

© Rob Gutro, NASA, Goddard Space Flight Center

© NASA/GSFC/LaRC/JPL, MISR Team

Online-Überwachung

Atmosphärische anorganische Gase und Aerosole

J.L. Fry, H. Allen, B. Ayres, D.C. Draper, S. Kappes und A. Steinbach

Atmosphärische Aerosole üben einen großen, aber noch unklaren negativen Strahlungsantrieb (Kühlungseffekt) auf das regionale Klima aus. Ihre chemische Zusammensetzung beeinflusst diesen Klimaantrieb über die Hygroskopizität der Aerosole und die Wolkenwechselwirkungen, die sich daraus ergeben. Außerdem gibt sie Hinweise auf den chemischen Ursprung des Aerosols.

In dieser Ausgabe können Sie den ersten Teil dieses spannenden Artikels lesen. Wollen Sie nicht auf den zweiten Teil in der Aprilausgabe warten? Kein Problem, finden Sie den zweiten Teil online über unseren Crossmediabalken am Ende des Artikels.

Teil 1 Experimente

Im Rahmen der SOAS-Studie (Southeastern Oxidant and Aerosol Study), einer großen Feldmesskampagne, die in Centreville, Alabama, USA, stattfand, kam im Sommer 2013

das Messinstrument MARGA (Monitor for AeRosol and Gases in ambient Air) zum Einsatz. Mit dem MARGA-System wurden die anorganische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln und die wichtigsten, damit im Gleichgewicht stehenden Gase (HNO_3 , NH_3 , SO_2) gemessen. Ziel war es, die Zusammensetzung der Aerosolpartikel aufzuklären und Rückschlüsse auf ihre Herkunft zu erhalten. Durch den Vergleich dieser Daten mit denen einer Messkampagne, die im Herbst 2013 im Pazifischen Nordwesten durchgeführt wurde, wurde der Einfluss von Schwefeldioxidquellen, Luftfeuchtigkeit und Temperatur auf Zusammensetzung und Bildung von Aerosolen abgeschätzt.

Einleitung

Die in der Atmosphäre vorkommenden Aerosolpartikel nehmen im globalen Klimasystem eine Schlüsselrolle ein, über ihre Entstehungsmechanismen ist jedoch wenig bekannt. Die Erwärmung über dem südöstlichen Teil der

USA ist wesentlich geringer als über dem Rest der Vereinigten Staaten, eine Beobachtung, die nach weit verbreiteter Auffassung eine Folge des Kühleffekts durch steigende Aerosolkonzentrationen ist [1]. Die Herkunft dieser Aerosole ist unbekannt, doch wird angenommen, dass sie aus einer Kombination natürlicher und anthropogener Emissionen stammen [2]. Die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel gibt Hinweise auf die Mechanismen ihrer Entstehung und den Einfluss menschlichen Handelns auf die Aerosolkonzentrationen.

Die Aerosolpartikel in der Atmosphäre bestehen im Wesentlichen aus Sulfat, Nitrat, Ammonium, Wasserstoffionen, organischen Substanzen, Meersalz, Erdkrustenstaub und Wasser. Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Schwefelsäure und ein Großteil der organischen Moleküle entstehen durch Gas-Partikel-Konversion und kommen überwiegend als Feinpartikel (Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$) vor. Dagegen treten Meersalz und Erdkrustenstaub, einschließlich damit verbundener Nitrate, sowie biogene organische Substanzen

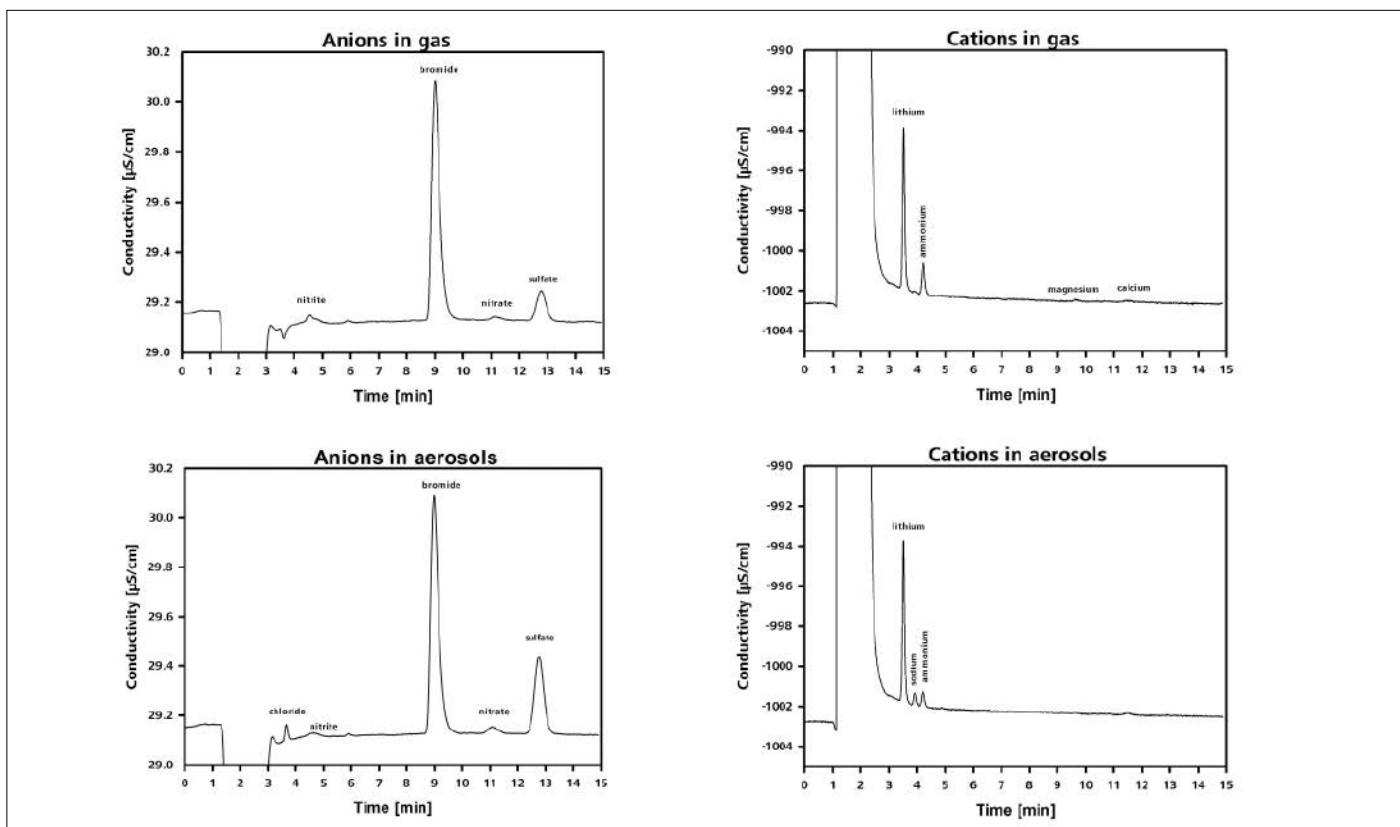


Abb. 1: Anionen- und Kationenchromatogramme der Gas- und Aerosolfractionen in einer Probe am Standort Alabama. Anionen, Säule: Metrosep A Supp 10 – 75/4.0; Eluent: 7 mmol/l Na_2CO_3 , 8 mmol/l NaHCO_3 , 0,7 ml/min; Säulentemperatur: 25 °C, Injektionsvolumen: 250 µl. Kationen, Säule: Metrosep C 4 – 100/4.0; Eluent: 3,2 mmol HNO_3 , 0,7 ml/min, Säulentemperatur: 42 °C, Injektionsvolumen: 500 µl.

(z. B. Pollen, Pflanzenfragmente) als Riesenteilchen ($> 1 \mu\text{m}$). Ein Wasseraustausch findet an allen Partikeloberflächen statt; bei hoher Luftfeuchtigkeit ist er beachtlich.

Anorganische Aerosole (NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- und mineralische Kationen) sowie die Gase, die mit ihnen im Gleichgewicht stehen, können zur Herkunftsbestimmung von Aerosolpartikeln dienen. $\text{NH}_3(\text{g})$ – und folglich NH_4^+ – Aerosole – deuten auf eine land- oder viehwirtschaftliche Herkunft hin, $\text{SO}_2(\text{g})$ – und folglich SO_4^{2-} – Aerosole – überwiegen in den Abluftfahnen von Kohlekraftwerken; Grund dafür ist der Schwefelgehalt der Kohle; Cl^- – Aerosole deuten auf eine maritime Herkunft hin, wenn sie in Verbindung mit mineralischen Kationen im Massenverhältnis von Meersalz auftreten, also 28 : 3,4 : 1,1 : 1 für Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} bzw. K^+ [3]. Nitrat (NO_3^-) kann als Riesen- oder Feinpartikel vorkommen, was auf verschiedene Herkunftsquellen hindeutet: Riesennitratpartikel können in Verbindung mit verschiedenen mineralischen Kationen aus Mineralstaub hervorgehen. Es kann sich aber auch um ein Meersalzaerosol

handeln, das in einer NO_x -haltigen Abluftfahne gealtert ist, wobei Cl^- vom NO_3^- verdrängt wurde [4]. Feine Nitratpartikel (NO_3^-), die typischerweise als NH_4NO_3 auftreten, deuten darauf hin, dass NO_x und sein Oxidationsprodukt HNO_3 an der Aufwindchemie beteiligt waren. Die Komponenten NO_x und HNO_3 lassen auf Verbrennungsquellen schließen, die in bevölkerungsreichen Gebieten verbreitet sind – dazu zählen u. a. Kraftwerke und Kraftfahrzeuge.

Unter den anorganischen Ionen ist die Charakterisierung des anorganischen Nitrat-aerosols am kompliziertesten; die in der Studie durchgeführten ergänzenden Kationenmessungen sind für die Interpretationen sehr wichtig. Die Herkunft des Nitrats lässt sich am besten anhand von Daten zur Größenverteilung und Untersuchungen der Gegenkationen deuten. Bei NO_3^- in einem Aerosol im Sub- μm -Bereich handelt es sich am wahrscheinlichsten um sekundäres NH_4NO_3 , was durch die Messung des Kation-Anion-Gleichgewichts bestätigt werden kann: Überschüssiges NH_4^+ , dass noch nach der vollständigen Neutralisie-

rung von SO_4^{2-} vorhanden ist, weist darauf hin, dass NH_4NO_3 vorlag. Im Unterschied dazu handelt es sich bei den Riesennitratpartikeln (von denen einige einen Durchmesser unter $1 \mu\text{m}$ haben können) mit vorwiegend Na^+ als Gegenion meist um gealtertes Meersalz; eine Dominanz von Ca^{2+} bei den Kationen deutet dagegen auf Nitrat aus gealtertem Mineralstaub hin [4].

Material und Methoden

Am Feldstandort in Centreville, AL (Bodennmessstelle der SOAS-Kampagne [5]) wurde die Außenluft durch einen PM_{10} -Zyklonabscheider (teflonbeschichtet, URG, Chapel Hill, NC) in ca. 4 m Bodenhöhe mit einer Förderrate von 16,7 Normlitern pro Minute gesaugt. Die Luftprobe wurde bei Umgebungstemperatur durch ein teflonisiertes Einlasssystem von 196 cm Länge und 2,70 cm (1 1/16 Inch) Innendurchmesser, dann durch einen $\text{PM}_{2,5}$ -Zyklonabscheider (teflonbeschichtet, URG, Chapel Hill, NC) und weiter durch ein



Mehr Informationen:
<http://bit.ly/Klimaforschung>
<http://bit.ly/Aerosolmessung>



2. Teil des Artikels:
<http://bit.ly/Metrohm-Teil2>



Literatur unter:
<http://bit.ly/Metrohm-Literatur>



Sicher ist Ihnen bereits unser Crossmedialbalken aufgefallen oder Sie haben ihn schon ausprobiert. Hier finden Sie zu jedem Fachbeitrag der GIT Labor-Fachzeitschrift zusätzliche Informationen zu dem jeweiligen Themengebiet in Form eines kurzen und leicht tippbaren Links. Keine Werbung, nicht das Gleiche nochmal für den Bildschirm. Nein, für Sie von der Redaktion ausgewählte Zusatzinhalte mit Mehrwert für Sie als Leser.

Immer wieder haben wir neue Symbole für neu angebotenen Informationsformen ergänzt um das Angebot zu verbessern. Im Herbst haben wir zum Beispiel die Chemgapedia Lerneinheit mit dem Doktorhut als Symbol eingeführt. Jetzt führen wir eine Vorschau ein und verwenden eine kleine Uhr als Symbol. Ausgewählte Inhalte zeigen wir Ihnen dadurch zuerst auf unserem Portal und dann in der Zeitschrift. So können Sie zum Beispiel bei zweigeteilten Artikeln den zweiten Teil sofort lesen und müssen nicht auf das nächste Heft warten.

Ebenfalls neu ist unserer Literaturservice: Die Referenzen einzelner Beiträge sind nun online zu finden und sind dort mit entsprechenden Literaturdatenbanken verknüpft, damit Sie mit zwei Mausklicks zu jedem Literaturhinweis gelangen.

Polyethylen-Schlauchsystem von 147 cm Länge mit 0,95 cm (3/8 Inch) Innendurchmesser bei Betriebsraumtemperatur geleitet. Dies ergab ein Einlassvolumen von insgesamt 1224 cm³ und eine Verweildauer von 4,4 s vor Eintritt in den Probennahmekasten. Am Standort in Portland, OR (Reed College, [6]) wurde ein ähnliches Einlassschema verwendet. Die Luft wurde durch einen PM₁₀-Zyklonabscheider gefolgt von einem teflonbeschichteten 3 m langen Aluminiumrohr (Innendurchmesser 2,7 cm) gesogen, bevor sie in den PM_{2,5}-Zyklonabscheider gelangte. Darauf folgte ein PE-Schlauch von 990 cm Länge und 0,95 cm (3/8 Inch) Innendurchmesser, der von dem Außeneinlass zum Instrument im Labor führt. Die Luft gelangt dann in einen rotierenden Diffusionsabscheider (Denuder), in dem die Gase und die Aerosole voneinander getrennt werden: die Gase (NH₄⁺, SO_x, NO_x, HCl) werden von einer dünnen Wasserschicht, die 10 ppm H₂O₂ für die Oxidation von SO₂ zu SO₄²⁻ enthält, absorbiert. Danach wird die Lösung in den Ionenchromatographen überführt, um Anionen und Kationen zu bestimmen. Die Aerosole werden dann in einen Dampfstrahl-Aerosolsammler (Steam- Jet Aerosol Collector,

SJAC) weitergeleitet. Hier treffen sie auf eine übersättigte Dampfphase, wo sie als Kondensationskeime immer mehr Wasser aufnehmen. Dadurch wachsen die Partikel stetig an und lassen sich mechanisch in einer Glasspirale abtrennen. Die resultierende Lösung wird gesammelt und ihr Anionen- und Kationengehalt im integrierten Ionenchromatographen mittels Leitfähigkeitsdetektion bestimmt. Die Quantifizierung der Gas- und Aerosolspezies erfolgt durch einen internen Lithiumbromidstandard. Abbildung 1 zeigt die entsprechenden Anionen- und Kationenchromatogramme der Gas- und Aerosolfractionen.

Autoren

Juliane L. Fry, Hannah Allen, Danielle Draper, Ben Ayres, Reed College in Portland, Oregon

Stephanie Kappes, Alfred Steinbach
Metrohm, Herisau, Schweiz

KONTAKT |

Alfred Steinbach
Metrohm AG
Herisau
ast@metrohm.com
www.metrohm.com