Proben dargestellt. Die Regressionsfunktionen der Summe aller Kationen sowie nur der von Ammonium zeigt, wie stark Ammonium die Kationenbilanz dominiert. Die möglichen kristallinen Phasen des Feinstaubes werden daher praktisch ausschließlich durch möglichen Bodenkörper des Systems  $\text{NH}_4^+ \text{-H}^+ \text{-SO}_4^{2-} \text{-NO}_3^- \text{-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$  bestimmt.

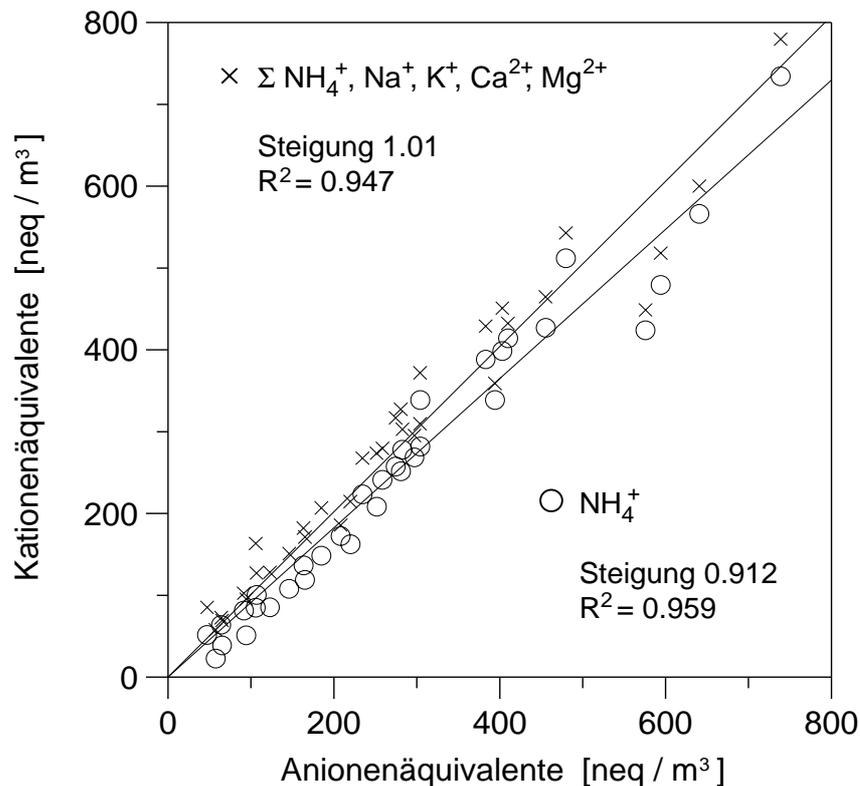


Abb. 4.45: Ionenbilanzen der HVS-Feinstaubanteile der Probenahme-Kampagnen Hamburg und Stralsund.

Die in Abb. 4.46. gezeigte Wiederfindung der Sulfat-Anteile der QXRD zeigt eine sehr gute Korrelation und eine durchschnittliche Wiederfindung von etwa 80%. Auch hier gilt, dass die QXRD-Bestimmung der *kristallinen* Bestandteile nur maximal der Menge der durch die genaue chemische Analyse bestimmten Konzentrationen entsprechen kann. Die Wiederfindung von Chlorid ist aufgrund der geringen Mengen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (und z.T.  $\text{NaCl}$ ) vergleichsweise schlecht (Abb. 4.47), und die Regressionsanalyse mit großen Residuen behaftet. Dennoch zeigt sich eine statistisch signifikante Korrelation.

Für Ammonium zeigt sich ein komplizierteres Bild (Abb. 4.48). Die Mehrzahl der Proben zeigt eine gute Korrelation und Wiederfindung nahe der 1:1-Linie, jedoch fällt eine Gruppe von 15 Proben mit deutlich niedrigeren Wiederfindungsraten auf. Die im Vergleich zu Sulfat sehr viel schlechterer Korrelation und Wiederfindung der QXRD von Nitrat (Abb. 4.49) legt daher den Schluss nahe, dass die teilweise niedrige Wiederfindung von Ammonium mit der von Nitrat korreliert.

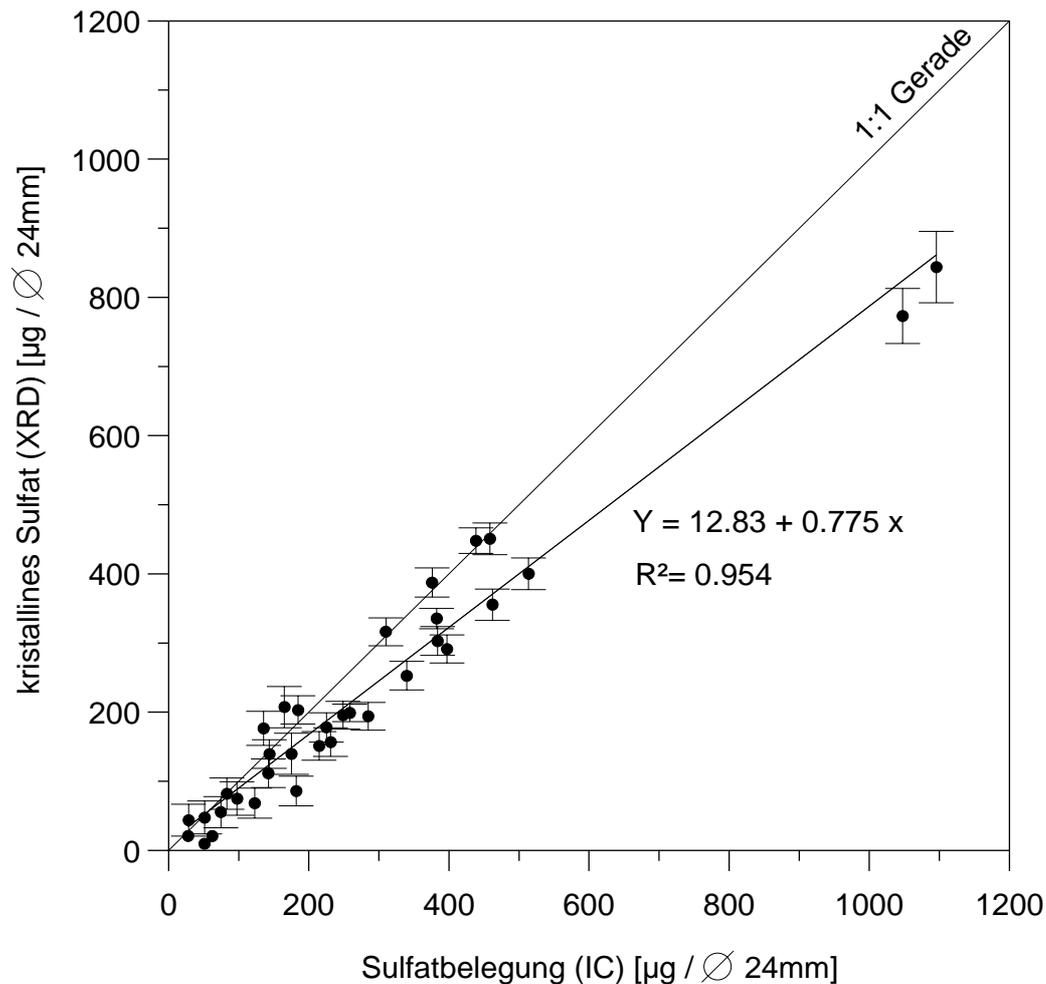


Abb. 4.46: Wiederfindung der QXRD der LVS-Feinstaubproben HH und HST für Sulfat.

In Abbildung 4.50 ist der Anteil der nicht durch die QXRD gefundenen freien Anteile von Nitrat und Ammonium gegeneinander aufgetragen. Die großen Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung der Differenzenbildung. Die signifikante Korrelation des „amorphen“ Nitrates und Ammoniums legt daher den Schluss nahe, dass in einer Vielzahl der Proben z.T. große Anteile von röntgenamorphen Ammoniumnitrat vorliegen müssen.

Die in Tab. 4.8 und 4.9 angegebenen Mengen von „amorphen“ AN sind anhand der in Abb. 4.50 dargestellten Korrelation berechnet worden. Aufgrund der besseren Präzision und Korrelation von Ammonium (Abb. 4.48) basiert die Berechnung der Konzentrationen des „amorphen“ ANs auf der maximalen Differenz der QXRD und chemischen Analyse für Ammonium.

Hinsichtlich der Diskussion der Feinstaubdaten bzw. der Fragestellung, ob anhand der Phasenzusammensetzung auf eine interne oder externe Durchmischung der Aerosolproben geschlossen werden kann, bietet die „Detektion“ von amorphem Nitrat die offensichtlichste Hilfestellung. Da die integralen Nitrat/Sulfat-Verhältnisse für keine der Proben einen Wert von 3 überschreitet (Tab. 4.8 und 4.9), muss das gesammelte Aerosol eine externe Mischung darstellen, weil ansonsten alles Nitrat in Form der Doppelsalze vorliegen müsste.

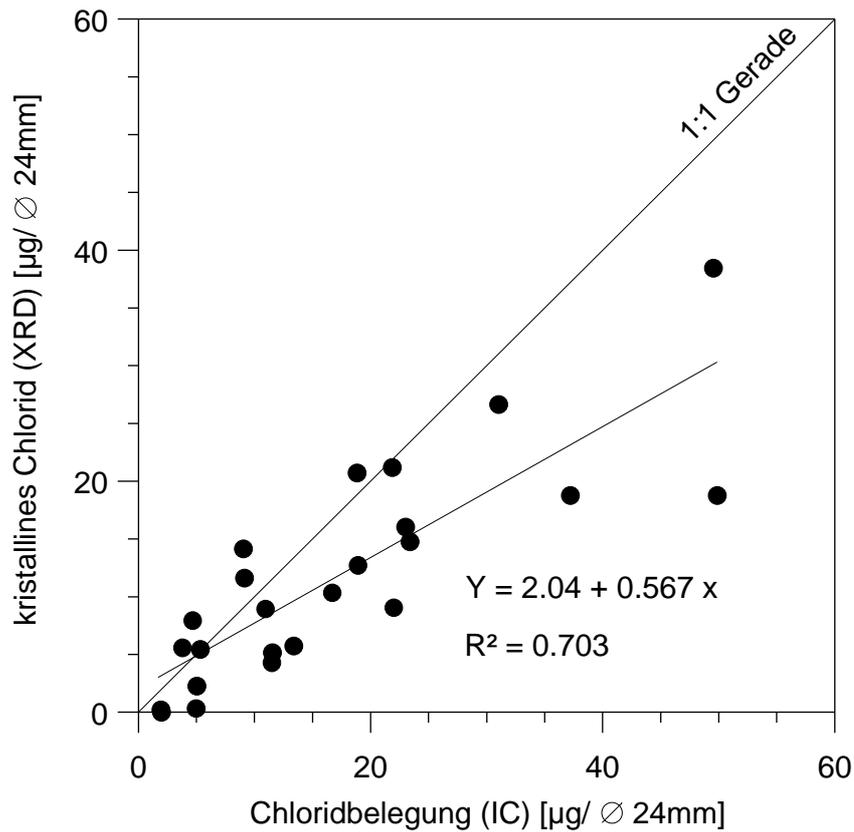


Abb. 4.47: Wiederfindung der QXRD der LVS-Feinstaubproben HH und HST für Chlorid.

Da zumindest in den Aerosol-Kristallisationsexperimenten keine Schwierigkeiten der Kristallisation von AN beobachtet wurde, bleibt jedoch die Frage bestehen, warum AN röntgenamorph vorliegt. Da die realen Aerosole praktisch der gleichen schnellen Trocknung wie in den Kristallisationsexperimenten ausgesetzt wurden, muss die andersartige Kristallisation von AN durch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der realen Aerosole und der experimentellen reinen Salzlösungen ausgelöst werden. Die absoluten Mengen an „amorphen“ AN sind z.T. sehr signifikant und wären in kristalliner Form detektierbar gewesen.

Die Präsenz der Doppelsalze kann weitere Hinweise geben, ob es sich um ein intern oder extern gemischtes Aerosol handeln muss. Die mit Hilfe der Kristallisationsexperimente definierte Grenze der Bildung von entweder **2:1**- oder **3:1**-Salzen als Funktion des Nitrat/Sulfat-Verhältnisses und der Temperatur dient dabei als Kriterium. Die in Tab. 4.8 und 4.9 ebenso aufgeführten Nitrat/Sulfat-Verhältnisse nach Abzug des aus AS stammenden Sulfates geben dabei Auskunft über die Mengen des in den Doppelsalzen gebundenen Nitrates.

Die Diskussion der externen oder internen Durchmischung der Aerosole wird im Folgenden an vier typischen Beispielen diskutiert:

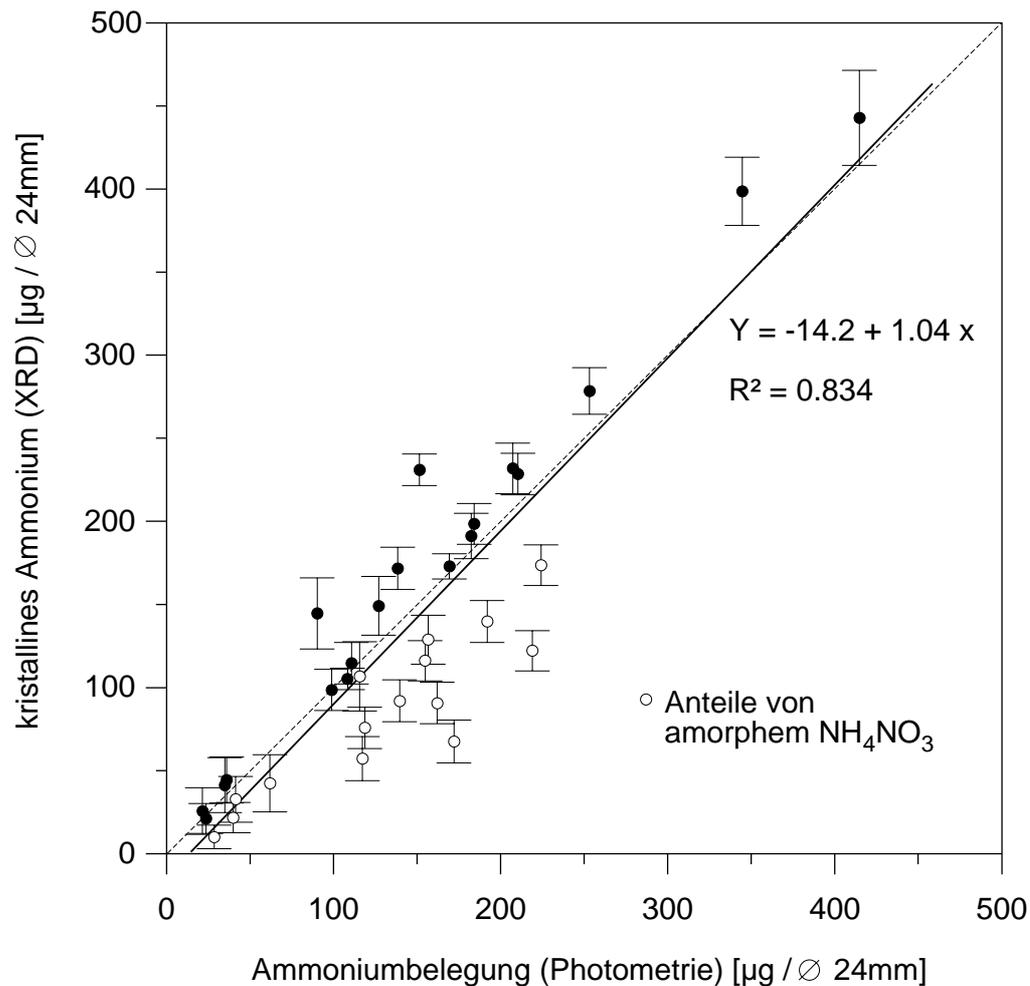


Abb. 4.48: Wiederfindung der QXRD der LVS-Feinstaubproben HH und HST für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

- Die Probe HH-14 mit einem integralen Nitrat/Sulfat-Verhältnis von 1.04 kann als intern gemischtes Aerosol vorgelegen haben, da bei der herrschenden mittleren Temperatur und r.F das gefundene Doppelsalz **2:1** zu erwarten war. Das Nitrat/Sulfat-Verhältnis nach Abzug der AS-Fraktion von 2.43 deutet zusätzlich darauf hin, dass der überwiegende Teil des Nitrates im Doppelsalz **2:1** gebunden ist.
- Die Probe HH-9 zeigt eine ähnliches Bild wie die Probe HH-14, jedoch ist das Nitrat/Sulfat-Verhältnis nach Abzug der AS-Fraktion mit 6.12 recht hoch, welches auf weitere freie Nitrat-Anteile deutet. Der Fehler des so berechneten Nitrat/Sulfat-Verhältnisses ist jedoch durch Fehlerfortpflanzung bzw. das Verhältnis von AS-Sulfat zu 2:1-Sulfat sehr groß, so dass eine interne Mischung sehr wahrscheinlich ist, jedoch in diesem Fall nicht mit der gleichen Sicherheit wie für HH-14 bestimmt werden kann.
- Die Probe HH-7 ist anhand der Nitrat/Sulfat-Verhältnisse als interne Mischung anzusehen, jedoch lässt die Präsenz von Letovicit bzw. der große Überschuss von **AS** über **2:1** vermuten, dass es sich um eine externe Mischung handeln sollte.

- Die Probe HST-11 muss als extern gemischtes Aerosol angesehen werden, da bei den herrschenden Temperaturen und den integralen und AS-korrigierten Nitrat/Sulfat-Verhältnissen das 2:1-Doppelsalz hätten kristallisieren sollen.

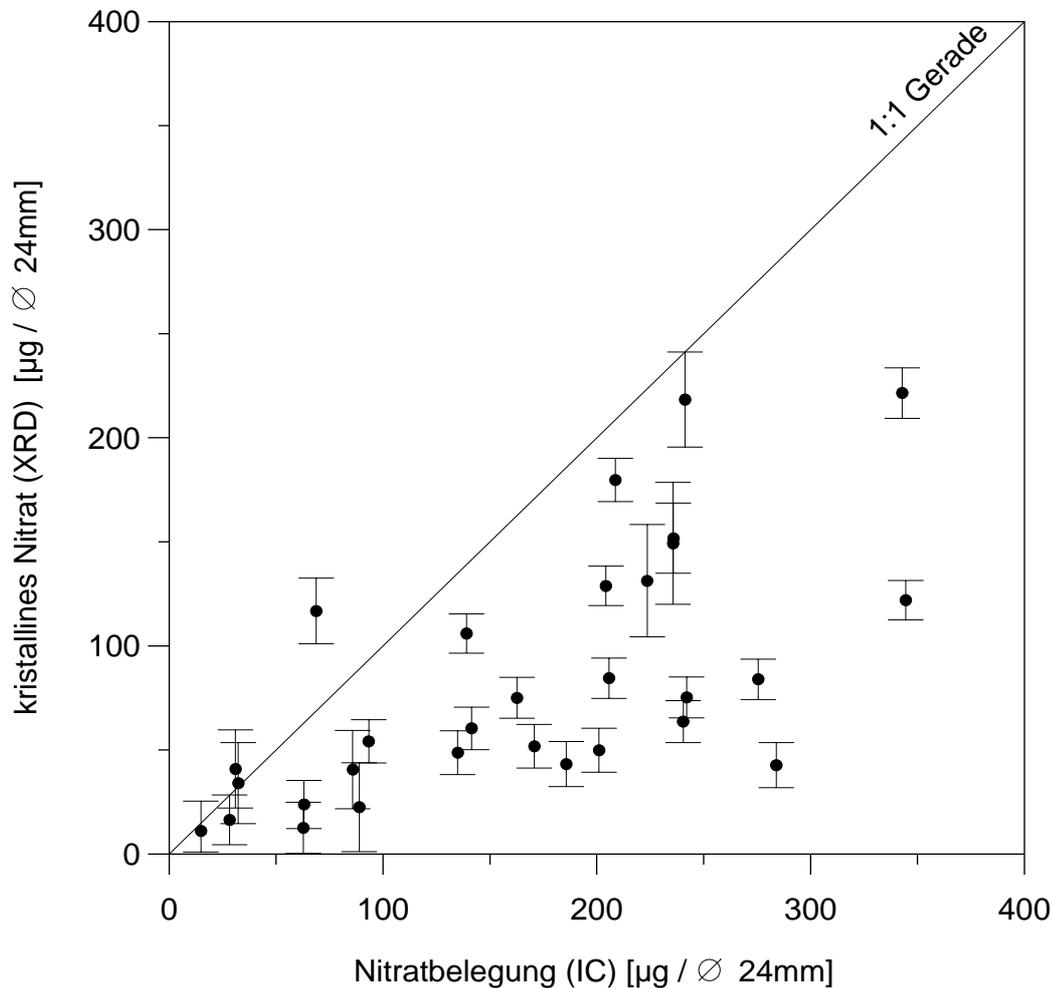


Abb. 4.49: Wiederfindung der QXRD der LVS-Finstaubproben HH und HST für Nitrat.

Bei der Diskussion der externen und internen Durchmischung der Aerosole muss allerdings generell beachtet werden, dass aufgrund der sehr geringen Zeitauflösung der Probenahmen ohnehin kein homogenes Aerosol beprobt wurde und somit die als „extern“ oder „intern“ gemischt bezeichneten Proben durchaus zeitlich versetzt beprobte, jedoch weitgehend intern oder extern gemischte Aerosole repräsentieren können. Aufgrund der relativ niedrigen Empfindlichkeit der QXRD, verbunden mit den Limitierungen der Probenahmetechnik, war es jedoch unmöglich, höhere Zeitaufösungen zu erzielen. Lediglich für sehr stabile Wetterlagen bzw. Aerosolquellen und -quellstärken ist eine echte Diskussion der externen und internen Durchmischung anhand der beobachteten Phasen möglich. Für zeitlich hochaufgelöste Messungen muss daher auf Einzelpartikel-Methoden zurückgegriffen werden.

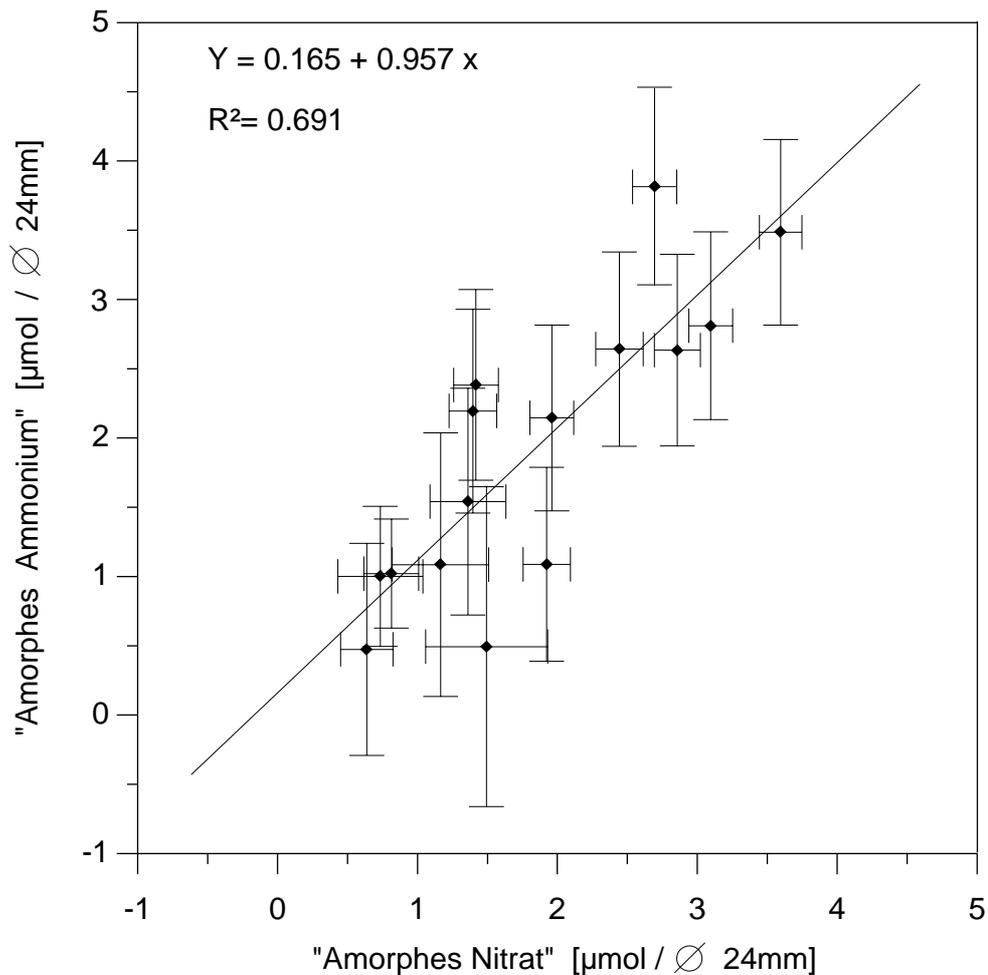


Abb. 4.50: Korrelation der „amorphen“ Nitrat- und Ammonium-Anteile („amorph“= nicht in kristallinem AS,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , AN, 2:1 oder 3:1 gebunden).

### **Massenbilanzierung und Ergebnisse der Verbrennungsanalysen**

Die Anwendung der von WAßMANN (1995) beschriebenen Verbrennungsanalyse zur Klassierung von Kohlenstoffverbindungen erlaubte die Massenbilanzierung der chemischen und gravimetrischen Analysen. Tabelle 4.12 fasst die Analyseergebnisse für eine Auswahl von HVS-Filterproben der Stralsund-Kampagne zusammen.

Die Verbrennungsmethode klassiert anhand der Zündtemperaturen organischen, rußartigen und carbonatischen Kohlenstoff. Die Messungen der Filterproben erfolgte nach Auflösung der Filter in Aceton, Aufreinigung und Isolierung der Partikel. Carbonatischer Kohlenstoff kann aufgrund der einfachen Filterprobenahme nicht detektiert werden. KLAUE (1991) stellte aufgrund von Diskrepanzen der chemischen Analysen der belegten Filter und der isolierten Staubproben fest, dass insbesondere Fraktionen von Ammonium und Nitrat in Aceton löslich waren. Mit Hilfe der nun zur Verfügung stehenden Kohlenstoffdaten kann anhand der ausgewählten HST-Proben der gravimetrische Nachweis von Aceton-löslichem, „amorphem“ Ammoniumnitrat geführt werden.

Die Abbildung 4.51 vergleicht die in Tabelle 4.12 zusammengestellten Daten mit den in Tab. 4.9 aufgeführten Konzentrationen von „amorphem“ AN.

Tab. 4.12: Ergebnisse der Kohlenstoff-Verbrennungsanalyse für eine Auswahl von Stralsunder Proben. Der Massenanteil organischen Kohlenstoffs wurde auf eine durchschnittliche Zusammensetzung der Organik als  $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}$  umgerechnet

Probe	Staub- masse (mg)	Masse isolierter Feinstaub (mg)	Summe chem. Ergebnisse (mg)	Ruß %	Organ. C %	$\text{CH}_2\text{O}_{0.5}$ %
HST-7	192.4	112.8	60.27	14.2	4.2	7.8
HST-9	197.9	87.6	40.07	5.5	18.3	33.5
HST-15	230.5	135.2	90.47	14.6	4.0	7.2
HST-16	170.4	117.0	68.14	14.2	4.4	8.1
HST-17	107.9	48.7	53.41	11.2	6.1	11.1
HST-18	73.5	32.5	36.78	8.7	4.0	7.2
HST-19	106.3	46.6	59.39	9.9	5.8	10.6
HST-20	71.8	36.1	35.76	2.1	12.1	22.2

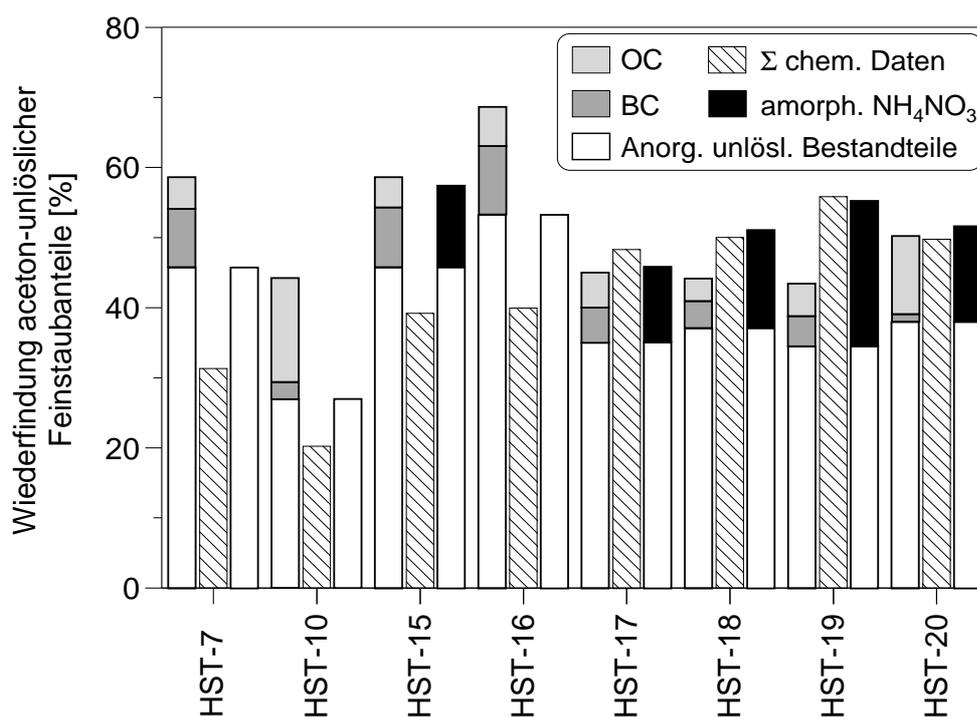


Abb. 4.51: Massenbilanzierung der HVS Feinstaubanteile für ausgewählte HST-Proben. Daten aus Tab. 4.9 und 4.12.

Die Proben HST-17 bis HST-20 zeigen ein ungewöhnliches Verhältnis der Summe der chemischen Analysedaten und der Aceton-unlöslichen, anorganischen Bestandteile. Letztere errechneten sich durch den Abzug der Masse des organischen Kohlenstoffs (als  $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}$ ) und des Ruß-Kohlenstoffs von der Masse des isolierten Staubes.

Die Summensäulen der anorganischen und kohlenstoffhaltigen Staubanteile entsprechen der Masse des isolierten Feinstaubes. Werden nun die in Tabelle 4.9 aufgeführten Anteile des „amorphen“ ANs zu dem Anteil der unlöslichen anorganischen Bestandteile addiert, erhält man ein ausgeglichenes Verhältnis der Summe der chemischen Daten und des gravimetrisch bestimmten, anorganischen Anteils. Dieser gravimetrische Beweis der Existenz „amorpher“, Aceton-löslicher Ammoniumnitrat-Anteile bestätigt die in Tabelle 4.9 angegebenen Konzentrationen. Die Löslichkeit des „amorphen“ ANs bzw. die Unlöslichkeit von kristallinem AN in Aceton verdeutlicht auch, dass diese Ammonium- und Nitratfraktion in einer andersartigen chemischen oder physikalischen Form vorliegen muss.

### ***Vergleich der Calcit-Bestimmung durch QXRD und Verbrennungsanalyse***

Für eine ausgewählte Zahl von Stralsunder Grobstaub-Proben wurde nach der QXRD-Bestimmung die Verbrennungsanalyse durchgeführt. Die carbonat-spezifische Verbrennungsanalyse erlaubte eine unabhängige Bestätigung der quantitativen „Species“-Analyse mit Hilfe der QXRD, welche die chemischen Summenanalysen nicht liefern konnten. Die Ergebnisse der Verbrennungs- und QXRD-Bestimmung von Calcit werden in Tabelle 4.13 gegeben.

Tab. 4.13: Vergleich der Calcit-Bestimmung isolierter Grobstaubproben mittels QXRD und Verbrennungsanalyse.

Probe	Calcitanteil als % isolierter Grobstaub	
	QXRD	Verbrennungsanalyse
HST-7	9.3 ±1.9	7.0 ±3.0
HST-9	6.6 ±2.0	4.2 ±2.0
HST-10	8.9 ±1.8	7.1 ±3.0
HST-20	0.8 ±0.5	1.3 ±0.7

Die weitgehende Übereinstimmung der mit relativ großen Fehlern behafteten Analysenmethoden bestätigt die Güte und Anwendbarkeit der QXRD für die Calcitbestimmung in Grobstaub-Proben. Für die zur Verfügung stehenden Proben ergaben die QXRD-Analysen etwas höhere Werte, die jedoch aufgrund der großen Fehler beider Methoden und der geringen Zahl von Analysen nicht zu unterscheiden sind. Da dieselben isolierten Impaktionsproben analysiert wurden, bestätigt dies allerdings nicht die Richtigkeit der Probenahme selbst hinsichtlich der Calcit-Konzentrationen in der Atmosphäre. Auch wenn die in Kapitel 4.1 beschriebenen Indizien einer weitgehenden Unterdrückung der Artefaktbildung durch die Impaktorprobenahme vermuten lassen, dass Calcit weitgehend geschützt war, reichen die beschriebenen chemischen Analysen nicht zum Beweis dieser Annahme aus. Für die Entwicklung bzw. Überprüfung einer korrekten Calcit-Bestimmung in Aerosolproben wären weitere, relativ aufwendige Experimente nötig, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sein konnten.

## 4.5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Teilergebnisse der Probenahmen, physikalisch-chemischen Untersuchungen und Applikationen realer Proben übergreifend diskutiert, um die in der Zielsetzung bzw. Problemstellung aufgeworfenen Fragen und Hypothesen zu beleuchten.

Die zentrale Frage, welche mit dieser Arbeit geklärt werden sollte, sind die Deliqueszenz- und Kristallisationseigenschaften der möglichen festen Phasen des Systems  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-Cl-H}_2\text{O}$ , welches den überwiegenden, ionischen Anteil des Akkumulationsmodes des atmosphärischen Aerosols ausmacht. Die Betrachtung bzw. thermodynamische Behandlung dieses System wird durch die bei hinreichend niedrigen Wasseraktivitäten kristallisierenden Doppelsalze kompliziert, welches zu falschen Interpretationen und Berechnungen in der Literatur geführt hat. So schlägt TANG (in WILLEKE, 1980) als Ursache für die Wasseraufnahme von Aerosolpartikeln unter 60% r.F. eine niedrigere Deliqueszenzfeuchte durch die Mischung von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat vor, welche schon anhand der damals existierenden Daten zum Löslichkeitsdiagramm des Systems als irrelevant hätte erkannt werden müssen.

Obwohl einige der modernen anorganischen Aerosolmodelle die Koexistenz von flüssigen bzw. gelösten Phasen mit festen Phasen erlauben (ZHANG *et al.* 2000) (Ausnahme: z.B. MARS), finden sich die gravierendsten Unterschiede in den Vorhersagen für Bedingungen mit hohen Nitrat- und Chlorid-Konzentrationen bei mittleren Feuchten. Die derzeitigen Modelle liefern allerdings Vorhersagen für die partikuläre Masse der Fraktion  $<2.5 \mu\text{m}$ , die im Durchschnitt nur etwa 4-13% variieren, jedoch in spezifischen Fällen Unterschiede von bis zu 63% zeigen. Dabei stellt sich heraus, dass die Modelle insbesondere hinsichtlich der molaren Verhältnisse von Nitrat zu Sulfat und Ammonium zu Sulfat sowie der Temperatur am empfindlichsten sind. HILDEMANN *et al.* (1984) diskutierten die beiden Möglichkeiten, die festen Mischphasen entweder als ideale feste Lösungen oder als inhomogene isolierte Mischungen der Einzelphasen zu betrachten. Obwohl erstere Betrachtungsweise den hier gewonnenen Ergebnissen in Teilaspekten entspricht, fehlten bisher die notwendigen Daten, um zu entscheiden, welche Phasen unter welchen Bedingungen entstehen können.

Zur Beantwortung der in Kap. 1 (S. 6-7) hinsichtlich des Fein- und Grobstaubmodes gestellten Fragen und zur weiteren Diskussion der Konsequenzen sind die hier gewonnenen Erkenntnisse im Folgenden aufgezählt:

1. Aus dem System  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-Cl-H}_2\text{O}$  kristallisierten in Aerosol-trocknungs-Experimenten bei Temperaturen von  $-5$  bis  $20^\circ\text{C}$  die Phasen Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Letovicit sowie die Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Diese Phasen konnten nebeneinander beobachtet werden, wobei die Art der Festkörper von der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur abhängig ist. Ammoniumhydrogensulfat konnte aufgrund der notwendigen Schwefelsäureüberschüsse und der damit einhergehenden Verdrängung der schwächeren Säuren nur allein detektiert werden. Andere schwefelsaure Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze, wie bei CLEGG *et al.*

(1998) postuliert, wurden weder in Kristallisations-Experimenten noch in realen Proben beobachtet.

2. Die Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zeigen Deliqueszenzpunkte von 67-68% bzw. 63-64% relativer Feuchte (298K), welche deutlich über der von reinem Ammoniumnitrat liegen. Die einzige Phase mit einem Deliqueszenzpunkt unterhalb von 62% für Ammoniumnitrat ist Ammoniumhydrogensulfat (39% r.F.). Die Temperatur-abhängigkeit der RHD der Doppelsalze ähnelt der von Ammoniumnitrat, unterschreitet sie jedoch nie und ist weniger stark ausgeprägt. Die Existenz und die RHD's der Doppelsalze wurden auch erstmals in realen Proben bestätigt. Die „Deliqueszenz“ der Doppelsalze ist kein scharfer Punkt, es werden Mehrphasengebiete durchschritten, wie nach dem Löslichkeitsdiagramm zu erwarten. Die Rekristallisation von  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nach dem Zerfließen von  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei 64% r.F. und von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nach der Auflösung von  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei 68% r.F. zeigt, dass selbst beim Zerfall der homogen gemischten, „hygroskopischen“ Doppelsalze feste und flüssige Phasen im Gleichgewicht vorliegen.
3. Die Kristallisation von entweder  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ist stark abhängig von der Temperatur und Zusammensetzung. Die Doppelsalze zeigen eine stark inkongruente Löslichkeit bei Temperaturen über 10°C. Die neu erstellten Löslichkeitsdaten für -15°C bestätigen jedoch den schon bei Temperaturen um 0°C sichtbaren Trend der kongruenten Löslichkeit bei Temperaturen unter 0°C. Die Doppelsalze ließen sich durch Sprühtrocknung feiner Aerosole auch bei höheren Temperaturen in reiner Form aus kongruenten Lösungen darstellen. Die Ursache für diese effiziente Darstellung der Doppelsalze ist nicht ganz klar, wahrscheinlich spielen kinetische Effekte und die starke Abkühlung der Aerosoltröpfchen während der schnellen Trocknung in Sekundenbruchteilen eine Rolle. Für die Kristallisation von entweder  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wurden scharfe Grenzen der Nitrat/Sulfat-Verhältnisse beobachtet, welche somit als Indikatorverbindung für die mögliche interne bzw. externe Durchmischung von Aerosolpartikeln dienen können. Für alle Trocknungsexperimente wurde kristallines Ammoniumnitrat bei entsprechenden Überschüssen von Ammonium und Nitrat beobachtet.
4. Die quantitativen Untersuchungen der realen Aerosolproben zeigten, dass  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  die wesentlichen ammonium- und nitrathaltigen Phasen waren. Da die meisten Proben bei Luftfeuchten über 70% genommen wurden, spiegelten die gefundenen Phasen nur die interne Durchmischung der getrockneten Aerosole wieder. Kristallines Ammoniumnitrat konnte dagegen nur in Ausnahmefällen beobachtet werden. Die Elementbilanzen der chemischen Analysen und der QXRD zeigten insbesondere anhand der Ammoniumdaten, dass eine wesentliche Fraktion der Ammonium- und Nitratanteile in Form von „(röntgen)amorphem“ AN vorgelegen haben muss. Dieser Beweis

konnte auch gravimetrisch anhand der Acetonlöslichkeit dieser Fraktion und den chemischen Analysen der isolierten Feinstäube geführt werden.

5. Die thermochemischen Untersuchungen der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze **2:1** und **3:1** ergaben, dass zumindest hinsichtlich der Bildungsenthalpien energetisch keine signifikanten Unterschiede zu einer Behandlung der Doppelsalze als homogene feste Lösungen bestehen. Die ersten Zersetzungspunkte bei ca. 170°C entsprechen dem Schmelzen der Ammoniumnitrat-Fraktion mit einem fast identischen Schmelzpunkt wie der von reinem Ammoniumnitrat (169°C).
6. Der Dampfdruck von Ammoniak bzw. Salpetersäure über den Doppelsalzen scheint sich zumindest anhand kinetischer Untersuchungen wie der von idealen festen Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat zu verhalten.
7. Gips und Calcit sind die wesentlichen kristallinen Calciumbestandteile im Grobstaub der untersuchten Proben unterschiedlicher Orte und Zeiträume. Gips wurde in jeder Probe detektiert, während Calcit nur für Probenahmezeiträume mit geringerem Seesalzeinfluss nachgewiesen wurde.  $\text{NaNO}_3$  stellte sich als eine gute Indikatorverbindung für die mögliche Präsenz von Calcit heraus. In der Gegenwart von Nitronatrit als Indikator für „acide“ Aerosole fand sich in der Regel kein Calcit. Für die korrekte Bestimmung von Calcit in Aerosolproben fehlt jedoch noch der Nachweis, dass die angewandte Impaktortechnik eine repräsentative Probenahme erlaubt. Durch die Reaktion von Calcit mit sauren Aerosolkomponenten wie den Ammoniumsalzen ist eine Umwandlung zu insbesondere Gips sehr wahrscheinlich. Die QXRD- und Verbrennungsanalysen identischer Proben ergaben jedoch, dass zumindest die Quantifizierung des nachgewiesenen Calcits vergleichbare Werte produzierte.
8. Die in vielen Grobstaubproben nachgewiesenen tertiären Ammonium-Magnesium- und Ammonium-Calciumsulfathydrat-Doppelsalze Boussingaultit und Koktait scheinen tatsächlich im Aerosol vorgelegen zu haben und waren nicht nur ein Artefakt wie bei integralen Filterprobenahmen. Insbesondere Koktait könnte ein Umwandlungsprodukt von Calcit und Ammoniumsulfat darstellen (oder von Gips und **AS**). Boussingaultit kristallisiert bevorzugt aus ammonium-, magnesium- und sulfathaltigen Lösungen ähnlich den Alaunen, woraus sich das häufige Auftreten in Proben mit deutlichem Einfluss von Seesalz erklären könnte.
9. Es fanden sich Beweise sowohl für die Reaktion von Ammoniumnitrat und  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$  zu  $\text{NaNO}_3$ . Für eine Reaktion mit Ammoniumnitrat in gelöster Form sprechen signifikante Anteile von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Grobstaub, die allerdings nicht der zur Bildung von  $\text{NaNO}_3$  notwendigen stöchiometrischen Mengen entsprachen. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Salmiak könnten Anteile des gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  allerdings auch verdampft sein und evtl. der z.T. im Feinstaub gefundenen Fraktion entsprechen. Trotzdem erscheint die direkte Reaktion von  $\text{NaCl}$  mit  $\text{HNO}_3$  die dominierende Rolle bei der Umwandlung von  $\text{NaCl}$  zu  $\text{NaNO}_3$  gespielt zu haben.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Daten klären eine Reihe von Unstimmigkeiten in bisherigen Veröffentlichungen bzw. Modellen zum Verhalten der Ammoniumsalze in der Atmosphäre. Die durch verbesserte Entschwefelungsanlagen und durch die Verbrennung schwefelarmer Kraftstoffe gegenüber  $\text{NO}_y$  und  $\text{NH}_3$  deutlich gesunkenen Anteile von  $\text{SO}_2$ -Emissionen haben in den letzten zwei Jahrzehnten zu einem relativen Anstieg des Nitrat/Sulfat-Verhältnisses insbesondere im Feinstaub aerosol geführt. Die hier untersuchte Chemie der Ammonium und Nitrat enthaltenden Phasen spielt daher eine wachsende Rolle für die Beurteilung der Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols.

Insbesondere für niedrige bis mittlere relative Luftfeuchten und niedrige Temperaturen sind daher im Vergleich zu bisherigen Aerosolmodellen grössere Anteile fester Phasen anzunehmen, welche vorwiegend aus den Doppelsalzen  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bestehen. Der Anteil fester Phasen hat einen signifikanten Einfluss auf den Dampfdruck insbesondere von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  und die optischen Eigenschaften der Aerosole. Auch wenn die hier gewonnenen Daten zeigen, dass insbesondere die Doppelsalze auch bei Feuchten über 60% in der Gegenwart partieller Lösungen stabil sind, ergibt sich für die Betrachtung realer Aerosole eine weitere Schwierigkeit aus der möglichen kinetischen Verzögerung der Effloreszenz der Ammoniumsalze. In dieser Arbeit wurde lediglich das Verhalten der bei <25% r.F. schnell getrockneten Aerosole bei steigenden Feuchten untersucht. Für die Kristallisation aus Aerosoltröpfchen bei nur moderat sinkenden Feuchten könnte daher die Bildung der kristallinen Phasen bis zu Feuchten um 60% ausbleiben. Eine sinnvolle Ausführung dieser Messungen an den beaufschlagten Filtern ist nicht möglich und würde daher aufwendige Experimente an realen Aerosolen bei kontrollierten Feuchten und Temperaturen erfordern. Da letztendlich die Analyse der möglicherweise in realen Aerosolpartikeln nur teilweise auskristallisierten Salze immer eine komplette Trocknung der Partikel verlangt (sowohl für XRD wie auch für andere Methoden, inklusive Einzelpartikel-Methoden), ist eine direkte Messung jedoch praktisch unmöglich. In Modellrechnungen muss daher die Genese der Aerosoltröpfchen hinsichtlich der durchschrittenen Luftfeuchten und Temperaturen berücksichtigt werden, wobei die tatsächlichen Effloreszenzfeuchten mit relativ großen Fehlern behaftet sind. Nach SAXENA *et al.* (1983) kann man jedoch annehmen, dass in realen Aerosolen die Kristallisation der festen Phasen relativ schnell erfolgt und große Übersättigungen aufgrund der Vielzahl von Kristallisationskeimen in Aerosoltröpfchen nicht sehr wahrscheinlich bzw. nicht lange stabil sind. Dies deuten auch die Experimente von z.B. TANG (1980a) an, der eine Kristallisation selbst in reinen künstlichen Aerosoltröpfchen in wenigen Sekunden beobachtetet.

Die physikalische Form der festen, aber amorphen Ammoniumnitrat-Anteile hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Aerosols. Die amorphen Ammoniumnitrat-Anteile könnten für die Wasseraufnahme des Akkumulationsmodes unter 60% r.F. verantwortlich sein und einen stark erhöhten Dampfdruck von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  verursachen. Dieser könnte über dem amorphen Ammoniumnitrat daher die erniedrigten Dampfdrücke über den Doppelsalzen  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kompensieren, so dass die einfache Annahme des Gleichgewichts-Dampfdruckes über kristallinem

Ammoniumnitrat in manchen Fällen aus den falschen Gründen brauchbare Modellrechnungen ergibt. Die Abwesenheit von kristallinem Ammoniumnitrat in fast allen gemessenen Proben und die dafür gefundene Präsenz von amorphen Ammoniumnitrat sowie von kristallinem  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kann daher alle Fälle möglicher Abweichungen der „Gleichgewichts-Gasphasenkonzentrationen“ von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  erklären, über welche in vielen Studien berichtet wurde (ZHANG *et al.* 2000). Anhand der hier untersuchten Probenahmeorte erscheint es daher unangemessen, den Gleichgewichts-Dampfdruck über kristallinem AN in anorganischen Aerosolmodellen überhaupt anzuwenden.

Für eine angenommene Wasseraufnahme bzw. RHD von amorphem Ammoniumnitrat bei z.B. 52% r.F. (Wert aus TANG 1980a für die beobachtete Wasseraufnahme realer Aerosole) kann man die folgende Abschätzung hinsichtlich der thermodynamischen Grundlagen aufstellen:

Bei 25°C und der RHD bzw. Wasseraktivität von 62% r.F. ergibt sich nach CHAN *et al.* (1992) eine Sättigungskonzentration im Gleichgewicht der Lösung und des Bodenkörpers mit einem Massenanteil (mfs) von 0.47 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ /mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Eine angenommene RHD von 52% r.F. entspricht der Wasseraktivität einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung bei 40°C mit einem Massenanteil von 0.65 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ /mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Daraus lässt sich Gleichung 4.18 ableiten:

$$K_{40^\circ\text{C}} \approx ((0.65)^2 / (0.47)^2) K_{25^\circ\text{C}} \approx 2 K_{25^\circ\text{C}} \quad (4.18)$$

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}} / \ln K_{25^\circ\text{C}} = \Delta G_{40^\circ\text{C}} / \ln K_{40^\circ\text{C}} \quad (4.19)$$

Mit Hilfe von Gleichung 4.19 für die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie lässt sich daher grob abschätzen, dass  $\Delta G_{40^\circ\text{C}} \approx \ln 2 * \Delta G_{25^\circ\text{C}}$  entspricht. Nimmt man weiterhin an, dass die Änderung der freien Reaktionsenthalpie überwiegend für die veränderte Löslichkeit von amorphem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  verantwortlich ist bzw. der Beitrag der Reaktionsentropie aufgrund des generell geringen Entropie-Einflusses von Nitrat in Lösung (CHRISTEN 1980) vernachlässigbar ist, so ergibt sich eine Erhöhung der integralen Lösungswärme (endotherm) von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (siehe TANG 1980b, -3.885 kcal/mol) um ca. 5 kJ/mol. Dieser Wert entspricht in etwa der Schmelzenthalpie von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (6.4 kJ/mol) und lässt daher eine RHD für „amorphes“  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Bereich von 50-55% r.F. als sinnvoll erscheinen. Die in der Literatur postulierte bzw. in einigen Experimenten beobachtete Wasseraufnahme der gemischten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Feinstaub-Aerosole bei Feuchten unterhalb von 60% ist daher plausibel, obwohl sie bisher falsch begründet wurde. Die vorzeitige Wasseraufnahme des amorphen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bedeutet wiederum, dass andere Phasen wie  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei Feuchten unterhalb 60% als Festkörper bestehen bleiben.

Ungeklärt bleibt jedoch, warum es bei der Probenahme bzw. Trocknung feuchter ambienter Aerosole nicht zur Kristallisation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  kommt, da bei den Kristallisationsversuchen überschüssiges  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Überschuss nach der Bildung von  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) stets in kristalliner Form beobachtet wurde. Da  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  die höchste Löslichkeit der Ammoniumsalze besitzt, sollte es immer als letzte Phase kristallisieren und

formt daher evtl. nur dünne Schichten auf den festen Aerosolpartikeln. Allerdings könnten auch Wechselwirkungen mit organischen Aerosolbestandteilen eine Kristallisation verzögern und so ebenfalls zur Ausbildung „amorpher“, dünner  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Schichten beitragen. Für den Beweis dieser These müssten entsprechende gravimetrische Experimente mit Proben durchgeführt werden, in denen amorphes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nachgewiesen werden kann. Man müsste zeigen, dass die Aerosole tatsächlich bei Feuchten unter 60% Wasser aufnehmen und ob die absorbierte Wassermengen der amorphen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Konzentration entspricht. Die z.B. von WINKLER (1993) veröffentlichten Messungen sind dazu nicht geeignet, da die homogenisierten Proben nicht der individuellen Partikelzusammensetzung entsprachen. Die hier gewonnenen Filterproben mit einer im Vergleich zur Aerosolbeaufschlagung sehr hohen Filtermasse waren dafür aber auch nicht geeignet, und entsprechende Versuche wurden daher nicht durchgeführt.

### ***Ausblick***

Hinsichtlich einer Verfeinerung der thermodynamischen Daten des Systems  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  wären weitere Isothermen im Temperaturbereich von  $-20$  bis  $0^\circ\text{C}$  wünschenswert. Die Aufstellung der Isothermen in diesem Temperaturbereich ist jedoch außerordentlich aufwendig. Die hier erstellte  $-15^\circ\text{C}$  Isotherme zeigt jedoch eindeutig, dass der anhand der Isothermen  $>0^\circ\text{C}$  zu beobachtende Trend zur kongruenten Löslichkeit der Doppelsalze mit sinkender Temperatur sich fortsetzt. CLEGG *et al.* (1998) postulieren diesen Trend für Temperaturen bis zu  $-10^\circ\text{C}$  (allerdings nicht bis zur vollständigen kongruenten Löslichkeit), jedoch fehlte bisher die experimentelle Bestätigung. Die bei  $-15^\circ\text{C}$  beobachtete Bildung des Eis-Ammoniumnitrat-Festkörpers erfordert zudem weitere Korrekturen der anorganischen Aerosolmodelle insbesondere hinsichtlich der optischen Eigenschaften der Aerosole bei sehr niedrigen Temperaturen.

Für die Untersuchung kristalliner Phasen im atmosphärischen Fein- und Grobstaub mit den hier entwickelten Probenahme- und Analysenmethoden stellt sich die Frage, ob längerfristige Kampagnen oder andere Probenahmeorte und -zeiten weitergehende Informationen liefern können. Für die Probenahme der Feinstaubanteile wären dabei insbesondere Orte bzw. Zeiträume mit niedrigen Luftfeuchten von  $<45\%$  und Temperaturen  $>15\text{-}25^\circ\text{C}$  interessant, um zeigen zu können, dass die Doppelsalze auch unter diesen Bedingungen in der Atmosphäre vorliegen. Derartige Bedingungen finden sich jedoch nur selten in Westeuropa. Ideale Probenahmeorte wären daher z.B. der Südwesten der USA (Arizona, New Mexico, Utah, etc.), die sich durch ein sehr warmes, arides Klima auszeichnen und durch den Ferntransport anthropogen beeinflusster Luftmassen (San Diego, Los Angeles) belastet sind. Für trockene Luftmassen könnten zudem Experimente durchgeführt werden, die die Phasenzusammensetzung vor und nach künstlicher Befeuchtung und Trocknung der Aerosole vergleicht. Dies würde Aufschlüsse über die Genese der Aerosole liefern und die Richtigkeit derzeitiger Aerosolmodelle hinsichtlich der Zusammensetzung bzw. der Anteile flüssiger und fester Phasen überprüfen.

Weitergehende Probenahmen der überwiegend sehr feuchten Aerosole der hier untersuchten norddeutschen Orte wären nur von begrenztem Nutzen, da die geringe Zeitauflösung

aufgrund der relativen Unempfindlichkeit der QXRD nur sehr ungenaue Rückschlüsse auf z.B. die interne oder externe Vermischung der Aerosolbestandteile zulässt. Die künstliche Trocknung der Feinstaub-Anteile gibt zudem nur ein verzerrtes Bild der unter trockneren Bedingungen theoretisch möglichen festen Phasen im Aerosol. In Norddeutschland wird in der Regel die Effloreszenzfeuchte der Ammoniumsalze nie unterschritten, bevor es zur Deposition der Aerosole kommt. Die Anwendung der Trocknertechnik erzeugt zwar stärkere Verdampfungsverluste der flüchtigen Ammoniumsalze (negative Artefakte), führt aber auch zu einer Verminderung von Reaktionen unterschiedlich zusammengesetzter Aerosole auf dem Filtersubstrat. Durch die Trocknung der Partikel und die konstant niedrigen Feuchten wird die interne Zusammensetzung der Aerosole bewahrt und die Reaktion vorher räumlich und zeitlich dispergierter Partikel auf dem Filter verhindert.

Die quantitative QXRD der Grobstaubanteile hingegen stellt eine sehr nützliche und einfach anzuwendende Methode dar. Die quantitative Phasenanalyse erlaubt eindeutige Rückschlüsse auf die Quellen und Reaktionen der Grobstaub-Partikel anhand von Einzelproben. Im Vergleich zu gasanalytischen Verbrennungsmethoden stellt die Bestimmung von Calcit mit Hilfe der QXRD eine sehr elegante und eindeutige Methode dar. Die einfache Impaktorprobenahme scheint einen hinreichenden Schutz vor Artefaktbildungen darzustellen, aber insbesondere hinsichtlich sehr reaktiver Komponenten wie z.B. Calcit wären jedoch weitergehende Studien erforderlich, um die Effektivität der Impaktorprobenahme zu beweisen.

## 5 Zusammenfassung

Die löslichen anorganischen Bestandteile ambierter Aerosole spielen eine entscheidende Rolle für lokale und globale Prozesse in der Atmosphäre. Wesentliche Vorgänge wie der Wasserzyklus, der Transport von Materie und die optischen Eigenschaften werden durch atmosphärische Aerosole kontrolliert. Die löslichen bzw. hygroskopischen Bestandteile des Akkumulationsmodes mit Partikeldurchmessern kleiner als 1-2  $\mu\text{m}$  setzen sich in kontinentalen Aerosolen überwiegend aus Ammoniumsalzen zusammen. Die möglichen Bodenkörper im Feinstaub lassen sich daher im Wesentlichen durch das System  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$  beschreiben. Die Grobstaubanteile ( $>2 \mu\text{m}$ ) stellen die überwiegende Massenfraktion des atmosphärischen Aerosols dar und sind geprägt durch mechanisch erzeugte Bestandteile wie Seesalz und Krustenmaterialien. Die mineralischen Phasen im Grobstaub liefern wichtige Hinweise über Quellen und Quellstärken der Luftstäube.

Eine primäre Motivation für die Durchführung der vorliegenden Arbeit lag in einem 1980 veröffentlichten, falschen Wert für die Deliqueszenzfeuchte des Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalzes  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  von 56.4 % (298K). Obwohl dieser Wert anhand der existierenden Daten des Löslichkeitsdiagrammes  $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  nicht möglich sein konnte, fand er Eingang in die Interpretation der Hygroskopizität der Mischphasen-Aerosole. Selbst moderne anorganische Aerosolmodelle basieren deshalb auf falschen Annahmen hinsichtlich der Existenz und Eigenschaften der im System  $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  neben Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat existierenden, jedoch nur schlecht charakterisierten Bodenkörper der Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Der Nachweis der Existenz dieser Doppelsalze in der Atmosphäre kann aufgrund der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften nur mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie erfolgen. In der Literatur finden sich eine Reihe von Studien, in welchen die Pulverdiffraktometrie für Aerosoluntersuchungen angewandt wurde. Jedoch basierten die meisten Arbeiten auf der Vermessung einfacher integraler Filterproben, welche einen signifikanten Anteil von Probenahme-bedingten Artefakt-Verbindungen enthalten können und somit den eindeutigen Nachweis löslicher oder reaktiver Phasen unmöglich machten. Deshalb wurde eine Analysenmethode für die artefakt-kontrollierte Probenahme und Quantifizierung kristalliner Phasen im atmosphärischen Aerosol entwickelt. Für die Sammlung der Grobstaubkomponenten wurde überprüft, ob eine einfache *High-Volume-Sampling-(HVS)*-Probenahme mit einem modifizierten einstufigen Impaktor hinreichenden Schutz vor Reaktionen mit sauren Gasen wie Salpetersäure und der Rekristallisation löslicher Salze bietet. Da für Wetterlagen mit Luftfeuchten über 80% alle Ammoniumsalze der Feinstaub-Fraktion in gelöster Form vorliegen, wurde für die Sammlung der Feinstäube ein mobiler *Low-Volume-Sampling-(LVS)*-Diffusionstrockner entwickelt. Die Trocknung der individuellen Partikel vor der Abscheidung bewahrte die interne Zusammensetzung der Aerosolpartikel, wodurch Lösungsreaktionen und Rekristallisationen auf dem nachgeschalteten Quarzfaser-Filter verhindert wurden.

Für die Interpretation der LVS-Trockner-Probenahmen war es daher erforderlich, die Kristallisationseigenschaften der Ammoniumsalzlösungen in Sprühtrockner-Experimenten unter vergleichbaren Bedingungen zu untersuchen. Weil sich in parallel durchgeführten Experimenten die Kristallisation der stark inkongruent löslichen Doppelsalze  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in reiner Form als praktisch unmöglich erwies und zudem die Fällung bei Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  nur aus Lösungen mit hohen Ammoniumnitrat-Überschüssen möglich war, schien es zunächst zweifelhaft, ob die Doppelsalze tatsächlich einen wesentlichen Bestandteil des Akkumulationsmodes bei Luftfeuchten  $<60\%$  ausmachen können.

Die Sprühtrockner-Experimente zeigten jedoch, dass selbst bei Raumtemperatur die in wenigen Millisekunden getrockneten künstlichen Aerosole das Doppelsalz  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus stöchiometrischen Lösungen fällen. Durch Temperaturerniedrigung oder den Zusatz von Ammoniumüberschüssen gelang schließlich auch erstmals die Herstellung des reinen Doppelsalzes  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Pulverform. Die weitergehenden Experimente ergaben, dass das Auftreten von entweder  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  an relativ scharfe Grenzen der Nitrat-zu-Sulfat-Konzentrationen gebunden war. So konnte selbst bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  das Doppelsalz  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nur beobachtet werden, wenn das Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnis in Lösung kleiner als ca. 2,3 war. Für Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  bildete sich stets das Doppelsalz  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sobald das Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnis über zwei lag. Der Nachweis der Doppelsalze kann daher anhand der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen Aufschluss über die interne Durchmischung der Aerosole geben. Experimente mit Säureüberschüssen zeigten, dass die Doppelsalze neben Letovicit  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  entstehen können. Die zur Fällung von Ammoniumhydrogensulfat  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  notwendigen Säureüberschüsse lassen hingegen aufgrund der Verdrängung der Salpetersäure keine Koexistenz mit nitrathaltigen Phasen zu.

Schon die Pulverdiagramme der beiden mit Hilfe der Aerosoltrocknung gewonnenen Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze zeigten deutliche Diskrepanzen zu den veröffentlichten JCPDS-Karten. Obwohl die Pulverdiagramme für  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  keine Reflexe von Ammoniumnitrat oder -sulfat zeigten, konnten erst mit Hilfe reiner Einkristalle die korrekten Strukturen und theoretischen Pulverdiagramme der Doppelsalze bewiesen werden. Die Züchtung der Einkristalle gelang schließlich bei Raumtemperatur nach monatelanger, langsamer Eindampfung von wässrigen Ammoniumlösungen mit Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnissen von 12 bis 6. Die berechneten theoretischen Pulverdiagramme zeigten eine exzellente Übereinstimmung mit den gemessenen Pulverdaten. Die anhand der Messwerte korrigierten JCPDS-Karten erlaubten insbesondere für  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  erstmals die eindeutige Identifizierung der Phasen in realen Proben.

Die Einkristalle ermöglichten eine vollständige Charakterisierung der Doppelsalze hinsichtlich ihrer thermodynamischen und thermochemischen Eigenschaften. Die Doppelsalze schmelzen unter Zersetzung bzw. Rekristallisation von Ammoniumsulfat bei  $169\text{-}170^\circ\text{C}$ , welches praktisch dem Schmelzpunkt von Ammoniumnitrat entspricht.

Hinsichtlich der Zersetzung bei höheren Temperaturen, der Lösungswärme sowie des Dampfdruckes von Ammoniak und Salpetersäure verhalten sich die Doppelsalze praktisch wie ideale feste Lösungen. Die Untersuchung der Deliqueszenzeigenschaften der Doppelsalze erfolgte erstmals anhand von reinen synthetischen Präparaten und von realen Aerosolproben mit der feuchtigkeits-kontrollierten, schnellen Pulverdiffraktometrie. Bei dieser Technik werden ähnlich den Heizröntgenmethoden Pulverdiagramme bei steigenden Feuchten gemessen. Dies erforderte die Entwicklung einer speziellen Probenkammer mit Temperatur- und Feuchtigkeitskontrolle. Die Messung der Proben erfolgte jeweils nach Änderung der relativen Feuchte mit einer Auflösung bzw. Genauigkeit von ca.  $\pm 1\%$ . Mit diesem Verfahren konnte die Deliqueszenzfeuchte von  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu  $68 \pm 1$  bzw.  $64 \pm 1$  % r.F. bei 298K bestimmt werden. Gemäß dem Löslichkeitsdiagramm  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  zerfließen die Doppelsalze  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  an diesen Punkten nicht vollkommen, sondern durchschreiten die benachbarten Phasengebiete von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Die Deliqueszenzfeuchten beschreiben die invarianten peritektischen Punkte des Löslichkeitsdiagrammes, welche die Existenzgebiete der Doppelsalze mit der höchstmöglichen Wasseraktivität markieren. Die gemessenen Deliqueszenzfeuchten entsprechen den nach dem Zdanovski-Stokes-Robinson-(ZSR)-Modell berechneten Wasseraktivitäten der peritektischen Punkte der Grenzgebiete von  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Das Löslichkeitsdiagramm  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  wurde experimentell um den Temperaturbereich von  $-15^\circ\text{C}$  erweitert, um diesen für atmosphärische Prozesse wichtigen Bereich abzudecken, und um zu zeigen, dass die Doppelsalze bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  kongruente Löslichkeiten besitzen. Zusammen mit den existierenden Literaturdaten im Bereich vom  $0$ - $40^\circ\text{C}$  konnte über die nach dem ZSR-Modell errechneten Wasseraktivitäten der peritektischen Punkte die korrekte Temperaturfunktion der Deliqueszenzfeuchten der Doppelsalze empirisch bestimmt werden. Dies war eine notwendige Voraussetzung, um Aussagen über die tatsächliche Existenz der Doppelsalze bei gegebenen Temperatur- und Feuchtebedingungen während der Probenahmen treffen zu können.

Die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasen des Grobstaubes (HVS-Impaktorproben) und des Feinstaubes (LVS-Trockner-Filterproben) verlangte die Entwicklung von Methoden, die der Art und Menge der Aerosolproben gerecht wurden. Für die Grobstaubanteile bedurfte es der Miniaturisierung bestehender Methoden, um isolierte Staubmengen von ca. 5-50 mg analysieren zu können. Relative Bestimmungsgrenzen in den Grobstaubproben lagen je nach Phase im Bereich von ca. 1 – 5% Gewichtsanteil. Für die Quantifizierung der Filterproben wurde ein neues Verfahren entwickelt, welches sich der Eigenschaften der eingesetzten Quarzfaser-Tiefbettfilter bediente. Durch die gleichmäßige Beschichtung der Filter mit hinreichenden Mengen des internen Standards Eskolait  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  konnte gezeigt werden, dass die sich üblicherweise aus der Messung dünner Schichten ergebenden Probleme der quantitativen Phasenanalyse vermeiden lassen. Mit dieser Technik wurden unter Einsatz der schnellen Pulverdiffraktometrie mit positions-empfindlichem

Detektor Bestimmungsgrenzen für das Ammoniumsulfat und die Doppelsalze von weniger als 100 µg erzielt.

Die in dieser Arbeit entwickelten Techniken erlaubten zum ersten Mal die korrekte Probenahme und Quantifizierung aller kristallinen Aerosolphasen an den hier untersuchten Probenahmeorten im norddeutschen Raum. Mit Hilfe der quantitativen Daten der Pulverdiffraktometrie, der chemischen Analysen der elementaren Bestandteile und gravimetrischen Daten konnte erstmals bewiesen werden, dass grosse Mengen von Ammoniumnitrat in röntgen-amorpher Form in Feinstaub vorliegen. Weil während der Probenahme-Kampagnen überwiegend sehr hohe Luftfeuchten herrschten, wurden nur für wenige Tage die Deliqueszenzfeuchten der festen Ammoniumsalze in der Atmosphäre nicht überschritten. Dennoch gelang für einige Probenahme-Zeiträume erstmals der Nachweis, dass  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in der Atmosphäre vorliegen. Neben dem röntgen-amorphen Ammoniumnitrat stellen sie den Hauptbestandteil der nitrathaltigen Feinstaub-Komponenten dar. Mit Hilfe der feuchtigkeits-kontrollierten Pulverdiffraktometrie konnte zudem gezeigt werden, dass alle Phasen in den realen Aerosolproben praktisch die Deliqueszenzfeuchten der reinen Salze erreichten.

Die wesentlichen Grobstaubphasen an den Probenahmeorten Hamburg und Stralsund waren Quarz, Gips, Halit, Calcit, und Nitronatrit. Daneben fanden sich Anteile der Doppelsalze Koktalt und Boussingaultit sowie eine Reihe von mineralischen Bestandteilen wie Glimmer und Feldspäte. Der Calcitanteil läßt sich sehr elegant mit Hilfe der Phasenanalyse quantifizieren und die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Verbrennungsanalyse. Die Umsetzung von NaCl mit Salpetersäure zu Natriumnitrat scheint gegenüber der Umsetzung von NaCl mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  den überwiegenden Reaktionsweg darzustellen. Natriumnitrat dient auch als guter Indikator für die Acidität des Aerosols. Bis auf eine Ausnahme konnte in der Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$  kein Calcit nachgewiesen werden.

Die hier erzielten Ergebnisse haben eine Reihe von Implikationen hinsichtlich der Kenntnis bzw. Beschreibung insbesondere der festen Bestandteile des atmosphärischen Feinstaubes. Der Nachweis und die Charakterisierung der Doppelsalze ist besonders vor dem Hintergrund steigender Nitratanteile im Aerosol innerhalb der letzten zwei bis drei Jahrzehnte von großer Wichtigkeit, da sie bei hinreichend niedrigen Feuchten einen der Hauptbestandteile des Feinstaubes ausmachen. Selbst fortgeschrittene, moderne Aerosolmodelle haben diesem Umstand bisher kaum Rechnung getragen. Die korrekten Deliqueszenzfeuchten zeigen, dass auch bei relativen Feuchten über 60% große Anteile fester Phasen vorliegen können. Die vielfach beobachtete Wasseraufnahme von ambienten Aerosolen bei Feuchten weit unterhalb von 60% muß daher von anderen hygroskopischen Anteilen verursacht werden, wie zum Beispiel dem hier nachgewiesenen, röntgen-amorphen Ammoniumnitrat. Die Existenz der Doppelsalze bedarf auch der Korrektur der Berechnung der Gleichgewichtsdampfdrücke von Ammoniak und Salpetersäure in der Atmosphäre.

## 6 Summary

The soluble inorganic components of ambient aerosols control the water cycle, the transport and deposition of materials, and the optical properties of the atmosphere. The hygroscopic components of continental accumulation mode aerosols consist mostly of ammonium salts. Thus, most of the observed inorganic solid phases are defined by the system  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-Cl-H}_2\text{O}$ . Coarse mode aerosols are characterized by particles that become airborne through mechanical processes. Typical crystalline components include sea salt and soil minerals, which serve as tracers for the location and strength of aerosol sources.

Part of the motivation for this thesis arose from an incorrect value for the relative humidity of deliquescence for the ammonium nitrate sulfate double salt  $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . The value of 56.4% relative humidity (298K) published in 1980 should have been recognized as incorrect based on the existing data for the  $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  solubility diagram. Nevertheless, the value was accepted for the past 20 years and influenced the discussion of mixed phase accumulation mode aerosols. The thermodynamic properties of the  $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  system are complicated by the existence of the two double salts  $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . This fact was either ignored or treated incorrectly even in modern inorganic aerosol models. Until now, both salts were only poorly characterized although they represent a likely major component of the atmospheric aerosol.

The existence of both salts can only be proven by x-ray powder diffraction. In a number of publications x-ray diffraction was applied to conventionally collected aerosol samples. Because soluble and reactive species easily undergo acid-base and crystallization reactions, artifact formations are basically inevitable on the collecting surfaces. Thus, none of the previous studies proved the existence of the double salts in the atmosphere. Therefore, new methods for the collection and quantification of crystalline aerosol phases were developed. Coarse mode particles were collected with a modified high volume, single stage impaction collector. Because most accumulation mode ammonium salts deliquesce at relative humidities in the range of 60-80%, a mobile high-capacity diffusion dryer was designed for field sampling. Two intensive sampling programs were performed in Hamburg and Stralsund in Northern Germany. For the interpretation of the diffusion dryer samples, particularly when collected under humid conditions, it was essential to investigate the crystallization properties of the ammonium salts under comparable conditions. This was achieved by performing a series of spray-drying experiments of ammonium salt solutions in similar reactors. Applying the spray drying technique, it was possible for the first time to obtain the pure double salts from stoichiometric solutions. Generally, both salts display very incongruent solubilities at temperatures above 0°C, and are also prone to extreme super saturation effects. Both effects make the precipitation of the pure salts from bulk solution very difficult. The spray-drying experiments also showed that the occurrence of either  $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  or  $3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  is a function of the initial nitrate to sulfate ratio in solution. This circumstance can be used to evaluate the internal or external mixing of aerosols based on the bulk nitrate and sulfate concentrations.

The existing JCPDS powder diffraction files for both double salts displayed significant deviations from the measured diffractograms of the presumably pure spray-drying samples. After successfully growing pure single crystals of both double salts, the calculated and measured powder diffractograms were in excellent agreement. The pure crystals also allowed the complete characterization of the double salts regarding their thermodynamic and chemical properties. The double salts melt under segregation of ammonium sulfate near 170°C, which practically equals the melting point of pure ammonium nitrate. All other properties like the thermal decomposition, enthalpies of solution and formation, as well as the vapor pressure of ammonia and nitric acid are in agreement with the assumption of a solid solution of ammonium nitrate and sulfate.

The deliquescence properties of the pure double salts and of crystalline phases in real aerosol samples were investigated by humidity-controlled x-ray powder diffraction. For this technique the samples were placed in a temperature and humidity controlled cell and the diffractograms were recorded after equilibration of the relative humidity in steps of  $\pm 1\%$ . This method allowed to directly observe the relative humidity of deliquescence for  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  of  $68 \pm 1\%$  and  $64 \pm 1\%$  relative humidity at 298K. In compliance with the solubility diagram, the double salts do not completely liquefy at this point but precipitate the neighboring stable solid phases. The relative humidity of deliquescence for both salts are marked by the invariant peritectic points in the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  solubility diagram. The solubility data were experimentally expanded to  $-15^\circ\text{C}$  to demonstrate the congruent solubility of the double salts at low temperatures. The temperature function of the deliquescence point was empirically calculated for the  $-15$  to  $40^\circ\text{C}$  range. For a number of aerosol samples, which were collected under sufficiently dry atmospheric conditions, it was possible to prove for the first time that both double salts exist in the atmosphere. Applying the humidity-controlled x-ray diffraction technique it was also possible to demonstrate that all crystalline phase in ambient aerosol samples essentially maintain the deliquescence point of the pure compounds.

New quantitative methods were developed to analyze the crystalline phases in the coarse and accumulation mode samples. The coarse mode samples required the miniaturization of existing methods for sample amounts of 5-50 mg. A new concept was developed for the diffusion dryer filter samples, which circumvented typical problems of measuring thin layers of less than infinite x-ray absorption thickness. The combination of quantitative powder diffraction data and chemical analyses proved for a number of samples the occurrence of substantial amounts of x-ray amorphous ammonium nitrate. The most common coarse mode crystalline phases were quartz, gypsum, halite, calcite and nitronatrite besides portions of koktaite, boussingaultite, micas and feldspars.

The results obtained in this study have significant implications for inorganic aerosol models regarding solid phases. It proves that at humidities above 60% still significant amounts of solid mixed phase aerosols exist. The previously observed uptake of water by atmospheric aerosols below 60% relative humidity could be caused by the more hygroscopic x-ray amorphous ammonium nitrate. The existence of solid double salts also require changes in the calculation of ammonia and nitric acid equilibrium vapor pressures in the atmosphere.

**Gefahrstoffmerkmale der verwendeten Chemikalien:****Ammoniumnitrat:**

Brandfördernd, R-Sätze 8-9, S-Sätze 15 und 16-41,

Giftklasse(CH)4, WGK 1 Wassergefährdungsklasse, LD50 oral Ratte 4820mg

EG Nr.: keine

**Ammoniumsulfat:**

Keine R- und S-Sätze,

Giftklasse (CH)5, WGK 1, LD50 Ratte oral 3000mg/kg

EG Nr. Keine

**Hexan:**

Leicht entzündlich und gesundheitsschädlich, Flammpunkt  $-22^{\circ}\text{C}$ , R-Sätze 11-48/20,  
S-Sätze 16-24/25-29-51

Giftklasse(CH) 4, WGK 1, MAK 50ml/m<sup>3</sup>, LD50 oral Ratte 28710mg/kg

EG Nr. 601-037-00-0

**Aceton:**

Leicht entzündlich, Flammpunkt  $-20^{\circ}\text{C}$ , S-Sätze 9-16-23, 2-33

Giftklasse(CH) 5, MAK 500ml/m<sup>3</sup>, LD50 oral Ratte 5800mg/kg

EG Nr. 606-011-00-8

**Literaturverzeichnis**

- AHLBERG, M.S.; LESLIE, A.C., WINCHESTER, J.W. (1978): Characteristics of Sulphur Aerosol in Florida as Determined by PIXE Analysis. *Atmospheric Environment* **12**, 773-777.
- AITKEN, J. (1923): *Collected Papers*, edited by Knott, C.G., Cambridge University Press, Cambridge.
- ALLEGRI, I., DE SANTIS, F., DI PALO, V., FEBBO, A., PERRINO, C., POSSANZINI, M. (1987): Annular Denuder Method for Sampling Reactive Gases and Aerosols in the Atmosphere. *Sci. Total Environ.* **67**, 1-8.
- ALEXANDER, L., KLUG, H.P. (1948): Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures. *Analytical Chemistry* **20**, 886-889.
- ALLEN, A.G.; HARRISON, R.M., ERIAMAN, J.-W. (1989): Field Measurements of the Dissociation of Ammonium Nitrate and Ammonium Chloride Aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1591-1599.
- ALLEN, D.T.; PALEN, E. (1989): Recent Advances in Aerosol Analysis by Infrared Spectroscopy. *J. of Aerosol Science* **20**, 441-455.
- ANSARI, A.S., PANDIS, S.N. (2000): The Effect of Metastable Equilibrium States on the partitioning of Nitrate between the Gas and Aerosol Phase. *Atmos. Environ.* **34**, 157-168.
- ANSARI, A.S., PANDIS, S.N. (2000): An Analysis of four Models Predicting the Partitioning of Semi-Volatile Atmospheric Aerosol Behaviour. *Aerosol Sci. Technol.*, in press.
- APPEL, B.R.; KOTHNY, E.L., HOFFER, E.M., HIDY, G.M., WESOLOWSKI, J.J. (1978): Sulfate and Nitrate Data from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX). *Envir. Sci. Technol.* **12**, 418-425.
- ATKINS, P.W. (1988): *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, S. 210.
- ATKINSON, R., LLOYD, A.C. (1984): Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modelling of Photochemical Smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 315-323.
- ATRAXO, P.; RABELLO, M.L.C., WATT, F., GRIME, G., SWIETLICKI, E. (1993): Nuclear Microprobe Analysis and Source Apportionment of Individual Atmospheric Aerosol Particles. *Nuclear Instr. and Methods in Physics Research B* **77**, 521-523.
- BARROW, G.M. (1985): *Physical Chemistry*. 4th Edition, McGraw-Hill Book Co., 288-289.
- BASSETT, M., SEINFELD, J.H. (1983): Atmospheric Equilibrium Model of Sulfate and Nitrate Aerosols. *Atmospheric Environment* **17**, 2237-2252.
- BASSETT, M., SEINFELD, J.H. (1984): Atmospheric Equilibrium Model of Sulfate and Nitrate Aerosols-II. Particle Size Analysis. *Atmospheric Environment* **18**, 1163-1170.

- BATTAGLIA, S.; FRANZINI, M., LEONI, L. (1990): Influence of Grinding Methods on the 101 X-Ray Powder Diffraction Line of  $\alpha$ -Quartz. *Powder Diffraction* **5**, 101-103.
- BERNER, A. (1979): The Size Distribution of Urban Aerosol in Vienna. *Sci. Tot. Environ.* **13**, 245-253.
- BERZELIUS, J.J. (1826): Lehrbuch der Chemie Bd. 2, Dresden.
- BIGGINS, P.D.E.; HARRISON, R.M. (1979a): Characterization and Classification of Atmospheric Sulfates. *J. of the Air Pollution Control Association* **29**, 839-840.
- BIGGINS, P.D.E.; HARRISON, R.M. (1979b): The Identification of Specific Chemical Compounds in Size-Fractionated Atmospheric Particulates Collected at Roadside Sites. *Atmospheric Environment* **13**, 1213-1216.
- BINKOWSKI, F.S., SHANKAR, U. (1995): The Regional Particulate Matter Model, 1: Model Description and Preliminary Results. *Journal of Geophysical Research* **100**, 26191-209.
- BLOCH, P.; ADAMS, F., VAN LANDYT, J., VAN GOETHEM, L. (1979): Morphological and Chemical Characterization of Individual Aerosol Particles in the Atmosphere. VERSINO, B; OTT, H. (eds.) Proceedings First European Symposium *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Ispra, Italien. Reidel, Dordrecht, S. 307-321.
- BÖSCH, P.; HOLZAPFEL, T., SCHOLZ, H. (1986): Röntgenographische Untersuchungen an Steinkohlenflugstäuben. *Zement-Kalk-Gips* **39**, 36-38.
- BOWDEN, M.E., RYAN, M.J. (1991): Comparison of Intensities from Fixed and Variable Divergence X-Ray Diffraction Experiments. *Powder Diffraction* **6**, 78-81.
- BRINDLEY, G.W. (1961): X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. BROWN, G. (eds.), 2nd edition, Mineralogical Society London, p. 544.
- BROSSET, C., ANDREASSON, K., FERM, M. (1975): The Nature and Origin of Acid Particles at the Swedish West Coast. *Atmospheric Environment* **9**, 631-642.
- CADLE, S.H.; COUNTESS, R.J., KELLY, N.A. (1982): Nitric Acid and Ammonia in Urban and Rural Locations. *Atmospheric Environment* **16**, 2501-2506.
- CALVERT, L.D.; SIRIANNI, A.F., GAINSFORD, G.J. (1983): A Comparison of Methods for Reducing Preferred Orientation. *Advances in X-Ray Analysis* **26**, 105-110.
- CARIDI, A.; CEREDA, E., GRIME, G.W., JAKSIC, M., MARCAZZAN, G.M.B., VOLKOVIC, V., WATT, F. (1993): Application of Proton Microprobe Analysis to the Study of Electrostatic Precipitation of Single Fly Ash Particles. *Nuclear Instr. and Methods in Physics Research* **B77**, 524-529.
- CAUSSIN, P.; NUSINOVICI, J., BEARD, D.W. (1988): Using Digitized X-Ray Powder Diffraction Scans as Input for a New PC-AT Search/Match Programme. *Adv. X-Ray Anal.* **31**, 234-237.

- CAUSSIN, P.; NUSINOVICI, J., BEARD, D.W. (1989): Specific Data Handling Techniques and New Enhancements in a Search/Match Programme. *Adv. X-Ray Anal.* **32**, 568-575.
- CHAN, K.C.; FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. (1992): Water Activities of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  Solutions. *Atmospheric Environment* **26A**, 1661-1673.
- CHARLSON, R.J.; LANGNER, J., ROHDE, H. (1990): Sulphate Aerosol and Climate. *Nature* **348**, 22-29.
- CHARLSON, R.J.; LANGNER, J., ROHDE, H., LEOVY, C.B., Warren, S.G. (1991): Perturbation of the Northern Hemisphere from Anthropogenic Sulfate Aerosols. *Tellus* **43B**, 152-163.
- CHARLSON, R.J.; SCHWARTZ, J.M., HALES, J.M., CESS, R.D., COAKLEY, J.A. Jr., HANSEN, J.E., HOFMANN, D.J. (1992): Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. *Science* **255**, 423-430.
- CHEN, H.; SANGSTER, J., TENG, T.T., LENZI, F. (1973): A General Method of Predicting the Water Activity of Ternary Aqueous Solutions from Binary Data. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **51**, 234-241.
- CHRISTEN, H.R. (1980): *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Salle und Sauerländer, Aarau.
- CHUNG, F.H. (1974a): Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. *J. Appl. Cryst.* **7**, 519-525.
- CHUNG, F.H. (1974b): Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-Ray Diffraction Analysis of Mixtures. *J. Appl. Cryst.* **7**, 526-531.
- CHUNG, F.H. (1975): Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. III. Simultaneous Determination of a Set of Reference Intensities. *J. Appl. Cryst.* **8**, 17-19.
- CLARKE, A.G.; WILLISON, M.J., ZEKI, E.M. (1984): Aerosol Neutralisation by Atmospheric Ammonia. VERSINO, B., ANGELETTI, G. (eds.) in: Proceedings Third European Symposium Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, 331-338, Varese, Italien. Reidel, Dordrecht.
- CLARKE, A.G.; KARANI, G.N. (1992): Characterization of the Carbonate Content of Atmospheric Aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**, 119-128.
- CLEGG, S.L., BRIMBLECOMP, P. (1985): Potential Degassing of Hydrogen Chloride from Acidified Sodium Chloride Droplets. *Atmospheric Environment* **19**, 465-471.
- CLEGG, S.L., BRIMBLECOMBE, P. (1988a): Equilibrium Partial Pressures of Strong Acids over Concentrated Saline Solutions-I.  $\text{HNO}_3$ . *Atmospheric Environment* **22**, 117-129.

CLEGG, S.L., BRIMBLECOMBE, P. (1988b): Equilibrium Partial Pressures of Strong Acids over Concentrated Saline Solutions-II. HCl. *Atmospheric Environment* **22**, 117-129.

CLEGG, S.L., BRIMBLECOMBE, P., WEXLER A.S. (1998): Thermodynamic Model of the System  $H^+-NH_4^+-SO_4^{2-}-NO_3^- -H_2O$  at Tropospheric Temperatures. *J. Phys. Chem. A* **102**, 2137-2154.

CLINE, J.P., SNYDER, R.L. (1983): The Dramatic Effect of Crystallite Size. *Advances in X-Ray Analysis* **26**, 111-117.

COATES, R.V., WOODARD, G.D., (1963): J. Sci. Fd. Agric. 14, 398-404. (JCPDS 21-37,  $[NH_4NO_3]_3(NH_4)_2SO_4$ ).

COHEN, M.D.; FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. (1987a): Studies of Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrodynamic Balance. 1. Water Activities for Single-Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem.* **91**, 4563-4574.

COHEN, M.D.; FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. (1987b): Studies of Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrodynamic Balance. 2. Water Activities for Mixed-Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem.* **91**, 4575-4582.

COHEN, M.D.; FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. (1987c): Studies of Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrodynamic Balance. 3. Solute Nucleation. *J. Phys. Chem.* **91**, 4583-4590.

COVERT, D.S.; CHARLSON, R.J., AHLQUIST, N.C. (1972): A Study of the Relationship of Chemical Composition and Humidity to Light Scattering by Aerosols. *J. Appl. Meteor.* **11**, 968-976.

COVERT, D.S., HEINTZENBERG, J. (1984): Measurement of the Degree of Internal/External Mixing of Hygroscopic Compounds and Soot in Atmospheric Aerosols. *Sci. Total Environ.* **36**, 347-352.

COVERT, D.S.; HANSSON, H.-C., WINKLER, P., HEINTZENBERG, J. (1991): The Degree of Mixing of Hygroscopic Properties in Source and Receptor Locations in Northern Europe. *Proceedings of AAAR '91*, American Association for Aerosol Research, Bethesda, MD, USA.

DANNECKER, W., NAUMANN, K. (1980): Entwicklung und Erprobung eines leistungsfähigen Luftstaub-Sammelsystems für den Einsatz bei der intergrierten Luftstaub-Analyse. *Staub-Reinhaltung Luft* **40**, 316-320.

DAVIES, C.N. (1987): Particles in the Atmosphere: A Review. *J. Aerosol Sci.* **18**, 469-477.

DAVIS, B.L.; CHO, N.-K. (1977): Theory and Application of X-Ray Diffraction Compound Analysis to High-Volume Filter Samples. *Atmospheric Environment* **11**, 73-85.

DAVIS, B.L. (1978): Additional Suggestions for X-Ray Quantitative Analysis of High-Volume Filter Samples. *Atmospheric Environment* **12**, 2403-2406.

- DAVIS, B.L. (1980): "Standardless" X-Ray Diffraction Quantitative Analysis. *Atmospheric Environment* **14**, 217-220.
- DAVIS, B.L. (1981a): A Study of the Errors in X-Ray Quantitative Analysis Procedures for Aerosols Collected on Filter Media. *Atmospheric Environment* **15**, 291-296.
- DAVIS, B.L. (1981b): Quantitative Analysis of Crystalline and Amorphous Airborne Particulates in the Provo-Orem Vicinity, Utah. *Atmospheric Environment* **15**, 613-618.
- DAVIS, B.L.; JOHNSON, L.R. (1982a): Sample Preparation and Methodology for X-Ray Quantitative Analysis of Thin Aerosol Layers Deposited on Glass Fiber and Membrane Filters. *Advances in X-Ray Analysis* **25**, 295-300.
- DAVIS, B.L.; JOHNSON, L.R. (1982b): On the Use of Various Filtersubstrates for Quantitative Particulate Analysis by X-Ray Diffraction. *Atmospheric Environment* **16**, 273-282.
- DAVIS, B.L. (1982c): Source Characterization and Apportionment of the Houston Aerosol by Means of X-Ray Diffraction Techniques. *Proc. Specialty Conference on Receptor Models Applied to Contemporary Pollution Problems, Air Pollut. Control Ass.*, 84-95.
- DAVIS, B.L. (1984): X-Ray Diffraction Analysis and Source Apportionment of Denver Aerosol. *Atmospheric Environment* **18**, 2197-2208.
- DAVIS, B.L. (1986): A Tubular Aerosol Suspension Chamber for the Preparation of Powder Samples for X-Ray Diffraction Analysis. *Powder Diffraction* **1**, 240-243.
- DAVIS, E.J. (1983): Transport Phenomena with Single Particles. *Aerosol. Sci. Technol.* **2**, 121-141.
- DEDIK, A.N.; HOFFMANN, P., ENSLING, J. (1992): Chemical Characterisation of Iron in Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **26A**, 2545-2548.
- DIANWU, Z.; ANPU, W. (1994): Estimation of Anthropogenic Ammonia Emissions in Asia. *Atmospheric Environment* **28**, 689-694.
- DIMMCOCK, N.A.; MARSHALL, G.B. (1986): The Determination of Free Ammonia in Ambient Air with Diffusion Denuder Tubes. *Anal. Chim. Acta* **185**, 159-169.
- DOYLE, G.J.; TUAZON E.C., GRAHAM, R.A., MISCHKE, T.M., WINER A.M., PITTS, J.N. (1979): Simultaneous Concentrations of Ammonia and Nitric Acid in a Polluted Atmosphere and their Equilibrium Relationship to Particulate Ammonium Nitrate. *Envir. Sci. Technol.* **13**, 1416-1419.
- DURKEE, P. (1988): In: *Preprints, Symposium on the Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*. American Meteorological Society, Boston, S. 157-160.
- DRECKMANN, J. (1992): Entwicklung, Aufbau und Einsatz einer kontinuierlich registrierenden Meßeinrichtung für Ammoniak-Immisionskonzentrationen. Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.

EDGER, G, SWAN, W.O. (1922): The Factors Determining the Hygroscopic Properties of Soluble Substances. I. The Vapor Pressures of Saturated Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 570-577.

EHRENBERG, C. (1862): Erläuterungen eines neuen wirklichen Passatstaubes aus dem atlantischen Dunkelmeere vom 29. Oktober 1861. *Monatsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, Berlin, 202-204.

EMONS, H.-H., KLOTH, H. (1968): Untersuchungen am System Ammonsulfat-Ammonnitrat-Wasser. *Wissenschaftl. Zeitschr.* **10**, 102-106.

EMONS, H.-H., HAHN, W. (1970): Dampfdruckmessungen im System Ammonnitrat-Ammonsulfat- Wasser. *Wissenschaftl. Zeitschr.* **12**, 129-132.

ENGEL, W., EISENREICH N. (1985): Thermal Analysis of Dry Ammonium Nitrate by Energy Dispersive X-Ray Diffraction between -70 and 150°C. *Thermochimica Acta* **83**, 161-166.

EPA Method 203.6 (1994), Environmental Protection Agency, USA.

EPPLER, M. (1994): Applications of Temperature Resolved Diffraction Methods in Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis* **42**, 559-593.

FAUDE, F.; GOSCHNICK, J. (1993): Surface-Analytical Investigations on the Water Up-Take of Combustion Aerosols Particles Before and After Exposition to Fluoranthene and Toluene. *J. Aerosol Science.* **24**, Suppl. 1, S293-294.

FERRIS, B.G. (1978): Health Effects of Exposure to Low Levels of Regulated Air Pollutants. *J. of the Air Pollution Control Association* **28**, 482-493.

FINNLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, J.N. (1986): *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, NY.

FITZGERALD, J.W. (1991): Marine Aerosols: A Review. *Atmospheric Environment* **25A**, 533-545.

FLAGAN, R. C. (1993): Probing the Chemical Dynamics of Aerosols, in: *Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry*, edited by L. Newman, American Chemical Society, Washington, D.C..

FRICKEL, R.H.; SCHAFFER, R.E., STAMATOFF, J.B. (1978): Chambers or the Electrodynamic Containment of Charged Aerosol Particles. Technical Report ARCSL-TR-77041, Chemical Systems Laboratory, Aberdeen Proving Ground, M.D..

FRICKE, W.; UHSE, K. (1994): Anteile von Witterung und Emissionsminderung am SO<sub>2</sub>-Rückgang in Deutschland. *Staub-Reinhaltung der Luft* **54**, 289-296.

FRIEDLANDER, S.K. (1970): The Characterization of Aerosols Distributed with Respect to Size and Chemical Composition. *J. Aerosol Sci.* **1**, 295-302.

- FUKASAWA, T.; IWATSUKI, M., KAWAKUBO, S., MIYAZAKI, K. (1980): Heavy Liquid Separation and X-Ray Diffraction Analysis of Airborne Particulates. *Analytical Chemistry* **52**, 1784-1787.
- FUKASAWA, T.; IWATSUKI, M., TILLEKERATNE, S.P. (1983): X-Ray Diffraction Analysis of Airborne Particulates Collected by an Andersen Sampler. Compound Distribution vs. Particle Size. *Environmental Science and Technology* **17**, 596-602.
- GANLEY, J.T.; Springer, G.S. (1974): Physical and Chemical Characteristics of Particulates in Spark Ignition Engine Exhaust. *Environmental Science & Technology* **8**, 340-347.
- GANOR, E. (1991): The Composition of Clay Minerals Transported to Israel as Indicators of Saharan Dust Emission. *Atmospheric Environment* **25A**, 2657-2664.
- GE, Z.Z., WEXLER, A.S., JOHNSTON, M.V. (1998): Deliquescence Behaviour of Multicomponent Aerosols. *J. Phys. Chem. A* **102**, 173-180.
- GERARD, N. (1974): Coupling of thermogravimetric and x-ray methods. *Journal of Physics E - Scientific Instruments* **7**, 509.
- GERMANI, M.S., BUSECK, P.R. (1991): Automated Scanning Electron Microscopy for Atmospheric Particle Analysis. *Anal. Chem.* **63**, 2232-2237.
- GRANT, K.E.; CHUANG, C.C., GROSMANN, A.S., PENNER, J.E. (1999): Modeling the Spectral Optical Properties of Ammonium Sulfate and Biomass Burning Aerosols: Parameterization of Relative Humidity Effects and Model Results. *Atmos. Environ.* **33**, 2603-20.
- GRAY, H.A.; CASS, G.R., HUNTZIGER, J.J., HEYERDAHL, E.K., RAU, J.A. (1986): Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Particle Concentrations in LA. *Envir. Sci. Technol.* **20**, 580-589.
- GREENSPAN, L. (1977): Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **81A**, 89-96.
- GROSJEAN, D. (1982): The stability of Particulate Nitrate in the Los Angeles Atmosphere. *Sci. Total Envir.* **25**, 263-275.
- GURAV, A.S.; LYONS, S.W., ORTEGA, J., KODAS, T.T. (1992): Synthesis of Nanophase Materials by Interparticle Routes. *J. Aerosol Sci.* **23**, Suppl. 1, S811-814.
- HABIBI, K. (1973): Characterization of Particulate Matter in Vehicle Exhaust. *Environmental Science & Technology* **7**, 223-234.
- HÄNEL, G. (1976): The Properties of Atmospheric Aerosol Particles as Functions of the Relative Humidity at Thermodynamik Equilibrium with the Surrounding Moist Air. *Advan. Geophys.* **19**, 73-188.

HÄNEL, G., ZANKL, B. (1979): Aerosol Size and Relative Humidity: Water Uptake by Mixtures of Salts. *Tellus* **31**, 478-486.

HAMILTON, R.S; MANSFIELD, T.A. (1991): Airborne Particulate Elemental Carbon: Its Sources, Transport and Contribution to Dark Smoke and Soiling. *Atmospheric Environment* **25A**, 715-723.

HANTEL, M. (1988): *Climate Modelling*. Landolt-Börnstein, New Series, V/4c/2, Kap. 12, Springer, Berlin.

HASHIZUME; H.; SHIMOMURA, S.; YAMADA, H.; FUJITA, T.; NAKAZAWA, H.; AKUTSU, O. (1996): An X-ray diffraction system with controlled relative humidity and temperature. *Powder Diffraction* **11**, 288-289.

HARRISON, R.M.; PIO, C.A. (1983a): Major Ion Composition and Chemical Associations of Inorganic Atmospheric Aerosols. *Environmental Science and Technology* **17**, 169-174.

HARRISON, R.M.; PIO, C.A. (1983b): Size Differentiated Ion Composition of Inorganic Atmospheric Aerosols of both Marine and Polluted Continental Areas. *Atmospheric Environment* **17**, 1733-1738

HARRISON, R.M.; STURGES, W.T. (1984): Physico-Chemical Speciation and Transformation Reactions of Particulate Atmospheric Nitrogen and Sulphur Compounds. *Atmospheric Environment* **18**, 1829-1833.

HARRISON, R.M.; STURGES, W.T., KITTO, A.-M.N., LI, Y. (1990): Kinetics of Evaporation of Ammonium Chloride and Ammonium Nitrate Aerosols. *Atmospheric Environment* **24A**, 1883-1888.

HARRISON, R.M., KITTO, A.-M.N. (1992): Estimation of the Rate Constant for the Reaction of Acid Sulphate Aerosol with NH<sub>3</sub> Gas from Atmospheric Measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry* **15**, 133-143.

HARSHVARDAN (1993): In: *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, edited by P.V. Hobbs, Academic Press, San Diego, CA, Chapt. 3, S 76-96.

HARVARD UNIVERSITY SCHOOL of PUBLIC HEALTH (HSPH) (1993): *Atmospheric Chemistry and Personal Exposure to Acid Aerosols in Uniontown, Pennsylvania June - August 1990*. Final Report, Prepared for Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. Präsentiert in Auszügen auf der Europäischen Aerosol Konferenz in Oxford, GB, 1992.

HAUPT, O., KLAUE, B., SCHAEFER, C., DANNECKER, W. (1995): Preparation of Quartz Fiber Filter Standards for X-Ray Fluorescence Analyses of Aerosol Samples. *X-Ray Spectr.* **24**, 267-280.

HAVLICEK, D.; PRIBIL, R., ŠKOLOUD, O. (1993): The Chemical and Mineralogical Composition of the Water-Soluble Fraction of Power-Plant Ash and its Effects on the Process of Crystallisation. *Atmospheric Environment* **27A**, 655-660.

- HEINTZENBERG, J., WINKLER, P. (1984): Elemental Carbon in the Urban Aerosol: Results of a Seventeen Month Study in Hamburg, FRG. *The Science of the Total Environment* **36**, 27-38.
- HEINTZENBERG, J. (1985): What Can We Learn from Aerosol Measurements at Baseline Stations ? *J. of Atmospheric Chemistry* **3**, 153-169.
- HEGG, D.A.; RADKE, L.F., HOBBS, P.V. (1991): Measurements of Aitken Nuclei and Cloud Condensation Nuclei in the Marine Atmosphere and their Relation to the DMS-Cloud-Climate Hypothesis. *J. Geophys. Res.* **96**, 18727-18733.
- HEINTZENBERG, J. (1989): Fine Particles in the Global Troposphere. *Tellus* **41B**, 149-160.
- HEMMINGER, W.F., CAMMENGA, H.K. (1989): *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer Verlag, Berlin.
- HERING, S.V., FRIEDLANDER, S.K. (1982): Origins of Aerosol Sulfur Size Distributions in the Los Angeles Air Basin. *Atmospheric Environment* **16**, 2647-2661.
- HIDY, G.M.; APPEL, B.R., CHARLSON, R.J., CLARK, W.E., FRIEDLANDER, S.K., HUTCHINSON D.H., SMITH, J.B., SUDER, J., WESOLOWSKI, J.J., WHITBY, K.J. (1975): Summary of the California Aerosol Characterization Experiment. *J. Air Poll. Contr. Ass.* **25**, 1106-1114.
- HIGHTOWER, R.L., RICHARDSON, C.B. (1988): Evaporation of Ammonium Nitrate Particles Containing Ammonium Sulfate. *Atmospheric Environment* **22**, 2587-2591.
- HILDEMANN, L.M.; RUSSELL, A.G., CASS, G.R. (1984): Ammonia and Nitric Acid Concentrations in Equilibrium with Atmospheric Aerosols: Experiment VS Theory. *Atmospheric Environment* **18**, 1737-1750.
- HINDS, W.C. (1982): *Aerosol Technology*. John Wiley & Sons, NY.
- HINDS, W.C. (1999): *Aerosol Technology*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, NY.
- HIRSCHLER, D.A.; GILBERT, L.F., LAMB, F.W., NIEBYLSKI, L.M. (1957): Particulate Lead Compounds in Automobile Exhaust Gas. *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1131-49.
- HITZENBERGER, R.; BERNER, A. DUSEK, U. (1994): Humidity Dependent Water Uptake by Deposited Atmospheric Samples. In: R.C. Flagan (ed.) *Proceedings of the 4th International Aerosol Conference*, Los Angeles, 137.
- HOBBS, P.V., RADKE, L.F. (1992): Airborne Smoke from the Kuwait Oil Fires. *Science* **256**, 987-991.
- HOBBS, P.V. (ed.)(1993): *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. Academic Press, San Diego, CA, Chap. 2, S 33-75.
- HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 91. - 100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, Seiten 493, 579, 950.

HORVATH, H. (1993): Atmospheric Light Absorption - A Review. *Atmospheric Environment* **27A**, 293-317.

HULME, M., MITCHELL, J., INGRAM, W., LOWE, J., JOHNS T., NEW, M., VINER, D. (1999): Climate change scenarios for global impact studies. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* **9**, S3-S19.

IPCC Special Report (2001): Intergovernmental Panel on Climate Research Third Assessment Report: Climate Change 2001: The Scientific Basis. IPCC Secretariat, C/O World Meteorological Organization, C.P. 2300, CH-1211 Geneva, Switzerland, <http://www.ipcc.ch/>.

ITOH, H.; SASUGA, H., NAKAMURA, T., SATO, J. (1981): Sample Preparation in Routine Analysis for Quartz in Dust by X-Ray Diffraction. *Analytica Chimica Acta* **128**, 269-272.

International Tables for X-Ray-Crystallography (1962): Bd. 3 Physical and Chemical Tables, The Kynoch Press, Birmingham, UK.

IWATSUKI, M.; TILLEKERATNE, S.P., FUKASAWA, T., FUKASAWA, Tsu. (1984): X-Ray Analysis of Airborne Particulates Collected by an Andersen Sampler. Compound and Element Distributions vs. Particle Size of Laboratory Particulates. *Environmental Science & Technology* **18**, 818-822.

JACOBSON, M.Z. (1999): Studying the Effects of Calcium and Magnesium on Size-Distributed Nitrate and Ammonium with EQUISOLV II. *Atmos. Environ.* **33**, 3635-49.

JÄNECKE, E.; EIBNER, W., BRILL, R. (1927): Über das System  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Z. Anorg. Chem.* **160**, 171-185.

JÄNICKE, R. (1980): Atmospheric Aerosols and Global Climate. *J. Aerosol Sci.* **11**, 577-588.

JAENICKE, R. (1988): *Aerosol Physics and Chemistry*. Landolt-Börnstein, New Series, V/4b, Kap. 9, Springer, Berlin.

JÄNICKE, R. (1993): In: *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, edited by P.V. Hobbs, Academic Press, San Diego, CA, Chap. 1, S 1-32.

JÄNICKE, R. (1994): Persönliche Mitteilung. EAC 1994, Blois, F.

JAKLEVIC, J.M.; KIRBY, JA., RAMPONI, A.J., THOMPSON, A.C. (1980): Chemical Characterisation of Air Particulate Samples Using X-Ray Absorption Spectroscopy. *Environmental Science & Technology* **14**, 437-440.

JAKSIC, M.; BOGDANIVIC, I., CEREDA, E., FAZINIC, S., VALKOVIC, V. (1993): Quantitative PIXE Analysis of Single Fly Ash Particles by a Proton Microbeam. *Nuclear Instr. and Methods in Physics Research* **B77**, 505-508.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19801, USA.

- JOHNSON, B.J.; HUANG, S.C., LECAVE, M., PORTERFIELD, M. (1994): Seasonal Trends of Nitric Acid, Particulate Nitrate, and Particulate Sulfate Concentrations at a Southwestern U.S. Mountain Site. *Atmospheric Environment* **28**, 1175-1179.
- JORDAN, B. (1990): Semi-Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Size Fractionated Atmospheric Particles. *Atmospheric Environment* **24A**, 1345.
- KAUFMANN, Y.J.; TANRÉ, D. (1994): Effect of Variations in Supersaturation on the Formation of Cloud Condensation Nuclei. *Nature* **369**, 45-48.
- KIEVIT, O.; MARIJNISSEN, J.C.M., VERHEIJEN, P.J.T., SCARLETT, B. (1992): On-Line Measurement of Particle Size and Composition. *J. Aerosol Sci.* **23**, Suppl. 1, S301-S304.
- KIM, Y.P.; SEINFELD, J.H., SAXENA, P. (1993): Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium I. Thermodynamik Model. *Aerosol Sci. Technol.* **19**, 157-181.
- KIRGINTSEV, A.N., TRUSHIKOVA, L.N. (1968): Isopiestic Method of Determining the Composition of Solid Phases in Three Component Systems. *Russ. J. Inorg. Chem.* **13**, 600-601.
- KLAASSEN, G. (1991): *Past and Future Emission of Ammonia in Europe*. Part 1 of a report to ministry for Public Housing, Physical Planning and Environment, Project No. 64.19.23.01, March 1991, International Institute for Applied Systems Analysis, A-2361 Laxenburg, Austria.
- KLAUE, B. (1991): Qualitative und Quantitative Charakterisierung von luftgetragenen Stäuben mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Diplomarbeit, Universität Hamburg, unveröffentlicht.
- KLAUE, B., DANNECKER, W., (1992): Comparison of Different Aerosol Sampling Techniques to Investigate and Minimize Artifact Formation Due to Displacement, Neutralisation and Recrystallisation Reactions. *J. Aerosol Sci.* **23**, Suppl. 1, S707-S710.
- KLAUE, B., DANNECKER, W. (1993): Crystallization Properties of Ammonium Nitrate Sulfate Double Salts from the  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$  System in Aerosol Droplets. *J. Aerosol Sci.* **24**, Suppl. 1, S197-198.
- KLAUE, B., DANNECKER, W. (1994): Humidity Dependend X-Ray-Diffraction - A New Way to Investigate Deliquescence Properties of Atmospheric Aerosols. *J. Aerosol Sci.*, **25**, Suppl. 1297-298.
- KLAUE, B., KOPF, J, SATZAMA, U., RELLER, A., DANNECKER, W. (1994): Ammonium Nitrate Sulfate Double Salts in Ambient Aerosols - Deliquescence Properties, Reactivities and Structures of  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \bullet (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \bullet (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Aerosol Conference, Los Angeles, CA.
- KLEMM, O.; BACHMEIER, A.S., TALBOT, R.W., KLEMM, K.L. (1994): Fog Chemistry at the New England Coast: Influence of Air Mass History. *Atmospheric Environment* **28**, 1181-1188.

KLUG, H.P., ALEXANDER, L.A. (1948): Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Analysis of Powder Mixtures. *Anal. Chem.* **20**, 886-889.

KLUG, H.P., ALEXANDER, L. (1973): X-Ray Diffraction Procedures, J. Wiley & Sons, NY, NY.

KOLOUTSOU-VAKAKIS, S., ROOD, M.J. (1994): The  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System: Comparison of Deliquescence Humidities Measured in the Field and Estimated from Laboratory Measurements and Thermodynamik Measurements. *Tellus* **46B**, 1-15.

KRAUSE, P. (1988): Atomspektrometrische Multielementbestimmung in matrixbelasteten Probenlösungen unter Einsatz eines internen Standards. Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

KRIEWS, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 15.

KRISCHNER, H. (1988): Einführung in die Röntgen-Feinstruktur-Analyse. Vieweg&Sohn.

KUSIK, C.L., MEISSNER, H.P. (1978): Electrolyte Activity Coefficients in Inorganic Processing. *AIChE Symp. Series* **173**, **74**, 14-20.

LANDOLT-BÖRNSTEIN (1961): *Kalorische Zustandsgrößen*, Bd. II, Teil 4, Springer Verlag, Berlin.

LEONG, K.H. (1981): Morphology of Aerosol Particles Generated from the Evaporation of Solution Drops. *J. Aerosol Sci.* **15**, 719-725.

LEONG, K.H. (1986): *A Model for the Prediction of Aerosol Particle Morphology*. In: *AEROSOLS: Formation and Reaktivität*, Proceedings 2nd Int. Aerosol Conf. Berlin, Pergamon J. Ltd., GB.

LIAO, H., SEINFELD, J.H. (1997): Effects of Clouds on Direct Aerosol Radiative Forcing of Climate. *J. Geophys. Res-Atmos.* **103**, 3781-3788.

LIU, B.Y.H.; PUI, D.Y.H., WHITBY, K.T., KITTELSON, D.B., KUOSAKA, Y., MCKENZIE, R.L. (1978): The Aerosol Mobility Chromatograph: A New Detector for Sulfuric Acid Aerosols. *Atmospheric Environment* **12**, 99-104.

LOTT, P.F.; FOSTER, R.L. (1977): The X-Ray Identification and Semi-Quantifikation of Toxic Lead Compounds Emitted into Air by Smelting Operations. *N.B.S. Special Publications* **464**, 351-366.

LURMANN, F.W., WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. (1997): Modelling Urban and Regional Aerosols. 2. Application to California's South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment* **31**, 2695-2715.

- MAELGER, H. (1993): Die Lewis-Basen Addukte von Kupfer(I)halogeniden mit Thioethern: Präparative und Röntgenographische Untersuchungen. Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.
- MAMANE, Y.; GOTTLIEB, J. (1992a): Nitrate Formation on Sea-Salt and Mineral Particles - A Single Particle Approach. *Atmospheric Environment* **26A**, 1763-1769.
- MAMANE, Y.; DZUBAY, T.G., WARD, R. (1992b): Sulfur Enrichment of Atmospheric Minerals and Spores. *Atmospheric Environment* **26A**, 1113-1120.
- MANSOORI, B.A, WEXLER, A.S. (1998): Laser Desorption Ionization of Size resolved Liquid Microdroplets. *Anal. Chim. Acta* **359**, 185-191.
- MANSOORI, B.A.; JOHNSTON, M.V., WEXLER, A.S. (1999): Laser Desorption Ionization of Size Resolved Liquid Microdroplets. *Anal. Chim. Acta* **390**, 275-282.
- MARPLE, V.A., WILLECKE, K. (1976): Inertial Impaktors: Theory, Design and Use. In: Fine Particles. Aerosol Generation, Measurement, Sampling and Analysis. Liu, B.Y.H., Academic Press, New York.
- MAYNARED, A.D.; BROWN, L.M. (1992). Electron Energie loss Spectroscopy of Ultrafine Aerosol Particles in the Scanning Transmission Electron Microscope. *J. Aerosol Sci.* **23**, Suppl. 1, S433-436.
- MCMURRY, P.H., STOLZENBURG, M.R. (1989): On the Sensivity of Particle Size to Relative Humidity for Los Angeles Aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 497-507.
- MENG, Z.; DABDUB, D., SEINFELD, J.H. (1998): Size- and Chemically-Resolved Model of Atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research* **103**, 3419-3435.
- MERZ, A.R.; FRY, W.H., HARDESTY, J.O., ADAMS, J.R. (1929): Hygroscopicity of Fertilizer Salts. *Ind. Chem. Eng.* **25**, 73-76.
- MEYBERG, F-B. (1986): Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktive gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben. Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 5.
- MÖLLER, D. (1984): Estimation of the Global Manmade Sulphur Emission. *Atmospheric Environment* **18**, 19-25.
- MORALES, C. (1979): *Saharan Dust: Mobilisation, Transport, Deposition*. John Wiley, NY.
- MULLIN, D. (1997): *Crystallization*. John Wiley, NY.
- NAKAMURA, T. (1988): Quantitative Determination by X-Ray Diffractometry of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate in Airborne Dusts. *Powder Diffraction* **3**, 86-90.

NAKAMURA, T.; SAMESHIMA, K., OKUNAGA, K., SUGIURA, Y., SATO, J. (1989): Determination of Amorphous Phase in Quartz Powder by X-Ray Powder Diffractometry. *Powder Diffraction* **4**, 9-13.

NATUSCH, D.F.S. (1982): *Size Distributions and Concentrations of Trace Elements in Particulate Emissions from Industrial Sources*. VDI-Bericht 429 Schwebstoffe und Stäube - analytische und technische Aspekte, S. 253-290, Düsseldorf.

NENES, A.; Pilinis, C., PANDIS, S.N. (1998): ISORROPIA: A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Component Marine Aerosols. *Aquatic Geochemistry* **4**, 123-152.

NEUBAUER, K.R., JOHNSTON, M.V., WEXLER, A.S. (1998): Humidity Effects on the Mass Spectra of Single Aerosols. *Atmos. Environ.* **32**, 2521-2529.

NEUMANN, H.H. (1994): Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 24.

NEWBURY, D.E.; JOY, D.C., ECHLIN, P., FIORI, C.E., GOLDSTEIN, J.I. (1987): *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, NY, S. 243-294.

NIEßNER, R., KLOCKOW, D. (1982): A New Approach to Speciation of Atmospheric Strong Acids. *J. Aerosol. Sci.* **13**, 175-182.

O'CONNOR, B.H.; JAKLEVIC, J.M. (1980): X-Ray Diffractometry of Airborne Particulates Deposited on Membrane Filters. *X-Ray Spectrometry* **9**, 60-65.

O'CONNOR, B.H.; JAKLEVIC, J.M. (1981): Characterization of Ambient Aerosol Particulate Samples from the St. Louis Area by X-Ray Powder Diffractometry. *Atmospheric Environment* **15**, 1681-1690.

OETZEL, M.; SCHERBERICH, F.D.; HEGER, G. (2000): Heating Device for High Temperature X-ray Powder Diffraction Studies under Controlled Vapour Pressure (0-1000 mbar) and Gas Temperatures (20 - 200°C). *Powder Diffraction* **15** (1), 30-37

ORR, C, Jr.; HURD, F.K., CORBETT, W.J. (1958): Aerosol Size and Relative Humidity. *Journal of Colloid Science* **13**, 472-482.

PANDIS, S.N.; SEINFELD, J.H. (1989a): Mathematical Modelling of Acid Deposition Due to Radiation Fog. *J. Geophys. Res.* **94**, 12911-12923.

PANDIS, S.N.; SEINFELD, J.H. (1989b): The Smog-Fog-Smog Cycle and Acid Deposition. *J. Geophys. Res.* **95**, 18489-18500.

PANDIS, S.N.; SEINFELD, J.H., PILINIS, C. (1992): Heterogeneous Sulfate Production in an Urban Fog. *Atmospheric Environment* **26A**, 2509-2522.

- PANDIS, S.N., WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. (1995): Dynamics of Tropospheric Aerosols. *J. Phys. Chem.* **US-99**, 9464-9659.
- PARRISH, W., HUANG, T.C. (1983): Accuracy and Precision of Intensities in X-Ray Polycrystalline Diffraction. *Advances in X-Ray Analysis* **26**, 35-44.
- PAULSON, S.E., SEINFELD, J.H. (1992): *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1165-1173.
- PEI-MING, W., OKADA, K. (1994): Nature of Coarse Nitrate Particles in the Atmosphere - a Single Particle Approach. *Atmospheric Environment* **28**, 2053-2060.
- PENKETT, S.A.; JONES, B.M., BRICE, K.A., EGGLETON, A.E. (1979): The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen Peroxide in Oxidizing Sulfur Dioxide in Cloud and Rain Water. *Atmospheric Environment* **13**, 123 - 137.
- PENNER, J.E.; GHAN, S.J., WALTON, J.J. (1991): In: Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate, and Biospheric Implications, edited by J.S. Levine, The MIT Press, Cambridge, S. 387-393.
- PILINIS, C., SEINFELD, J.H. (1987): Continued Development of a General Equilibrium Model for Inorganic Multicomponent Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453-2466.
- PILINIS, C.; SEINFELD, J.H., SEIGNEUR, C. (1987): Mathematical Modeling of the Dynamics of Multicomponent Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 943-955.
- PILINIS, C.; SEINFELD, J.H., GROSJEAN, D. (1989): Water Content of Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1601-1606.
- PIO, C.A.; NUNES, T.V., LEAL, R.M. (1992): Kinetic and Thermodynamic Behaviour of Volatile Ammonium Compounds in Industrial and Marine Atmospheres. *Atmospheric Environment* **26A**, 505-512.
- PITZER, K.S. (1986): Theoretical Considerations of Solubility with Emphasis on Mixed Aqueous Electrolytes. *Pure & Appl. Chem.* **58**, 1599-1610.
- POSSANZINI, M.; MASIA, P., DI PALO, V. (1992): Speciation of Ammonium-Containing Species in Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **26A**, 1995-2000.
- POTUKUCHI, S., WEXLER, A.S. (1995): Identifying Solid-Aqueous-Phase Transitions in Atmospheric Aerosols. II. Acidic Solutions. *Atmospheric Environment* **29A**, 3357-3364.
- PREINING, O. (1991): Aerosol and Climate - An Overview. *Atmospheric Environment* **25A**, 2443-2444.
- RAO, C.R.N.; STOWE, L.L., STOWE, E., McCLAIN, P., SAPPER, J. (1988): In: *Aerosols and Climate*, edited by P.V. Hobbs and M.P. McCormic, Depak, Hampton, VA, S. 69-79.
- REHFÜSS, K.E. (1981): Über die Wirkungen der sauren Niederschläge in Waldökosystemen. *Forstwissenschaftliches Zentralblatt* **100**, 363-381.

REILLY, P.J., WOOD, R.H., ROBINSON, R.A. (1971): The Prediction of Osmotic and Activity Coefficients in Mixed-Electrolyte Solutions . *J. Phys. Chem.* **75**, 1305-1313.

REIST, P.C. (1984): *Introduction to Aerosol Science*. Macmillan Publishing Company, NY.

ROGNON, P.; COUDE-GAUSSEN, G., BERGAMETTI, G., GOMES, L. (1989): Relations between the Characteristics of Soils, the Wind Energy and Dust near the Ground, in the Western Sand Sea. In: LEINEN, M. and SARNTHEIM (eds.) *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, pp. 167-184, Kluwer Academic Publishers.

ROJAS, C.M., VAN GRIEKEN, R.E. (1992): Electron Microprobe Characterization of Individual Aerosol Particles Collected by Aircraft above the Southern Bight of the North Sea. *Atmospheric Environment* **26A**, 1231-1237.

ROOD, M.J.; LARSON, T.V., COVERT, D.S., AHLQUIST, N.C. (1985): Measurement of Laboratory and Ambient Aerosols with Temperature and Humidity Controlled Nephelometry. *Atmospheric Environment* **19**, 1181-1190.

ROOD, M.J.; COVERT, D.S., LARSON, T.V. (1987a): Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol in Riverside, California. *Tellus* **39B**, 383-397.

ROOD, M.J.; COVERT, D.S., LARSON, T.V. (1987b): Temperature and Humidity Controlled Nephelometry: Improvement and Calibration. *Aerosol Sci. Technol.* **7**, 57-65.

RUSSELL, A.G.; McRAE, G.J., CASS, G.R. (1983): Mathematical Modeling of the Formation and Transport of Ammonium Nitrate Aerosol. *Atmospheric Environment* **17**, 949-964.

RUSSELL, A.G., CASS, G.R. (1986): Verification of a Mathematical Model for Aerosol Nitrate and Nitric Acid Formation and Its Use for Control Measure Evaluation. *Atmospheric Environment* **20**, 2011-2025.

RUSSEL, A.G.; McCUE, K.F., CASS, G.R. (1988): Mathematical Modeling of the Formation of Nitrogen-Containing Air Pollutants. 1. Evaluation of an Eulerian Photochemical Model. *Envir. Sci. Technol.* **22**, 263-271.

RYABOSHAPKO, A.G. (1982): In: *The Global Biogeochemical Sulphur Cycle*, SCOPE Report 19, M.V. Ivanov und J.R. Freney (eds.), J. Wiley & Sons, NY, S. 203-296.

SANGSTER, J., LENZI, F. (1974): On the Choice of Methods for Prediction of the Water Activity and Activity Coefficient for Multicomponent Aqueous Solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **52**, 392-396.

SAXENA, P.; SEIGNEUR, C., PETERSON, T.W. (1983): Modeling of Multiphase Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **17**, 1315-1329.

SAXENA, P.; HUDISCHEWSKYJ, A.B., SEIGNEUR, C., SEINFELD, J.H. (1986): A Comparative Study of Equilibrium Approaches to the Chemical Characterization of Secondary Aerosols. *Atmospheric Environment* **20**, 1471-1483.

- SAXENA, P; Mueller, P.K., KIM, Y.P., SEINFELD, J.H., KOUTRAKIS, P. (1993): Coupling Thermodynamik Theory with Measurements to Characterize Acidity of Atmospheric Particles. *Aerosol Sci. Technol.* **19**, 279-293.
- SAYLOR, R.D.; BUTT, K.M., PETERS, L.K. (1992): Chemical Characterization of Precipitation from a Monitoring Network in the Lower Ohio River Valley. *Atmospheric Environment* **26A**, 1147-1156.
- SCARANO, E., GAY, G., FORINA, M. (1971): Hydrogen Chloride Partial Pressure over dilute hydrogen chloride- concentrated Lithium Chloride Solutions. *Analyt. Chem.* **43**, 206-211.
- SCHMOLKE, S. (1994): Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 23.
- SCHNEIDER, R. (1987): Anwendung atomspektrometrischer Methoden - insbesondere der ICP-AES - in der Lebensmittelanalytik am Beispiel der blattlagendifferenzierten Elementbestimmung in Brassica oleacea. Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.
- SCHREINER, W.N., JENKINS, R. (1983): Profile Fitting for Quantitative Analysis in X-Ray Powder Diffraction. *Advances in X-Ray Analysis* **26**, 141-147.
- SCHRÖDER, B. (1991): Organische Spurenstoffe in Immisionen sowie in Gesteinsproben historischer Natursteinbauten. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 14.
- SCHÜTZ, L.; SEBERT, M. (1987): Mineral Aerosols and Source Identification. *J. Aerosol Science* **18**, 1-10.
- SCHULZ, M. (1993): Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 17.
- SCHWARTZ, S.E. (1988): Are Global Cloud Albedo and Climate Controlled by Marine Phytoplankton? *Nature* **336**, 441-450.
- SCHWEIGER, G. (1990): Raman Scattering on Single Aerosol Particles and on Flowing Aerosols: A Review. *J. of Aerosol Science* **21**, 483-509.
- SCHWIKOWSKI-GIGAR, M. (1991): Untersuchungen der Konzentration von Spurenstoffen – insbesondere Stickstoffverbindungen – in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 12.
- SCHWIKOWSKI, M.; SEIBERT, P., BALTENSBERGER, U., GÄGGELER, H.W. (1995): A Study of an Outstanding Saharan Dust Event at the High-Alpine Site Jungfrauoch, Switzerland. *Atmospheric Environment* **29**, 1829-1843.

SEHMEL, G.A. (1980): Particle and Gas Dry Deposition. *Atmospheric Environment* **14**, 983-1011.

SEIDEL, A., LINKE, W.F. (1965): Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. 4th. Edition, American Chemical Society, Washington, DC, USA.

SEINFELD, J.H. (1986): *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, NY.

SEINFELD, J.H. (1989): Urban Air Pollution: State of the Science. *Science* **243**, 745-752.

SEINFELD, J.H. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York.

SHOTON, M.W.; POPE, L.H.; FORSYTH, V.T.; DENNY, R.C.; ARCHER, J.; LANGAN, P.; YE, H.; BOOTE, C. (2000): New Developments in Instrumentation for X-ray and Neutron Fibre Diffraction Experiments. *J. Applied Crystallography* **31**, 758-766.

SILCOCK, H.L. (1979): Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 3, Part 2, Pergamon Press, NY.

SLINN, W.G.N. (1983): Air-to-Sea Transfer of Particles. In: P.S. Liss (ed.) *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, 299-405.

SLOANE, C.S. (1986): Effect of Composition on Aerosol Light Scattering Effects. *Atmospheric Environment* **20**, 1025-1037.

SMITH, J.P., LEHR, J.R., FRAZIER, A.W., (1962): J. Agric. Fd. Chem. **10**, 77-78. (JCPDS 20-99,  $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

SPANN, J.F., RICHARDSON, C.B. (1985): Measurement of the Water Cycle in Mixed Ammonium Acid Sulfate Particles. *Atmospheric Environment* **19**, 819-825.

SPERLING, M. (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppeltem Plasma für die Atomemissionspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 4.

SPURNY, K.R. (ed.) (1986): Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles. Ellis Horwood Ltd., Chichester, U.K..

STABB, D.J. (1992): A Low Cost Secondary Two Theta Standard for Powder Diffractometry. *Advances in X-Ray Analysis* **35**, 359-362.

STANISZ, G.J.; HOLENDER, J.M., SOLTYS, J. (1989): X-Ray Diffraction Profile Analysis of Powdered Samples. *Powder Diffraction* **4**, 70-73.

STECHMANN, H. (1993): Charakterisierung kraftfahrzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und

Gewässerverunreinigungen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 20.

STEEB, S. (1985): Röntgen- und Elektronenbeugung. W.J. Bartz (ed.), Expert Verlag, Sindelfingen.

STEIGER, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 11.

STELSON, A.W.; FRIEDLANDER, S.K., SEINFELD, J.H. (1979): A Note on the Equilibrium Relationship between Ammonia and Nitric Acid and particulate Ammonium Nitrate. *Atmospheric Environment* **13**, 369-371.

STELSON, A.W., SEINFELD, J.H. (1981): Chemical Mass Accounting of Urban Aerosols. *Am. Chem. Soc.* **15**, 671-679.

STELSON, A.W., SEINFELD, J.H. (1982a): Thermodynamic Prediction of the Water Activity,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  Dissociation Constant, Density and Refractive Index for the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  System at 25°C. *Atmospheric Environment* **16**, 2507-2514.

STELSON, A.W., SEINFELD, J.H. (1982b): Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium Nitrate Dissociation Constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.

STELSON, A.W., SEINFELD, J.H. (1982c): Relative Humidity and Temperature Dependence of Ammonium Nitrate-Nitric Acid Solutions. *Atmospheric Environment* **16**, 993-1000.

STEPPHUHN, I. (1993): Kalorimetrische Untersuchungen zur Solvation, Assoziation und Reaktion von Molekülen in Lösung. Dissertation, FB Chemie, TU Braunschweig.

STOFFREGEN, J. (1991): Charakterisierung der Immisionssituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 13.

STOKES, R.H., ROBINSON, R.A. (1966): Interactions in Aquos Nonelectrolyte Solutions. I. Solute-Solvent Equilibria. *J. Phys. Chem.* **70**, 2126-2130.

STORMS, H.; ARTAXO, P., BRUYNSELS, F., VAN GRIEKEN, R. (1987): Individual Particle Analysis by Automated EPXMA for the Improvement of Source Appointment Studies for Remote Aerosols. In: *Microbeam Analysis*, San Francisco Press, SF, S.343-345.

STURGES, W.T.; HARRISON, R.M. (1988): Thermal Speciation of Atmospheric Nitrate and Chloride: A Critical Evaluation. *Environmental Science and Technology* **22**, 1305-1311.

STURGES, W.T.; HARRISON, R.M., BARRIE, L.A. (1989): Semi-Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Size-Fractionated Atmospheric Aersols. *Atmospheric Environment* **23**, 1083-1098.

SVENNINGSSON, I.B.; HANSSON, H.-C., WIEDENSOHLER, A., OGREN, J.A., NOONE, K.J., HALLBERG, A. (1992): Hygroscopic Growth of Aerosol Particles in the Po Valley. *Tellus* **44B**, 556-569.

TAMURA, K.; YAMADA, H.; NAKAZAWA, H.(2000): Stepwise Hydration of High-Quality Synthetic Smectite with Various Cations. *Clays and Clay Minerals* **48** (3), 400-404.

TANG, I.N. (1976): Phase Transformation and Growth of Aerosol Particles Composed of Mixed Salts. *J. Aerosol Sci.* **7**, 361-371.

TANG, I.N.; MUNKELWITZ, H.R., DAVIS, J.G. (1977a): Aerosol Growth Studies - II. Preparation and Growth Measurements of Monodisperse Salt Aerosols. *J. Aerosol Sci.* **8**, 149-159.

TANG, I.N., MUNKELWITZ (1977b): Aerosol Growth Studies - III. Ammonium Bisulfate Aerosols in a Moist Atmosphere. *J. Aerosol Sci.* **8**, 321-330.

TANG, I.N.; MUNKELWITZ, H.R., DAVIS, J.G. (1978): Aerosol Growth Studies - IV. Phase Transformation of Mixed Salt Aerosols in a Moist Atmosphere. *J. Aerosol Sci.* **9**, 505-511.

TANG, I.N. (1980a): Deliquescence Properties and Particle Size Change of Hygroscopic Aerosols. In *Generation of Aerosols* (edited by Willeke, K.) Chap. 7 Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.

TANG, I.N. (1980b): On the Equilibrium Partial Pressures of Nitric Acid and Ammonia in the Atmosphere. *Atmospheric Environment* **14**, 819-828.

TANG, I.N.; WONG, W.T., MUNKELWITZ, H.R. (1981): The Relative Importance of Atmospheric Sulfates and Nitrates in Visibility Reduction. *Atmospheric Environment* **15**, 2463-2471.

TANG, I.N., MUNKELWITZ, H.R. (1984): An Investigation of Solute Nucleation in Levitated Solution Droplets. *Journal of Colloid and Interface Science* **98**, 430-438.

TANG, I.N.; FUNG, K.H., MUNKELWITZ, H.R. (1986a): Water Vapor Condensation on Single Solution Droplets Levitated in Humid Atmosphere. In *Aerosols: Formation and Reactivity*, Proc. 2nd Int. Aerosol Conf. Berlin 22-26 September 1986, Pergamon Press, Oxford, S. 354-360.

TANG, I.N., MUNKELWITZ, H.R. (1986b): The Growth and Nucleation of Hygroscopic Aerosols. In *Aerosols: Formation and Reactivity*, Proc. 2nd Int. Aerosol Conf. Berlin 22-26 September 1986, Pergamon Press, Oxford, S.443-445.

TANG, I.N., MUNKELWITZ, H.R. (1993): Composition and Temperature Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols. *Atmospheric Environment* . **27A**, 467-473.

TANI, B.; SIEGEL, S., JOHNSON, S.A., KUMAR, R. (1984): X-Ray Diffraction Investigation of Atmospheric Aerosols in the 0.3-1.0  $\mu\text{m}$  Aerodynamic Size Range. *Atmospheric Environment* **17**, 2277-2283.

- TANNER, R.L.; LEADERER, B.P. (1981): Acidity of Atmospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology* **15**, 1150-1153.
- TANNER, R.L. (1982): An Ambient Experimental Study of Phase Equilibrium in the Atmospheric System: Aerosol  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_3(g)$ ,  $HNO_3(g)$ . *Atmospheric Environment* **16**, 2935-2942.
- TENG, T.-T., LENZI, F. (1974): Water Activity Data Representation of Aqueous Solutions at 25°C. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **52**, 387-391.
- THALMANN, B. (1987): Untersuchungen zur Verbesserung der Emissionstechnik von Gasen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 6.
- THOMPSON, A.C.; JAKLEVIC, J.M., O'CONNOR, B.H., MORRIS, C.M. (1982): X-Ray Powder Diffraction System for Chemical Speciation of Particulate Aerosol Samples. *Nuclear Instruments and Methods* **198**, 539-546.
- TURNER, J.R., HERING, S.V. (1987): Greased and Oiled Substrates Bounce free Impactor Surfaces. *J. Aerosol Sci.* **18**, 215-224.
- THOMPSON, A.C.; JOHNSON, L.R., JAKLEVIC, J.M. (1983): Quantitative X-Ray Powder Diffraction Analysis of Air Particulate Samples. in *Receptor Models Applied to Contemporary Pollution Problems, APCA Specialty Conference SP 48*, 72-83.
- UMWELTATLAS HAMBURG (1994). Herausgeber Umweltbehörde Hamburg.
- UBA Umweltbundesamt (1989): *Jahresbericht 1989*, Hrsg. Umweltbundesamt, Berlin, S. 157.
- VAHRENHOLT, F. (1998): Der teure Fortschritt. *Der Spiegel* **52**, 106-113.
- VAN GRIEKEN, R., MARKOVICZ, A.A. (eds.) (1992): *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker Inc., NY.
- VAN GRIEKEN, R., XHOFFER, C. (1992): Microanalysis of Individual Environmental Particles by Beam Techniques. *J. Anal. Atom. Spec.* **7**, 81-88.
- VAN GRIEKEN, R.; INJUK, J., OWARI, M., VAN ESPEN, P. (1994): Characterization of Individual Aerosol Particles by Micro-PIXE and SIMS. In: R.C. Flagan (ed.) *Proceedings of the 4th International Aerosol Conference*, Los Angeles, 10-11.
- VAN VAECK, L., GIJBELS, R. (1990a): Laser Microprobe Mass Spectrometry: Potential and Limitations for Inorganic and Organic Micro-Analysis, Part 1: Technique and Inorganic Applications, *Fresenius J. Anal. Chem.* **337**, 743-754.
- VAN VAECK, L., GIJBELS, R. (1990b): Laser Microprobe Mass Spectrometry: Potential and Limitations for Inorganic and Organic Micro-Analysis, Part 2: Organic Applications, *Fresenius J. Anal. Chem.* **337**, 755-765.

VDI 2310 (1992): Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 2310, Blatt 19: Maximale Immissionswerte zum Schutze des Menschen; Maximale Immissionskonzentration für Schwebstaub. Beuth Verlag.

VOLAND, B; GÖTZE, J. (1988): Phasenzusammensetzung von Aerosolen der Industrielandschaft. *Z. angew. Geologie* **34**, 278-281.

WAGMAN, D.D.; EVANS, W.H., PARKER, V.B., SCHUMM, R.H., HARLOW, I., BAILEY, S.M., CHURTNEY, K.L., NUTTAL, R.L. (1982): The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic Substances and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Organic Substances in SI Units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, Suppl. 2.

WARNECK, P. (1989): *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, London.

WARNER, P.O.; SAAD, L., JACKSON, J.O. (1972): Identification and Quantitative Analysis of Particulate Air Contaminants by X-Ray Diffraction Spectrometry. *J. Air Pollution Control Association* **22**, 887-890.

WABMANN, A. (1995): Charakterisierung der organischen, elementaren und carbonatischen Kohlenstoffkomponenten im urbanen Aerosol sowie in Gesteins- und Krustenproben von Kulturbauten. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 26.

WATANABE, T.; SATO, T.(1988): Expansion Characteristics of Montmorillonite and Saponite under various relative humidity conditions. *Clay Science* **7**, 129-138.

WEISS, R.E.; LARSON, T.V., WAGGONER, A.P. (1982): In Situ Rapid Response Measurement of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aerosols in Rural Virginia. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 525-532.

WEISWEILER, W.K.; SCHWARZ, B.U. (1990): Nature of Ammonium Containing Particles in an Urban Site of Germany. *Atmospheric Environment* **24B**, 107-114.

WEXLER, A.S., October 1995, persönliche Kommunikation.

WEXLER, A., HASEGAWA, S. (1954): Relative Humidity-Temperature Relationships of Some Saturated Salt Solutions in the Temperature Range 0°C to 50°C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **53**, 19-26.

WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. (1990): The Distribution of Ammonium Salts Among a Size and Composition Dispersed Aerosol. *Atmospheric Environment* **24A**, 1231-1246.

WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. (1991): Second-Generation Inorganic Aerosol Model. *Atmospheric Environment* **25A**, 2731-2748.

WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. (1992): Analysis of Aerosol Ammonium Nitrate: Departures from Equilibrium during SCAQS. *Atmospheric Environment* **26A**, 579-591.

- WEXLER, A.S. (1994): *Thermodynamics of Atmospheric Aerosols*. Tutorial, presented at the IV. International Aerosol Conference, LA, CA.
- WEXLER, A.S., SARANGAPANI, R. (1998): Particles do not Increase Vapor Deposition in Human Airways. *J. Aerosol Sci.* **29**, 197-204.
- WEXLER, A.S., GE, Z.Z. (1998): Hydrophobic Particles Can Activate at Lower Relative Humidity than slightly hygroscopic ones: a Kohler Theory Incorporating Surface Fixed Charge. *J. Geophys. Res-Atmos.* **103**, 6083-6088.
- WHITBY, K.T. (1978): The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. *Atmos. Environ.* **12**, 135-139.
- WHITBY, K.T., SVERDRUP, G.M. (1980): California Aerosols: Their Physical and Chemical Characteristics. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **10**, 477-486.
- WILLEKE, K., BARON, P.A. (1993): *Aerosol Measurement*. Van Nostrand Reinhold, Florence, KY.
- WILLERS, U. (1993): Untersuchungen zur Artefaktbildung bei der Aerosol-Probenahme mit Filterkaskaden. Diplomarbeit, unveröffentlicht, FB Chemie, Universität Hamburg.
- WINKLER, P., JUNGE, C. (1972): The Growth of Atmospheric Aerosol Particles as a Function of the Relative Humidity I: Method and Measurements at Different Locations. *J. Rech. Atmos.* **6**, 617-638.
- WINKLER, P. (1973): The Growth of Atmospheric Aerosol Particles as a Function of the Relative Humidity-II. An Improved Concept of Mixed Nuclei. *Aerosol Science* **4**, 373-387.
- WINKLER, P.; HEINTZENBERG, J., COVERT, D. (1981): Vergleich zweier Meßverfahren zur Bestimmung der Quellung von Aerosolpartikeln mit der relativen Feuchte. *Meteorol. Rdsch.* **34**, 114-119.
- WINKLER, P. (1988). The Growth of Atmospheric Particles with Relative Humidity. *Physica Scripta* **37**, 223-230.
- WITTENBURG, C. (1994): Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 22.
- WÖHLER, L., SCHÄFFER, W. (1925): Ein neuer Sulfatsalpeter des Ammoniaks. *Z. Anorg. u. Allg. Chemie*, **149**, 389-394.
- WOLF, B. (1988): Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopische Untersuchungen an Luftfiltern zur Bewertung der Luftqualität. *Z. Naturforsch.* **43**, 155-161.
- WONG-NG, W., HUBBARD, C.R. (1987): Standard Reference Materials for X-Ray Diffraction Part II. Calibration Using d-Spacing Standards. *Powder Diffraction* **2**, 242-248.

WUECKER, R.F.; SHELTON, H., LANGMUIR, R.V. (1959): Electrodynamic Containment of Charged Particles. *J. Appl. Phys.* **30**, 342-349.

XHOFFER, C.; WOUTERS, L., VAN GRIEKEN, R. (1992a): Characterization of Individual Particles in the North Sea Surface Microlayer and Underlying Seawater: Comparison with Atmospheric Particles. *Env. Sci. Technol.* **26**, 2151-2162.

XHOFFER, C.; WOUTERS, L., ATAXO, P., VAN PART, A., VAN GRIEKEN, R. (1992b): In: *Characterization of Individual Environmental Particles by Beam Techniques*. Environ. Anal. Phys. Chem., Ser. *Environmental Particles*, Vol 1 (J. Buffle, K.P. van Leeuwen, eds.), Chap. 3, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, USA, S. 107-143.

YOSHIZUMI, K., OKITA, T. (1983): Quantitative Estimation of Sodium and Ammonium Nitrate, Ammonium Chloride and Ammonium Sulfate in Ambient Particulate Matter. *J. Air Pollut. Control. Ass.* **33**, 224-226.

ZDANOVSKII, A.B. (1948): New Methods of Calculating Solubilities of Electrolytes in Multicomponent Systems. *Zhur. Fiz. Khim.* **22**, 1475-1485.

ZEUNERT, A. (2000): Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie - Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsysteme. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik (Hrsg. W. Dannecker), Bd. 39.

ZHANG, Y.; SEIGNEUR, C., SEINFELD, J.H., JACOBSEN, M., CLEGG, S.L., BINKOWSKI, F.S. (2000): A Comparative Review of Inorganic Aerosol Thermodynamic Equilibrium Modules: Similarities, Differences, and their likely Causes. *Atmos. Environ.* **34**, 117-137.

ZHUANG, H., CHAN, C.K., FANG, M., WEXLER, A.S. (1999): Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmos. Environ.* **33**, 4223-4233.

## Anhang

<b>A1.</b>	<b>Daten zum Löslichkeitsdiagramm des Systems <math>\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>A-2</b>
<b>A2.</b>	<b>Parameter der Kristallisationsversuche mit dem Aerosolgenerator</b> .....	<b>A-7</b>
<b>A3.</b>	<b>Daten und Abbildungen der Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze</b> .....	<b>A-12</b>
A3.1	Indizierte Pulverdaten Ammoniumnitratsulfat 2 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .....	A-12
A3.1.1	Darstellung und Vergleich des alten und neuen D / I- Files .....	A-16
A3.1.2	Fotografien der Einkristalle.....	A-17
A3.1.3	Fotografien der Thermomikroskopischen Untersuchungen.....	A-18
A3.2	Indizierte Pulverdaten Ammoniumnitratsulfat 3 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .....	A-20
A3.2.1	Darstellung und Vergleich des alten und neuen D / I-Files.....	A-23
A3.2.2	Fotografien der Einkristalle.....	A-24
A3.2.3	Fotografien der Thermomikroskopischen Untersuchungen.....	A-25
<b>A4.</b>	<b>Ergebnisse der High-Volume-Sampling Denuder-Impaktor-Probenahmen</b> .....	<b>A-26</b>
<b>A5.</b>	<b>Kalibrationsdaten der quantitativen Pulverdiffraktometrie</b> .....	<b>A-29</b>
A5.1	Kalibrationsfaktoren der Grobstaubkomponenten .....	A-29
A5.2	Kalibrationsdaten der Ammoniumsalze .....	A-32
<b>A6.</b>	<b>Daten und Ergebnisse der Probenahmen in Hamburg und Stralsund</b> .....	<b>A-35</b>
A6.1	Probenahme Daten Hamburg und Stralsund.....	A-35
A6.2	Anionen- und Kationengehalte der Grobstaubanteile ( $\text{AD} > 1,9 \mu\text{m}$ ).....	A-36
A6.3	Anionen- und Kationengehalte der Feinstaubanteile ( $\text{AD} < 1,9 \mu\text{m}$ ).....	A-36
A6.4	Ionenbilanzen der HVS-Feinstaubanteile ( $\text{AD} < 1,9 \mu\text{m}$ )(HH und HST).....	A-39
A6.5	Wiederfindungsraten der quantitativen Phasenanalyse .....	A-40
A6.6	Vergleich der Phasenanalysen der LVS- und HVS-Feinstaubproben .....	A-43
<b>A7.</b>	<b>Grafiken der Temperatur-, Feuchte- und Deliqueszenzfeuchten-Verläufe für die Proben HH-6, HH-8 und HST-7</b> .....	<b>A-45</b>
<b>A8.</b>	<b>Erläuterungen zur Abbildung 1.1. aus Kapitel 1., Seite 1</b> .....	<b>A-47</b>
<b>A9.</b>	<b>Exkurs: Die Zdanovskii-Stokes-Robinson-Mischungsregel</b> .....	<b>A-49</b>
<b>A10.</b>	<b>Löslichkeitsdiagramm des Systems <math>\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)\text{HSO}_4 - \text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>A-50</b>

### A1. Daten zum Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Die angegebenen Gewichtsanteile von Ammoniumnitrat und -sulfat entsprechen den Sättigungskonzentrationen der Mischungen über dem angegebenen Bodenkörper. Für die eigenen Versuche bei 25°C erfolgte keine Bestimmung der Gewichtsanteile der Salze in den Lösungen, da nur die Konzentrationsverhältnisse von Ammoniumnitrat und -sulfat überprüft werden sollten, die zur Ausbildung der Doppelsalze als Bodenkörper führen.

Die angegebenen Werte sind bis auf die Ergebnisse von EMONS und HAHN (1970) der Datensammlung von SEIDELL und LINKE (1966) entnommen.

#### Abkürzungen:

**AN:** Bodenkörper Ammoniumnitrat

**AS:** Bodenkörper Ammoniumsulfat

**Eis:** Bodenkörper Eis

**2:1** : Bodenkörper  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**3:1** : Bodenkörper  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Temperatur	Quelle	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ [Gew.-%]	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [Gew.-%]	Bodenkörper
-15°C	eigene Werte	44,07	0,00	AN + Eis
		32,88	9,82	AN + Eis
		30,49	13,82	AN + Eis
		28,94	16,73	AN + Eis
		27,15	18,96	AN + 3:1
		24,45	20,67	3:1
		22,14	22,04	3:1
		21,49	23,79	3:1 + 2:1
		21,07	24,74	2:1
		20,37	26,12	2:1 + AS
		19,70	26,68	AS
		0,00	40,85	AS

Temperatur	Quelle	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [Gew.-%]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [Gew.-%]	Bodenkörper
0.0°C	de Waal	54,19	0,00	AN
		49,12	6,00	AN
		45,99	9,53	AN + 3:1
		31,61	19,50	3:1
		30,87	20,43	2:1 + 3:1
		31,04	20,40	2:1
		29,81	21,33	2:1
		29,58	21,64	2:1 + AS
		5,61	37,89	AS
		0,00	41,40	AS
0.0°C	Sokolov	54,20	0,00	AN
		51,30	3,26	AN
		47,50	8,34	AN
		46,10	10,12	AN + 3:1
		37,60	15,20	3:1
		34,60	17,80	3:1
		31,80	20,50	3:1
		35,10	17,40	3:1 + 2:1
		31,60	20,40	2:1
		29,30	21,95	2:1 + AS
		24,00	26,65	AS
		18,90	29,75	AS
		13,20	32,60	AS
		7,90	35,50	AS
		4,74	37,90	AS
		2,30	39,60	AS
0,00	41,50	AS		
25°C	Bahl + Singh	68,17	0,00	AN
		65,43	2,25	AN
		64,10	3,95	AN + 3:1
		61,50	4,56	3:1
		59,54	6,24	3:1
		57,62	7,51	3:1 + 2:1
		55,78	8,46	2:1
		51,41	10,83	2:1
		47,95	13,58	2:1 + AS
		45,47	14,92	AS
		32,14	22,21	AS
		15,21	32,97	AS
		0,00	43,43	AS

Temperatur	Quelle	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [Gew.-%]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [Gew.-%]	Bodenkörper
25°C	Sokolov	67,80	0,00	AN
		66,10	2,20	AN
		64,10	4,10	AN
		63,60	4,70	AN + 3:1
		61,40	5,30	3:1
		58,20	7,40	3:1
		56,20	8,50	3:1
		53,00	10,50	3:1 + 2:1
		50,00	12,50	2:1
		45,80	15,10	2:1
		44,60	15,70	2:1 + AS
		34,70	21,20	AS
		27,70	25,10	AS
		20,10	29,90	AS
		14,60	33,30	AS
		0,00	43,50	AS
25°C	Emons + Hahn	67,64	0,00	AN
		64,80	3,43	AN
		64,12	4,21	3:1 + AN
		62,88	5,01	2:1 + 3:1 + AN
		61,41	5,26	3:1
		61,26	5,71	2:1 + 3:1 + AN
		59,53	6,75	2:1 + 3:1 + AN
		57,21	7,63	3:1
		57,07	8,20	2:1 + 3:1 + AN
		55,78	8,99	2:1 + 3:1 + AN
		54,51	9,59	2:1 + 3:1
		51,64	11,07	2:1
		50,76	12,13	2:1
		48,74	13,18	2:1
		46,98	14,52	AS + 2:1
		45,01	15,57	AS
		43,56	16,44	AS
		33,64	22,03	AS
		30,57	23,66	AS
		27,38	25,59	AS
23,67	27,93	AS		
9,70	36,99	AS		
0,00	43,41	AS		

Temperatur	Quelle	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [Gew.-%]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [Gew.-%]	Bodenkörper
30°C	Schreinemakers + Haenen	70,10	0,00	AN
		67,63	2,38	AN
		66,93	3,46	AN + 3:1
		63,84	4,96	3:1
		58,06	8,22	3:1 + 2:1
		52,75	11,42	2:1
		49,80	13,27	2:1 + AS
		37,20	19,48	AS
		19,91	28,83	AS
		12,05	34,70	AS
	0,00	44,10	AS	
<hr/>				
40°C	Sokolov	73,50	0,00	AN
		72,00	1,80	AN
		70,80	3,20	AN + 3:1
		67,80	4,20	3:1
		62,40	7,30	3:1 + 2:1
		58,20	9,90	2:1
		54,70	11,60	2:1 + AS
		46,80	15,80	AS
		35,90	21,20	AS
		28,50	25,80	AS
		20,70	30,70	AS
		14,40	34,10	AS
	0,00	44,80	AS	
<hr/>				
70°C	de Waal	84,03	0,00	AN
		81,38	2,41	AN
		81,01	2,45	AN + 3:1
		80,25	2,68	3:1
		76,01	3,96	3:1
		73,48	5,14	3:1 + 2:1
		71,58	5,82	2:1
		70,15	6,71	2:1 + AS
		11,10	40,81	AS
		0,00	47,81	AS

Temperatur	Quelle	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [g]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g]	Bodenkörper
23.2 ± 1 °C	eigene Werte	10,68	0,66	AN
		10,60	0,78	AN
		10,25	0,76	AN
		10,23	0,83	AN
		9,92	1,04	AN
		9,70	1,23	AN + 3:1
	3:1 Einkristall	9,60	1,25	3:1
	3:1 Einkristall	9,37	1,42	3:1
		8,83	1,75	3:1
		9,30	1,41	3:1
		8,57	1,81	3:1 + 2:1
	2:1 Einkristall	8,33	2,08	2:1
		7,99	2,26	2:1
		7,63	2,52	2:1 + AS
		7,43	2,62	AS

## A2. Parameter der Kristallisationsversuche im Aerosolgenerator

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen und die Zusammensetzungen der eingesetzten Lösungen aller Kristallisationsversuche aufgeführt. Ziel der Experimente war die Eingrenzung der Bedingungen, die zur Kristallisation von  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Aerosol führen.

Die Konzentrationsangabe für die verwendeten ammoniakalischen Lösungen ist aufgrund der geringen Dissoziation des Ammoniaks als Gehalt an  $\text{NH}_3$  angegeben.

### Abkürzungen:

Doppelsalze

**2:1** :  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$       **3:1** :  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**L**:  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$       **AHS**:  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$

### Methoden:

- 1** : Verwendung von aufbereiteter Druckluft (r.F. < 10%) ohne Diffusionstrockner (20°C)
- 2** : Verwendung von aufbereiteter Druckluft (r.F.  $\cong$  50%) ohne Diffusionstrockner (20°C)
- 3** : Verwendung von aufbereiteter Druckluft (r.F.  $\cong$  50%) mit Diffusionstrockner (-5 – 0°C)
- 4** : Verwendung von aufbereiteter Druckluft (r.F. < 10%) mit Diffusionstrockner (-5 – 0°C)

Versuch	Methode	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [mmol/L]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>4</sub> Cl [mmol/L]	HNO <sub>3</sub> [mmol/L]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>3</sub> [mol/L]	Doppel- salz
Sim-1	1	125,0	21,2	-	-	-	1,47	3:1
Sim-2	1	125,0	21,2	-	-	-	-	3:1
Sim-3	1	62,5	21,2	-	-	-	-	3:1
Sim-4	1	125,0	21,2	-	-	-	1,47	3:1
Sim-5	1	125,0	21,2	-	-	-	1,47	3:1
Sim-6	1	125,0	41,7	-	-	-	-	3:1
Sim-7	1	125,0	62,5	-	-	-	-	3:1
Sim-8	1	125,0	62,5	-	-	-	1,47	3:1
Sim-11	1	125,0	62,5	-	-	-	2,94	2:1
Sim-12	1	125,0	125,0	-	-	-	-	2:1
Sim-13	1	125,0	42,4	-	-	-	0,74	3:1
Sim-14	1	50,0	25,0	-	-	-	-	2:1
Sim-15	1	125,0	31,3	-	-	-	-	3:1
Sim-17	4	250,0	125,0	-	-	-	-	3:1
Sim-20	1	125,0	62,5	-	-	-	-	3:1
Sim-21	1	62,5	31,3	-	-	-	-	3:1
Sim-22	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-23	3	12,5	6,3	-	-	-	-	2:1
Sim-24	3	125,0	62,5	-	-	-	1,47	2:1
Sim-25	3	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-26	4	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-27	4	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-28	2	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-29	2	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-30	2	125,0	62,5	-	-	-	5,88	2:1
Sim-31	4	125,0	41,7	-	-	-	-	3:1
Sim-32	4	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-33	4	125,0	41,7	-	-	-	4,41	3:1
Sim-34	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-35	4	125,0	41,7	-	-	-	-	3:1
Sim-36	4	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-37	4	125,0	41,7	-	-	-	4,41	3:1
Sim-39	3	125,0	20,8	-	-	-	-	3:1
Sim-40	4	125,0	20,8	-	-	-	4,41	3:1
Sim-41	3	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-42	3	125,0	41,7	-	-	-	4,41	3:1
Sim-43	3	125,0	125,0	-	-	-	-	2:1
Sim-44	3	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
Sim-45	4	125,0	62,5	-	-	-	2,94	2:1
Sim-46	4	125,0	62,5	-	-	-	1,47	2:1
Sim-47	4	125,0	62,5	-	-	-	5,88	2:1
Sim-48	4	125,0	41,7	-	-	-	5,88	3:1
Sim-49	4	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
Sim-50	4	125,0	62,5	-	150,0	-	-	3:1+L
Sim-51	4	125,0	41,7	-	150,0	-	-	3:1+L
Sim-52	1	62,5	125,0	-	-	-	-	2:1
Sim-53	1	62,5	125,0	-	-	-	4,41	2:1
Sim-54	1	31,3	125,0	-	-	-	-	2:1
Sim-55	1	31,3	125,0	-	-	-	4,41	2:1

Versuch	Methode	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [mmol/L]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>4</sub> Cl [mmol/L]	HNO <sub>3</sub> [mmol/L]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>3</sub> [mol/L]	Doppel- salz
Sim-56	1	125,0	41,7	-	150,0	-	-	3:1+L
Sim-57	1	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-58	1	125,0	62,5	-	-	-	-	3:1
Sim-59	1	125,0	41,7	-	-	-	-	3:1
Sim-60	1	125,0	41,7	-	-	-	4,41	3:1
Sim-61	1	125,0	125,0	-	-	-	-	2:1
Sim-62	1	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
Sim-63	1	125,0	62,5	-	-	-	1,47	3:1
Sim-64	3	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-65	1	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-66	1	125,0	41,7	-	-	-	-	3:1
Sim-67	1	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-68	1	125,0	41,7	-	-	-	4,41	3:1
Sim-69	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-70	4	125,0	41,7	-	-	-	-	3:1
Sim-71	1	125,0	62,5	-	-	62,4	-	2:1+L
Sim-72	1	125,0	62,5	-	-	31,2	-	2:1+L
Sim-73	1	125,0	62,5	125,0	-	15,6	-	3:1+L
Sim-74	1	125,0	41,7	125,0	-	41,6	-	2:1+3:1+L
Sim-75	1	125,0	41,7	125,0	-	20,8	-	3:1+L
Sim-76	1	125,0	41,7	125,0	-	10,4	-	3:1+L
Sim-77	1	125,0	125,0	125,0	-	124,9	-	2:1+L
Sim-78	1	125,0	125,0	125,0	-	62,4	-	2:1+L
Sim-79	1	62,5	125,0	-	-	124,9	-	L
Sim-80	1	62,5	125,0	-	-	62,4	-	L
Sim-81	1	125,0	125,0	-	-	62,4	-	2:1+L
Sim-82	1	125,0	125,0	-	62,4	-	-	3:1+L
Sim-83	1	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
Sim-84	1	125,0	125,0	-	-	-	-	2:1
Sim-85	1	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-86	1	125,0	62,5	-	62,4	-	-	3:1+L
Sim-87	1	125,0	62,5	-	62,4	-	-	3:1+L
Sim-88	1	62,5	125,0	-	62,4	-	-	2:1+L
Sim-89	1	-	125,0	125,0	-	-	-	L
Sim-90	1	125,0	41,7	125,0	62,4	-	-	3:1+L
Sim-91	1	-	125,0	125,0	-	124,9	-	L
Sim-92	1	-	125,0	125,0	62,4	-	-	L
Sim-93	1	125,0	62,5	125,0	62,4	-	-	3:1+L
Sim-94	1	62,5	125,0	-	62,4	-	-	2:1+L
Sim-95	1	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
Sim-96	1	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
Sim-97	1	62,5	62,5	233,5	-	62,4	-	2:1+L
Sim-98	1	125,0	41,7	-	62,4	-	-	3:1+L
Sim-99	1	-	125,0	-	124,8	-	-	2:1+L
Sim-100	1	-	125,0	-	62,4	-	-	L
Sim-101	1	125,0	70,1	125,0	-	-	-	3:1
Sim-102	1	125,0	77,7	-	-	-	-	3:1
Sim-103	1	125,0	85,2	125,0	-	-	-	2:1
Sim-104	1	125,0	92,8	62,6	-	-	-	2:1

Versuch	Methode	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [mmol/L]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>4</sub> Cl [mmol/L]	HNO <sub>3</sub> [mmol/L]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>3</sub> [mol/L]	Doppel- salz
Sim-105	1	125,0	100,4	62,6	-	-	-	2:1
Sim-106	1	125,0	108,0	-	-	-	-	2:1
Sim-107	1	125,0	123,1	-	-	-	-	2:1
Sim-108	1	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-109	1	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-110	1	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-111	1	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
Sim-112	1	125,0	62,5	-	-	-	2,94	2:1
Sim-113	1	125,0	62,5	-	-	-	3,68	2:1
Sim-114	1	125,0	62,5	-	-	-	2,21	2:1+3:1
Sim-115	1	125,0	45,5	-	-	-	4,41	3:1
Sim-116	1	125,0	53,0	106,4	-	-	4,41	2:1
Sim-117	1	125,0	56,8	93,5	-	-	4,41	2:1
Sim-118	1	125,0	45,5	74,8	-	-	4,41	3:1
Sim-119	1	125,0	53,0	56,1	-	-	4,41	2:1
Sim-120	1	125,0	56,8	-	-	-	4,41	2:1
Sim-121	1	125,0	45,5	-	-	-	4,41	3:1
Sim-122	1	125,0	53,0	-	-	-	4,41	3:1
Sim-123	1	125,0	56,8	-	-	-	4,41	2:1
Sim-124	1	125,0	45,5	-	-	-	-	3:1
Sim-125	1	125,0	53,0	-	-	-	-	2:1
Sim-126	1	125,0	56,8	62,6	-	-	-	2:1
Sim-127	1	125,0	62,5	62,6	-	-	-	2:1
Sim-128	1	-	125,0	62,6	-	31,2	-	L
Sim-129	1	-	125,0	125,0	-	15,6	-	L
Sim-130	1	-	125,0	125,0	-	41,6	-	L
Sim-131	1	-	125,0	125,0	-	20-	-	L
Sim-132	1	-	125,0	125,0	-	15-	-	L
SIM-T-71	4	125,0	62,5	-	-	62,4	-	3:1+L
SIM-T-72	4	125,0	62,5	-	-	31,2	-	2:1+L
SIM-T-73	4	125,0	62,5	-	-	15,6	-	2:1+L
SIM-T-74	4	125,0	41,7	-	-	41,6	-	2:1+3:1+L
SIM-T-75	4	125,0	41,7	-	-	20,8	-	3:1+L
SIM-T-76	4	125,0	41,7	-	-	10,4	-	3:1+L
SIM-T-77	4	125,0	125,0	-	-	124,9	-	L
SIM-T-78	4	125,0	125,0	-	-	62,4	-	2:1+L
SIM-T-79	4	62,5	125,0	-	-	124,9	-	L
SIM-T-80	4	62,5	125,0	-	-	62,4	-	2:1+L
SIM-T-81	4	125,0	125,0	-	-	62,4	-	2:1+L
SIM-T-82	4	125,0	125,0	-	62,4	-	-	2:1+L
SIM-T-83	4	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-84	4	125,0	125,0	-	-	-	-	2:1
SIM-T-85	4	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-86	4	125,0	62,5	-	62,4	-	-	3:1+L
SIM-T-87	4	125,0	62,5	-	62,4	-	-	3:1+L
SIM-T-88	4	62,5	125,0	-	62,4	-	-	2:1+L
SIM-T-89	4	-	125,0	125,0	-	-	-	AHS
SIM-T-90	4	125,0	41,7	125,0	62,4	-	-	3:1+L
SIM-T-91	4	-	125,0	125,0	-	124,9	-	L

Versuch	Methode	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> [mmol/L]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>4</sub> Cl [mmol/L]	HNO <sub>3</sub> [mmol/L]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mmol/L]	NH <sub>3</sub> [mol/L]	Doppel- salz
SIM-T-92	4	-	125,0	125,0	62,4	-	-	L
SIM-T-93	4	125,0	62,5	125,0	62,4	-	-	2:1+L
SIM-T-94	4	62,5	125,0	-	62,4	-	-	2:1+L
SIM-T-95	4	125,0	62,5	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-96	4	125,0	125,0	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-97	4	62,5	62,5	233,5	-	62,4	-	2:1+L
SIM-T-98	4	125,0	41,7	-	62,4	-	-	3:1+L
SIM-T-99	4	-	125,0	-	124,8	-	-	2:1+L
SIM-T-100	4	-	125,0	-	62,4	-	-	2:1+L
SIM-T-101	4	125,0	70,1	125,0	-	-	-	2:1
SIM-T-102	4	125,0	77,7	-	-	-	-	2:1
SIM-T-103	4	125,0	85,2	125,0	-	-	-	2:1
SIM-T-104	4	125,0	92,8	62,6	-	-	-	2:1
SIM-T-105	4	125,0	100,4	62,6	-	-	-	2:1
SIM-T-106	4	125,0	108,0	-	-	-	-	2:1
SIM-T-107	4	125,0	123,1	-	-	-	-	2:1
SIM-T-108	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
SIM-T-109	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
SIM-T-110	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
SIM-T-111	4	125,0	62,5	-	-	-	-	2:1
SIM-T-112	4	125,0	62,5	-	-	-	2,94	2:1
SIM-T-113	4	125,0	62,5	-	-	-	3,68	2:1
SIM-T-114	4	125,0	62,5	-	-	-	2,21	2:1
SIM-T-115	4	125,0	45,5	-	-	-	4,41	3:1
SIM-T-116	4	125,0	53,0	106,4	-	-	4,41	2:1
SIM-T-117	4	125,0	56,8	93,5	-	-	4,41	2:1
SIM-T-118	4	125,0	45,5	74,8	-	-	4,41	3:1
SIM-T-119	4	125,0	53,0	56,1	-	-	4,41	2:1
SIM-T-120	4	125,0	56,8	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-121	4	125,0	45,5	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-122	4	125,0	53,0	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-123	4	125,0	56,8	-	-	-	4,41	2:1
SIM-T-124	4	125,0	45,5	-	-	-	-	3:1
SIM-T-125	4	125,0	53,0	-	-	-	-	2:1
SIM-T-126	4	125,0	56,8	62,6	-	-	-	2:1
SIM-T-127	4	125,0	62,5	62,6	-	-	-	2:1
SIM-T-128	4	-	125,0	62,6	-	31,2	-	L

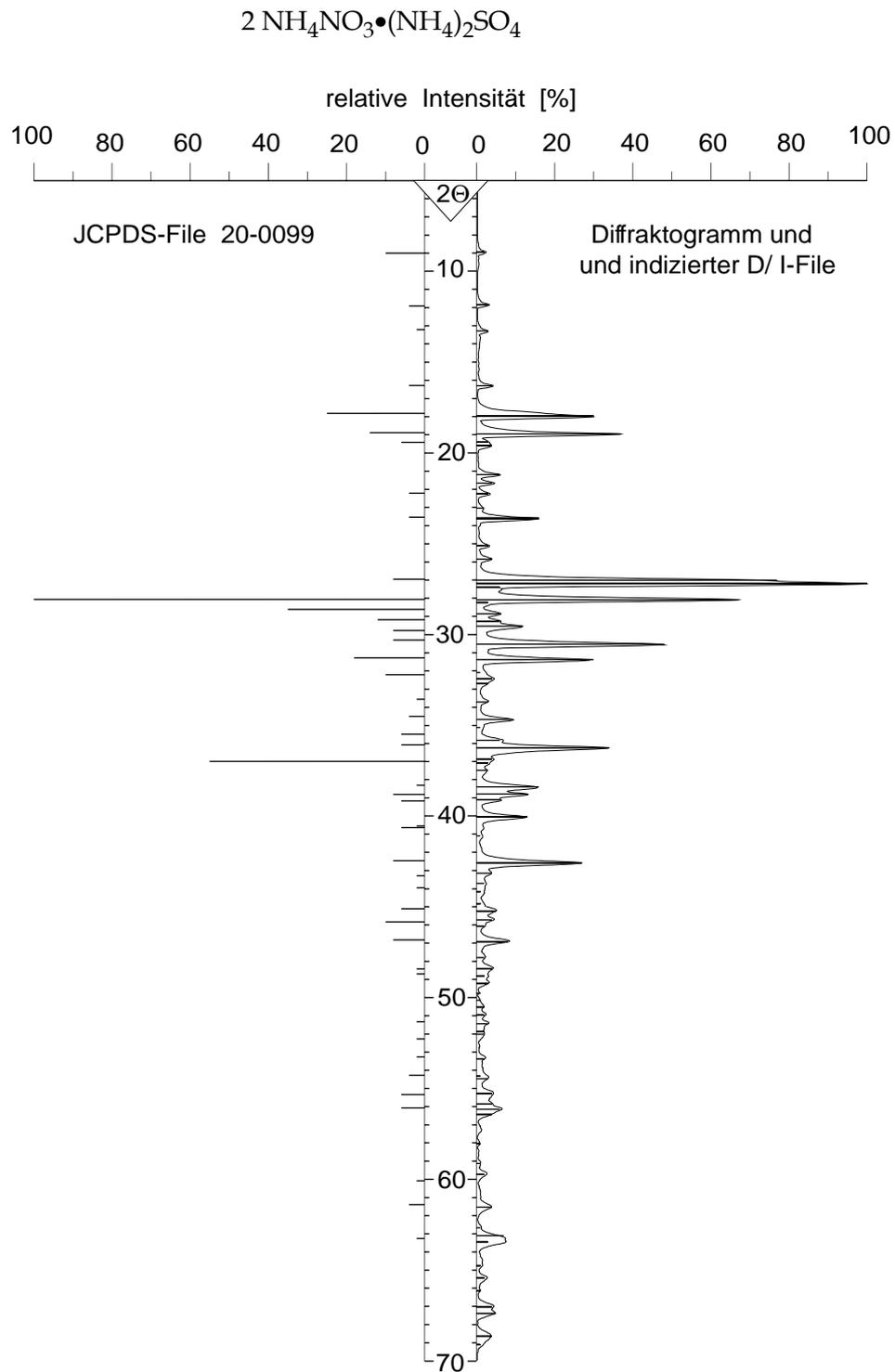


$2\theta$	d - Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensität	h	k	l
25,85	3,44	4	1	3	-1
27,09	3,29	77	3	0	0
27,18	3,28	100	3	1	-1
27,40	3,25	6	1	2	2
			2	2	1
			1	1	-3
28,09	3,17	67	3	0	-2
28,22	3,16	3	3	0	-2
			3	1	0
28,86	3,09	6	2	0	2
29,27	3,05	6	3	1	-2
			2	1	-3
29,54	3,02	12	2	3	-1
30,53	2,926	48	3	2	-1
31,38	2,848	30	3	2	0
32,08	2,788	1	1	1	3
32,43	2,758	4	3	2	-2
			2	2	-3
32,69	2,737	3	1	3	2
			2	3	1
33,71	2,657	3	3	1	-3
			3	1	-3
34,74	2,580	9	3	2	1
35,12	2,553	1	1	0	-4
35,82	2,505	6	4	1	-1
36,24	2,477	34	3	3	0
			0	3	3
36,86	2,436	4	3	0	2
			4	1	-2
37,07	2,423	3	2	1	-4
			3	3	-2
			2	3	-3
37,48	2,398	3	0	1	4
38,40	2,342	16	4	2	-1
38,79	2,320	13	1	2	-4
39,11	2,301	6	1	4	2
40,05	2,249	13	4	1	-3
			0	2	4
			3	1	-4
41,10	2,194	1	1	1	4
42,57	2,122	27	1	5	1
			3	2	-4
			4	3	-1
43,15	2,095	4	4	2	1
43,72	2,069	2	4	3	0
44,17	2,049	1	3	3	2

$2\theta$	d - Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensität	h	k	l
43,15	2,049	1	2	3	3
44,83	2,020	1	3	4	1
			3	1	3
			1	4	3
45,24	2,003	5	5	1	-2
			1	1	-5
45,72	1,983	4	2	5	-2
46,07	1,969	2	2	5	1
			1	5	2
46,92	1,935	8	0	1	5
			4	3	1
47,79	1,902	2	4	4	-1
48,42	1,878	4	4	2	2
			2	2	4
48,80	1,865	2	2	4	-4
			3	5	0
			5	2	0
49,21	1,850	3	0	6	1
			3	4	2
49,76	1,831	1	3	2	-5
50,15	1,818	1	5	1	1
50,52	1,805	2	1	1	5
			1	6	1
			3	3	3
50,96	1,791	2	5	3	-2
			1	3	-5
51,43	1,775	3	5	1	-4
51,85	1,762	2	1	6	-2
			4	3	2
			2	6	0
			4	4	1
			0	6	2
52,02	1,757	2	1	4	4
53,38	1,715	2	5	2	-4
			2	6	-2
54,47	1,683	3	6	1	-1
55,29	1,660	4	3	4	3
			5	1	2
			3	5	2
			5	4	-1
55,86	1,645	4	2	4	-5
			6	0	0
56,14	1,637	6	3	6	0
56,43	1,629	4	4	4	2
			6	2	-1
			6	1	0

$2\theta$	d - Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensität	h	k	l
57,27	1,607	1	2	6	2
			5	2	2
58,05	1,588	1	4	3	3
			1	7	-1
			3	3	4
59,13	1,561	1	4	1	-6
59,73	1,547	2	1	0	6
			2	3	-6
61,54	1,506	4	4	6	-2
62,67	1,481	1	0	5	5
63,10	1,472	7	3	5	-5
63,45	1,465	3	6	1	-5
			7	0	-2
			5	2	3
64,74	1,439	1	3	7	-2
			2	0	6
			2	4	5
			2	7	-3
65,43	1,425	2	5	2	-6
			4	3	4
65,45	1,425	2	4	3	4
66,14	1,412	1	2	2	-7
			3	7	1
67,02	1,395	4	1	8	-1
			3	2	-7
67,38	1,389	5	7	1	-4
			3	6	3
68,64	1,366	4	1	7	-4
			7	3	-2
69,10	1,358	1	4	7	-2
			7	2	-4
			2	5	-6

## A3.1.1 Darstellung und Vergleich des alten und neuen D/I-Files

Abb. A3.1: Darstellung des neuen und alten D/I-Files von  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### A3.1.2 Fotografien der Einkristalle

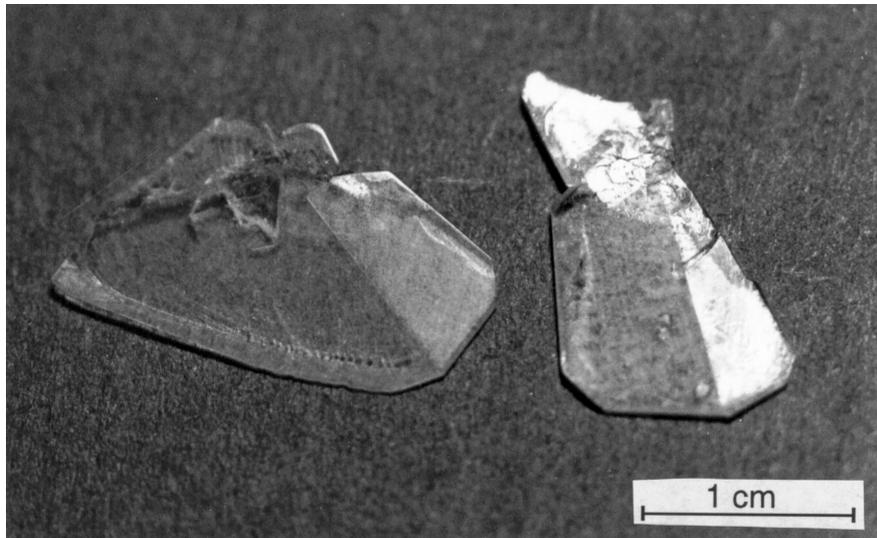


Abb. A3.2: Aufnahme zweier tafelförmiger Einkristalle des Doppelsalzes  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , die aus einer Rosette (s.u.) herausgebrochen wurden.

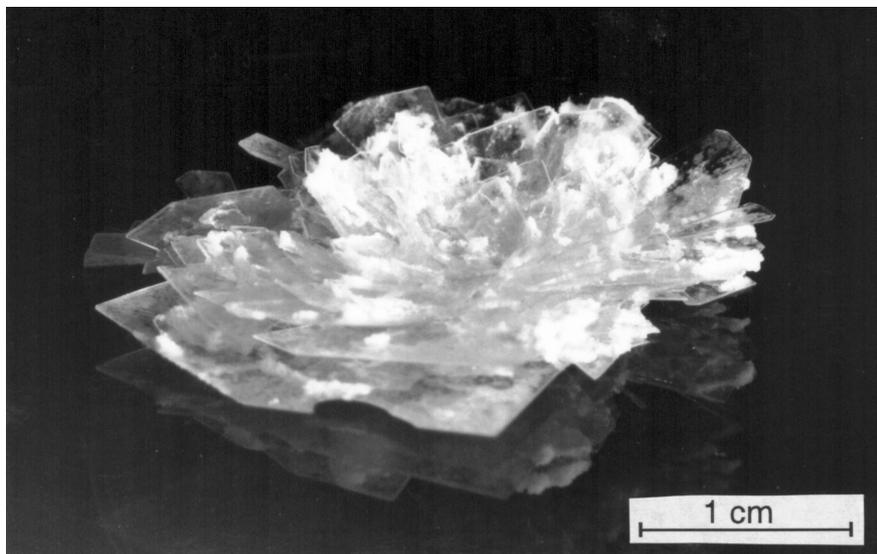
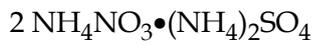


Abb. A3.3: Aufnahme einer Kristallrosette des Doppelsalzes  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### 3.1.3 Fotografien der Thermomikroskopischen Untersuchungen

Abb. 3.4:



Bis 162°C: durchsichtiger  
Einkristall.

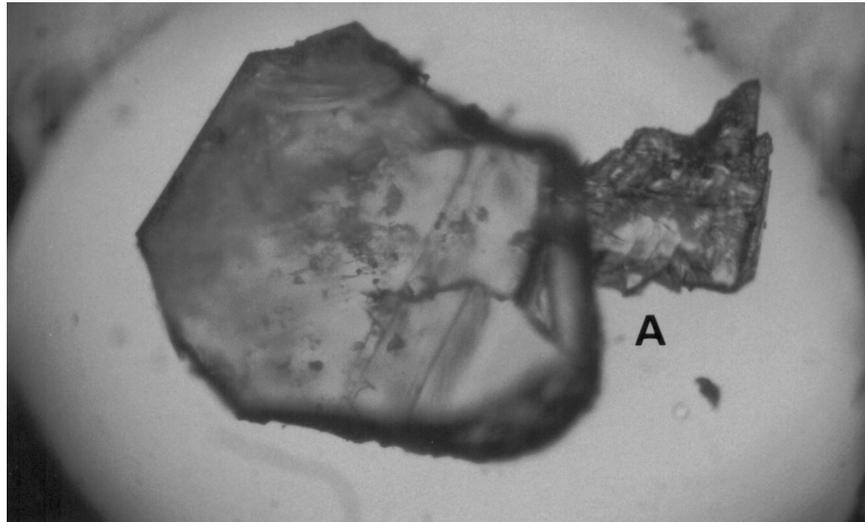
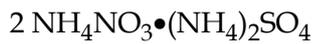


Abb. 3.5:



163 °C: Schmelzen des  
Ammoniumnitrat-Anteils.

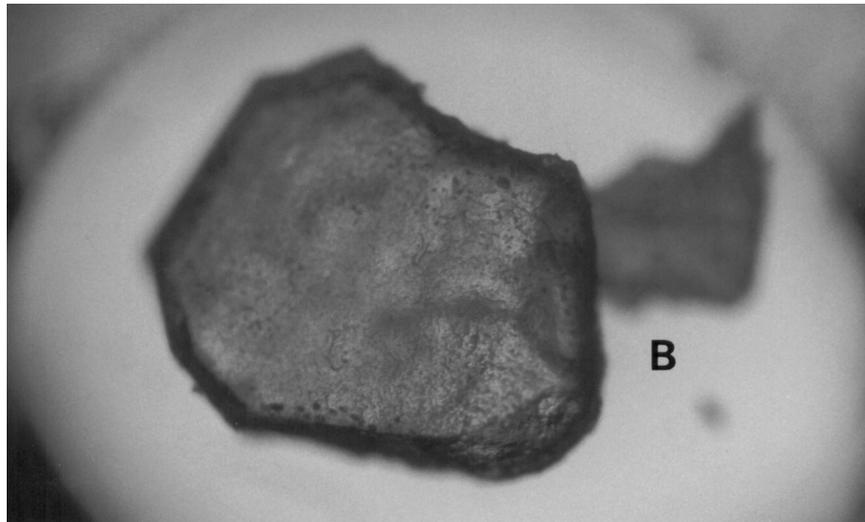
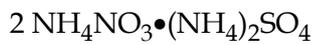


Abb. 3.6:



178-181°C:  
vollständige Segregation  
des Ammoniumsulfat-  
Anteils.

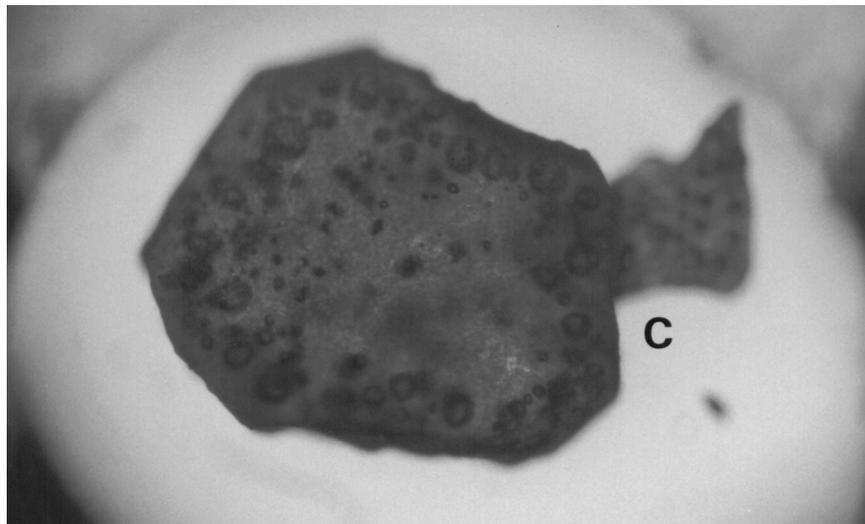


Abb. 3.7:

220-280°C:

Zersetzung des  
Ammoniumnitrat-  
Anteils.

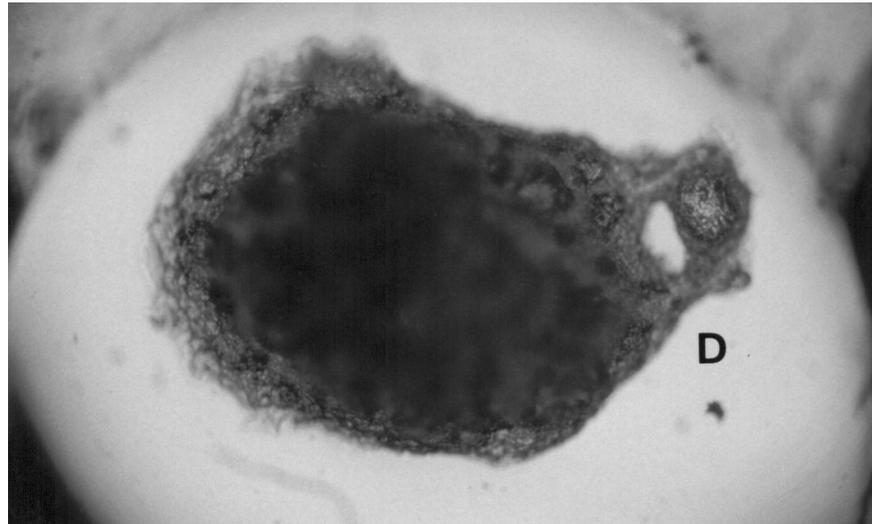
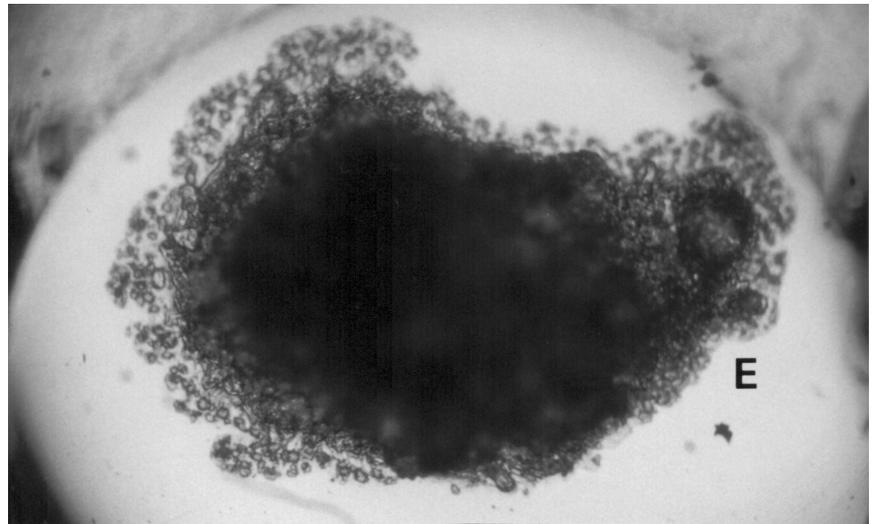


Abb. 3.8:

290°C:

Vollständige Isolierung  
des Ammoniumsulfat-  
Anteils und beginnende  
Zersetzung zu  
 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .



**A3.2 Indizierte Pulverdaten Ammoniumnitratsulfat  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3:1)** $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Rad:  $\text{Cu}_{\text{Ka}}$     Lambda: 1.54056    Filter: Monochromator    Int./d-sp: DiffraktometerSys.: Monoclinic    S.G.:  $P2_1$ a: 9.936    b: 5.924    c: 12.388     $\beta$ : 92.82

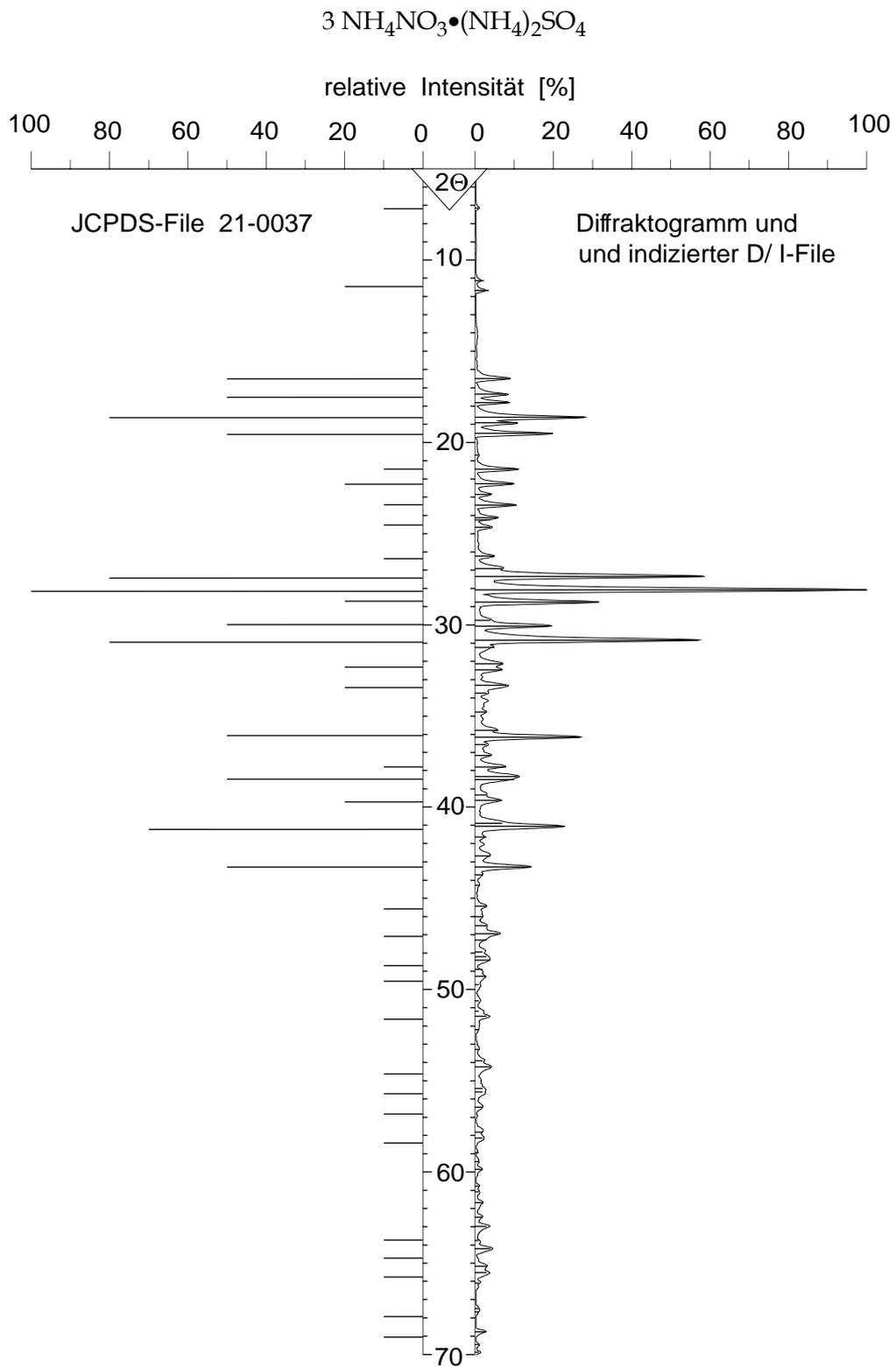
Int. Standard: Si

Reflexionsbedingungen:  $0\ k\ 0$      $k = 2n$ 

$2\theta$	d - Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensität	h	k	l
11,13	7,94	3	1	0	-1
11,69	7,56	5	1	0	1
16,50	5,37	9	0	1	1
16,50	5,37	16	1	0	-2
17,39	5,10	8	1	1	0
			1	0	2
17,82	4,97	9	2	0	0
18,62	4,76	28	1	1	-1
18,95	4,68	11	1	1	1
			2	0	-1
19,49	4,55	20	2	0	1
20,69	4,29	1	0	1	2
21,46	4,14	11	0	0	3
22,26	3,99	10	1	1	-2
			2	0	-2
22,84	3,89	4	1	1	2
			1	0	-3
23,43	3,79	10	2	0	2
			2	1	0
24,12	3,69	6	2	1	-1
24,24	3,67	4	2	1	-1
24,70	3,60	4	2	1	1
26,22	3,40	5	0	1	3
26,91	3,31	7	3	0	0
27,34	3,26	58	2	0	-3
			2	0	-3
28,08	3,18	100	2	1	2
			1	1	3
28,75	3,10	31	0	0	4
			2	0	3
29,75	3,00	4	1	0	-4

$2\theta$	d - Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensität	h	k	l
30,07	2,969	19	0	2	0
			3	0	-2
30,84	2,897	57	3	1	0
31,24	2,861	5	3	0	2
32,14	2,783	7	1	2	-1
			3	1	1
32,46	2,756	7	1	2	1
33,31	2,688	8	2	0	-4
33,74	2,654	3	3	1	-2
34,78	2,577	3	3	1	2
35,78	2,507	6	2	2	-1
36,16	2,482	25	2	2	1
			4	0	0
36,57	2,455	3	4	0	-1
37,16	2,417	4	3	1	-3
37,80	2,378	8	1	0	5
38,33	2,346	11	1	2	-3
			4	0	-2
38,49	2,337	10	4	0	-2
39,33	2,289	3	4	1	0
39,63	2,272	7	4	1	-1
40,88	2,206	7	3	0	4
			1	1	5
			3	2	0
41,05	2,197	23	1	1	5
41,64	2,167	3	2	0	5
42,67	2,117	4	4	1	2
43,39	2,084	14	4	0	3
43,71	2,069	2	3	1	4
44,32	2,042	1	4	1	-3
45,55	1,990	3	2	2	-4
46,00	1,971	2	3	2	-3
			5	0	-1
46,49	1,952	3	0	3	1
46,94	1,934	6	2	0	-6
			3	0	5
			1	3	0
47,29	1,921	3	3	1	-5
			3	2	3
47,94	1,896	2	0	2	5
			1	1	6
48,19	1,887	3	4	2	-1
			4	0	4
48,39	1,879	4	5	1	0
			4	1	-4

2 $\theta$	d - Wert [ $\text{\AA}$ ]	relative Intensität	h	k	l
48,89	1,861	2	5	0	2
49,24	1,849	3	1	2	5
			1	3	-2
			5	1	1
49,73	1,832	1	2	3	0
50,62	1,802	1	4	1	4
51,19	1,783	1	2	1	6
51,47	1,774	3	5	1	2
52,19	1,751	1	5	0	3
			2	3	2
			4	2	-3
			2	2	5
53,29	1,718	1	4	1	-5
53,91	1,699	2	4	2	3
54,24	1,690	4	0	2	6
			2	0	-7
55,42	1,657	2	1	2	6
			1	1	7
55,61	1,651	2	6	0	0
56,45	1,629	2	6	0	1
57,80	1,594	2	4	2	4
58,13	1,586	2	5	0	-5
58,93	1,566	2	2	3	4
			4	1	-6
59,47	1,553	1	5	2	-3
			3	3	3
59,85	1,544	2	0	0	8
			4	3	0
60,78	1,523	1	6	1	2
61,08	1,516	1	1	0	8
			1	3	5
			0	2	7
61,68	1,503	2	3	3	-4
62,48	1,485	2	2	3	-5
62,99	1,474	3	4	0	-7
63,75	1,459	1	2	3	5
64,20	1,450	4	2	1	-8
65,17	1,430	3	5	2	4
			4	3	3
			4	1	-7
65,51	1,424	4	5	1	-6
			4	2	-6
66,10	1,412	1	2	1	8
67,49	1,387	1	3	1	-8
			2	4	-2

**A3.2.1 Darstellung und Vergleich des alten und neuen D/I-Files**Abb. A3.9: Darstellung des alten und neuen D/I-Files von  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### A3.2.2 Fotografien der Einkristalle

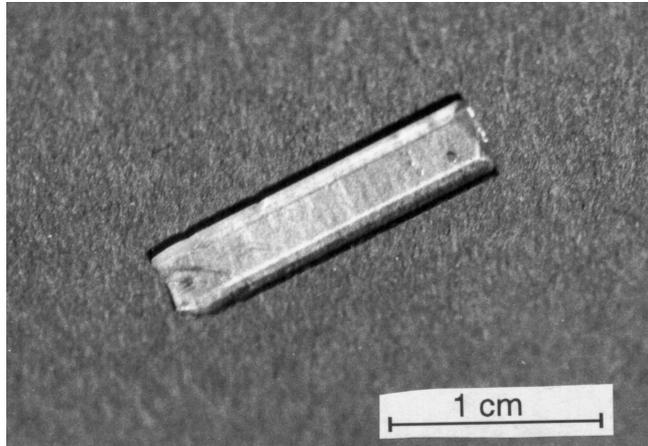


Abb. A3.10: Aufnahme eines stäbchenförmigen Einkristalls des Doppelsalzes  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , welches aus einer Kristallrosette herausgebrochen wurde (s.u.).

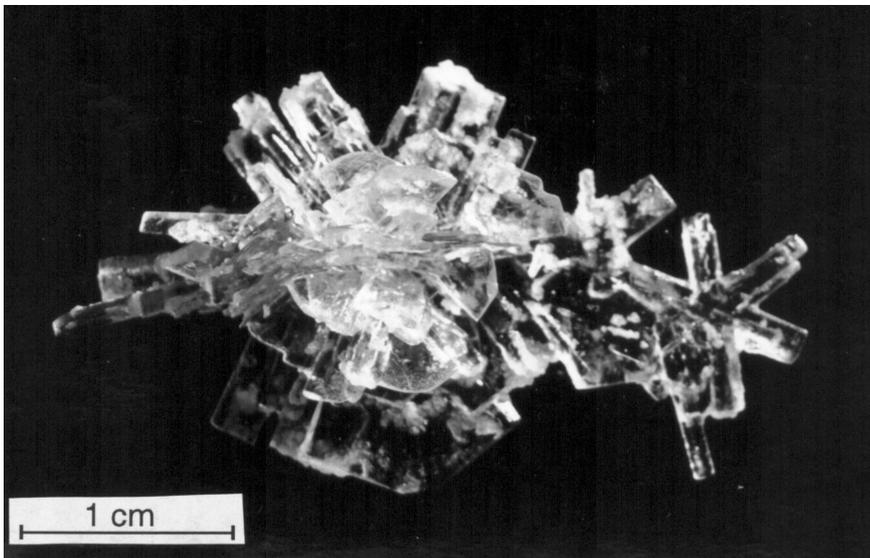
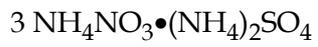


Abb. A3.11: Aufnahme einer Kristallrosette des Doppelsalzes  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

**A3.2.3. Fotografien der Thermomikroskopischen Untersuchungen**

Abb. 3.1.:



Bis 165°C:

durchsichtiger Kristall.

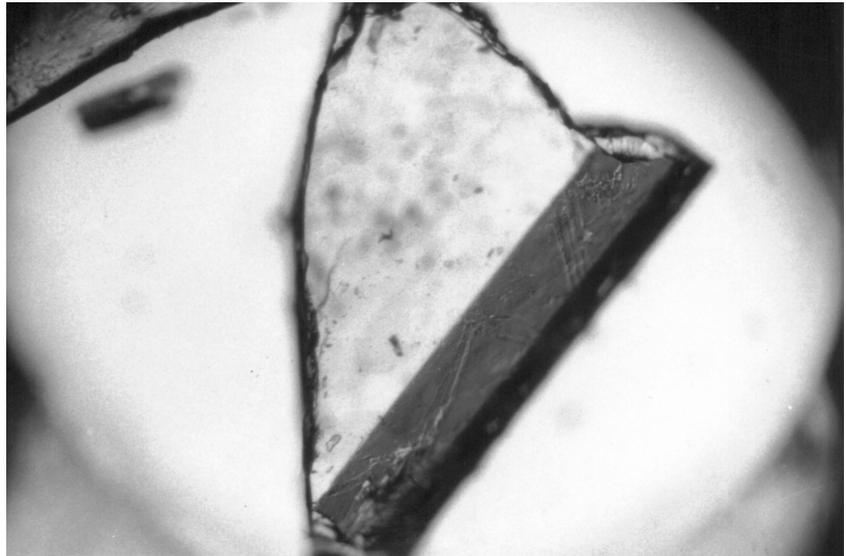


Abb. 3.13:

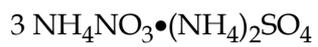
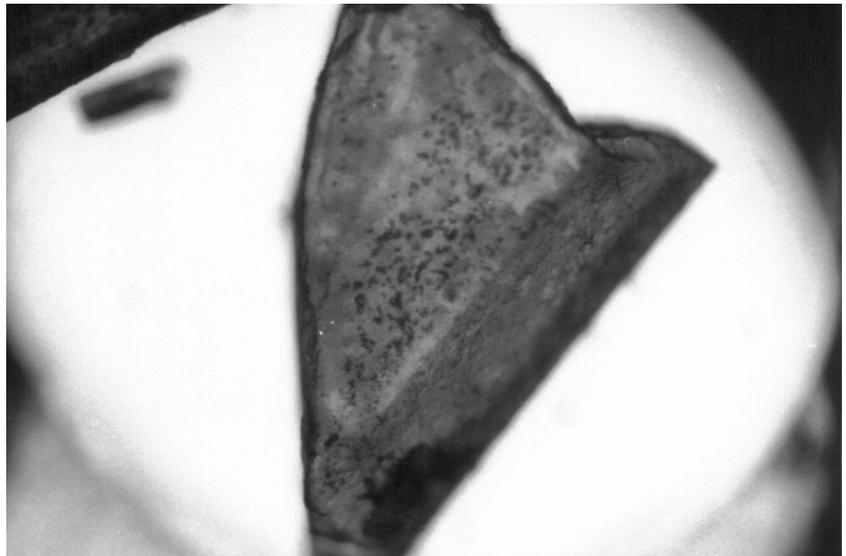
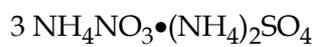
168°C: Schmelzen des  
Ammoniumnitrat-Anteils.

Abb. 3.14:



176-181°C:

vollständige Segregation  
des Ammoniumsulfat-  
Anteils.

#### **A4. Ergebnisse der High-Volume-Sampling Denuder-Impaktor-Probenahmen**

In den Tabellen A4.1. und A4.2. sind die Ergebnisse der parallelen HVS- Probenahme zweier SIERRA-230-Kaskaden-Schlitzdüsenimpaktoren zusammengefaßt.

Ein System wurde **mit Denuder-Vorabscheider** eingesetzt, um die Reaktion der impaktierten Stäube mit sauren Gasen während der Probenahme zu untersuchen.

Die Verwendung des mit 20 Annular-Denuderrohren bestückten Vorabscheiders machte die die Begrenzung des Volumenstromes auf 20 [m<sup>3</sup>/h] notwendig, um eine vollständige Abscheidung von SO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> zu gewährleisten.

Für die Probenahmen DEN-1 bis DEN-13 wurde der Sierra Impaktor mit allen 6 Stufen eingesetzt, während für die Proben DEN-14 bis DEN-20 nur die vierte Stufe ( $D_{AE,50} = 1,6 \mu\text{m}$ ) verwendet wurde. Die Analysenergebnisse der (Grobstaub-)Stufen 1-6 wurden zusammengefaßt, da keine signifikanten Unterschiede der einzelnen Stufen beobachtet wurden. Die Sammlung des Feinstaubanteils ( $AD < 0,53 \mu\text{m}$  für die 6. Stufe bzw.  $AD < 1,6 \mu\text{m}$  für die 4. Stufe) erfolgte auf Zellulosenitrat-Membranfiltern (1,2  $\mu\text{m}$  Porenweite).

Um Unterschiede der absoluten Staubkonzentrationen durch Partikelverluste im Denudersystem oder unterschiedliche Sammeleigenschaften der Systeme auszugleichen, sind nur die Verhältnisse der Anionen-Konzentrationen angegeben.

**AD** : aerodynamischer Partikeldurchmesser

**D<sub>ae50</sub>** : aerodynamischer Partikeldurchmesser mit einer Abscheideeffektivität von 50%



Tab. A4.2.: Übersicht der Ergebnisse der vergleichenden High-Volume-Sampling Denuder-Probenahmen (Feinstaub)

Probe	Start		Stop		Feinstaubanteil ( $AD_{50} < 0,53 \mu\text{m}$ , Backup-Filter)				Grobstaubanteil ( $AD_{50} < 0,53 \mu\text{m}$ , Backup-Filter)				
	Datum	Zeit	Datum	Zeit	[Cl <sup>-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
DEN-1*	01.02.92	11:20	04.02.92	19:20	0,015	0,219	0,003	0,013	0,238	0,003	0,013	0,238	0,003
DEN-2*	13.03.92	10:15	17.03.92	08:00	0,016	0,997	0,016	0,012	1,133	0,014	0,012	1,133	0,014
DEN-3*	17.03.92	14:00	20.03.92	10:00	0,024	0,698	0,017	0,019	0,785	0,015	0,019	0,785	0,015
DEN-4*	21.03.92	10:15	25.03.92	09:00	0,020	1,053	0,021	0,016	1,170	0,019	0,016	1,170	0,019
DEN-5*	26.03.92	09:00	31.03.92	09:00	0,107	0,800	0,085	0,090	0,870	0,079	0,090	0,870	0,079
DEN-6 <sup>☆</sup>	30.07.92	11:00	31.07.92	14:00	0,036	1,550	0,055	0,029	1,703	0,050	0,029	1,703	0,050
DEN-7 <sup>☆</sup>	01.08.92	11:15	02.08.92	10:00	0,113	0,350	0,039	0,110	0,354	0,039	0,110	0,354	0,039
DEN-8 <sup>☆</sup>	03.08.92	10:00	04.08.92	12:00	0,175	0,438	0,076	0,171	0,442	0,076	0,171	0,442	0,076
DEN-9 <sup>☆</sup>	04.08.92	16:00	05.08.92	16:00	0,090	0,248	0,022	0,088	0,250	0,022	0,088	0,250	0,022
DEN-10 <sup>☆</sup>	05.08.92	18:00	06.08.92	18:00	0,048	0,253	0,012	0,043	0,266	0,012	0,043	0,266	0,012
DEN-11 <sup>☆</sup>	07.08.92	10:00	08.08.92	11:00	0,296	0,033	0,010	0,279	0,034	0,009	0,279	0,034	0,009
DEN-12 <sup>☆</sup>	08.08.92	13:00	09.08.92	13:00	0,208	0,020	0,004	0,191	0,021	0,004	0,191	0,021	0,004
DEN-13 <sup>☆</sup>	09.08.92	15:00	10.08.92	15:00	0,053	0,063	0,003	0,051	0,065	0,003	0,051	0,065	0,003
*Schwerin <sup>☆</sup> Hamburg													
Probe	Start		Stop		Feinstaubanteil ( $AD_{50} < 1,6 \mu\text{m}$ , Backup-Filter)				Feinstaubanteil ( $AD_{50} < 1,6 \mu\text{m}$ , Backup-Filter)				
	Datum	Zeit	Datum	Zeit	[Cl <sup>-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ] / [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
DEN-14 <sup>☆</sup>	11.08.92	10:00	12.08.92	11:00	0,022	0,522	0,011	0,019	0,555	0,011	0,019	0,555	0,011
DEN-15 <sup>☆</sup>	12.08.92	13:00	13.08.92	14:00	0,062	0,498	0,031	0,061	0,503	0,031	0,061	0,503	0,031
DEN-16 <sup>☆</sup>	13.08.92	16:00	14.08.92	16:30	0,074	0,832	0,061	0,071	0,849	0,060	0,071	0,849	0,060
DEN-19 <sup>☆</sup>	14.08.92	18:30	15.08.92	19:00	0,058	0,950	0,055	0,041	1,130	0,046	0,041	1,130	0,046
DEN-20 <sup>☆</sup>	16.08.92	10:00	17.08.92	12:00	0,040	0,734	0,029	0,029	0,864	0,025	0,029	0,864	0,025
<sup>☆</sup> Hamburg													

## A5. Kalibrationsdaten der quantitativen Pulverdiffraktometrie

### A5.1 Kalibrationsfaktoren der Grobstaubkomponenten

Für die Ermittlung der Kalibrationsfaktoren der kristallinen Grobstaubkomponenten gegen Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) als internem Standard wurden entsprechende Gemische in einer Matrix aus Quarzglaspulver hergestellt.

Für Halit ( $\text{NaCl}$ ) wurde eine vollständige Kalibrationskurve aufgenommen, um die Genauigkeit der quantitativen Phasenanalyse an einer optimalen Phase (kubisch) zu ermitteln.

Die Kalibration der anderen Komponenten erfolgte über die Erstellung mehrerer unabhängiger Mischungen mit Gehalten von 5% und 20% (Gewichts-%).

Zur Vereinheitlichung der Absorptionseigenschaften der Matrix wurde der interne Standard Eskolait in allen Proben mit einem Gehalt von 30 % eingesetzt.

Der Kalibrationsfaktor errechnet sich wie folgt:

$$K = \frac{I_{A(hkl)}}{I_{Std(hkl)}} \times \frac{x_{A\%}}{x_{Std\%}}$$

$I_{A(hkl)} / I_{Std(hkl)}$  : Intensität eines Reflexes der Phase A  
bzw. des Standards  
 $x_{A\%} / x_{Std\%}$  : Gewichtsanteil der Phase A bzw. des  
Standards

---

#### Calcit – $\text{CaCO}_3$

Calcit [%]	Eskolait [%]	$I_{\text{Calcit}(104)} / I_{\text{Std}(104)}$	K	$K_{\text{Mittel}}$
5,0	30,0	0,38	2,28	<b>2,44 ± 0,12</b>
5,0	30,0	0,43	2,57	
20,0	30,0	1,62	2,43	
20,0	30,0	1,66	2,49	

---

Gips –  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 

Gips [%]	Eskolait [%]	$I_{\text{Gips (041)}} / I_{\text{Std(113)}}$	K	$K_{\text{mittel}}$
5,0	30,0	0,28	1,68	<b>1,78 ± 0,07</b>
5,0	30,0	0,29	1,73	
5,0	30,0	0,31	1,88	
20,0	30,0	1,19	1,79	
20,0	30,0	1,16	1,73	
20,0	30,0	1,19	1,78	
20,0	30,0	1,22	1,84	

Quarz -  $\alpha\text{-SiO}_2$ 

Quarz [%]	Eskolait [%]	$I_{\text{Quarz (101)}} / I_{\text{Std(104)}}$	K	$K_{\text{mittel}}$
5,0	30,0	0,33	1,97	<b>1,86 ± 0,06</b>
5,0	30,0	0,31	1,84	
5,0	30,0	0,31	1,87	
5,0	30,0	0,32	1,90	
20,0	30,0	1,24	1,86	
20,0	30,0	1,24	1,86	
20,0	30,0	1,20	1,80	
20,0	30,0	1,17	1,75	

Nitronatrit –  $\text{NaNO}_3$ 

$\text{NaNO}_3$ [%]	Eskolait [%]	$I_{\text{NaNO}_3 (104)} / I_{\text{Std(104)}}$	K	$K_{\text{mittel}}$
5,0	30,0	0,34	2,06	<b>1,98 ± 0,06</b>
5,0	30,0	0,32	1,93	
20,0	30,0	1,31	1,96	
20,0	30,0	1,31	1,96	

Salmiak – NH<sub>4</sub>Cl

NH <sub>4</sub> Cl [%]	Eskolait [%]	I <sub>NH4Cl (110)</sub> / I <sub>Std(110)</sub>	K	K <sub>mittel</sub>
5,0	30,0	0,34	2,06	<b>2,00 ± 0,05</b>
5,0	30,0	0,34	2,02	
20,0	30,0	1,31	1,97	
20,0	30,0	1,30	1,95	

Boussingaultit – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O

Boussing. [%]	Eskolait [%]	I <sub>Bouss (-201)</sub> / I <sub>Std(012)</sub>	K	K <sub>mittel</sub>
5,0	30,0	0,05	0,33	<b>0,34 ± 0,02</b>
20,0	30,0	0,24	0,36	

Koktait – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × H<sub>2</sub>O

Koktait [%]	Eskolait [%]	I <sub>Kokt. (020)</sub> / I <sub>Std(012)</sub>	K	K <sub>mittel</sub>
5,0	30,0	0,02	0,13	<b>0,14 ± 0,01</b>
20,0	30,0	0,10	0,15	

## Halit – NaCl

NaCl [%]	Eskolait [%]	I <sub>NaCl (200)</sub> / I <sub>Std(104)</sub>	Stdabw. (N=10)	Kal.funktion
0,5	30,0	0,045	0,005	0,0134 +
1,0	30,0	0,083	0,005	0,0781 x
1,5	30,0	0,133	0,010	
2,0	30,0	0,176	0,007	
3,0	30,0	0,254	0,008	
5,0	30,0	0,411	0,024	
10,0	30,0	0,789	0,055	
10,0	30,0	0,789	0,055	-0,0579 +
15,0	30,0	1,109	0,086	0,0827 x
20,0	30,0	1,550	0,053	
25,0	30,0	2,075	0,015	
30,0	30,0	2,461	0,033	
35,0	30,0	2,949	0,043	
40,0	30,0	3,208	0,039	
45,0	30,0	3,579	0,015	
50,0	30,0	4,091	0,053	

Halit – NaCl		$I_{\text{NaCl}(220)} / I_{\text{Std}(110)}$	Stdabw. (N=10)	Kal.funktion
NaCl [%]	Eskolait [%]			
10,0	30,0	0,627	0,013	0,0747 +
15,0	30,0	0,863	0,016	0,0558 x
20,0	30,0	1,195	0,019	
25,0	30,0	1,490	0,022	
30,0	30,0	1,776	0,020	
35,0	30,0	2,108	0,422	
40,0	30,0	2,287	0,015	
45,0	30,0	2,566	0,071	
50,0	30,0	2,838	0,053	

### A5.2 Kalibrationsdaten der Ammoniumsalze

Die Kalibration der Feinstaubkomponenten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  erfolgte direkt auf Quarzfaserfiltern (Munktell MK 360, Fa. Stora Koppaberg).

Die Quarzfaserfilter wurden mit einer stabilen, wässrigen Eskolait-Suspension beschichtet, so dass sich eine homogen und konstante Belegung des internen Standards von  $427 \pm 7$  [ $\mu\text{g Cr}_2\text{O}_3/\text{cm}^2$ ] ergab.

Die Beschichtung der mit internen Standard vorbehandelten Filter mit den Ammoniumsalzen wurde über einen Aerosolgenerator vorgenommen. Die Bestimmung der aufgebracht Analytmengen erfolgte nach der pulverdiffraktometrischen Messung über die ionenchromatographische Analyse der Filter-Eluate. Zur Erzeugung der Aerosole wurden Salzlösungen mit einem Gehalt von 0,1 Gew.-% eingesetzt. Daraus resultiert ein geometrischer Mittelwert der Partikeldurchmesser  $D_g$  von ca.  $0,7 \mu\text{m}$  bei einer geometrischen Standardabweichung von 80 % ( $\sigma_g = 1,8$ ).

Da die Belegung des internen Standards konstant ist, müssen für die Ermittlung der Kalibrationsfunktionen nur die Intensitätsverhältnisse der Reflexe der Ammoniumsalze zu denen des internen Standards als Funktion der Belegung ausgewertet werden.

Die Angabe der Ammoniumsalz-Belegungen erfolgt in [ $\mu\text{g}/\varnothing 24 \text{ mm}$ ], da dies der absoluten Analytmengen der im Diffraktometer ausgeleuchteten Probenoberfläche entspricht.

Mascagnit –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$D_g \cong 0,7 \mu\text{m}$  mit  $\sigma_g = 1,8$

[ $\mu\text{g}/\varnothing 24\text{mm}$ ]	$I_{\text{Masc.}(111+102)} / I_{\text{Std}(012)}$	Stdabw. (N=10)	Kal.funktion
33,1	0,125	0,035	-0,22864 +
78,6	0,491	0,060	0,00885 x
100,3	0,654	0,077	
175,0	1,226	0,080	
193,2	1,458	0,082	
217,3	1,609	0,085	
259,1	2,189	0,087	
392,8	3,188	0,090	
510,2	4,337	0,092	
633,1	5,369	0,106	

Mascagnit – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$D_g \cong 0,7 \mu\text{m}$ mit $\sigma_{\sigma_g} = 1,8$		
[ $\mu\text{g}/\varnothing 24\text{mm}$ ]	$I_{\text{Masc.}/(200)} / I_{\text{Std}(012)}$	Stdabw. (N=10)	Kal.funktion	
33,1	0,000	0,000	-0,11719 +	
78,6	0,078	0,011	0,00250 x	
100,3	0,128	0,018		
175,0	0,281	0,022		
193,2	0,399	0,023		
217,3	0,399	0,024		
259,1	0,526	0,025		
392,8	0,861	0,027		
510,2	1,176	0,030		
633,1	1,470	0,034		

### Einfluß der Partikelgröße – Verwendung einer Salzlösung mit 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

Mascagnit – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$D_g \cong 2,6 \mu\text{m}$ mit $\sigma_{\sigma_g} = 1,8$		
[ $\mu\text{g}/\varnothing 24\text{mm}$ ]	$I_{\text{Masc.}(111+102)} / I_{\text{Std}(012)}$		Kal.funktion	
190,2	2,58		0,08 +	
271,1	3,86		0,0132 x	
353,4	4,64			

3  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$D_g \cong 0,7 \mu\text{m}$  mit  $\sigma_{\sigma_g} = 1,8$

[ $\mu\text{g}/\varnothing 24\text{mm}$ ]	$I_{3:1/(221)} / I_{\text{Std}(012)}$	Stdabw. (N=10)	Kal.funktion
54,2	0,060	0,025	-0,01113 +
89,5	0,152	0,023	0,00158 x
125,3	0,208	0,036	
214,6	0,313	0,029	
287,7	0,415	0,035	
362,4	0,532	0,033	
412,5	0,684	0,056	

$2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$D_g \cong 0,7 \mu\text{m}$ mit $\sigma_{\sigma_g} = 1,8$		
[ $\mu\text{g}/\varnothing 24\text{mm}$ ]	$I_{2:1(31-1+300)} / I_{\text{Std}(012)}$	Stdabw. (N=10)	Kal.funktion
35,2	0,107	0,028	-0,11671 +
62,7	0,407	0,098	0,00779 x
128,6	0,805	0,095	
211,3	1,659	0,102	
322,1	2,346	0,114	
395,6	3,113	0,110	
485,2	3,473	0,146	
556,7	4,279	0,169	

## A6. Daten und Ergebnisse der Probenahmen in Hamburg und Stralsund

### A6.1 Probenahmedaten Hamburg und Stralsund

Probe	Start		Stop		Volumen		Masse (HVS)	
	Datum	Zeit	Datum	Zeit	LVS [m <sup>3</sup> ] (273K)	HVS	Feinstaub <sup>☆</sup> [mg]	Grobstaub <sup>*</sup> [mg]
HH-1	14.02.94	12:15	16.02.94	13:00	117,2	1686	52,8	21,5
HH-2	17.02.94	09:00	17.02.94	16:00	28,6	239	19,8	5,0
HH-3	17.02.94	16:00	18.02.94	15:40	57,2	1284	90,9	19,0
HH-4	18.02.94	15:40	19.02.94	15:25	55,6	1242	77,2	20,4
HH-5	19.02.94	15:40	20.02.94	15:40	56,8	1257	173,6	9,8
HH-6	20.02.94	16:05	22.02.94	09:00	106,5	2179	220,3	15,7
HH-7	22.02.94	09:10	24.02.94	16:00	110,3	2029	197,9	15,3
HH-8	24.02.94	16:25	26.02.94	17:00	127,6	1419	78,9	8,0
HH-9	28.02.94	11:20	01.03.94	17:30	110,5	1648	55,2	3,0
HH-10	01.03.94	17:50	03.03.94	13:00	86,2	2071	74,0	11,2
HH-11	04.03.94	14:50	05.03.94	17:35	52,7	1414	34,5	18,4
HH-12	05.03.09	17:55	06.03.94	18:50	47,4	1365	32,9	16,0
HH-13	06.03.94	19:05	08.03.94	16:00	86,8	2397	62,2	22,6
HH-14	08.03.94	17:00	10.03.94	17:20	95,3	2718	76,9	17,6
HST-1	26.01.94	10:30	28.01.94	10:00	51,4	3039	21,9	5,0
HST-2	28.01.94	10:45	30.01.94	10:00	51,1	3023	36,1	26,1
HST-3	30.01.94	13:25	01.02.94	10:00	49,2	2911	38,2	30,9
HST-4	01.02.94	10:45	03.02.94	10:00	52,0	3023	39,6	32,6
HST-5	03.02.94	10:45	04.02.94	18:45	35,2	2047	39,7	35,6
HST-6	07.02.94	10:50	09.02.94	10:07	51,5	3026	192,4	95,4
HST-7	09.02.94	11:10	11.02.94	09:40	50,9	Ausfall	–	–
HST-8	11.02.94	10:12	15.02.94	10:00	103,9	6129	88,7	26,6
HST-9	15.02.94	12:50	17.02.94	10:20	48,7	2911	197,9	114,1
HST-10	17.02.94	10:40	19.02.94	10:21	49,3	2981	259,5	145,4
HST-11	19.02.94	10:40	21.02.94	10:20	49,4	3045	229,4	31,2
HST-12	21.02.94	11:04	23.02.94	10:28	49,1	3039	259,6	31,2
HST-13	23.02.94	11:00	25.02.94	10:25	49,7	3039	177,3	16,6
HST-14	25.02.94	10:43	27.02.94	10:30	49,1	3058	222,6	31,3
HST-15	27.02.94	11:20	01.03.94	10:40	48,3	3026	230,5	33,5
HST-16	01.03.94	11:11	03.03.94	10:23	48,7	3020	170,4	45,2
HST-17	03.03.94	10:53	05.03.94	09:07	48,3	2959	107,9	45,6
HST-18	05.03.94	10:30	07.03.94	09:20	47,6	2994	73,5	53,6
HST-19	07.03.94	09:50	09.03.94	10:25	51,4	3106	106,3	64,9
HST-20	09.03.94	11:10	11.03.94	09:30	48,2	2962	71,8	49,8

\* Staubmasse (AD > 1,9 µm) nach der Elution der Sammelfolien mit Hexan ☆ AD < 1,9 µm

**A6.2 Anionen- und Kationengehalte der Grobstaubanteile (AD > 1,9 µm)**

Tab. A6.2: Anionen- und Kationengehalte der wasserlöslichen Grobstaubanteile

Probe	Grobstaubgehalt (AD > 1,9 µm) [µg/mg]						
	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Natrium	Kalium	Magnesium	Calcium
HH-1	6,9	18,0	14,6	3,7	n.n.	1,1	15,3
HH-2	5,2	13,0	9,9	n.n.	n.n.	n.n.	16,2
HH-3	8,9	68,3	23,6	4,4	2,6	2,1	30,9
HH-4	8,0	31,6	105,7	6,2	3,4	2,7	33,5
HH-5	28,2	78,8	47,0	25,5	3,6	2,9	22,8
HH-6	32,1	88,6	99,6	34,5	4,1	3,3	26,0
HH-7	40,1	118,7	120,6	45,5	7,2	5,5	30,1
HH-8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HH-9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HH-10	71,4	135,1	100,2	74,3	4,6	7,1	27,8
HH-11	121,2	151,5	42,0	90,3	5,5	11,3	28,2
HH-12	190,3	132,8	48,5	152,4	7,3	19,1	20,3
HH-13	188,4	129,2	81,6	134,5	6,7	17,7	24,6
HH-14	164,0	101,7	129,4	92,6	5,5	12,8	30,0
HST-1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HST-2	62,8	22,2	18,6	50,4	2,6	6,7	9,5
HST-3	177,1	123,0	48,3	175,8	6,8	20,3	15,6
HST-4	104,7	72,3	29,0	69,1	3,4	8,3	20,4
HST-5	25,0	34,5	29,7	11,2	1,9	1,8	37,9
HST-6	3,3	17,0	33,3	2,5	1,7	1,3	38,2
HST-7	-----Ausfall HVS-----						
HST-8	45,0	29,5	28,0	25,7	2,5	7,3	41,7
HST-9	9,3	13,8	13,4	4,4	1,5	2,0	39,2
HST-10	8,0	18,3	13,0	3,5	1,3	1,9	40,8
HST-11	49,0	52,8	76,4	19,5	3,6	16,5	26,4
HST-12	24,1	44,1	141,6	12,1	3,1	6,7	34,1
HST-13	14,8	78,8	83,7	21,3	2,8	4,3	29,5
HST-14	43,6	78,0	86,0	27,9	3,3	9,4	29,4
HST-15	29,8	49,8	58,5	18,3	2,7	5,4	27,5
HST-16	76,3	37,2	93,3	30,0	3,0	15,9	39,5
HST-17	95,2	160,7	38,8	81,9	4,0	10,8	23,3
HST-18	118,5	203,0	38,1	84,2	3,9	11,3	27,3
HST-19	86,1	84,1	34,8	77,3	3,6	9,5	22,5
HST-20	98,9	55,9	35,1	72,7	3,6	9,6	21,9

n.b.: nicht bestimmt

**A6.3. Anionen- und Kationengehalte der Feinstaubanteile (AD < 1,9 µm)**

Tab. A6.3.1: Anionen und Kationengehalte der wasserlöslichen Feinstaubanteile (AD &lt; 1,9 µm)(Stralsund)

Probe	Feinstaubgehalte [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] der LVS-Probenahme				Feinstaubgehalte [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] der HVS-Probenahme							
	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Ammonium	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Ammonium	Natrium*	Kalium*	Magnesium*	Calcium*
HST-1	0,400	0,656	0,591	0,501	0,439	0,782	1,093	0,473	0,57	n.n.	0,07	0,07
HST-2	0,465	0,687	1,096	0,741	0,269	0,695	1,901	0,416	0,56	n.n.	0,07	0,11
HST-3	1,092	0,624	0,633	0,477	2,424	0,803	1,171	1,556	1,36	n.n.	0,17	0,12
HST-4	0,279	1,791	1,302	0,832	0,059	1,106	2,257	0,710	0,44	n.n.	0,06	0,14
HST-5	0,060	0,460	2,579	1,114	0,090	0,805	4,464	1,841	0,20	n.n.	0,03	0,32
HST-6	0,352	4,303	7,920	4,428	0,088	1,976	11,747	4,709	0,20	0,29	0,04	0,81
HST-7	0,402	5,145	2,896	2,709	-----Ausfall HVS-----							
HST-8	0,121	0,603	2,703	1,132	0,038	0,607	2,900	1,170	0,10	n.n.	0,01	0,08
HST-9	0,521	3,100	3,210	2,205	0,234	3,152	6,257	2,715	0,33	0,42	0,05	0,61
HST-10	0,250	4,528	5,476	3,406	0,150	4,758	9,811	4,601	0,36	0,48	0,07	0,86
HST-11	0,095	1,512	11,298	4,556	0,041	5,959	17,551	7,809	0,42	0,48	0,03	0,12
HST-12	0,110	0,627	9,692	3,343	0,041	0,911	25,417	8,768	0,31	0,46	0,03	0,24
HST-13	0,083	4,058	10,097	3,983	0,041	1,866	21,283	7,752	0,20	0,27	0,02	0,15
HST-14	0,202	7,578	10,139	5,596	0,041	10,480	15,238	9,365	0,31	0,33	0,03	0,15
HST-15	0,517	6,193	8,934	5,038	0,041	7,352	13,920	7,289	0,43	0,37	0,06	0,40
HST-16	0,244	3,155	8,563	3,086	0,041	3,022	12,439	6,196	0,32	0,30	0,03	0,19
HST-17	1,119	5,293	3,713	2,027	0,098	6,747	6,089	4,087	0,53	0,18	0,07	0,22
HST-18	0,502	3,709	3,251	2,706	0,084	3,812	4,913	2,501	0,67	n.n.	0,09	0,20
HST-19	0,785	5,109	3,843	3,634	0,135	7,421	6,345	3,809	0,91	n.n.	0,13	0,33
HST-20	0,698	3,037	2,770	1,676	0,381	3,965	4,460	2,174	0,67	n.n.	0,10	0,32

\* Aufgrund der Probenmenge nur für die HVS-Proben bestimmt. n.n.: < Nachweisgrenze (Kalium: 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Tab.A6.3.2: Anionen und Kationengehalte der wasserlöslichen Feinstaubanteile (AD &lt; 1,9 µm)(Hamburg)

Probe	Feinstaubgehalte [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] der LVS-Probenahme				Feinstaubgehalte [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] der HVS-Probenahme							
	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Ammonium	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Ammonium	Natrium*	Kalium*	Magnesium*	Calcium*
HH-1	0,043	2,184	2,087	1,450	0,130	1,284	3,300	1,490	0,26	n.n.	n.n.	0,20
HH-2	0,386	8,637	9,494	6,021	0,765	4,866	10,009	5,153	0,15	n.n.	n.n.	0,57
HH-3	0,245	11,673	10,435	7,863	0,227	2,792	10,146	4,413	0,38	0,41	n.n.	0,24
HH-4	0,241	17,219	14,236	10,943	0,184	4,258	15,141	7,102	0,41	0,48	n.n.	0,22
HH-5	0,083	1,192	18,719	8,286	0,181	0,678	18,466	6,199	0,31	n.n.	n.n.	0,14
HH-6	0,174	0,377	27,325	8,985	0,130	0,694	30,546	10,358	0,38	0,47	n.n.	0,12
HH-7	0,160	7,154	27,607	10,448	0,113	2,391	34,039	13,433	0,39	0,43	0,13	0,15
HH-8	0,048	3,719	7,402	4,181	0,186	2,470	17,829	7,575	0,28	n.n.	n.n.	0,12
HH-9	0,047	2,347	4,650	2,785	0,114	1,581	8,777	3,156	0,22	n.n.	n.n.	0,08
HH-10	0,371	6,481	7,457	4,499	0,117	5,369	10,187	4,913	0,38	n.n.	0,05	0,14
HH-11	0,105	3,329	3,944	2,183	0,130	2,110	4,191	1,560	0,65	n.n.	0,07	0,18
HH-12	0,223	3,684	3,015	1,675	0,163	2,233	2,658	0,940	0,73	n.n.	0,08	0,12
HH-13	0,289	7,157	5,622	3,702	0,324	5,661	5,902	2,970	0,89	n.n.	0,11	0,10
HH-14	0,156	6,084	9,039	5,367	0,248	6,336	8,541	5,085	0,38	n.n.	0,04	0,10

\* Aufgrund der Probenmenge nur für die HVS-Proben bestimmt. **n.n.**: < Nachweisgrenze (Kalium: 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Magnesium 0,05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

**A6.4. Ionenbilanzen der HVS-Feinstaubanteile (AD < 1,9 µm) (Hamburg und Stralsund)**

Tab. 6.4.1: Ionenbilanzen der wasserlöslichen HVS-Feinstaubanteile (AD &lt; 1,9 µm)

Probe	Σ Anionen	Σ Kationen	Ammonium
	[nVal/m <sup>3</sup> ]	[nVal/m <sup>3</sup> ]	[nVal/m <sup>3</sup> ]
HST-1	47	85	52
HST-2	58	58	23
HST-3	106	163	85
HST-4	65	69	39
HST-5	107	127	101
HST-6	275	317	257
(HST-7)	-----Ausfall HVS-----		
HST-8	64	73	64
HST-9	185	207	148
HST-10	281	327	252
HST-11	456	465	427
HST-12	594	518	479
HST-13	576	449	424
HST-14	480	543	512
HST-15	403	451	398
HST-16	304	372	339
HST-17	235	267	223
HST-18	164	182	137
HST-19	252	274	208
HST-20	165	171	119
HH-1	92	102	81
HH-2	304	310	282
HH-3	259	279	241
HH-4	383	429	388
HH-5	394	359	339
HH-6	641	600	566
HH-7	739	780	734
HH-8	410	432	414
HH-9	208	186	173
HH-10	297	295	269
HH-11	123	128	85
HH-12	95	95	51
HH-13	220	214	162
HH-14	283	303	278

**A6.5. Wiederfindungsraten der quantitativen Phasenanalyse**

Tab. A6.5.1: Vergleich der quantitativen Phasenanalyse und der chemischen Analyse der LVS-Feinstaubkomponenten (AD &lt; 1,9 µm).

Probe	Ammonium		Nitrat		Sulfat		Chlorid	
	XRD [µg]	UV*	XRD [µg]	IC*	XRD [µg]	IC*	XRD [µg]	IC*
Hst-1	23 ± 10	25,7	44 ± 20	33,7	23 ± 11	30,3	14	20,5
Hst-2	45 ± 18	37,8	37 ± 21	35,1	52 ± 26	56,0	23	23,7
Hst-3	28 ± 15	23,5	18 ± 13	30,7	48 ± 25	31,1	42	53,8
Hst-4	24 ± 10	43,3	44 ± 20	93,2	23 ± 11	67,8	6	14,5
Hst-5	48 ± 15	39,2	12 ± 13	16,2	89 ± 24	90,7	n.n.	2,1
Hst-6	248 ± 14	228,2	140 ± 10	221,8	421 ± 23	408,2	11	18,1
Hst-7	126 ± 12	137,9	237 ± 25	261,9	122 ± 13	147,5	22	20,4
Hst-8	114 ± 7	117,6	n.n.	62,6	216 ± 14	280,8	6	12,5
Hst-9	107 ± 13	107,3	115 ± 10	150,9	151 ± 22	156,2	16	25,4
Hst-10	126 ± 13	168,0	92 ± 10	223,3	212 ± 22	270,1	n.n.	12,3
Hst-11	252 ± 17	224,9	127 ± 17	74,6	434 ± 25	557,7	n.n.	4,7
Hst-12	251 ± 10	164,3	n.n.	30,8	486 ± 20	476,2	n.n.	5,4
Hst-13	208 ± 15	197,9	47 ± 12	201,6	386 ± 25	501,6	n.n.	4,1
Hst-14	302 ± 15	274,7	240 ± 13	372,0	489 ± 25	497,8	13	9,9
Hst-15	188 ± 13	243,3	91 ± 11	299,0	316 ± 22	431,4	17	25,0
Hst-16	186 ± 14	150,2	66 ± 11	153,5	329 ± 23	416,6	10	11,9
Hst-17	101 ± 16	98,0	162 ± 32	255,8	117 ± 19	179,5	20	54,1
Hst-18	52 ± 6	128,8	81 ± 11	176,5	63 ± 8	154,7	10	23,9
Hst-19	73 ± 14	186,8	82 ± 11	262,7	93 ± 23	197,6	20	40,4
Hst-20	62 ± 14	254,5	53 ± 11	146,5	74 ± 24	133,6	29	33,7
HH-1	140 ± 16	169,9	165 ± 18	256,0	193 ± 23	244,6	9	5,1
HH-2	118 ± 48	172,2	47 ± 59	247,1	209 ± 67	271,6	n.n.	11,1
HH-3	252 ± 35	450,0	177 ± 28	668,1	420 ± 57	597,3	6	14,0
HH-4	339 ± 34	608,4	339 ± 26	957,3	539 ± 56	791,5	n.n.	13,4
HH-5	481 ± 21	470,6	n.n.	67,7	932 ± 41	1063,1	n.n.	4,7
HH-6	1107 ± 57	957,3	n.n.	40,1	2148 ± 111	2911,3	n.n.	18,5
HH-7	1230 ± 80	1152,3	119 ± 30	789,0	2344 ± 144	3044,7	n.n.	17,7
HH-8	388 ± 35	533,4	144 ± 29	474,5	703 ± 58	944,2	n.n.	6,1
HH-9	319 ± 35	307,8	151 ± 29	259,4	565 ± 57	513,9	n.n.	5,2
HH-10	256 ± 35	387,8	139 ± 29	558,7	435 ± 58	642,8	12	31,9
HH-11	91 ± 38	115,0	66 ± 32	175,4	154 ± 63	207,8	n.n.	5,6
HH-12	28 ± 20	79,3	35 ± 34	174,5	27 ± 26	142,8	15	10,6
HH-13	258 ± 59	321,4	365 ± 75	621,4	314 ± 85	488,1	39	25,1
HH-14	499 ± 35	511,7	499 ± 29	580,0	777 ± 57	861,7	15	14,9

\* UV: Photometrie

IC: Ionenchromatographie

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. A6.5.2: Vergleich der quantitativen Phasenanalyse und der chemischen Analyse der Grobstaubkomponenten (AD &gt; 1,9 µm) (Stralsund).

Probe	Sulfat		Nitrat		Chlorid		Natrium		Calcium	
	XRD	IC* [mg]	XRD	IC* [mg]	XRD	IC* [mg]	XRD	AES* [mg]	XRD	AES* [mg]
HST-2	0,90 ± 0,27	0,485	0,40 ± 0,20	0,578	2,14 ± 0,21	1,639	1,54 ± 0,16	1,316	0,38 ± 0,11	0,247
HST-3	0,70 ± 0,28	1,493	0,17 ± 0,12	3,801	4,73 ± 0,21	5,471	3,13 ± 0,14	5,433	0,29 ± 0,12	0,481
HST-4	1,52 ± 0,38	0,944	1,36 ± 0,41	2,356	2,24 ± 0,28	3,413	1,96 ± 0,24	2,253	0,63 ± 0,16	0,664
HST-5	0,21 ± 0,15	1,056	n.n.	1,228	n.n.	0,890	n.n.	0,398	1,16 ± 0,28	1,348
HST-6	0,82 ± 0,58	3,177	n.n.	1,619	n.n.	0,316	n.n.	0,242	3,87 ± 0,75	3,645
HST-8	1,11 ± 0,28	0,745	n.n.	0,785	n.n.	1,196	n.n.	0,684	0,85 ± 0,19	1,110
HST-9	3,20 ± 0,96	1,531	n.n.	1,572	0,70 ± 0,37	1,066	0,45 ± 0,24	0,506	4,34 ± 0,99	4,474
HST-10	1,80 ± 0,90	1,884	n.n.	2,656	n.n.	1,160	n.n.	0,507	5,90 ± 1,10	5,937
HST-11	0,99 ± 0,30	2,385	n.n.	1,647	0,19 ± 0,10	1,530	0,12 ± 0,07	0,609	0,60 ± 0,18	0,824
HST-12	2,16 ± 0,22	4,418	0,07 ± 0,03	1,376	0,61 ± 0,20	0,751	0,17 ± 0,07	0,377	1,29 ± 0,22	1,065
HST-13	1,00 ± 0,09	1,389	n.n.	1,308	n.n.	0,246	n.n.	0,354	0,59 ± 0,11	0,491
HST-14	1,59 ± 0,32	2,691	n.n.	2,442	0,20 ± 0,11	1,366	0,13 ± 0,07	0,873	1,03 ± 0,23	0,919
HST-15	0,44 ± 0,22	1,959	n.n.	1,669	0,31 ± 0,11	0,999	0,20 ± 0,07	0,614	0,84 ± 0,22	0,922
HST-16	2,99 ± 0,30	4,217	n.n.	1,682	2,67 ± 0,55	3,448	1,65 ± 0,35	1,356	1,72 ± 0,27	1,785
HST-17	1,59 ± 0,40	1,768	6,85 ± 0,68	7,326	2,96 ± 0,63	4,341	3,87 ± 0,45	3,735	0,66 ± 0,17	1,062
HST-18	0,86 ± 0,34	2,040	10,13 ± 1,01	10,880	3,95 ± 0,47	6,349	6,19 ± 0,48	4,512	0,36 ± 0,14	1,465
HST-19	2,11 ± 0,63	2,259	2,07 ± 0,73	5,461	2,36 ± 0,63	5,585	2,28 ± 0,49	5,018	0,88 ± 0,26	1,459
HST-20	2,21 ± 0,44	1,750	1,47 ± 0,52	2,786	3,36 ± 0,43	4,927	2,72 ± 0,34	3,621	1,09 ± 0,28	1,091

\* IC: Ionenchromatographie    AES: ICP-Atomemissionsspektrometrie    n.n.: nicht nachweisbar

Tab. A6.5.3: Vergleich der quantitativen Phasenanalyse und der chemischen Analyse der Grobstaubkomponenten (AD &gt; 1,9 µm) (Hamburg).

Probe	Sulfat		Nitrat		Chlorid		Natrium		Calcium	
	XRD	IC* [mg]	XRD	IC* [mg]	XRD	IC* [mg]	XRD	AES* [mg]	XRD	AES* [mg]
HH-1	0,26 ±0,13	0,313	n.n.	0,386	n.n.	0,148	n.n.	0,080	0,24 ±0,11	0,329
HH-3	0,59 ±0,18	0,448	n.n.	1,298	n.n.	0,169	n.n.	0,084	0,37 ±0,11	0,588
HH-4	0,58 ±0,17	2,157	n.n.	0,645	n.n.	0,163	n.n.	0,126	0,39 ±0,13	0,684
HH-5	0,34 ±0,10	0,461	0,24 ±0,10	0,772	0,06 ±0,03	0,276	0,13 ±0,04	0,250	0,14 ±0,04	0,223
HH-6	0,57 ±0,16	1,564	1,13 ±0,23	1,392	0,46 ±0,12	0,503	0,55 ±0,09	0,541	0,22 ±0,07	0,408
HH-7	1,45 ±0,15	1,845	0,69 ±0,17	1,816	0,69 ±0,17	0,613	0,62 ±0,12	0,696	0,61 ±0,06	0,461
HH-10	0,83 ±0,07	1,123	1,19 ±0,18	1,513	0,74 ±0,14	0,800	0,87 ±0,11	0,832	0,29 ±0,03	0,312
HH-11	0,33 ±0,12	0,772	2,22 ±0,33	2,787	1,28 ±0,25	2,230	1,46 ±0,19	1,661	0,07 ±0,05	0,520
HH-12	0,68 ±0,14	0,775	0,40 ±0,16	2,124	1,80 ±0,13	3,046	1,24 ±0,10	2,439	0,20 ±0,06	0,325
HH-13	1,47 ±0,13	1,844	0,63 ±0,25	2,919	3,26 ±0,21	4,257	2,17 ±0,14	3,041	0,53 ±0,05	0,556
HH-14	0,87 ±0,17	2,277	1,10 ±0,22	1,790	1,78 ±0,20	2,887	1,14 ±0,13	1,630	0,29 ±0,07	0,527

\* IC: Ionenchromatographie    AES: ICP-Atomemissionsspektrometrie    n.n.: nicht nachweisbar

### A6.6. Vergleich der qualitativen Phasenanalysen der LVS- und HVS-Feinstaubproben

Tab. A6.6.1: Vergleich der qualitativen Phasenanalysen der LVS / HVS-Proben Stralsund

Probe	detektierte kristalline Verbindungen :	
	LVS-Probenahme <sup>1</sup>	HVS-Probenahme <sup>2</sup>
HST-1	3:1+ACl+NaCl	AS*+NaCl
HST-2	AS+3:1+ACl+NaCl	AS*+3:1+NaCl
HST-3	AS+2:1+ACl+NaCl	AS+NaCl
HST-4	3:1+ACl+NaCl	AS
HST-5	AS+2:1+ACl	AS*
HST-6	AS+2:1+ACl	AS+2:1*
HST-7	AS+3:1+ACl	AS
HST-8	AS+ACl	AS+ACl+Qz
HST-9	AS+2:1+ACl	AS+2:1+ACl+Qz
HST-10	AS+2:1	AS
HST-11	AS+3:1	AS
HST-12	AS+NaCl	AS*
HST-13	AS+2:1	AS+2:1*
HST-14	AS+2:1+ACl	AS+2:1+Qz
HST-15	AS+2:1+ACl	AS
HST-16	AS+2:1+ACl	AS+2:1
HST-17	AS+2:1+3:1+ACl	AS*+2:1
HST-18	AS+2:1+ACl+NaCl	AS+2:1*
HST-19	AS+2:1+ACl	AS*+2.1
HST-20	AS+2:1+ACl+NaCl	AS+3:1

**3:1** :  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**L** :  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

**AS** :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**2:1** :  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**ACl** :  $\text{NH}_4\text{Cl}$

\* : texturiert

**Qz** : Quartz detektiert → Überladung / bounce-off der Impaktorstufe

<sup>1</sup> : mit Trocknung, Quarzfaserfilter

<sup>2</sup> : ohne Trocknung, Membranfilter

Tab. A6.6.2: Vergleich der qualitativen Phasenanalysen der LVS / HVS-Proben Hamburg

Probe	detektierte kristalline Verbindungen :	
	LVS-Probenahme <sup>1</sup>	HVS-Probenahme <sup>2</sup>
HH-1	AS+3:1+ACI	AS*+3:1
HH-2	AS+3:1	AS*
HH-3	AS+2:1+ACI	AS*
HH-4	AS+2:1	AS*
HH-5	AS+L	AS+L
HH-6	AS+L	AS+L
HH-7	AS+L+2:1	AS
HH-8	AS+2:1	AS*
HH-9	AS+2:1	AS*+2:1*
HH-10	AS+L+2:1+ACI	AS*+2:1*
HH-11	AS+2:1	AS*
HH-12	2:1+L	AS*+L
HH-13	AS+2:1+3:1+ACI	AS*+3:1*
HH-14	AS+2:1+ACI	AS*+2:1*

**3:1** :  $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$       **L** :  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$       **AS** :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**2:1** :  $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$       **ACI** :  $\text{NH}_4\text{Cl}$

**\*** : texturiert      **Qz** : Quartz detektiert → Überladung / bounce-off der Impaktorstufe

**1** : mit Trocknung, Quarzfaserfilter      **2** : ohne Trocknung, Membranfilter

**A7. Graphiken der Temperatur-, Feuchte- und Deliqueszenzfeuchten-Verläufe für die Probenahmen HH-6, HH-8 und HST-7:**

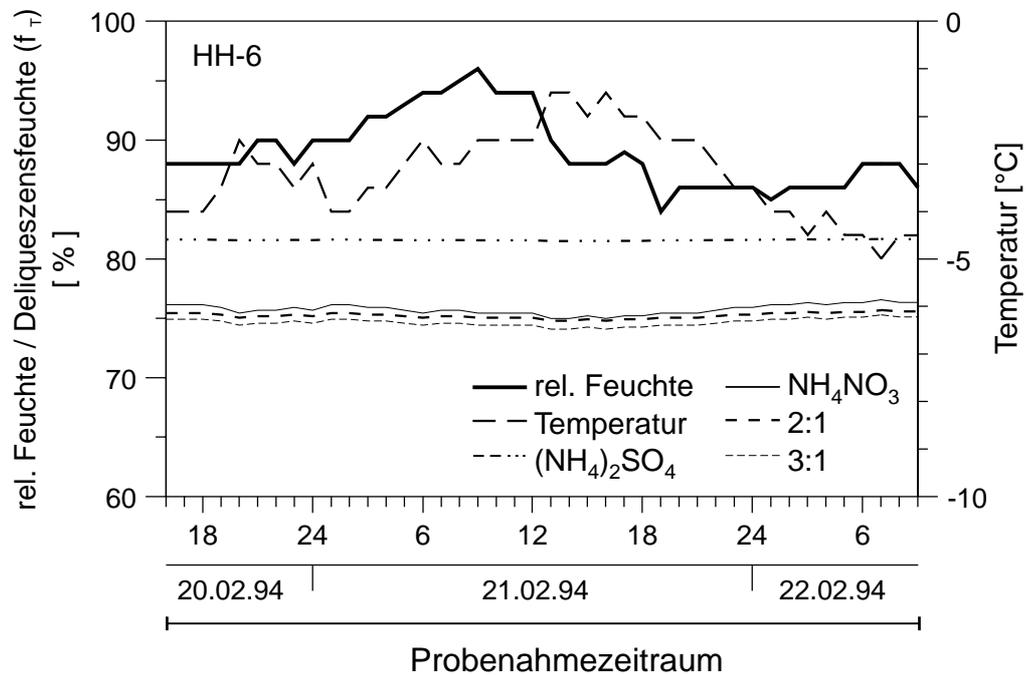


Abb. A7.1.: Temperatur-, Feuchte- und Deliqueszenzfeuchten-Verläufe für die Probe HH-6.

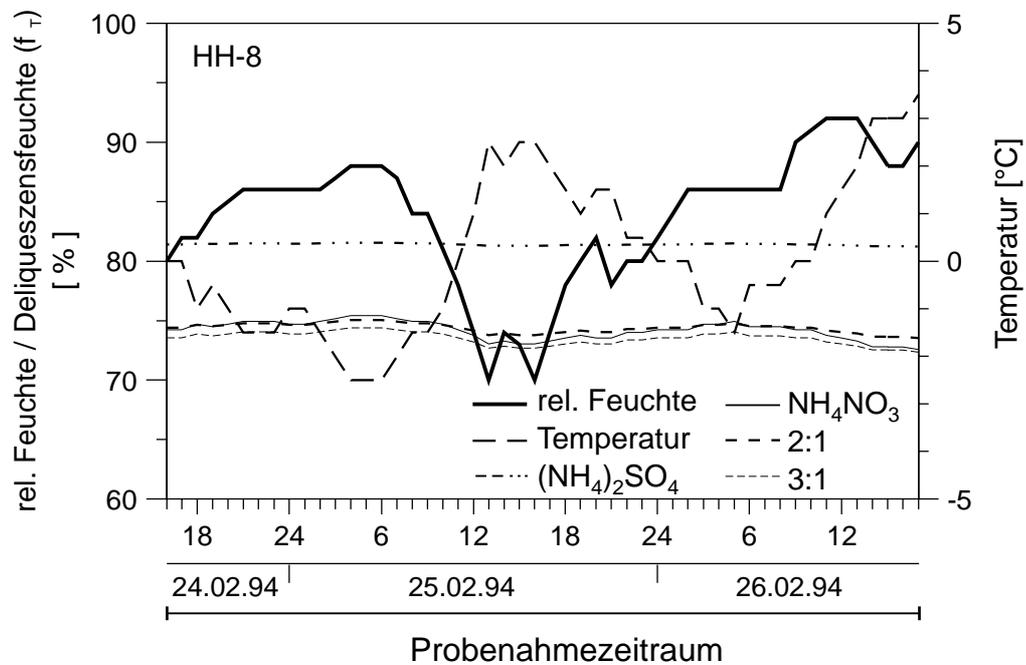


Abb. A7.2.: Temperatur-, Feuchte- und Deliqueszenzfeuchten-Verläufe für die Probe HH-8.

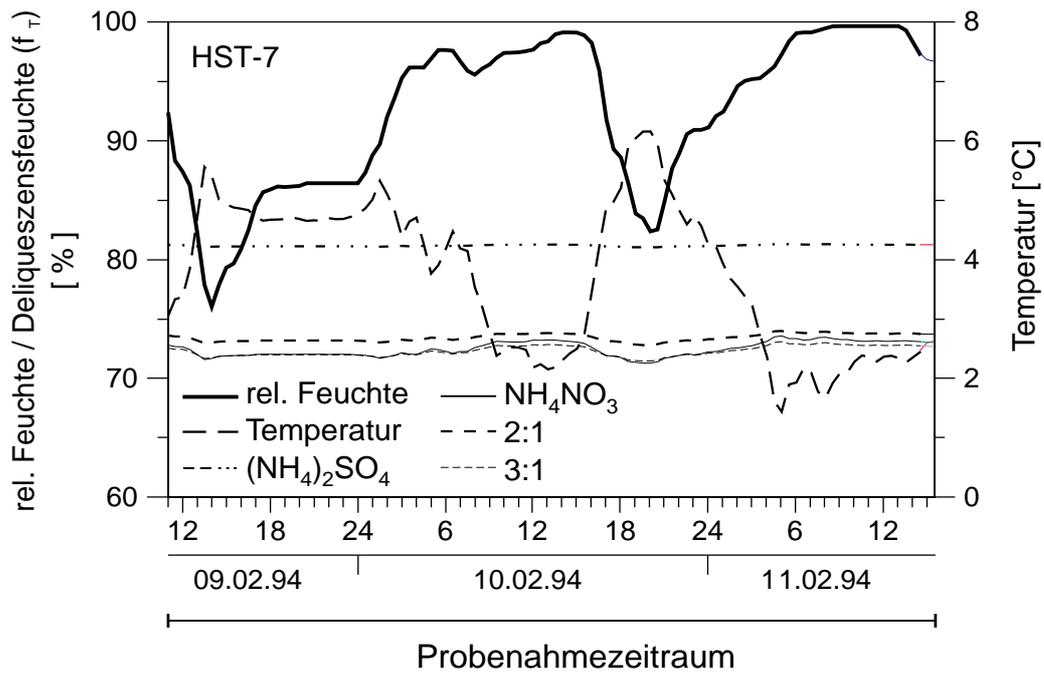


Abb. A7.3.: Temperatur-, Feuchte- und Deliqueszenzfeuchten-Verläufe für die Probe HST-7.

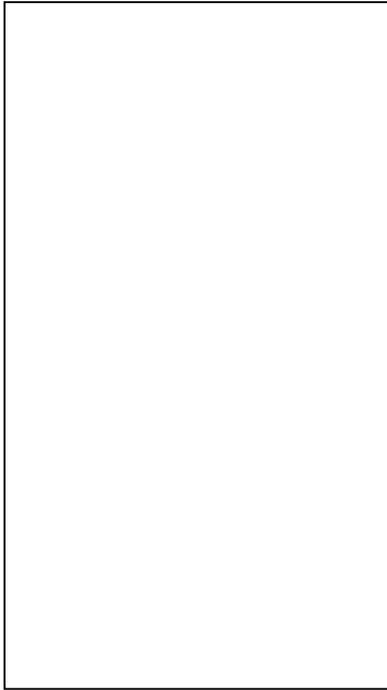
**A8. Erläuterungen zur Abbildung 1.1. aus Kapitel 1., Seite 1.**

**Clearest Air in America ?**

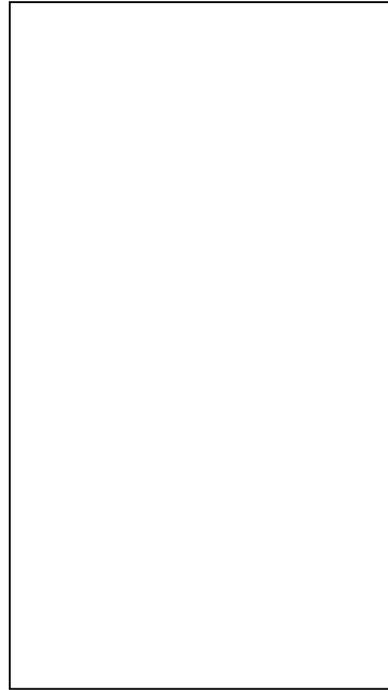


The best visibility in the lower 48 states is here on the Colorado Plateau. The average summer visual range is 235 kilometers (145 miles) at Capitol Reef National Park. But a warning has been sounded; degradation of air quality mars visitor enjoyment at the nearby Grand Canyon.

Scientists have identified air pollution from local sources, as well as from southern California and southern Arizona, as a cause of diminished views on the Colorado Plateau. The air pollution issue must be resolved, not only to preserve national park scenic values, but to ensure the health of the planet.



From here – Panorama Point – you can see west face of Capitol Reef through air that sometimes approaches perfect clarity .



The average visibility in the Ohio River Valley, for example, is 15 kilometers (9 miles). If air pollution on the Colorado Plateau should ever reach that level, the scene would look like this

Erläuterung der Photographien auf der Informationstafel :

Die Photographien zeigen den Ausblick vom Panorama-Point bei sehr guten Sichtverhältnissen (oben) und als Photoretusche (unten) bei einer theoretischen Sichtweite von nur 15 km, wie sie z.B. im Ohio River Valley im Osten der USA üblicherweise herrscht.

Die Photographie der Abbildung A8.1. zeigt den Ausblick an der Stelle der Informationstafel bei klaren Sichtverhältnissen mit einer Sichtweite von über 250 km:

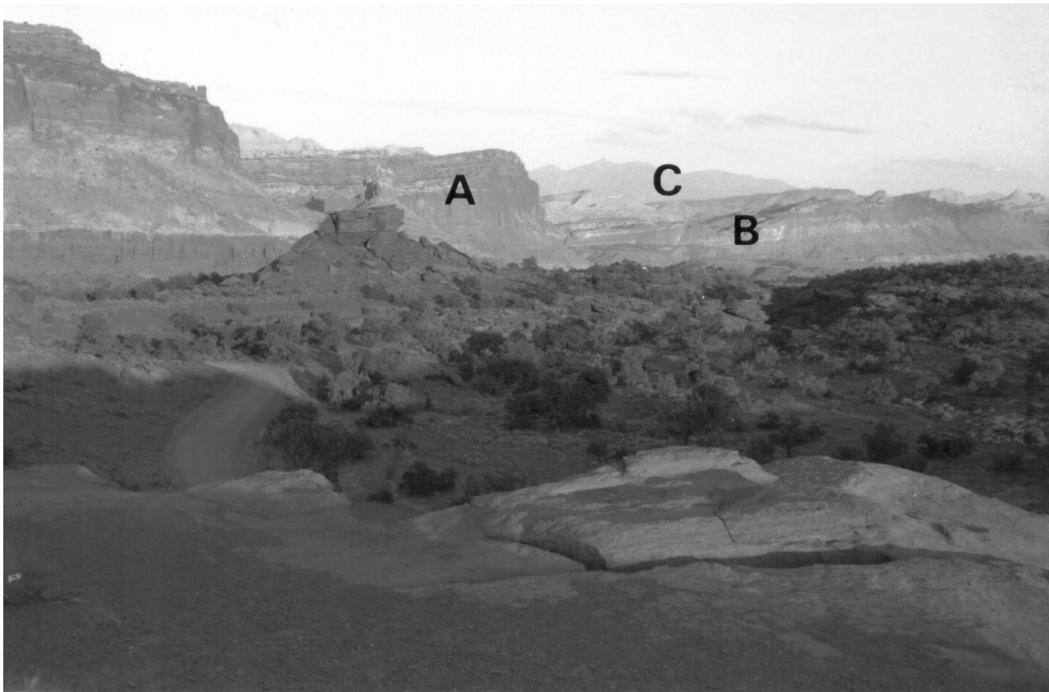


Abb. A8.1.: Ausblick vom Panorama-Point im Capitol Reef N. Park, Utah, USA:

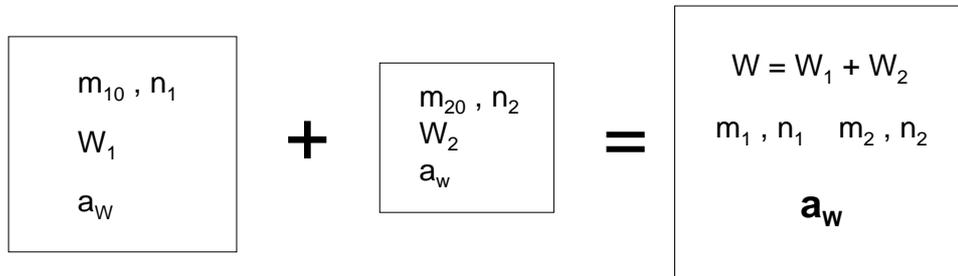
**A:** 15 km Entfernung

**B:** 50 km Entfernung

**C:** 235 km Entfernung

### A9. Exkurs: Die Zdanovskii-Stokes-Robinson-Mischungsregel

Empirische Feststellung: Mischt man N Einzelkomponenten - Mischungen mit der gleichen Wasseraktivität  $a_w$ , so hat auch die Mischung dieser Lösungen die gleiche Wasseraktivität:



$W$  = gesamte Wassermasse

$W_i$  = Wassermasse assoziiert mit der Komponente  $i$

$n_i$  = Mole der Komponente  $i$

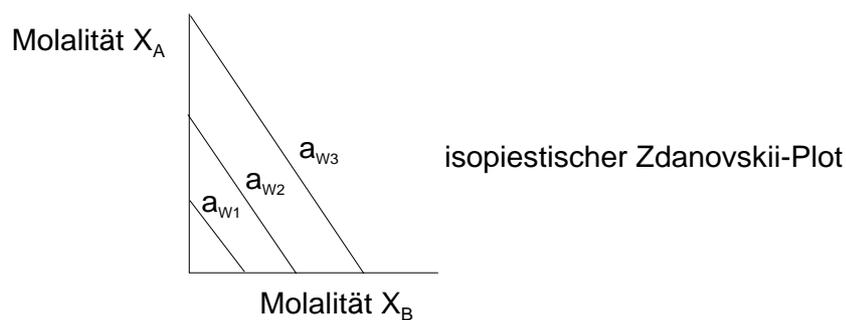
$m_i$  = Molalität der Komponente  $i$   $m_i = n_i / W_i$

$m_{i0}$  = Molalität der Komponente  $i$  in einer Lösung mit der Wasseraktivität  $a_w$

Daraus folgt  $W = \sum W_i = \sum n_i / m_{i0}(a_w)$

mit  $\sum_i \frac{m_i}{m_{i0}(a_w)} = 1$  und der Kenntnis von  $a_w = f(m_{i0})$

läßt sich die Wasseraktivität von beliebigen Mischungen berechnen.



Literatur: Zdanovskii 1948, Stokes und Robinson 1966.

### A10. Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$

Daten zum Löslichkeitsdiagramm nach SILCOCK (1979):

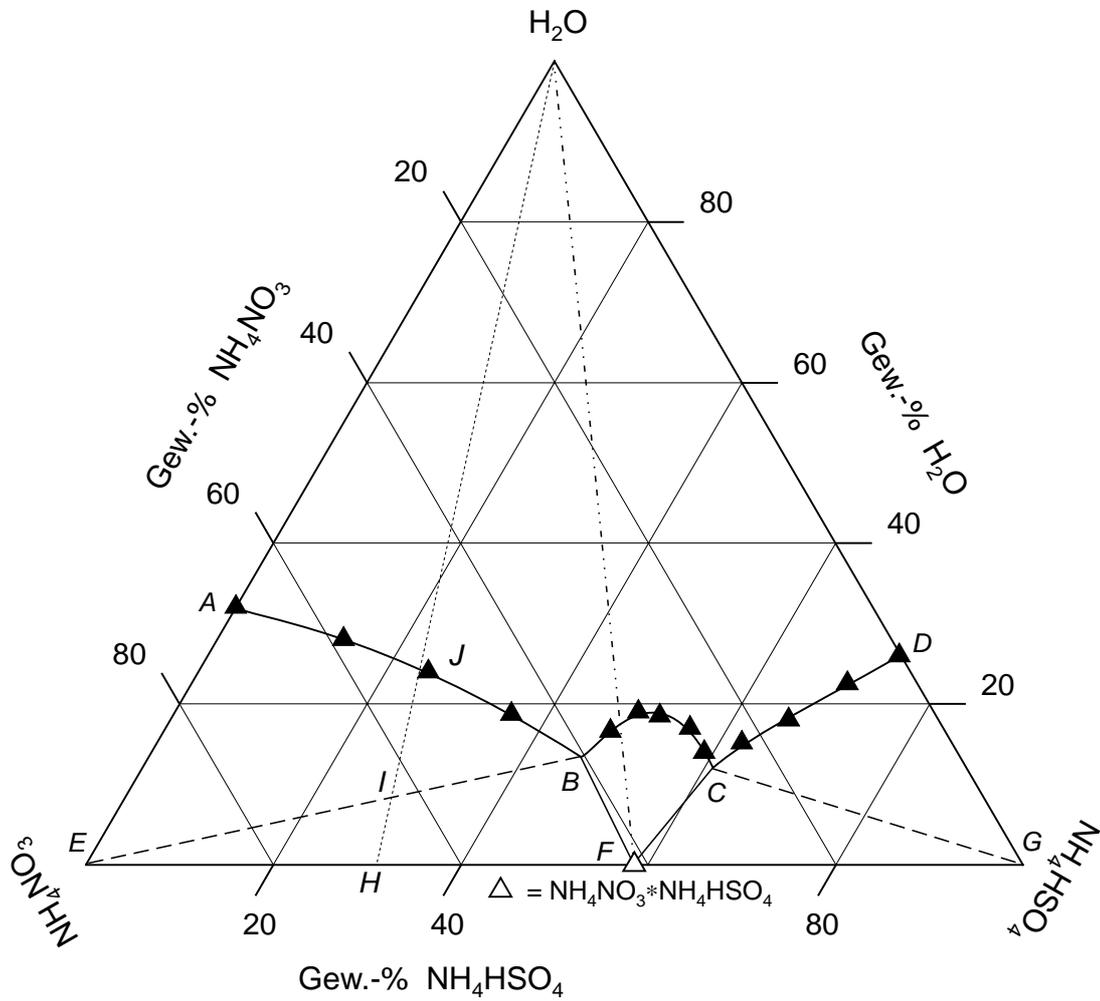


Abb. A10.1: Löslichkeitsdiagramm des Systems  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ .





**Bereits erschienen:**

- Bd. 1 - 3** Dannecker, W.; Düwel, U. (1986): Schadstoffbilanzierung an Müllverbrennungsanlagen mit Abgasreinigungen, 693 Seiten.
- Bd. 4** Sperling, M. (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 235 Seiten.
- Bd. 5** Meyberg, F.-B. (1986): Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 138 Seiten.
- Bd. 6** Thalmann, B. (1987): Untersuchungen zur Verbesserung der Emissionsmeßtechnik von Gasen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 177 Seiten.
- Bd. 7** Dannecker, W.; Berger, K.; Steimle, K.; Thalmann, B. (1988): Abscheidung von PCDD, PCDF, PAH sowie von ökotoxischen Elementen und Verbindungen aus Reingasen von Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe aktivierter Kokse, 238 Seiten.
- Bd. 8** Dannecker, W.; Au, M.; Stechmann, H. (1988): Bilanzierung des Eintrags von Schadelementen aus der Luft und durch den Kraftfahrzeugverkehr über die Straßen in das Sielsystem von Hamburg, 184 Seiten.
- Bd. 9** Berger, K. (1990): Untersuchungen zur Probenahme von ökotoxischen Metallen und Halbmetallen aus Rauchgasen unter besonderer Berücksichtigung des filtergängigen Anteils, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 193 Seiten.
- Bd. 10** Bochert, U.-K. (1991): Echtzeit-Elementanalytik von Aerosolen mittels ICP-angeregter Atomemissionsspektrometrie und ihre Anwendung auf arbeitsschutzrelevante Stäube und Rauche, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 132 Seiten.
- Bd. 11** Steiger, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole, charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 249 Seiten.
- Bd. 12** Schwikowski-Gigar, M. (1991): Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen - insbesondere Stickstoffverbindungen - in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 138 Seiten.
- Bd. 13** Stoffregen, J. (1991): Charakterisierung der Immissionssituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 123 Seiten.
- Bd. 14** Schröder, B. (1991): Organische Spurenstoffe in Immissionen sowie in Gesteinsproben historischer Natursteinbauten, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 161 Seiten.
- Bd. 15** Kriews, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 236 Seiten.

- Bd. 16** **Mangels, H. (1992):** Konzeption, Aufbau und Betrieb einer Simulationsanlage für komplexe Schadgasatmosphären sowie Untersuchungen zur Verwitterung von Naturwerksteinen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 186 Seiten.
- Bd. 17** **Schulz, M. (1993):** Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 191 Seiten.
- Bd. 18** **Krause, P. (1993):** Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser ICP-MS in der Umweltanalytik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 157 Seiten.
- Bd. 19** **Hamester, M. (1993):** Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 128 Seiten.
- Bd. 20** **Stechmann, H. (1993):** Charakterisierung kraftfahrzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 191 Seiten.
- Bd. 21** **Selke, K. (1994):** Untersuchung des atmosphärischen Eintrages organischer Spurenstoffe in die Nordsee am Beispiel polychlorierter Biphenyle und Hexachlorcyclohexane, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 150 Seiten.
- Bd. 22** **Wittenburg, C. (1994):** Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 137 Seiten.
- Bd. 23** **Schmolke, S. (1994):** Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 134 Seiten.
- Bd. 24** **Neumann, H.-H. (1994):** Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 263 Seiten.
- Bd. 25** **Ulrich, A. (1994):** Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 253 Seiten.
- Bd. 26** **Waßmann, A. (1995):** Charakterisierung der organischen, elementaren und carbonatischen Kohlenstoffkomponenten im urbanen Aerosol sowie in Gesteins- und Krustenproben von Kulturbauten, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 144 Seiten.
- Bd. 27** **Schmidt, D. (1995):** Untersuchungen zu einer weitergehenden Rauchgasreinigung mit Braunkohlen-Aktivkoksen an Abfallverbrennungsanlagen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 151 Seiten.
- Bd. 28** **Grodten, T. (1995):** Minderung monoaromatischer und chloriert monoaromatischer Kohlenwasserstoffemissionen an Abfallverbrennungsanlagen durch Einsatz der Aktivkokstechnik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 149 Seiten.
- Bd. 29** **Behlen, A. (1996):** Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 207 Seiten.

- Bd. 30** **Bredthauer, U. (1996):** Einsatz der Fließinjektionsanalyse in Verbindung mit der GFAAS zur Schwermetallbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich in umweltrelevanten Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 198 Seiten.
- Bd. 31** **Rebers, A. (1997):** Deposition von luftgetragenen Schadstoffen über See sowie Entwicklung eines Sammel- und Analysengerätes für marine Naßdeposition, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 209 Seiten.
- Bd. 32** **Kerl, W. (1998):** Ultraspuren- und Isotopenanalyse langlebiger Radionuklide mittels doppelfokussierender Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 122 Seiten.
- Bd. 33** **Richter, U. (1998):** Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS in der Umwelttechnik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 126 Seiten.
- Bd. 34** **Haupt, O. (1999):** Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 237 Seiten.
- Bd. 35** **Dannecker, W., Haupt, O. (1999):** Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern, *Abschlußbericht über FE-Vorhaben Nr.01 VQ 9512 des BMBF*, 123 Seiten.
- Bd. 36** **Giehning, S. (1999):** Aufbau und Einsatz eines Formaldehyd-Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung von Immissionskonzentrationen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 167 Seiten.
- Bd. 37** **Plate, E. (2000):** Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole - insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen - in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 215 Seiten.
- Bd. 38** **Gerwig, H. (2000):** Austausch und Transport luftgetragener schwerflüchtiger chlororganischer Verbindungen in Norddeutschland und über See, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 148 Seiten.
- Bd. 39** **Zeunert, A. (2000):** Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie - Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsyste, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 131 Seiten.
- Bd. 40** **Wiese, U. (2000):** Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsproben und anderen Absorberoberflächen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 129 Seiten.
- Bd. 41** **Schäfer, C. (1999):** Untersuchungen der Elementgehalte luftgetragener Stäube mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 123 Seiten.
- Bd. 42** **Röhl, A. (2000):** Vorkommen und Entstehung von Dicarbonsäuren in troposphärischen Aerosolen unterschiedlicher Prägung, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 131 Seiten.



## Lebenslauf

für Björn Klaue, geb. am 12.07.1965 in Hamburg

Eltern: Gerhard Klaue, Christa Klaue, geb. Frey

Familienstand: Verheiratet seit 22.09.1995 mit Dr. Andrea Klaue, geb. Waßmann.  
2 Töchter, Annika, geb. 18.04.1995 und Svea, geb. 09.11.1998

Schulbildung: 1971-75 Grundschule in Jesteburg  
1975-84 Gymnasium in Ratzeburg

Wehrdienst: 1984-85

Studium: 10/1985 Beginn Chemiestudium Universität Hamburg  
12/1987 Vordiplom Chemie  
08/1990 mündliche Diplom-Hauptprüfung  
08/1990 - 06/1991 Diplomarbeit bei Prof. W. Dannecker  
08/1991 - 09/1995 Anfertigung des praktischen Teils der vorliegenden  
Dissertation im Arbeitskreis von Prof. W. Dannecker

Praktika: 08-09/1985 Chemisches Untersuchungsamt der Bundeswehr, Kiel  
08-09/1988 MPI für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr

Berufstätigkeit: 09/1991 - 09/1992 und 10-12/1994 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut  
für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im  
Rahmen des FuE-Vorhabens "Steinzerfall und Steinkonservierung"  
10/1992 - 09/1994 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Anorg. Praktikum für  
Mediziner und Zahnmediziner.  
01/1995 bis heute, Gründung der Firma L&I, Breitenfelde, selbstständige  
Tätigkeit, Durchführung wissenschaftlicher Dienstleistungen wie technische  
Dokumentation und Beratung, Bau und Vertrieb wissenschaftlicher Geräte  
10/1995 - 08/1999, Research Associate, Elemental Analyses Laboratory  
Manager and Safety Officer at Dartmouth College, Department of Earth  
Sciences, NH, USA.  
09/99 bis heute: Research Scientist; Radiogenic Isotope Geology Laboratory,  
Department of Geological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, MI,  
USA.