

**Thermodynamik,
Hygroskopizität
und Oberflächenreaktivität
organisch-anorganischer Misch-aerosole**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Hartmut Henk

aus Euskirchen

2005

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Strey
Prof. Dr. A. Wahner

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2005

Zusammenfassung

Durch die Verbrennung von Biomasse und über die Oxidation flüchtiger biogener und anthropogener Kohlenwasserstoffe gelangt eine Vielzahl organischer Verbindungen mit sehr niedrigen Sättigungsdampfdrücken in die Atmosphäre. Diese können z.B. die Nukleation und das Wachstum von Aerosolpartikeln beeinflussen. Ein großer Teil der organischen Verbindungen in der Atmosphäre ist wasserlöslich und kann bei Aufnahme in wässrige Aerosolpartikel deren physikalisch-chemische Eigenschaften wie Hygroskopizität, Löslichkeit oder optische Eigenschaften verändern. Das quantitative Verständnis dieser Effekte ist noch sehr gering.

Der Einfluss wasserlöslicher organischer Komponenten auf troposphärisch relevante Sulfat- und Nitrat-Aerosole wurde am Beispiel von Dicarbonsäuren anhand von Experimenten an einer großen Aerosolkammer untersucht. Zentraler Aspekt war hierbei die Verteilung der Dicarbonsäuren zwischen Gasphase und Partikelphase, sowie die Wechselwirkungen gemischter Aerosolpartikel mit dem Wasserdampf der Luft.

Die Aerosole wurden durch Versprühen einer wässrigen Lösung bei annähernd 100% r.F. erzeugt, wodurch sich in der Aerosolkammer bei üblicherweise 60 bis 70% r.F. metastabile Aerosole bildeten. Die Partikelzusammensetzung wurde ionenchromatographisch bestimmt. Hierzu wurde ein chromatographisches Trennverfahren entwickelt, mit dem Sulfat, Nitrat und eine Dicarbonsäure gleichzeitig quantifiziert werden können. Zur möglichst vollständigen Charakterisierung des Systems wurden zusätzlich Partikelgrößenverteilungen, die Konzentrationen der wichtigsten Spurengase sowie relative Feuchte, Druck und Temperatur gemessen.

Mögliche Auswirkungen der Dicarbonsäuren auf die Verfügbarkeit von Wasser in den Partikeln wurden anhand der heterogenen Hydrolyse von in situ aus NO_2 und O_3 produziertem N_2O_5 studiert. Die Reaktionswahrscheinlichkeit $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ dieser Reaktion ist ein Maß für das verfügbare Wasser in den Partikeln. Für die gemischten Aerosole zeigte sich kein spezifischer Effekt der Dicarbonsäuren. Die Werte für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ liegen nahe bei dem Wert des jeweiligen rein anorganischen Aerosols. An rein organischen Aerosolen wurde für Dicarbonsäuren mit geradzahligem Kohlenstoffkette eine deutliche Reduktion von $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ beobachtet, die jedoch lediglich die hohen Deliquescenz- und Rekristallisationsfeuchten dieser Säuren widerspiegelt.

Es wurde beobachtet, dass hohe Übersättigungen der Dicarbonsäure in der Partikelphase auftreten können, was zu einem ebenfalls übersättigten Dampf und unter bestimmten Bedingungen zu Partikelneubildung führen kann. Ebenso wurde beobachtet, dass das im Laufe der N_2O_5 -Hydrolyse in den Partikeln entstehende HNO_3 die Dicarbonsäuren aus der Partikelphase verdrängen und somit zu einer zusätzlichen Erhöhung der Gasphasen-Konzentration führen kann.

In einigen Experimenten wurden zusätzlich NH_3 bzw. NH_4^+ in Gas- und Partikelphase sowie die Dicarbonsäure in der Gasphase gemessen. Anhand dieser, mit Ausnahme des flüssigen Wasseranteils, vollständig charakterisierten Systeme, wurden erstmals experimentell Henry-Koeffizienten für Bernsteinsäure ($K_H^{xp} = 1198.2 \text{ Pa}^{-1}$) und Glutarsäure ($K_H^{xp} = 158.7 \text{ Pa}^{-1}$) auf experimenteller Basis bestimmt. Der Wassergehalt der Aerosolpartikel wurde dabei mit Hilfe eines Modellansatzes abgeschätzt, nach dem gemischte Aerosole durch getrennte Betrachtung der organischen und anorganischen Teilsysteme mit etablierten thermodynamischen Modellen behandelt werden. Wechselwirkungen zwischen den Teilsystemen wurden als klein angenommen und vernachlässigt. Der Modellansatz gibt die experimentellen Daten im Bereich der aus der Literatur abgeleiteten Referenzdampfdrücke p_i^o der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze gut wieder. Vergleiche der bestimmten Henry-Koeffizienten mit Abschätzungen aus der Literatur sowie mit a priori aus UNIFAC abgeleiteten Werten zeigen, dass die in der Literatur verwendeten Werte deutlich zu klein sind. Die Tendenz der Dicarbonsäuren in der partikulären Phase atmosphärischer Aerosole vorzuliegen wird demnach in der Literatur deutlich unterschätzt.

Abstract

Biomass burning and the oxidation of biogenic or anthropogenic volatile organic hydrocarbons are sources of a variety of organic compounds with very low saturation vapor pressures in the atmosphere. Those can e.g. affect nucleation and growth of aerosol particles. A large fraction of atmospheric organics is water soluble and can alter the physical and chemical properties of aqueous aerosol particles, such as hygroscopicity, solubility or optical properties, by partitioning into the particulate phase. These effects are not yet quantitatively understood.

The influence of dicarboxylic acids, as water soluble organic components, on sulfate and nitrate aerosols of tropospheric relevance has been studied experimentally in a large smog chamber. These studies were mainly focused on the partitioning of the dicarboxylic acids between the gas and particulate phases as well as the interaction of mixed aerosol particles with water vapor.

Aerosols were generated by spraying an aqueous solution at approx. 100% r.h. thus yielding metastable aerosols in the chamber where the relative humidity was between 60 and 70%. The chemical composition of the particles was measured by means of ion chromatography. For this purpose, a chromatographic separation technique has been developed that allows for simultaneous quantification of sulfate, nitrate and one dicarboxylic acid. In order to characterize the system as completely as possible, particle size-distributions, concentrations of important trace gases as well as relative humidity, pressure and temperature were measured.

Possible effects of the dicarboxylic acids with respect to the availability of water in the particles have been investigated by means of the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 which was produced in situ by the reaction of NO_2 and O_3 . The reaction probability $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ of this reaction is used as a measure of the available water in the particles. For the mixed aerosols no effect of the dicarboxylic acids has been observed. The values of $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ are close to the corresponding values for pure inorganic aerosols. On pure organic aerosols, dicarboxylic acids with an even number of carbon atoms significantly reduce $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$. This is due to the higher deliquescence and efflorescence relative humidities of those acids.

It has been observed, that high supersaturation of the particulate phase with respect to the dicarboxylic acids may occur, which can then produce a supersaturated vapor and under some circumstances can lead to formation of new particles. Furthermore HNO_3 , which is produced by the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 , can drive the dicarboxylic acids out of the particulate phase, thus further enhancing its gas phase concentration.

In some experiments, also NH_3 and NH_4^+ were measured in the gas and particulate phase, respectively as well as the gas phase concentration of the dicarboxylic acid. Using these systems, which except for the liquid water content were completely characterized, for the first time the Henrys law coefficients of succinic acid ($K_H^{xp} = 1198.2 \text{ Pa}^{-1}$) and glutaric acid ($K_H^{xp} = 158.7 \text{ Pa}^{-1}$) have been determined based on experimental data. In order to achieve this, the liquid water content of the aerosol particles has been calculated using a model approach. The organic and inorganic subsystems of mixed aerosols were treated separately by well-accepted thermodynamic models. Interactions between the subsystems were assumed to be small and therefor neglected. The model fits the experimental data within the range of the values for the reference vapor pressures p_i^o that have been deduced from the literature. Comparisons of the determined Henrys law coefficients to estimates published in the literature as well as to values that have been calculated using UNIFAC and theoretical considerations show, that the values used in the literature are significantly too small. They therefor underestimate the tendency of dicarboxylic acids to partition into the particulate phase of atmospheric aerosols.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Grundlagen	1
1	Einleitung	3
1.1	Bedeutung von Aerosolen für die Atmosphäre	3
1.2	Einfluss organischer Aerosolkomponenten	4
1.3	Zielsetzung der Arbeit	5
2	Troposphärisches Aerosol	7
2.1	Struktur des troposphärischen Aerosols	7
2.2	Chemische Zusammensetzung sekundärer troposphärischer Aerosole	9
2.2.1	Einfluss der relativen Luftfeuchte	10
3	Eigenschaften von Mischungen - Phasengleichgewichte	13
3.1	Ideale Mischungen - Das Raoult'sche Gesetz	14
3.2	Ideal verdünnte Lösungen - Das Henry'sche Gesetz	15
3.3	Konvention zur Definition des Henry-Koeffizienten	15
3.4	Reale Mischungen - Aktivität und Freie Exzessenthalpie	16
3.4.1	Raoult'scher Referenzzustand	16
3.4.2	Henry'scher Referenzzustand	17
II	Modellrechnungen	19
4	Thermodynamische Modellierung von Mischungen	21
4.1	Das Pitzer-Simonson-Clegg Modell für anorganische Elektrolytlösungen	21
4.2	Das UNIFAC-Modell für organische Mischungen	23
4.2.1	Die ASOG-Methode	23
4.2.2	Die UNIQUAC-Methode	25
4.2.3	Die UNIFAC-Methode	27
4.3	Anwendungen des UNIFAC-Modells	30
4.3.1	Literaturvergleich: Dampfdruck eines Gemisches aus Methanol und Wasser	30
4.3.2	Hygroskopische Eigenschaften von Dicarbonsäuren	32
4.3.3	Überprüfung der Konsistenz von UNIFAC berechneter Aktivitätskoeffizienten	35
4.4	Berechnung von Referenz-Dampfdrücken über der unterkühlten Schmelze	36
4.4.1	Bestimmung von p_i^o anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses	39
4.4.2	Bestimmung von p_i^o anhand der Eigenschaften gesättigter Lösungen	41
4.4.3	Ergebnisse der Bestimmungen von p_i^o	43
4.5	Berechnung der Henry-Koeffizienten von Dicarbonsäuren mit UNIFAC	46

III	Experimenteller Teil	51
5	Analytik der Aerosolzusammensetzung	53
5.1	Ionenchromatographische Bestimmung der Partikelzusammensetzung	53
5.1.1	Der Steam-Jet Aerosol Collector	54
5.1.2	Die Probenvorbereitungseinheit	55
5.1.3	Das ionenchromatographische System	55
5.2	Optimierung der Ionenchromatographischen Methode	57
5.3	Messung von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und organischem Kohlenstoff	64
6	Aerosolkammer-Experimente	65
6.1	Aufbau der Aerosolkammer	65
6.2	Durchführung der Aerosolkammer-Experimente	66
IV	Auswertung der Aerosolkammer-Experimente	69
7	Prozessierung gemischter organisch-anorganischer Aerosole durch N_2O_5-Hydrolyse	71
7.1	Gerätevergleich TOC / IC	72
7.2	Im Rahmen der Experimente beobachtete Effekte	72
7.2.1	Evaporation und Renukulation der organischen Säure	72
7.2.2	Verdrängung der organischen Säure aus der Partikelphase durch HNO_3	76
7.3	Ergebnisse der Experimente zur heterogenen Hydrolyse von N_2O_5	77
8	Experimente zur Untersuchung von Phasengleichgewichten	81
8.1	Überprüfung der Plausibilität der Daten	83
8.2	Bestimmung von Henry-Koeffizienten aus experimentellen Daten	86
8.2.1	Erste Näherung: ideal verdünnte Lösung	86
8.2.2	Zweite Näherung: Ideale Mischung nichtidealer Teilsysteme	88
8.3	Vorhersage der Gasphasen-Konzentration der Dicarbonsäure	94
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	96
V	Zusammenfassung	99
9	Zusammenfassung	101

Abbildungsverzeichnis

2.1	Größenverteilung, Quellen und Senken atmosphärischer Aerosolpartikel	8
2.2	Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und relativer Feuchte	10
4.1	UNIFAC-Parametermatrix	29
4.2	Dampfdruckdiagramm eines Methanol/Wasser-Gemisches	30
4.3	Hygroskopische Eigenschaften von Dicarbonsäure-Aerosolen	32
4.4	Test des UNIFAC-Programmes	34
4.5	Gegenseitige Umrechnung von Aktivitätskoeffizienten	36
4.6	Konsistenzprüfung der von UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten	37
4.7	Dampfdrücke der Dicarbonsäuren	39
4.8	Kreisprozess zur Bestimmung des Dampfdrucks über einer unterkühlten Schmelze	39
4.9	Dampfdruck einer Komponente einer binären Mischung	42
4.10	Dampfdrücke der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze	45
4.11	Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	48
5.1	Schematische Darstellung des instrumentellen Aufbaus	53
5.2	Aufbau des Steam-Jet Aerosol Collectors	54
5.3	Schematische Darstellung der Sample Preparation Unit (SPU)	56
5.4	Dionex AS12A Trennsäule mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent	58
5.5	Dionex AS4A-SC Trennsäule mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluenten	61
5.6	Dionex AS10 Trennsäule mit Natriumhydroxid-Eluent	63
6.1	Aufbau der Aerosolkammer.	67
7.1	Gemessene Partikelzusammensetzung für die Experimente I und III	73
7.2	Schematische Darstellung der Prozesse beim Aerosoleinlass	74
7.3	Partikelverteilung zu Experiment I	75
7.4	Partikelverteilung zu Experiment III	76
7.5	Reaktionswahrscheinlichkeiten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ an gemischten Aerosolen	78
8.1	Vollständiger Datensatz eines Aerosolkammer-Experimentes	82
8.2	Partikel- und Gasphasenzusammensetzung für Experiment X	83
8.3	Zeitliche Entwicklung des Ammonium zu Sulfat Verhältnisses	84
8.4	Einfluss der relativen Feuchte auf die Gasphasen-Konzentration von Glutarsäure	85
8.5	Ideal abgeschätzte Molenbrüche in der Partikelphase für Experiment X	87
8.6	Abschätzung des Henry-Koeffizienten von Glutarsäure (ideale Näherung)	88
8.7	Iteratives Verfahren zur Bestimmung des Flüssigwassergehaltes	89

8.8	Konzept der idealen Mischung nichtidealer Systeme	90
8.9	Für Experiment X berechnete Aktivitätskoeffizienten und Molenbrüche von Wasser	92
8.10	Molenbrüche in der Partikelphase für Experiment X	92
8.11	Bestimmung des Henry-Koeffizienten von Glutarsäure	93
8.12	Vergleich von Dampfdruck-Vorhersagen mit Messdaten	95

Tabellenverzeichnis

2.1	Organische Bestandteile troposphärischer Aerosole	9
2.2	Übersicht über die Dicarbonsäuren	10
3.1	Verschiedene Definitionen von Henry-Koeffizienten	16
4.1	UNIFAC Gruppen-Spezifikation	27
4.2	UNIFAC-Wechselwirkungsparameter	28
4.3	Vergleich von UNIFAC-Berechnungen mit Literaturwerten	31
4.4	Angepasste UNIFAC Wechselwirkungsparameter nach Peng u. a. (2001)	33
4.5	Literaturwerte für Sättigungsdampfdrücke von Dicarbonsäuren	38
4.6	Schmelztemperaturen und molare Schmelzenthalpien für die C ₂ - C ₇ Dicarbonsäuren	41
4.7	Lösliskeiten der C ₂ - C ₇ Dicarbonsäuren bei 298.15 K	43
4.8	Ergebnisse der Berechnung des Dampfdruckes über der unterkühlten Schmelze	44
4.9	Henry-Konstanten von Dicarbonsäuren	46
4.10	Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	47
4.11	Ergebnisse der Abschätzung von Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren	48
5.1	Ionenchromatographischer Nachweis von Dicarbonsäuren	59
5.2	Chromatographischer Nachweis von Dicarbonsäuren neben Nitrat und Sulfat	62
7.1	Durchgeführte N ₂ O ₅ -Hydrolyse-Experimente	71
7.2	Parameter der Aerosolerzeugung für die Experiment I und III	72
7.3	Bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeiten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$	77
8.1	Durchgeführte Experimente zur Untersuchung von Phasengleichgewichten	81
8.2	Experimentell abgeschätzte Henry-Koeffizienten (ideale Näherung)	88
8.3	Experimentell bestimmte Henry-Koeffizienten	93
8.4	Vergleich der bestimmten Henry-Koeffizienten	97

Symbole und Abkürzungen

γ	Aktivitätskoeffizient
$\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$	Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5
μ	chemisches Potential
a	Aktivität
c	Stoffmengen-Konzentration
G	Freie Enthalpie
g	molare Freie Enthalpie
K_H	Henry-Koeffizient
M	Molmasse
n	Stoffmenge
p	Druck
p_l°	Sättigungsdampfdruck über der (unterkühlten) Flüssigkeit
p_{sat}	Sättigungsdampfdruck über dem Festkörper
R	Gaskonstante
$r.F.$	relative Feuchte
T	Temperatur
w	Massenanteil
x	Molenbruch
ASOG	A nalytical S olution of G roups
ECN	E nergy Research C enter of the N etherlands
IC	Ionenchromatographie
SJAC	Dampfstrahl Aerosol-Sammler (S tream- J et A erosol C ollector)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (T otal O rganic C arbon)
UNIFAC	U NIQUAC F unctional Group A ctivity C oefficients
UNIQUAC	U niversal Q uasi C hemical Theory

Teil I

Einleitung und Grundlagen

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Bedeutung von Aerosolen für die Atmosphäre

Unter dem Begriff *Aerosol* versteht man eine Suspension fester oder flüssiger Teilchen in einem Gas, wobei die Definition streng betrachtet das gesamte Mehrphasensystem beschreibt. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird die Bezeichnung Aerosol jedoch häufig für den partikulären Anteil alleine benutzt.

Die Atmosphäre der Erde enthält neben den gasförmigen Hauptkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Argon sowie den Spurengasen eine große Anzahl von Partikeln in einem Größenbereich zwischen wenigen Nanometern ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) und einigen zehn bis hundert Mikrometern ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) (vgl. Abschnitt 2.1). Diese gelangen sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen in die Atmosphäre. Zu den natürlichen Quellen zählen beispielsweise Winderosion mineralischer oder organischer Staubteilchen, Vulkanismus oder die Zerstäubung von Wasser beim Brechen der Wellen über den Ozeanen (*Sea-Spray*). Die wichtigsten anthropogenen Quellen für atmosphärische Aerosolpartikel sind die Verbrennung von Biomasse sowie die Verwendung fossiler Brennstoffe. Solche Aerosole, die durch direkte Emission von Partikeln in die Atmosphäre entstehen, bezeichnet man als *primäre Aerosole*. Werden die Partikel hingegen erst in der Atmosphäre erzeugt, z.B. durch Kondensation schwerflüchtiger Reaktionsprodukte von Spurengasen, so spricht man von *sekundären Aerosolen*.

Entsprechend der vielfältigen Bildungsmechanismen variiert auch die chemische Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole. Sie können neben wasserlöslichen Elektrolyten auch wasserunlösliche Mineralien und eine Vielzahl an organischen Verbindungen enthalten. Insbesondere der organische Aerosolanteil ist bislang nur unzureichend charakterisiert. Für die Atmosphäre sind Aerosole aus verschiedenen Gründen von Bedeutung:

- Aerosole beeinflussen den atmosphärischen Transport verschiedener Verbindungen. So ermöglichen primäre Aerosole den Transport von nichtflüchtigen Materialien. Auf diese Weise können z.B. Mineralien, die als Nährstoffe für marine Organismen dienen, durch die Atmosphäre transportiert werden.
- Aerosole wirken sich auf die Lebensdauer von Spurengasen gegenüber Deposition aus. Wasserlösliche Spurengase verteilen sich entsprechend ihres Henry-Koeffizienten zwischen Gas- und Partikelphase. Schwerflüchtige Spurengase können auf Aerosolpartikeln kondensieren. Werden die Partikel schneller deponiert als das jeweilige Spurengas, so resultiert eine Verkürzung der Lebensdauer. Im umgekehrten Fall wird die Deposition verlangsamt, also die Lebensdauer des Spurengases erhöht.
- Aerosole eröffnen zusätzliche Reaktionswege für die Spurengase in der Atmosphäre. Zusätzlich zur reinen Gasphasenchemie ermöglicht die Anwesenheit partikulärer Materie heterogene Prozesse. Ein

prominentes Beispiel hierfür ist die Zerstörung des stratosphärischen Ozons über der Antarktis. Katalytische Reaktionen anthropogen emittierter Halogenverbindungen an der Oberfläche von Aerosolpartikeln verstärken den Ozonabbau deutlich und tragen somit wesentlich zur Entstehung des Ozonlochs bei.

- Aerosole beeinflussen das globale Klima der Erde durch zwei Effekte.
 - Direkter Effekt:

Aerosole absorbieren und streuen die Sonnenstrahlung und beeinflussen damit nachhaltig den Strahlungshaushalt der Erde. Ob diese Beeinflussung zu einer Erwärmung oder zu einer Abkühlung führt, hängt in komplexer Weise vom Verhältnis zwischen Absorption und Rückstreuung, also von den optischen Eigenschaften der Aerosolpartikel, sowie vom Reflexionsvermögen der Erdoberfläche ab.
 - Indirekter Effekt:

Aerosolpartikel dienen als Kondensationskerne und tragen damit zur Wolkenbildung bei. Die Partikelkonzentration beeinflusst die Anzahlkonzentration sowie die Größenverteilung von Wassertröpfchen in der Wolke und wirkt sich damit auf die Ausdehnung und die Lebensdauer der Wolke aus. Daraus resultiert schließlich eine Beeinflussung der Niederschlagsmenge durch Aerosole. Bei ausreichend hohen Partikelkonzentrationen entstehen Wolken, die aus kleineren Tröpfchen bestehen und daher mehr Licht streuen. Dies führt zu einer Abkühlung der Atmosphäre.

Weder das Ausmaß, noch das Vorzeichen der gesamten Klimabeeinflussung durch Aerosole ist gegenwärtig bekannt. Die Ursache hierfür ist das unzureichende Wissen sowohl über die komplexe Zusammensetzung der Aerosolpartikel als auch über die globalen Aerosolkonzentrationen.

- Aerosole können die Gesundheit beeinträchtigen, da besonders kleinere Aerosolpartikel lungengängig sind und somit in den menschlichen Körper aufgenommen werden. Enthalten die Partikel beispielsweise toxische oder kanzerogene Bestandteile, so kann diese Aufnahme langfristig zu Gesundheitsschäden führen (Burnett u. a. 1997; Schwartz u. a. 1996).

1.2 Einfluss organischer Aerosolkomponenten

Neben anorganischen Salzen und mineralischen Bestandteilen enthalten troposphärische Aerosole eine Vielzahl organischer Verbindungen, die üblicherweise zwischen 10 und 70% der Trockenmasse feiner Partikel ausmachen (Andrews u. a. 2000; Middlebrook u. a. 1998; Gray u. a. 1986; Shah u. a. 1986). Die Anwesenheit polarer funktioneller Gruppen, insbesondere in Form von Mono- und Dicarbonsäuren, macht viele dieser Verbindungen wasserlöslich. Dadurch gewinnen diese Verbindungen eine Bedeutung für die Nukleation von Wolkenröpfchen (Saxena u. a. 1995; Saxena und Hildemann 1996; Sempere und Kawamura 1996). Feldmessungen haben bestätigt, dass organische Aerosole zur Wolkenbildung und damit zum indirekten Klimaeffekt beitragen können (Rivera-Carpio u. a. 1996).

Die Anwesenheit wasserlöslicher organischer Verbindungen kann die Hygroskopizität bzw. Löslichkeit atmosphärischer Aerosolpartikel beeinflussen. Eine Änderung des Wassergehaltes der Partikel hat Auswirkungen auf deren optische Eigenschaften wie Brechungsindex und Absorptionsquerschnitt wirkt sich damit auf den direkten Klimaeffekt von Aerosolen aus.

Es wird vermutet, dass die Kondensation geringflüchtiger organischer Verbindungen, die in der Atmosphäre beispielsweise durch den photochemischen Abbau biogen und anthropogen emittierter Kohlenwasserstoffe entstehen können, sowohl für das Wachstum als auch für die Neubildung von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre von Bedeutung sind (Kulmala u. a. 2004; Anttila u. a. 2004). Oberflächenaktive organische Verbindungen könnten darüber hinaus die Oberflächenspannung von Aerosoltröpfchen verändern und somit Auswirkungen auf die Nukleation und das Wachstum neuer Partikel haben.

Auch die Bildung organischer Filme auf wässrigen Aerosolpartikeln ist denkbar. Hinweise auf die Existenz solcher organischer Filme auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln wurden sowohl in Feldmessungen als auch in Aerosolkammer-Untersuchungen gefunden (Gill u. a. 1983; Folkers u. a. 2003). Organische Filme und gelöste, oxidierte Kohlenwasserstoffe hemmen möglicherweise die Verdampfung von Wasser aus Aerosoltröpfchen (Saxena u. a. 1995; Xiong u. a. 1998) und beeinflussen heterogene Hydrolyse-Reaktionen (Folkers u. a. 2003).

Im Vergleich zum anorganischen Aerosolanteil sind die Auswirkungen des organischen Anteils des troposphärischen Aerosols auf das Klima der Erde quantitativ noch weniger verstanden. Dies liegt einerseits an der enormen Zahl organischer Verbindungen, die in der Atmosphäre vorliegen können und andererseits daran, dass thermodynamische Ansätze zur Beschreibung der Entstehung, des Wachstums und der physikalischen Chemie gemischt organisch-anorganischer Aerosolpartikel sich noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium befinden. Die experimentelle Überprüfung solcher Modelle scheitert häufig an der mangelnden Verfügbarkeit verlässlicher Messungen (IPCC 2001).

Ein weiteres Problem in diesem Zusammenhang ist der Umstand, dass insbesondere für schwerflüchtige organische Verbindungen, die aufgrund ihres geringen Sättigungsdampfdruckes in der Atmosphäre bevorzugt in der Partikelphase vorliegen, häufig keine verlässlichen Daten für thermodynamische Parameter existieren.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss organischer Aerosolkomponenten auf die Eigenschaften wässriger anorganischer Aerosole untersucht werden. Der zentrale Aspekt ist hierbei die Verteilung der organischen Aerosolbestandteile zwischen Gas- und Partikelphase und damit gekoppelt die Wechselwirkungen gemischter Aerosolpartikel mit dem Wasserdampf der Luft. Hierzu werden Experimente mit gemischten organisch-anorganischen Mischerosolen in einer großen Aerosolkammer durchgeführt.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen in der partikulären Phase der Aerosole. Dabei ist es wichtig, dass die organischen Aerosolbestandteile neben den anorganischen Hauptkomponenten der untersuchten Aerosole, also neben Nitrat und Sulfat, nachgewiesen werden können.

Als weiteres Ziel dieser Arbeit sollen thermodynamische Modellansätze zur Beschreibung der Verteilung flüchtiger Aerosolkomponenten zwischen der Gasphase und der Partikelphase weiterentwickelt und deren Vorhersagen anhand von Aerosolkammer-Experimenten überprüft werden.

Kapitel 2

Troposphärisches Aerosol

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss organischer Aerosolbestandteile auf Hygroskopizität und Oberflächenreaktivität der Partikel untersucht. Um die durchgeführten Experimente und Modellrechnungen bezüglich ihrer Bedeutung für die Atmosphäre einordnen zu können, sind einige Grundlagen zur physikalischen und chemischen Struktur des troposphärischen Aerosols erforderlich. Diese werden im folgenden Kapitel zusammengefasst.

2.1 Struktur des troposphärischen Aerosols

Die Größe atmosphärischer Aerosolpartikel liegt in einem Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen hundert Mikrometern. Innerhalb dieses Bereiches werden die Partikel anhand ihres Durchmessers in zwei Größenklassen (*Moden*) unterteilt. Partikel mit einem Durchmesser unter $2.5 \mu\text{m}$ werden als *feine* und solche mit einem Durchmesser über $2.5 \mu\text{m}$ als *grobe* Partikel bezeichnet. Bei den groben Partikeln (*Dispersionmode*) handelt es sich hauptsächlich um mechanisch generierte, primäre Partikel. Aufgrund ihrer Masse ist ihr wichtigster Verlustpfad aus der Atmosphäre die Sedimentation mit einer Lebensdauer der Partikel von wenigen Stunden bis Tagen. Als Oberfläche für heterogene Prozesse sind sie daher nur in der Nähe ihrer Quellen wichtig.

Die feinen Aerosolpartikel lassen sich nach Whitby (1978) wiederum in zwei Moden unterteilen: eine Nukleationsmode mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 10 nm (*Aitken-Mode*), sowie eine Akkumulationsmode mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 300 nm. Die Nukleationsmode liefert den größten Beitrag zur gesamten Partikelzahl in der Atmosphäre, während die Gesamtoberfläche des atmosphärischen Aerosol größtenteils auf Partikel der Akkumulationsmode zurückgeht. Letztere tragen auch wesentlich zur Gesamtmasse des atmosphärischen Aerosols bei.

Die Partikel der Nukleationsmode entstehen im wesentlichen durch Kondensation heißer Dämpfe bei Verbrennungsprozessen oder durch Nukleation atmosphärischer Spezies. Sie koagulieren schnell miteinander sowie mit Partikeln der Akkumulationsmode und besitzen daher sehr kurze Lebensdauern. Der wichtigste Verlustpfad der feinen Aerosolpartikel aus der Atmosphäre besteht in der nassen Deposition, also dem Auswaschen durch Niederschlag, von Partikeln der Akkumulationsmode. Die Lebensdauer für Partikel in diesem Größenbereich liegt im Bereich von Tagen bis Wochen.

Mit der Entwicklung neuer Messmethoden, die den Nachweis von Partikeln unter 10 nm Durchmesser ermöglichen, wurden zunehmend ultrafeine Partikel untersucht, die eine vierte Mode darstellen (Finlayson-Pitts und Pitts 2000). Obwohl diese Partikel nur marginal zur Gesamtmasse des atmosphärischen Aerosols beitragen, kommt ihnen eine besondere Bedeutung zu, da sie in den Atmungsorganen des Menschen deponiert werden und dort möglicherweise toxisch wirken können (Hughes u. a. 1998).

Abbildung 2.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Moden der Größenverteilung atmosphärischer Aerosolpartikel sowie deren wichtigste Quellen und Senken.

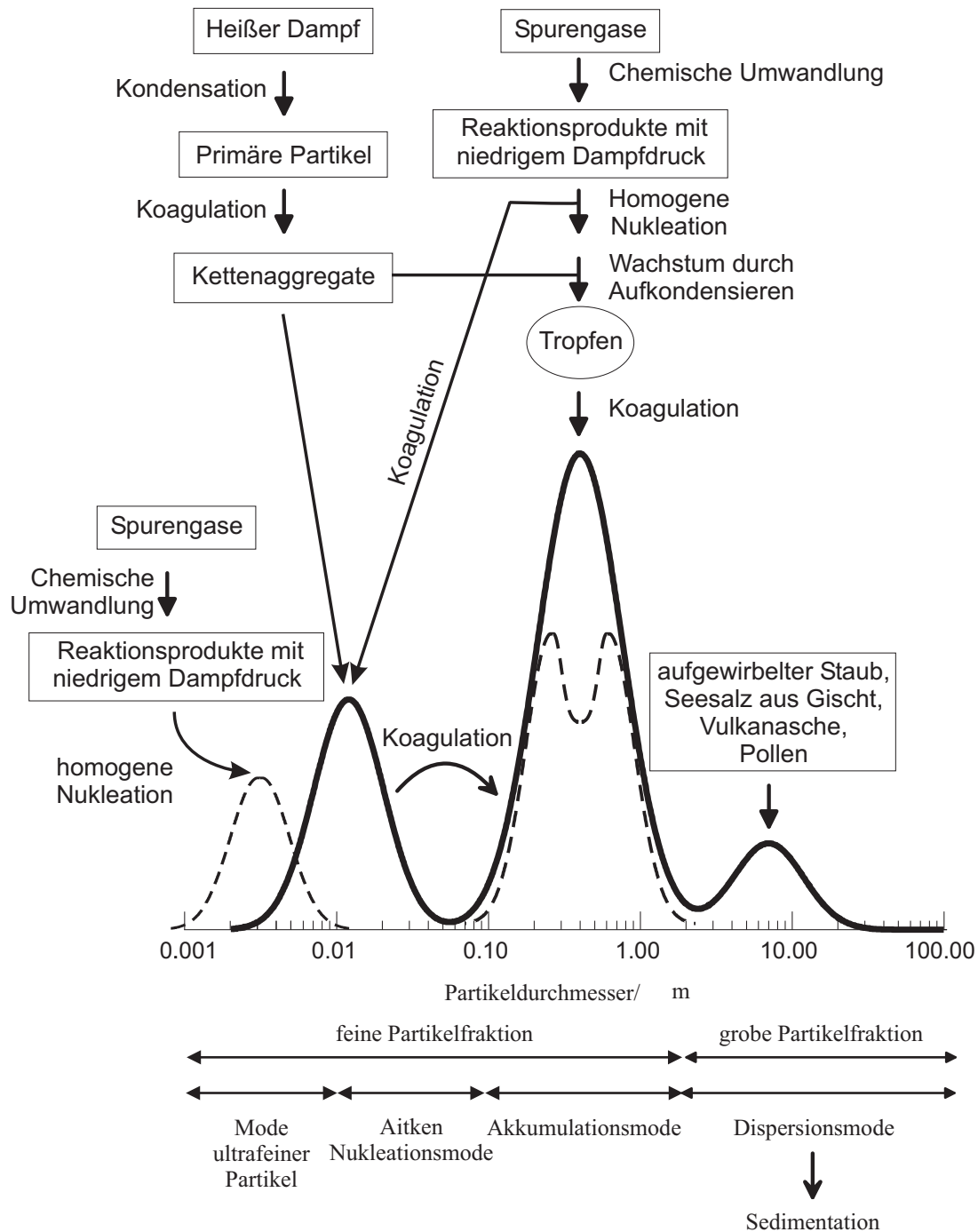


Abbildung 2.1: Größenverteilung, Quellen und Senken atmosphärischer Aerosolpartikel Finlayson-Pitts und Pitts (nach 2000)

Die durchgezogene Linie stellt die ursprüngliche Theorie einer trimodalen Verteilung von Whitby (1978) dar. Als gestrichelte Linien ist die 4. Mode der ultrafeinen Partikel sowie die bimodale Akkumulationsmode eingezeichnet.

2.2 Chemische Zusammensetzung sekundärer troposphärischer Aerosole

Die Hauptquelle für sekundäre Partikel in der Atmosphäre ist die Oxidation von SO_2 und NO_2 bzw. NO . Letztere werden in der Regel als NO_x zusammengefasst. Nach Langner und Rodhe (1991) sowie Dentener und Crutzen (1993) werden etwa 50% des SO_2 und NO_x vor ihrer endgültigen Entfernung aus der Atmosphäre zu H_2SO_4 bzw. HNO_3 oxidiert. Der Sättigungsdampfdruck von H_2SO_4 ist mit $1.6 \cdot 10^{-3}$ Pa (bei 298.15 K) sehr gering (Kulmala und Laaksonen 1990). Daher führt die Oxidation von SO_2 immer zur Bildung von Aerosolmasse. Liegt in der Gasphase NH_3 vor, so kann dieses in Lösung gehen und H_2SO_4 teilweise neutralisieren. HNO_3 hingegen besitzt einen deutlich höheren Sättigungsdampfdruck von ≈ 800 Pa (Mirabel und Katz 1974). Bei hohen Konzentrationen von gasförmigem NH_3 kann hieraus mit HNO_3 Ammoniumnitrat gebildet werden und somit auch Nitrat in neutralisierter Form in die Partikelphase gelangen. Bei erhöhten Temperaturen kann Ammoniumnitrat leicht wieder in HNO_3 und NH_3 zurück reagieren. Somit verteilt HNO_3 sich zwischen Gas- und Partikelphase. NH_3 löst sich in wässrigen Partikeln und neutralisiert diese, wodurch Sulfat in der unteren Troposphäre hauptsächlich in Form vollkommen oder teilweise neutralisierter Spezies wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder NH_4HSO_4 vorkommt. Nitrat liegt entsprechend primär in Form von NH_4NO_3 vor.

Weitere wichtige Quellen für sekundäre Aerosolpartikel sind die Verbrennung von Biomasse und der Abbau biogen und anthropogen emittierter Kohlenwasserstoffe durch Ozon sowie OH- und NO_3 -Radikale. Bei diesen Prozessen entsteht eine Vielzahl von Verbindungen mit sehr niedrigen Sättigungsdampfdrücken, die in die partikuläre Phase atmosphärischer Aerosole partitionieren können. Der Anteil organischer Verbindungen an der Trockenmasse feiner Partikel liegt zwischen 10 und 70%. Dabei umfasst der organische Aerosolanteil hunderte verschiedener Einzelsubstanzen von denen ein Großteil noch nicht identifiziert ist. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht über die bislang in atmosphärischen Aerosolpartikeln identifizierten bzw. aufgrund photochemischer und thermodynamischer Überlegungen erwarteten Substanzklassen.

Tabelle 2.1: Organische Bestandteile troposphärischer Aerosole (nach Turpin u. a. 2000)

Wasserunlöslich	Wasserlöslich
n-Alkane	Dicarbonsäuren
n-Alkansäuren	Glyoxal
Diterpensäuren	Ketosäuren
Aromatische Polycarbonsäuren	Polyole
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	Hydroxylamine
Polyzyklische aromatische Ketone	Aminosäuren
Polyzyklische aromatische Chinoline	Nitrophenol

Organische Aerosolkomponenten können die thermodynamischen und chemischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel verändern und somit Auswirkungen auf die Rolle dieser Partikel in der Atmosphäre haben. So haben Saxena u. a. (1995) Hinweise darauf erhalten, dass in der Partikelphase vorliegende organische Verbindungen die Wasseraufnahme von Aerosolpartikeln sowohl verstärken als auch abschwächen können.

Feldmessungen haben gezeigt, dass Dicarbonsäuren häufig einen großen Teil der organischen Aerosolkomponenten in der Atmosphäre ausmachen (Wang u. a. 2002; Sempere und Kawamura 1996, 1994;

Rogge u. a. 1993). In dieser Arbeit werden daher stellvertretend für wasserlösliche organische Verbindungen die Dicarbonsäuren von Oxalsäure (C₂) bis Pimelinsäure (C₇) untersucht. Tabelle 2.2 zeigt diese Verbindungen in einer Übersicht.

Tabelle 2.2: Übersicht über die Dicarbonsäuren

Summenformel	Trivialname	Molmasse [g/mol]	wässrige Löslichkeit [g/l]
C ₂ H ₂ O ₄	Oxalsäure	90.04	120
C ₃ H ₄ O ₄	Malonsäure	104.06	1610
C ₄ H ₆ O ₄	Bernsteinsäure	118.09	88
C ₅ H ₈ O ₄	Glutarsäure	132.13	1160
C ₆ H ₁₀ O ₄	Adipinsäure	146.14	30
C ₇ H ₁₂ O ₄	Pimelinsäure	160.17	25

2.2.1 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Atmosphärische Aerosolpartikel stehen in einem dynamischen Gleichgewicht mit der Luft, die sie umgibt. Der Wassergehalt der Partikel wird von der relativen Luftfeuchte bestimmt. Abbildung 2.2 zeigt diesen Zusammenhang schematisch.

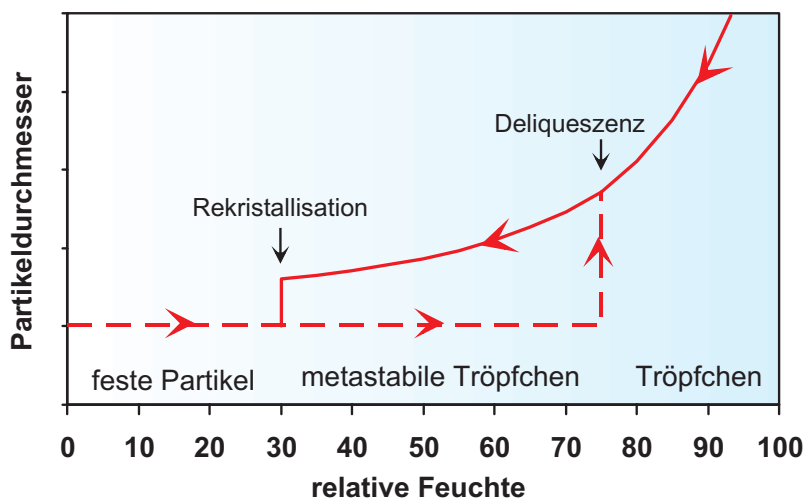


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und relativer Feuchte
Zwischen Deliquescenz bei steigender Feuchte und Rekristallisation bei abnehmender Feuchte besteht eine Hysterese.

Atmosphärische Aerosolpartikel, die meist einen großen Anteil anorganischer Salze enthalten, sind bei sehr niedriger relativer Luftfeuchte fest. Steigt die Luftfeuchte nun an, so bleiben die Partikel zunächst kristallin, bis die Luftfeuchte einen charakteristischen, von der jeweiligen Partikelzusammensetzung abhängigen Wert erreicht. Bei dieser Feuchte, die als *Deliqueszenzpunkt* bezeichnet wird, nehmen die Aerosolpartikel gerade soviel Wasser auf, dass sich eine gesättigte Lösung bildet. Steigt die relative Luftfeuchte weiter, führt das dynamische Gleichgewicht der Partikel mit der Umgebungsluft zu einer weiteren Wasseraufnahme und somit zu einem Wachstum der Tröpfchen. Sinkt die relative Feuchte unter den

Deliquescenzpunkt, so erfolgt in der Regel keine Rekristallisation, sondern das Tröpfchen bleibt in einem metastabilen Zustand. Erst bei deutlich tieferer relativer Feuchte rekristallisiert das Partikel. Dieses Verhalten wasserlöslicher Partikel lässt sich aus den folgenden Überlegungen heraus verstehen.

Im Gleichgewicht muss das chemische Potential μ des Wassers im Dampf und in der flüssigen Phase gleich sein:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}(g) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}(l) \quad (2.1)$$

mit $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$: chemisches Potential von Wasser .

Die Gasphase kann für atmosphärische Bedingungen als ideales Gas behandelt werden, so dass für das chemische Potential des gasförmigen Wassers gilt:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}(g) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(g) + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.2)$$

mit $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(g)$: chemisches Potential von reinem, gasförmigem Wasser

$p_{\text{H}_2\text{O}}$: Partialdampfdruck von Wasser über dem Tropfen

R : Gaskonstante

T : Temperatur .

Für das chemische Potential des flüssigen Wassers gilt:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}(l) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(l) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.3)$$

mit $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(l)$: chemisches Potential von reinem, flüssigem Wasser

$a_{\text{H}_2\text{O}}$: Wasseraktivität im Tropfen .

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.2 und 2.3 in Gleichung 2.1 ergibt sich somit:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(g) + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(l) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} . \quad (2.4)$$

Über der stark gekrümmten Oberfläche eines sehr kleinen Partikels herrscht ein größerer Dampfdruck als über einer ebenen Flüssigkeit. Die Erhöhung des Dampfdruckes über der gekrümmten Oberfläche eines Partikels wird durch die *Kelvin-Gleichung* beschrieben:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tropfen}) = p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Flüssigkeit}) \cdot \exp\left(\frac{4\sigma_s M_r}{\rho R T d_P}\right) \quad (2.5)$$

mit σ_s : Oberflächenspannung = $7.275 \cdot 10^{-2} \text{Nm}^{-1}$ bei 293.15 K

M_r : Molmasse des Lösungsmittels

ρ : Dichte des Lösungsmittels

d_P : Partikeldurchmesser .

Das Verhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tropfen})/p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Flüssigkeit})$ hat für reine Wassertröpfchen mit einem Durchmesser von 20 nm einen Wert von 1.11. Bei einem Durchmesser von 100 nm hat der Quotient nur noch den Wert 1.022. Für Wassertröpfchen mit einem Durchmesser von mehr als 100 nm ist der Kelvin-Effekt damit vernachlässigbar.

Atmosphärische Aerosolpartikel bestehen jedoch in der Regel nicht aus reinem Wasser, sondern enthalten gelöste Salze, die zu einer Verringerung des Gleichgewichtsdampfdruckes an der Partikeloberfläche führen. Daher kondensiert das Wasser aus der umgebenden Luft bei geringeren Sättigungsverhältnissen als über einem reinen Wassertröpfchen. Das Ausmaß der Dampfdruckerniedrigung ist nach dem Raoult'schen Gesetz für eine ideale Lösung proportional zum Molenbruch des Gelösten. Bei realen Lösungen

wird der Molenbruch durch die Aktivität ersetzt. Für das Sättigungsverhältnis über Aerosolpartikeln gilt nach Tang und Munkelwitz (1976):

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} = a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \exp\left(\frac{4\sigma_s M_r}{\rho R T d_p}\right) \quad (2.6)$$

bzw. wenn der Kelvin-Effekt vernachlässigt werden kann:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} = \frac{\text{relative Feuchte}}{100} . \quad (2.7)$$

Nimmt die relative Luftfeuchte und damit der Wasserdampfpartialdruck zu, so kondensiert zusätzliches Wasser auf das Aerosolpartikel und die Wasseraktivität im Partikel steigt. Umgekehrt verdunstet bei einer Abnahme der relativen Feuchte Wasser aus dem Partikel. Am Deliqueszenzpunkt steht das gelöste Salz im Gleichgewicht mit dem kristallinen Salz. Sinkt die relative Feuchte weiter, so ist der kristalline Zustand des Salzes zwar energetisch bevorzugt, jedoch ist seine Bildung gehemmt, da zur Bildung von Kristallisationskeimen das gesamte im Partikel enthaltene Wasser verdampfen müsste. Es bildet sich in der Regel zunächst eine übersättigte Lösung, in der das Wasser mit seiner Umgebung im Gleichgewicht ist, nicht jedoch das gelöste Salz.

Bei weiterer Reduktion der relativen Feuchte gibt das Partikel daher kontinuierlich Wasser ab. Das Partikel bleibt solange in einem metastabilen Zustand, bis eine kritische Übersättigung erreicht wird und Kristallisation stattfindet. Wie die Deliqueszenzfeuchte ist auch die Rekristallisationsfeuchte für die jeweilige Partikelzusammensetzung charakteristisch. Sie liegt in der Regel deutlich unterhalb des Deliqueszenzpunktes.

In Mehrkomponentensystemen wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Der Deliqueszenzpunkt liegt hier tiefer als für die jeweiligen reinen Komponenten (Potukuchi und Wexler 1995) und es können einzelne Komponenten kristallisieren (Tang und Munkelwitz 1993).

Da in der Atmosphäre häufig metastabile Aerosolpartikel vorliegen (Rood u. a. 1989; Shaw und Rood 1990) wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich metastabile Aerosole untersucht. Der metastabile Zustand der Partikel wird durch die Art der Aerosolerzeugung erreicht. Das Aerosol wird durch Versprühen einer Lösung in einer Vorkammer erzeugt, wodurch die Partikel in einer Umgebung von annähernd 100% relativer Feuchte entstehen (vgl. Abschnitt 6.1). Beim Einlass des Aerosols in die Aerosolkammer, in der üblicherweise Feuchten zwischen 60 und 70% herrschen, geben die Partikel dann einen Teil ihres Wassers ab, wodurch je nach Zusammensetzung übersättigte Tröpfchen entstehen.

Kapitel 3

Eigenschaften von Mischungen - Phasengleichgewichte

Im Folgenden werden Aerosole untersucht, deren partikuläre Phase aus einer wässrigen Lösung anorganischer Elektrolyten und einer semivolatilen Dicarbonsäure besteht. Diese Partikelphase steht in einem dynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase. In diesem Kapitel werden daher die grundlegenden Eigenschaften von Mischungen und Phasengleichgewichten zusammengefasst, die für das Verständnis der später folgenden Betrachtungen erforderlich sind.

Betrachtet man ein System aus einer reinen Flüssigkeit A und der koexistierenden Gasphase, so ist im Gleichgewichtszustand das chemische Potential $\mu_A^*(l)$ der reinen, flüssigen Substanz A genau so groß wie das chemische Potential $\mu_A(g)$ der gleichen Substanz in der Gasphase:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A(g) \quad (3.1)$$

Der hochgestellte Index * bezeichnet dabei eine Eigenschaft eines reinen Stoffes. Behandelt man die Gasphase als ideales Gas, so berechnet sich das chemische Potential des Stoffes A in der Gasphase nach

$$\mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p^\ominus} \right) . \quad (3.2)$$

Dabei steht μ_A^\ominus für das chemische Standardpotential des Stoffes A, p_A^* für den Dampfdruck des reinen Stoffes A und p^\ominus für den Standarddruck von 101325 Pa.

Aus Gleichung 3.1 und Gleichung 3.2 ergibt sich:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p^\ominus} \right) . \quad (3.3)$$

Die Konstante R ist die ideale Gaskonstante und T ist die Temperatur in Kelvin.

Liegt der Stoff A nicht als reine Flüssigkeit sondern als Komponente einer Mischung vor, so wird aus Gleichung 3.3

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) . \quad (3.4)$$

Durch Eliminierung der Gasphase aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 erhält man

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) . \quad (3.5)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Partialdampfdruck einer Komponente einer Mischung und dem Dampfdruck des reinen Stoffes wird für ideale Mischungen durch das Raoult'sche Gesetz und für ideal verdünnte Mischungen durch das Henry'sche Gesetz beschrieben. Diese beiden Grenzesetze werden in den folgenden beiden Abschnitten erläutert. In Abschnitt 3.4 werden dann die wichtigsten Beziehungen zur Beschreibung realer Mischungen eingeführt.

3.1 Ideale Mischungen - Das Raoult'sche Gesetz

Ideale Mischungen sind Mischungen, bei denen die mittleren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zweier Komponenten A und B als identisch zu den intermolekularen Wechselwirkungen in der reinen Flüssigkeit A bzw. B angenommen werden. Sonderfälle realer Mischungen, bei denen die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Mischungskomponenten sehr ähnlich zu den Wechselwirkungen in der jeweils reinen Komponente sind, können in guter Näherung als ideale Mischungen beschrieben werden.

Der Zusammenhang zwischen dem Partialdampfdruck einer Komponente A einer idealen Mischung und dem Dampfdruck des reinen Stoffes A ist durch das *Raoult'sche Gesetz* gegeben, nach dem gilt

$$p_A = x_A \cdot p_A^* . \quad (3.6)$$

Die als *Molenbruch* bezeichnete, dimensionslose Größe x_A gibt den Stoffmengenanteil von A in der Mischung an und ist definiert als

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (3.7)$$

mit n_A : Stoffmenge von A

und $\sum_i n_i$: Summe der Stoffmengen aller Mischungskomponenten i .

Für das chemische Potential von A in einer idealen Mischung folgt daraus durch Substitution in Gleichung 3.5 der Ausdruck

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A . \quad (3.8)$$

Das Raoult'sche Gesetz gilt für reale Mischungen meist nur für eine im Überschuss vorliegende Komponente und dann um so exakter, je näher sich die Mischung dem Zustand der reinen Komponente annähert. Daher kann man das Gesetz für verdünnte Lösungen zur Beschreibung des Verhaltens des Lösungsmittels anwenden.

Bildet sich aus zwei reinen Flüssigkeiten A und B eine Mischung, so ändert sich die Freie Enthalpie G des Systems. Vor dem Mischvorgang gilt für die Freie Enthalpie des Gesamtsystems

$$G = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* = n_A \left[\mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p^\ominus} \right) \right] + n_B \left[\mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B^*}{p^\ominus} \right) \right] . \quad (3.9)$$

Nach dem Mischvorgang ist die Freie Enthalpie des Systems gegeben durch

$$G' = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left[\mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) \right] + n_B \left[\mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \right] . \quad (3.10)$$

Aus der Differenz von Gleichung 3.9 und Gleichung 3.10 ergibt sich die Freie Mischungsenthalpie $\Delta_M G$ für eine ideale binäre Mischung zu

$$\Delta_M G = RT \left[n_A \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) + n_B \ln \left(\frac{p_B}{p_B^*} \right) \right] . \quad (3.11)$$

Teilt man Gleichung 3.11 durch die Gesamtstoffmenge $n = n_A + n_B$, so erhält man unter Verwendung von Gleichung 3.6 für die molare Freie Mischungsenthalpie $\Delta_M g$ den Ausdruck

$$\Delta_M g = RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3.12)$$

oder allgemein

$$\Delta_M g = RT \sum_i x_i \ln x_i . \quad (3.13)$$

3.2 Ideal verdünnte Lösungen - Das Henrysche Gesetz

Liegt in einer Lösung ein Stoff B in sehr geringen Konzentrationen vor, so wird sein Verhalten anhand des *Henryschen Gesetzes* beschrieben. Demnach gilt

$$p_B = x_B \cdot K_B . \quad (3.14)$$

Die Proportionalitätskonstante K_B hat die Dimension eines Druckes und ist definiert als die Steigung einer Tangenten an die experimentelle Kurve für p_B als Funktion von x_B im Punkt $x_B = 0$.

Mischungen, bei denen die im Überschuss vorliegende Komponente (Lösungsmittel) dem Raoult'schen Gesetz gehorcht, während die in geringer Konzentration vorliegende Komponente (Gelöstes) das Henrysche Gesetz befolgt, werden als *ideal verdünnte Lösungen* bezeichnet.

Durch Einsetzen von Gleichung 3.14 in Gleichung 3.5 erhält man für das chemische Potential

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*} \right) + RT \ln x_B . \quad (3.15)$$

Da sowohl K_B als auch p_B^* konstante Eigenschaften des gelösten Stoffes sind, können die ersten beiden Terme von Gleichung 3.15 zu einem neuen Standardpotential μ^\dagger kombiniert werden, sodass folgt

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B . \quad (3.16)$$

Diese Beziehung ist abgesehen von der Verwendung eines anderen Standardpotentials identisch mit Gleichung 3.8, die im vorherigen Abschnitt für ideale Mischungen abgeleitet wurde. Daher gelten die in den Gleichungen 3.9 bis 3.12 abgeleiteten Ausdrücke für die (molare) Freie Mischungsenthalpie einer idealen Mischung analog auch für ideal verdünnte Lösungen.

3.3 Konvention zur Definition des Henry-Koeffizienten

Stellt man Gleichung 3.14 um, so erhält man für den Proportionalitätsfaktor K_B des Henryschen Gesetzes den Ausdruck

$$K_B = \frac{p_B}{x_B} . \quad (3.17)$$

Die Konstante K_B beschreibt also das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Stoffes B in der Gasphase und seinem Molenbruch in der flüssigen Phase und ist somit ein Maß für die Flüchtigkeit dieses Stoffes. Der Kehrwert von K_B beschreibt entsprechend die Tendenz eines gasförmigen Stoffes in Lösung zu gehen. Letzteres ist die häufig in der atmosphärenwissenschaftlichen Literatur verwendete Definition des Henry-Koeffizienten, die daher auch in dieser Arbeit verwendet wird. Für einen Stoff i in einer Mischung gilt also

$$K_{H,i}^{xp} = \frac{x_i}{p_i} . \quad (3.18)$$

Der hochgestellte Index xp verdeutlicht dabei, dass es sich um einen Henry-Koeffizienten auf Basis von Molenbruch und Partialdruck handelt. Die Einheit von $K_{H,i}^{xp}$ ist dementsprechend Pa^{-1} . In der Literatur publizierte Henry-Koeffizienten sind häufig in anderen Einheiten angegeben. Tabelle 3.1 zeigt die gebräuchlichsten Definitionen.

Tabelle 3.1: Verschiedene Definitionen von Henry-Koeffizienten

Symbol	Definition	Beschreibung	Einheiten
K_H^{xp}	$\frac{x}{p}$	$\frac{\text{Molenbruch}}{\text{Partialdruck}}$	Pa^{-1} oder atm^{-1}
K_H^{cp}	$\frac{c}{p}$	$\frac{\text{Flüssigphasen-Konzentration}}{\text{Partialdruck}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}$ oder $\frac{M}{\text{atm}}$
K_H^{cc}	$\frac{c}{c}$	$\frac{\text{Flüssigphasen-Konzentration}}{\text{Gasphasen-Konzentration}}$	dimensionslos
K_H^{bp}	$\frac{b}{p}$	$\frac{\text{Molalität}}{\text{Partialdruck}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{Pa}}$ oder $\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{atm}}$
$K_{H,inv}^{px}$	$\frac{p}{x}$	$\frac{\text{Partialdruck}}{\text{Molenbruch}}$	Pa oder atm
$K_{H,inv}^{pc}$	$\frac{p}{c}$	$\frac{\text{Partialdruck}}{\text{Flüssigphasen-Konzentration}}$	$\frac{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}}$
$K_{H,inv}^{cc}$	$\frac{c}{c}$	$\frac{\text{Gasphasen-Konzentration}}{\text{Flüssigphasen-Konzentration}}$	dimensionslos

3.4 Reale Mischungen - Aktivität und Freie Exzessenthalpie

Experimentelle Beobachtungen des Verhaltens realer Mischungen weichen in der Regel von den in den vorausgegangenen Abschnitten eingeführten, idealen Grenzfällen ab. Um diese Abweichungen zu beschreiben, definiert man die Aktivität a als eine Art effektiver Molenbruch. Je nachdem, ob dabei als Bezugssystem der Zustand der reinen Flüssigkeit (Raoult'scher Referenzzustand) oder der Zustand der unendlichen Verdünnung (Henryscher Referenzzustand) verwendet wird, gelten für die Aktivität unterschiedliche Konventionen.

3.4.1 Raoult'scher Referenzzustand

Gleichung 3.5 zeigte die allgemeine Form des chemischen Potentials eines idealen oder realen Lösungsmittels

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right).$$

Da für das Lösungsmittel einer idealen Lösung über den gesamten Konzentrationsbereich das Raoult'sche Gesetz gilt, folgt daraus

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A.$$

Ersetzt man nun den Molenbruch durch die Aktivität, um Abweichungen vom idealen Verhalten zu beschreiben, so erhält man

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A \quad (3.19)$$

und durch Vergleich von Gleichung 3.19 mit Gleichung 3.5 weiterhin

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}. \quad (3.20)$$

Da das Raoult'sche Gesetz um so exakter gilt, je näher die Mischung dem Zustand des reinen Lösungsmittels ist, nähert sich die Aktivität für $x_A \rightarrow 1$ dem Molenbruch. Dieses Verhalten wird durch Einführung eines Aktivitätskoeffizienten γ_A beschrieben, der für $x_A \rightarrow 1$ gegen eins strebt. Es gilt also:

$$\begin{aligned} a_A &= \gamma_A \cdot x_A & (3.21) \\ \text{mit } a_A &\rightarrow x_A \text{ für } x_A \rightarrow 1 \\ \text{und } \gamma_A &\rightarrow 1 \text{ für } x_A \rightarrow 1. \end{aligned}$$

Das chemische Potential eines realen Lösungsmittels ergibt sich damit zu

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A. \quad (3.22)$$

3.4.2 Henryscher Referenzzustand

Für den gelösten Stoff in einer ideal verdünnten Lösung gilt nach Gleichung 3.23

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B.$$

Durch Einsetzen der Aktivität anstelle des Molenbruchs erhält man aus dieser Gleichung den entsprechenden Ausdruck für reale Lösungen:

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B. \quad (3.23)$$

Mit dem Henryschen Gesetz folgt daraus

$$a_B = \frac{p_B}{K_B}. \quad (3.24)$$

Das Henrysche Gesetz gilt für die gelöste Komponente einer ideal verdünnten Lösung umso exakter, je geringer ihre Konzentration ist. Folglich nähert sich die Aktivität für $x_B \rightarrow 0$ dem Molenbruch. Es gilt:

$$\begin{aligned} a_B &= \gamma_B \cdot x_B & (3.25) \\ \text{mit } a_B &\rightarrow x_B \text{ für } x_B \rightarrow 0 \\ \text{und } \gamma_B &\rightarrow 1 \text{ für } x_B \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Für das chemische Potential eines gelösten Stoffes in einer realen Lösung erhält man somit

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B. \quad (3.26)$$

In Abschnitt 3.1 wurde folgende Beziehung für die molare Freie Mischungsenthalpie einer idealen Lösung abgeleitet:

$$\Delta_M g = RT \sum_i x_i \ln x_i. \quad (3.27)$$

Auf die gleiche Weise erhält man für die Freie Molare Mischungsenthalpie einer realen Lösung den Ausdruck

$$\Delta_M g = RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i. \quad (3.28)$$

Die Differenz der realen und der idealen molaren Freien Mischungsenthalpie bezeichnet man als molare Exzess- oder Überschussenthalpie g^E der Mischung. Sie ist gegeben durch

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i. \quad (3.29)$$

Exzessgrößen geben die Abweichung des realen (experimentell beobachteten) Verhaltens eines Systems vom idealen Verhalten an. Durch Differenzierung von Gleichung 3.29 nach der Stoffmenge einer Mischungskomponente k erhält man den folgenden Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten dieser Komponente und der molaren Freien Exzessenthalpie:

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{j \neq k}} = \frac{RT}{n} \ln \gamma_k \quad (3.30)$$

mit $n = \sum_i n_i$.

Der Aktivitätskoeffizient einer Komponente k lässt sich also berechnen nach:

$$\ln \gamma_k = \frac{n}{RT} \left(\frac{\partial g^E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{j \neq k}} . \quad (3.31)$$

Teil II

Modellrechnungen

Kapitel 4

Thermodynamische Modellierung von Mischungen

Untersuchungen an Aerosolkammern haben gegenüber Feldexperimenten den Vorteil, dass ein Teilaspekt des Gesamtproblems unter definierten, reproduzierbaren Bedingungen betrachtet werden kann. So können beispielsweise Transportprozesse, die in Feldmessungen stets berücksichtigt werden müssen, in einer geschlossenen Kammer vollständig vernachlässigt werden. Ebenso besteht bei Kammerexperimenten die Möglichkeit, durch Erzeugung entsprechend hoher Spurengas- oder Aerosolkonzentrationen, Prozesse zu untersuchen, bei denen die beteiligten Stoffe in der Atmosphäre in Konzentrationen nahe oder sogar unterhalb der Nachweisgrenze vorliegen. Damit die Ergebnisse aus Aerosolkammer-Experimenten auf reale atmosphärische Bedingungen übertragbar sind, werden Modelle benötigt, die in der Lage sind, die Beobachtungen wiederzugeben und exakte Vorhersagen zu erstellen. Für die Beschreibung atmosphärischer Aerosole ist dabei insbesondere die Vorhersage des Wassergehaltes der Aerosolpartikel und der Verteilung semivolatiler Komponenten zwischen Gas- und Partikelphase von zentraler Bedeutung.

In diesem Kapitel werden zwei Modelle vorgestellt, die zur Beschreibung realer Mischungen verwendet werden können. Es handelt sich hierbei um das Pitzer-Simonson-Clegg (PSC) Modell für anorganische Elektrolytlösungen sowie die UNIFAC-Methode für organische Systeme. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die kombinierte Anwendung beider Modelle auf gemischte organisch-anorganische Systeme, um die in den Aerosolkammer-Experimenten beobachteten Konzentrationen in Gas- und Partikelphase zu erklären.

4.1 Das Pitzer-Simonson-Clegg Modell für anorganische Elektrolytlösungen

Für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten anorganischer Elektrolytlösungen wird in dieser Arbeit ein molenbruchbasiertes Ionenwechselwirkungs-Modell verwendet (Pitzer und Simonson 1986; Clegg u. a. 1992; Clegg und Pitzer 1992), das im Folgenden als *Pitzer-Simonson-Clegg-Modell* oder *PSC-Modell* bezeichnet wird. Gegenüber dem originalen, auf der Molalitätsskala aufbauenden, Pitzer-Modell (Pitzer 1973) ist das PSC-Modell für vollständig mischbare Systeme besser geeignet, da die Molalität für den Grenzfall des reinen Gelösten gegen unendlich geht. Das PSC-Modell vereinfacht darüber hinaus die Behandlung von Systemen, die zur Übersättigung neigen, wie es für metastabile Salz-Aerosole der Fall ist. In der Literatur finden sich Beispiele, in denen das molenbruchbasierte PSC-Modell erfolgreich für die Interpretation atmosphärischer Prozesse in wässrigen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen angewendet wurde. Eine gute Zusammenfassung hierüber ist bei Carslaw u. a. (1995) zu finden.

Die grundlegende Idee des PSC-Modells ist die Behandlung der molaren Freien Exzessenthalpie g^E als Summe je eines Beitrages kurzreichweitiger und langreichweitiger Wechselwirkungen:

$$g^E = g_{SR}^E + g_{LR}^E \quad (4.1)$$

mit g^{SR} : Beitrag kurzreichweitiger Kräfte (short range)
 g^{LR} : Beitrag langreichweitiger Kräfte (long range) .

Der Einfluss kurzreichweitiger intermolekularer Kräfte wird durch Paar-, Triplet- und Quadruplett Wechselwirkungen in einer verallgemeinerten Margules-Reihenentwicklung (Wohl 1946, 1953) beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{g_{SR}^E}{RT} &= \sum_i \sum_j (a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j) + \sum_i \sum_j \sum_k (a_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k) \\ &+ \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (a_{ijkl} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot x_l) + \dots \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Modell-Parameter a_{ij} usw. beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies. Im Grenzfalle verdünnter Lösungen verschwindet der Beitrag der kurzreichweitigen Kräfte und das Modell konvergiert gegen den Beitrag der langreichweitigen Wechselwirkungen. Dieser wird nach der Debye-Hückel Theorie behandelt:

$$\frac{g_{LR}^E}{RT} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \cdot \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}}}{1 + \rho (I_x^o)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (4.3)$$

mit A_x : Debye-Hückel Parameter
 I_x : Ionenstärke
 ρ : vom Stoßquerschnitt abhängiger Parameter .

Der Aktivitätskoeffizient einer Mischungskomponente k ergibt sich, wie in Abschnitt 3.4 gezeigt, durch partielle Ableitung der Freien Exzessenthalpie $G^E = n \cdot g^e$ nach der Stoffmenge dieser Komponente:

$$\ln \gamma_k = \frac{n}{RT} \left(\frac{\partial g^E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_{j \neq k}}$$

mit n : Gesamtstoffmenge der Mischung .

Der Vorteil des Pitzer-Modells und seiner Varianten ist, dass es rigoros ist, da es auf der statistischen Thermodynamik basiert (Pitzer 1973). Es sollte daher prinzipiell den korrekten funktionalen Zusammenhang für die Freie Exzessenthalpie wiedergeben. Ein Nachteil ist jedoch, dass es viele Parameter verwendet, von denen nicht alle experimentell zugänglich sind, beispielsweise die Wechselwirkung eines einzelnen Ions mit Lösungsmittel-Molekülen. Die Zahl der Parameter kann mit Hilfe der Statistik sowie über die Randbedingungen der Massenerhaltung und Elektroneutralität reduziert werden. Eine weitere Reduzierung der Zahl benötigter Parameter kann durch Vernachlässigung physikalisch unwahrscheinlicher Wechselwirkungen, beispielsweise Wechselwirkungen zwischen mehr als drei Teilchen gleicher Ladung, erreicht werden. Die verbleibenden Parameter verlieren dadurch die physikalische Bedeutung, die sie im vollständigen Modell hatten. Sie werden jetzt als freie Parameter behandelt, die an experimentelle Daten angepasst werden, um die thermodynamischen Eigenschaften von Mischungen zu beschreiben. Dies gibt dem Pitzer-Modell trotz der rigorosen Ableitung aus der statistischen Thermodynamik einen empirischen Charakter. Dennoch werden in der Literatur viele Anwendungen Pitzer-basierter Modelle zur Untersuchung binärer und ternärer Systeme beschrieben. Daher finden sich in der Literatur große, in sich konsistente Sätze von Pitzer-Parametern.

Eine Implementation des PSC-Modells in Form eines Computerprogrammes war in der Arbeitsgruppe vorhanden und wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Beschreibung anorganischer Aerosole angewendet (Mentel u. a. 2000).

4.2 Das UNIFAC-Modell für organische Mischungen

Das UNIFAC-Modell ist eine Kombination der beiden Konzepte *Analytical Solutions of Groups* (ASOG, siehe Abschnitt 4.2.1) und *Universal Quasi Chemical Theory* (UNIQUAC, siehe Abschnitt 4.2.2). Entsprechend steht das Akronym UNIFAC für *UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients*. Dahinter verbirgt sich eine Methode zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten für binäre Mischungen organischer Substanzen (und Wasser). Diese Methode basiert auf dem Gruppenbeitrags-Konzept zur Abschätzung verschiedenster Eigenschaften reiner Flüssigkeiten, wie z. B. Dichten, Wärmekapazitäten oder kritischer Konstanten. Die grundlegende Idee dieses Konzeptes ist die Folgende: während es tausende individuelle chemische Verbindungen gibt, die in der Technik von Interesse sind, ist die Zahl der funktionellen Gruppen aus denen diese Verbindungen bestehen sehr viel niedriger. Es wird angenommen, dass eine physikalische Eigenschaft einer reinen Flüssigkeit die Summe der Beiträge der funktionellen Gruppen ist, aus denen das jeweilige Molekül besteht. Auf diese Weise erhält man eine Möglichkeit, die Eigenschaften einer großen Anzahl von Flüssigkeiten mit einer weitaus kleineren Anzahl an Parametern zu korrelieren, die die Beiträge individueller Gruppen charakterisieren. Darüber hinaus ermöglicht dieser Ansatz die Vorhersage der Eigenschaften von Flüssigkeiten, für die keine Daten existieren (Fredenslund u. a. 1977).

Jede Gruppenbeitragsmethode ist eine Näherung, da der Beitrag einer funktionellen Gruppe als von den Beiträgen anderer funktioneller Gruppen unabhängig betrachtet wird. Dieses Problem wird um so geringer, je feiner die Unterscheidung zwischen einzelnen funktionellen Gruppen ist. Werden beispielsweise Hydroxylgruppen in erster Näherung gleiche Beiträge zugeordnet, so können sie in zweiter Näherung anhand ihrer Position (primär, sekundär oder tertiär) im Molekül unterschieden werden. Im Extremfall wird das gesamte Molekül als funktionelle Gruppe betrachtet, wodurch der Vorteil des Gruppenbeitrags-Konzeptes wieder verloren geht. In der Praxis muss also ein Kompromiss gefunden werden. Die Zahl der funktionellen Gruppen muss klein bleiben, darf aber nicht so klein sein, dass signifikante Effekte der Molekülstruktur auf physikalische Eigenschaften vernachlässigt werden.

Die Übertragung des Gruppenbeitrags-Konzeptes auf Mischungen liegt nahe, da die Zahl der technisch relevanten Mischungen noch sehr viel größer ist als die ohnehin schon große Zahl an reinen Flüssigkeiten. Sie wurde zunächst von Langmuir (1925) vorgeschlagen und später von Redlich u. a. (1959), Papadopoulos und Derr (1959) sowie Wilson und Deal (1962) weiterentwickelt. Letztere entwickelten die ASOG-Methode zur Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten, auf welcher UNIFAC aufbaut.

4.2.1 Die ASOG-Methode

Das grundlegende Ziel der ASOG-Methode ist die Verwendung existierender Daten von Phasen-Gleichgewichten zur Vorhersage von Phasen-Gleichgewichten in Systemen, für die diese Daten nicht zur Verfügung stehen. Durch geeignete Reduktion experimenteller Aktivitätskoeffizienten werden Parameter abgeleitet, die die Wechselwirkungen zwischen Paaren von funktionellen Gruppen charakterisieren. Diese Parameter können dann verwendet werden, um Aktivitätskoeffizienten für Systeme vorherzusagen, die nicht experimentell untersucht wurden, jedoch aus den gleichen funktionellen Gruppen bestehen (Fredenslund u. a. 1977). Nach Wilson und Deal (1962) werden bei der ASOG-Methode folgende Annahmen gemacht:

Annahme 1: Es wird angenommen, dass der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten aus zwei additiven Beiträgen besteht: einem *kombinatorischen* Beitrag, der von Größe und Form der Moleküle in der Mischung bestimmt wird sowie einem *residuellen* Beitrag aufgrund energetischer Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen. Diese Unterscheidung ist erforderlich, da die durch Effekte von Molekülgröße und -form verursachten Abweichungen vom idealen Verhalten einer Flüssigkeit unabhängig von den durch energetische Wechselwirkungen hervorgerufenen Abweichungen sind. Für ein Molekül i in einer beliebigen Mischung gilt somit

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R . \quad (4.4)$$

Wie in der organischen Chemie üblich, wird als Referenzzustand für die Mischungskomponenten jeweils die reine Flüssigkeit zugrunde gelegt. Dies gilt analog auch für die in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Modelle ASOG und UNIFAC.

Annahme 2: Der residuelle, durch Wechselwirkung der funktionellen Gruppen hervorgerufene Beitrag ist die Summe der individuellen Beiträge aller funktionellen Gruppen des Moleküls abzüglich ihrer jeweiligen Beiträge zur reinen Komponente. Es gilt:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (4.5)$$

mit $k = 1, 2, \dots, N$; N ist die Zahl der verschiedenen Gruppen in der Mischung.

Γ_k ist der residuelle Aktivitätskoeffizient der Gruppe k in der Mischung während $\Gamma_k^{(i)}$ den residuellen Aktivitätskoeffizienten der Gruppe k in einer reinen Flüssigkeit darstellt, die nur aus Molekülen des Typs i besteht. $\nu_k^{(i)}$ ist die Anzahl der Gruppen vom Typ k im Molekül i . Der Term $\ln \Gamma_k^{(i)}$ in Gleichung 4.5 dient zur Normalisierung des Aktivitätskoeffizienten und sorgt dafür, dass γ_i eins wird, wenn der Molenbruch x_i gegen eins geht.

Annahme 3: Die individuellen Beiträge der einzelnen funktionellen Gruppen in einem beliebigen System hängen lediglich von den Konzentration der Gruppen und von der Temperatur ab. Es gilt:

$$\Gamma_k = f(X_1, X_2, \dots, X_N, T) \quad (4.6)$$

$$\text{und } \Gamma_k^{(i)} = f(X_1, X_2, \dots, X_N, T) . \quad (4.7)$$

Der Molenbruch X_k der Gruppe k im Gesamtsystem (Mischung oder reine Komponente i) ist definiert als

$$X_k = \frac{\sum_i \nu_k^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_j \nu_j^{(i)} x_i} . \quad (4.8)$$

$i = 1, 2, \dots, M$ Zahl der Komponenten

$j = 1, 2, \dots, N$ Zahl der Gruppen

Die Berechnung des kombinatorischen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten erfolgt bei der ASOG-Methode nach der athermalen Flory-Huggins-Gleichung (Flory 1941; Huggins 1941):

$$\ln \gamma_i^C = \ln r_i^{FH} + (1 - r_i^{FH}) . \quad (4.9)$$

$$r_i^{FH} = \frac{\nu_i^{FH}}{\sum_j \nu_j^{FH} x_j} \quad (4.10)$$

Der Parameter ν_i^{FH} beschreibt die Molekülgröße und wird als Summe der Größenparameter der funktionellen Gruppen berechnet, aus denen das Molekül besteht. Die Größenparameter der funktionellen Gruppen sind natürliche Zahlen, die der Anzahl der nicht-Wasserstoffatome entsprechen, aus denen die Gruppe besteht. So ist beispielsweise den Gruppen CH_3 , CH_2 und CH der Größenparameter 1.0 und der Ester-Gruppe COO der Parameter 3.0 zugeordnet. Einzig Wasser weicht von diesem Schema ab: ein Wassermolekül wird als aus 1.5 Hydroxylgruppen bestehend aufgefasst und bekommt dementsprechend einen Größenparameter von 1.5 zugeordnet. Somit gibt der Parameter ν_i^{FH} also die Zahl der Atome eines Moleküls i mit Ausnahme der Wasserstoffatome an.

Die residuellen Gruppen-Aktivitätskoeffizienten Γ_k und $\Gamma_k^{(i)}$ in Gleichung 4.5 werden durch die Wilson-Gleichung ausgedrückt (Wilson 1964):

$$\ln \Gamma_K = 1 - \ln \sum_j X_j \Lambda_{kj} - \sum_i \frac{X_i \Lambda_{ik}}{\sum_j X_j \Lambda_{ij}}. \quad (4.11)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, M$$

$$\Lambda_{ji} \neq \Lambda_{ij}$$

Die Parameter Λ_{ij} und Λ_{ji} beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen i und j und hängen bei konstanter Temperatur nur von der Natur der funktionellen Gruppen und nicht von der Natur des Moleküls ab. Sie werden anhand experimenteller Daten von Flüssigkeits-Gasphasen-Gleichgewichten bestimmt. Eine große Anzahl solcher Parameter wurde von Derr und Deal (1973) sowie Kojima und Tochigi (1979) veröffentlicht.

Gleichung 4.11 beruht auf dem Konzept *lokaler Konzentrationen*, nach dem in einer Mischung zweier Komponenten i und j die mittlere Konzentration von Molekülen j um ein zentrales Molekül i im allgemeinen nicht gleich der mittleren Konzentration von Molekülen i um ein zentrales Molekül j ist. Vielmehr hängen die lokalen Zusammensetzungen in der Umgebung der i - und j -Moleküle vom Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen gleichen bzw. verschiedenen Molekülen ab (Fredenslund u. a. 1977).

4.2.2 Die UNIQUAC-Methode

Die Zuordnung von Größenparametern zu den einzelnen funktionellen Gruppen anhand der Anzahl der nicht-Wasserstoffatome bei der ASOG-Methode ist recht willkürlich. Ein besserer Weg zur Beschreibung des Volumens und der Oberfläche von Molekülen wird bei der UNIQUAC-Methode angewendet. Analog zu dem für ASOG beschriebenen Vorgehen wird auch bei UNIQUAC der Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten γ_k der Mischungskomponente k in einen kombinatorischen und einen residuellen Beitrag separiert:

$$\ln \gamma_k = \ln \gamma_k^C + \ln \gamma_k^R. \quad (4.12)$$

γ_k : Aktivitätskoeffizient
 γ_k^C : kombinatorischer Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten
 γ_k^R : residueller Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten

Der kombinatorische Beitrag wird durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\ln \gamma_k^C = \ln \frac{\Phi_k}{x_k} + \frac{z}{2} q_k \frac{\theta_k}{\Phi_k} + l_k - \frac{\theta_k}{x_k} \sum_j x_j l_j. \quad (4.13)$$

$$l_k = \frac{z}{2} (r_k - q_k) - (r_k - 1) \quad (4.14)$$

In Gleichung 4.13 steht θ_k für den Anteil der Komponente k an der Gesamtoberfläche und Φ_k für den Anteil dieser Komponente am Gesamtvolumen aller Moleküle in der Mischung.

$$\theta_k = \frac{q_k x_k}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{Oberflächenanteil}) \quad (4.15)$$

$$\Phi_k = \frac{r_k x_k}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{Volumenanteil}) \quad (4.16)$$

$$z = 10 \quad (\text{Koordinationszahl})$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

Die Parameter r_k und q_k beschreiben das Molekülvolumen bzw. die Moleküloberfläche der reinen Komponenten. Sie werden als Summen der entsprechenden Parameter der funktionellen Gruppen berechnet:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (4.17)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (4.18)$$

Die Gruppenparameter R_k und Q_k werden durch Normalisierung aus den van der Waals Volumina und Oberflächen der funktionellen Gruppen ermittelt, wie sie beispielsweise von Bondi (1968) veröffentlicht wurden:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (4.19)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (4.20)$$

V_{wk} : van der Waals Volumen der Gruppe k

A_{wk} : van der Waals Oberfläche der Gruppe k

Die Normalisierungsfaktoren sind über das Volumen und die Oberfläche einer CH_2 -Gruppe in Polyethylen definiert. Im Gegensatz zu der recht willkürlichen Einteilung der funktionellen Gruppen in Größenklassen im Fall der ASOG-Methode werden bei UNIQUAC also wohldefinierte Parameter verwendet.

Der residuelle Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten ist gegeben durch:

$$\ln \gamma_k^R = q_k \left[l - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{jk} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{kj}}{\sum_i \theta_i \tau_{ij}} \right) \right] \quad (4.21)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (4.22)$$

$$i = 1, 2, \dots, M$$

$$j = 1, 2, \dots, M$$

$$u_{ij} = u_{ji}$$

$$\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$$

Die Wechselwirkungsparameter u_{ij} und u_{ii} können aus experimentellen Daten für binäre Systeme abgeleitet werden. Für jede in einer Mischung mögliche binäre Molekülwechselwirkung werden zwei Parameter benötigt. Die Anwendung der UNIQUAC-Methode setzt daher experimentelle Daten für eine Vielzahl binärer Systeme voraus.

Abrams und Prausnitz (1975) haben gezeigt, dass die UNIQUAC-Methode sowohl Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichte als auch Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen gut beschreibt. Dies gilt für binäre sowie Mehrkomponenten-Mischungen, die aus verschiedensten nicht-Elektrolyten, wie z.B. Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Estern, Wasser, Aminen, Alkoholen, Nitrilen, etc., bestehen.

4.2.3 Die UNIFAC-Methode

Die UNIFAC-Methode stellt eine Kombination von ASOG und UNIQUAC dar. Auch hier erfolgt eine Separation des Aktivitätskoeffizienten in einen kombinatorischen und einen residuellen Beitrag. Der in Gleichung 4.13 definierte UNIQUAC-Ausdruck für den kombinatorischen Beitrag wird von UNIFAC direkt übernommen. Somit hängt der kombinatorische Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten nur von Form und Größe der an der Mischung beteiligten Moleküle ab. Diese werden durch die wohldefinierten Parameter van-der-Waals-Volumen und van-der-Waals-Oberfläche beschrieben. Tabelle 4.1 zeigt die Gruppenspezifikation und die zugehörigen Oberflächen- und Volumenparameter der für diese Arbeit relevanten funktionellen Gruppen.

Tabelle 4.1: UNIFAC Gruppen-Spezifikation

Gruppenzuweisung sowie Oberflächen- und Volumenparameter der für diese Arbeit relevanten funktionellen Gruppen (Auszug aus Poling u. a. 2000).

Gruppennummern		Name	Volumen	Oberfläche
Hauptgruppe	Untergruppe		R	Q
1	1	CH ₃	0.9011	0.848
	2	CH ₂	0.6744	0.540
	3	CH	0.4469	0.228
	4	C	0.2195	0.000
5	14	OH	1.000	1.200
7	16	H ₂ O	0.9200	1.400
20	42	COOH	1.3010	1.224
	43	HCOOH	1.5280	1.532

Für den residuellen Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten wird der in Gleichung 4.5 für die ASOG-Methode eingeführte Ausdruck übernommen. Jedoch werden die residuellen Gruppen-Aktivitätskoeffizienten Γ_k und $\Gamma_k^{(i)}$ nicht wie bei ASOG nach der Wilson-Gleichung berechnet, sondern nach

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[l - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right]. \quad (4.23)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (4.24)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (4.25)$$

$$a_{mn} \neq a_{nm}$$

Gleichung 4.23 ähnelt stark dem in UNIQUAC verwendeten Ausdruck für den residuellen Aktivitätskoeffizienten (Gleichung 4.21). Der Parameter θ_m ist der Anteil der Gruppe m an der Oberfläche aller funktionellen Gruppen in der Mischung. Die binären Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen werden durch die Parameter Ψ_{mn} beschrieben, wobei U_{mn} ein Maß für die Wechselwirkungsenergie zwischen den Gruppen m und n ist. Die temperaturunabhängigen Gruppen-Wechselwirkungsparameter a_{mn} werden durch Auswertung experimenteller Daten für Dampfdruck-Gleichgewichte bestimmt und haben die Einheit Kelvin. In Tabelle 4.2 sind die Wechselwirkungsparameter zwischen den für diese Arbeit relevanten funktionellen Gruppen zusammengefasst.

Tabelle 4.2: UNIFAC-Wechselwirkungsparameter

Wechselwirkungsparameter der für diese Arbeit relevanten funktionellen Gruppen in Kelvin (Auszug aus Poling u. a. 2000).

Gruppenname (Gruppennummer)	CH _{0≤n≤3} (1)	OH (5)	H ₂ O (7)	COOH (20)
CH _{0≤n≤3} (1)	0	986.5	1318	663.5
OH (5)	156.4	0	353.5	199.0
H ₂ O (7)	300	-229.1	0	-14.09
COOH (20)	315.3	-151.0	-66.17	0

Abbildung 4.1 zeigt die Matrix der derzeit verfügbaren Wechselwirkungsparameter (Gmehling 2003). Die Parameter-Matrix wird kontinuierlich aktualisiert und erweitert (Hansen u. a. 1991; Wittig u. a. 2003).

Die UNIFAC-Methode ist in der chemischen Industrie sehr populär und findet verbreitet Anwendung zur Abschätzung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten für eine Vielzahl von Mischungen. Fredenslund und Rasmussen (1985) geben eine Übersicht über die möglichen Anwendungen und Limitationen der UNIFAC-Methode.

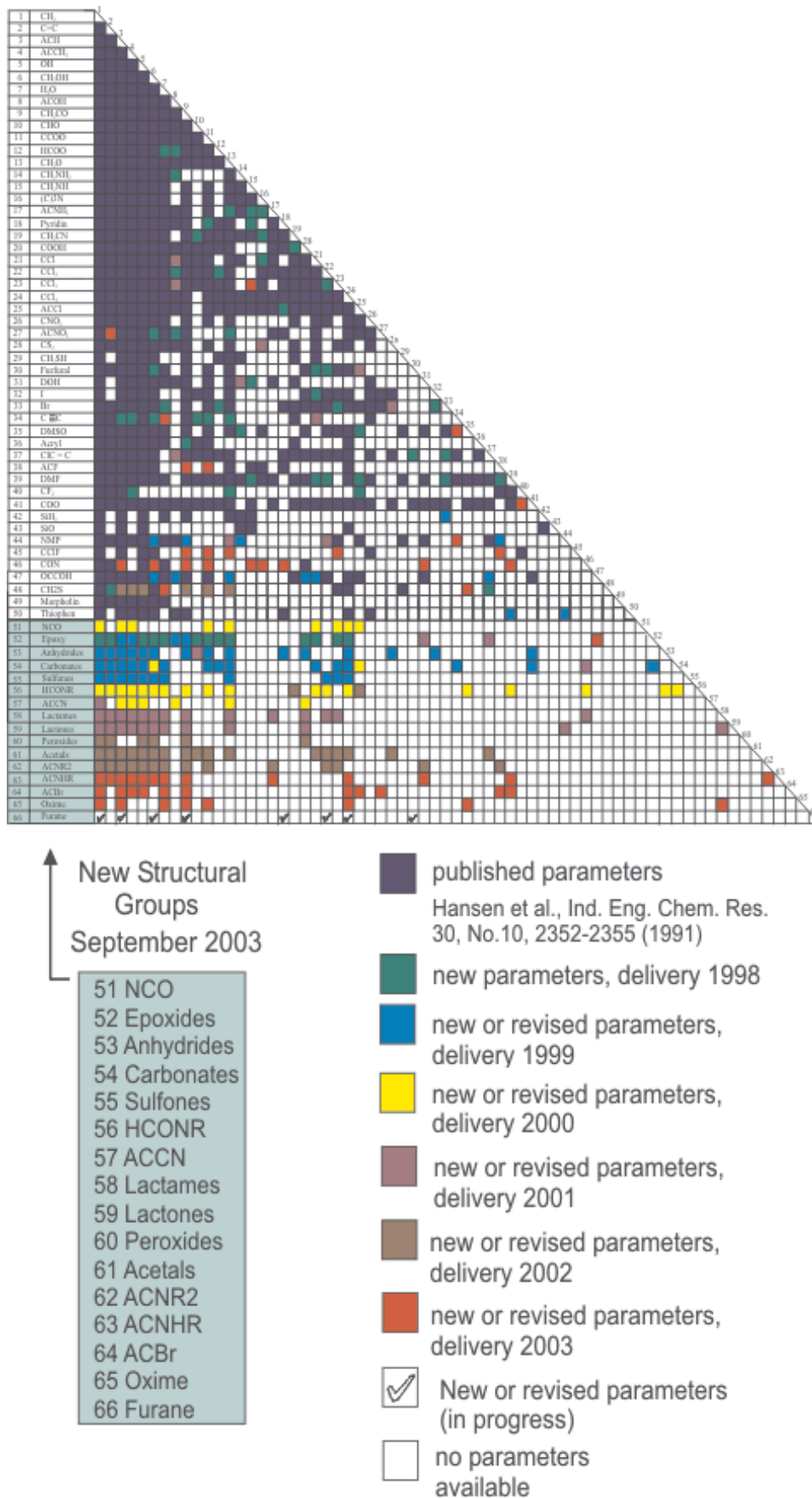


Abbildung 4.1: UNIFAC-Parametermatrix

Die Matrix zeigt die Gruppenwechselwirkungen, für die UNIFAC-Wechselwirkungsparameter verfügbar sind (aus Gmehling 2003).

4.3 Anwendungen des UNIFAC-Modells

Um Aktivitätskoeffizienten für die Komponenten binärer, organischer Mischungen berechnen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das UNIFAC-Modell in der Programmiersprache IDL¹ in einem Computerprogramm implementiert. In den folgenden Abschnitten werden UNIFAC-Modellrechnungen gezeigt, die mit Hilfe dieses Computerprogrammes erstellt wurden.

4.3.1 Literaturvergleich: Dampfdruck eines Gemisches aus Methanol und Wasser

Es musste zunächst sichergestellt werden, dass das IDL-Programm für UNIFAC-Berechnungen keine Programmierfehler oder falsche Modellparameter enthält, die bei der Anwendung des Programmes zu fehlerhaften Ergebnissen führen würden. Daher wurden zunächst mit diesem Programm erstellte Vorhersagen für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit entsprechenden Literaturdaten verglichen.

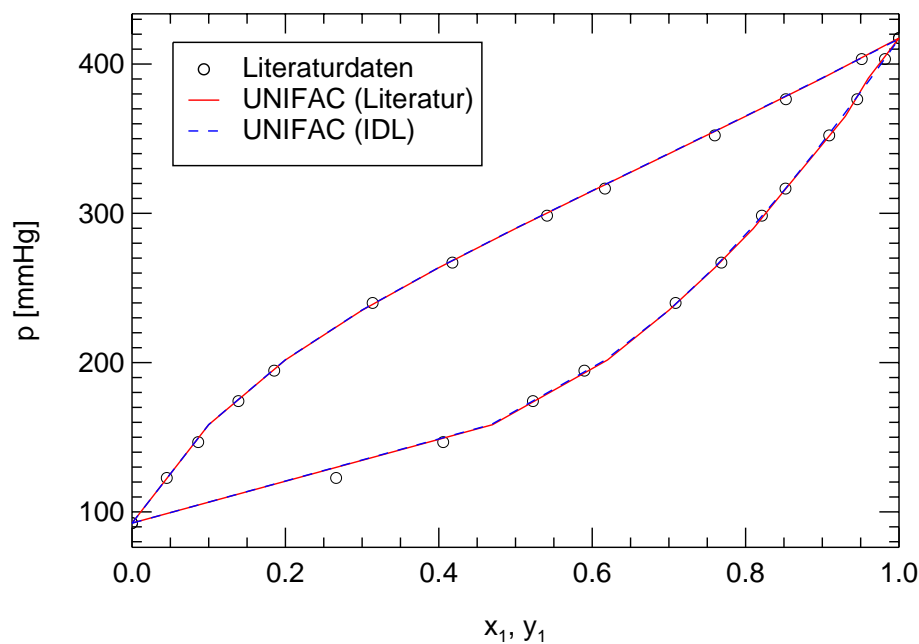


Abbildung 4.2: Dampfdruckdiagramm eines Methanol/Wasser-Gemisches bei 50 °C

Aufgetragen ist der Dampfdruck der Mischung gegen den Molenbruch von Methanol in der flüssigen Phase (x_1 , untere Verläufe) bzw. gegen den Molenbruch von Methanol in der Gasphase (y_1 , obere Verläufe). Die mit Hilfe des IDL-Programmes berechneten Kurven (blaue, gestrichelte Linien) sind nahezu identisch mit den von Poling u. a. (2000) publizierten UNIFAC Vorhersagen (rote Linien) und geben die Messdaten von McGlashan und Williamson (1976) sehr gut wieder.

In Abbildung 4.2 ist der Dampfdruck eines Gemisches aus Methanol und Wasser bei 323.15 K gegen den Molenbruch von Methanol in der flüssigen Phase (x_1) bzw. in der Gasphase (y_1) aufgetragen. Als Symbole sind Literaturdaten (McGlashan und Williamson 1976) dargestellt, die durchgezogenen roten Linien zeigen Literaturwerte für UNIFAC-Vorhersagen (Poling u. a. 2000). Die als gestrichelte, blaue Linien eingezeichneten Verläufe wurden mit dem in IDL programmierten UNIFAC-Programm berech-

¹IDL steht für *Interactive Data Language* und bezeichnet eine Programmierumgebung mit der bequem große Datenmengen verarbeitet und visualisiert werden können.

net. Hierzu wurden für Flüssigphasen-Molenbrüche von Methanol zwischen null und eins entsprechende Aktivitätskoeffizienten γ_1 berechnet. Daraus konnte dann nach

$$p = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^o + x_2 \cdot \gamma_2 \cdot p_2^o \quad (4.26)$$

der Gesamtdampfdruck der Mischung berechnet werden. Für die Dampfdrücke der reinen Flüssigkeiten wurden die auch in Poling u. a. (2000) verwendeten Werte von McGlashan und Williamson (1976) eingesetzt. Diese sind 417.4 mmHg für Methanol und 92.5 mmHg für Wasser.

Der Molenbruch von Methanol in der Gasphase wurde dann nach

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^o}{p} \quad (4.27)$$

berechnet.

Wie man in Abbildung 4.2 erkennt, sind die so berechneten Verläufe praktisch identisch mit den UNIFAC-Vorhersagen aus der Literatur und geben den Verlauf der Messdaten sehr gut wieder.

Die zugehörigen Werte sind in Tab. 4.3 aufgelistet. Bei genauer Betrachtung stellt man fest, dass die mit dem IDL-Programm berechneten Werte für den Dampfdruck der Mischung teilweise geringfügig von den Literaturangaben abweichen. Diese Abweichung konnte darauf zurückgeführt werden, dass bei der in Poling u. a. (2000) veröffentlichten UNIFAC-Berechnung die Zwischenergebnisse gerundet wurden, während das IDL-Programm alle Berechnungen ohne Rundung durchführt.

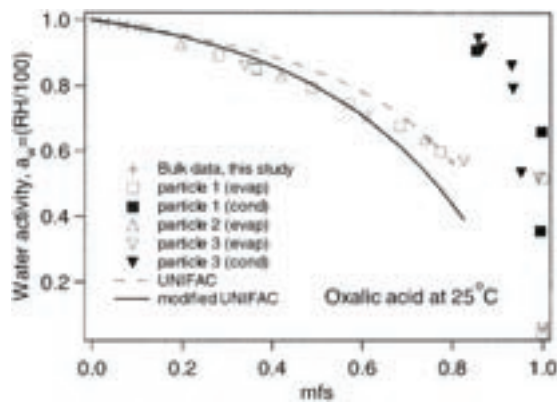
Tabelle 4.3: Vergleich von UNIFAC-Berechnungen mit Literaturwerten

Die berechneten Gasphasen-Molenbrüche für Methanol stimmen mit den in Poling u. a. (2000) berechneten Werten überein. Die geringfügige Abweichung der berechneten Dampfdrücke konnte auf Rundungsfehler zurückgeführt werden.

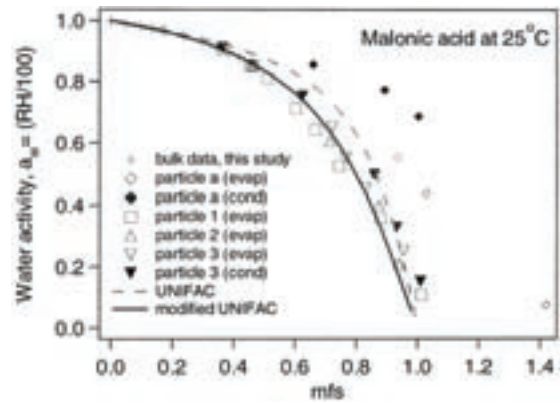
Messdaten			UNIFAC					
(McGlashan und Williamson 1976)			(Poling u. a. 2000)			diese Arbeit		
x_1	y_1	p [mmHg]	x_1	y_1	p [mmHg]	x_1	y_1	p [mmHg]
0.0000	0.0000	92.50	0.0	0.00	92.5	0.0	0.00	92.5
0.0453	0.2661	122.73	0.1	0.47	158.4	0.1	0.47	158.5
0.0863	0.4057	146.74	0.2	0.62	201.8	0.2	0.62	201.9
0.1387	0.5227	174.21	0.3	0.70	235.1	0.3	0.70	235.2
0.1854	0.5898	194.62	0.4	0.76	263.6	0.4	0.76	263.8
0.3137	0.7087	239.97	0.5	0.81	289.8	0.5	0.81	290.0
0.4177	0.7684	266.99	0.6	0.85	315.0	0.6	0.85	315.2
0.5411	0.8212	298.44	0.7	0.89	339.9	0.7	0.89	340.1
0.6166	0.8520	316.58	0.8	0.93	365.0	0.8	0.93	365.2
0.7598	0.9090	352.21	0.9	0.96	390.5	0.9	0.96	390.7
0.8525	0.9455	376.44	1.0	1.00	417.4	1.0	1.00	416.9
0.9514	0.9817	403.33						
1.0000	1.0000	417.40						

4.3.2 Hygroskopische Eigenschaften von Dicarbonsäuren

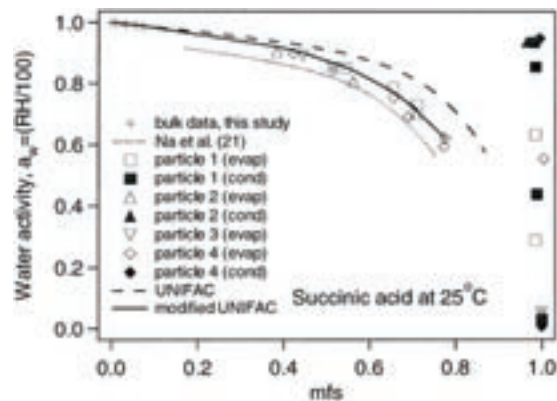
Peng u. a. (2001) haben die hygroskopischen Eigenschaften von Dicarbonsäureaerosolen untersucht und ihre Ergebnisse mit entsprechenden Vorhersagen der UNIFAC-Methode verglichen. Hierzu haben sie bei einer Temperatur von 25 °C einzelne Partikel in einer elektrodynamischen Waage levitiert und bei verschiedenen relativen Luftfeuchten gewogen. Aus dem Verhältnis der Trockenmasse des Gelösten und der gemessenen Masse des wässrigen Partikels bestimmten sie dann den Massenbruch des Gelösten. Die Wasseraktivität des Partikels ist unter Vernachlässigung des Kelvin-Effektes gleich der relativen Luftfeuchte. Die Vernachlässigung des Kelvin-Effektes ist hier legitim, da der Durchmesser der Tröpfchen bei etwa 20 μm liegt. (Clegg u. a. 1995). Abbildung 4.3 zeigt die jeweils resultierenden Kurven (vgl. Abschnitt 2.2.1). Aufgetragen ist jeweils die relative Luftfeuchte gegen die entsprechende Gleichgewichts-Zusammensetzung des Partikels, angegeben als Gewichtsbruch der Dicarbonsäure ($\text{mfs} = \text{mass fraction of solute}$).



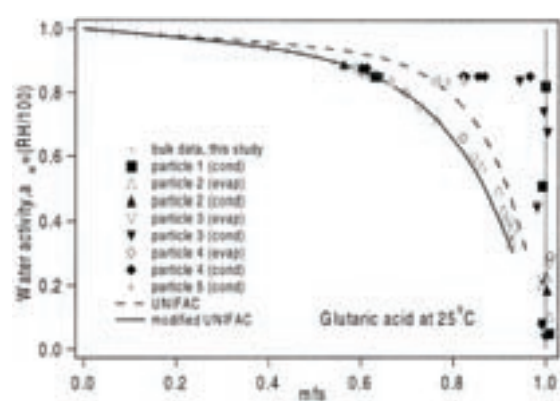
(a) Oxalsäure



(b) Malonsäure



(c) Bernsteinsäure



(d) Glutarsäure

Abbildung 4.3: Hygroskopische Eigenschaften von Dicarbonsäuren (Peng u. a. 2001)

Die Vorhersagen des originalen UNIFAC-Modells (gestrichelte Linien) für die Wasseraktivität von Dicarbonsäure-Partikeln weichen deutlich von den von Peng u. a. (2001) gemessenen Verläufen (Symbole) ab. Eine weitaus bessere Übereinstimmung wird durch Anpassung der UNIFAC-Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen OH, H_2O und COOH erreicht (durchgezogene Linien).

Man erkennt, dass die nach der originalen UNIFAC-Methode berechneten Deliquenszenzkurven deutlich von den experimentellen Beobachtungen abweichen. Die durchgezogenen Kurven in Abbildung 4.3 resultieren aus einer von Peng u. a. (2001) durchgeführten Anpassung des originalen UNIFAC an die hier gezeigten Messungen, sowie an entsprechende Messungen für Zitronensäure, DL-Maleinsäure und L-(+)-Tartarsäure. Als freie Parameter für diese Anpassung dienten die Wechselwirkungsparameter zwischen den funktionellen Gruppen OH, H₂O und COOH. Alle übrigen Parameter blieben unverändert. Tabelle 4.4 zeigt die als Ergebnis der Anpassung erhaltenen Wechselwirkungsparameter sowie deren ursprüngliche Werte.

Tabelle 4.4: Angepasste UNIFAC Wechselwirkungsparameter nach Peng u. a. (2001)
Die verbesserten Parameter wurden durch Anpassung von UNIFAC-Vorhersagen für die Wasseraktivität wässriger Aerosolpartikel an experimentelle Beobachtungen bestimmt.

Gruppenname (Gruppennummer)	OH (5)	H ₂ O (7)	COOH (20)
OH (5)		335.5 ^a	199 ^a
	0	265.87 ^b	224.39 ^b
H ₂ O (7)	-229.1 ^a		-14.16 ^a
	-467.42 ^b	0	-69.29 ^b
COOH (20)	-151.0 ^a	-66.17 ^a	
	-103.03 ^b	-145.88 ^b	0

^aOriginal UNIFAC Gruppen-Wechselwirkungsparameter aus Poling u. a. (2000).

^bAn experimentelle Daten angepasste Wechselwirkungsparameter aus Peng u. a. (2001).

Zur erneuten Überprüfung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und eingesetzten Computerprogrammes zur Berechnung von UNIFAC-Vorhersagen, wurden mit Hilfe dieses Programmes die gleichen Berechnungen angestellt, die in Abschnitt 4.3 gezeigt wurden. Hierzu wurden für jede der vier Dicarbonsäuren je 100 Massenbrüche zwischen null und eins vorgegeben. Da sich die Massenbrüche des binären Gemisches zu eins addieren müssen, ergaben sich daraus direkt die entsprechenden Massenbrüche des Wassers. Für diese Zusammensetzungen wurden nun jeweils Aktivitätskoeffizienten γ mit UNIFAC berechnet, aus denen schließlich nach

$$a_W = \gamma_W \cdot x_W \quad (4.28)$$

die entsprechende Wasseraktivität a_W ermittelt werden konnte. Die hierfür benötigten Molenbrüche x_W von Wasser ließen sich aus den Massenbrüchen nach folgender Gleichung berechnen:

$$x_W = \frac{\frac{w_W}{M_W}}{\frac{w_W}{M_W} + \frac{w_s}{M_s}} \quad (4.29)$$

Nach dieser Methode wurden für jede der vier Dicarbonsäuren Vorhersagen der Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung erstellt. Dabei wurde jeweils eine Vorhersage mit den originalen UNIFAC-Wechselwirkungsparametern und eine Vorhersage mit den von Peng u. a. (2001) publizierten, angepassten Wechselwirkungsparametern erstellt. Zusätzlich dazu wurde je eine weitere Vorhersage mit dem sog. Modified UNIFAC (Dortmund) (Gmehling u. a. 1998) erstellt. Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Abbildung 4.3 wurden auch die Messdaten von Peng u. a. (2001) in die Diagramme eingezeichnet.

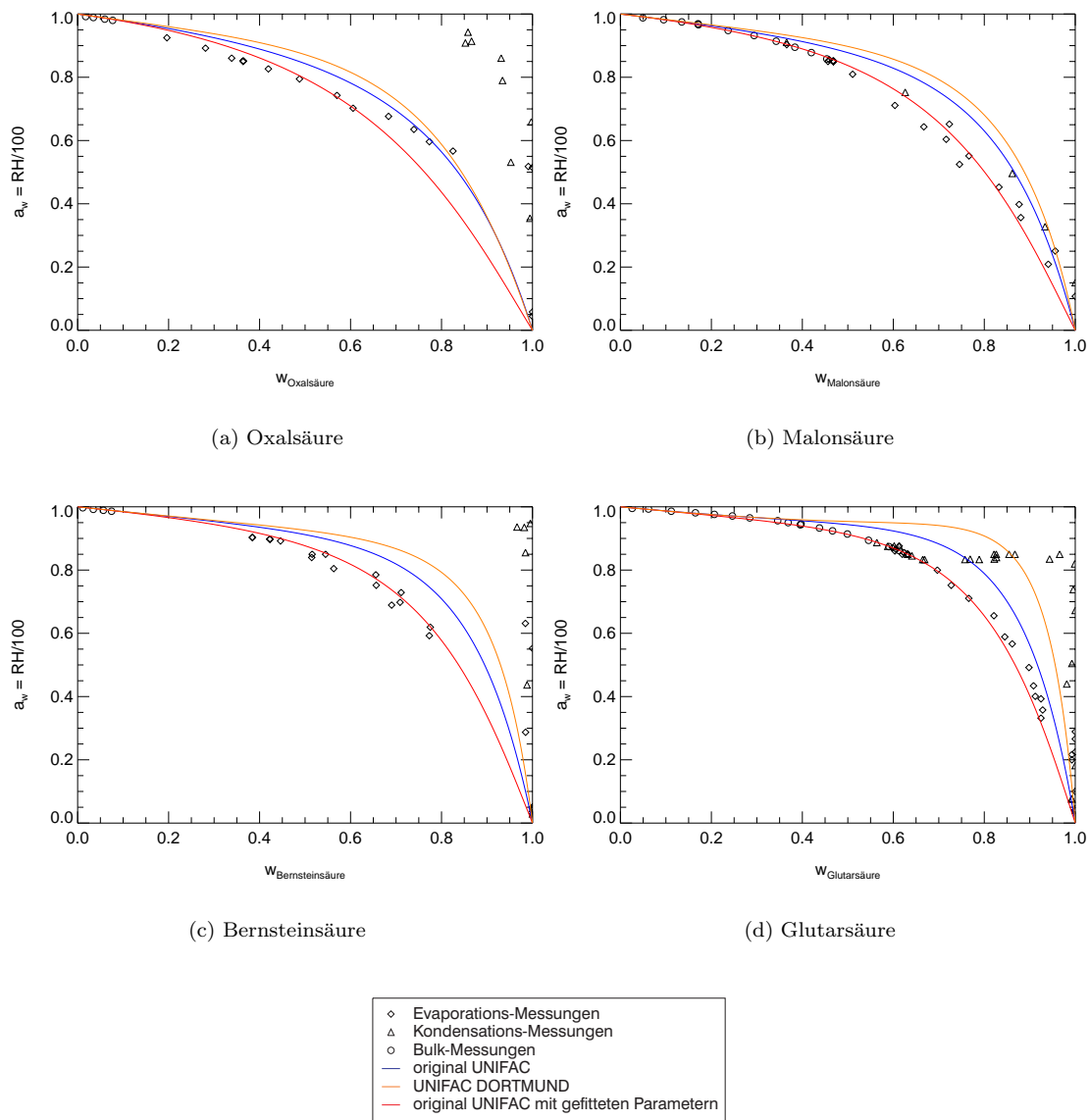


Abbildung 4.4: Test des UNIFAC-Programmes

Die UNIFAC-Vorhersagen mit den originalen Wechselwirkungsparametern (blaue Linien) und die unter Verwendung der von Peng u. a. (2001) angepassten Parameter berechneten Kurven (rote Linien) sind identisch mit den entsprechenden in Abbildung 4.3 gezeigten Ergebnissen von Peng u. a. (2001). Zusätzlich wurden hier Vorhersagen des Modified UNIFAC (Dortmund) Modells (orange Linien) eingezeichnet. Diese weichen noch weiter von den Messdaten ab, als die Vorhersagen des originalen UNIFAC Modells.

Die UNIFAC-Vorhersagen unter Verwendung der originalen Wechselwirkungsparameter sind ebenso wie die mit Hilfe der angefitteten Parameter erstellten Vorhersagen identisch mit den aus der Literatur entnommenen und in Abbildung 4.3 gezeigten Vorhersagen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das verwendete Computerprogramm korrekte Ergebnisse liefert. Weiterhin sieht man, dass die Berechnungen des Modified UNIFAC (Dortmund) Modells ebenfalls deutlich von den Literaturwerten abweichen. Die Abweichung ist hier sogar noch größer als im Fall des originalen UNIFAC-Modells.

Die von Peng u. a. (2001) angepassten Wechselwirkungsparameter eignen sich für Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure sehr gut zur Beschreibung des hygroskopischen Verhaltens über den ge-

samten Molenbruchbereich. Im Fall von Oxalsäure treten bei Molenbrüchen oberhalb 0.6 etwas größere Abweichungen der Modellvorhersagen vom experimentel beobachteten Verhalten auf. Im Falle von Aerosolkammer-Experimenten liegt die relative Luftfeuchte, aber meist deutlich über 40%, was in erster Näherung einem Wasser-Molenbruch von 0.4 oder größer entspricht. Oxalsäure-Molenbrüche oberhalb von 0.6 sind bei solchen Experimenten also nur in Ausnahmefällen zu erwarten.

Basierend auf den in diesem Abschnitt gezeigten Untersuchungen wurde entschieden, für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen das originale UNIFAC-Modell mit den von Peng u. a. (2001) angepassten Wechselwirkungsparametern für die Gruppen OH, H₂O und COOH zu verwenden.

4.3.3 Überprüfung der Konsistenz von UNIFAC berechneter Aktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten einer binären Mischung sind nicht unabhängig voneinander, sondern über die Gibbs-Duhem Gleichung miteinander verknüpft. Für ein Zweikomponentensystem gilt:

$$x_1 \cdot d\mu_1 + x_2 \cdot d\mu_2 = 0 \quad (4.30)$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$x_1 \cdot d \ln a_1 + x_2 \cdot d \ln a_2 = 0 \quad (4.31)$$

bzw.

$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln a_2 . \quad (4.32)$$

Da gilt

$$d x_1 = -d x_2 \quad (4.33)$$

ist

$$x_1 \cdot d \ln x_1 = -x_2 \cdot d \ln x_2 \quad (4.34)$$

und

$$d \ln x_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln x_2 . \quad (4.35)$$

Subtrahiert man Gleichung 4.35 von Gleichung 4.32, so erhält man

$$d \ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 . \quad (4.36)$$

Diese Gleichung kann man zwischen dem Zustand des reinen Lösungsmittels ($x_2 = 0, \gamma_1 = 1$) und dem der Lösung (x_2, γ_1) integrieren. Die folgende Gleichung stellt diesen Zusammenhang dar:

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} d \ln \gamma_2 \quad (4.37)$$

Die Integration wird numerisch oder grafisch durch Auftragung von $\frac{x_2}{1-x_2}$ gegen experimentell bestimmte Werte von $-\ln \gamma_1$ durchgeführt. Die Fläche unter der Kurve im Bereich von $x_2 = 0$ bis x_2 ist dann $-\ln \gamma_1$. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 4.5 exemplarisch für Oxalsäure dargestellt.

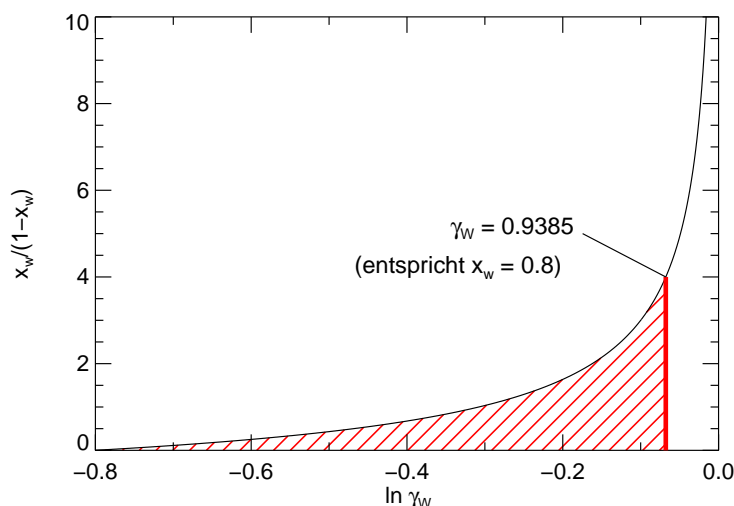


Abbildung 4.5: Gegenseitige Umrechnung von Aktivitätskoeffizienten

Die gegenseitige Umrechnung von Aktivitätskoeffizienten einer binären Mischung aus Oxalsäure und Wasser erfolgt durch grafische Integration. Die senkrechte rote Linie entspricht einem Molenbruch des Wassers von $x_w = 0.8$. Der zugehörige, mit UNIFAC berechnete Aktivitätskoeffizient für Wasser ist $\gamma_w = 0.9385$. Die schraffierte Fläche unter der Kurve ist gleich $-\ln \gamma_{\text{Oxalsäure}}$, also dem negativen Logarithmus des entsprechenden Aktivitätskoeffizienten der Oxalsäure.

In Abbildung 4.6 sind die berechneten Aktivitätskoeffizienten für Wasser und die Dicarbonsäuren jeweils gegen den Molenbruch der Säure aufgetragen. Symbole stehen dabei für direkt von UNIFAC berechnete Werte, während die Linien Werte repräsentieren, die mittels grafischer Integration aus den Aktivitätskoeffizienten der jeweils anderen Mischungskomponente ermittelt wurden.

Wie man deutlich sieht, sind die entsprechenden Werte jeweils identisch. Es konnte also gezeigt werden, dass die mit Hilfe von UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten der Komponenten einer binären Mischung miteinander konsistent sind. Für die praktische Anwendung bedeutet das, dass aus verlässlichen Messungen der Wasseraktivität und des Wassergehaltes in einem binären System die Aktivitätskoeffizienten der zweiten Komponente berechnet werden können. Die Güte der so berechneten Aktivitätskoeffizienten wird dabei von der Qualität der Messungen von Wasseraktivität und Wassergehalt bestimmt.

4.4 Berechnung von Referenz-Dampfdrücken über der unterkühlten Schmelze

Die UNIFAC-Methode verwendet für beide Komponenten einer binären Mischung den Zustand der reinen Flüssigkeit als Standardzustand. Da die Dicarbonsäuren unter Normalbedingungen als Festkörper vorliegen, ist der entsprechende Standardzustand in diesem Fall die unterkühlte Schmelze. Möchte man aus mit UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten beispielsweise Vorhersagen über den Dampfdruck einer Dicarbonsäure über ihrer Mischung mit Wasser treffen, so ist dies über das Raoult'sche Gesetz möglich:

$$p_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^o \quad (4.38)$$

Gemäß der Definition des Standardzustands als reine Flüssigkeit muss hierbei für den Bezugsdruck p_i^o der reinen Komponente der Dampfdruck der jeweiligen Dicarbonsäure über einer unterkühlten Schmelze eingesetzt werden. In der Literatur sind jedoch lediglich Werte für die Dampfdrücke p_{sat} der Dicarbonsäuren über dem Festkörper verfügbar. Tabelle 4.5 fasst die publizierten Werte zusammen.

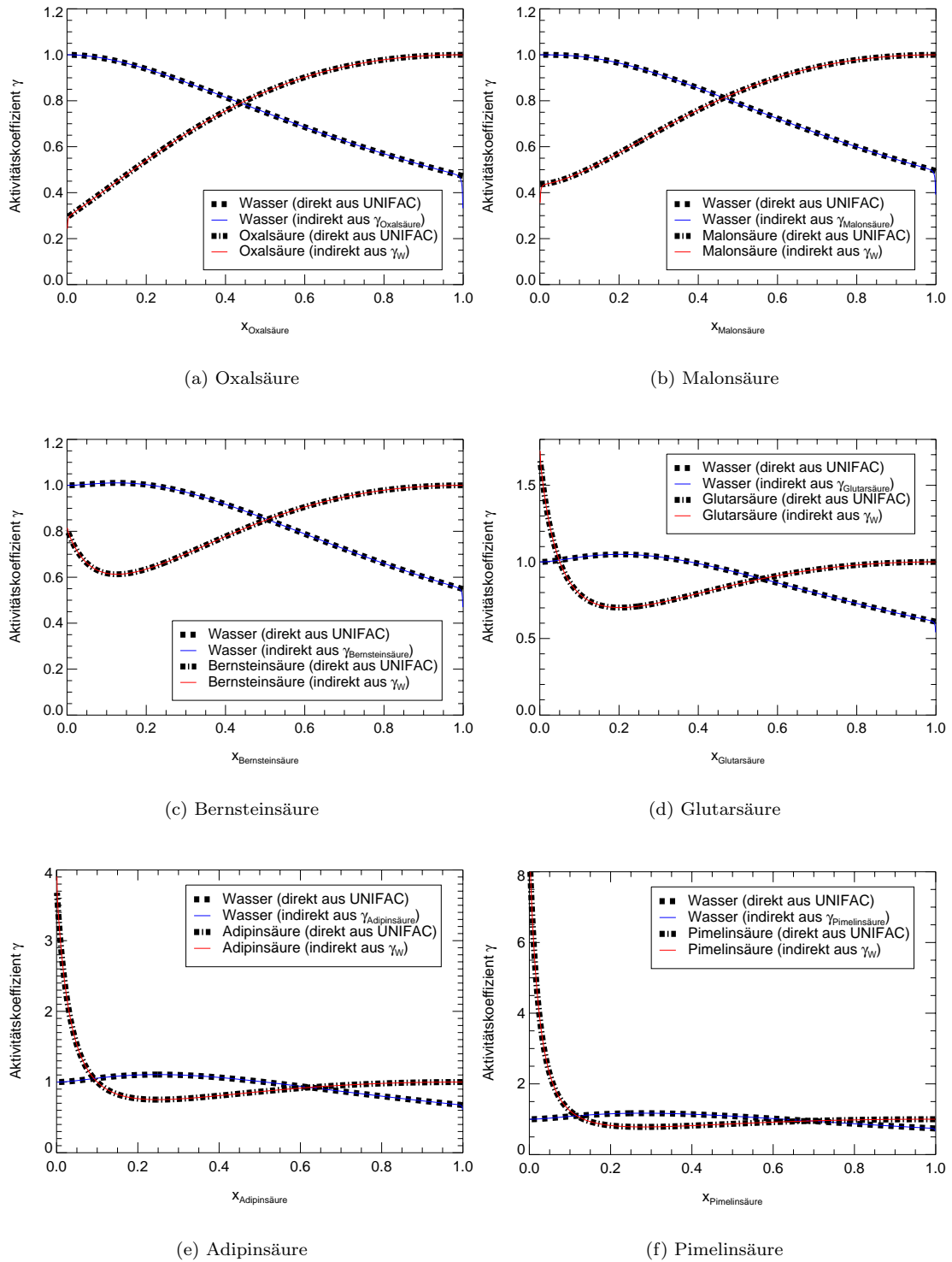


Abbildung 4.6: Konsistenzprüfung der von UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten
 Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus dem Aktivitätskoeffizienten der jeweils anderen Mischungs-
 komponente führt zum gleichen Ergebnis wie die direkte Berechnung mittels UNIFAC. Die von UNIFAC
 berechneten Aktivitätskoeffizienten sind demnach miteinander konsistent.

Tabelle 4.5: Literaturwerte für Sättigungsdampfdrücke von Dicarbonsäuren

Sofern die Dampfdrücke in der zitierten Quelle in anderen Einheiten angegeben waren, wurden sie in SI-Einheiten umgerechnet. Die aus Bilde u. a. (2003) entnommenen Werte waren ursprünglich für eine Temperatur von 296 K angegeben. Sie wurden mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung und der gleichen Quelle entnommenen Werten für $\Delta_v H^\circ$ und C auf 298.15 K umgerechnet.

Dicarbonsäure	Quelle	p_{sat} [Pa]	$\Delta_v H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	C
Oxalsäure	de Kruif u. a. (1975)	$1.10 \cdot 10^{-2}$		
Malonsäure	Bilde u. a. (2003)	$6.10 \cdot 10^{-4}$	92 ± 15	12.9 ± 2.6
	Ribeiro da Silva u. a. (1999)	$2.41 \cdot 10^{-4}$		
	Ribeiro da Silva u. a. (2001)	$4.24 \cdot 10^{-4}$		
Bernsteinsäure	Bilde u. a. (2003)	$4.24 \cdot 10^{-5}$	138 ± 11	19.8 ± 1.9
	Ribeiro da Silva u. a. (2001)	$1.84 \cdot 10^{-5}$		
Glutarsäure	Tao und McMurry (1989)	$1.04 \cdot 10^{-3}$		
	Bilde u. a. (2003)	$9.13 \cdot 10^{-4}$	91 ± 7	12.9 ± 1.3
	Bilde und Pandis (2001)	$7.49 \cdot 10^{-4}$		
	Ribeiro da Silva u. a. (1999)	$8.08 \cdot 10^{-5}$		
	Ribeiro da Silva u. a. (2001)	$1.26 \cdot 10^{-4}$		
Adipinsäure	Tao und McMurry (1989)	$1.48 \cdot 10^{-5}$		
	Bilde u. a. (2003)	$1.68 \cdot 10^{-5}$	154 ± 6	22.2 ± 1.0
	Chattopadhyay u. a. (2001)	$1.70 \cdot 10^{-5}$		
Pimelinsäure	Bilde u. a. (2003)	$1.13 \cdot 10^{-4}$	147 ± 11	21.2 ± 1.9
	Chattopadhyay u. a. (2001)	$1.20 \cdot 10^{-5}$		
	Ribeiro da Silva u. a. (1999)	$3.30 \cdot 10^{-6}$		

Abbildung 4.7 zeigt eine Auftragung dieser Literaturwerte gegen die Kettenlänge der Dicarbonsäuren. Die Auftragung lässt erkennen, dass die Dampfdrücke der Dicarbonsäuren mit der Länge der Kohlenstoff-Kette alternieren. Säuren mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen haben dabei systematisch höhere Dampfdrücke als Säuren mit gerader Kettenlänge. Diese Beobachtung lässt sich mit einer stabileren Kristallstruktur der geradzahligen Dicarbonsäuren im Festkörper erklären (Thalladi u. a. 2000) und ist konsistent mit einem ähnlichen Verhalten anderer thermodynamischer Eigenschaften der Dicarbonsäuren, wie z.B. Schmelztemperaturen oder Löslichkeiten.

Bei den Dicarbonsäuren, für die mehrere Literaturwerte für den Dampfdruck über dem Festkörper verfügbar sind, zeigen sich gewisse Abweichungen, die im Fall von Glutarsäure und Pimelinsäure über eine Größenordnung gehen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden im Folgenden für Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure die von Bilde u. a. (2003) gemessenen Dampfdrücke verwendet, da es sich bei diesen um den neuesten und vollständigsten Datensatz handelt. Der Fehler dieser Dampfdrücke wird von Bilde u. a. (2003) mit etwa 50% abgeschätzt. Für Oxalsäure wird der einzige verfügbare Wert von de Kruif u. a. (1975) benutzt.

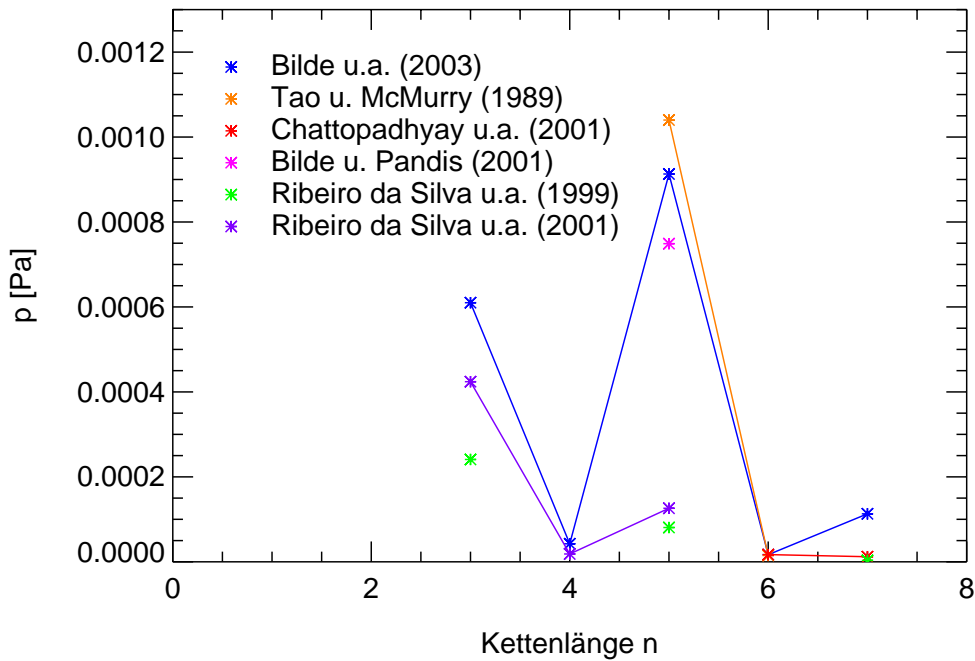


Abbildung 4.7: Dampfdrücke der Dicarbonsäuren

Die in der Literatur veröffentlichten Dampfdrücke der Dicarbonsäuren zeigen eine alternierende Abhängigkeit von der Kettenlänge der Säure. Der von de Kruif u. a. (1975) veröffentlichte Wert für Oxalsäure wurde aus Gründen der Skalierung nicht eingezeichnet. Dieser liegt mit $1,1 \cdot 10^{-2}$ Pa deutlich höher.

Um anhand des Raoult'schen Gesetzes Vorhersagen für die Dampfdrücke der Dicarbonsäuren über wässrigen Lösungen machen zu können, müssen die Festkörper-Dampfdrücke in entsprechende Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze konvertiert werden. Im folgenden Abschnitt werden zwei Ansätze vorgestellt, nach denen diese Umwandlung zu bewerkstelligen ist.

4.4.1 Bestimmung von p_i^o anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses

Nach Prausnitz u. a. (1986) kann der Dampfdruck eines Stoffes über der unterkühlten Schmelze mit Hilfe des in Abbildung 4.8 dargestellten Kreisprozesses aus dem entsprechenden Dampfdruck über dem Festkörper berechnet werden.

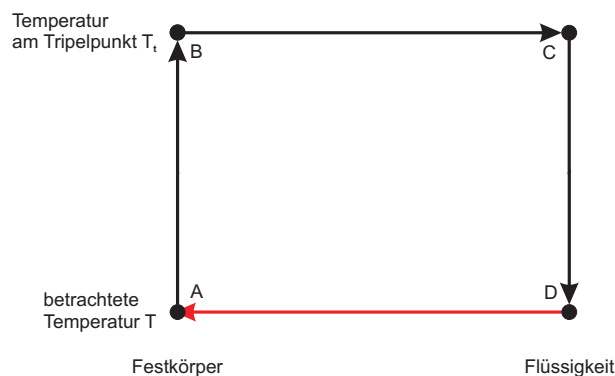


Abbildung 4.8: Thermodynamischer Kreisprozess zur Bestimmung des Dampfdrucks über einer reinen unterkühlten Flüssigkeit (nach Prausnitz u. a. 1986).

Die Änderung der molaren Freien Enthalpie einer Komponente bei der Zustandsänderung von Zustand A hin zu Zustand D steht in folgender Beziehung mit der Fugazität des Festkörpers f_s und der Fugazität der unterkühlten Schmelze f_l :

$$\Delta g_{A \rightarrow D} = RT \ln \frac{f_l}{f_s} \quad (4.39)$$

Diese Änderung der molaren Freien Enthalpie ist definitionsgemäß mit entsprechenden Änderungen der molaren Enthalpie und der molaren Entropie verknüpft:

$$\Delta g_{A \rightarrow D} = \Delta h_{A \rightarrow D} - T \Delta s_{A \rightarrow D} \quad (4.40)$$

Da (Freie) Enthalpie und Entropie als Zustandsfunktionen unabhängig vom Weg sind, auf dem sie erreicht wurden, lassen sich die in Gleichung 4.40 eingehenden Änderungen dieser Funktionen anhand des thermodynamischen Kreisprozesses aus Abbildung 4.8 bestimmen. Hierzu substituiert man den Weg $A \rightarrow D$ mit dem Weg $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$. Somit ergibt sich für die Enthalpieänderung auf dem Weg $A \rightarrow D$:

$$\Delta h_{A \rightarrow D} = \Delta h_{A \rightarrow B} + \Delta h_{B \rightarrow C} + \Delta h_{C \rightarrow D} \quad (4.41)$$

Gleichung 4.41 lässt sich durch die Wärmekapazität c_p und die molare Schmelzenthalpie bei der Temperatur des Tripelpunktes $\Delta h_{T_t}^f$ ausdrücken als :

$$\Delta h_{A \rightarrow D} = \Delta h_{T_t}^f + \int_{T_t}^T \Delta c_p dT \quad (4.42)$$

Analog gilt für die Änderung der molaren Enthalpie auf dem Weg $A \rightarrow D$:

$$\Delta s_{A \rightarrow D} = \Delta s_{A \rightarrow B} + \Delta s_{B \rightarrow C} + \Delta s_{C \rightarrow D} \quad (4.43)$$

Gleichung 4.43 ist äquivalent zu:

$$\Delta s_{A \rightarrow D} = \Delta s_{T_t}^f + \int_{T_t}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (4.44)$$

Am Tripelpunkt gilt für die molare Schmelzenthalpie:

$$\Delta s_{T_t}^f = \frac{\Delta h_{T_t}^f}{T_t} \quad (4.45)$$

Nimmt man an, dass Δc_p über den Temperaturbereich $T \rightarrow T_t$ konstant ist, so erhält man durch Substitution der Gleichungen 4.40, 4.42, 4.44 und 4.45 in Gleichung 4.39:

$$\ln \frac{f_l}{f_s} = \frac{\Delta h_{T_t}^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (4.46)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Fugazität der unterkühlten Schmelze aus der Fugazität des Festkörpers berechnet werden. In der Praxis werden häufig die folgenden Näherungen gemacht, die das Ergebnis jedoch meist nur geringfügig beeinflussen:

- Für die meisten Stoffe liegen die normale Schmelztemperatur und die Temperatur am Tripelpunkt nah beieinander. Weiterhin können über diesen kleinen Temperaturbereich die Schmelzenthalpien und -entropien meist als konstant betrachtet werden. Daher ist es zulässig, anstelle der Tripelpunkt-Temperatur die leichter zugängliche Schmelztemperatur und anstelle von $\Delta h_{T_t}^f$ die Schmelzenthalpie bei dieser Temperatur zu verwenden.

Tabelle 4.6: Schmelztemperaturen und molare Schmelzenthalpien für die C_2 - C_7 Dicarbonsäuren

Die Werte für die Schmelztemperaturen wurden Chemikalien-Katalogen entnommen. Schmelzenthalpien stammen aus Khetarpal u. a. (1980). Für Oxalsäure und Malonsäure sind nach bestem Wissen keine Werte vorhanden.

Dicarbonsäure	T_m [K]	Δh_f [kJ · mol ⁻¹]
Oxalsäure	462.15	-
Malonsäure	409.15	-
Bernsteinsäure	458.15	31.46
Glutarsäure	371.65	17.96
Adipinsäure	425.15	33.99
Pimelinsäure	375.15	24.95

- Die drei Terme auf der rechten Seite von Gleichung 4.46 tragen in sehr unterschiedlichem Ausmaß zum Ergebnis bei. In der Regel dominiert der erste Term, während die beiden übrigen Terme mit entgegengesetztem Vorzeichen einander tendenziell kompensieren. Aus diesem Grund genügt es häufig, nur den Term in Δh^f zu berücksichtigen und die beiden Terme in Δc_p zu vernachlässigen.
- Unter normalen atmosphärischen Bedingungen kann für die Gasphase in guter Näherung das Verhalten eines idealen Gases angenommen werden. Da der Fugazitätskoeffizient eines idealen Gases per Definition den Wert eins hat, können Fugazitäten in diesem Fall durch Dampfdrücke ersetzt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Näherungen vereinfacht sich Gleichung 4.46 zu :

$$\ln \frac{p_l^o}{p_{sat}} = \frac{\Delta h_{T_m}^f}{RT_m} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \quad (4.47)$$

p_l^o : Dampfdruck über der unterkühlten Schmelze
mit p_{sat} : Dampfdruck über dem Festkörper .

Die für die Umrechnung benötigten Daten für die molare Schmelzenthalpie und die Schmelztemperatur sind, soweit in der Literatur verfügbar, in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

In Tabelle 4.8 in Abschnitt 4.4.3 sind die nach der hier beschriebenen Methode berechneten Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze aufgeführt. Die Genauigkeit der resultierenden Dampfdrücke wird dabei durch die Genauigkeit der in die Berechnung eingegangenen Messgrößen, sowie durch die Gültigkeit der angewandten Näherungen bestimmt.

4.4.2 Bestimmung von p_l^o anhand der Eigenschaften gesättigter Lösungen

Die im letzten Abschnitt beschriebene Methode zur Konvertierung des Dampfdrucks einer reinen Substanz zwischen den Bezugszuständen des Festkörpers und der unterkühlten Schmelze besitzt in der Praxis einige Nachteile. So setzt sie beispielsweise die Kenntnis thermodynamischer Größen wie Schmelztemperatur, Schmelzenthalpie evtl. Wärmekapazität voraus. Diese Größen sind häufig nur in geringer Genauigkeit verfügbar, sodass deren Fehler sich naturgemäß auch in die berechneten Dampfdrücke fortpflanzen. Daher müssen bei dieser Methode eine Reihe von Näherungen und Vereinfachungen gemacht werden, die das Ergebnis der Umrechnung verfälschen können.

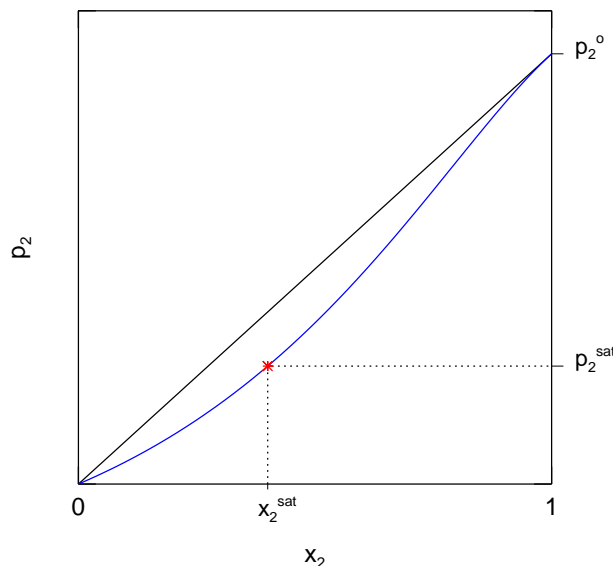


Abbildung 4.9: Qualitative Darstellung der Molenbruchabhängigkeit des Dampfdrucks einer Komponente einer binären Mischung

Der Molenbruch x_2^{sat} entspricht einer gesättigten Lösung der Komponente 2. Der Dampfdruck der Komponente 2 über einer gesättigten Lösung entspricht dem Sättigungsdampfdruck über dem Festkörper.

Eine alternative Methode zur Berechnung des Dampfdrucks einer Substanz über der unterkühlten Schmelze aus ihrem Sättigungsdampfdruck über dem Festkörper ergibt sich aus den folgenden Überlegungen. Abbildung 4.9 zeigt qualitativ die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Komponente einer binären Mischung vom Molenbruch dieser Komponente in der Mischung. Die eingezeichnete Gerade repräsentiert ideales Verhalten im Sinne des Raoult'schen Gesetzes, während die Kurve das reale Dampfdruckverhalten widerspiegelt. Der Dampfdruck p_2 der Mischungskomponente 2 strebt für $x_2 \rightarrow 1$ dem Wert p_2^o für den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit 2 zu. Nach dem aktivitätskorrigierten Raoult'schen Gesetz gilt für einen beliebigen Molenbruch x_2 :

$$p_2 = \gamma_2(x_2) \cdot x_2 \cdot p_2^o \quad (4.48)$$

Ist der tatsächliche Wert des Bezugsdampfdruckes p_2^o nicht bekannt, so kann man diesen bestimmen, wenn man an einem anderen Punkt der Dampfdruckkurve sowohl den Wert für den Dampfdruck als auch den Molenbruch der Komponente 2 kennt. Ein Beispiel für ein solches Wertepaar stellt die gesättigte Lösung dar. Da eine gesättigte Lösung stets im Gleichgewicht mit einem evtl. vorhandenen Festkörper steht, ist der Partialdampfdruck des Gelösten über einer gesättigten Lösung identisch mit dem Dampfdruck des Gelösten über dem reinen Festkörper. Für letzteren sind in der Literatur Werte für die Dicarbonsäuren verfügbar (siehe Tabelle 4.5). Der Molenbruch der gelösten Dicarbonsäure kann jeweils aus ebenfalls in der Literatur verfügbaren Daten für die Löslichkeit in Wasser berechnet werden. Damit ist es möglich, durch Umstellung des Raoult'schen Gesetzes aus den Werten für eine gesättigte Dicarbonsäure-Lösung und dem dazu gehörigen Aktivitätskoeffizienten der Dicarbonsäure den Dampfdruck der jeweiligen Säure über einer unterkühlten Schmelze bei der gleichen Temperatur zu berechnen:

$$p_{l,i}^o = \frac{p_{sat,i}}{\gamma_i(x_{sat,i}) \cdot x_{sat,i}} \quad (4.49)$$

Die Genauigkeit der Dampfdrücke, die sich anhand dieser Betrachtung ermitteln lassen, hängt hier hauptsächlich von der Genauigkeit der gemessenen Dampfdrücke über dem Festkörper und der Löslichkeiten sowie von der Güte der Aktivitätskoeffizienten ab. Die entsprechenden Literaturwerte für die

Löslichkeiten der Dicarbonsäuren und den Molenbruch einer gesättigten Lösung sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Löslichkeiten der C_2 - C_7 Dicarbonsäuren bei 298.15 K

Die Werte für Oxalsäure bis Adipinsäure stammen aus Saxena und Hildemann (1996). Der Wert für Pimelinsäure wurde dem Chemikalien-Katalog der Firma Merck entnommen.

Dicarbonsäure	Löslichkeit [g/l]	x_{sat}
Oxalsäure	120	0.023
Malonsäure	1610	0.218
Bernsteinsäure	88	0.013
Glutarsäure	1160	0.136
Adipinsäure	25	0.003
Pimelinsäure	25 (286.15 K)	0.003

Schmelzenthalpien oder Schmelztemperaturen werden hier nicht benötigt. Ebenso sind im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methode weniger Näherungen erforderlich. Durch die Verwendung von UNIFAC zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten werden die der UNIFAC-Methode zugrunde liegenden Annahmen impliziert. Wie jedoch in Abschnitt 4.3.2 gezeigt wurde, wird die Wasseraktivität wässriger Dicarbonsäuren von UNIFAC korrekt wiedergegeben. Die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten einer binären Mischung sind jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern hängen über die Gibbs-Duhem-Gleichung voneinander ab. In Abschnitt 4.3.3 wurde gezeigt, dass auch diese Abhängigkeit von UNIFAC für wässrige Dicarbonsäuren korrekt wiedergegeben wird. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass mögliche Fehler infolge der Verwendung von UNIFAC für die Aktivitätskorrektur vernachlässigbar klein sind.

Bei der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methode nach Prausnitz u. a. (1986) wurde der Einfluss der Wärmekapazität durch Weglassen der beiden letzten Terme in Gleichung 4.46 vernachlässigt. Da das hier beschriebene Verfahren keinerlei Näherungen diesbezüglich macht, kann durch Vergleich der beiden Methoden die Differenz $\Delta_l^s c_p$ der Wärmekapazitäten der Flüssigkeit und des Festkörpers bei der gleichen Temperatur abgeschätzt werden. Nimmt man an, dass der mit Hilfe von UNIFAC bestimmte Dampfdruck über der unterkühlten Schmelze durch Gleichung 4.46 beschrieben wird (unter Verwendung von Drücken statt Fugazitäten), so erhält man durch Subtraktion von Gleichung 4.47 folgenden Ausdruck für $\Delta_l^s c_p$:

$$\Delta_l^s c_p = c_{p,l} - c_{p,s} = R \cdot \frac{\ln \frac{p_l^o(\text{UNIFAC})}{p_{\text{sat}}} - \ln \frac{p_l^o(\text{Prausnitz})}{p_{\text{sat}}}}{\ln \frac{T_m}{T} - \frac{T_m}{T} + 1} \quad (4.50)$$

In Tabelle 4.8 in Abschnitt 4.4.3 sind die nach der hier beschriebenen Methode bestimmten Dampfdrücke der Dicarbonsäuren über einer unterkühlten Schmelze sowie die abgeschätzten Werte für $\Delta_l^s c_p$ zusammengefasst.

4.4.3 Ergebnisse der Bestimmungen von p_l^o

Die Dampfdrücke der Dicarbonsäuren über dem Festkörper wurden anhand der in den Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 beschriebenen Methoden in Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze konvertiert. Die Ergebnisse dieser Umrechnungen sind einander in Tabelle 4.8 gegenübergestellt.

Die nach beiden Methoden berechneten Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze sind erwartungsgemäß höher als die entsprechenden Festkörper-Dampfdrücke aus der Literatur. Dabei liegen die mit

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Berechnung des Dampfdruckes über der unterkühlten Schmelze
 Die Tabelle zeigt einen Vergleich von Literaturwerten für den Dampfdruck über dem Festkörper p_{sat} mit daraus berechneten Werten für den Dampfdruck p_i^o über der unterkühlten Schmelze. Die Berechnung erfolgte nach Prausnitz u. a. (1986) bzw. ausgehend von der gesättigten Lösung mit Hilfe von UNIFAC. Aus der Abweichung der beiden Methoden wurden Werte für die Differenz der Wärmekapazitäten von unterkühlter Schmelze und Feststoff $\Delta_i^s c_p$ abgeschätzt. Alle Angaben gelten für $T = 298.15$ K.

Säure	Quelle für p_{sat}	p_{sat} [Pa]		p_i^o [Pa]		$\Delta_i^s c_p$ [$J \cdot mol^{-1}$]
		Literatur	Prausnitz	UNIFAC		
C ₂	de Kruif u. a. (1975)	$1.10 \cdot 10^{-2}$	-	$1.46 \cdot 10^0$	-	-
C ₃	Bilde u. a. (2003)	$6.10 \cdot 10^{-4}$	-	$4.74 \cdot 10^{-3}$	-	-
C ₄	Bilde u. a. (2003)	$4.24 \cdot 10^{-5}$	$3.57 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-3}$	-	-13.57
C ₅	Bilde u. a. (2003)	$9.13 \cdot 10^{-4}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$	$9.14 \cdot 10^{-3}$	-	-276.79
C ₆	Bilde u. a. (2003)	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	-	-51.43
C ₇	Bilde u. a. (2003)	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$8.89 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	-	-147.11

Hilfe von UNIFAC berechneten Dampfdrücke jeweils über den anhand des thermodynamischen Kreisprozesses bestimmten Werten. Für Bernsteinsäure (C₄) stimmen die Ergebnisse beider Abschätzungen innerhalb von 20% Abweichung gut überein. Bei Adipinsäure und Pimelinsäure beträgt die Abweichung 55% bzw. 65%. Der größte Unterschied tritt bei Glutarsäure auf. Hier liegen die Ergebnisse der beiden Verfahren mehr als einen Faktor 2 auseinander. Die aus dem Vergleich der beiden Methoden abgeleiteten Werte für die Differenz der Wärmekapazität der unterkühlten Flüssigkeit und des Festkörpers bei 298.15 K sind alle negativ, was bedeutet, dass die Wärmekapazität des Festkörpers größer ist als die Wärmekapazität der Flüssigkeit. Dies entspricht nicht der physikalischen Erwartung.

Kapitel 8 wird durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit zeigen, dass die hier bestimmten Dampfdrücke wahrscheinlich zu hoch sind, und dass die nach der Methode von Prausnitz u. a. (1986) berechneten Werte näher an den experimentellen Daten liegen. Darüber hinaus haben Svenningsson u. a. (2004) kürzlich erste Versuche unternommen, den Dampfdruck von Bernsteinsäure über der unterkühlten Schmelze experimentell zu bestimmen. Der von ihnen erhaltene Wert liegt bei $1.0 \cdot 10^{-3}$ Pa und damit ebenfalls deutlich unterhalb der hier abgeschätzten Werte.

Das in Abbildung 4.7 gezeigte alternierende Verhalten der Festkörper-Dampfdrücke der Dicarbonsäuren wurde mit einer stabileren Kristallstruktur der Säuren mit geradzahligem Kohlenstoffkette erklärt. Solche Effekte der Kristallstruktur wirken sich auf Flüssigkeiten natürlich nicht aus. Für die flüssigen Dicarbonsäuren erwartet man folglich mit steigender Kettenlänge monoton abnehmende Dampfdrücke. Abbildung 4.10 zeigt eine entsprechende Auftragung der mit Hilfe von UNIFAC berechneten Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze gegen die Kettenlänge. Mit Ausnahme der Werte für Glutarsäure bestätigen die berechneten Dampfdrücke diese Erwartung.

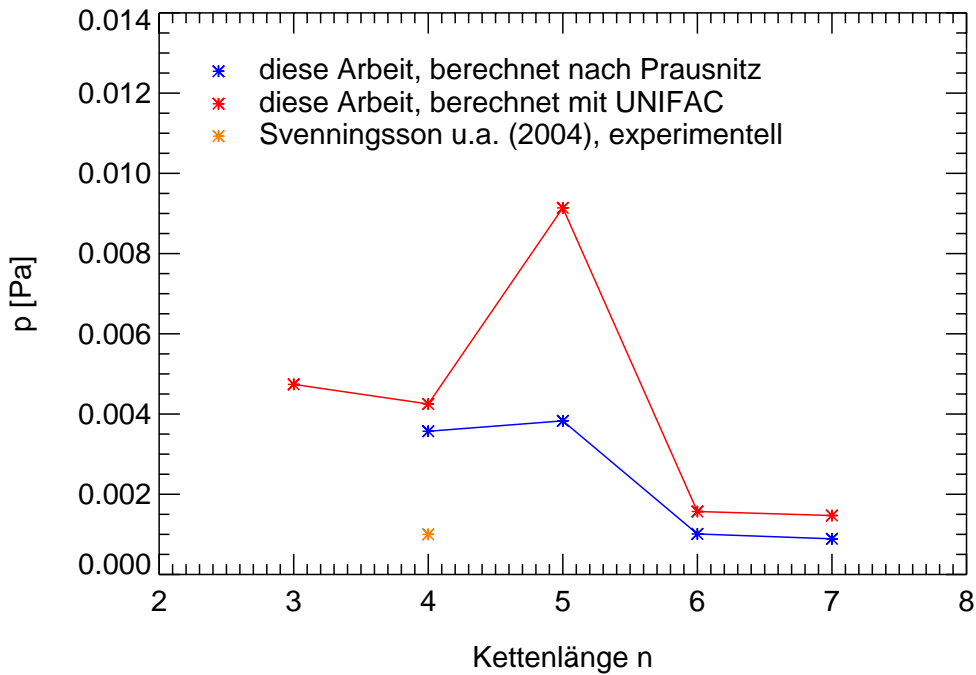


Abbildung 4.10: Dampfdrücke der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze

Die mit Hilfe von UNIFAC bzw. nach Prausnitz u. a. (1986) berechneten Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze zeigen keine ausgeprägte alternierende Abhängigkeit von der Kettenlänge der Säure. Für Glutarsäure weichen die beiden Methoden deutlich voneinander ab. Ein kürzlich von Svenningsson u. a. (2004) experimentell bestimmter Wert für Bernsteinsäure liegt deutlich unterhalb der berechneten Werte. Der basierend auf UNIFAC bestimmte Wert für Oxalsäure wurde aus Gründen der Skalierung nicht mit aufgetragen. Er liegt bei 1.46 Pa.

4.5 Berechnung der Henry-Koeffizienten von Dicarbonsäuren mit UNIFAC

Bei der Beschreibung von Lösungen bzw. Mischungen wird für eine gelöste Substanz häufig der hypothetische Bezugszustand der unendlichen Verdünnung verwendet. In diesem Fall wird der Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck des Gelösten und der Zusammensetzung der Mischung durch das Henrysche Gesetz beschrieben.

$$p_i = \gamma_i^H \cdot x_i \cdot \frac{1}{K_H^{xp}} \quad (4.51)$$

Der hochgestellte Index H am Aktivitätskoeffizienten γ^H deutet an, dass es sich um den nach dem Henryschen Gesetz definierten Aktivitätskoeffizienten handelt. Zur Vermeidung von Verwechslungen wird im Folgenden der im Raoult'schen Gesetz verwendete Aktivitätskoeffizient analog mit γ^R bezeichnet.

Um die Verteilung einer Aerosolkomponente zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase anhand des Henryschen Gesetzes zu beschreiben, benötigt man möglichst genaue Werte für den Henry-Koeffizienten dieser Komponente. Für die in dieser Arbeit untersuchten Dicarbonsäuren findet man in der Literatur kaum Angaben für Henry-Koeffizienten. Saxena und Hildemann (1996) haben Henry-Koeffizienten für die Dicarbonsäuren von Oxalsäure (C_2) bis Adipinsäure (C_6) basierend auf einer von Suzuki u. a. (1992) veröffentlichten Gruppenbeitragsmethode abgeschätzt. Letztere haben eine Hauptkomponenten-Analyse von 74 organischen Verbindungen verschiedenster Struktur durchgeführt, um die signifikanten strukturellen Parameter zu bestimmen, welche den Henry-Koeffizienten einer Substanz beeinflussen. Nach Angaben von Saxena und Hildemann (1996) sind die so abgeschätzten Werte lediglich auf einen Faktor 10 genau. Tabelle 4.9 zeigt eine Zusammenfassung der publizierten Werte.

Tabelle 4.9: Henry-Konstanten von Dicarbonsäuren (aus Saxena und Hildemann 1996)

Die Werte beruhen auf einer Abschätzung. Experimentell bestimmte Werte für die Henry-Konstanten von Dicarbonsäuren sind in der Literatur nicht verfügbar.

Dicarbonsäure	K_H^{cp} [$\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{atm}}$]	K_H^{xp} [Pa^{-1}]
Oxalsäure	$5 \cdot 10^8$	$8.92 \cdot 10^1$
Malonsäure	$4 \cdot 10^8$	$7.13 \cdot 10^1$
Bernsteinsäure	$3 \cdot 10^8$	$5.35 \cdot 10^1$
Glutarsäure	$2 \cdot 10^8$	$3.57 \cdot 10^1$
Adipinsäure	$2 \cdot 10^8$	$3.57 \cdot 10^1$
Pimelinsäure	-	-

In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, basierend auf den Daten von Peng u. a. (2001) und mittels UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten, die Henry-Koeffizienten der C_2 - C_7 Dicarbonsäuren abzuschätzen. Die aktivitätskorrigierten Formen des Raoult'schen Gesetzes und des Henryschen Gesetzes beziehen sich auf unterschiedliche Standardzustände. Für das Raoult'sche Gesetz ist der Referenzzustand die reine Flüssigkeit. Der Aktivitätskoeffizient γ_i^R der Komponente i strebt gegen eins, wenn der Molenbruch x_i dieser Komponente gegen eins geht. Beim Henryschen Gesetz hingegen wird als Standardzustand der hypothetische Zustand der unendlichen Verdünnung verwendet. Entsprechend tendiert der Aktivitätskoeffizient γ_i^H der Komponente i gegen eins, wenn der Molenbruch x_i dieser Komponente

gegen null geht. Die beiden Aktivitätskoeffizienten γ_i^R und γ_i^H haben bei gleicher Zusammensetzung der Mischung in der Regel verschiedene Werte.

Sowohl das Raoult'sche Gesetz als auch das Henry'sche Gesetz sagen in ihrer aktivitätskorrigierten Form das Dampfdruckverhalten der Mischungskomponenten exakt voraus. Löst man beide Gesetze nach dem Dampfdruck p_i der Komponente i auf, so erhält man durch Substitution von p_i

$$\gamma_i^R \cdot x_i \cdot p_i^o = \gamma_i^H \cdot x_i \cdot \frac{1}{K_{H,i}^{xp}} \quad (4.52)$$

oder

$$\gamma_i^R = \gamma_i^H \cdot \frac{1}{p_i^o \cdot K_{H,i}^{xp}} \quad (4.53)$$

Für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung ($x_i \rightarrow 0$) gilt entsprechend der Definition des Standardzustandes $\gamma_i^H = 1$. Setzt man dies in Gleichung 4.53 ein, so erhält man einen Ausdruck für den Wert des Aktivitätskoeffizienten γ_i^∞ bei unendlicher Verdünnung:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^R = \frac{1}{p_i^o \cdot K_{H,i}^{xp}} \quad (4.54)$$

Der Aktivitätskoeffizient des Gelösten bei unendlicher Verdünnung lässt sich für die Dicarbonsäuren mit Hilfe von UNIFAC bestimmen, indem man den Molenbruch des Gelösten gleich null und den des Wassers gleich eins setzt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Abbildung 4.11 zeigt eine Auftragung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung gegen die Kettenlänge der Dicarbonsäure.

Tabelle 4.10: Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Die Aktivitätskoeffizienten der Dicarbonsäuren bei unendlicher Verdünnung wurden mit UNIFAC berechnet, indem der Molenbruch der Dicarbonsäure in der Mischung gleich null gesetzt wurde.

Dicarbonsäure	Kettenlänge	γ^∞
Oxalsäure	2	0.2925
Malonsäure	3	0.4358
Bernsteinsäure	4	0.8103
Glutarsäure	5	1.6888
Adipinsäure	6	3.7735
Pimelinsäure	7	8.8340

Durch Einsetzen der so bestimmten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sowie der in Abschnitt 4.4.2 mit Hilfe von UNIFAC bestimmten Dampfdrücke über der unterkühlten Schmelze in Gleichung 4.54 lassen sich die Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren berechnen:

$$K_{H,i}^{xp} = \frac{1}{p_i^o \cdot \gamma_i^\infty} \quad (4.55)$$

Die resultierenden Werte sind in Tabelle 4.11 den entsprechenden Literaturwerten aus Saxena und Hil-demann (1996) gegenüber gestellt.

Die in Abschnitt 4.4.3 erwähnten Abweichungen zwischen den beiden Methoden zur Berechnung des Referenzdampfdruckes p_i^o spiegeln sich in den jeweiligen Henry-Koeffizienten wieder. Dementsprechend sind die Henry-Koeffizienten, die auf mit UNIFAC berechneten Referenzdampfdrücken basieren jeweils kleiner als jene, die auf nach Prausnitz u. a. (1986) berechneten Dampfdrücken beruhen.

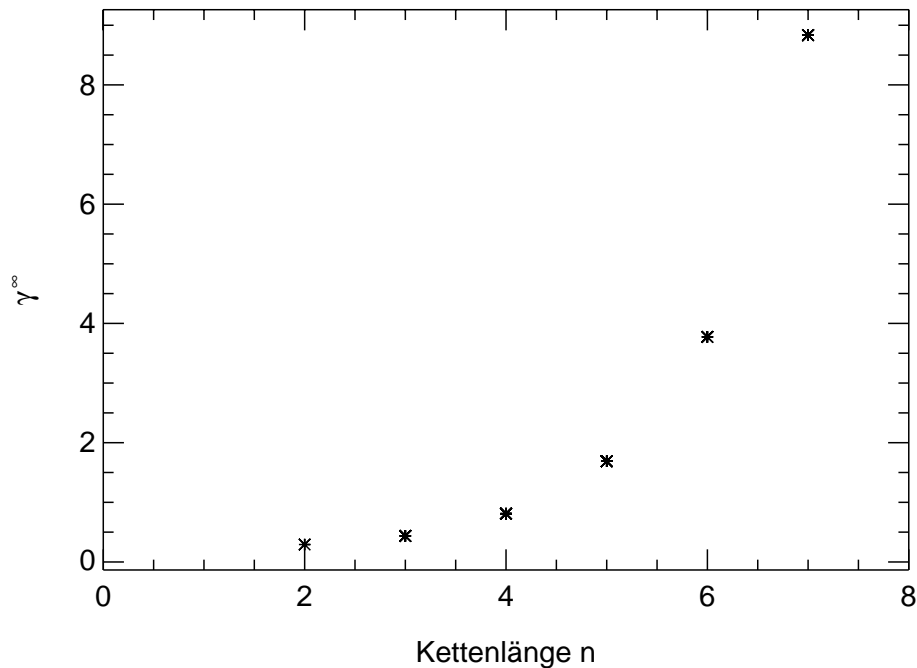


Abbildung 4.11: Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Die mit UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten der Dicarbonsäuren bei unendlicher Verdünnung steigen monoton mit der Kettenlänge der Säure.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Abschätzung von Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren

Die Tabelle zeigt die berechneten Henry-Koeffizienten sowie die jeweils der Berechnung zugrunde liegenden Dampfdrücke über dem Festkörper bzw. der unterkühlten Schmelze. Zum Vergleich sind die von Saxena und Hildemann (1996) abgeschätzten Werte ebenfalls in die Tabelle eingetragen.

Säure	Literatur p_{sat} [Pa]	diese Arbeit				Literatur K_{H}^{xp} [Pa^{-1}]
		Prausnitz		UNIFAC		
		p_{l}° [Pa]	K_{H}^{xp} [Pa^{-1}]	p_{l}° [Pa]	K_{H}^{xp} [Pa^{-1}]	
C_2	$1.10 \cdot 10^{-2}$	-	-	$1.46 \cdot 10^0$	$2.33 \cdot 10^0$	$8.92 \cdot 10^1$
C_3	$6.10 \cdot 10^{-4}$	-	-	$4.74 \cdot 10^{-3}$	$4.84 \cdot 10^2$	$7.13 \cdot 10^1$
C_4	$4.24 \cdot 10^{-5}$	$3.57 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^2$	$4.25 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^2$	$5.35 \cdot 10^1$
C_5	$9.13 \cdot 10^{-4}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^2$	$9.14 \cdot 10^{-3}$	$6.48 \cdot 10^1$	$3.57 \cdot 10^1$
C_6	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^2$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^2$	$3.57 \cdot 10^1$
C_7	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$8.89 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^2$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$7.69 \cdot 10^1$	-

Die berechneten Henry-Koeffizienten liegen meist über den von (Saxena und Hildemann 1996) abgeschätzten Werten. Nur der auf UNIFAC basierende Wert für Oxalsäure sowie der auf der Prausnitz-Methode basierende Wert für Adipinsäure sind jeweils kleiner als die Literaturwerte. Die berechneten Werte zeigen erwartungsgemäß keine ausgeprägte alternierende Abhängigkeit von der Kettenlänge sondern nehmen in der Tendenz mit steigender Zahl von Kohlenstoff-Atomen ab. Ausgenommen hiervon sind die Werte für Oxalsäure und Glutarsäure, die systematisch niedriger liegen. Insbesondere im Fall von Oxalsäure spiegelt sich hier der sehr hohe Literaturwert für den Dampfdruck der jeweiligen Dicar-

bonsäure über dem Festkörper wieder. Für Oxalsäure beträgt der hier ermittelte Henry-Koeffizient nur gut ein Vierzigstel der Abschätzung von Saxena und Hildemann (1996). Bei Verwendung dieses Wertes würde also im Vergleich zum Literaturwert ein deutlich größerer Anteil der Säure in der Gasphase vorhergesagt. Für Pimelinsäure existiert kein Literaturwert, mit dem die hier bestimmten Werte verglichen werden können.

Für die übrigen Dicarbonsäuren weisen die Berechnungen darauf hin, dass die von Saxena und Hildemann (1996) abgeschätzten Henry-Koeffizienten zu klein sind. Die hier berechneten Henry-Koeffizienten würden also für diese Säuren ein größeres Bestreben vorhersagen, in der flüssigen Phase vorzuliegen. Dabei nimmt die Diskrepanz zwischen den hier bestimmten Werten und den Literaturwerten mit zunehmender Kettenlänge der Dicarbonsäure ab.

Wie bereits in Abschnitt 4.4.3 erwähnt wurde, weisen die in Kapitel 8 gezeigten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit darauf hin, dass die in die Berechnung der Henry-Koeffizienten eingehenden Werte für den Referenzdampfdruck p_i^o über der unterkühlten Schmelze zu hoch sind. Dabei liegen die nach Prausnitz u. a. (1986) berechneten Dampfdrücke tendenziell näher an den experimentellen Daten. Da p_i^o nach Gleichung 4.55 reziprok in die Berechnung des Henry-Koeffizienten eingeht, führt dies zu einer Unterschätzung der Henry-Koeffizienten. Hieraus lässt sich schließen, dass die Literaturwerte von Saxena und Hildemann (1996) mit einiger Sicherheit zu klein sind.

Teil III

Experimenteller Teil

Kapitel 5

Analytik der Aerosolzusammensetzung

5.1 Ionenchromatographische Bestimmung der Partikelzusammensetzung

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aerosolkammer-Experimenten wurde die Zusammensetzung der Aerosolpartikel mittels Ionenchromatographie bestimmt. Der hierfür verwendete experimentelle Aufbau besteht aus drei Teilsystemen, die sich nach ihrer jeweiligen Aufgabe den Bereichen Probennahme, Probenvorbereitung und Analytik zuordnen lassen. Zur Probennahme kommt ein Dampfstrahl-Aerosol-Sammler (engl.: Steam-Jet Aerosol Collector; SJAC) zum Einsatz, der von ECN¹ entwickelt wurde und vertrieben wird. Der SJAC überführt den partikulären Anteil des Aerosols in die flüssige Phase. Die so gewonnene Probenlösung wird in einer ebenfalls von ECN entwickelten Probenvorbereitungs-Einheit (engl.: Sample Preparation Unit; SPU) integrativ gesammelt und schließlich mit Hilfe eines Ionenchromatographen (IC) qualitativ und quantitativ analysiert. Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau der sog. SJAC/IC-Kombination anhand eines einfachen Flussdiagrammes. Der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise der einzelnen Komponenten des Systems werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

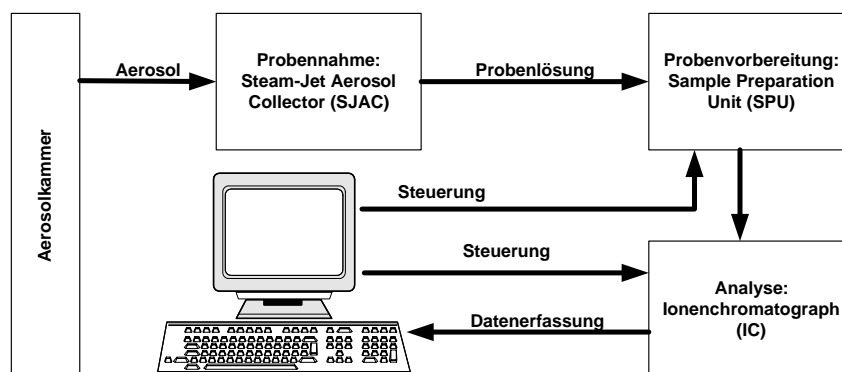


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des instrumentellen Aufbaus

Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Partikelzusammensetzung besteht aus drei Teilsystemen für Probennahme, Probenvorbereitung und Analyse. Die Steuerung und Datenerfassung erfolgt durch einen Standard-PC.

¹Energy Research Centre of the Netherlands, 1755 ZG Petten, Niederlande

5.1.1 Der Steam-Jet Aerosol Collector

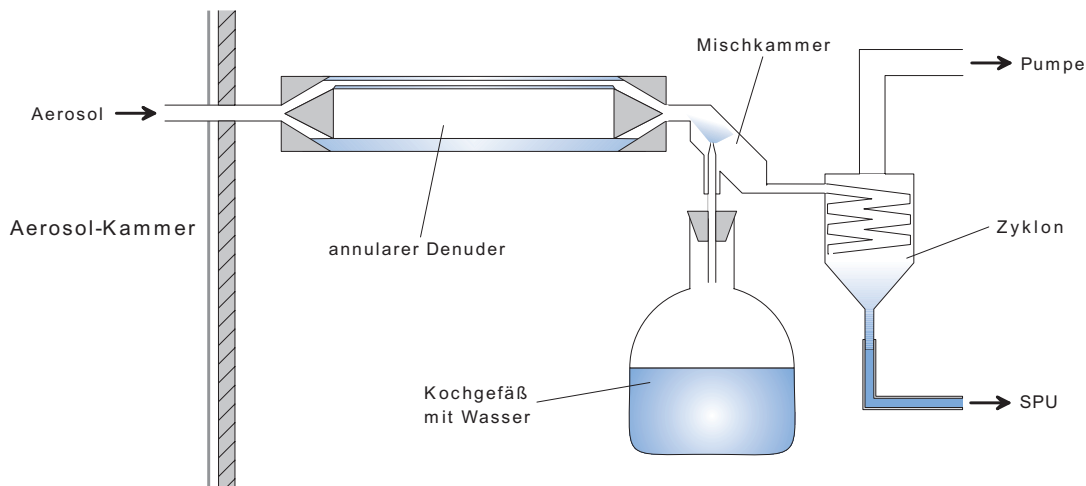


Abbildung 5.2: Aufbau des Steam-Jet Aerosol Collectors

Aerosol wird angesaugt und zur Entfernung wasserlöslicher Gase durch einen rotierenden annularen Denuder geleitet. Durch Injektion von Wasserdampf in den Aerosolstrahl wird ein Wachstum der Partikel hervorgerufen, sodass diese schließlich mechanisch mit Hilfe eines Zyklons von der Gasphase separiert werden können.

Der Aufbau des SJAC ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. Das Prinzip zur Überführung des partikulären Aerosolanteils in eine Lösung basiert auf der Injektion von Wasserdampf in den angesaugten Aerosolstrom. In dem dabei entstehenden übersättigten Dampf wirken die Aerosolpartikel als Kondensationskeime. Sie wachsen durch Wasseraufnahme und können schließlich mit Hilfe einer als Zyklon bezeichneten Glasspirale mechanisch von der umgebenden Gasphase abgetrennt werden (Khlystov u. a. 1995). Da möglicherweise vorhandene wasserlösliche Gase, wie beispielsweise HNO_3 oder NH_3 von dem in den Aerosolstrom gesprühten, vollentsalzten Wasser aufgenommen würden und dadurch die Zusammensetzung der Probenlösung verfälschen würden, müssen solche Gase vorher aus dem Aerosol entfernt werden. Hierzu wird das zu untersuchende Aerosol zunächst durch einen rotierenden, annularen Denuder geleitet. Dieser besteht aus zwei ineinander geschobenen, konzentrischen Glasrohren (Annulus), die in gleicher Drehrichtung und Phase um ihre Längsachse rotieren. Zwischen den beiden Glasrohren befindet sich gerade so viel vollentsalztes Wasser, dass die Wände des Annulus durch die Rotation stets vollständig benetzt sind. Das Wasser wird entgegen der Richtung des Aerosolstroms mit einem Fluss von etwa 0.5 ml/min durch den Denuder gepumpt. Gasmoleküle können beim Durchströmen des Denuders aufgrund ihrer hohen lateralen Diffusionsgeschwindigkeiten an die Wände des Annulus gelangen, wo sie vom Wasser absorbiert werden. Die Effizienz der Gasentfernung liegt oberhalb von 99% (Khlystov 1998; Mentel u. a. 2000).

Das Verhalten von Aerosolpartikeln beim Durchströmen des Denuders hängt von deren Größe ab. Sehr kleine Partikel besitzen noch eine ausreichend hohe laterale Diffusionsgeschwindigkeit, um innerhalb der Aufenthaltsdauer im Denuder die Wände des Annulus zu erreichen, während zu große Partikel infolge der Gravitation noch im Denuder herunterfallen. Der Durchmesser der Partikel, die den Denuder ungehindert passieren können, liegt beim hier verwendeten System laut ECN zwischen ca. 0.05 und 2 μm .

Erst nach der Entfernung der wasserlöslichen Gase wird das Aerosol in die hinter den Denuder geschaltete Mischkammer geleitet, wo durch Injektion von Wasserdampf das Partikelwachstum initiiert wird.

Insgesamt werden pro Minute rund 20 l Aerosol angesaugt. Nach der Trennung von Gas und Partikelphase werden daraus pro Minute zwischen 0.5 und 1.5 ml Probenlösung gewonnen.

5.1.2 Die Probenvorbereitungseinheit

Die ionenchromatographische Analyse der vom SJAC gesammelten Probenlösung benötigt eine Zeit von etwa 15 Minuten. Hierzu werden nur jeweils 100 μl in den Ionenchromatographen injiziert. Würde man den SJAC direkt mit dem Ionenchromatographen verbinden, so erhielte man alle 15 Minuten eine Analyse, die einer Momentaufnahme der Partikelzusammensetzung entspricht. Der weitaus größte Teil der Probenlösung, und damit wertvolle Informationen über die Zusammensetzung der Aerosolpartikel, würde ungenutzt verworfen. Darüber hinaus würden eventuelle Fluktuationen der Aerosolkonzentration in der Aerosolkammer sich unvermindert in der gemessenen Zusammensetzung niederschlagen. Aus diesen Gründen ist es besser, die Probenlösung vor der Aufgabe auf die Chromatographiesäule zu sammeln, um anstelle von Momentaufnahmen jeweils über die Analysendauer des Ionenchromatographen gemittelte Messungen zu bekommen. Diese Aufgabe wird von der Probenvorbereitungseinheit erledigt.

Die Probenvorbereitungseinheit besteht aus zwei Bronkhorst Massenflussmessern, einer Schlauchpumpe, zwei Sammelröhrchen aus Glas und einem Injektionsventil mit zwei je 100 μl fassenden Probenschleifen. Diese Komponenten sind über vier Dreiwegeventile zu zwei unabhängigen Kreisläufen zusammen geschaltet. Abbildung 5.3 zeigt eine schematische Darstellung dieser Anordnung.

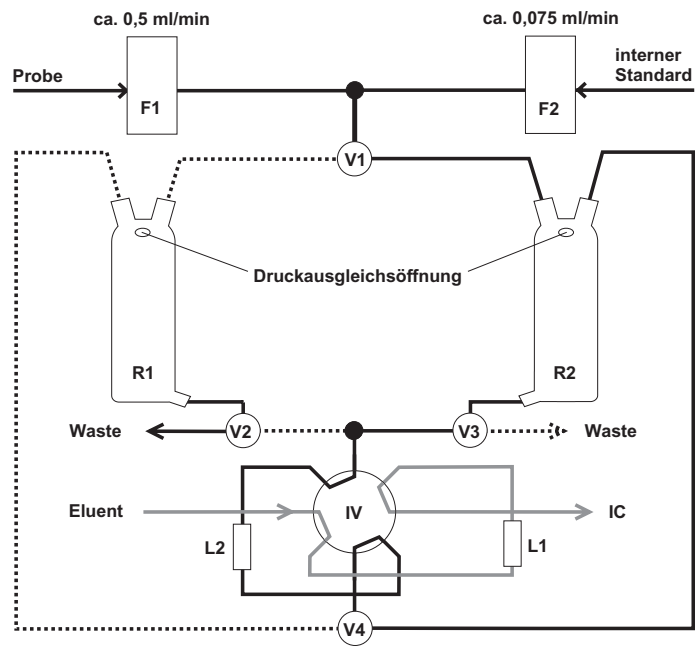
Die vom SJAC gesammelte Probenlösung wird über ein Dreiwegeventil in eines der beiden Sammelröhrchen geleitet. Die pro Zeiteinheit anfallende Probenmenge wird dabei mit Hilfe eines der beiden Flussmessern bestimmt und im Steuer-PC erfasst. Aus dem Sammelröhrchen wird über die Peristaltikpumpe permanent Probenlösung abgepumpt, durch eine der beiden Probenschleifen des Ionenchromatographen geleitet und wieder in das Sammelröhrchen zurückgeführt. Ein kleiner Magnetrührer im Sammelröhrchen sorgt dabei für die Durchmischung der Probe. Optional ist es möglich, die Probe mit einem internen Standard in einer bekannten Konzentration zu versetzen. In diesem Fall wird der zugehörige Fluss über den zweiten Flussmesser bestimmt und ebenfalls vom Steuer-PC erfasst.

Die Länge des Sammelintervalls wird allein durch die Dauer der ionenchromatographischen Analyse bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Dreiwegeventile und das Injektionsventil in die entgegengesetzte Position geschaltet. Der Inhalt der zuvor permanent mit Probenlösung gespülten Probenschleife wird nun in den Ionenchromatographen injiziert und das zugehörige Sammelröhrchen leer gepumpt. Gleichzeitig wird im zweiten Kreislauf die Probe für die nächste Injektion gesammelt und auf die beschriebene Art und Weise vorbereitet.

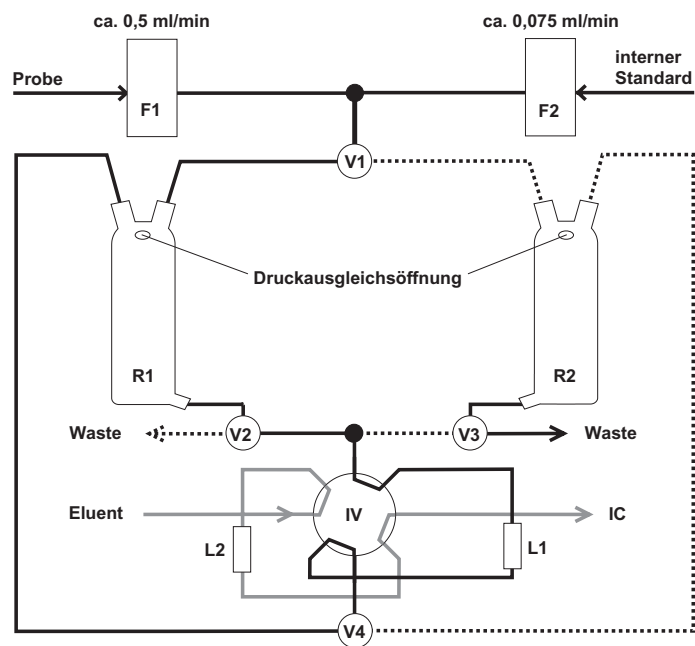
5.1.3 Das ionenchromatographische System

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung wird die Probenlösung mit einem Ionenchromatographen analysiert. Die Detektion und Quantifizierung der einzelnen Ionensorten erfolgt dabei über ihre Leitfähigkeiten. In diesem Abschnitt wird das chromatographische System so beschrieben, wie bis zu Beginn dieser Arbeit für die Bestimmung des Sulfat- und Nitratgehaltes von Aerosolpartikeln eingesetzt wurde. In Abschnitt 5.2 wird dann die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführte Erweiterung des Systems für die Analyse gemischter anorganisch-organischer Aerosole beschrieben.

Das ionenchromatographische System besteht aus einer Sykam S-1121 HPLC-Pumpe, einer Dionex DS3 Leitfähigkeitsmesszelle sowie einem Dionex CD20 Leitfähigkeitsdetektor. Zur chromatographischen Trennung von Sulfat und Nitrat wird eine Dionex AS12 Anionentrennsäule verwendet. Als Vorsäule zum Schutz der Trennsäule wird eine Dionex AG12 Vorsäule eingesetzt. Die mobile Phase besteht aus einem



(a) Schaltstellung A: Probe aus Kanal R1 wird analysiert; in Kanal R2 wird gesammelt.



(b) Schaltstellung B: Probe aus Kanal R2 wird analysiert; in Kanal R1 wird gesammelt.

Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Sample Preparation Unit (SPU)

Das Bild zeigt die beiden unterschiedlichen Kreisläufe, durch die jeweils ein Sammelröhrchen gefüllt wird, während der Inhalt des anderen Röhrchens im Ionenchromatographen analysiert wird.

Legende: F1, F2: Flussmesser; R1, R2: Sammelröhrchen; V1 - V4: Dreiwegeventile; IV: Injektionsventil; L1, L2: Probenschleife, IC: Ionenchromatograph

Natriumcarbonat/-hydrogencarbonat Eluenten (Na_2CO_3 : $2.4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$; NaHCO_3 : $8.0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$), dessen Grundleitfähigkeit vor der Detektion mit Hilfe eines elektrochemischen Dionex ASRS-Ultra Suppressors weitgehend unterdrückt wird. Dieser überführt den Eluenten in Kohlendioxid und Wasser und die in der Probe enthaltenen Salze in die entsprechenden Säuren. Der damit verbundene Austausch aller Kationen durch Oxoniumionen führt zu einer weiteren Steigerung der Empfindlichkeit, da Oxoniumionen aufgrund des Grotthuß-Mechanismus eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzen als andere Kationen. Der Ladungstransport erfolgt in diesem Fall nicht durch Ionenwanderung, sondern durch die erheblich schnellere Umlagerung von Wasserstoffbrückenbindungen (Atkins 1996, S. 793).

Um aus den gemessenen Leitfähigkeitssignalen auf die Konzentration des jeweiligen Ions in der Probenlösung zurückschließen zu können, wird vor jedem Experiment eine Kalibration des Ionenchromatographen mit Standardlösungen der zu quantifizierenden Substanzen in bekannter Konzentration durchgeführt. Die Konzentration einer Substanz ergibt sich dann als Produkt der Fläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks und einem Kalibrationsfaktor:

$$c_L(x) = A(x) \cdot f_x \quad (5.1)$$

$c_L(x)$: Konzentration der Substanz x in der Chromatographielösung in $\mu\text{g}/\text{kg}$

$A(x)$: Peakfläche für die Substanz x in Flächeneinheiten (FE)

f_x : Kalibrationsfaktor für die Substanz x in $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{FE})$

Die Umrechnung der in der Probenlösung bestimmten Konzentration einer Substanz in die entsprechende Konzentration im Aerosol erfolgt über das Anreicherungsverhältnis, welches sich aus dem Quotienten der im Sammelintervall vom SJAC gewonnenen Masse an Probenlösung und dem in der gleichen Zeit angesaugten Aerosolvolumen ergibt:

$$c_A(x) = c_L(x) \cdot \frac{m_L}{V_A} = c_L(x) \cdot \frac{F_L \cdot \rho_L}{F_A} \quad (5.2)$$

$c_A(x)$: Konzentration der Substanz x im Aerosol in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$c_L(x)$: Konzentration der Substanz x in der Chromatographielösung in $\mu\text{g}/\text{kg}$

V_A : Volumen des im Sammelintervall angesaugten Aerosols in m^3

m_L : Masse der im Sammelintervall gewonnenen Probenlösung in kg

F_A : Aerosolfluss aus der Kammer in m^3/min

F_L : Probenfluss aus dem SJAC in l/min

ρ_L : Dichte der Probenlösung in kg/l

Da es sich bei den mit Hilfe des SJAC gewonnenen Probenlösungen um hochverdünnte Lösungen mit Analyt-Konzentrationen unterhalb $1 \text{ mmol}/\text{l}$ handelt, kann in Gleichung 5.2 für die Dichte der Probenlösung in guter Näherung die Dichte von Wasser, also $1 \text{ kg}/\text{l}$, eingesetzt werden.

5.2 Optimierung der Ionenchromatographischen Methode

Da in früheren Aerosolkammer-Experimenten nur rein anorganische Aerosole untersucht wurden, war das im vorherigen Abschnitt beschriebene chromatographische Trennverfahren für die Analyse von Nitrat und Sulfat optimiert. Im Rahmen dieser Arbeit sollten jedoch Experimente mit Aerosolen durchgeführt werden, die neben Sulfat und Nitrat auch jeweils eine organische Dicarbonsäure enthalten. Daher wurde zunächst überprüft, ob unter Verwendung der etablierten chromatographischen Methode die gleichzeitige Bestimmung jeweils einer Dicarbonsäure neben Nitrat und Sulfat möglich ist.

Zur Bestimmung der Retentionszeiten der C_2 - C_7 Dicarbonsäuren wurden jeweils einzelne Chromatogramme von Standardlösungen dieser Säuren aufgenommen. Die resultierenden Chromatogramme sind in Abbildung 5.4 übereinander gelegt. Zum Vergleich wurde zusätzlich je ein Chromatogramm einer Probe von Sulfat und Nitrat eingezeichnet.

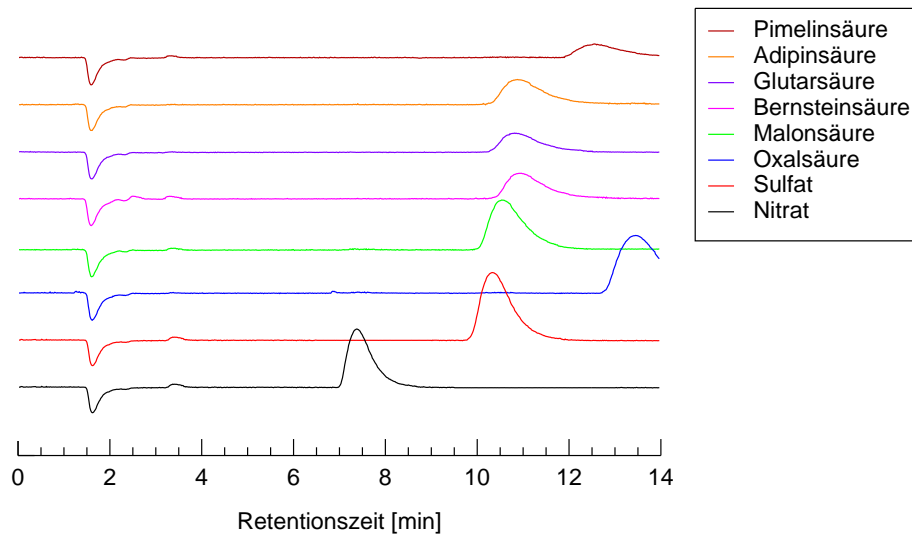


Abbildung 5.4: Dionex AS12A Trennsäule mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent
 Bis auf Oxalsäure und Pimelinsäure überlagern sich die Peaks aller getesteten Dicarbonsäuren mit dem Sulfatpeak.

Wie man leicht erkennt, eluieren die meisten der getesteten Dicarbonsäuren unter den gewählten Bedingungen im gleichen Zeitbereich wie Sulfat. Einzig Oxalsäure oder Pimelinsäure lassen sich mit dieser Methode von Sulfat abtrennen und quantifizieren. Im Fall der Pimelinsäure ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Retentionszeit recht nahe an der des Sulfates liegt, wodurch es bei höheren Analytkonzentrationen auch hier zu einer Überlagerung kommen könnte.

Keine der getesteten Dicarbonsäuren zeigt eine Koelution mit Nitrat. Diese Methode eignet sich also durchaus zur gleichzeitigen Quantifizierung von Nitrat und einer Dicarbonsäure, solange der Analyt frei von Sulfat ist. Dieser Fall tritt beispielsweise bei Aerosolkammer-Experimenten auf, bei denen ein rein organisches Aerosol untersucht wird.

Da die Mehrzahl der C_2 - C_7 Dicarbonsäuren sich mit der ursprünglich verwendeten Kombination von Trennsäule und Eluent nicht von Sulfat trennen ließen, war diesbezüglich eine Optimierung der Trennung erforderlich. Es wurde zunächst in der Literatur nach bekannten Methoden gesucht, Dicarbonsäuren ionenchromatographisch nachzuweisen. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die in der Literatur gefundenen Methoden.

Tabelle 5.1: Ionenchromatographischer Nachweis von Dicarbonsäuren

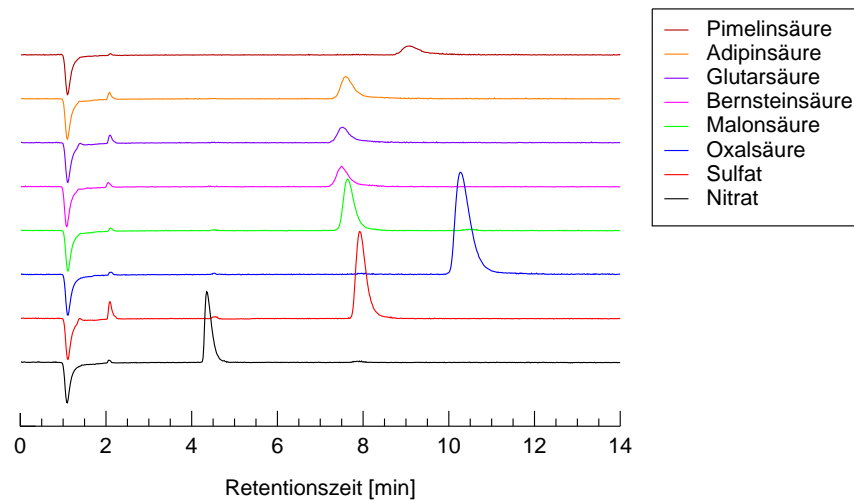
Quelle	Analyt	Trennsäule	Eluent	Gradient	Flussrate	Dauer
Kouvarakis u. a. (2002)	Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalsäure, u.a.	Dionex AS4A-SC	<i>k. A.</i>	nein	<i>k. A.</i>	<i>k. A.</i>
Röhrl und Lammel (2002)	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, u.a.	Dionex AS11-HC	$\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$	ja	<i>k. A.</i>	38-40 min
Röhrl (2000)	NO_3^- , SO_4^{2-} , Mono- und Dicarbonsäuren	Dionex AS10	50-100 mM NaOH	nein	<i>k. A.</i>	<i>k. A.</i>
Kerminen u. a. (1999)	Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Oxalsäure	Dionex AS11	0.4-25 mM NaOH	ja	<i>k. A.</i>	25 min
Ammann und Rüttimann (1995)	NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalsäure	Dionex AS11	1-45 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	ja	1-2 ml/min	25 min
Khwaaja (1995)	Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure	Dionex AS5A-5 μm	20mM NaOH	nein	<i>k. A.</i>	<i>k. A.</i>
Baltensperger und Kern (1988)	Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Oxalsäure	Dionex AS4A	0.5 mM NaHCO_3 1.3 mM Na_2CO_3	nein	2 ml/min	15 min

Die in Tabelle 5.1 aufgeführten Verfahren zur ionenchromatographischen Bestimmung von Dicarbonsäuren sind größtenteils für die Analyse realer atmosphärischer oder technischer Proben ausgelegt. Dementsprechend sind diese Methoden in den meisten Fällen für die Trennung komplexer Gemische verschiedenster organischer und anorganischer Analyten optimiert. Dabei ist die Dauer der chromatographischen Trennung meist nur von untergeordneter Bedeutung, da in der Regel eine zeitliche Trennung von Probennahme und Analyse vorliegt. Aus diesem Grund benötigen viele der publizierten Verfahren recht lange Analysendauern von häufig mehr als 30 Minuten. Derart lange Analysezeiten würden bei der SJAC/IC-Kombination zu einer deutlichen Verschlechterung der Zeitauflösung führen, die ja direkt von der Dauer der Chromatographischen Trennung abhängt. Allerdings werden die bei den im Rahmen dieser Arbeit geplanten Aerosolkammer-Experimenten zu untersuchenden Analyten neben Sulfat und Nitrat maximal eine Dicarbonsäure enthalten. Es ist also weder erforderlich, die verschiedenen Dicarbonsäuren voneinander trennen zu können, noch sind Koelutionen mit anderen als den genannten organischen oder anorganischen Matrixbestandteilen zu berücksichtigen. Somit ist es unter Umständen möglich, die Analysezeit beispielsweise durch Wahl einer höheren Flussrate für den Eluenten zu verkürzen. Folgende Kriterien waren bei der Suche nach einem geeigneten Trennverfahren zu beachten:

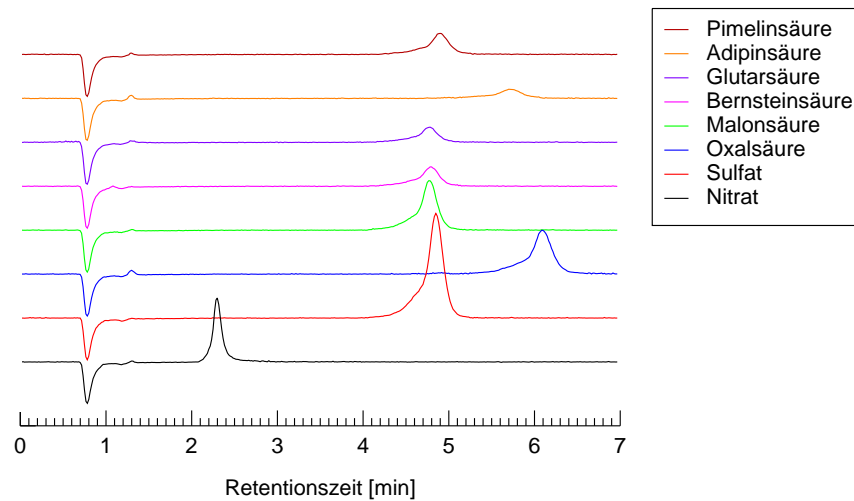
- Es soll ein Verfahren gefunden werden, mit dem gleichzeitig Nitrat, Sulfat und eine der C_2 - C_7 Dicarbonsäuren quantifiziert werden können. Eine Trennung der verschiedenen Dicarbonsäuren voneinander ist nicht erforderlich, da keine Experimente mit Aerosolen, die mehr als eine Dicarbonsäure enthalten, durchgeführt werden.
- Die Dauer der chromatographischen Trennung sollte eine Zeit von 15 Minuten nach Möglichkeit nicht überschreiten, um die Zeitauflösung der Messung nicht zu verringern.
- Die Verwendung von NaOH als Eluent ist mit einem gegenüber den herkömmlichen Carbonat-Eluenten deutlich erhöhten Aufwand verbunden. Dies resultiert aus der starken Tendenz des Natriumhydroxids, CO_2 aus der Umgebungsluft aufzunehmen und in Form von Carbonat zu binden. Da ein unkontrolliert steigender Carbonat-Anteil des Eluenten zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit führt, sind geeignete Maßnahmen erforderlich, um die Aufnahme von CO_2 zu verhindern. Aus diesem Grund sollte Natriumhydroxid nur dort als Eluent eingesetzt werden, wo dies unbedingt erforderlich ist.
- *Gradient-Verfahren*, bei denen die Konzentration bzw. die Zusammensetzung des Eluenten während der Trennung geändert wird, sollten vermieden werden, da sie mit der vorhandenen HPLC-Pumpe nicht realisiert werden konnten. Die Anschaffung einer neuen, für Gradienten geeigneten Pumpe sollte lediglich als letzte Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

Unter den in Tabelle 5.1 aufgeführten chromatographischen Verfahren sind vier isokratische Methoden. Kouvarakis u. a. (2002) machen keine Angaben zum verwendeten Eluenten. Da die von ihnen verwendete Trennsäule, eine Dionex AS4A-SC, gemäß den Spezifikationen des Herstellers standardmäßig mit einem Eluentgemisch aus Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ betrieben wird, liegt es nahe anzunehmen, dass dies auch für das von Kouvarakis u. a. (2002) beschriebene System gilt. Baltensperger und Kern (1988) verwenden eine Dionex AS4A Trennsäule, die sich von der AS4A-SC lediglich durch die fehlende Resistenz gegen organische Lösemittel unterscheidet. Als Eluent ist hier ein Gemisch aus 0.5 mM $NaHCO_3$ und 1.3 mM Na_2CO_3 angegeben. Sowohl Kouvarakis u. a. (2002) als auch Baltensperger und Kern (1988) verwenden die beschriebenen chromatographischen Methoden zur Trennung von Nitrat, Sulfat und weiteren anorganischen Anionen sowie Oxalsäure als einzige organische Komponente. Beide Verfahren sind einander also zumindest sehr ähnlich, möglicherweise sogar identisch.

Zur Überprüfung, ob sich die Dionex AS4A(-SC) Chromatographiesäule auch zur Trennung der übrigen Dicarbonsäuren von Nitrat und Sulfat eignet, wurden analog zu dem zuvor für die AS12A Trennsäule beschriebenen Vorgehen Einzelchromatogramme von Sulfat, Nitrat und den C₂ - C₇ Dicarbonsäuren aufgenommen. Dabei wurden zwei verschiedene Eluenten mit unterschiedlichem Verhältnis von Carbonat und Hydrogencarbonat getestet. In Abbildung 5.5 sind die resultierenden Chromatogramme zum Vergleich übereinander gelegt.



(a) Eluent A: 2.4 mM Na₂CO₃ / 0.8 mM NaHCO₃



(b) Eluent B: 1.8 mM Na₂CO₃ / 1.7 mM NaHCO₃

Abbildung 5.5: Dionex AS4A-SC Trennsäule mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluenten
 Mit Ausnahme von Oxalsäure und Adipinsäure koelutieren alle getesteten Dicarbonsäuren mit Sulfat. Dieser Befund ist unabhängig vom Carbonat/Hydrogencarbonat-Verhältnis des verwendeten Eluenten. Es treten jedoch in keinem Fall Koelutionen mit Nitrat auf. Bei sulfatfreien Proben können daher beide Verfahren für die Quantifizierung jeweils einer, in bestimmten Fällen auch zweier, Dicarbonsäuren neben Nitrat verwendet werden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig vom Verhältnis von Carbonat und Hydrogencarbonat im Eluenten mit Ausnahme von Oxalsäure alle getesteten Dicarbonsäuren mit Sulfat koeluiieren. Die Quantifizierung von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder Pimelinsäure in Gegenwart von Sulfat ist also unter Verwendung einer AS4A-SC Trennsäule in Verbindung mit einem Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluenten nicht möglich. Wie schon für die AS12A Trennsäule festgestellt, lässt sich aber auch die AS4A-SC Trennsäule für die Trennung der C₂ - C₇ Dicarbonsäuren von Nitrat einsetzen. Sie besitzt dabei gegenüber der AS12A den Vorteil deutlich kürzerer Retentionszeiten bei ansonsten identischen chromatographischen Bedingungen.

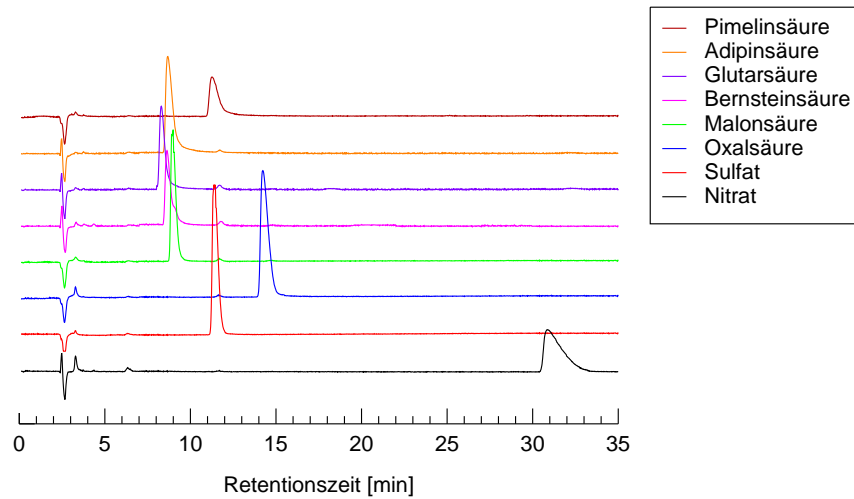
In Tabelle 5.1 sind noch zwei weitere isokratische Verfahren aufgeführt. Khwaja (1995) verwendet eine Dionex AS5A-5 μ m mit einem Natriumhydroxid-Eluenten zur Trennung von Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure. Allerdings werden hier keine Angaben zu anorganischen Anionen gemacht. Röhl (2000) hingegen beschreibt die Trennung organischer Mono- und Dicarbonsäuren von Nitrat und Sulfat unter Verwendung einer Dionex AS10 Trennsäule ebenfalls in Verbindung mit Natriumhydroxid als Eluenten. Da dies exakt die gewünschte Trennung beschreibt, wurde auch dieses Verfahren mit allen C₂ - C₇ Dicarbonsäuren getestet. Die entsprechenden Chromatogramme sind in Abbildung 5.6(a) dargestellt.

Der Vergleich der Einzelchromatogramme zeigt, dass hier zwar einige der Dicarbonsäuren gleichzeitig miteinander, jedoch mit Ausnahme von Pimelinsäure alle getrennt von Nitrat und Sulfat eluieren. Die Trennung der Dicarbonsäuren voneinander war aber, wie bereits erwähnt wurde, für die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Experimente nicht erforderlich. Auch wenn eine Basislinientrennung nicht in allen Fällen erreicht wird, ist die Trennung gut genug für die Quantifizierung der jeweiligen Säure neben Sulfat. Dieses Verfahren eignet sich also grundsätzlich für die geplanten Experimente. Allerdings besitzt Nitrat unter den beschriebenen Bedingungen eine Retentionszeit von über 30 Minuten, was eine deutliche Verschlechterung der Zeitauflösung der SJAC/IC-Messungen zur Folge hätte. Dieses Problem lässt sich jedoch durch Erhöhung der Flussrate des Eluenten von 1 ml/min auf 2.0 ml/min lösen, wie Abbildung 5.6(b) zeigt. Dies Güte der chromatographischen Trennung wird hierdurch nicht beeinflusst.

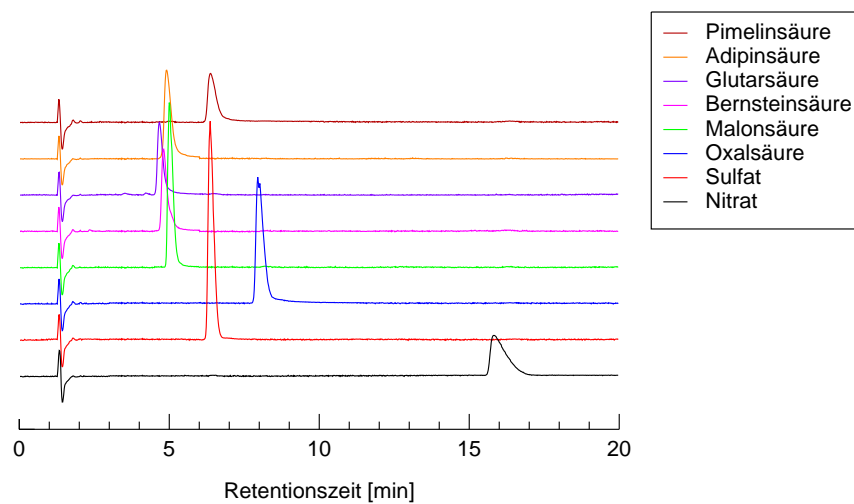
Es wurde also ein chromatographisches Verfahren zur gleichzeitigen Quantifizierung von Nitrat, Sulfat und einer Dicarbonsäure gefunden. Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht über die gefundenen Methoden und deren Einsatzmöglichkeiten. Für Oxalsäure bzw. sulfatfreie Proben stehen sogar mehrere Möglichkeiten zur Verfügung und es kann auf den arbeitsaufwändigen Einsatz von Natriumhydroxid-Eluenten verzichtet werden.

Tabelle 5.2: Chromatographischer Nachweis von Dicarbonsäuren neben Nitrat und Sulfat
Überblick über die getesteten chromatographischen Methoden und deren Anwendungsmöglichkeiten.

Trennsäule	Eluent	Flussrate	Dauer	Anwendung
Dionex AS12A	2.4 mM Na ₂ CO ₃ 0.8 mM NaHCO ₃	1.5 ml/min	< 15 min	Trennung von Nitrat, Sulfat und Oxalsäure Trennung von Nitrat, Oxalsäure und einer weiteren Dicarbonsäure
Dionex AS4A-SC	1.8 mM Na ₂ CO ₃ 1.7 mM NaHCO ₃	2.5 ml/min	< 10 min	Trennung von Nitrat, Sulfat und Oxalsäure Trennung von Nitrat, Oxalsäure und einer weiteren Dicarbonsäure
Dionex AS10	100 mM NaOH	2.0 ml/min	< 20 min	Trennung von Nitrat, Sulfat, Oxalsäure und einer weiteren Dicarbonsäure



(a) Flussrate 1.0 ml/min



(b) Flussrate 2.0 ml/min

Abbildung 5.6: Dionex AS10 Trennsäule mit Natriumhydroxid-Eluent

Außer für Pimelinsäure treten keine Koelutionen von Dicarbonsäuren mit Nitrat oder Sulfat auf. Die recht lange Analysendauer von über 30 Minuten lässt sich durch Erhöhung der Eluentflussrate deutlich verkürzen. Die Güte der Trennung wird dadurch nicht beeinflusst.

5.3 Messung von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und organischem Kohlenstoff

In einigen Experimenten wurden zur Analyse der Aerosolzusammensetzung neben der SJAC/IC-Kombination zwei weitere Instrumente eingesetzt. Dabei handelte es sich um ein Instrument zur Messung des Gesamtanteils organischen Kohlenstoffs (*engl.: total organic carbon, TOC*) der Firma Sievers sowie um ein als *AMANDA-Analysator* bezeichnetes Instrument zur Bestimmung von Ammoniak bzw. Ammonium. Letzteres wurde wie der SJAC vom Energy Research Center of the Netherlands (ECN) entwickelt. Beide Geräte wurden im Rahmen des EU-Projektes CASOMIO von Kooperationspartnern von ECN an der Aerosolkammer betrieben.

Die Aerosolproben für diese beiden Instrumente wurden mit Hilfe eines weiteren Steam-Jet Aerosol Collectors gesammelt, der analog zu dem an der Ionenchromatographie eingesetzten SJAC aufgebaut war. Da es sich bei den beiden hier beschriebenen Messverfahren jedoch um kontinuierliche Messungen handelte, konnte bei dem zweiten SJAC auf die Probenvorbereitungseinheit verzichtet werden.

Zur Messung der Ammonium-Konzentration in der Partikelphase wird die vom SJAC bereitgestellte Probenlösung vom AMANDA-Analysator mit einer Hydroxid-Lösung versetzt, wodurch das in der Probe enthaltene Ammonium selektiv in Form von gasförmigem Ammoniak ausgetrieben wird. Letzteres kann durch eine Teflon-Membran hindurch diffundieren und wird dort von hochreinem Wasser wieder aufgenommen und gelöst. Die Leitfähigkeit des Wassers vor und nach der Aufnahme von Ammoniak wird gemessen und die Differenz dieser Werte ist ein Maß für die ursprüngliche Ammonium-Konzentration der Probe.

Wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, ist dem SJAC zur Entfernung wasserlöslicher Gase aus dem angesaugten Aerosol ein Denuder vorgeschaltet. Wird anstelle der vom SJAC gesammelten Probe der partikulären Phase das Effluat dieses Denuders mit dem AMANDA-Analysator analysiert, so kann die Konzentration von gasförmigem Ammoniak im Aerosol bestimmt werden. In der Regel werden sowohl die NH_4^+ -Konzentration in der Partikelphase, als auch die NH_3 -Konzentration in der Gasphase gemessen, indem sequentiell zwischen den Proben aus dem SJAC und dem Denuder hin und her geschaltet wird.

Das TOC-Instrument wandelt den organischen Kohlenstoffanteil der Probe in CO_2 um, das dann nach einem ähnlichen Prinzip wie zuvor für Ammonium beschrieben detektiert werden kann. Hierzu wird die flüssige Probe mit UV-Licht bestrahlt, wodurch die enthaltenen organischen Verbindungen photolysiert werden. Das dabei entstehende CO_2 wird über eine Membran selektiv abgetrennt und in entionisiertem Wasser gelöst. Die Leitfähigkeit der resultierenden Carbonat-Lösung wird gemessen und ist ein Maß für den Kohlenstoff-Gehalt der Probe.

Auch das TOC-Instrument kann wahlweise für die Analyse der Gas- oder Partikelphase des Aerosols angewendet werden indem entweder die aus dem SJAC oder die aus dem Denuder kommende Lösung analysiert wird. Beide Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit angewendet (vgl. Kapitel 7 und 8)

Kapitel 6

Aerosolkammer-Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Experimente an der großen Aerosolkammer des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. In den nachfolgenden Abschnitten werden zunächst der Aufbau der Aerosolkammer und die allgemeine Durchführung der Experimente beschrieben. Die Auswertung der Experimente sowie die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Teil IV dieser Arbeit.

6.1 Aufbau der Aerosolkammer

Abbildung 6.1 zeigt schematisch den Aufbau der Aerosolkammer (Mentel und Wahner 1996). Die Kammer hat ein Volumen von ca. 260 m^3 und verfügt über eine gasdichte Außenwand aus Aluminium sowie eine chemisch inerte Innenwand aus FEP-Teflon. Die Gesamtoberfläche der Innenwand beträgt ca. 250 m^2 , womit sich ein Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von etwa 0.96 m^{-1} ergibt. Ein niedriges Verhältnis der Wandoberfläche zum Volumen ist notwendig, um Störungen durch Wandeffekte zu minimieren.

Da die Teflonfolie permeabel für Gase ist, wird der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden kontinuierlich mit trockener, gereinigter Luft gespült. Hierdurch wird verhindert, dass Spurengase sich im Zwischenraum anreichern und Memoryeffekte durch Rückdiffusion in die Aerosolkammer hervorrufen können. Bedingt durch diese Spülung des Wandzwischenraumes herrscht ein stetiger, aber langsamer Verlust von Spurengasen aus der Kammer.

Eine möglichst homogene Verteilung der Spurengase und Aerosolpartikel in der Reaktionskammer wird über konvektive Durchmischung erreicht, welche durch eine gepulst arbeitende Fußbodenheizung (Periode: 2.5 h ; Amplitude: $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) hervorgerufen wird. Bedingt hierdurch zeigen Temperatur und relative Feuchte eine sinusförmige, antikorrelierte Oszillation [siehe Abbildung 8.1(a)]. Die typische Zeitskala für die Durchmischung der Kammer liegt im Bereich von weniger als zehn Minuten (Stier 1996). Alle Experimente werden bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt.

Zur Erzeugung des Aerosols wird in einer Vorkammer eine wässrige Lösung der gewünschten Aerosolkomponenten über zehn Dispersionsdüsen versprüht. Hierbei entsteht ein feiner Nebel, der durch ein Rohr in die Kammer gelangt (Stier 1996). In der Vorkammer herrscht eine relative Luftfeuchte von annähernd 100%. Gelangt das hier erzeugte Aerosol in die Kammer, in der die Luftfeuchte in der Regel zwischen 60 und 70% liegt, equilibrieren die Aerosoltröpfchen entsprechend der in Abbildung 2.2 gezeigten Hysterese durch Abgabe von Wasser. Liegt die relative Feuchte in der Kammer unter der Deliquensenzfeuchte der jeweiligen Partikel, bildet sich ein metastabiles Aerosol.

Die Größenverteilung der erzeugten Aerosolpartikel wird mit einem Elektromobilitätsanalysator (*Scanning Mobility Particle Sizer*, *SMPS*) und einem aerodynamischen Partikelanalysator (*Aerodynamic Particle Sizer*, *APS*) gemessen. Zur Messung der Konzentrationen der wichtigsten Spurengase werden

ein Fourier-Transformations Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer), ein Chemilumineszenzdetektor für NO und ein UV-Detektor für O₃ verwendet. Die Zusammensetzung der Partikelphase wird ionenchromatographisch mit der in Abschnitt 5.1 beschriebenen SJAC/IC-Kombination bestimmt. In einigen Experimenten werden zusätzlich die Konzentrationen von NH₄⁺ in der kondensierten Phase und von NH₃ in der Gasphase mit einem Ammonium-Detektor vom Typ AMANDA sowie die Gesamtkonzentration organischen Kohlenstoffs wahlweise in der Gas- oder Partikelphase mit einem TOC-Analysator gemessen.

Neuerdings stehen darüber hinaus ein Aerosol-Massenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne und ein Protonen-Transfer-Massenspektrometer (PTR-MS) der Firma IONICON Analytik zur Verfügung, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch noch nicht verwendet wurden.

6.2 Durchführung der Aerosolkammer-Experimente

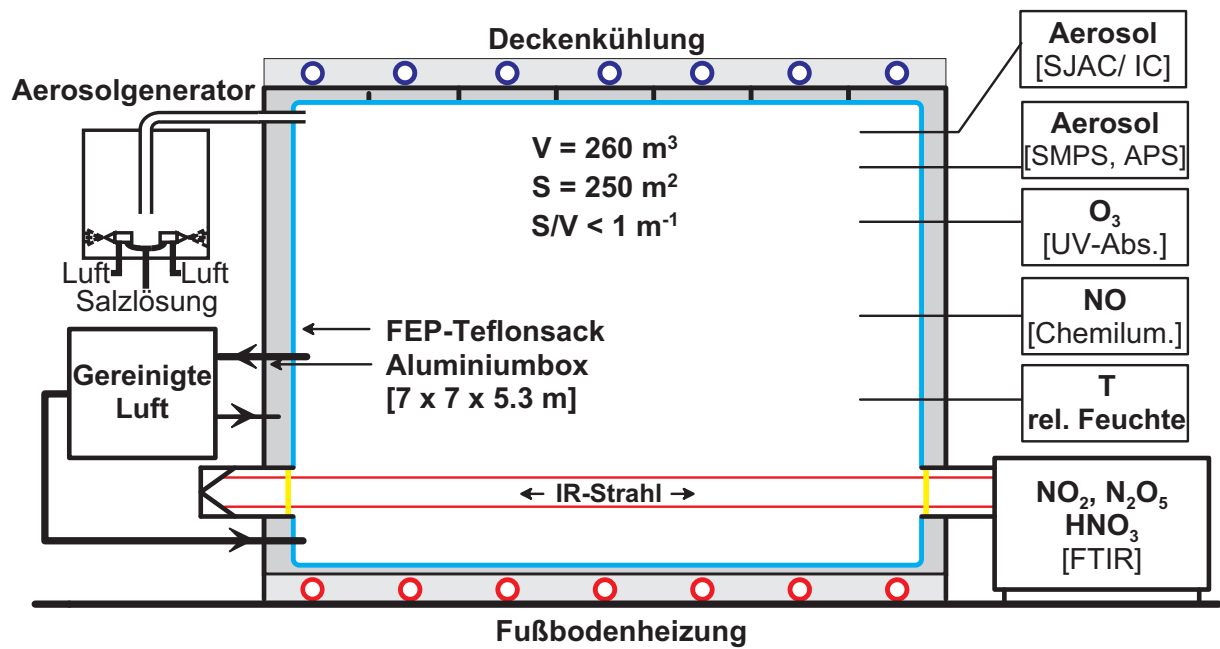
Die Aerosolkammer wird vor jedem Experiment 24 Stunden mit synthetischer Luft (*Linde* Lipur, Reinheit 6.0) gespült. Die relative Luftfeuchte in der Kammer sinkt dabei jeweils unter 1%. Durch Verdampfen der benötigten Menge hochreinen Wassers (*Millipore* Milli-Q) wird die Kammer dann auf den gewünschten Wert befeuchtet. Das Aerosol wird in einer Vorkammer durch Versprühen einer wässrigen Lösung durch zehn Zweistoffdüsen erzeugt und gelangt mit dem Produktionsstrom über ein Rohr in die Kammer. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Typen von Aerosolkammer-Experimenten durchgeführt:

Experimente zur Untersuchung von Phasengleichgewichten: Experimente von diesem Typ wurden durchgeführt, um die Verteilung semivolatiler organischer Substanzen zwischen der Partikelphase und der Gasphase in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte zu studieren. In diesen Experimenten wird das Aerosol bei vergleichsweise niedrigen relativen Feuchten (ca. 40%) in der Kammer vorgelegt. Im weiteren Verlauf des Experimentes wird die relative Feuchte in der Kammer durch Verdampfen von hochreinem Wasser über mehrere Stunden auf etwa 90% erhöht.

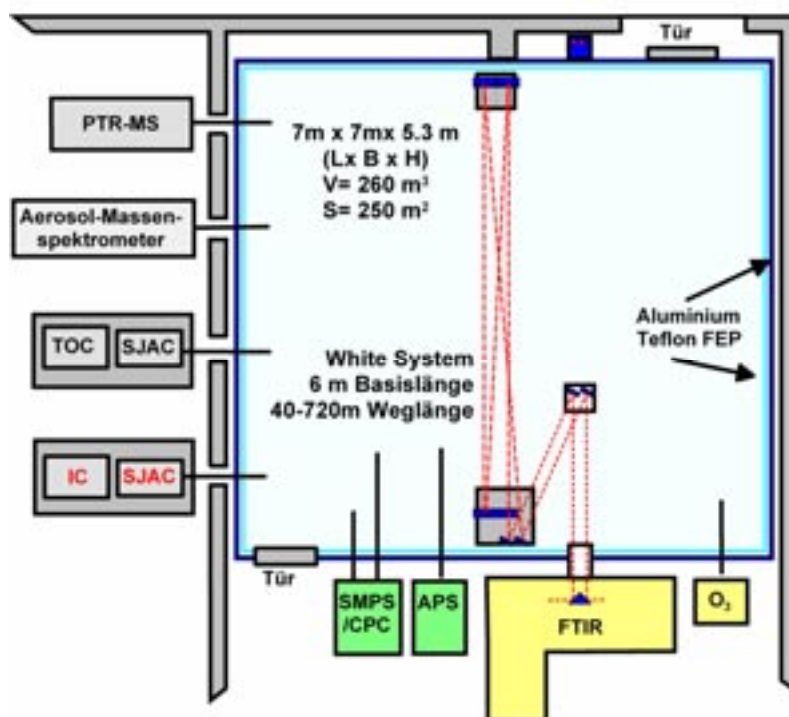
Hydrolyse-Experimente: Bei einigen Experimenten wurde das Aerosol durch die heterogene Hydrolyse von in situ produziertem N₂O₅ prozessiert. Diese Reaktion ist ein wichtiger nächtlicher Verlustpfad für Stickoxide aus der Atmosphäre. Der Anteil der gaskinetischen Stöße von N₂O₅-Molekülen mit Aerosolpartikeln, der zur Hydrolyse und damit zur Bildung von HNO₃ führt, wird als *Reaktionswahrscheinlichkeit* $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ bezeichnet. Letztere kann als Maß für die Verfügbarkeit von Wasser an der Partikeloberfläche verwendet werden.

Zur Produktion von N₂O₅ in der Aerosolkammer wird nach dem Aerosoleinlass zunächst NO₂ (0.998% NO₂ in N₂) in die Kammer eingelassen. Die NO₂-Konzentration wird dann über ein bis zwei Stunden verfolgt um die Wandverlustrate zu bestimmen. Anschließend wird durch Zugabe von O₃ die Bildung von NO₃ und schließlich N₂O₅ initiiert. Das benötigte O₃ wird aus O₂ (*Linde*, Reinheit 4.8) durch eine stille elektrische Entladung erzeugt. Entstehendes N₂O₅ wird in die Aerosolpartikel aufgenommen und kann dort zu HNO₃ hydrolysiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für einige rein organische bzw. gemischte organisch-anorganische Systeme Reaktionswahrscheinlichkeiten der heterogenen N₂O₅-Hydrolyse bestimmt und mit Ergebnissen früherer Untersuchungen der N₂O₅-Hydrolyse an rein anorganischen Aerosolen von Folkers u. a. (2003) verglichen. Hauptsächlich diente die heterogene N₂O₅-Hydrolyse hier jedoch als Werkzeug zur Untersuchung des Einflusses organischer Aerosolkomponenten auf die Verfügbarkeit von Wasser in den Aerosolpartikeln. Zusätzlich wurden die Auswirkungen der bei der Hydrolyse in der Partikelphase produzierten Salpetersäure auf die gemischten Aerosole untersucht.



(a) Seitenansicht



(b) Draufsicht

Abbildung 6.1: Die Aerosolkammer hat ein Volumen von 260 m^3 und ein Oberfläche/Volumen-Verhältnis von weniger als 1 m^{-1} . Das Aerosol wird in einer Vorkammer mit Hilfe von Dispersionsdüsen erzeugt. Mittels FTIR-Spektroskopie werden die Konzentrationen der wichtigsten Spurengase gemessen. NO und O_3 werden zusätzlich von einem Chemilumineszenzdetektor bzw. einem UV-Detektor gemessen. Zur Untersuchung der kondensierten Phase kommen ein SMPS, ein APS und eine SJAC/IC-Kombination zum Einsatz. In einigen Experimenten wurden zusätzlich ein TOC-Messgerät und ein Ammonium-Detektor vom Typ AMANDA eingesetzt. Seit Kurzem sind weiterhin ein Aerosol-Massenspektrometer (AMS) und ein Protonen-Transfer-Massenspektrometer (PTR-MS) an der Kammer verfügbar.

Teil IV

Auswertung der Aerosolkammer-Experimente

Kapitel 7

Prozessierung gemischter organisch-anorganischer Aerosole durch N_2O_5 -Hydrolyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Aerosolkammer-Experimente durchgeführt, bei denen gemischte bzw. organische Aerosole durch die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 prozessiert wurden. Tabelle 7.1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Parameter dieser Experimente.

Tabelle 7.1: Durchgeführte N_2O_5 -Hydrolyse-Experimente

Die angegebenen Werte für relative Feuchte und Temperatur sind jeweils Mittelwerte über den Experimentzeitraum.

Experiment	Aerosol	r.F. [%]	T [K]
I	NH_4NO_3 / Bernsteinsäure	68.5	297.5
II	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Oxalsäure	60.8	300.2
III	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Bernsteinsäure	67.4	296.7
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Glutarsäure	64.0	296.8
V	NH_4HSO_4 / Glutarsäure	49.6	294.7
VI	Oxalsäure	73.5	296.8
VII	Malonsäure	64.2	296.5
VIII	Bernsteinsäure	70.8	295.7
IX	Glutarsäure	66.9	295.9

Im folgenden Abschnitt wird zunächst anhand der Experimente I und III ein Vergleich zweier unabhängiger Methoden zur Messung der Partikelphasen-Konzentration der Dicarbonsäure beschrieben. Anschließend werden in Abschnitt 7.2 bei den Hydrolyse-Experimenten beobachtete Nebeneffekte gezeigt und diskutiert. Abschnitt 7.3 befasst sich dann schließlich mit den für die gemischten Systeme bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten der heterogenen N_2O_5 -Hydrolyse.

7.1 Gerätevergleich TOC / IC

Mit der SJAC/IC-Kombination und der von den Kooperationspartnern von ECN betriebenen SJAC/TOC-Kombination standen bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aerosolkammer-Experimenten zwei unabhängige Methoden zur Bestimmung der Dicarbonsäure-Konzentration in der Partikelphase zur Verfügung. Während der bei der SJAC/IC-Kombination eingesetzte Ionenchromatograph eine substanzspezifische Quantifizierung der partikulären Aerosolbestandteile ermöglicht, wird von der SJAC/TOC-Kombination die Summe des organischen Kohlenstoffes gemessen. Da bei den hier beschriebenen Aerosolkammer-Experimenten jeweils nur eine organische Substanz im untersuchten Aerosol enthalten ist, kann der gemessene Kohlenstoffgehalt in eine äquivalente Menge der Dicarbonsäure umgerechnet werden. Abbildung 7.1 zeigt die mit beiden Verfahren gemessenen Partikelzusammensetzungen für die Experimente I und III.

Die beiden mit den verschiedenen Instrumenten gemessenen Konzentrationsverläufe für Bernsteinsäure stimmen in beiden Fällen insgesamt sehr gut überein. Einzig in Experiment III treten im letzten Drittel des Experimentes Abweichungen auf. Diese beruhen auf einer Verschlechterung der ionenchromatographischen Trennung von Sulfat und Bernsteinsäure infolge einer zu schnellen Alterung des Natronlauge-Eluenten. Hierdurch sind die beiden Peaks nicht mehr basisliniengetrennt, was bei der Integration zu einer Überschätzung der Fläche des Bernsteinsäurepeaks führt. Bei der Auswertung von Experiment III werden in diesem Zeitintervall deshalb die Ergebnisse der TOC-Messung zugrunde gelegt.

7.2 Im Rahmen der Experimente beobachtete Effekte

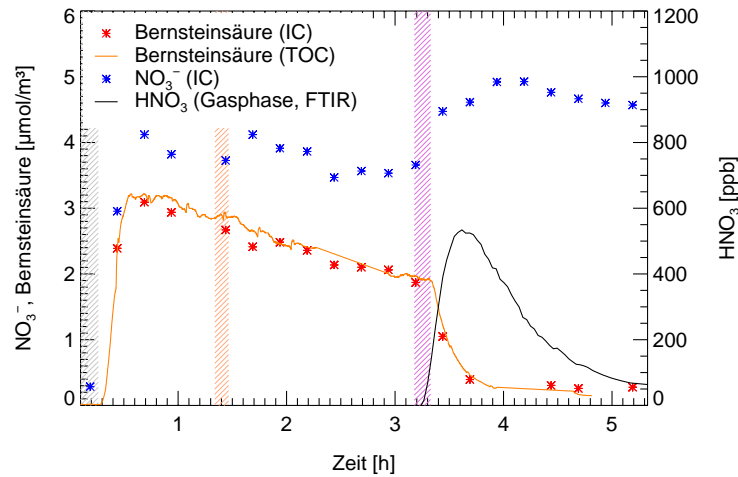
7.2.1 Evaporation und Renukleation der organischen Säure

In Tabelle 7.2 sind die wichtigsten Parameter für die Erzeugung der in Experiment I und III untersuchten Aerosole zusammengestellt.

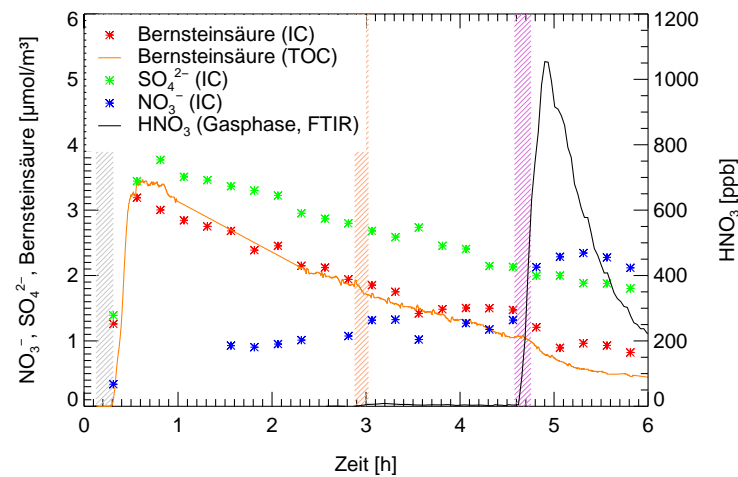
Tabelle 7.2: Parameter der Aerosolerzeugung für die Experiment I und III

Parameter	Experiment I	Experiment III
$c_{\text{Lsg.}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	0.0625 mol/l	-
$c_{\text{Lsg.}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$	-	0.0625 mol/l
$c_{\text{Lsg.}}(\text{Bernsteinsäure})$	0.0625 mol/l	0.0625 mol/l
Dauer Aerosoleinlass	10 min	11 min

In den zur Aerosolerzeugung verwendeten Stammlösungen lagen die organische und die anorganische Komponente jeweils in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 vor. Dies kann man mit den unmittelbar nach Aerosoleinlass gemessenen Konzentrationen in der Partikelphase vergleichen. Während die Messungen zu Experiment III dieses Stoffmengenverhältnis von 1:1 innerhalb der Messgenauigkeit recht gut widerspiegeln, liegt zu Beginn von Experiment I die gemessene Konzentration von Bernsteinsäure etwa 25% unter der gemessenen Nitratkonzentration. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Fall Bernsteinsäure aus dem Aerosol evaporiert. Gasphasen-Messungen für Bernsteinsäure, die dies bestätigen könnten, wurden bei diesen Experimenten nicht durchgeführt. Dennoch gibt es Hinweise darauf, dass eine Evaporation von Bernsteinsäure stattfindet.



(a) Experiment I



(b) Experiment III

Abbildung 7.1: Gemessene Partikelzusammensetzung für die Experimente I und III

Die schraffierten Bereiche markieren jeweils den Aerosoleinlass (grau) und den Einlass von NO_2 (orange) sowie O_3 (blau) in die Kammer. Ionenchromatographisch gemessene Konzentrationen sind als Symbole, durch Messung des organischen Kohlenstoffs bestimmte Konzentrationen als orange Linien eingezeichnet. Die schwarzen Linien zeigen mittels FTIR in der Gasphase gemessene HNO_3 -Konzentrationen.

In Abbildung 7.2 sind die beim Einlass des frisch erzeugten Aerosols ablaufenden Prozesse schematisch dargestellt. Das Aerosol wird in einer Vorkammer durch Versprühen der Stammlösung erzeugt, wodurch sich dort eine relative Luftfeuchte nahe 100% einstellt. Entsprechend besitzen die generierten Aerosoltröpfchen einen hohen Wassergehalt. Gelangt das so erzeugte Aerosol in die Aerosolkammer, in der eine relative Luftfeuchte von etwa 65% herrscht, geben die Aerosolpartikel spontan einen Teil des Wassers ab. Die Konzentration der gelösten Partikelbestandteile steigt demnach an.

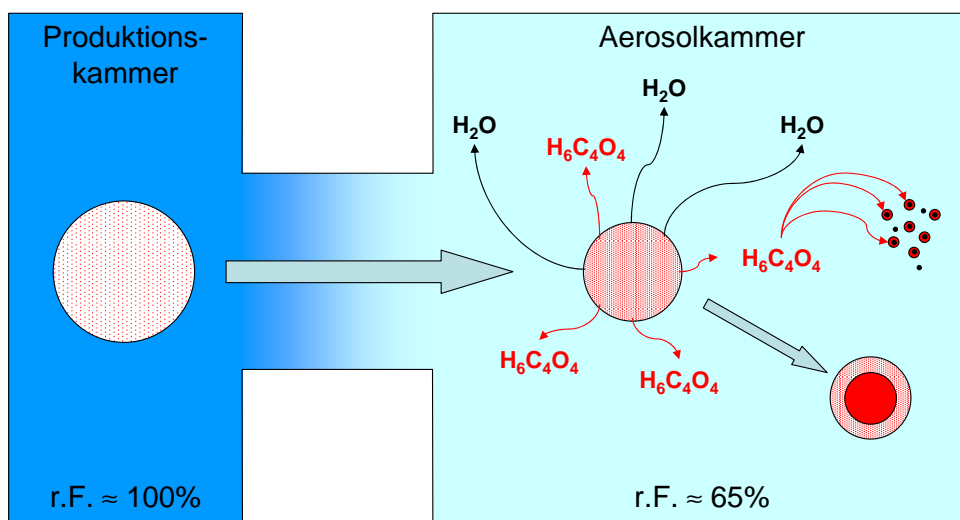


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Prozesse beim Aerosoleinlass

Der Molenbruch des Wassers in einem wässrigen Aerosolpartikel ist in erster Näherung gegeben durch

$$x_W = \frac{\text{r.F. [\%]}}{100} . \quad (7.1)$$

Anhand dieser Näherung lässt sich der Molenbruch von Bernsteinsäure in der Partikelphase abschätzen, der erreicht würde, wenn keine Evaporation von Bernsteinsäure eintritt. Unter Verwendung von

$$n_W = \frac{x_W}{1 - x_W} \cdot \sum_S n_S \quad (7.2)$$

mit $\sum_S n_S = n_{NH_4^+} + n_{NO_3^-} + n_{\text{Bernsteinsäure}}$

erhält man einen Wert von etwa 0.1 für den Molenbruch von Bernsteinsäure. Hierbei wurde sowohl für Bernsteinsäure als auch für Ammonium die für Nitrat gemessene Stoffmenge eingesetzt, um das in der ursprünglichen Lösung herrschende Stoffmengenverhältnis von 1:1 zwischen Ammoniumnitrat und Bernsteinsäure wiederzugeben. Der entsprechende Molenbruch einer gesättigten Bernsteinsäure-Lösung wurde in Tabelle 4.7 mit 0.013 angegeben. Offensichtlich wird also in den Aerosolpartikeln die makroskopische Löslichkeit von Bernsteinsäure deutlich überschritten. Das System kann darauf grundsätzlich entweder durch Kristallisation oder durch Evaporation von Bernsteinsäure reagieren. Lightstone u. a. (2000) haben jedoch gezeigt, dass der Deliquenzpunkt für gemischte Partikel aus Bernsteinsäure und Ammoniumnitrat unterhalb des für reines Ammoniumnitrat geltenden Wertes von 61.8% r.F. liegt. Der Rekrystallisationspunkt für diese gemischten Partikel wurde von Lightstone u. a. (2000) bei einem Massenanteil von 50% Bernsteinsäure zu 44.8% r.F. bestimmt. Eine Rekrystallisation der Partikel kann daher bei der in Experiment I herrschenden mittleren relativen Feuchte von 68.5% ausgeschlossen werden. Vielmehr ist von flüssigen Partikeln auszugehen.

Die gemessene Bernsteinsäure-Konzentration liegt zu Beginn von Experiment I um etwa $1 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ unterhalb der gemessenen Nitratkonzentration. Eine entsprechend hohe Gasphasen-Konzentration von Bernsteinsäure würde einem Dampfdruck von $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ entsprechen. Dieser Wert liegt zwei Größenordnungen über den in Tabelle 4.5 angegebenen Literaturwerten für den Sättigungsdampfdruck von Bernsteinsäure über dem Festkörper, bzw. über einer gesättigten Lösung. Daher ist bei einer Evaporation in dieser Größenordnung eine Rekrondensation der Bernsteinsäure auf in der Kammer vorhandenenen Kon-

densationskeimen denkbar. Abbildung 7.3 zeigt, dass die während Experiment I gemessene Partikelverteilung eine Nukleationsmode bei einem Partikeldurchmesser von etwa 25 nm aufweist. Dieser Durchmesser ist zu klein, als dass es sich um getrocknete Partikel des ursprünglichen Aerosols handeln könnte. Weiterhin liegt er zwar unterhalb des vom Steam Jet Aerosol Collector erfassten Größenbereiches, jedoch ist der Beitrag dieser Mode zur gesamten Aerosolmasse zu gering, um damit den in den Messungen beobachteten Verlust von Bernsteinsäure zu erklären. Die Anwesenheit einer Nukleationsmode deutet aber auf das Vorliegen eines übersättigten Dampfes hin. Sie ist damit ein guter Hinweis darauf, dass die oben beschriebenen Prozesse in der Kammer tatsächlich stattfinden.

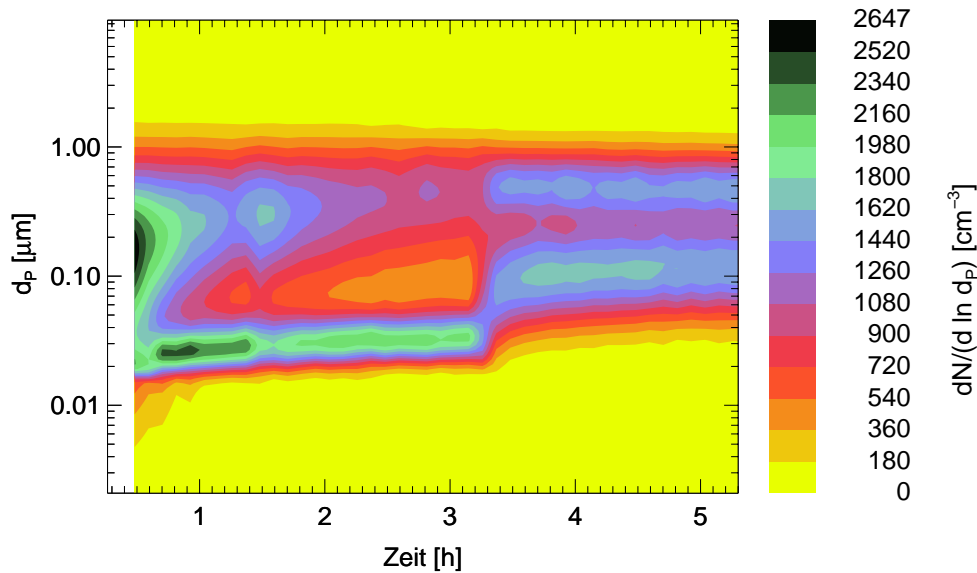


Abbildung 7.3: Partikelverteilung zu Experiment I

Die gemessene Partikelverteilung weist eine Mode von Partikeln mit Durchmessern um etwa 25 nm auf. Dieser Größenbereich ist typisch für durch Nukleation neu gebildete Partikel.

Auch für die Atmosphäre könnten derartige Prozesse relevant sein. Kulmala u. a. (2004) haben kürzlich eine Theorie zur Erklärung von Partikelneubildung in der Atmosphäre vorgestellt. In Analogie zur Köhler-Theorie, die die Wolkenbildung in einem übersättigten Wasserdampf beschreibt, postulieren sie eine Aktivierung thermodynamisch stabiler, anorganischer Cluster in einem übersättigten organischen Dampf und daraus resultierend ein spontanes und schnelles Wachstum der Cluster zu Aerosolpartikeln.

Zu Beginn von Experiment III wird das in der Stammlösung vorgelegte Stoffmengenverhältnis zwischen Bernsteinsäure und Sulfat von den Messungen der Partikelzusammensetzung annähernd bestätigt. Obwohl auch hier die makroskopische Löslichkeit von Bernsteinsäure in den Partikeln deutlich überschritten wird, findet beim Einlass des frischen Aerosols in die Kammer keine signifikante Abgabe von Bernsteinsäure an die Gasphase statt. Dementsprechend wird auch keine Partikelneubildung beobachtet, wie die in Abbildung 7.4 dargestellte Partikelgrößen-Verteilung zeigt.

Offenbar kann die Bernsteinsäure durch das Ammoniumsulfat-Aerosol besser fixiert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert das Gleichgewicht zwischen den in den Partikeln vorliegenden Sulfat- und Hydrogensulfat-Ionen:



Durch dieses Gleichgewicht eines korrespondierenden Säure-Basen-Paares werden die bei der schwachen Dissoziation der Dicarbonsäure entstehenden Protonen abgefangen und dadurch das Dissoziations-

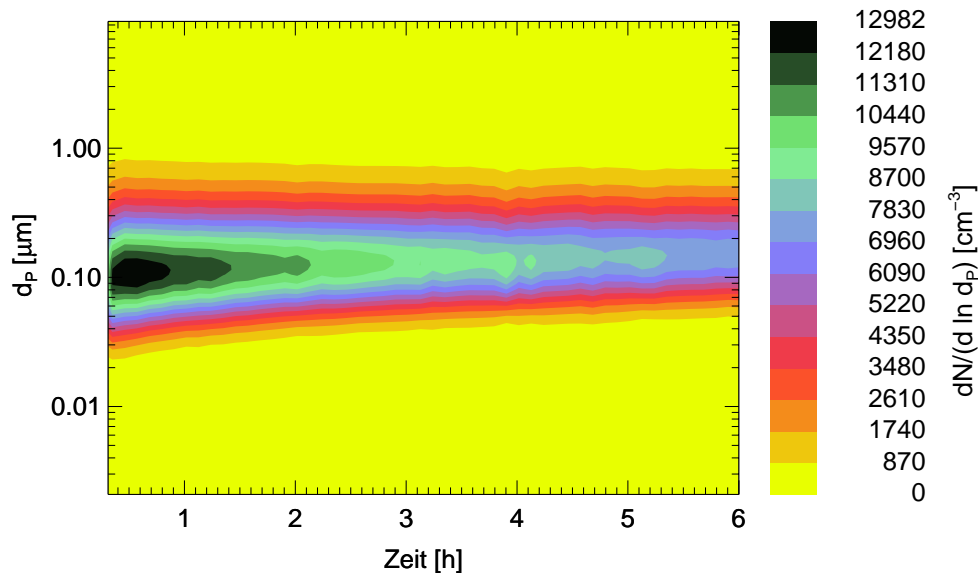


Abbildung 7.4: Partikelverteilung zu Experiment III

Die gemessene Partikelverteilung enthält keinen Hinweis auf Partikelneubildung.

Gleichgewicht der Dicarbonsäure in Richtung der Dissoziierten Form verschoben. Daraus resultiert eine Erniedrigung des Gleichgewichts-Dampfdruckes der Dicarbonsäure.

Vergleicht man die zu Beginn beider Experimente gemessenen Konzentrationen der anorganischen Aerosolkomponenten miteinander, so entsteht auch hier ein konsistentes Bild. In beiden Experimenten wurden alle Komponenten in der Stammlösung in der gleichen Stoffmengenkonzentration von 0.0625 mol/l vorgelegt. Da auch die Dauer der Aerosolerzeugung in beiden Fällen ungefähr gleich war, erwartet man auch etwa gleiche Konzentrationen der anorganischen Komponenten im resultierenden Aerosol. Tatsächlich wird hier in beiden Experimenten eine Konzentration von etwa $4 \mu\text{mol/m}^3$ gemessen.

Sowohl in Experiment I als auch in Experiment III nimmt die Bernsteinsäure-Konzentration über den Zeitraum vom Aerosoleinlass bis zum Start der heterogenen N_2O_5 -Hydrolyse deutlich schneller ab, als die Konzentration der anorganischen Aerosolkomponente. Für die Bernsteinsäure muss also gegenüber Sulfat bzw. Nitrat ein zusätzlicher Verlustpfad aus der Partikelphase bestehen. Der Verlust der anorganischen Aerosolkomponente ist jeweils in erster Linie durch den Gesamtverlust von Aerosolpartikeln infolge von Sedimentation bzw. Kollision mit den Kammerwänden bestimmt. Verdunstet nun ein Teil der organischen Säure aus den Partikeln, so kann dieser infolge von Wandeffekten verloren gehen. Aufgrund des dynamischen Phasengleichgewichtes, wird der Gleichgewichts-Dampfdruck der Dicarbonsäure jedoch durch weitere Evaporation aus der Partikelphase aufrecht erhalten. In Summe resultiert aus diesen Prozessen ein stetiger Transport von Bernsteinsäure aus den Aerosolpartikeln an die Kammerwände, was die verglichen mit Sulfat schnellere Abnahme der Bernsteinsäure-Konzentration in den Aerosolpartikeln erklärt.

7.2.2 Verdrängung der organischen Säure aus der Partikelphase durch HNO_3

Durch die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 entsteht in den Aerosolpartikeln HNO_3 . In beiden Experimenten wird daher unmittelbar nach der Initiierung der Hydrolyse ein Anstieg der Nitrat-Konzentration in der Partikelphase um jeweils rund $1 \mu\text{mol/m}^3$ beobachtet. Der weitaus größte Teil der Salpetersäure wird direkt an die Gasphase abgegeben. Entsprechend steigt die Gasphasen-Konzentration von HNO_3 nach

dem Einsetzen der heterogenen Hydrolyse instantan auf 600 ppb in Experiment I bzw. gut 1000 ppb in Experiment III an.

Betrachtet man die Reaktion der Bernsteinsäure auf die Aufnahme von HNO_3 in die Partikelphase, so zeigen die beiden Experimente ein völlig unterschiedliches Verhalten. Während in Experiment I die Konzentration der Bernsteinsäure schlagartig abnimmt, wird dieser Effekt in Experiment III nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet. Der rapide Abfall der Bernsteinsäure-Konzentration in Experiment I lässt sich mit einer starken Ansäuerung des Ammoniumnitrat-Aerosols durch die Aufnahme von Salpetersäure erklären. Die starke Säure HNO_3 vertreibt die schwächere Dicarbonsäure aus der Lösung, indem sie deren Dissoziations-Gleichgewicht noch stärker in Richtung der undissoziierten Form drängt. Im Fall des Ammoniumsulfat-Aerosols in Experiment III kann die Ansäuerung durch Verschiebung des bereits in Gleichung 7.3 gezeigten Gleichgewichtes zwischen Sulfat und Hydrogensulfat abgepuffert werden. Der pH-Wert der Partikelphase nimmt somit deutlich weniger ab und die Verdrängung der Dicarbonsäure fällt entsprechend schwächer aus.

Dieser Effekt wurde auch in anderen Aerosolkammer-Experimenten beobachtet. Dabei lag das Ausmaß der Vertreibung der Dicarbonsäure zwischen den hier beschriebenen Grenzfällen einer vollständigen Vertreibung der Säure (Experiment I) und einer annähernd unbeeinflussten Dicarbonsäurekonzentration in der Partikelphase (Experiment III). Die Erhöhung der Gasphasen-Konzentration semivolatiler organischer Verbindungen infolge dieses Effektes könnte Auswirkungen auf die Nukleation und das Wachstum neuer Aerosolpartikel haben.

7.3 Ergebnisse der Experimente zur heterogenen Hydrolyse von N_2O_5

Aus der zeitlichen Abnahme der mittels FTIR gemessenen Gasphasen-Konzentration von N_2O_5 und der aus den ebenfalls gemessenen Partikelanzahl-Verteilungen berechneten Gesamtoberfläche der Aerosolpartikel kann mit Hilfe eines Boxmodells die Reaktionswahrscheinlichkeit $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ für die heterogene N_2O_5 -Hydrolyse bestimmt werden. Dabei dient $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ als freier Parameter für die Anpassung der Modellkurve an die experimentell beobachtete N_2O_5 -Abnahme (Folkers 2001).

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an gemischten organisch-anorganischen Aerosolen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3: Bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeiten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$

Experiment	Aerosol	r.F. [%]	T [K]	$\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$
I	NH_4NO_3 / Bernsteinsäure	68.5	297.5	$0.87 \cdot 10^{-2}$
II	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Oxalsäure	60.8	300.2	$1.42 \cdot 10^{-2}$
III	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Bernsteinsäure	67.4	296.7	$2.84 \cdot 10^{-2}$
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Glutarsäure	64.0	296.8	$1.98 \cdot 10^{-2}$
V	NH_4HSO_4 / Glutarsäure	49.6	294.7	$1.20 \cdot 10^{-2}$
VI	Oxalsäure	73.5	296.8	$0.31 \cdot 10^{-2}$
VII	Malonsäure	64.2	296.5	$1.69 \cdot 10^{-2}$
VIII	Bernsteinsäure	70.8	295.7	$0.51 \cdot 10^{-2}$
IX	Glutarsäure	66.9	295.9	$1.13 \cdot 10^{-2}$

Abbildung 7.5 zeigt einen Vergleich der für sulfathaltige Aerosole bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten mit dem Referenzwert $\gamma_{N_2O_5} = 0.018 \cdot 10^{-2}$ für rein anorganische Sulfat-Aerosole. Letzterer gilt gleichermaßen für Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogensulfat (Mentel u. a. 2000). Zusätzlich wurden die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten für reine wässrige Dicarbonsäure-Aerosole eingezeichnet.

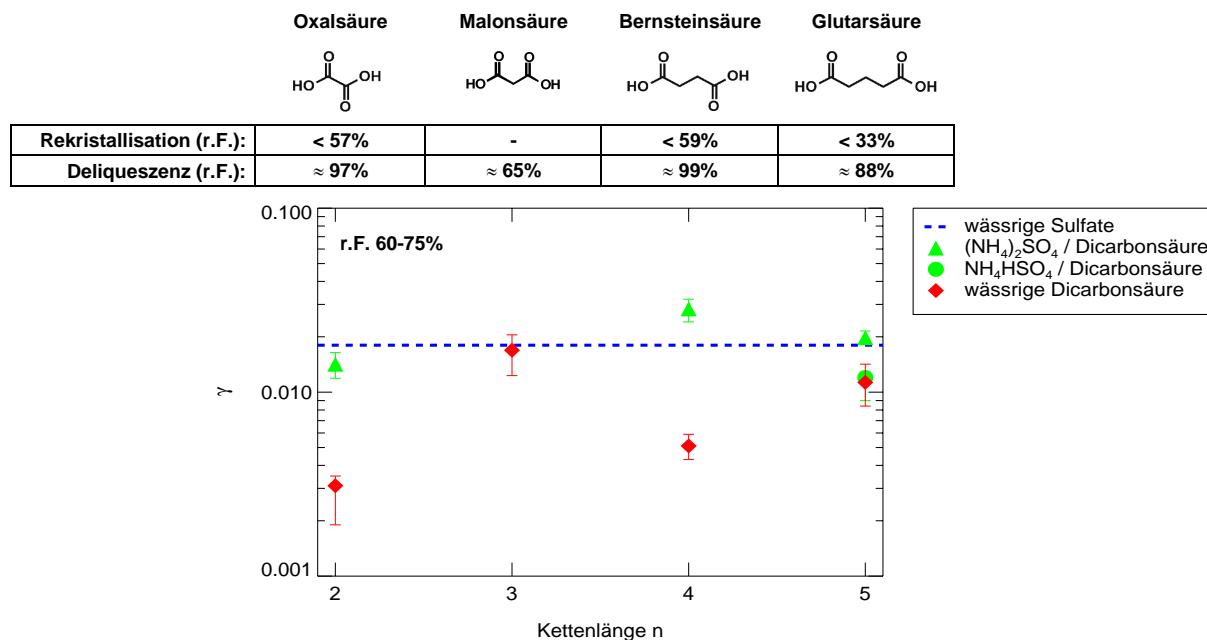


Abbildung 7.5: Reaktionswahrscheinlichkeiten $\gamma_{N_2O_5}$ an gemischten Aerosolen

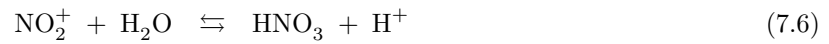
Die an gemischten organisch-anorganischen Aerosolen beobachteten Reaktionswahrscheinlichkeiten weichen kaum vom Referenzwert für wässrige Sulfataerosole ab. Das bei den reinen wässrigen Dicarbonsäuren beobachtete alternierende Verhalten spiegelt die Deliquescenz-Eigenschaften der Dicarbonsäuren wieder, also deren Tendenz, als flüssige Partikel vorzuliegen.

Offensichtlich hat die Anwesenheit wasserlöslicher organischer Aerosolkomponenten nur geringe Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der heterogenen N_2O_5 -Hydrolyse. Die im Falle der Dicarbonsäuren mit geradzahlicher Kettenlänge beobachtete, deutliche Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit an rein organischen Aerosolen spiegelt das mit der Kettenlänge alternierende Deliquescenzverhalten der Dicarbonsäuren wieder. Die Reduktion von $\gamma_{N_2O_5}$ geht hier nicht auf ein Eingreifen der Dicarbonsäuren in den Mechanismus der Hydrolyse zurück, sondern auf das Erreichen der Rekristallisationsfeuchte der Partikel.

Im Fall von Glutarsäure wurde sowohl für das rein organische Aerosol als auch für ein gemischtes Aerosol aus Ammoniumhydrogensulfat und Glutarsäure eine geringe Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit beobachtet. Dies deutet möglicherweise auf das Vorliegen spezifischer Oberflächeneffekte der länger-kettigen Dicarbonsäuren hin.

Die aus Experiment I bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeit an einem Aerosol aus Ammoniumnitrat und Bernsteinsäure wurde in Abbildung 7.5 nicht eingetragen, da bei nitrathaltigen Aerosolen die beobachtete Reaktionswahrscheinlichkeit von der Nitratkonzentration in der Partikelphase und damit von

der relativen Luftfeuchte abhängt (Mentel u. a. 1999). Dieser sog. *Nitrat-Effekt* lässt sich anhand des folgenden Mechanismus für die heterogene N_2O_5 -Hydrolyse erklären:



Enthält das Aerosol bereits Nitrationen, so verlagert sich das in Gleichung 7.5 formulierte Dissoziationsgleichgewicht von N_2O_5 auf die linke Seite. Da dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der N_2O_5 -Hydrolyse ist, resultiert daraus eine Verlangsamung der Gesamtreaktion. Wie schon für die sulfathaltigen Mischerosole wurde auch für das in Experiment I untersuchte System aus Ammoniumnitrat und Bernsteinsäure kein ausgeprägter Effekt der organischen Säure auf die N_2O_5 -Hydrolyse beobachtet. Für das gemischte Aerosol wurde bei einer mittleren relativen Feuchte von 68.5% eine Reaktionswahrscheinlichkeit von $0.87 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Der Referenzwert für ein reines Ammoniumnitrat-Aerosol bei gleicher relativer Feuchte liegt bei $0.96 \cdot 10^{-2}$.

Kapitel 8

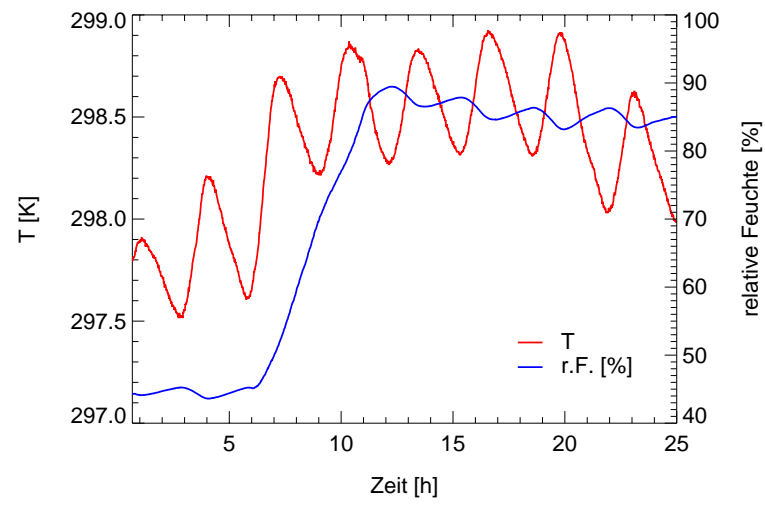
Experimente zur Untersuchung von Phasengleichgewichten

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die per Ionenchromatographie bestimmten Dicarbonsäure-Konzentrationen in der Partikelphase konsistent mit den gemessenen Gesamtmengen organischen Kohlenstoffs (TOC) in der Partikelphase sind. Daher konnte in den nachfolgend beschriebenen Experimenten die TOC-Messung für die Bestimmung der Gasphasen-Konzentration der jeweiligen Dicarbonsäure eingesetzt werden, während der Ionenchromatograph weiterhin die Partikelzusammensetzung analysierte. Auf diese Weise wurde eine annähernd vollständige Charakterisierung der untersuchten Systeme erreicht, die es ermöglichte, die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte der gemischten Aerosole zu untersuchen. In Tabelle 8.1 sind die auf diese Weise untersuchten Systeme zusammengestellt. Abbildung 8.1 zeigt dazu exemplarisch eine Übersicht der in Experiment X gemessenen Daten.

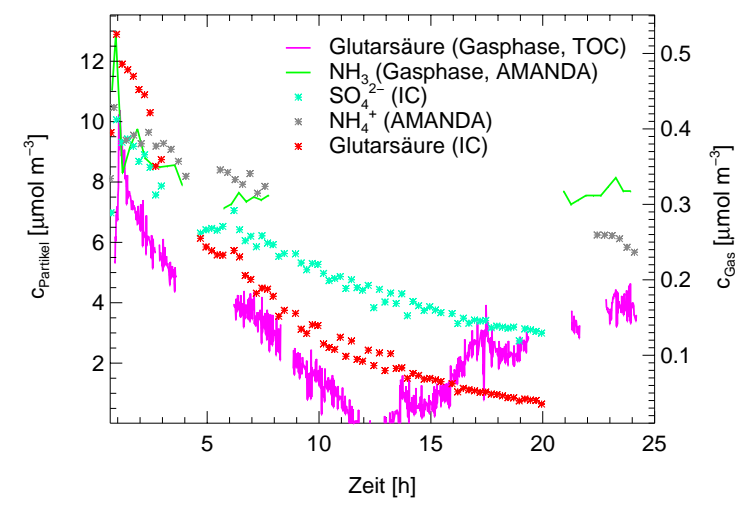
Tabelle 8.1: Durchgeführte Experimente zur Untersuchung von Phasengleichgewichten

Die angegebenen Werte für die Temperatur sind jeweils Mittelwerte über den Experimentzeitraum. Die relative Luftfeuchte wurde bei diesen Experimenten ausgehend von einem relativ niedrigen Startwert über einen Zeitraum von mehreren Stunden kontinuierlich erhöht.

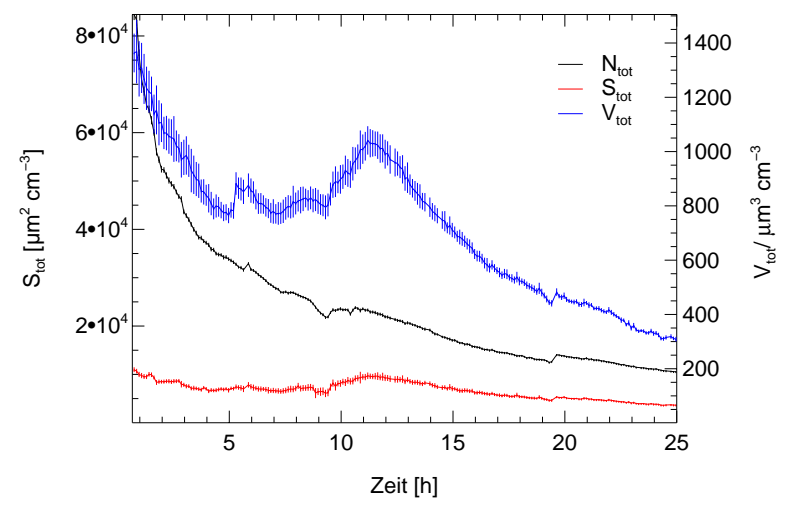
Experiment	Aerosol	r.F. [%]	T [K]
X	NH ₄ HSO ₄ / Glutarsäure	45-90	298.3
XI	NH ₄ HSO ₄ / Bernsteinsäure	30-90	295.8



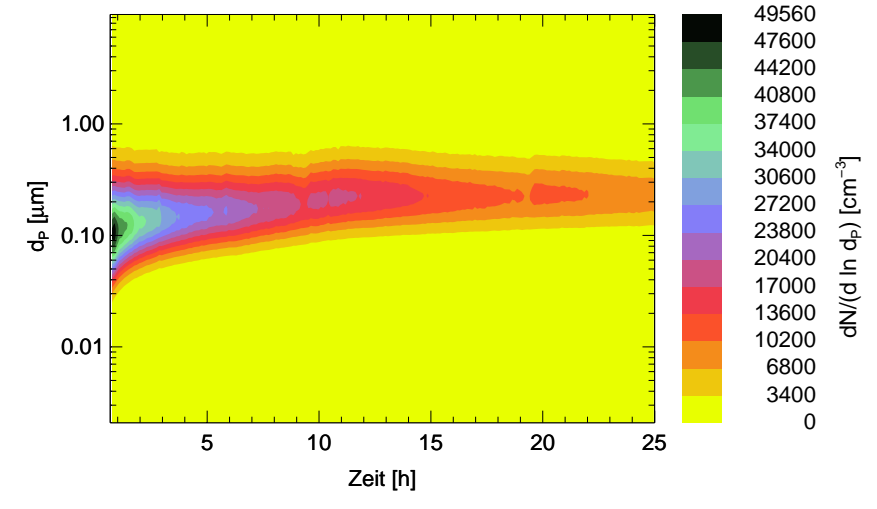
(a) Temperatur und relative Feuchte



(b) Partikel- und Gasphasen-Zusammensetzung



(c) Partikelanzahl, -oberfläche und -volumen



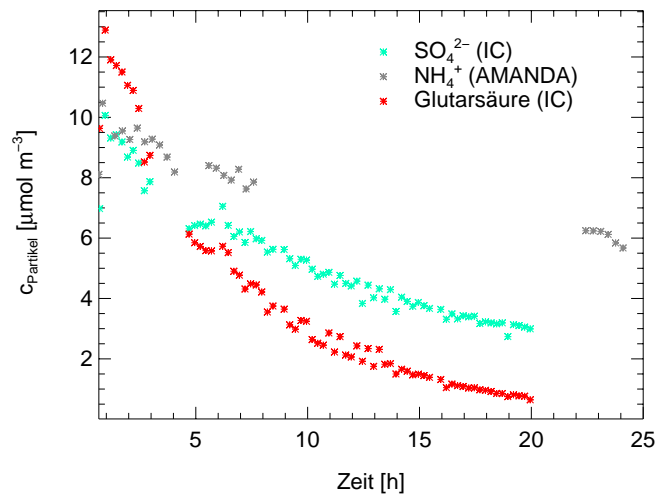
(d) Anzahl- und Größenverteilung

Abbildung 8.1: Vollständiger Datensatz eines Aerosolkammer-Experimentes

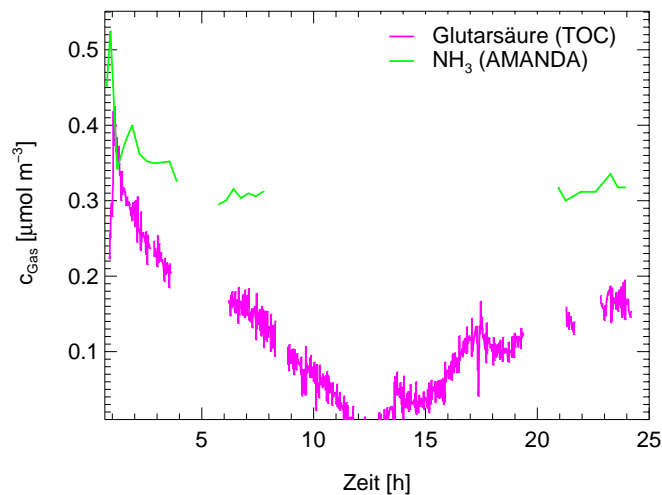
8.1 Überprüfung der Plausibilität der Daten

In den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten wurden alle gemessenen Konzentrationen jeweils nur mit einem Messinstrument bestimmt. Ein direkter Vergleich von Ergebnissen verschiedener Instrumente für die gleiche Messgröße ist daher nicht möglich. Dennoch können die Daten auf ihre Plausibilität hin überprüft werden. Diese Prüfung wird in diesem Abschnitt beispielhaft für Experiment X durchgeführt.

Bei diesem Experiment wurde ein gemischtes Aerosol aus Glutarsäure und Ammoniumhydrogensulfat bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 45% in die Kammer eingelassen. Nach fünfeinhalb Stunden wurde die Feuchte langsam und kontinuierlich erhöht, sodass nach zwölf Stunden ein relative Feuchte von etwa 90% erreicht wurde. Die Messungen der Gasphasen- und Partikelzusammensetzung sind in Abbildung 8.2 erneut dargestellt.



(a) Partikelzusammensetzung



(b) Gasphasenzusammensetzung

Abbildung 8.2: Partikel- und Gasphasenzusammensetzung für Experiment X

Zu Beginn des Experimentes werden NH_4^+ und SO_4^{2-} in einem Stoffmengenverhältnis von fast genau eins gemessen. Im Bereich zwischen 7 und 21 Stunden gibt es für Ammonium und Ammoniak keine Daten, da das AMANDA-Gerät über Nacht ausgefallen war. Interpoliert man die Ammoniumkonzentration linear zwischen 7 und 21 Stunden, so erhält man für das Verhältnis von Ammonium zu Sulfat am Ende der Sulfat-Messung (19 Stunden) einen Wert von etwa 2.1, der als obere Grenze aufgefasst werden kann. Passt man hingegen an die vor dem Geräteausfall gemessenen Ammoniumwerte eine exponentielle Funktion an, so erhält man durch Extrapolation dieser Funktion bei 19 Stunden ein Ammonium zu Sulfat Verhältnis von etwa 1.8, welches die untere Grenze darstellt. Abbildung 8.3 zeigt die entsprechenden Verläufe.

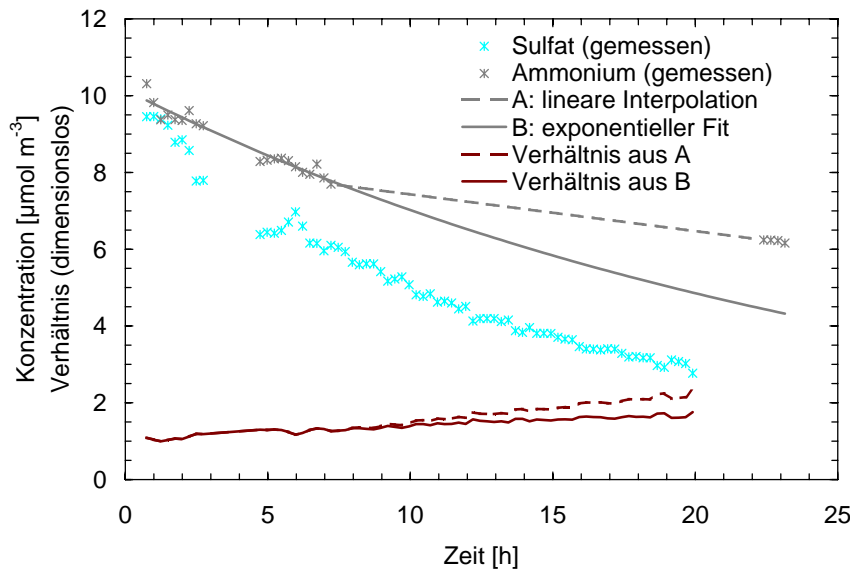


Abbildung 8.3: Zeitliche Entwicklung des Ammonium zu Sulfat Verhältnisses

Je nachdem, ob man die Datenlücke durch lineare Interpolation oder durch exponentielle Extrapolation schließt, erhält man eine obere bzw. untere Grenze für das Konzentrations-Verhältnis von Ammonium zu Sulfat. In beiden Fällen startet das Verhältnis bei einem Wert von eins und steigt im Laufe des Experimentes kontinuierlich an. Es wird folglich NH_3 aus der Gasphase in die Aerosolpartikel aufgenommen.

Die Verlagerung dieses Verhältnisses im Laufe des Experimentes resultiert auf einer kontinuierlichen Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase. Aufgrund einer Anzahl von Experimenten mit Ammoniumnitrat-Aerosolen können die Wände der Kammer Quellen für Ammoniak sein. Dies erklärt auch die in den Gasphasenmessungen beobachtete, konstante Hintergrundkonzentration von NH_3 . Man beobachtet also eine langsam fortschreitende Neutralisation des ursprünglich vorliegenden Ammoniumhydrogensulfats (Verhältnis 1.0) zu Ammoniumsulfat (Verhältnis 2.0). Werte für das Verhältnis von Ammonium zu Sulfat, die über zwei liegen, lassen sich durch Überführung der Glutarsäure in Mono- bzw. Diammoniumglutarat erklären und sind somit tolerabel.

Des Weiteren kann man die in Abbildung 8.2 gezeigten Konzentrationen für Glutarsäure und Sulfat bzw. Ammonium in der Partikelphase mit den Konzentrationen dieser Stoffe in der zur Erzeugung des Aerosols verwendeten Lösung vergleichen. Diese Lösung enthielt $62.9 \text{ mmol/l NH}_4\text{HSO}_4$ und 93.9 mmol/l Glutarsäure, was einem Stoffmengenverhältnis von Glutarsäure zu Sulfat von 1.49 entspricht. Die gemessenen Konzentrationen zeigen zu Beginn lediglich ein Verhältnis von 1.27. Addiert man die gemessenen Konzentrationen von Glutarsäure in der Gasphase und in der Partikelphase und bildet das Verhältnis dieser Gesamtkonzentration von Glutarsäure zur Sulfatkonzentration, so liegt dieser Wert mit 1.30 zwar etwas höher, jedoch bleibt weiterhin ein Defizit an Glutarsäure bestehen. Eine mögliche Er-

klärung hierfür sind Verluste von Glutarsäure während der Erzeugung des Aerosols, wie sie auch schon bei dem in Abschnitt 7.2 gezeigten NH_4NO_3 /Bernsteinsäure-System beobachtet wurden.

Im weiteren Verlauf des Experimentes nimmt das Verhältnis von Glutarsäure zu Sulfat ständig ab. Dieses Verhalten wurde bereits bei den in Abschnitt 7.2 diskutierten Experimenten I und III für Bernsteinsäure beobachtet und durch Wandverluste des in der Gasphase vorliegenden Anteils der Dicarbonsäure erklärt. Für Experiment X liegen im Gegensatz zu den Experimenten I und III Gasphasen-Messungen für die Dicarbonsäure vor. Diese bestätigen die Existenz der Säure in der Gasphase.

Betrachtet man die für Glutarsäure gemessene Gasphasen-Konzentration, so fällt auf, dass diese bei etwa 12 Stunden unter die Nachweisgrenze des TOC-Messgerätes sinkt. Etwa eine Stunde später steigt das Messsignal wieder an. Abbildung 8.4 zeigt dieses Verhalten.

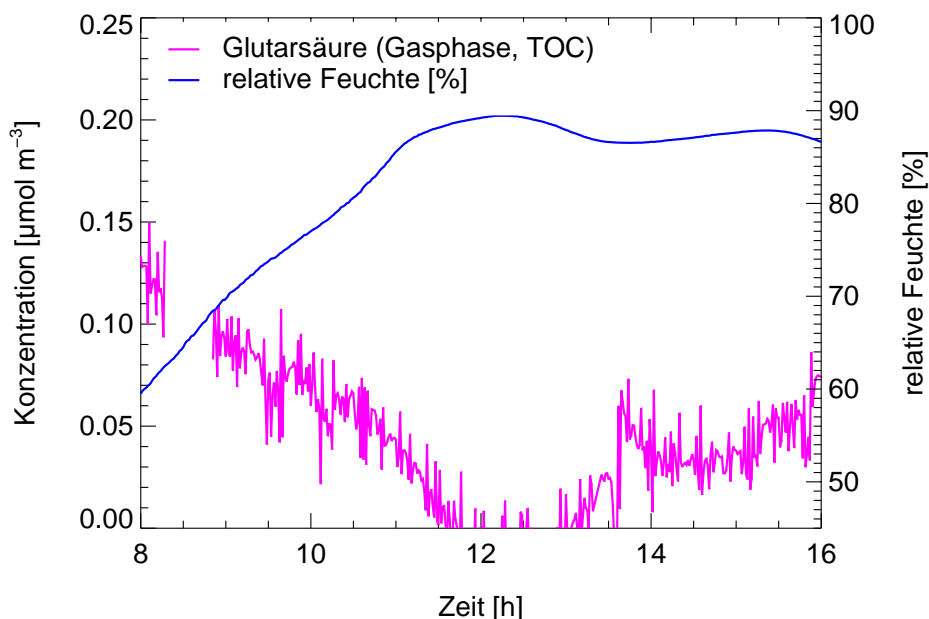


Abbildung 8.4: Einfluss der relativen Feuchte auf die Gasphasen-Konzentration von Glutarsäure

Bei Erreichen der maximalen relativen Luftfeuchte nach etwa 11.5 Stunden fällt die Gasphasen-Konzentration von Glutarsäure unter die Nachweisgrenze der TOC-Messung. Im weiteren Verlauf des Experimentes steigt die Konzentration des organischen Kohlenstoffes zwar wieder an, jedoch ist nicht sicher, dass es sich bei den in diesem Bereich gemessenen organischen Dämpfen nur um Glutarsäure handelt.

Die Ursache für das Verschwinden von Glutarsäure aus der Gasphase hängt mit dem Anstieg der relativen Luftfeuchte zusammen. Hierdurch wird eine Aufnahme von Wasser in die Aerosolpartikel hervorgerufen. Die resultierende Verdünnung der Partikel hat eine Erniedrigung der Gleichgewichtsdampfdrücke der flüchtigen Komponenten zur Folge. Dieser Effekt scheint in Kombination mit den bereits erwähnten Wandverlusten bei relativen Feuchten von annähernd 90% eine besonders effektive Senke für Glutarsäure in der Gasphase darstellen.

Die relative Luftfeuchte erreicht ihr Maximum bei etwa zwölf Stunden. Bei hohen relativen Feuchten treten Wassermoleküle in eine starke Konkurrenz zu den Molekülen anderer an den Kammerwänden adsorbierten Substanzen um die verfügbaren Adsorptionsstellen. Daraus resultiert eine zunehmende Verdrängung an den Wänden deponierter Substanzen aus früheren Experimenten. Dies erklärt den bei etwa 13 Stunden einsetzenden Anstieg der gemessenen Gasphasen-Konzentration der Glutarsäure. Die dabei gemessenen Konzentrationen sind bis etwa 13.5 Stunden noch konsistent mit der in der Partikelpha-

se gemessenen Konzentration von Glutarsäure. Nach diesem Zeitpunkt liegt die gemessene Gasphasen-Konzentration deutlich über der Erwartung. Da die Messung dieser Konzentration jedoch nicht substanzspezifisch, sondern als Messung der Gesamtkonzentration organischen Kohlenstoffs durchgeführt wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die nach dem Maximum der relativen Feuchte gemessenen Werte durch andere organische Substanzen verfälscht sind. Aus diesem Grund werden für die weitere Auswertung dieses Experimentes nur die bis zu einer Zeit von zwölf Stunden gemessenen Gasphasen-Konzentrationen der Glutarsäure verwendet.

8.2 Bestimmung von Henry-Koeffizienten aus experimentellen Daten

In den hier gezeigten Aerosolkammer-Experimenten wurden sämtliche für die Beschreibung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im Aerosol relevanten Größen gemessen. Insbesondere die Konzentration der jeweiligen Dicarbonsäure wurde sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase gemessen. Einzige Ausnahme ist die Menge des flüssigen Wassers in der Partikelphase. Diese kann jedoch aus der gemessenen relativen Luftfeuchte abgeleitet werden, wobei in erster Näherung angenommen werden kann, dass der Molenbruch von Wasser in der flüssigen Phase gleich der relativen Luftfeuchte ist. Eventuell vorliegendes nichtideales Verhalten des Systems wird also vernachlässigt. Basierend auf dieser Annahme können dann die Molenbrüche sämtlicher relevanten Spezies in der Partikelphase berechnet werden. In Kombination mit der Gasphasen-Konzentration der Dicarbonsäure kann schließlich der Henry-Koeffizient der Säure abgeschätzt werden. Diese Abschätzung wird in Abschnitt 8.2.1 beschrieben.

Abschnitt 8.2.2 befasst sich dann mit einer genaueren Methode zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren aus Aerosolkammer-Experimenten mit gemischten Aerosolen. Bei dieser Methode wird das nichtideale Verhalten des Systems teilweise durch Modellrechnungen berücksichtigt.

8.2.1 Erste Näherung: ideal verdünnte Lösung

Nimmt man an, dass sich das betrachtete System wie eine ideal verdünnte Lösung verhält, so gilt nach dem Henryschen Gesetz

$$K_{H, \text{Glutarsäure}}^{xp} = \frac{x_{\text{Glutarsäure}}}{p_{\text{Glutarsäure}}} \quad (8.1)$$

Der Molenbruch von Wasser geht im Fall idealen Verhaltens direkt aus der relativen Feuchte hervor:

$$x_W = \frac{\text{r.F.}[\%]}{100} . \quad (8.2)$$

Hieraus lässt sich unter Verwendung der gemessenen Stoffmengen (pro Volumeneinheit des Aerosols) der gelösten Komponenten s die Stoffmenge des Wassers berechnen:

$$n_W = \frac{x_W}{1 - x_W} \cdot \sum_s n_s . \quad (8.3)$$

Somit sind die Stoffmengen aller in der Partikelphase vorliegenden Komponenten bekannt. Abbildung 8.5 zeigt die zeitliche Entwicklung der daraus bestimmten Molenbrüche. Für diese Untersuchung wurden alle Messdaten auf eine gemeinsame Zeitachse synchronisiert.

Vor dem Befeuchten der Kammer sind die Molenbrüche von Wasser und Sulfat praktisch konstant, während für Ammonium eine langsame Zunahme des Molenbruchs infolge der oben beschriebenen Neutralisation des Ammoniumhydrogensulfates beobachtet wird. Gleichzeitig nimmt der Molenbruch von Glutarsäure ab, was auf die ebenfalls bereits beschriebene Evaporation der Dicarbonsäure aus der Partikelphase zurückzuführen ist.

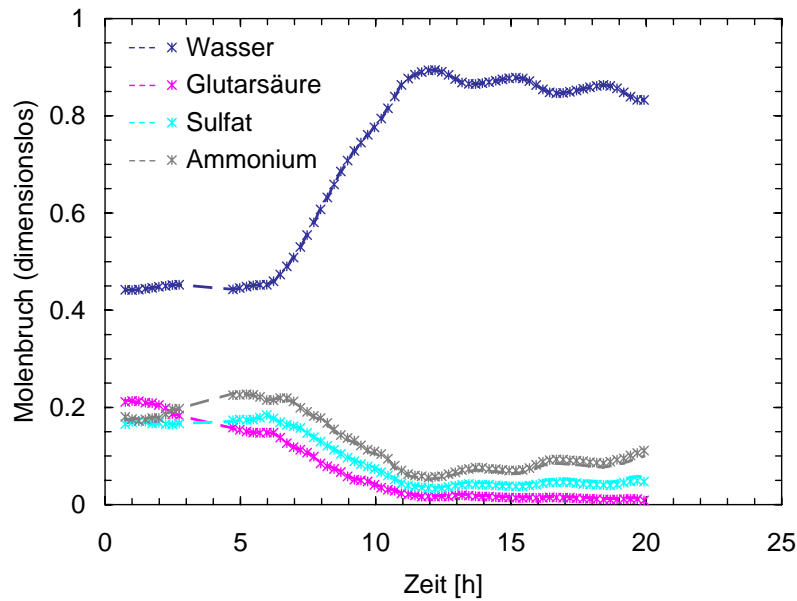


Abbildung 8.5: Ideal abgeschätzte Molenbrüche in der Partikelphase für Experiment X

Die aufgetragenen Molenbrüche wurden ausgehend von der gemessenen relativen Feuchte unter der Annahme idealen Verhaltens der flüssigen Phase berechnet. Ob die Datenlücke in den NH_4^+ -Messungen durch lineare Interpolation (Symbole) oder durch Extrapolation eines exponentiellen Fits (gestrichelte Linien) geschlossen wird, hat keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis.

Die Molenbrüche für Sulfat und Ammonium sind bei $t = 0$ nahezu identisch. Dies entspricht der Erwartung für ein Ammoniumhydrogensulfat-Aerosol und verdeutlicht nochmals die Konsistenz der mit verschiedenen Instrumenten gemessenen Konzentrationen von Sulfat (SJAC/IC) und Ammonium (AMANDA, ECN) in der Partikelphase.

Nach dem Start der Befeuchtung steigt der Wassermolenbruch gleichmäßig bis auf einen Wert von 0.9 an. Entsprechend der daraus resultierenden Verdünnung nehmen die Molenbrüche der übrigen Komponenten ab. Man erkennt ebenfalls, dass es auf die Molenbrüche keinen signifikanten Einfluss hat, ob die Lücke in den Ammonium-Messdaten durch lineare Interpolation oder durch Anpassung eines exponentiellen Verlaufs geschlossen wird. Daher werden für alle nachfolgenden Betrachtungen linear interpolierte Ammoniumdaten verwendet.

Durch Auftragung des gemessenen Partialdampfdruckes von Glutarsäure gegen den Molenbruch der Glutarsäure in der flüssigen Phase ist es nun möglich, den Henry-Koeffizienten von Glutarsäure anhand der Messdaten abzuschätzen. Im Idealfall erhält man eine Gerade, deren Steigung dem reziproken Henry-Koeffizienten entspricht. Verhält sich das System deutlich nichtideal, so erwartet man einen gekrümmten Verlauf der Dampfdruckkurve, aus dem man den Henry-Koeffizienten durch Anlegen einer Tangente im Punkt $x_{\text{Glutarsäure}} = 0$ bestimmen kann. Diese Auftragung wird in Abbildung 8.6 gezeigt.

Man erkennt deutlich einen linearen Zusammenhang der beiden Messgrößen. Dies deutet darauf hin, dass das System sich zumindest im Hinblick auf Glutarsäure nahezu ideal verhält. Der aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmte Henry-Koeffizient für Glutarsäure ist 310.6 Pa^{-1} und liegt etwa eine Größenordnung über dem von Saxena und Hildemann (1996) abgeschätzten Wert von 35.7 Pa^{-1} . Bei der Geradenanpassung wurden die vier in Abbildung 8.6 rot eingekreisten Werte nicht berücksichtigt. Diese gehören zu dem kurz nach Aerosoleinlass gemessenen, höchsten Dampfdruckwerten (vgl. Abbildung 8.2). Zu diesem Zeitpunkt war die Durchmischung der Kammer möglicherweise noch unvollständig.

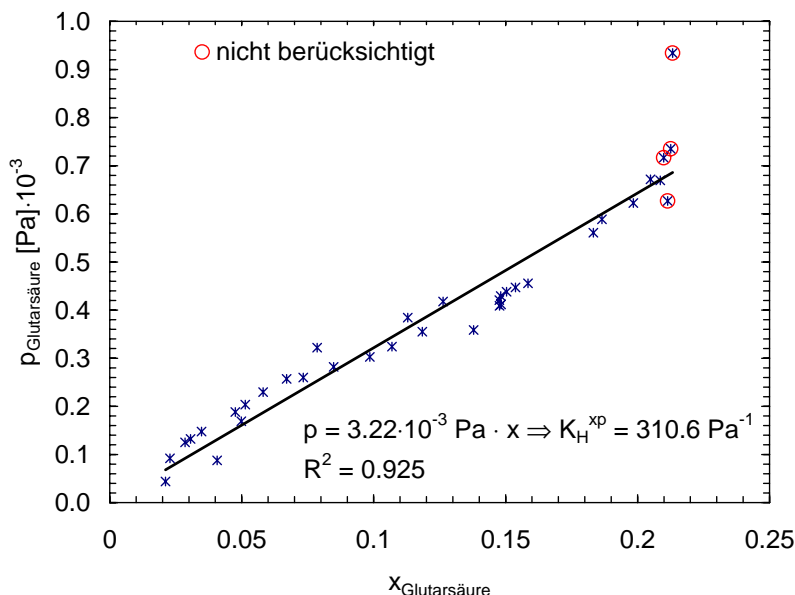


Abbildung 8.6: Abschätzung des Henry-Koeffizienten von Glutarsäure (ideale Näherung)

Das aus den Messdaten unter der Annahme idealen Verhaltens abgeleitete p - x -Diagramm für Glutarsäure zeigt eine lineare Abhängigkeit des Dampfdrucks der Glutarsäure von ihrem Molenbruch in der Partikelphase. Der Henry-Koeffizient ergibt sich als reziproke Steigung der Ausgleichsgeraden. Die rot eingekreisten Werte wurden bei der Geradenanpassung nicht berücksichtigt.

Aus einer analogen Betrachtung des in Experiment XI untersuchten Systems aus Ammoniumhydrogensulfat und Bernsteinsäure ergibt sich unter Annahme idealen Verhaltens ein Henry-Koeffizient von 1130.3 Pa^{-1} . In diesem Fall liegt der zugehörige Literaturwert von Saxena und Hildemann (1996) bei 53.5 Pa^{-1} . Tabelle 8.2 fasst die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammen.

Tabelle 8.2: Experimentell abgeschätzte Henry-Koeffizienten (ideale Näherung)

Dicarbonsäure	$K_{\text{H}}^{\text{xp}} [\text{Pa}^{-1}]$	
	Saxena und Hildemann (1996)	diese Arbeit
Bernsteinsäure	53.5	1130.3
Glutarsäure	35.7	310.6

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Nichtidealität der flüssigen Phase auf das System näher untersucht. Der zentrale Aspekt ist hierbei die gegenüber der idealen Näherung verbesserte Bestimmung des tatsächlichen Molenbruchs von Wasser anhand der gemessenen relativen Luftfeuchte.

8.2.2 Zweite Näherung: Ideale Mischung nichtidealer Teilsysteme

Im vergangenen Abschnitt wurde der Molenbruch von Wasser in der Partikelphase durch die relative Feuchte approximiert. Tatsächlich gibt die relative Feuchte jedoch nicht den Molenbruch, sondern die Aktivität von Wasser in der Partikelphase an. Es wird also ein Weg benötigt, den Molenbruch von Wasser in den Partikeln aus der gemessenen relativen Luftfeuchte zu bestimmen. Für ein rein anorganisches System kann dies mit Hilfe des in Abschnitt 4.1 eingeführten, molenbruchbasierten Pitzer-Modells (PSC-

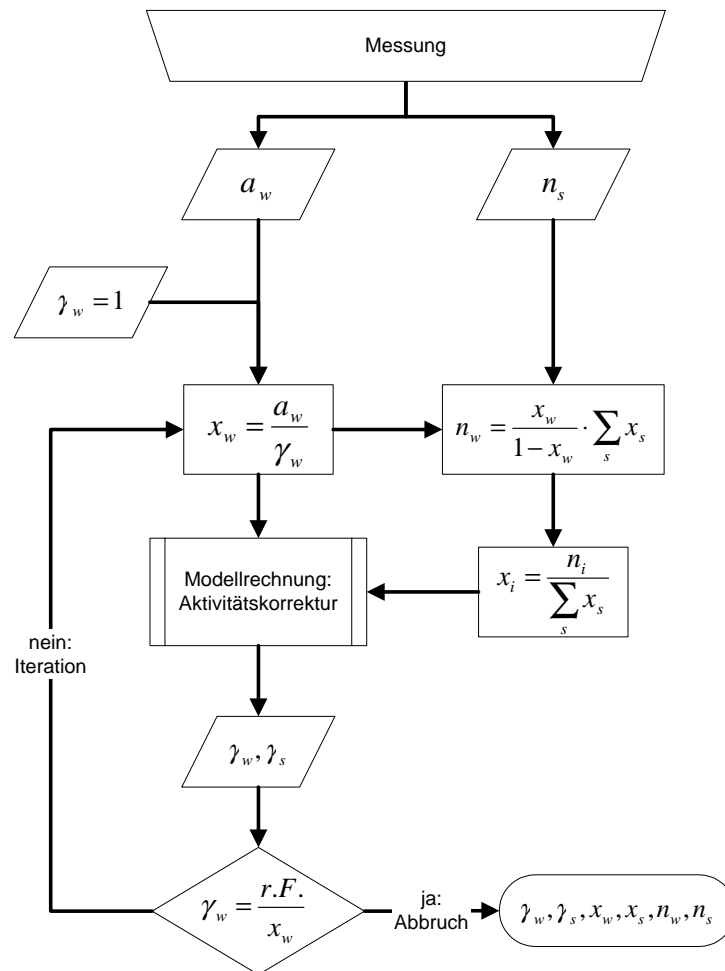


Abbildung 8.7: Iteratives Verfahren zur Bestimmung des Flüssigwassergehaltes

Ausgehend von der Näherung dass sich das System ideal verhält ($\gamma_W = 1$), wird aus den gemessenen Konzentrationen in der Partikelphase und der ebenfalls gemessenen relativen Feuchte in einem iterativen Verfahren die Stoffmenge des flüssigen Wassers bestimmt. Gleichzeitig erhält man die Aktivitätskoeffizienten und Molenbrüche für sämtliche Mischungskomponenten.

Modell) in einem iterativen Verfahren erreicht werden. Abbildung 8.7 zeigt dieses Verfahren in Form eines Flussdiagramms.

Ausgehend von der idealen Näherung ($x_W = r.F./100$; $\gamma_W = 1$) werden die Molenbrüche der übrigen Mischungskomponenten berechnet. Mit Hilfe einer Modellrechnung werden dazu jeweils Aktivitätskoeffizienten für die gelösten Stoffe und für Wasser bestimmt. Daraus erhält man nach $x_W = r.F./(\gamma_W \cdot 100)$ einen neuen Molenbruch für Wasser und damit neue Molenbrüche für die gelösten Spezies. Für diese geänderte Zusammensetzung werden nun in der nächsten Iteration wieder neue Aktivitätskoeffizienten berechnet. Die Iteration wird abgebrochen, sobald sich der Aktivitätskoeffizient des Wassers innerhalb einer bestimmten Genauigkeit nicht mehr ändert. Das gleiche Verfahren kann analog unter Verwendung des UNIFAC-Modells zur Berechnung des Wasser-Molenbruchs in einem rein organischen System verwendet werden. Die Berechnung wird dabei für jeden Satz von Messungen unabhängig ausgeführt. Es wird also keine zeitabhängige Rechnung durchgeführt.

Nachfolgend wird ein Konzept entwickelt, anhand dessen durch kombinierte Anwendung beider Modelle Aktivitätskoeffizienten für Systeme bestimmt werden können, die sowohl organische als auch anor-

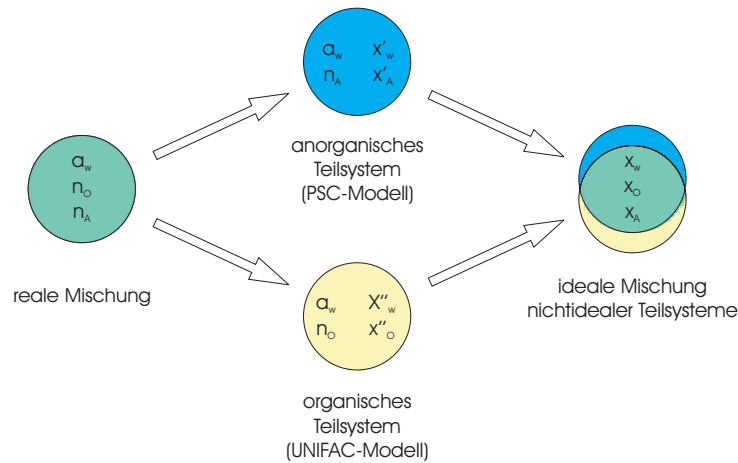


Abbildung 8.8: Konzept der idealen Mischung nichtidealer Systeme

Eine wässrige Lösung organischer und anorganischer Komponenten wird in ein organisches und ein anorganisches Teilsystem mit gleicher Wasseraktivität zerlegt. Die in den Teilsystemen enthaltene Wassermenge kann mit Hilfe etablierter Modelle berechnet werden. Bei der Rekombination der Teilsysteme wird eine Wechselwirkung dieser miteinander vernachlässigt.

ganische Komponenten enthalten. Die Entwicklung dieses Konzeptes folgt einem Ansatz von Clegg u. a. (2001), dessen grundlegende Idee in Abbildung 8.8 verdeutlicht wird.

In Gleichung 3.29 in Abschnitt 3.4 wurde die molare Freie Exzessenthalpie g^E einer Mischung angegeben als

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i .$$

Für eine wässrige Lösung organischer und anorganischer Komponenten, kann man diese Freie Exzessenthalpie als die Summe dreier Beiträge betrachten, nämlich je einem Beitrag infolge der Wechselwirkungen der organischen bzw. anorganischen Komponenten mit dem Lösungsmittel Wasser und einem Beitrag aufgrund von Wechselwirkungen organischer und anorganischer Bestandteile miteinander.

$$g^E(x_W, x_A, x_O) = g_A^E(x_W, x_A) + g_O^E(x_W, x_O) + g_{A,O}^E(x_A, x_O) . \quad (8.4)$$

W : Wasser

A : anorganische Komponenten

O : organische Komponenten

Der erste Term in Gleichung 8.4 ist nur von den Molenbrüchen von Wasser und den anorganischen Bestandteilen abhängig, während der zweite Term nur von den Molenbrüchen von Wasser und den organischen Komponenten abhängt. Diese beiden Terme beschreiben sozusagen ein anorganisches und ein organisches Teilsystem der Mischung. Der dritte Term in Gleichung 8.4 steht in dieser Betrachtungsweise für die Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilsystemen.

Durch Ableitung von Gleichung 3.29 wurde in Abschnitt 3.4 folgender Ausdruck für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten aus der molaren Freien Exzessenthalpie einer Mischung abgeleitet (Gleichung 4.4):

$$\ln \gamma_k = \frac{n}{RT} \left(\frac{\partial g^E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j \neq k}$$

mit n : Gesamtstoffmenge der Mischung .

Aus Gleichung 8.4 und Gleichung 4.4 ergibt sich

$$\ln \gamma_k(x_W, x_A, x_O) = \ln \gamma_{k,A}(x_W, x_A) + \ln \gamma_{k,O}(x_W, x_O) + \ln \gamma_{k,A,O}(x_A, x_O) . \quad (8.5)$$

Der Aktivitätskoeffizient einer Komponente der Mischung setzt sich also ebenso wie die molare Freie Exzessenthalpie aus einzelnen Beiträgen der beiden Teilsysteme zusammen, sowie einem Beitrag der die Wechselwirkungen zwischen den Teilsystemen beschreibt. Ist die Wechselwirkung der Teilsysteme untereinander klein, so kann man den Wechselwirkungsterm in Gleichung 8.4 bzw. Gleichung 8.5 vernachlässigen. Für den Aktivitätskoeffizienten einer Komponente k gilt dann

$$\ln \gamma_k(x_W, x_A, x_O) = \ln \gamma_{k,A}(x_W, x_A) + \ln \gamma_{k,O}(x_W, x_O) . \quad (8.6)$$

In dieser Formulierung wird das Gesamtsystem als eine *ideale Mischung der nichtidealen Teilsysteme* aufgefasst. Der Aktivitätskoeffizient einer Komponente einer solchen Mischung ist dann nur noch von den Beiträgen der beiden Teilsysteme abhängig. Eine Wechselwirkung der Teilsysteme untereinander wird vernachlässigt. Der Beitrag eines Teilsystems zu einer Komponente die nicht zu diesem Teilsystem gehört ist null.

Wasser ist als einzige Komponente an beiden Teilsystemen beteiligt. Für seine seine Gesamtstoffmenge im System gilt

$$n_W = n_{W,A} + n_{W,O} . \quad (8.7)$$

Diese Gesamtstoffmenge n_W von Wasser im System wurde zwar in den Experimenten nicht direkt gemessen, jedoch wird sie durch die in Form der relativen Feuchte gemessene Wasseraktivität bestimmt. Daher erfolgt die Zerlegung des Systems derart, dass die Teilsysteme die gleiche Wasseraktivität besitzen wie die Mischung. Es gilt also:

$$a_W = a_{W,A} = a_{W,O} . \quad (8.8)$$

Unter Verwendung des oben beschriebenen iterativen Verfahrens kann dann aus der Wasseraktivität die in den Teilsystemen enthaltene Wassermenge bestimmt werden. Gleichzeitig erhält man für die jeweiligen Teilsysteme geltende Aktivitätskoeffizienten γ' für alle Komponenten.

Setzt man nun das ursprüngliche System wieder zusammen, so werden die für die Teilsysteme berechneten Stoffmengen für Wasser gemäß Gleichung 8.7 zur Gesamtstoffmenge n_W addiert. Entsprechend des Anteils der Teilsysteme an der Gesamtwassermenge müssen die für die Teilsysteme berechneten Aktivitätskoeffizienten von Wasser gewichtet werden:

$$\ln \gamma_W = \frac{n_{W,A}}{n_{W,A} + n_{W,O}} \ln \gamma'_{W,A} + \frac{n_{W,O}}{n_{W,A} + n_{W,O}} \ln \gamma'_{W,O} . \quad (8.9)$$

Abbildung 8.9 zeigt die aus den Einzelbetrachtungen der Teilsysteme erhaltenen Aktivitätskoeffizienten und Molenbrüche für Wasser sowie die jeweils daraus kombinierten Werte für die Mischung. Zum Vergleich wurde auch die aus der gemessenen relativen Luftfeuchte bestimmte Wasseraktivität in den Partikeln eingezeichnet.

Die nach dem Ansatz einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme berechneten Werte für den Molenbruch bzw. den Aktivitätskoeffizienten von Wasser liegen erwartungsgemäß zwischen den entsprechenden Werten für die Teilsysteme. Für die Gesamtmischung erhält man einen Wasser-Aktivitätskoeffizienten, der über den größten Teil des betrachteten Zeitraumes sehr nahe am Wert eins liegt. Dementsprechend folgen die daraus berechneten Molenbrüche für Wasser sehr gut der in Form der relativen Luftfeuchte gemessenen Wasseraktivität. Lediglich während der ersten beiden Stunden des Experimentes zeigen sich Abweichungen von maximal 20%. Diese sind auf die während dieses Zeitraumes noch unvollständige Durchmischung der Aerosolkammer zurückzuführen.

In Abbildung 8.10 sind die zeitlichen Verläufe der für Experiment X nach dem hier beschriebenen Ansatz ermittelten Molenbrüche in der Partikelphase aufgetragen.

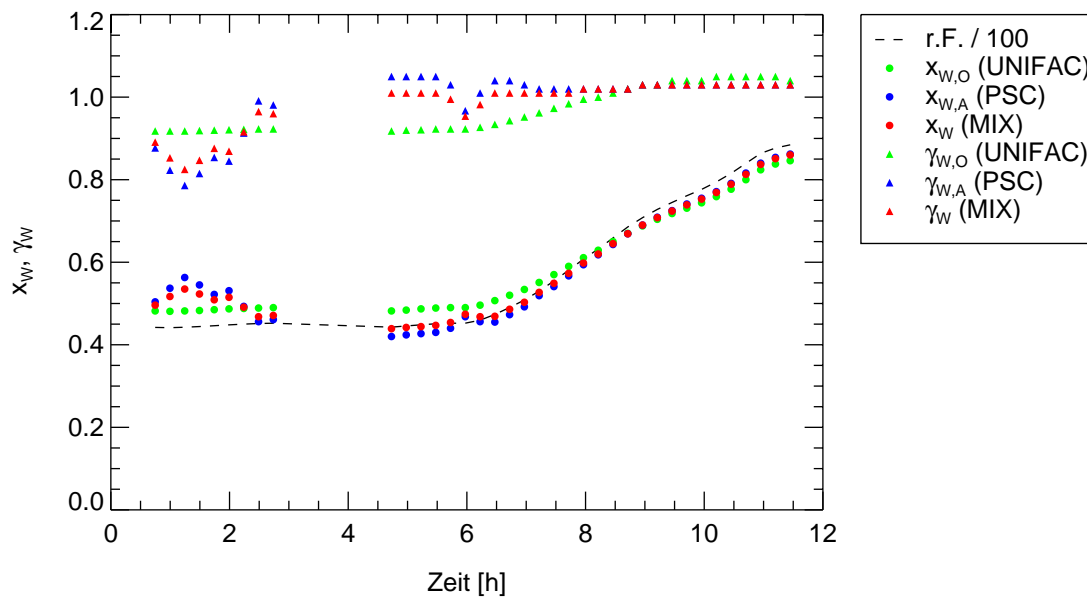


Abbildung 8.9: Für *Experiment X* berechnete Aktivitätskoeffizienten und Molenbrüche von Wasser

Die mit UNIFAC berechneten Werte für das organische Teilsystem sind in grün dargestellt, blaue Symbole zeigen Ergebnisse des PSC-Modells für das anorganische Teilsystem. Die roten Symbole entsprechen den aus den daraus nach dem Ansatz einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme berechneten Werten für das Gesamtsystem. Zum Vergleich wird in schwarz die gemessene Wasseraktivität dargestellt.

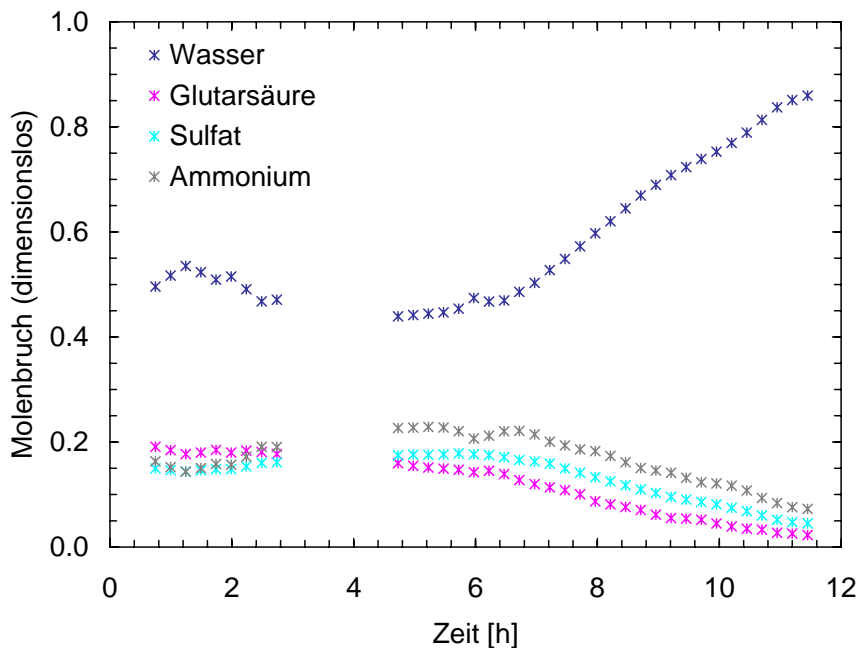


Abbildung 8.10: Molenbrüche in der Partikelphase für *Experiment X*

Im Gegensatz zu Abbildung 8.5 wurden die hier aufgetragenen Molenbrüche unter Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens des organischen bzw. anorganischen Teilsystems berechnet. Wechselwirkungen der beiden Teilsysteme miteinander wurden vernachlässigt.

Analog zu dem in Abschnitt 8.2.1 für die ideale Näherung beschriebenen Vorgehen, kann nun der Henry-Koeffizient von Glutarsäure grafisch bestimmt werden. In diesem Fall wird der gemessene Glutarsäure-Partialdruck jedoch nicht gegen den Molenbruch, sondern gegen die Aktivität von Glutarsäure in der Partikelphase aufgetragen. Der Henry-Koeffizient ergibt sich dann wieder durch lineare Regression als reziproke Steigung der Ausgleichsgeraden. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 8.11 dargestellt.

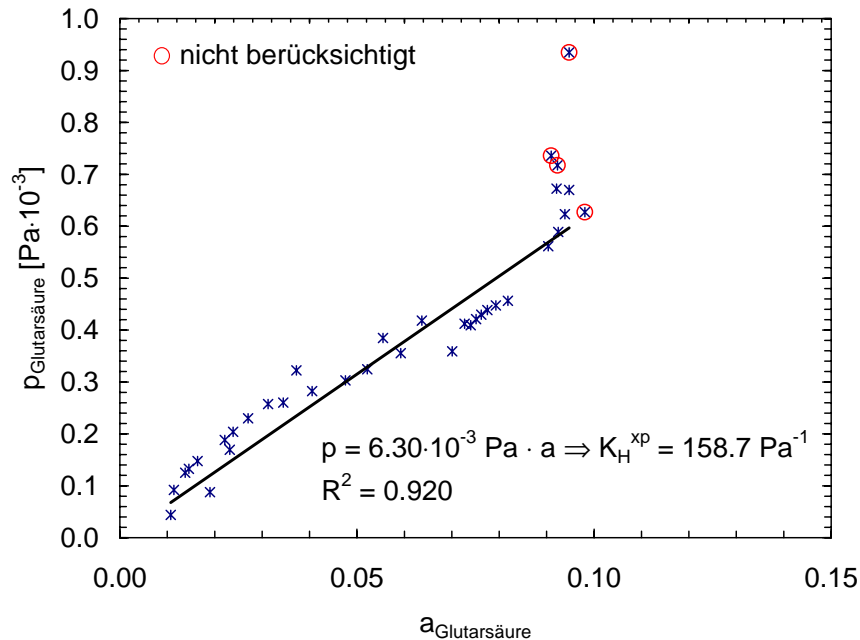


Abbildung 8.11: Bestimmung des Henry-Koeffizienten von Glutarsäure

Die nach dem Ansatz einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme bestimmte Aktivität von Glutarsäure in der Partikelphase hängt linear mit dem in der Gasphase gemessenen Partialdruck von Glutarsäure zusammen. Der Henry-Koeffizient ergibt sich als reziproke Steigung der Ausgleichsgeraden. Die rot eingekreisten Werte wurden bei der Geradenanpassung nicht berücksichtigt.

Der aus Abbildung 8.11 bestimmte Henry-Koeffizient von Glutarsäure ist mit 158.7 Pa^{-1} nur etwa halb so groß wie der in Abschnitt 8.2.1 unter Annahme idealen Verhaltens abgeschätzte Wert. Er ist jedoch wie letzterer deutlich größer als der von Saxena und Hildemann (1996) publizierte Wert 35.7 Pa^{-1} . In einer analogen Auswertung wurde anhand von Experiment XI auch der Henry-Koeffizient für Bernsteinsäure bestimmt. Hier wurde ein Wert von 1198.2 Pa^{-1} ermittelt. Diesem steht ein Literaturwert von 53.5 Pa^{-1} gegenüber. Tabelle 8.3 fasst diese Ergebnisse zusammen.

Tabelle 8.3: Experimentell bestimmte Henry-Koeffizienten

Die Tabelle zeigt einen Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit aus experimentellen Daten abgeleiteten Henry-Koeffizienten für Bernsteinsäure und Glutarsäure mit entsprechenden Abschätzungen aus der Literatur.

Dicarbonsäure	$K_H^{\text{xp}} [\text{Pa}^{-1}]$	
	Saxena und Hildemann (1996)	diese Arbeit
Bernsteinsäure	53.5	1198.2
Glutarsäure	35.7	158.7

Die hier bestimmten Werte für die Henry-Koeffizienten weichen bis zu 50% von den Werten ab, die im vorherigen Abschnitt unter Annahme idealen Verhaltens bestimmt wurden. Nimmt man an, dass der Fehler, der hier durch die Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen dem organischen und dem anorganischen Teilsystem verursacht wird, in etwa in der gleichen Größenordnung liegt, so kann man die Genauigkeit der hier bestimmten Henry-Koeffizienten bei vorsichtiger Schätzung mit etwa einem Faktor zwei angeben.

Mit Hilfe von Gleichung 4.54 und den in Tabelle 4.10 angegebenen Werten für den Aktivitätskoeffizienten γ^∞ der Dicarbonsäuren bei unendlicher Verdünnung können die hier bestimmten Henry-Koeffizienten in entsprechende Dampfdrücke der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze umgerechnet werden. Es gilt:

$$p_{l,i}^o = \frac{1}{\gamma_i^\infty \cdot K_{H,i}^{xp}} \cdot \quad (8.10)$$

Als Ergebnis dieser Umrechnung erhält man für Bernsteinsäure $p_{l,\text{Bernsteinsäure}}^o = 1.03 \cdot 10^{-3}$ Pa und für Glutarsäure $p_{l,\text{Glutarsäure}}^o = 3.73 \cdot 10^{-3}$ Pa. Letzterer Wert stimmt sehr gut mit dem in Tabelle 4.8 genannten Wert von $3.83 \cdot 10^{-3}$ Pa, der nach der Methode von Prausnitz u. a. (1986) berechnet wurde. Der für Bernsteinsäure bestimmte Wert, ist praktisch identisch mit dem in Abschnitt 4.4.3 erwähnten, von Svenningsson u. a. (2004) experimentell bestimmten Wert $1.0 \cdot 10^{-3}$ Pa. Der in dieser Arbeit nach der Methode von Prausnitz theoretisch bestimmte Wert ist etwa um einen Faktor drei größer. Eine Bewertung dieses Befundes ergibt sich aus der nachfolgenden Diskussion der gemessenen Dampfdrücke der Dicarbonsäuren.

8.3 Vorhersage der Gasphasen-Konzentration der Dicarbonsäure

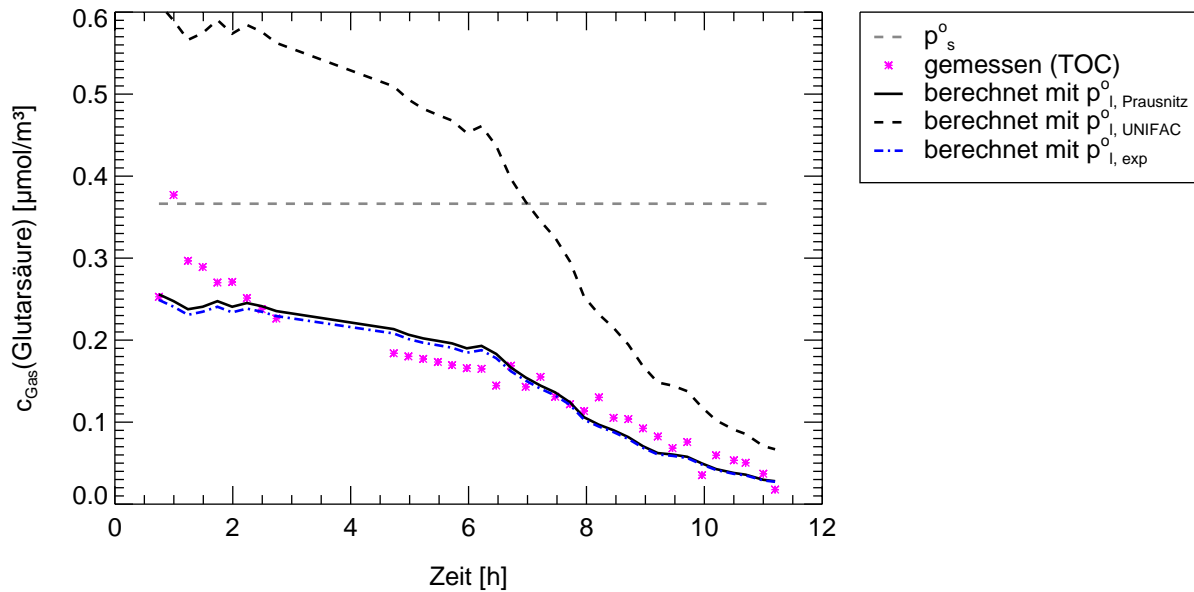
Im vergangenen Abschnitt wurden gemessene Konzentrationen der Dicarbonsäuren in Gas- und Partikelphase dazu verwendet, anhand des aktivitätskorrigierten Henryschen Gesetzes den Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren zu bestimmen. Für die Aktivitätskorrektur der organisch-anorganischen Mischung wurde dabei der Ansatz einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme verwendet. In diesem Kapitel wird nun mit Hilfe des gleichen Ansatzes die umgekehrte Betrachtung anhand des Raoultischen Gesetzes durchgeführt: Ausgehend von den in Kapitel 4.4 abgeschätzten Referenz-Dampfdrücken der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze sowie den gemessenen Flüssigphasen-Konzentrationen der Dicarbonsäuren werden mit Hilfe des Modells Vorhersagen für deren Partialdrücke in der Gasphase gemacht. Diese können dann mit den gemessenen Gasphasen-Konzentrationen verglichen werden.

Mit Hilfe des in Abschnitt 8.10 abgeleiteten Ansatzes einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme können die Molenbrüche der in der Partikelphase vorliegenden Komponenten eines gemischten organisch-anorganischen Aerosols bestimmt werden. Aus diesen lässt sich nach dem Raoultischen Gesetz unter Berücksichtigung der Aktivität der Gleichgewichts-Dampfdruck der Dicarbonsäure berechnen:

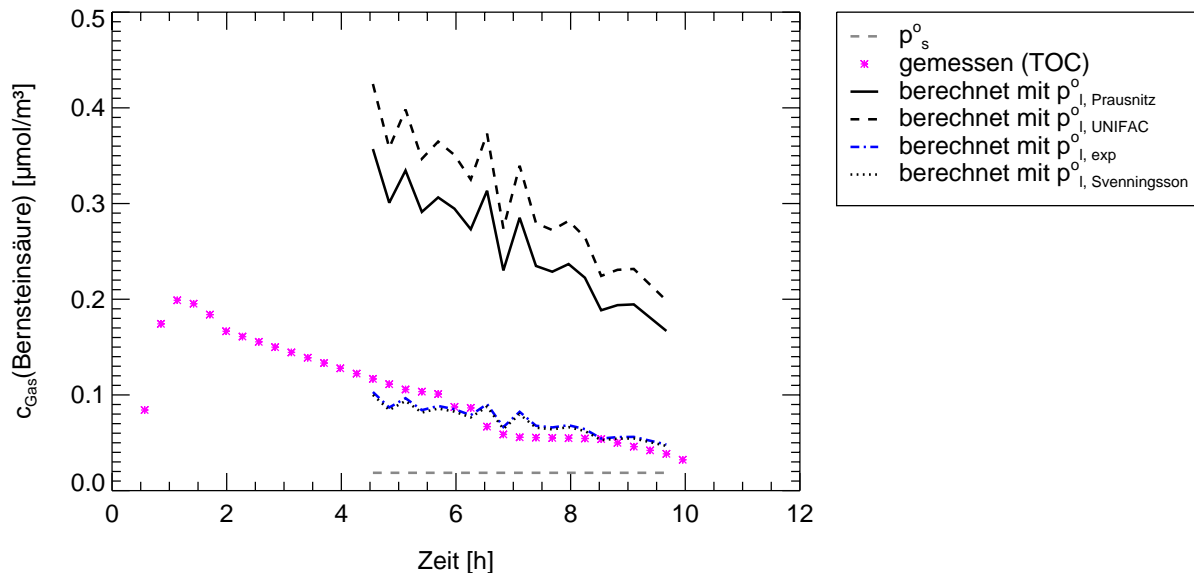
$$p_{\text{Dicarbonsäure}} = x_{\text{Dicarbonsäure}} \cdot \gamma_{\text{Dicarbonsäure}} \cdot p_{l,\text{Dicarbonsäure}}^o \quad (8.11)$$

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 8.12(a) für Glutarsäure (Experiment X) und in Abbildung 8.12(b) für Bernsteinsäure (Experiment XI) dargestellt.

In Abschnitt 4.4 wurden zwei verschiedene Methoden vorgestellt, nach denen der Dampfdruck der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze aus dem jeweiligen in der Literatur verfügbaren Festkörperdampfdruck berechnet werden kann. Basierend auf den Festkörperdampfdrücken aus Bilde u. a. (2003) standen somit je zwei verschiedene Werte für den Referenzdampfdruck von Glutarsäure bzw. Bernsteinsäure über der unterkühlten Schmelze zur Verfügung. Verwendet man für die Berechnung des Referenzdampfdruckes die in Abschnitt 4.4.1 erläuterte Methode nach Prausnitz u. a. (1986), so gibt das



(a) Glutarsäure



(b) Bernsteinsäure

Abbildung 8.12: Vergleich von Dampfdruck-Vorhersagen mit Messdaten

Die Symbole zeigen die gemessenen Gasphasen-Konzentrationen von Glutarsäure (a) bzw. Bernsteinsäure (b). Als Linien wurden anhand des Konzeptes einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme erstellte Vorhersagen dieser Konzentrationen eingezeichnet. Diese Vorhersagen basieren jeweils auf dem Molenbruch der Dicarbonsäure, der aus der gemessenen Partikelphasen-Konzentration abgeleitet wurde. Je nachdem, welcher Wert für den Referenzdampfdruck verwendet wird, erhält man unterschiedliche Vorhersagen. In beiden Fällen gibt die in blau dargestellte Vorhersage, die auf dem aus dem experimentell bestimmten Henry-Koeffizienten ermittelten Referenzdampfdruck basiert, die Messwerte sehr gut wieder. Die graue, gestrichelte Linie zeigt jeweils die Konzentration an, die dem Partialdampfdruck über einer gesättigten Lösung entspricht.

Modell die gemessene Gasphasen-Konzentration der Dicarbonsäure im Fall von Glutarsäure sehr gut wieder. Die Abweichungen zu Beginn des Experimentes gehen wie schon im vorherigen Abschnitt erläutert auf die unvollständige Mischung der Kammer während und unmittelbar nach dem Aerosoleinlass zurück. Im Fall von Bernsteinsäure liegt die vorhergesagte Gasphasen-Konzentration bei Verwendung dieses Referenzdampfdruckes etwa zwei bis dreimal so hoch wie die gemessene Konzentration.

Die mit Hilfe von UNIFAC anhand einer gesättigten Lösung abgeleiteten Dampfdrücke über einer unterkühlten Schmelze sind jeweils größer als die nach der Methode von Prausnitz u. a. (1986) berechneten Werte. Folglich liegen die auf diesen Referenzdampfdrücken basierenden Modellvorhersagen sowohl für Glutarsäure als auch für Bernsteinsäure zu hoch.

In den Abbildungen 8.12(a) und 8.12(b) wurde auch jeweils eine Vorhersage für die Dicarbonsäurekonzentration in der Gasphase eingezeichnet, die auf einem Referenzdampfdruck basiert, welcher aus dem jeweiligen, im vorherigen Abschnitt experimentell bestimmten Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäure berechnet wurde. Diese Vorhersage gibt die Messwerte in beiden Fällen sehr gut wieder. Da der von Svenningsson u. a. (2004) experimentell bestimmte Wert von $1.0 \cdot 10^{-3}$ Pa für den Dampfdruck von Bernsteinsäure über einer unterkühlten Schmelze praktisch identisch mit dem hier zurückgerechneten Wert $1.03 \cdot 10^{-3}$ Pa ist, stimmt auch die darauf basierende Vorhersage sehr gut mit der Messung überein. Diese wurde in Abbildung 8.12(b) als graue, gepunktete Linie eingezeichnet.

In Abbildung 8.12 wurden die dem Dampfdruck über einer gesättigten Lösung entsprechenden Gasphasen-Konzentrationen der Dicarbonsäuren als gestrichelte graue Linien eingezeichnet. Im Fall der schwächer löslichen Bernsteinsäure liegt die gemessene Gasphasen-Konzentration deutlich über diesem Wert, was auf stark übersättigte Aerosolpartikel hindeutet. Für Glutarsäure hingegen wird der entsprechende Sättigungsdampfdruck nicht überschritten. Vergleicht man die in Abbildung 8.10 für dieses Experiment gezeigten Molenbrüche von Glutarsäure in der flüssigen Phase mit dem in Tabelle 4.7 angegebenen Wert von 0.136 für den Molenbruch in einer gesättigten wässrigen Lösung, so stellt man fest, dass dieser Sättigungsmolenbruch in der ersten Hälfte des Experimentes knapp überschritten wird.

8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde anhand zweier Aerosolkammer-Experimente die Verteilung von Dicarbonsäuren zwischen der Gasphase und der gemischten organisch anorganischen Partikelphase diskutiert. An diesen gemischten Systemen wurden zunächst unter Annahme idealen Verhaltens die Henry-Koeffizienten von Bernsteinsäure und Glutarsäure bestimmt. Dabei wurde in Abbildung 8.5 gezeigt, dass der Wassergehalt der Aerosolpartikel recht gut durch die ideale Näherung beschrieben werden kann. In einem zweiten Schritt wurde der Ansatz einer idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme entwickelt, der die Nichtidealität des Systems teilweise durch Modellrechnungen berücksichtigt. Hierbei wurde das Gesamtsystem in zwei wässrige Teilsysteme separiert, von denen eines nur organische und das andere nur anorganische Komponenten als Gelöstes enthält. Diese Teilsysteme konnten dann unabhängig voneinander mit etablierten thermodynamischen Modellen behandelt werden. Eine mögliche Wechselwirkung der Teilsysteme untereinander wurde dabei vernachlässigt. Der nach diesem Ansatz bestimmte Wassergehalt der Aerosolpartikel weicht nur gering von der idealen Abschätzung ab. Dies deutet darauf hin, dass der vernachlässigte Wechselwirkungsterm klein ist, und das Modell daher eine gute Näherung für die Beschreibung der untersuchten Mischphasen-Aerosole darstellt. Basierend auf dieser Annahme wurde mit dem Modell eine gegenüber der idealen Näherung genauere Bestimmung der Henry-Koeffizienten für Bernsteinsäure und Glutarsäure durchgeführt. Tabelle 8.4 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

Tabelle 8.4: Vergleich der bestimmten Henry-Koeffizienten

Die mit Hilfe des Modellansatzes ermittelten Henry-Koeffizienten sind etwa 15% kleiner als die unter Annahme idealen Verhaltens abgeschätzten Werte. Sie liegen eine Größenordnung über den Literaturwerten von (Saxena und Hildemann 1996).

Dicarbonsäure	K_H^{xp} [Pa ⁻¹]		
	Saxena und Hildemann (1996)	ideale Näherung	diese Arbeit Modell
Bernsteinsäure	53.5	1130.3	1198.2
Glutarsäure	35.7	310.6	158.7

Die ermittelten Henry-Koeffizienten liegen eine Größenordnung über den Literaturwerten von Saxena und Hildemann (1996), was einer größeren Tendenz der Dicarbonsäuren entspricht, in der partikulären Phase vorzuliegen. Wie Abbildung 8.12 zeigt, sind die mit Hilfe von UNIFAC anhand der Zusammensetzung gesättigter Dicarbonsäure-Lösungen berechneten Referenzdampfdrücke p_l^o zu groß. Als Konsequenz werden die daraus berechneten Henry-Koeffizienten infolge des reziproken Zusammenhangs zwischen p_l^o und K_H^{xp} unterschätzt und stellen folglich untere Grenzen dar. Da diese bereits um einen Faktor zwei bzw. fünf größer sind als die Literaturwerte von Saxena und Hildemann (1996), kann daraus geschlossen werden, dass letztere mit Sicherheit zu klein sind. Dies ist ein wichtiger Befund für die Atmosphäre, da die Dicarbonsäuren einen wesentlichen Teil des organischen Anteils atmosphärischer Aerosole ausmachen.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen eine sehr gute Konsistenz mit den experimentellen Daten. Berechnet man beispielsweise den Dampfdruck von Glutarsäure über der unterkühlten Schmelze nach der Methode von Prausnitz u. a. (1986), so erhält man einen Wert von $3.83 \cdot 10^{-3}$ Pa. Sagt man damit unter Verwendung des Modells die Gasphasen-Konzentration von Glutarsäure für Experiment X vorher, so beschreibt diese Vorhersage, wie in Abbildung 8.12(a) gezeigt, sehr gut den experimentell gefundenen Konzentrationsverlauf. Rechnet man den aus dem gleichen Experiment unter Verwendung der Modellrechnung bestimmten Henry-Koeffizienten in einen entsprechenden Dampfdruck über der unterkühlten Schmelze um, so stimmt der resultierende Wert von $3.73 \cdot 10^{-3}$ Pa mit dem zuvor genannten, nach Prausnitz berechneten Wert sehr gut überein. Eine noch bessere Übereinstimmung ergibt sich für Bernsteinsäure. Hier kann die gemessene Gasphasen-Konzentration ausgehend von dem von Svenningsson u. a. (2004) gemessenen Referenzdampfdruck von $1.0 \cdot 10^{-3}$ Pa sehr gut durch das Modell beschrieben werden. Der aus dem in dieser Arbeit bestimmten Henry-Koeffizienten zurückgerechnete Referenzdampfdruck liegt in diesem Fall bei $1.03 \cdot 10^{-3}$ Pa und ist damit praktisch identisch dem Wert von Svenningsson u. a. (2004).

Diese hohe Konsistenz könnte darauf hindeuten, dass die Wechselwirkungen zwischen organischem und anorganischem Teilsystem tatsächlich klein sind, und die Vernachlässigung des Wechselwirkungstermes bei den Modellrechnungen gerechtfertigt ist. Ein endgültiger Beweis hierfür ist die beobachtete Konsistenz zwischen Modell und Beobachtung jedoch nicht. Zur Aufklärung der Relevanz des Wechselwirkungstermes sind weitere Untersuchungen im Rahmen zukünftiger Arbeiten erforderlich.

Teil V

Zusammenfassung

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die Hauptziele dieser Arbeit waren die Untersuchung der Auswirkungen organischer Bestandteile auf die Hygroskopizität und Oberflächenreaktivität atmosphärisch relevanter Aerosole sowie die Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines thermodynamischen Modellansatzes zur Beschreibung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in solchen Aerosolen. Hierzu wurden Aerosolkammer-Experimente mit organisch-anorganischen Misch-aerosolen durchgeführt, die NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als anorganische Komponenten und Dicarbonsäuren als organische Komponenten enthielten. Bei den gewählten Substanzklassen handelt es sich jeweils um die Hauptbestandteile des anorganischen, bzw. organischen Anteils des sekundären troposphärischen Aerosols.

- Die ionenchromatographische Methode zur Analyse der Partikelzusammensetzung wurde erfolgreich für die gleichzeitige Bestimmung organischer und anorganischer Aerosolbestandteile optimiert.
 - Einzelne organische Dicarbonsäuren können neben Nitrat und Sulfat quantifiziert werden.
 - Die Zeitauflösung der Messung konnte in einigen Fällen auf deutlich unter 10 Minuten reduziert werden.
 - Vergleichsmessungen zwischen ionenchromatographisch und mittels TOC-Messung bestimmten Dicarbonsäure-Konzentrationen stimmen sehr gut über ein.
- Der Einfluss von Dicarbonsäuren, als Modellsubstanzen für semivolatile wasserlösliche organische Verbindungen, auf die Hygroskopizität und Oberflächenreaktivität organisch-anorganischer Misch-aerosole wurde mit Hilfe von Aerosolkammer-Experimenten untersucht. Als Werkzeug hierfür wurde die Reaktionswahrscheinlichkeit $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ der heterogenen N_2O_5 -Hydrolyse verwendet. Die Ergebnisse dieser Experimente sind:
 - **gemischte Aerosole aus NH_4HSO_4 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Dicarbonsäuren:**
Die Anwesenheit wasserlöslicher Dicarbonsäuren hat kaum Auswirkungen auf die Verfügbarkeit von Wasser in den Aerosolpartikeln. Die ermittelten Werte für die Reaktionswahrscheinlichkeit $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ liegen zwischen $1.20 \cdot 10^{-2}$ und $2.84 \cdot 10^{-2}$ und damit nahe beim Referenzwert für rein anorganische Sulfataerosole.
 - **gemischtes Aerosol aus NH_4NO_3 und Bernsteinsäure:**
Auch hier zeigen sich praktisch keine Auswirkungen der Dicarbonsäure auf die Verfügbarkeit von Wasser in den Partikeln. Der ermittelte Wert für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ liegt mit $0.87 \cdot 10^{-2}$ nahe beim Referenzwert für rein anorganische Nitrataerosole bei gleicher relativer Feuchte.

– **Aerosole aus reinen wässrigen Dicarbonsäuren:**

Für die Dicarbonsäuren mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen werden keine ausgeprägten Auswirkungen beobachtet. Die bestimmten Werte für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ liegen ebenfalls im gleichen Bereich wie für anorganische Sulfataerosole. Die Dicarbonsäuren mit geradzahligem Kettenlänge zeigen eine deutliche Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit, die jedoch auf die recht hohen Deliquescenz- und Rekristallisationsfeuchten dieser Aerosole zurückgeht.

- Im Rahmen dieser Aerosolkammer-Experimente wurde beobachtet, dass bei den untersuchten Aerosolen starke Übersättigungen der Partikelphase in Bezug auf die organische Dicarbonsäure auftreten können. Am Fall der schwach löslichen Bernsteinsäure wurde gezeigt, dass dies möglicherweise zur Bildung eines übersättigten Dampfes und damit unter bestimmten Bedingungen zu einer Neubildung von Aerosolpartikeln führen kann. Eine solche Beobachtung wäre konsistent mit der von Kulmala u. a. (2004) postulierten *Nano-Köhler Theorie*, bei der die Kondensation organischer Dämpfe auf thermodynamisch stabilen, anorganischen Clustern eine wichtige Rolle für die Bildung von neuer Partikel in der Atmosphäre spielt.
- Es wurde ebenfalls beobachtet, dass die Aufnahme von HNO_3 in Aerosolpartikel, die schwache organische Säuren enthalten, zu einem Austreiben der organischen Säure aus dem Aerosol und damit zu einer Erhöhung der Gasphasen-Konzentration dieser Säure führen kann. Dieser Effekt wird offensichtlich durch eine Verschiebung des Dissoziations-Gleichgewichtes der schwachen organischen Säuren in Richtung der undissoziierten Form verursacht und ist damit in seinem Ausmaß von der pH-Wert-Änderung abhängig, die durch die Aufnahme von HNO_3 hervorgerufen wird.
- Das UNIFAC-Modell für die Aktivitätskorrektur organischer Mischungen wurde in einem Computerprogramm implementiert und ausführlich auf Funktion und Konsistenz getestet. Mit Hilfe dieses Modells wurden umfangreiche theoretische Untersuchungen für wässrige Lösungen von Dicarbonsäuren durchgeführt:
 - Die Referenzdampfdrücke p_i^o der Dicarbonsäuren über der unterkühlten Schmelze wurden ausgehend von Literaturdaten zu Löslichkeiten und Dampfdrücken über dem Festkörper berechnet. Die Ergebnisse wurden mit einer in der Literatur beschriebenen Umrechnung anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses verglichen.
 - Basierend auf mit UNIFAC bestimmten Aktivitätskoeffizienten γ^∞ bei unendlicher Verdünnung wurden die Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren berechnet. Diese wurden mit Literaturwerten verglichen.
- Es wurde der Modellansatz einer *idealen Mischung nichtidealer Teilsysteme* entwickelt, mit dem das organische und das anorganische Teilsystem eines gemischten Aerosols unabhängig voneinander mit etablierten thermodynamischen Modellen behandelt werden können. Wechselwirkungen zwischen den Teilsystemen mussten als klein angenommen und vernachlässigt werden.
- Der Modellansatz wurde anhand von Aerosolkammer-Experimenten überprüft und konnte erfolgreich für eine detaillierte Auswertung dieser Experimente eingesetzt werden. Daraus ergaben sich die folgenden Ergebnisse:
 - Mit Bezug auf Wasser und die Dicarbonsäuren weichen die untersuchten Aerosole nicht sehr weit vom idealen Verhalten ab.

-
- Im Bereich der aus Literaturdaten abgeleiteten Referenzdampfdrücke ist der Modellansatz in der Lage, die experimentell beobachteten Partialdampfdrücke der Dicarbonsäuren vorherzusagen.
 - Die im theoretischen Teil dieser Arbeit *a priori* bestimmten Dampfdrücke p_i^o sind tendenziell zu hoch. Daraus ermittelte Werte für die Henry-Koeffizienten stellen folglich untere Grenzen dar.
 - Für Bernsteinsäure und Glutarsäure konnten erstmals Henry-Koeffizienten auf experimenteller Basis bestimmt werden. Die ermittelten Werte $K_H^{xp} = 1198.2 \text{ Pa}^{-1}$ für Bernsteinsäure und $K_H^{xp} = 158.7 \text{ Pa}^{-1}$ für Glutarsäure liegen weit oberhalb in der Literatur verfügbarer, theoretisch abgeschätzter Werte. Die Unsicherheit der hier bestimmten Werte wurde auf etwa einen Faktor zwei abgeschätzt.
 - Die in der Literatur veröffentlichten Abschätzungen der Henry-Koeffizienten der Dicarbonsäuren sind mit einiger Sicherheit deutlich zu klein. Dies ist ein wichtiger Befund für die Atmosphäre, da dies eine größere Tendenz der Dicarbonsäuren impliziert in der partikulären Phase vorzuliegen, als bisher angenommen wurde.

Fazit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Dicarbonsäuren, die einen großen Teil der wasserlöslichen organischen Verbindungen in der Atmosphäre ausmachen, nur bedingt Einfluss auf die Oberflächenreaktivität von Aerosolpartikeln ausüben. Es konnte jedoch ebenfalls gezeigt werden, dass die Tendenz dieser Verbindungen in der partikulären Phase atmosphärischer Aerosole vorzuliegen weitaus größer ist, als bisher angenommen wurde. Hierdurch gewinnen diese Substanzen evtl. zusätzliche Bedeutung für die Neubildung und das Wachstum von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre.

Die sehr gute Konsistenz der thermodynamischen Modellrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen deutet an, dass die beim Modellansatz der idealen Mischung nichtidealer Systeme vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen dem organischen und dem anorganischen Teilsystem tatsächlich klein sind. Dieser Hinweis sollte durch zukünftige Untersuchungen zur Eingrenzung bzw. quantitativen Erfassung des Wechselwirkungstermes weiter verfolgt werden.

Literaturverzeichnis

- Abrams und Prausnitz 1975** ABRAMS, D. S. ; PRAUSNITZ, J. M.: Statistical Thermodynamics of Liquid-Mixtures - New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. In: *Aiche J.* 21 (1975), Nr. 1, S. 116–128
- Ammann und Rüttimann 1995** AMMANN, A. A. ; RÜTTIMANN, T. B.: Simultaneous Determination of Small Organic and Inorganic Anions in Environmental Water Samples by Ion-Exchange Chromatography. In: *J Chromatogr A* 706 (1995), Nr. 1-2, S. 259–269
- Andrews u. a. 2000** ANDREWS, E. ; SAXENA, P. ; MUSARRA, S. ; HILDEMANN, L. M. ; KOUTRAKIS, P. ; MCMURRY, P. H. ; OLMEZ, I. ; WHITE, W. H.: Concentration and Composition of Atmospheric Aerosols from the 1995 Seavs Experiment and a Review of the Closure between Chemical and Gravimetric Measurements. In: *J Air Waste Manage* 50 (2000), Nr. 5, S. 648–664
- Anttila u. a. 2004** ANTTILA, T. ; KERMINEN, V. M. ; KULMALA, M. ; LAAKSONEN, A. ; O'DOWD, C. D.: Modelling the Formation of Organic Particles in the Atmosphere. In: *Atmos Chem Phys* 4 (2004), S. 1071–1083
- Atkins 1996** ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. zweite Auflage. Weinheim : VCH, 1996
- Baltensperger und Kern 1988** BALTENSPERGER, U. ; KERN, S.: Determination of Mono-Valent and Divalent-Cations and Anions in Small Fog Samples by Ion Chromatography. In: *J Chromatogr* 439 (1988), Nr. 1, S. 121–127
- Bilde und Pandis 2001** BILDE, M. ; PANDIS, S. N.: Evaporation Rates and Vapor Pressures of Individual Aerosol Species Formed in the Atmospheric Oxidation of Alpha- and Beta-Pinene. In: *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), Nr. 16, S. 3344–3349
- Bilde u. a. 2003** BILDE, M. ; SVENNINGSSON, B. ; MONSTER, J. ; ROSENORN, T.: Even-Odd Alternation of Evaporation Rates and Vapor Pressures of C3-C9 Dicarboxylic Acid Aerosols. In: *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), Nr. 7, S. 1371–1378
- Bondi 1968** BONDI, A.: *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases*. New York : Wiley, 1968
- Burnett u. a. 1997** BURNETT, R. T. ; CAKMAK, S. ; BROOK, J. R. ; KREWSKI, D.: The Role of Particulate Size and Chemistry in the Association between Summertime Ambient Air Pollution and Hospitalization for Cardiorespiratory Diseases. In: *Environ Health Persp* 105 (1997), Nr. 6, S. 614–620
- Carslaw u. a. 1995** CARSLAW, K. S. ; CLEGG, S. L. ; BRIMBLECOMBE, P.: A Thermodynamic Model of the System HCl-HNO₃-H₂SO₄-H₂O, Including Solubilities of Hbr, from Less-Than-200 to 328 K. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), Nr. 29, S. 11557–11574

- Chattopadhyay u. a. 2001** CHATTOPADHYAY, S. ; TOBIAS, H. J. ; ZIEMANN, P. J.: A Method for Measuring Vapor Pressures of Low-Volatility Organic Aerosol Compounds Using a Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. In: *Anal Chem* 73 (2001), Nr. 16, S. 3797–3803
- Clegg u. a. 1995** CLEGG, S. L. ; HO, S. S. ; CHAN, C. K. ; BRIMBLECOMBE, P.: Thermodynamic Properties of Aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to High Supersaturation as a Function of Temperature. In: *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995), Nr. 5, S. 1079–1090
- Clegg und Pitzer 1992** CLEGG, S. L. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic-Solutions - Generalized Equations for Symmetrical Electrolytes. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), Nr. 8, S. 3513–3520
- Clegg u. a. 1992** CLEGG, S. L. ; PITZER, K. S. ; BRIMBLECOMBE, P.: Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic-Solutions .2. Mixtures Including Unsymmetrical Electrolytes. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), Nr. 23, S. 9470–9479
- Clegg u. a. 2001** CLEGG, S. L. ; SEINFELD, J. H. ; BRIMBLECOMBE, P.: Thermodynamic Modelling of Aqueous Aerosols Containing Electrolytes and Dissolved Organic Compounds. In: *J. Aerosol. Sci.* 32 (2001), Nr. 6, S. 713–738
- Dentener und Crutzen 1993** DENTENER, F. J. ; CRUTZEN, P. J.: Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols - Impact on the Global Distributions of NO_x , O_3 , and OH. In: *J Geophys Res-Atmos* 98 (1993), Nr. D4, S. 7149–7163
- Derr und Deal 1973** DERR, E. L. ; DEAL, C. H.: Predicted Compositions During Mixed Solvent Evaporation from Resin Solutions Using Analytical Solutions of Groups Method. In: *Adv Chem Ser* (1973), Nr. 124, S. 11–30
- Finlayson-Pitts und Pitts 2000** FINLAYSON-PITTS, B. J. ; PITTS, N. J.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications*. San Diego : Academic Press, 2000
- Flory 1941** FLORY, P. J.: Thermodynamics of High Polymer Solutions. In: *Journal of Chemical Physics* 9 (1941), S. 660
- Folkers 2001** FOLKERS, M.: *Bestimmung Der Reaktionswahrscheinlichkeit Von N_2O_5 an Troposphärisch Relevanten Aerosolen*, Universität zu Köln, Dissertation, 2001
- Folkers u. a. 2003** FOLKERS, M. ; MENTEL, T. F. ; HENK, H.: Influence of Organic Coatings of Oxidized Biogenic Hydrocarbons on the Reactivity of Aqueous Aerosols. In: KORHONEN, H. (Hrsg.): *Proceedings of Ileaps: Integrated Land Ecosystem - Atmosphere Processes Study* Bd. 1. Helsinki : Finnish Association for Aerosol Research, 2003, S. 96–101
- Fredenslund u. a. 1977** FREDENSLUND, A. ; GMEHLING, J. ; MICHELSEN, M. L. ; RASMUSSEN, P. ; PRAUSNITZ, J. M.: Computerized Design of Multicomponent Distillation-Columns Using UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity-Coefficients. In: *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 16 (1977), Nr. 4, S. 450–462
- Fredenslund und Rasmussen 1985** FREDENSLUND, A. ; RASMUSSEN, P.: From UNIFAC to Superfac and Back. In: *Fluid Phase Equilib.* 24 (1985), Nr. 1-2, S. 115–150

- Gill u. a. 1983** GILL, P. S. ; GRAEDEL, T. E. ; WESCHLER, C. J.: Organic Films on Atmospheric Aerosol-Particles, Fog Droplets, Cloud Droplets, Raindrops, and Snowflakes. In: *Rev Geophys* 21 (1983), Nr. 4, S. 903–920
- Gmehling 2003** GMEHLING, J.: *The UNIFAC Consortium Webpage*. 2003. – URL http://134.106.215.86/UNIFAC/UNIFAC_Matrix.htm. – Zugriffsdatum: 24.09.2004
- Gmehling u. a. 1998** GMEHLING, J. ; LOHMANN, J. ; JAKOB, A. ; LI, J. D. ; JOH, R.: A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37 (1998), Nr. 12, S. 4876–4882
- Gray u. a. 1986** GRAY, H. A. ; CASS, G. R. ; HUNTZICKER, J. J. ; HEYERDAHL, E. K. ; RAU, J. A.: Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Particle Concentrations in Los-Angeles. In: *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986), Nr. 6, S. 580–589
- Hansen u. a. 1991** HANSEN, H. K. ; RASMUSSEN, P. ; FREDENSLUND, A. ; SCHILLER, M. ; GMEHLING, J.: Vapor-Liquid-Equilibria by UNIFAC Group Contribution .5. Revision and Extension. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30 (1991), Nr. 10, S. 2352–2355
- Huggins 1941** HUGGINS, M. L.: Solutions of Long Chain Compounds. In: *Journal of Chemical Physics* 9 (1941), S. 440
- Hughes u. a. 1998** HUGHES, L. S. ; CASS, G. R. ; GONE, J. ; AMES, M. ; OLMEZ, I.: Physical and Chemical Characterization of Atmospheric Ultrafine Particles in the Los Angeles Area. In: *Environ Sci Technol* 32 (1998), Nr. 9, S. 1153–1161
- IPCC 2001** IPCC: Aerosols, Their Direct and Indirect Effects. In: HOUGHTON, J. T. (Hrsg.): *Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2001 - the Scientific Basis. A Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge : Cambridge University Press, 2001, S. 289–348
- Kerminen u. a. 1999** KERMINEN, V. M. ; TEINILA, K. ; HILLAMO, R. ; MAKELA, T.: Size-Segregated Chemistry of Particulate Dicarboxylic Acids in the Arctic Atmosphere. In: *Atmos. Environ.* 33 (1999), Nr. 13, S. 2089–2100
- Khetarpal u. a. 1980** KHETARPAL, S. C. ; LAL, K. ; BHATNAGAR, H. L.: Thermodynamic Studies on Melting of Aliphatic Dicarboxylic-Acids. In: *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.* 19 (1980), Nr. 6, S. 516–519
- Khlystov 1998** KHLYSTOV, A.: *Cloud Forming Properties of Ambient Aerosol in the Netherlands and Resulting Short-Wave Radiative Forcing of Climate*. 1998. – ISBN 90-54858702
- Khlystov u. a. 1995** KHLYSTOV, A. ; WYERS, G. P. ; SLANINA, J.: The Steam-Jet Aerosol Collector. In: *Atmospheric Environment* 29 (1995), September, Nr. 17, S. 2229–2234
- Khwaja 1995** KHWAJA, H. A.: Atmospheric Concentrations of Carboxylic-Acids and Related-Compounds at a Semiurban Site. In: *Atmos. Environ.* 29 (1995), Nr. 1, S. 127–139
- Kojima und Tochigi 1979** KOJIMA, K. ; TOCHIGI, K.: Prediction of Vapour-Liquid Equilibria by the Asog Method. In: *Physical Sciences Data* Bd. 3. Tokyo : Elsevier Scientific Publishing Company, 1979

- Kouvarakis u. a. 2002** KOUVARAKIS, G. ; DOUKELIS, Y. ; MIHALOPOULOS, N. ; RAPSOMANIKIS, S. ; SCIARE, J. ; BLUMTHALER, M.: Chemical, Physical, and Optical Characterization of Aerosols During Paur II Experiment. In: *J Geophys Res-Atmos* 107 (2002), Nr. D18, S. –
- de Kruif u. a. 1975** KRUIF, C. G. de ; GINKEL, C. H. D. van ; VOOGT, J.: Torsion-Effusion Vapour-Pressure Measurements of Organic Compounds. In: *Conf. Inter. Thermo. Chim.* Montpellier, France, 1975, S. 11–18
- Kulmala u. a. 2004** KULMALA, M. ; KERMINEN, V. M. ; ANTTILA, T. ; LAAKSONEN, A. ; O'DOWD, C. D.: Organic Aerosol Formation Via Sulphate Cluster Activation. In: *J Geophys Res-Atmos* 109 (2004), Nr. D4, S. –
- Kulmala und Laaksonen 1990** KULMALA, M. ; LAAKSONEN, A.: Binary Nucleation of Water Sulfuric-Acid System - Comparison of Classical-Theories with Different H₂SO₄ Saturation Vapor-Pressures. In: *Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 1, S. 696–701
- Langmuir 1925** LANGMUIR, I.: Thrid Colloid Symposium Monograph. New York : The Chemical Catalog Company, Inc., 1925
- Langner und Rodhe 1991** LANGNER, J. ; RODHE, H.: A Global 3-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle. In: *J. Atmos. Chem.* 13 (1991), Nr. 3, S. 225–263
- Lightstone u. a. 2000** LIGHTSTONE, J. M. ; ONASCH, T. B. ; IMRE, D. ; OATIS, S.: Deliquescence, Efflorescence, and Water Activity in Ammonium Nitrate and Mixed Ammonium Nitrate/Succinic Acid Microparticles. In: *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), Nr. 41, S. 9337–9346
- McGlashan und Williamson 1976** MCGLASHAN, M. L. ; WILLIAMSON, A. G.: Isothermal Liquid-Vapor Equilibria for System Methanol-Water. In: *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976), Nr. 2, S. 196–199
- Mentel u. a. 1999** MENTEL, T. F. ; SOHN, M. ; WAHNER, A.: Nitrate Effect in the Heterogeneous Hydrolysis of Dinitrogen Pentoxide on Aqueous Aerosols. In: *Phys Chem Chem Phys* 1 (1999), Nr. 24, S. 5451–5457
- Mentel und Wahner 1996** MENTEL, Th. F. ; WAHNER, A.: *A Large Reaction chamber for Night-time Atmospheric Chemistry: Design and Characteristics of the Reaction Chamber. Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants journal; Jül-Bericht 3196.* 1996
- Mentel u. a. 2000** MENTEL, Th. F. ; WAHNER, A. ; COX, R. A. ; BRINK, H. M. ten: *Heterogeneous Conversion of Nitrogen Oxides on Aerosol Surfaces (HECONOS, EU-project ENV4-CT97-0407), Final Report.* 2000
- Middlebrook u. a. 1998** MIDDLEBROOK, A. M. ; MURPHY, D. M. ; THOMSON, D. S.: Observations of Organic Material in Individual Marine Particles at Cape Grim During the First Aerosol Characterization Experiment (Ace 1). In: *J Geophys Res-Atmos* 103 (1998), Nr. D13, S. 16475–16483
- Mirabel und Katz 1974** MIRABEL, P. ; KATZ, J. L.: Binary Homogeneous Nucleation as a Mechanism for Formation of Aerosols. In: *Journal of Chemical Physics* 60 (1974), Nr. 3, S. 1138–1144
- Papadopoulos und Derr 1959** PAPADOPOULOS, M. N. ; DERR, E. L.: Group Interaction .2. A Test of the Group Model on Binary Solutions of Hydrocarbons. In: *J Am Chem Soc* 81 (1959), Nr. 10, S. 2285–2289

- Peng u. a. 2001** PENG, C. ; CHAN, M. N. ; CHAN, C. K.: The Hygroscopic Properties of Dicarboxylic and Multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC Predictions. In: *Environ Sci Technol* 35 (2001), Nr. 22, S. 4495–4501
- Pitzer 1973** PITZER, K. S.: Thermodynamics of Electrolytes .1. Theoretical Basis and General Equations. In: *J. Phys. Chem.* 77 (1973), Nr. 2, S. 268–277
- Pitzer und Simonson 1986** PITZER, K. S. ; SIMONSON, J. M.: Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems - Theory and Equations. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), Nr. 13, S. 3005–3009
- Poling u. a. 2000** POLING, B. E. ; PRAUSNITZ, J. M. ; O'CONNELL, J. P.: Fluid Phase Equilibria in Multicomponent Systems. In: *The Properties of Gases and Liquids*. 5. New York : McGraw-Hill, 2000
- Potukuchi und Wexler 1995** POTUKUCHI, S. ; WEXLER, A. S.: Identifying Solid-Aqueous-Phase Transitions in Atmospheric Aerosols .2. Acidic Solutions. In: *Atmos. Environ.* 29 (1995), Nr. 22, S. 3357–3364
- Prausnitz u. a. 1986** PRAUSNITZ, J. M. ; LICHTENTHALER, R. N. ; AZEVEDO, E. G. de: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 2. New Jersey : Prentice Hall, 1986
- Redlich u. a. 1959** REDLICH, O. ; DERR, E. L. ; PIEROTTI, G. J.: Group Interaction .1. A Model for Interaction in Solutions. In: *J Am Chem Soc* 81 (1959), Nr. 10, S. 2283–2285
- Röhrl 2000** RÖHRL, A.: *Vorkommen Und Entstehung Vom Dicarbonsäuren in Troposphärischen Aerosolen Unterschiedlicher Prägung*, Universität Hamburg, Dissertation, 2000
- Röhrl und Lammel 2002** RÖHRL, A. ; LAMMEL, G.: Determination of Malic Acid and Other C-4 Dicarboxylic Acids in Atmospheric Aerosol Samples. In: *Chemosphere* 46 (2002), Nr. 8, S. 1195–1199
- Rivera-Carpio u. a. 1996** RIVERA-CARPIO, C. A. ; CORRIGAN, C. E. ; NOVAKOV, T.: Derivation of Contributions of Sulfate and Carbonaceous Aerosols to Clod Condensation Nuclei Fro Mass Size Distributions. In: *J Geophys Res-Atmos* 101 (1996), Nr. D14, S. 19483–19493
- Rogge u. a. 1993** ROGGE, W. F. ; MAZUREK, M. A. ; HILDEMAN, L. M. ; CASS, G. R. ; SIMONEIT, B. R. T.: Quantification of Urban Organic Aerosols at a Molecular-Level - Identification, Abundance and Seasonal-Variation. In: *Atmos Environ a-Gen* 27 (1993), Nr. 8, S. 1309–1330
- Rood u. a. 1989** ROOD, M. J. ; SHAW, M. A. ; LARSON, T. V. ; COVERT, D. S.: Ubiquitous Nature of Ambient Metastable Aerosol. In: *Nature* 337 (1989), Nr. 6207, S. 537–539
- Saxena und Hildemann 1996** SAXENA, P. ; HILDEMAN, L. M.: Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds. In: *J. Atmos. Chem.* 24 (1996), Nr. 1, S. 57–109
- Saxena u. a. 1995** SAXENA, P. ; HILDEMAN, L. M. ; MCMURRY, P. H. ; SEINFELD, J. H.: Organics Alter Hygroscopic Behavior of Atmospheric Particles. In: *J Geophys Res-Atmos* 100 (1995), Nr. D9, S. 18755–18770
- Schwartz u. a. 1996** SCHWARTZ, J. ; DOCKERY, D. W. ; NEAS, L. M.: Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles? In: *J Air Waste Manage* 46 (1996), Nr. 10, S. 927–939

- Sempere und Kawamura 1994** SEMPERE, R. ; KAWAMURA, K.: Comparative Distributions of Dicarboxylic-Acids and Related Polar Compounds in Snow Rain and Aerosols from Urban Atmosphere. In: *Atmos. Environ.* 28 (1994), Nr. 3, S. 449–459
- Sempere und Kawamura 1996** SEMPERE, R. ; KAWAMURA, K.: Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids and Related Polar Compounds in the Remote Marine Rain Samples Collected from Western Pacific. In: *Atmos. Environ.* 30 (1996), Nr. 10-11, S. 1609–1619
- Shah u. a. 1986** SHAH, J. J. ; JOHNSON, R. L. ; HEYERDAHL, E. K. ; HUNTZICKER, J. J.: Carbonaceous Aerosol at Urban and Rural Sites in the United-States. In: *Japca J Air Waste Ma* 36 (1986), Nr. 3, S. 254–257
- Shaw und Rood 1990** SHAW, M. A. ; ROOD, M. J.: Measurement of the Crystallization Humidities of Ambient Aerosol-Particles. In: *Atmos Environ a-Gen* 24 (1990), Nr. 7, S. 1837–1841
- Ribeiro da Silva u. a. 1999** SILVA, M. A. V. Ribeiro da ; MONTE, M. J. S. ; RIBEIRO, J. R.: Vapour Pressures and the Enthalpies and Entropies of Sublimation of Five Dicarboxylic Acids. In: *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999), Nr. 8, S. 1093–1107
- Ribeiro da Silva u. a. 2001** SILVA, M. A. V. Ribeiro da ; MONTE, M. J. S. ; RIBEIRO, J. R.: Thermodynamic Study on the Sublimation of Succinic Acid and of Methyl- and Dimethyl-Substituted Succinic and Glutaric Acids. In: *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001), Nr. 1, S. 23–31
- Stier 1996** STIER, J.: *Untersuchung des physikalischen Verhaltens von Aerosolen und deren Reaktionen mit Stickoxiden in einer großen Reaktionskammer*, RWTH Aachen, Dissertation, 1996
- Suzuki u. a. 1992** SUZUKI, T. ; OHTAGUCHI, K. ; KOIDE, K.: Application of Principal Components-Analysis to Calculate Henry Constant from Molecular-Structure. In: *Comput Chem* 16 (1992), Nr. 1, S. 41–52
- Svenningsson u. a. 2004** SVENNINGSSON, B. ; BILDE, M. ; RIIPINEN, I. ; LEHTINEN, K. E. J. ; KULMALA, M.: Evaporation Rates and Vapour Pressures of Succinic Acid Solution Droplets. In: *European Aerosol Conference*. Budapest, 2004
- Tang und Munkelwitz 1976** TANG, I. N. ; MUNKELWITZ, H. R.: Phase Transformation and Growth of Aerosol Particles Composed of Mixed Salts. In: *J. Aerosol. Sci.* 7 (1976), S. 361–372
- Tang und Munkelwitz 1993** TANG, I. N. ; MUNKELWITZ, H. R.: Composition and Temperature-Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols. In: *Atmos Environ a-Gen* 27 (1993), Nr. 4, S. 467–473
- Tao und McMurry 1989** TAO, Y. ; MCMURRY, P. H.: Vapor-Pressures and Surface Free-Energies of C14-C18 Monocarboxylic Acids and C5-Dicarboxylic and C6-Dicarboxylic Acids. In: *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), Nr. 12, S. 1519–1523
- Thalladi u. a. 2000** THALLADI, V. R. ; NUSSE, M. ; BOESE, R.: The Melting Point Alternation in Alpha, Omega-Alkanedicarboxylic Acids. In: *J Am Chem Soc* 122 (2000), Nr. 38, S. 9227–9236
- Turpin u. a. 2000** TURPIN, B. J. ; SAXENA, P. ; ANDREWS, E.: Measuring and Simulating Particulate Organics in the Atmosphere: Problems and Prospects. In: *Atmos. Environ.* 34 (2000), Nr. 18, S. 2983–3013

- Wang u. a. 2002** WANG, G. H. ; NIU, S. L. ; LIU, C. ; WANG, L. S.: Identification of Dicarboxylic Acids and Aldehyde of PM10 and PM2.5 Aerosols in Nanjing, China. In: *Atmos. Environ.* 36 (2002), Nr. 12, S. 1941–1950
- Whitby 1978** WHITBY, K. T.: Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. In: *Atmos. Environ.* 12 (1978), Nr. 1-3, S. 135–159
- Wilson 1964** WILSON, G. M.: Vapor-Liquid Equilibrium .11. New Expression for Excess Free Energy of Mixing. In: *J Am Chem Soc* 86 (1964), Nr. 2, S. 127
- Wilson und Deal 1962** WILSON, G. M. ; DEAL, C. H.: Activity Coefficients and Molecular Structure - Activity Coefficients in Changing Environments - Solutions of Groups. In: *Ind Eng Chem Fund* 1 (1962), Nr. 1, S. 20
- Wittig u. a. 2003** WITTIG, R. ; LOHMANN, J. ; GMEHLING, J.: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), Nr. 1, S. 183–188
- Wohl 1946** WOHL, K.: Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. In: *T Am Inst Chem Eng* 42 (1946), Nr. 2, S. 215–249
- Wohl 1953** WOHL, K.: Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. In: *Chem Eng Prog* 49 (1953), Nr. 4, S. 218–219
- Xiong u. a. 1998** XIONG, J. Q. ; ZHONG, M. H. ; FANG, C. P. ; CHEN, L. C. ; LIPPMANN, M.: Influence of Organic Films on the Hygroscopicity of Ultrafine Sulfuric Acid Aerosol. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), Nr. 22, S. 3536–3541

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bedanken.

Ganz besonders danken möchte ich Dr. Thomas Mentel für die intensive Betreuung dieser Arbeit sowie für viele fruchtbare Diskussionen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Mareike Folkers, Dr. Achim Folkers, Dr. Astrid Kiendler, Dipl. Ing. Ralf Tillmann und Dipl. Phys. Davide Roselli für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Darüber hinaus spreche ich meinen Dank aus

- für die Übernahme des Referates dieser Arbeit:
Prof. R. Strey und Prof. A. Wahner
- für die gute Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Experimenten:
Dr. Harry ten Brink, René Otjes und Mark Blom
- für das sorgfältige Korrekturlesen meines Manuskriptes:
Daniela Henk, Dr. Astrid Kiendler-Scharr und Dr. Thomas Mentel
- für Rat und Unterstützung in experimentellen Fragen:
Dipl.-Ing. Klaus-Peter Müller
- für die Unterstützung bei Kalibrationsmessungen:
Bianca Richter und Nicole Krüger

Mein Dank gilt auch der Europäischen Kommission für die Unterstützung des CASOMIO-Projektes (*Condensational Growth and Surface Reactivity of Mixed Inorganic and Organic Aerosols*) in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wurde.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen - , die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. R. Strey betreut worden.

Teilpublikationen

M. Folkers, T. Mentel, H. Henk; *Influence of Organic Coatings of Oxidized Biogenic Hydrocarbons on the Reactivity of Aqueous Aerosols*; In: Korhonen, H. (Hrsg): Proceedings of ILEAPS: Integrated Land Ecosystem - Atmosphere Processes Study; Bd, 1; S. 96-101; Finnish Association for Aerosol Research; Helsinki; 2003

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hartmut Henk

Geburtsdatum: 12. Februar 1975

Geburtsort: Euskirchen

Eltern: Hedwig Henk, geb. Diefenthal
Jacob Henk

Familienstand: verheiratet

Ausbildung

1981 - 1985 Grundschule: Kath. Grundschule Mechernich

1985 - 1994 Gymnasium: Gymnasium Am Turmhof, Mechernich

 Abitur: Mai 1994

Okt. 1995 - Aug. 2001 Chemiestudium an der Universität zu Köln

Mai 1998 Vordiplom in Chemie

Feb. 2001 Diplomprüfung Chemie

Mär. 2001 - Sep. 2001 Diplomarbeit angefertigt am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre II des Forschungszentrums Jülich bei Prof. Dr. D. Poppe

 Titel: Aufbau und Charakterisierung einer Apparatur zur direkten, automatisierten Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen mittels ionenchromatographischer Verfahren

 Diplom: Oktober 2001

Nov. 2001 - Okt. 2004 Promotionsarbeit durchgeführt am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre II des Forschungszentrums Jülich