Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit von N_2O_5 an troposphärisch relevanten Aerosolen

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

Mareike Folkers

aus Marburg

2001

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Poppe
Prof. Dr. R. Strey

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 2002

Zusammenfassung

Stickoxide nehmen eine steuernde Funktion im atmosphärischen Oxidationszyklus ein. Wie durch numerische Simulationen gezeigt wurde, ist die Hydrolyse von N_2O_5 an wäßrigen Aerosoloberflächen für mittlere Breiten eine wichtige Senke.

In dieser Arbeit wurde die Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die anorganischen Hauptkomponenten des sekundären kontinentalen troposphärischen Aerosols (NH_4NO_3, NH_4HSO_4 und $(NH_4)_2SO_4$) bestimmt. Dabei gibt γ den Anteil der gaskinetischen Stöße von N_2O_5 mit der Oberfläche eines Aerosols an, der zur Reaktion führt. Zur Bestimmung von γ wurden in einer großen Aerosolkammer N_2O_5 in situ aus NO_2 und O_3 und die Aerosoltröpfchen durch Versprühen von wäßrigen Lösungen der Salze erzeugt. Mit Hilfe eines APS und SMPS wurden die Partikelgrößenverteilungen und mittels FTIR-Spektroskopie die Spurengasmischungsverhältnisse bestimmt.

Die Reaktionswahrscheinlichkeit wurde mit Hilfe von Modellrechnungen aus den experimentellen Daten bestimmt. In dem Boxmodell werden Gasphasenreaktionen, die heterogene N_2O_5-Hydrolyse und Wandverlustreaktionen sowie ein expliziter Gaseinlaßprozeß berücksichtigt. Außerdem werden die gemessenen experimentellen Randbedingungen (Temperatur, Druck, relative Feuchte) dem Modell aufgeprägt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse setzt sich aus dem Produkt $\gamma \cdot S_{tot}$ zusammen. Die Partikeloberflächenkonzentration S_{tot} kann mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 10\%$ bestimmt werden, so daß eine genaue Bestimmung von γ möglich ist.

Für Sulfat-Aerosole ist γ unabhängig von der relativen Feuchte, solange die Aerosole flüssig sind, und beträgt im Mittel $(1{,}86 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}$. Damit ist γ um etwa einen Faktor 2 kleiner als die Werte, die bisher für $(NH_4)_2SO_4$- und NH_4HSO_4-Aerosole in der Literatur bekannt sind. Der maximale systematische Fehler von γ beträgt $(+0{,}33/-0{,}27) \cdot 10^{-2}$.

Für NH_4NO_3-Aerosol nimmt γ von $1{,}54 \cdot 10^{-2}$ bei 80% relativer Feuchte auf $4{,}15 \cdot 10^{-3}$ bei 50% relativer Feuchte ab. Die Abhängigkeit von der relativen Feuchte ist somit schwächer ausgeprägt als bei $NaNO_3$-Aerosol. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten für NH_4NO_3- und $NaNO_3$-Aerosol besitzen dieselbe funktionale Abhängigkeit von der Nitrataktivität. Diese Abhängigkeit läßt sich mit dem in der Literatur vorgeschlagenen ionischen Mechanismus verstehen, der die Dissoziation von N_2O_5 in NO_2^+ und NO_3^- als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt annimmt. Aufgrund der hohen Nitrataktivität im Nitrat-Aerosol wird das Dissoziationsgleichgewicht auf die Seite des undissoziierten N_2O_5 verschoben, so daß die effektive Aufnahme von N_2O_5 deutlich herabgesetzt wird.

In dieser Arbeit ergaben sich erstmalig experimentelle Hinweise, daß die Geschwindigkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse durch den Transport in den Tropfen limitiert sein kann. Durch die Ozonolyse von 1 ppm bzw. 10 ppb α-Pinen in Gegenwart von NH_4HSO_4-Aerosol bei 60% relativer Feuchte wurden Reduktionen auf $\gamma = 5{,}92 \cdot 10^{-4}$ bzw. $\gamma = 3{,}43 \cdot 10^{-3}$ beobachtet. Diese Reduktion wird auf eine Behinderung des Transportes von N_2O_5 in den Tropfen bzw. die Abschirmung von Wasser durch organische Oberflächenfilme zurückgeführt. Eine Deaktivierung der Partikeloberfläche durch Oberflächenfilme könnte auch für die Atmosphäre von Bedeutung sein, da auch dort die Partikel zum Teil mit organischen Filmen belegt sind.

Abstract

An important step in the removal of nitrogen oxides from the atmosphere is the heterogeneous conversion of N_2O_5 to HNO_3. The hydrolysis occurs on the surface of aqueous aerosols in the planetary boundary layer.
In this work the reaction probability γ (i.e. the fraction of collisions of N_2O_5 molecules with the aerosol surface that lead to HNO_3 formation) was determined for the main components of the secondary continental tropospheric aerosol (NH_4NO_3, NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$). Experiments were conducted in a large aerosol chamber. N_2O_5 is formed in situ by reaction of NO_2 and O_3. The aerosol is generated by spraying dilute salt solutions under deliquescent conditions into the large aerosol chamber. The trace gas concentrations are monitored by FTIR-spectroscopy and the aerosol size distribution is measured with an APS and SMPS. The reaction probability is determined through box model calculations. The box model consists of a gas phase mechanism for the $NO_x/O_3/NO_y$ chemistry, experimentally determined chamber specific loss terms, the heterogeneous hydrolysis, and a trace gas inlet. In addition, the experimental boundary conditions (temperature, pressure, relative humidity) are constrained. The reaction rate of the heterogeneous hydrolysis is determined by the product $\gamma \cdot S_{tot}$. The aerosol surface density can be determined with an accuracy better than 10% from the measured size distributions, thus an accurate determination of γ is possible.
The reaction probability on sulfate aerosols ($(1.86 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$) is independent of the relative humidity. This value for γ is a factor of two lower than previously reported for $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4HSO_4 aerosols. The maximum systematic error of γ is $(+0.33/-0.27) \cdot 10^{-2}$.
The reaction probability on NH_4NO_3 aerosol decreases from $1{,}54 \cdot 10^{-2}$ at 80% relative humidity to $4{,}15 \cdot 10^{-3}$ at 50% relative humidity. The dependence on the relative humidity is less pronounced than for $NaNO_3$ aerosol. The reaction probabilities for NH_4NO_3 and $NaNO_3$ aerosol have the same functional dependence on the mean nitrate activity. For both nitrate aerosols this dependence can be understood by an ionic mechanism which has been proposed in the literature. According to this mechanism the rate determining step in the hydrolysis is the water independent dissociation of N_2O_5 into NO_2^+ and NO_3^-. Due to the high nitrate activity in the nitrate aerosols, the dissociation equilibrium is shifted to the undissociated N_2O_5. Thus, the effective uptake of N_2O_5 is reduced.
This work presents experimental evidence that the rate of the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 can be limited by the phase transfer of N_2O_5 into the droplet. In two experiments the aerosol was coated by addition of α-pinene into the chamber (10 ppb and 1 ppm) and subsequent ozonolysis. A dependence of the reaction probability ($\gamma = 3{,}43 \cdot 10^{-3}$ and $\gamma = 5{,}92 \cdot 10^{-4}$ respectively) on the α-pinene concentration was observed. Thus, it can be concluded that the reaction probability of N_2O_5 depends on the thickness of the organic film on the aerosol surface. The reduction of the reaction probability is attributed to an extra transport barrier by an organic film. This reduction by organic coatings could also be important for the troposphere where aerosols with organic coatings have been observed.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Bedeutung von Aerosolen für die Atmosphäre 1
1.2 Grundlagen heterogener Prozesse in der Troposphäre 4
1.2.1 N_2O_5-Hydrolyse 6
1.2.2 Reaktion in der flüssigen Phase 8
1.3 Bedeutung der Stickoxide für die Troposphäre 9
1.3.1 Einfluß von NO_x auf das OH/HO_2-Gleichgewicht 10
1.3.2 Einfluß von NO_x auf die Ozon-Produktion in der Troposphäre . . . 10
1.3.3 Verlustpfade für NO_x in der Troposphäre 11
1.4 Zielsetzung der Arbeit 13

2 Grundlagen **15**

2.1 Struktur des troposphärischen Aerosols 15
2.2 Chemische Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols 17
2.3 Aerosolverteilungen 21
2.4 Einfluß der relativen Luftfeuchte auf die Partikelgröße 26

3 Experimenteller Teil **31**

3.1 Aufbau der Reaktionskammer 31
3.2 Bestimmung der Aerosolgrößenverteilung 33
3.2.1 Funktionsweise des Elektromobilitätsanalysators (SMPS) 33
3.2.2 Funktionsweise des aerodynamischen Partikelanalysators (APS) . . 36
3.2.3 Überprüfung der Größenklassenzuweisung durch das SMPS mit Latex-Partikeln 40
3.2.4 Homogenität der Aerosolverteilung in der Kammer 41
3.3 Messung der Gasphasenzusammensetzung 43
3.3.1 Konzentrationsbestimmung mittels FTIR-Spektroskopie 43
Nachweisgrenzen 44
3.3.2 Konzentrationsbestimmung mittels GC-MS 45
3.4 On line Analyse der Aerosolzusammensetzung 46
3.5 Experimentdurchführung 47

4 Auswertung **49**
4.1 Datenauswertung . . . 49
4.1.1 Auswertung der IR-Spektren . . . 49
4.1.2 Auswertung der Partikeldaten . . . 53
Experimente zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse . . . 53
Partikelneubildungsexperiment . . . 57
Fehlerabschätzung . . . 57
Überprüfung des Fits . . . 59
Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung in der Kammer . 61
4.2 Reaktionssystem zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit . . . 64
4.2.1 N_2O_5-Produktion . . . 67
4.2.2 N_2O_5-Destruktion . . . 67
4.2.3 Wandverlustreaktionen . . . 71
4.2.4 Aufprägen der experimentellen Randbedingungen im FACSIMILE-Modell . . . 73
Druck, Temperatur, Wassermischungsverhältnissse . . . 73
Gaseinlaß . . . 74
4.2.5 Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit aus den experimentellen Daten . . . 75
4.3 Fehlerdiskussion . . . 77

5 Diskussion **79**
5.1 Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole . . . 80
5.1.1 Vergleich mit Literaturwerten . . . 80
5.1.2 Mechanismus der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse . . . 81
5.2 Nitrat-Aerosole . . . 82
5.2.1 Vergleich mit Literaturwerten . . . 83
5.3 HNO_3-Aufnahme durch die Partikel . . . 88

6 Deaktivierung von Aerosoloberflächen **95**
6.1 Mögliche Ursachen für eine Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit . . 95
6.1.1 Nitrateffekt . . . 98
6.1.2 Rekristallisation des Aerosols beim Altern . . . 98
6.1.3 Einfluß der Reihenfolge des Gaseinlasses . . . 99
6.1.4 Ausbildung einer organischen Schicht auf der Partikeloberfläche . . 99
6.2 Partikelneubildung . . . 103
6.3 Einfluß eines organischen Films auf die heterogene N_2O_5-Hydrolyse . . . 105
6.3.1 Ozonolyse von α-Pinen . . . 106
6.3.2 N_2O_5-Hydrolyse . . . 109
6.4 Bedeutung für die Atmosphäre . . . 111

7 Zusammenfassung **117**

Anhang **121**

A Asymmetrische Funktion zur Beschreibung der Partikelverteilung **121**

B Durchgeführte Experimente **122**

C FTIR-Spektren **124**

D Bootstrap-Analyse **127**

E Aufprägen der experimentellen Randbedingungen **129**

F Fehlerabschätzung **131**

G Literaturwerte für die Reaktionswahrscheinlichkeit **132**

H Isosbestischer Punkt **134**

Literaturverzeichnis **137**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Widerstandsmodell zur Beschreibung von Reaktionen, an denen partikuläre Materie beteiligt ist . . . 5
1.2 Korrekturfaktor F als Funktion des Partikeldurchmessers . . . 7
1.3 OH-Konzentration und Ozonproduktionsrate als Funktion des NO_x- Mischungsverhältnisses . . . 11

2.1 Idealisierte atmosphärische Aerosolverteilung . . . 16
2.2 Chemische Zusammensetzung von Seesalzaerosol . . . 19
2.3 Chemische Zusammensetzung von Reinstluft-Aerosolen und städtischen Aerosolen . . . 21
2.4 Anzahl-, Oberflächen- und Volumenverteilung eines lognormalverteilten Aerosols . . . 22
2.5 Vergleich der Anpassung einer Lognormalverteilung und der *asymmetrischen Funktion* an die Partikelverteilung . . . 24
2.6 Feuchteabhängigkeit der Partikeldurchmesser . . . 26
2.7 Feuchteabhängigkeit der Dichte der Aerosolpartikel . . . 29
2.8 Feuchteabhängigkeit der Salzmolalitäten in den Aerosolpartikeln . . . 29

3.1 Aufbau der Reaktionskammer . . . 31
3.2 Aufbau des Elektromobilitätsanalysators . . . 34
3.3 Funktionsprinzip des aerodynamischen Partikelanalysators (APS) . . . 37
3.4 Partikelgrößenverteilung in 1 und 4 m Kammerhöhe . . . 42
3.5 Partikelvolumendichte in 1 und 4 m Kammerhöhe . . . 42
3.6 Aufbau des Dampfstrahl-Aerosol-Sammlers (SJAC) . . . 46
3.7 Typische Experimentdurchführung . . . 47

4.1 Bestimmung der Partikeloberflächendichte aus experimentellen Daten . . . 55
4.2 Einfluß eines Fehlers in der Dichte der Aerosolpartikel auf die Bestimmung der Anzahl-, Oberflächen- und Volumendichte an Partikeln . . . 58
4.3 Vergleich der Daten aus SJAC-Messungen mit denen, die aus den Größenverteilungsmessungen berechnet wurden. . . . 60
4.4 Korrelation der Sulfatmassenkonzentrationen aus SJAC und Größenverteilungsmessungen . . . 60
4.5 Zeitliche Entwicklung der angepaßten Parameter . . . 62

4.6 Zeitliche Entwicklung der Aerosolgrößenverteilung bei Partikelneubildungsexperimenten . . . 63
4.7 Chemisches Modell zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit . . . 67
4.8 Reaktionsumsätze der N_2O_5-Destruktionsreaktionen . . . 68
4.9 Geschwindigkeitskonstanten für den Gasphasenverlust von N_2O_5 in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte . . . 69
4.10 HNO_3-Zeitverlauf in Experiment und Wandgleichgewichtsmodell . . . 72
4.11 Temperaturabhängigkeit der N_2O_5-Zerfallsreaktion . . . 73
4.12 Beispiel für das Aufprägen der experimentellen Randbedingungen im FACSIMILE-Modell . . . 74
4.13 Modellierung des Gaseinlasses im FACSIMILE-Modell . . . 75
4.14 Beispiele für die im FACSIMILE-Modell vorgegebenen Partikeloberflächendichten . . . 76
4.15 Zeitlicher Verlauf der N_2O_5-Mischungsverhältnisse und der Partikeloberflächendichte in Experiment und FACSIMILE-Modell . . . 77

5.1 Vergleich der bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten mit Literaturdaten 81
5.2 Feuchteabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit für Nitrat-Aerosole . 83
5.3 Postulierter Hydrolysemechanismus für die N_2O_5-Hydrolyse . . . 85
5.4 Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionswahrscheinlichkeit . . . 86
5.5 Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der Nitrataktivität im Aerosolpartikel . . . 89
5.6 Vergleich der HNO_3-Aufnahme durch die Aerosolpartikel für verschiedene Aerosolsubstrate . . . 90
5.7 Isosbestischer Punkt im Sulfat/Hydrogensulfat-System. . . . 91
5.8 Aufnahme von HNO_3 in die Aerosolpartikel verdeutlicht an IR-Spektren . . 92
5.9 Zeitliche Entwicklung der Partikelvolumenverteilung . . . 93

6.1 Typische Durchführung eines Experiments, in dem zwei sehr unterschiedliche Reaktionswahrscheinlichkeiten beobachtet werden . . . 96
6.2 Chromatogramm der Kammerluft . . . 100
6.3 N_2O-Mischungsverhältnis als Tracer für die Reinheit der Kammerluft . . . 101
6.4 Partikelneubildung in der Kammer . . . 104
6.5 Vereinfachter Mechanismus der Ozonolyse von α-Pinen . . . 107
6.6 Ozonolyse von α-Pinen . . . 108
6.7 Einfluß der Ozonolyse von 2 ppm α-Pinen auf die Partikelgrößenverteilung 110
6.8 Simulierte Vertikalprofile für NO_2 und NO_3 mit und ohne N_2O_5-Hydrolyse 113
6.9 Simulierte Vertikalprofile für O_3 mit und ohne N_2O_5-Hydrolyse . . . 114

A.1 Abhängigkeit der asymmetrischen Funktion zur Beschreibung der Partikelverteilung von den Parametern C und D . . . 121

C.1 FTIR-Spektrum von N_2O_5 . . . 124
C.2 FTIR-Spektren von CO, HNO_3 und NO_2 . . . 125

C.3 FTIR-Spektren von O_3, α-Pinen, HCHO und N_2O 126

D.1 Histogramm der nach der Bootstrap-Methode bestimmten Partikelanzahldichte 127

Tabellenverzeichnis

1.1 Typische Anzahl-, Oberflächen- und Massenaerosolkonzentrationen 3
1.2 Typische NO_x-Mischungsverhältnisse 9

2.1 Geschätzte globale Emissionen wichtiger Aerosoltypen 18
2.2 Organische Bestandteile atmosphärischer Partikel 20
2.3 Lognormalverteilungen in verschiedenen Disziplinen 25
2.4 Rekristallisations- und Deliqueszenzpunkte für verschiedene Salze 28

3.1 Analytik an der Reaktionskammer 32
3.3 Kalibration der Größenklassenzuweisung durch das SMPS 40
3.4 Geräteparameter zur Aufzeichnung der FTIR-Spektren 44
3.5 Nachweisgrenzen der mit dem FTIR-Spektrometer bestimmten Substanzen 45

4.1 IR-Bestimmungsintervalle und Interferenzen 51
4.2 IR-aktive Absorptionsbanden der untersuchten Salze im mittleren Infrarot 52
4.3 Zeitliche Änderung der Anzahldichte an Partikeln eines lognormalverteilten Aerosols aufgrund von Koagulation 65
4.4 Chemisches Modell zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit . . . 66
4.5 Parameter der Troe-Formel für die Gleichgewichtsreaktionen 68

5.1 Im 1. Experimentteil bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeiten 79
5.2 Reaktionswahrscheinlichkeit für Nitrat-Aerosol als Funktion der relativen Feuchte, der Molalität des gelösten Salzes und der Nitrataktivität in den Partikeln 88

6.1 In sämtlichen Experimentteilen bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeiten . 97
6.2 Durchgeführte Experimente zur Klärung der Ursache für die Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit 98
6.3 Geschwindigkeitskonstanten sowie Lebensdauern bezüglich Ozonolyse . . . 103
6.4 Bei der Modellierung der Ozonolyse von α-Pinen berücksichtigte Reaktionen 108
6.5 Durchgeführte Experimente zur Überprüfung des Einflusses der Dicke des organischen Oberflächenfilms auf die heterogene N_2O_5-Hydrolyse. 109

B.1 Durchgeführte Experimente 122

F.1 Statistische und maximale systematische Fehler für die bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten. 131

G.1 Literaturwerte für die Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an wäßrigen Aerosolen. 132

Abkürzungen

APS	Aerodynamischer Partikelanalysator (**A**erodynamic **P**article **S**izer)
CMD	mittlerer geometrischer Durchmesser der Anzahlverteilung (**C**ount **M**edian **D**iameter)
FT	**F**ourier-**T**ransformation
FTIR	**F**ourier-**T**ransformations-**I**nfra**r**ot
GC	**G**as**c**hromatograph
GSD	geometrische Standardabweichung (**G**eometric **S**tandard **D**eviation)
IR	**I**nfra**r**ot
MMD	mittlerer geometrischer Durchmesser der Massenverteilung (**M**ass **M**edian **D**iameter)
MS	**M**assen**s**pektrometer
MSD	**M**assen**s**elektiver **D**etektor
ppm	**p**arts **p**er **m**illion (Volumen): 10^{-6}
ppb	**p**arts **p**er **b**illion (Volumen): 10^{-9}
ppt	**p**arts **p**er **t**rillion (Volumen): 10^{-12}
r.F.	**r**elative **F**euchte
RMS	mittleres statistisches Rauschen (**R**esiduum **M**ean **S**quare)
SJAC	Dampfstrahl-Aerosol Sammler (**S**team **J**et **A**erosol **C**ollector)
SMD	mittlerer geometrischer Durchmesser der Oberflächenverteilung (**S**urface **M**edian **D**iameter)
SMPS	Elektromobilitätanalysator (**S**canning **M**obility **P**article **S**izer)
T	**T**emperatur
VMD	mittlerer geometrischer Durchmesser der Volumenverteilung (**V**olume **M**edian **D**iameter)

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Bedeutung von Aerosolen für die Atmosphäre

Die Erdatmosphäre enthält ein komplexes Gemisch verschiedener Gase und eine große Zahl an Partikeln. Jeder Kubikzentimeter Luft kann tausende suspendierter Partikel enthalten, die in der Regel nur einige Nanometer bis wenige Mikrometer groß sind. Partikuläre Materie in der Atmosphäre wird gemeinhin als Aerosol bezeichnet, wenn auch die korrekte Definition dieses Begriffes das Multiphasensystem feinst verteilter Materie (Flüssigkeit oder Feststoff) in dem sie umgebenden Gas bezeichnet. Da Aerosole einer Vielzahl an Quellen entstammen, ist ihre chemische Zusammensetzung sehr variabel (vgl. Kapitel 2.2). Aerosole können aus wasserlöslichen Elektrolyten, wasserunlöslichen Mineralien und einer bislang nur schlecht charakterisierten Mischung verschiedenster organischer Komponenten bestehen. Aerosole sind aus verschiedenen Gründen von Bedeutung für die Atmosphäre:

- Aerosole beeinflussen den atmosphärischen Transport verschiedener Verbindungen. Primäre Aerosole, d.h. mechanisch generierte Aerosole, ermöglichen den Transport nichtflüchtiger Materialien, so z.B. den von Mineralien wie Eisen, die als Nährstoffe für marine Organismen dienen.
- Aerosole beeinflussen die Depositionsgeschwindigkeit atmosphärischer Spurengase. Verbindungen mit niedrigen Dampfdrücken können auf Aerosolpartikel kondensieren. Wasserlösliche Spurengase verteilen sich entsprechend ihrem Henry Koeffizienten zwischen Gas- und Partikelphase. Wenn die Partikel schneller deponiert werden als die Spurengase, kann die Depositionsgeschwindigkeit beschleunigt werden. Umgekehrt ist aber auch eine Reduktion der Depositionsgeschwindigkeit möglich.
- Aerosole erweitern das Spektrum in der Atmosphäre stattfindender Reaktionen um heterogene Prozesse und Multiphasenprozesse. Das hierfür wohl bekannteste Beispiel ist die stratosphärische Ozonzerstörung in der Antarktis. Diese wird durch katalytische Reaktionen an der Oberfläche von Aerosolen so beschleunigt, daß es zum Phänomen des Ozonlochs kommt.
  Einen bedeutenden Beitrag zur Entfernung des in großen Mengen in die Troposphäre eingetragenen Schwefeldioxids stellt ein Multiphasenprozeß dar. S(IV) wird in Aero-

sol- und Wolkentröpfchen durch Ozon, Wasserstoffperoxid sowie katalytisch durch Übergangsmetalle wie Fe^{2+}/ Fe^{3+} zu Sulfat oxidiert.
Ein weiterer heterogener Prozeß, der von Bedeutung für die atmosphärische Chemie ist und im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht wurde, ist die heterogene Hydrolyse von Stickoxiden.

- Aerosole beeinflussen durch zwei Effekte das globale Klima.

  - Direkter Effekt:
    Durch Absorption und Streuung der Sonnenstrahlung beeinflussen Aerosole nachhaltig den Strahlungshaushalt der Erde. Ob Aerosole in der Atmosphäre zur Erwärmung oder Abkühlung führen, hängt in komplexer Weise von dem Verhältnis Absorption/ Rückstreuung, von der Größe der jeweiligen Aerosolpartikel und vom Reflexionsvermögen der Erdoberfläche ab.
  - Indirekter Effekt:
    Aerosole dienen als Kondensationskerne für Wolken. Dadurch ändern sie die Anzahlkonzentration sowie die Größenverteilung der Tropfen in den Wolken und damit die Niederschlagsmenge, Lebensdauer und Ausdehnung der Wolken. Stehen ausreichend Aerosolpartikel zur Verfügung, entstehen kleinere Wolkentröpfchen, die mehr Licht streuen, was eine Abkühlung der Atmosphäre bewirkt. Heterogene Prozesse an Aerosolpartikeln können die Konzentrationen von Treibhausgasen verändern (so z.B. die Bildung von N_2O aus HONO an Aerosoloberflächen [*Kleffmann et al.* (1998)]).

  Weder das Ausmaß noch das Vorzeichen des indirekten Strahlungsantriebes durch Aerosole ist gegenwärtig bekannt. Ursache hierfür ist sowohl die komplexe Zusammensetzung als auch das unzureichende Wissen über die globalen Konzentrationen der Aerosolpartikel.

- Aerosole beeinträchtigen die Gesundheit, da sie z.T. lungengängig sind und kanzerogene Bestandteile enthalten können [*Burnett et al.* (1997); *Schwartz et al.* (1996)].

Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über typische Anzahl-, Oberflächen- und Massenaerosolkonzentrationen in verschiedenen Regionen der Erde. Hohe Aerosolbeladungen werden dort angetroffen, wo anthropogene Quellen sind. Für bodennahe Schichten liegt die typische Aerosolbeladung in urbaner Luft bei 10^{11}-10^{12} Partikel m^{-3} bzw. $100\,\mu g\,m^{-3}$. In ländlicher Umgebung sind es etwa $1{,}5{\cdot}10^{10}$ Partikel m^{-3} bzw. $30-50\ \mu g\,m^{-3}$ und maritimes Aerosol besitzt Konzentrationen von etwa $3{\cdot}10^{8}$ Partikel m^{-3} bzw. $10\,\mu g\,m^{-3}$. Die Aerosolbeladung nimmt mit der Höhe stark ab und beträgt in der Stratosphäre nur noch ca. 10^{6} Partikel m^{-3} bzw. $1{,}5\,\mu g\,m^{-3}$.
Die in der Atmosphäre vorhandene Oberflächendichte von Partikeln ist so gering, daß nur etwa 0,5 ppb atmosphärische Spurengase mit einer Querschnittsfläche von $1{\cdot}10^{-15}\,cm^2$ benötigt werden, um die in urbanen Regionen in einem Kubikzentimeter vorhandene Partikeloberfläche mit einer Monolage an Molekülen zu belegen. Ein nur auf der Belegung der Partikeloberfläche mit Molekülen basierender Verlustprozeß an den Aerosolpartikeln

Tabelle 1.1: *Typische Anzahl-, Oberflächen- und Massenaerosolkonzentrationen in verschiedenen Regionen nach* Jaenicke *(1993). Für die Berechnung der Massenkonzentration wurde eine Dichte der Aerosolpartikel von 1,8* $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ *und Kugelgestalt angenommen.*

Region	**Anzahl-konzentration** $[\mathbf{m^{-3}}]$	**Oberflächen-konzentration** $[\mathbf{cm^2\,m^{-3}}]^{\dagger}$	**Massen-konzentration** $[\boldsymbol{\mu}\mathbf{g\,m^{-3}}]$	**Mittlerer Partikeldurchmesser** $[\boldsymbol{\mu}\mathbf{m}]$
Stadt	$10^{11}-10^{12}$	10	~ 100	0,03
Land	$1{,}5\cdot10^{10}$	1,5	30 - 50	0,07
Ozean	$(3-6)\cdot10^{8}$	0,5	~ 10	0,16
Arktis (Sommer)	$2{,}5\cdot10^{7}$	$3{,}5\cdot10^{-2}$	~ 1	0,17
Stratosphäre	$1\cdot10^{6}$	$5\cdot10^{-2}$	$1{,}5^{\dagger}$	$0{,}51^{\dagger}$

† Wurde aus der nach *Jaenicke* (1993) als Summe von 3 Lognormalverteilungen (siehe Kapitel 2.3) parametrisierten atmosphärischen Aerosolverteilung berechnet.

hat daher keine Bedeutung für den Verlust von NO_x, dessen Mischungsverhältnisse in industrialisierten Regionen mehrere 10 bis 100 ppb betragen (vgl. Tabelle 1.2). Die im Aerosolpartikel vorhandene Wassermenge ist gering, so daß unter der Annahme, daß pro Wassermolekül, das im Aerosolpartikel vorhanden ist, ein N_2O_5-Molekül aufgenommen werden kann, auch eine bloße Aufnahme von N_2O_5 in die Aerosolpartikel nicht ausreicht, um die bei hoher Aerosolbeladung beobachteten Verluste von NO_x aus der Atmosphäre zu erklären. Über den Ozeanen ist bei 50% relativer Feuchte ein Gasphasenäquivalent von etwa 20 ppb Wasser im Seesalzaerosol vorhanden. Die Antikorrelation zwischen der NO_3-Lebensdauer und der relativen Feuchte ($\tau < 5-10$ min für r.F. $= 40-60\%$, $\tau \approx 1$ h für r.F. $< 40\%$ [*Platt et al.* (1984); *Smith et al.* (1995); *Heintz et al.* (1996)]) kann daher nicht über die Belegung der Aerosoloberfläche bzw. die Aufnahme in die Aerosolpartikel verstanden werden, sondern nur über eine heterogene Reaktion.
Heterogene Reaktionen sind auch für die Abschätzung des Einflusses der Aerosole auf das Klima von Bedeutung. So kann z.B. durch die Reaktion von N_2O_5 an der Partikeloberfäche die Zusammensetzung der Aerosolpartikel modifiziert werden, da HNO_3 von den Aerosolpartikeln aufgenommen werden kann. Damit ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. Hygroskopizität und optische Eigenschaften). Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen eines internationalen EU-Projektes[1] durchgeführt. In diesem wurden u.a. die Verteilung des Endproduktes der Hydrolyse, HNO_3, zwischen flüssiger und Gasphase untersucht. Dazu wurde von einem holländischen Partner[2] in einer Vor-Ort-Kooperation die Zusammensetzung der flüssigen Phase während des Experiments verfolgt.

[1] **He**terogeneous **Co**nversion of **N**itrogen **O**xides on Aerosol **S**urfaces, EU-Projekt: ENV4-CT97-0407
[2] ECN Netherlands Energy Research Foundation, 1755 ZG Petten, Holland

1.2 Grundlagen heterogener Prozesse in der Troposphäre

In der Atmosphärenchemie muß bei Reaktionen, an denen kondensierte Materie beteiligt ist, zwischen heterogenen Prozessen und Multiphasenprozessen unterschieden werden. Multiphasenprozesse sind Reaktionen, die im gesamten Tropfenvolumen ablaufen. Heterogene Reaktionen hingegen finden nur an der Partikeloberfläche statt. Während die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasphasenreaktionen normalerweise proportional zur Konzentration der Edukte ist, ist die Kinetik von Prozessen, an denen Partikel beteiligt sind, schwerer zu beschreiben. Neben dem spezifischen Oberflächen- zu Volumenverhältnis hängt die Geschwindigkeit von heterogenen Reaktionen und Multiphasenprozessen oft auch von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und ihrem Aggregatzustand ab.
Zur Beschreibung der Kinetik von Prozessen, an denen Partikel beteiligt sind, hat man 2 Parameter definiert:

α: Aufnahmekoeffizient bzw. Akkommodationskoeffizient
Wahrscheinlichkeit der physikalischen Aufnahme an der Oberfläche. Diese kann auch reversibel sein. Die Reevaporation in die Gasphase wird jedoch im Akkommodationskoeffizienten nicht berücksichtigt, α stellt also nicht die Netto-Aufnahme dar. Für gut wasserlösliche Gase beträgt α an wäßrigen Oberflächen 0,1-1. Der Aufnahmekoeffizient α nimmt mit abnehmender Löslichkeit des Gases und zunehmender Temperatur ab [*Kolb et al.* (1995)].

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der aufgenommenen Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Stöße des Gasmoleküls mit der Oberfläche}} \tag{1.1}$$

γ: Reaktiver Aufnahmekoeffizient bzw. Reaktionswahrscheinlichkeit
In γ wird die physikalische Aufnahme mit den chemischen Reaktionen kombiniert, so daß der Gesamtverlust wiedergegeben wird:

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl der reaktiven Stöße}}{\text{Gesamtzahl der Stöße des Gasmoleküls mit der Oberfläche}} \tag{1.2}$$

Um die Aufnahme eines Gases in einen Tropfen mit anschließender Reaktion zu beschreiben, müssen verschiedene physikalische und chemische Prozesse berücksichtigt werden. Diese sind mit den fundamentalen Eigenschaften des Gases sowie der Grenzfläche verknüpft. Analog zu einem elektrischen Schaltkreis werden im Widerstandsmodell [*Kolb et al.* (1995); *Schwartz und Freiberg* (1981); *Schwartz* (1986)], einem vereinfachten Modell zur Beschreibung heterogener Reaktionen, die einzelnen Beiträge wie Transport des Gases zum Tropfen, Akkommodation, Phasendurchtritt, Flüssigphasendiffusion und Reaktion im Tropfen in Form von Einzelwiderständen berücksichtigt (vgl. Abbildung 1.1).
Alle an der Reaktion beteiligten Prozesse werden in der Reaktionswahrscheinlichkeit γ

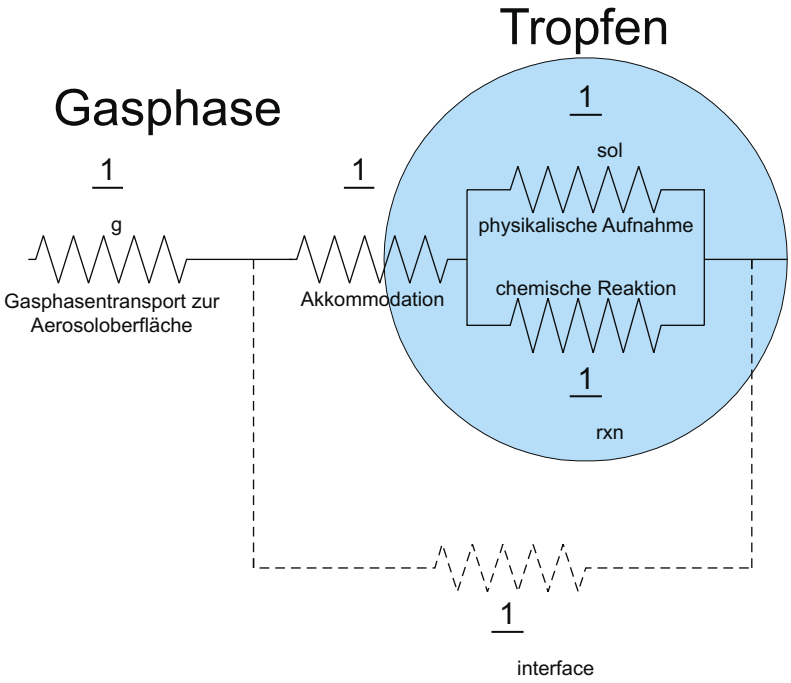


Abbildung 1.1: *Widerstandsmodell zur Beschreibung von Reaktionen, an denen partikuläre Materie beteiligt ist (*[Kolb et al. *(1995);* Schwartz und Freiberg *(1981);* Schwartz *(1986)*]*).* Γ_g *repräsentiert den Transport des Gases zur Partikeloberfläche,* α *den Aufnahmekoeffizienten,* Γ_{sol} *die Löslichkeit und Diffusion in der flüssigen Phase,* Γ_{rxn} *die Flüssigphasenreaktion und* $\Gamma_{interface}$ *eine Reaktion an der Grenzfläche.*

zusammengefaßt. Diese ergibt sich aus dem Gesamtwiderstand:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{rxn} + \Gamma_{sol}} \tag{1.3}$$

Wenn, wie bei der in dieser Arbeit untersuchten heterogenen N_2O_5-Hydrolyse, der Gasphasentransport schnell, die Löslichkeit klein und die Reaktion in der flüssigen Phase schnell ist, gilt $\Gamma_{sol} \ll \Gamma_{rxn}$ und die Reaktionswahrscheinlichkeit ergibt sich zu [*Danckwerts* (1970); *Hanson et al.* (1994); *Schwartz* (1986)]:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{c}_{N_2O_5}}{4\,H\,R\,T \cdot \sqrt{k_r\,D_l}} \cdot \frac{1}{\coth(q) - q^{-1}} \tag{1.4}$$

mit	$\bar{c}_{N_2O_5}$	:	mittlere Relativgeschwindigkeit zwischen N_2O_5 und Aerosolpartikel $= \sqrt{\frac{8\,k_B \cdot T}{\pi \cdot m_{N_2O_5}}}$	$[\mathrm{m\,s^{-1}}]$
	H	:	Henry Konstante	$[\mathrm{mol\,L^{-1}\,atm^{-1}}]$
	R	:	Gaskonstante	$[\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}]$
	T	:	Temperatur	[K]
	k_r	:	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der Flüssigphasenreaktion	$[\mathrm{s^{-1}}]$
	D_l	:	Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
	q	:	Diffusions-Reaktionsparameter $= \frac{r_P}{l}$ (vgl. Kapitel 1.2.2)	

Eine Abschätzung der Bedeutung der einzelnen Beiträge zur Aufnahme ist in der Regel aufgrund fehlender Daten wie dem Aufnahmekoeffizienten α, der Henry Konstante für die betreffenden Aerosolpartikel, den Diffusionskoeffizienten in Gas- und flüssiger Phase und der Geschwindigkeitskonstante der Flüssigphasenreaktion nicht möglich.

1.2.1 N_2O_5-Hydrolyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die heterogene N_2O_5-Hydrolyse eingehend untersucht. Die Reaktion von N_2O_5-Molekülen an Partikeln des Durchmessers d_P läßt sich durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschreiben:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} \;=\; -k'_{15}(d_P)\cdot N(d_P)\cdot [N_2O_5] \;=\; -k_{15}(d_P)\cdot [N_2O_5] \tag{1.5}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach der Stoßtheorie als Produkt der Zahl der Stöße zwischen N_2O_5 und Aerosolpartikeln und dem Anteil der reaktiven Stöße γ. Für troposphärische Partikel, deren Durchmesser in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Reaktanden liegen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein durch die Stoßzahl limitiert, sondern auch durch die Diffusion der Reaktanden an die Phasengrenze. Für troposphärische Partikel wurde folgender Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante heterogener Reaktionen von *Fuchs und Sutugin* (1971) abgeleitet[3]:

$$\begin{aligned} k'_{15}(d_P) &= \frac{1}{4}\cdot\gamma\cdot\bar{c}_{N_2O_5}\cdot\mathcal{S}_P(d_P)\cdot F^{-1} \\ \text{mit}\quad F &= 1+\frac{3\,\alpha\left[1+Kn(\lambda)\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{2}}-\frac{1}{3}\right)\right]}{4\,Kn(\lambda)\cdot(1+Kn(\lambda))} \end{aligned} \tag{1.6}$$

mit $[N_2O_5]$: Gasphasenkonzentration von N_2O_5
$N(d_P)$: Anzahldichte der Partikel mit dem Durchmesser d_P
k_B : Boltzmann-Konstante
$\mathcal{S}_P$: der Reaktion zur Verfügung stehende Partikeloberfläche $= \pi\, {d_P}^2$
F : Korrekturfaktor
$Kn(\lambda)$: Knudsen Zahl

Die Knudsen Zahl $Kn(\lambda)$ ist definiert als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ der diffundierenden Moleküle zum Partikelradius r_P:

$$Kn(\lambda) \;=\; \frac{\lambda}{r_P} \;=\; \frac{3\,D_g}{r_P\cdot\bar{c}_{N_2O_5}} \tag{1.7}$$

mit D_g dem Diffusionskoeffizienten von N_2O_5 in der Gasphase. Wenn die Knudsenzahl sehr viel größer ist als α ($r_P \ll \lambda \;\Rightarrow\; Kn(\lambda)\to\infty$), geht F gegen 1 und die Geschwindigkeitskonstante vereinfacht sich zu dem Ausdruck, der aus der Stoßtheorie bekannt ist:

$$k'_{15}(d_P) \;=\; \frac{1}{4}\cdot\gamma\cdot\bar{c}_{N_2O_5}\cdot\mathcal{S}_P(d_P) \tag{1.8}$$

[3]Strenggenommen gilt die Ableitung nur für den Fall, daß die Masse des diffundierenden Moleküls klein gegenüber der Masse der umgebenden Moleküle ist. Sie ist allgemeingültig, wenn λ durch die effektive mittlere freie Weglänge λ_{eff} ersetzt wird (siehe auch [*Li und Davis* (1996)]).

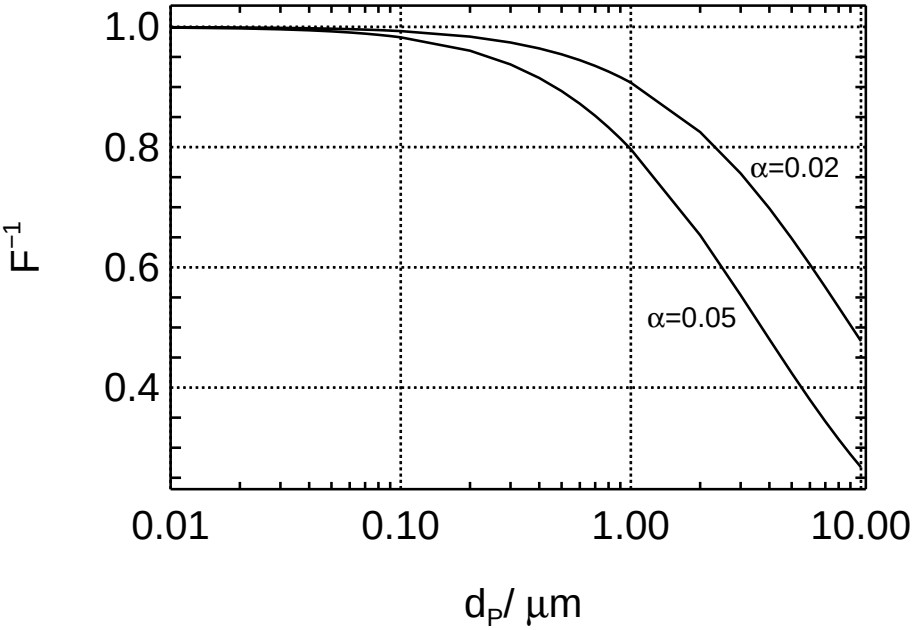


Abbildung 1.2: *Korrekturfaktor F nach* Fuchs und Sutugin *(1971) in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für zwei unterschiedliche Aufnahmekoeffizienten α.*

Der andere Extremfall ($r_P \gg \lambda \;\Rightarrow\; Kn(\lambda) \to 0$) gibt die diffusionslimitierte Aufnahme eines Gases wieder. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich in diesem Fall zu:

$$k'_{15}(d_P) \;=\; 2\,\pi \cdot D_g \cdot d_P \tag{1.9}$$

Die Aufnahme von Gasen in Wolkentropfen ($d_P \approx 10\,\mu$m) ist für $\alpha > 0{,}05$ und typische troposphärische Werte für Diffusionskoeffizienten und Molekülgeschwindigkeiten ($\bar{c} \approx 3{\cdot}10^2$ m s^{-1}, $D_g \approx 2{\cdot}10^{-5}$ m^2 s^{-1}) diffusionslimitiert. Dagegen ist bei Normaldruck und -temperatur der Transport von Molekülen in der Gasphase zu Aerosolpartikeln mit Durchmessern von ca. 100 nm schnell und nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die Aufnahme ist dann durch die Stoßzahl begrenzt.

Der Korrekturfaktor F gewinnt mit wachsendem Partikeldurchmesser und zunehmendem Aufnahmekoeffizienten an Bedeutung. In Abbildung 1.2 ist die Abhängigkeit des Korrekturfaktors F vom Partikeldurchmesser für zwei verschiedene Aufnahmekoeffizienten dargestellt. In dieser Arbeit wird 90% der Oberfläche durch Partikeln mit Durchmessern $d_P < 1{,}1\,\mu$m gestellt. Der Aufnahmekoeffizient α für N_2O_5 an wäßrigen Aerosolen beträgt $0{,}005 - 0{,}05$ [*Warneck* (1996)]. Für die hier untersuchten Aerosole ist die Diffusionslimitierung daher vernachlässigbar, so daß die Geschwindigkeitskonstante nach der Stoßtheorie berechnet werden kann (Gleichung 1.8). Der Gasphasentransport von N_2O_5 ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse.

Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse wurde nicht an einem monodispersen Aerosol, d.h. einem Aerosol mit Partikeln nur eines Durchmessers, sondern an einem polydispersen Aerosol mit der Partikelgrößenverteilung $n(d_P) = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}d_P}$ bestimmt. Für ein polydisperses Aerosol ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen

Hydrolyse aus der Integration von $k_{15}(d_P)$ über die Durchmesser der an der Reaktion beteiligten Partikel:

$$k_{15} = \frac{1}{4} \cdot \gamma \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot \int_0^\infty \mathcal{S}_P(d_P) \cdot n(d_P)\, \mathrm{d}d_P \tag{1.10a}$$

$$= \frac{1}{4} \cdot \gamma \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot S_{tot} \tag{1.10b}$$

Bei bekannter Oberflächendichte S_{tot} oder bekannter Anzahldichte N_{tot} sowie bekanntem mittleren Partikelradius läßt sich die Reaktionswahrscheinlichkeit γ experimentell bestimmen. Die Genauigkeit des bestimmten γ ist durch die Genauigkeit der Oberflächen- bzw. der Konzentrationsbestimmung begrenzt.

1.2.2 Reaktion in der flüssigen Phase

Wenn die Lebenszeit gegenüber der Reaktion in der flüssigen Phase sehr klein gegenüber der Transportzeit des Reaktanden in der flüssigen Phase ist, stellt sich ein starker Konzentrationsgradient von der Grenzfläche zur Tropfenmitte hin ein. Die Reaktion findet nur in einer sehr dünnen Schicht an der Tropfenoberfläche statt. Ein Maß für die Schichtdicke, in der die chemische Reaktion stattfindet, ist die Diffusions-Reaktionslänge l:

$$l = \sqrt{\frac{D_l}{k_r}} \tag{1.11}$$

mit k_r: Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der Flüssigphasenreaktion
D_l: Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase

Der Quotient aus Partikelradius und Diffusions-Reaktionslänge wird als Diffusions-Reaktionsparameter q bezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante k_l für die Flüssigphasenprozesse ist nach *Schwartz und Freiberg* (1981) bzw. *Schwartz* (1986) gegeben durch:

$$k_l = 4\pi {r_P}^3 \cdot H \cdot k_r \cdot \left(\frac{q \coth(q) - 1}{q^2} \right) \tag{1.12}$$

mit k_l: Geschwindigkeitskonstante für die Flüssigphasenprozesse
r_P: Partikelradius
H: Henry Konstante
q : Diffusions-Reaktionsparameter $= \frac{r}{l}$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Flüssigphasenprozesse lassen sich zwei Grenzfälle betrachten:

$$\lim_{q \to 0} \left(\frac{q \coth(q) - 1}{q^2} \right) \to \frac{1}{3} \quad \Rightarrow \quad k_l \sim V_P \tag{1.13}$$

$$\lim_{q \to \infty} \left(\frac{q \coth(q) - 1}{q^2} \right) \to \frac{1}{q} \quad \Rightarrow \quad k_l \sim S_P \tag{1.14}$$

Wenn q sehr klein ist (Fall 1.13), ist die Diffusion im Tropfen so schnell, daß der Tropfen gut gemischt ist und die Reaktion im gesamten Tropfenvolumen abläuft. Wenn die Diffusions-Reaktionslänge l dagegen klein gegenüber dem Partikelradius ist (Fall 1.14), findet die Reaktion nahe der Grenzfläche statt. In diesem Fall wird die reaktive Aufnahme eines Gases durch die Partikeloberfläche bestimmt.
Sohn (1998), *George et al.* (1994) und *Fried et al.* (1994) haben bei ihren Messungen zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 keine Abhängigkeit des bestimmten γ von der Partikelgröße beobachtet. Bei der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse handelt es sich also um eine sehr schnelle Reaktion nahe der Partikeloberfläche. So wurde die Diffusions-Reaktionslänge von *Fried et al.* (1994) zu $l = 0{,}4\,\text{nm}$ bestimmt und von *Robinson et al.* (1997) wurde eine Obergrenze von $l < 10\,\text{nm}$ abgeschätzt.

1.3 Bedeutung der Stickoxide für die Troposphäre

Die Oxide des Stickstoffes, NO und NO_2 ($NO + NO_2 = NO_x$), gehören zu den wichtigsten Molekülen in der Atmosphärenchemie. Sie kontrollieren die OH-Radikalkonzentration und beeinflussen damit die Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre. Zusätzlich besitzen sie eine katalytische Funktion bei der Ozonproduktion in der Troposphäre. Mischungsverhältnisse von NO_x in der planetaren Grenzschicht variieren, wie aus Tabelle 1.2 ersichtlich, je nach Region zwischen wenigen ppt bis ca. 1 ppm.
Stickoxide werden hauptsächlich in Form von NO und N_2O in die Atmosphäre eingetragen. Distickstoffmonoxid N_2O mit einer globalen Quellstärke von $14{,}7\,\text{Tg N a}^{-1}$ [*IPCC* (1994)] wird in der Troposphäre nicht abgebaut und gelangt in die Stratosphäre, wo es mit $O(^1D)$ zu NO reagiert und damit die wichtigste Quelle für NO_x in der Stratosphäre darstellt. Die wichtigsten Quellen für NO_x in der Troposphäre sind die Verbrennung von fossilem Brennstoff ($24\,\text{Tg N a}^{-1}$), Biomasseverbrennung ($8\,\text{Tg N a}^{-1}$) und Emissionen aus Böden ($12\,\text{Tg N a}^{-1}$) [*IPCC* (1994)]. Daraus resultieren deutlich höhere NO_x-Mischungsverhältnisse über den Kontinenten als in der Hintergrundatmosphäre. Ca. 90% des NO_x wird als Nitrat aus der Atmosphäre entfernt [*Ehhalt* (1999)].

Tabelle 1.2: *Typische NO_x-Mischungsverhältnisse in verschiedenen Regionen nach* National Research Council *(1991)*

Region	**$[NO_x]$/ppb**
Stadt †	10 - 1000
Land	0,02 - 10
Tropischer Wald	0,02 - 0,04
Ozean (Reinstluft)	0,02 - 0,04

† *Jülich: 20 ppb, Großstädte: mehrere Hundert ppb, Los Angeles: bis 1 ppm*

1.3.1 Einfluß von NO_x auf das OH/HO_2-Gleichgewicht

Der Abbau eines großen Teils der in die Atmosphäre emittierten Spurengase wird durch die Reaktion mit dem Hydroxylradikal OH eingeleitet. Das Hydroxylradikal wird durch Photolyse von O_3 bei Wellenlängen kleiner als 320 nm und anschließender Reaktion mit Wasser gebildet.

$$O_3 + h\nu \;\rightarrow\; O(^1D) + O_2 \tag{R1}$$

$$O(^1D) + H_2O \;\rightarrow\; 2\,OH \tag{R2}$$

Als Folge der Reaktion mit Spurengasen wie z.B. CO wird OH in HO_2 überführt. Durch die Reaktion von HO_2 mit NO wird OH schnell regeneriert.

$$HO_2 + NO \;\rightarrow\; OH + NO_2 \tag{R3}$$

Höhere NO-Mischungsverhältnisse führen zu einem effektiveren Rezyklieren des OH, verschieben also das OH/HO_2-Gleichgewicht auf die Seite des OH. Bei NO_x-Mischungsverhältnissen ab ca. 1 ppb dominiert die Reaktion des OH mit NO_2, die dann zu einer endgültigen Entfernung des OH aus dem System führt.

$$OH + NO_2 \;\rightarrow\; HNO_3 \tag{R4}$$

Diese beiden gegenläufigen Effekte führen zu einer stark nichtlinearen Abhängigkeit der OH-Konzentration von den NO_x-Mischungsverhältnissen, wie in Abbildung 1.3 dargestellt. Bei ca. 1 ppb wird im Modell ein Maximum in der OH-Konzentration beobachtet [*Ehhalt* (1998)].

1.3.2 Einfluß von NO_x auf die Ozon-Produktion in der Troposphäre

Die einzige bedeutende Quelle für eine chemische Ozonproduktion in der Troposphäre ist die Photolyse von NO_2 bei Wellenlängen kleiner als 424 nm und anschließender Reaktion mit Sauerstoff.

$$NO_2 + h\nu \;\rightarrow\; NO + O(^3P) \tag{R5}$$

$$O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3 \tag{R6}$$

M repräsentiert einen 3. Stoßpartner (z.B. N_2 oder O_2), der die Überschußenergie absorbiert und damit das gebildete O_3-Molekül stabilisiert.
Durch die Reaktion von O_3 mit NO wird NO_2 regeneriert.

$$O_3 + NO \;\rightarrow\; NO_2 + O_2 \tag{R7}$$

Tagsüber stellt sich innerhalb weniger Minuten ein photostationäres Gleichgewicht ein. Die stationäre Konzentration ist bei Vernachlässigung weiterer Reaktionen (z.B. die der Kohlenwasserstoffe mit O_3) durch die Leighton Beziehung gegeben:

$$[O_3]_{SS} \;=\; \frac{k_5 \cdot [NO_2]}{k_7 \cdot [NO]} \tag{1.15}$$

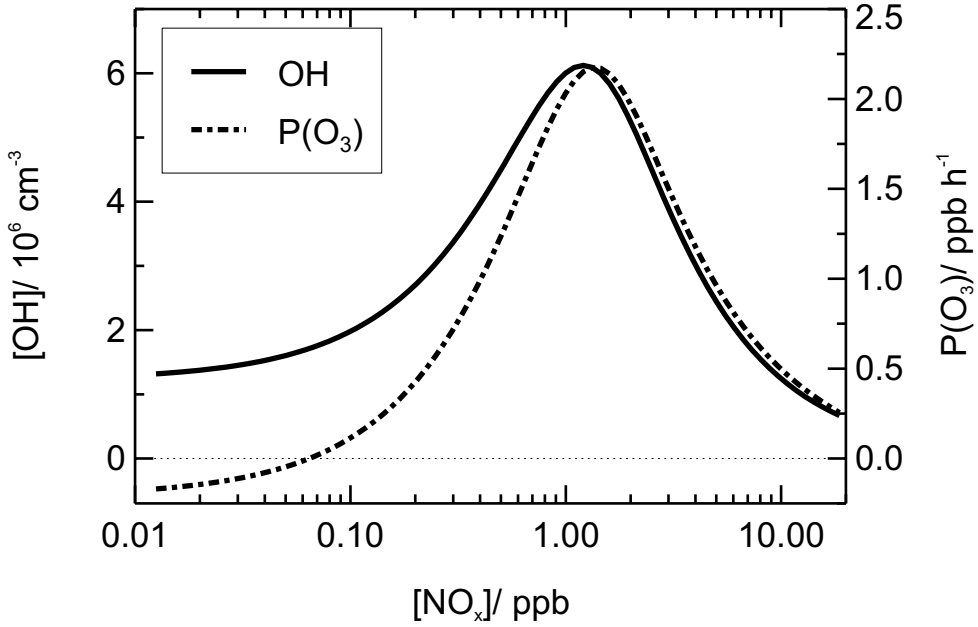


Abbildung 1.3: *Abhängigkeit der OH-Konzentration und der Ozonproduktionsrate vom NO_x-Mischungsverhältnis nach* Ehhalt *(1998)*

So beträgt bei typischen troposphärischen Ozon-Mischungsverhältnissen von 30 ppb das Verhältnis $[NO_2]$:[NO] mittags in Bodennähe etwa 3:1. Über die Reaktionsfolge (5) - (R7) wird weder Ozon gebildet noch zerstört. Dieses photostationäre Gleichgewicht wird durch Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre gestört. Bei deren Abbau entstehen HO_2-Radikale, die nach (R3) rezykliert werden können und dabei ohne Verbrauch an Ozon NO in NO_2 überführen. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in einer NO_x-haltigen Atmosphäre führt daher zu einer Netto-Ozonproduktion. Dagegen führt die Oxidation der Kohlenwasserstoffe in einer NO_x-armen Atmosphäre zu einer Ozondestruktion, da in diesem Fall das HO_2 über folgende Reaktion in OH konvertiert wird:

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2\,O_2 \qquad \text{(R8)}$$

Wie aus Abbildung 1.3 ersichtlich ist, ist auch die O_3-Produktionsrate stark nichtlinear abhängig von der NO_x-Konzentration.

1.3.3 Verlustpfade für NO_x in der Troposphäre

Voraussetzung für eine korrekte Berechnung der OH-Konzentration sowie der Ozonproduktionsrate in Modellen ist eine möglichst genaue Beschreibung der NO_x-Konzentration. Hierfür muß man neben den Quellen auch die Verlustpfade von NO_x in der Atmosphäre genau kennen.
In der planetaren Grenzschicht, in der Wolkenbildung häufig und die Aerosolbeladung hoch ist, ist die HNO_3-Bildung eine effektive Senke für NO_x. Da HNO_3 sehr gut wasserlöslich ist, wird es sehr schnell von Aerosolen, Wolken und Nebeltröpfchen aufgenommen. Über trockene bzw. nasse Deposition dieser Tropfen kann HNO_3 endgültig aus der

Gasphase entfernt werden. Eine zusätzliche Senke für HNO_3 aus der Atmosphäre ist die Reaktion von HNO_3 mit Ammoniak zu Ammoniumnitrat-Aerosol. HNO_3 besitzt sowohl in der planetaren Grenzschicht als auch in der freien Troposphäre eine Lebensdauer von weniger als einem Tag.
Tagsüber wird HNO_3 durch die Oxidation von NO_2 mit OH (R4) in der Troposphäre gebildet und stellt damit die Hauptsenke für NO_x in der Atmosphäre. Nächtliche HNO_3-Bildungsprozesse umfassen Reaktionen von NO_3 und N_2O_5.
Die einzig bedeutende Quelle für Nitratradikale in der planetaren Grenzschicht ist die Reaktion von O_3 mit NO_2:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \tag{R9}$$

Tagsüber ist die NO_3-Konzentration durch die Photolyse limitiert (Lebensdauer gegenüber Photolyse $\sim 5\,s$ bei Sonnenzenitwinkeln $< 70°$). Ein weiterer bedeutender Verlustpfad des Nitratradikals am Tag ist die Reaktion mit NO zu NO_2:

$$NO_3 + NO \rightarrow 2\,NO_2 \tag{R10}$$

NO_3 und NO reagieren so schnell miteinander, daß sie nicht in der gleichen Luftmasse existieren können, wenn ihre Mischungsverhältnisse größer als wenige ppt sind. Photolyse und (R10) limitieren die NO_3-Lebensdauer am Tag auf wenige Sekunden, so daß tagsüber das Verhältnis von $[NO_3]$:[NO] typischerweise $< 10^{-4}$ ist. Nachts können sich unter typischen ländlichen Bedingungen industrialisierter Länder NO_3-Mischungsverhältnisse bis 100 ppt aufbauen, da dann das NO-Mischungsverhältnis viel geringer ist und keine Photolyse stattfindet. In einigen Messungen sind sogar Mischungsverhältnisse bis 400 ppt NO_3 gefunden worden [*Platt et al.* (1980, 1981); *Atkinson et al.* (1986b)].
Nitratradikale reagieren mit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen wie Olefinen, Terpenen, Isopren, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Dimethylsulfid und anderen organischen Schwefelverbindungen. Die Reaktion wird eingeleitet durch eine H-Abstraktion (R11) bzw. durch eine Addition des NO_3 an die Doppelbindung (R12) mit anschließender Bildung von Peroxy-, Alkoxy- und Hydroxylradikalen. In der marinen Grenzschicht ist die Reaktion mit Dimethylsulfid eine wichtige Reaktion, die zum NO_3-Verlust führt.

$$NO_3 + RH \rightarrow HNO_3 + R\cdot \tag{R11}$$

$$\rangle C{=}C\langle + NO_3 \rightarrow \rangle C(ONO_2)\dot{C}\langle \rightarrow \text{organische Nitrate} \tag{R12}$$

Die Reaktion von NO_3 mit NO_2 führt zur Bildung des N_2O_5, dem Anhydrid der Salpetersäure:

$$NO_2 + NO_3 \underset{M}{\overset{M}{\rightleftarrows}} N_2O_5 \tag{R13}$$

Es handelt sich hierbei — hauptsächlich wegen der Rückreaktion — um eine stark temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion. Erhöht man bei 298 K die Temperatur um 1 K, so ändert sich k_{-13} um 13% (vgl. Abbildung 4.11). Die Gleichgewichtskonstante beträgt $K_{13} = 2{,}9{\cdot}10^{-11}\,cm^3\,molec^{-1}$ bei 298 K [*DeMore et al.* (1997)]. Die Einstellung des Gleichgewichts ist mit etwa 1 min bei 298 K schnell. Bei NO_2-Mischungsverhältnissen von

ca. 1 ppb sind die N_2O_5-Mischungsverhältnisse etwa so groß wie die von NO_3. Die Hydrolyse von N_2O_5 unter Bildung von HNO_3 ist die Hauptsenke für Stickoxide in der Nacht. Sie kann als homogene Gasphasenreaktion zwischen N_2O_5-Molekülen und Wasserdampf oder als heterogene Reaktion von N_2O_5-Molekülen in wäßrigen Aerosoltröpfchen erfolgen.

$$N_2O_5 + H_2O_{(g)} \quad \rightarrow \quad 2\,HNO_{3(g)} \tag{R14}$$

$$N_2O_5 \xrightarrow{Aerosol} 2\,HNO_{3(g,aq)} \tag{R15}$$

Die Gasphasenreaktion von N_2O_5 ist sehr langsam und für die Atmosphäre nur von untergeordneter Bedeutung. Laboruntersuchungen an troposphärischen Aerosolpartikeln haben gezeigt, daß die heterogene Reaktion deutlich schneller verläuft.
Um die beobachteten NO_3-Verluste bei hohen Luftfeuchten zu erklären, wurde als Alternativroute neben möglichen Reaktionen von NO_3 mit organischen Spurenstoffen die direkte heterogene Hydrolyse von NO_3 vorgeschlagen [*Platt et al.* (1984)]. Allerdings berichten *Rudich et al.* (1996) eine Reaktionswahrscheinlichkeit für NO_3 an reinem Wasser, die mehr als eine Größenordnung kleiner ist als die von N_2O_5.

1.4 Zielsetzung der Arbeit

In mittleren Breiten ist die nächtliche heterogene N_2O_5-Hydrolyse ein bedeutender Prozeß für die Entfernung von Stickoxiden aus der Atmosphäre. Modellrechnungen demonstrieren, daß in den mittleren und hohen Breiten der nördlichen Hemisphäre die heterogene Umwandlung von N_2O_5 an Aerosolen im jährlichen Mittel zu einer Verminderung der berechneten Stickoxidmischungsverhältnisse um bis zu 50% (bis zu 90% im Winter) führen kann [*Dentener und Crutzen* (1993)].
Die Reaktionswahrscheinlichkeit γ, die den Anteil der gaskinetischen Stöße von N_2O_5 mit der Oberfläche eines Aerosols angibt, der zur Bildung von HNO_3 führt, wurde an verschiedenen Substratoberflächen, in erster Linie für stratosphärisch relevante Aerosole und Bedingungen ermittelt. Messungen für troposphärisch wichtige Aerosole und Bedingungen wurden bisher seltener durchgeführt. Für NH_4NO_3-Aerosol, einem wichtigen Bestandteil troposphärischen Aerosols, liegen bislang noch gar keine Messungen vor.
Ziel dieser Arbeit ist es, die heterogenen Reaktionen der Stickoxide unter nächtlichen troposphärischen Bedingungen an wäßrigen anorganischen Aerosolen zu untersuchen. Die Experimente sollen Aufschluß über die Reaktionsgeschwindigkeit des heterogenen Abbaus von N_2O_5 in Abhängigkeit von den Aerosoleigenschaften (d.h. Partikelgröße, Aerosolzusammensetzung) und der relativen Feuchte, die die Wasseraktivität der flüssigen Phase bestimmt, geben. Dazu sollen Tröpfchen konzentrierter Salzlösungen zusammengesetzt aus den Hauptkomponenten des kontinentalen troposphärischen Aerosols (NH_4NO_3, NH_4HSO_4 und $(NH_4)_2SO_4$) als Aerosolsubstrat dienen.
In der unteren Troposphäre liegen Salzaerosole häufig in flüssigem Zustand vor, entweder als verdünnte oder konzentrierte Lösung im Bereich oberhalb ihres Deliqueszenzpunktes

(der Punkt, an dem der spontane Übergang eines kristallinen Partikels in den Lösungstropfen erfolgt) oder als metastabile übersättigte Lösung unterhalb der Deliqueszenzfeuchte. Daher sollten Wasser- und Ionenaktivität in wäßrigen Salzaerosolen wichtige Parameter für heterogene Prozesse sein. Die Wasseraktivität, gleichbedeutend mit dem Wasserdampfpartialdruck in der Nähe der Aerosoloberfläche, könnte zudem auch für die Dynamik der Aufnahme gasförmiger Komponenten in wäßrige Oberflächen wichtig sein. Die Modifikation des Aerosolanions (HSO_4^-, SO_4^{2-}) und der Feuchte ermöglicht die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit vom pH-Wert.
Da die Situation in der Atmosphäre dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) anorganische Salzaerosole nicht immer aus reinen Fraktionen, sondern aus gemischten Salzen zusammengesetzt sind,

b) ampholytische organische Oberflächen die Reaktionswahrscheinlichkeit beeinflussen und Reaktionspfade verschieben [*Wexler und Seinfeld* (1990)],

c) wasserlösliche organische Stoffe, die in den anorganischen Aerosolen enthalten sind, die Deliqueszenzeigenschaften und den Wassergehalt beeinflussen [*Saxena und Hildemann* (1996); *Shulman et al.* (1996)],

werden neben der Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeiten für die reinen anorganischen Aerosole in einem zweiten Schritt organische Aerosolbestandteile in die Untersuchung einbezogen werden.

Kapitel 2

Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die heterogene Hydrolyse an wäßrigen Salzaerosolpartikeln unter nächtlichen troposphärischen Bedingungen untersucht. Zur besseren Einordnung der Experimente bezüglich ihrer Bedeutung für die Chemie der Troposphäre wird im folgenden Kapitel eine Einführung in die Struktur und chemische Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols gegeben. Desweiteren werden mathematische Funktionen vorgestellt, die geeignet sind, troposphärische bzw. in dieser Arbeit erzeugte Aerosolverteilungen zu charakterisieren. Inwieweit die Reaktionswahrscheinlichkeit γ abhängig von den experimentellen Bedingungen sein kann, wird am Beispiel des Einflusses der relativen Feuchte auf die Partikelgröße diskutiert.

2.1 Struktur des troposphärischen Aerosols

Atmosphärische Aerosolpartikel umfassen einen Größenbereich von wenigen nm bis etwa 100 μm. Wäßrige Salzaerosolpartikel von 5 nm Durchmesser bestehen — abhängig von ihrer Zusammensetzung — nur noch 1000 – 2000 Molekülen, bei einem Durchmesser von 20 nm bereits aus etwa $1{\cdot}10^5$ Molekülen. Die Partikel werden entsprechend ihres Durchmessers in eine Fraktion der feinen ($d_P < 2{,}5\,\mu$m) und der groben Partikel ($d_P > 2{,}5\,\mu$m) eingeteilt. Beide Partikelfraktionen besitzen unterschiedliche Quellen, chemische Zusammensetzungen, Verlustprozesse aus der Atmosphäre, optische Eigenschaften und Ablagerungsmuster in den Atmungsorganen.
Eine idealisierte Darstellung der atmosphärischen Aerosolverteilung nach *Whitby* (1978) ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Hiernach läßt sich die feine Partikelfraktion nochmals in 2 Moden, in die Nukleationsmode und die Akkumulationsmode unterteilen. Die Nukleationsmode mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $\bar{d_P} \approx 10^{-2}\,\mu$m stellt die größte Anzahlkonzentration an Partikeln und besteht hauptsächlich aus Partikeln aus Verbrennungsprozessen und sekundären Partikeln. Die Partikel der Nukleationsmode koagulieren sehr schnell miteinander und mit Partikeln der Akkumulationsmode. Daher haben sie eine sehr kurze Lebensdauer. Mit der Entwicklung neuer Meßmethoden ist es nun auch möglich, Partikel mit Durchmessern kleiner 10 nm zu erfassen. Die ultrafeinen Partikel, die durch Gas-zu-Partikel-Konversion entstehen, stellen eine 4. Mode dar [*Finlayson-Pitts*

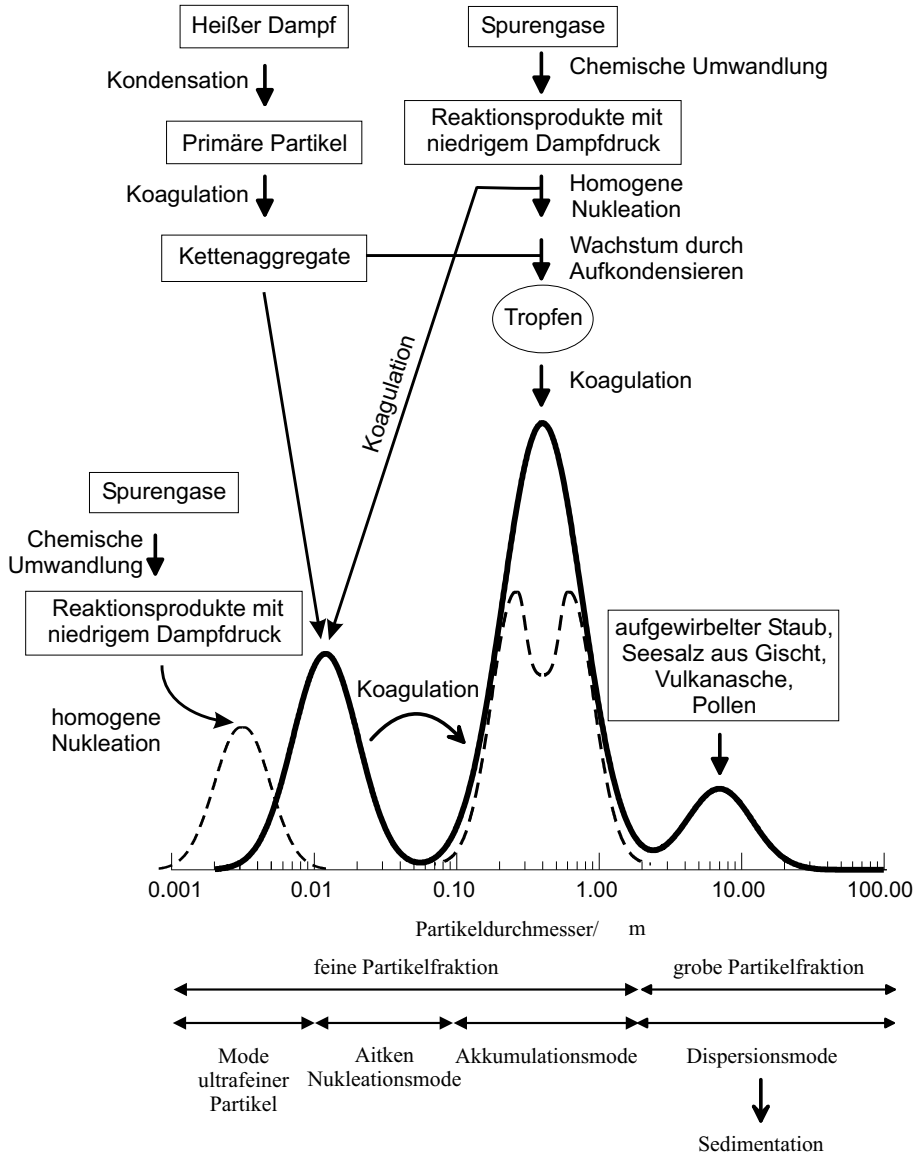


Abbildung 2.1: *Idealisierte Darstellung der atmosphärischen Aerosolverteilung nach* Finlayson-Pitts und Pitts *(2000). Die durchgezogene trimodale Verteilung entspricht der ursprünglichen Hypothese von* Whitby *(1978). Die 4. Mode der ultrafeinen Partikel sowie die bimodale Akkumulationsmode sind durch die gestrichelten Linien angedeutet.*

und Pitts (2000)]. In Los Angeles wurden Aerosolanzahlkonzentrationen ultrafeiner Partikel von $\approx 10^4\,\mathrm{cm}^{-3}$ gemessen [*Hughes et al.* (1998)]. Obwohl die ultrafeinen Partikel nur ca. $1\,\mu\mathrm{g\,cm}^{-3}$ zur Aerosolmassenbeladung beitragen, könnten sie sich aufgrund ihrer toxischen Effekte als sehr wichtig erweisen, da nach *Hughes* etwa 10^{11} ultrafeine Partikel pro Tag in den Atmungsorganen eines Menschen deponiert werden.
Die Akkumulationsmode mit einem mittleren Durchmesser von $\bar{d_P} \approx 0{,}3\,\mu$m stellt den größten Anteil der Aerosoloberfläche in der Troposphäre und hat damit von den drei Moden den stärksten Einfluß auf heterogene Reaktionen von Spurengasen an Partikelo-

berflächen. Sie umfaßt Teilchen aus Verbrennungsprozessen und Partikel der Nukleationsmode, die durch Koagulation mit größeren Partikeln bzw. durch Kondensation von Spurengasen gewachsen sind. Partikel der Akkumulationsmode können durch Ausregnen bzw. durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Sie koagulieren zu langsam, als daß sie zu Partikeln der groben Fraktion anwachsen könnten und besitzen eine Lebensdauer von wenigen Tagen bis Wochen.
Messungen atmosphärischer Aerosolverteilungen haben gezeigt, daß die Akkumulationsmode oftmals aus 2 Moden besteht [*John et al.* (1990); *Quinn et al.* (1993); *Hering et al.* (1997); *Kerminen et al.* (1998)]. So wurde von *John et al.* in relativ verschmutzten städtischen Gebieten 2 Moden mit Maxima bei $d_P \approx 0{,}2 \pm 0{,}1\,\mu$m und $0{,}7 \pm 0{,}2\,\mu$m gemessen und von *Kerminen et al.* in Grönland, Moden mit Maxima bei $d_P \approx 0{,}26\,\mu$m und $0{,}55\,\mu$m. Modellrechnungen von *Kleeman et al.* (1997) haben gezeigt, daß eine monomodale Partikelgrößenverteilung sich dann zu einer bimodalen Verteilung entwickeln kann, wenn die Aerosolpartikel unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben, d.h. extern gemischt sind. So kann sich durch die Aufnahme von Wasser durch die hygroskopischeren Partikel eine zweite Mode entwickeln.
Die Partikel der Dispersionsmode bestehen aus Mineralstaub, Seesalz und mechanisch generierten Partikeln. Die Masse von Teilchen größer als $20\,\mu$m ist so groß, daß sie schnell sedimentieren. Zusätzlich werden sie durch Regentropfen oder Schnee ausgewaschen, so daß sie eine Lebensdauer von nur wenigen Stunden bis Tagen in der Atmosphäre haben. Durch konvektive Prozesse mit anschließendem advektiven Transport in der Atmosphäre kann ein Mineralstaub-Transport ausgelöst werden, der interkontinentale Ausmaße erreicht [*Moulin et al.* (1997); *Dentener et al.* (1996)]. So wurde z.B. Mineralstaub aus der Sahara in den USA nachgewiesen [*Perry et al.* (1997)] und Mineralstaub aus Asien über dem Pazifik [*Zhang et al.* (1997)]. Die Dispersionsmode enthält die größte Aerosolmasse trotz ihrer im Vergleich zur Nukleationsmode geringen Anzahlkonzentration.
Aufgrund des sehr geringen Massentransfers zwischen den beiden Partikelfraktionen existieren feine und grobe Partikel nebeneinander in der Atmosphäre als zwei chemisch völlig verschiedene Aerosole.
Die Strukturierung atmosphärischer Aerosolverteilungen in drei Moden wird zum Parametrisieren der Aerosolverteilung genutzt. Hierbei wird die Aerosolverteilung als Summe von drei Lognormalverteilungen dargestellt [*Jaenicke* (1993)].

2.2 Chemische Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols

Die chemische Zusammensetzung der Aerosole ist sehr komplex, da sie, wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich, einer Vielzahl an Quellen entstammen. Der angegebene Bereich für die geschätzten Emissionen spiegelt die hohe Unsicherheit der einzelnen Quellstärken wieder und ist auf die hohe räumliche und zeitliche Variation der Emissionen sowie die unterschiedliche Klassifizierung der Quellen in der Literatur zurückzuführen.

Tabelle 2.1: *Geschätzte globale Emissionen der wichtigsten Aerosoltypen* [IPCC *(1994)*]. *Es ist jeweils die Quellstärke für die Aerosoltrockenmasse angegeben.*

Natürlich			**Anthropogen**		
Quelle	Emission [Tg/ Jahr]	Bester Schätzwert	Quelle	Emission [Tg/ Jahr]	Bester Schätzwert
Primär					
Mineralstaub	1000 - 3000	1500	Industriestäube	40 - 130	100
Seesalz	1000 - 10000	1300	Ruß	5 - 25	10
Vulkanstaub	4 - 10000	33			
Pollen etc.	26 - 80	50			
Gesamt Primär	2030 - 23080	2883		45 - 155	110
Sekundär					
Sulfat (biogener S)	60 - 110	90	Sulfat aus SO_2	120 - 180	140
Sulfat (vulkanisches SO_2)	4 - 45	12	Biomasseverbrennung	50 - 140	80
Organika (biogene KW)	40 - 200	55	Organika (flüchtige KW)	5 - 25	10
Nitrat (natürliches NO_x)	10 - 40	22	Nitrat aus NO_x	20 - 50	40
Gesamt Sekundär	114 - 395	179		195 - 395	270
Gesamt					
Natürlich	2100 - 23500	**3100**	**Anthropogen**	250 - 550	**380**

Aerosole können durch primäre Quellen direkt in die Atmosphäre eingebracht werden (z.B. durch Winderosion) oder auch sekundären Quellen entstammen. Als sekundäre Quellen werden chemische Reaktionen gasförmiger Vorläufersubstanzen, wie Stickoxide, SO_2, und Kohlenwasserstoffe, mit anschließender Gas-zu-Partikel-Konversion bezeichnet.
Aufgrund der kurzen Lebensdauer troposphärischer Partikel ist ihre chemische Zusammensetzung sehr variabel und charakteristisch für die jeweiligen Quellen. Ganz allgemein läßt sich die chemische Zusammensetzung von Partikeln folgendermaßen unterteilen: Die ultrafeinen Partikel, die durch homogene Nukleation entstehen, enthalten sekundäre Spezies wie Sulfat und Organika. Partikel der Nukleationsmode enthalten Kohlenstoff und Spurenmetalle, die charakteristisch für Verbrennungsprozesse sind, sowie Sulfat, Nitrat und polare Organika. Partikel der Dispersionsmode werden mechanisch generiert. Von der Vegetation abstammende Partikel wie Pollen bestehen aus Wachsen, langkettigen Fettsäuren und ähnlichen Verbindungen. Die Seesalzaerosole (vgl. Abbildung 2.2) spiegeln die Zusammensetzung des Ozeans wieder, aus dem sie stammen. Mineralstaubaerosole bestehen aus Mineraloxiden von Fe, Al, Si, Ti und Ca.
Die in Tabelle 2.1 aufgeführten global gemittelten Emissionstärken sind aufgrund der kurzen Lebensdauer von Aerosolpartikeln keine Indikatoren für lokale Aerosolbelastungen. In

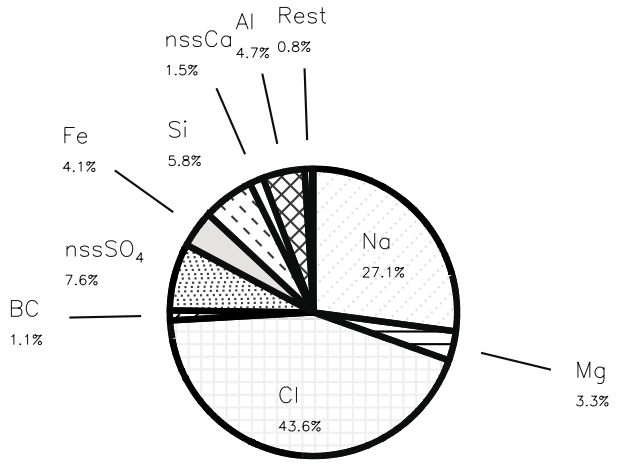


Abbildung 2.2: *Chemische Zusammensetzung von Seesalzaerosol nach* Heintzenberg et al. *(2000). Die angegebenen prozentualen Anteile beziehen sich auf die Trockenmasse der Aerosolpartikel. Rest: Methansulfonat, nss-K, nicht mineralisches Mn, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Benz(a)pyren. nss steht für Nicht-Seesalz (non-sea salt).*

industrialisierten Regionen dominieren die anthropogenen über die natürlichen Quellen. Anthropogene Emissionen mit einem Anteil von etwa 11% an den Gesamtemissionen liefern größtenteils Partikel der Akkumulationsmode. Global dominieren die natürlichen Quellen, da diese Emissionen sehr großen Gebieten wie den Ozeanen und Wüsten entstammen. So stellen Mineralstaub und Seesalzaerosol mit 43% bzw. 37% den größten Anteil der Emissionen dar. Die Lebensdauer dieser natürlichen primären Aerosole, die hauptsächlich der Dispersionsmode angehören, ist jedoch so klein, daß z.B. Seesalzpartikel als Oberfläche für heterogene Prozesse nur in Küstennähe von Bedeutung sind. Ergebnisse von *Sohn* (1998) an kristallinen $NaHSO_4$-Partikeln und von *Fenter et al.* (1996) haben gezeigt, daß die Hydrolyse von N_2O_5, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, an kristallinen Salzpartikeln so langsam verläuft, daß sie für die Atmosphäre nur von untergeordneter Bedeutung ist. Da man davon ausgehen kann, daß Mineralstaub aus kristallinen Partikeln besteht, ist auch Mineralstaub für die Hydrolyse von N_2O_5 zu vernachlässigen. Für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 sind damit im wesentlichen nur sekundäre Partikel von Bedeutung.

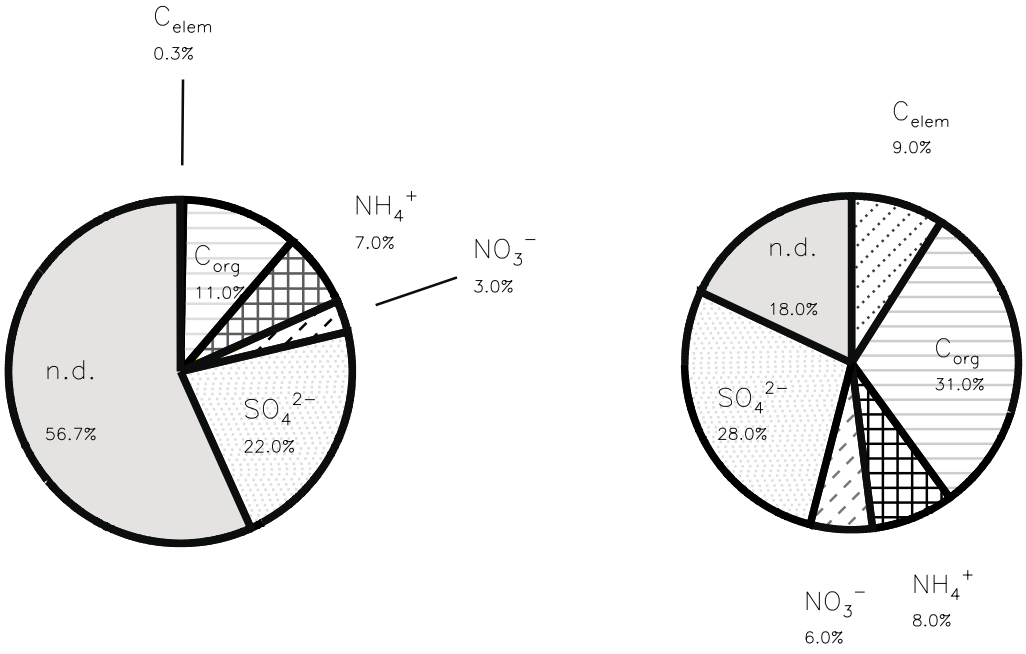
Die Hauptquelle für sekundäre Partikel in der Atmosphäre ist die Oxidation von SO_2 und NO_x. Es wird geschätzt, daß etwa 50% des SO_2 und NO_x vor ihrer endgültigen Entfernung aus der Atmosphäre in der Gasphase oxidiert werden [*Langner und Rodhe* (1991); *Dentener und Crutzen* (1993)]. Aufgrund des geringen Sättigungsdampfdrucks von H_2SO_4 ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$ hPa bei 298 K [*Kulmala und Laaksonen* (1990)]) führt die Oxidation von SO_2 immer zu einer Bildung von Aerosolmasse. Dies ist bei der Oxidation von NO_x nicht der Fall, da dessen Oxidationsprodukt HNO_3 einen sehr viel höheren Sättigungsdampfdrucks (≈ 80 hPa [*Mirabel und Katz* (1974)]) besitzt. In Gegenwart von hohen NH_3-Mischungsverhältnissen kann Ammoniumnitrat gebildet werden. Da sich NH_4NO_3

bei erhöhten Temperaturen sehr leicht wieder zu NH_3 und HNO_3 zersetzt, verteilt sich HNO_3 zwischen Gas- und Aerosolphase. Ammoniak löst sich in wäßrigen Partikeln und dient zur Neutralisation, so daß man in der unteren Troposphäre Sulfat- und Nitratanionen in der Regel als vollkommen oder teilweise neutralisierte Spezies wie $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 oder Salzen wie Natriumnitrat, wenn Kationen wie Na^+ oder Ca^{2+} vorhanden sind, vorfindet. Weitere wichtige Quellen für sekundäre Partikel sind Biomasseverbrennung sowie Reaktionen anthropogener und biogener Kohlenwasserstoffe mit Ozon, OH- und NO_3-Radikalen. Bei diesen Reaktionen entstehen z.T. Oxidationsprodukte mit deutlich niedrigeren Dampfdrücken als die der Vorläufersubstanzen. Der Anteil organischer Komponenten an der Gesamtaerosoltrockenmasse beträgt typischerweise zwischen 10-70% [*Andrews et al.* (2000); *Middlebrook et al.* (1998); *Gray et al.* (1986); *Shah et al.* (1986)]. Organische Aerosolkomponenten umfassen hunderte von verschiedenen Einzelkomponenten, die bislang nur unzureichend charakterisiert sind, da diese Substanzen analytisch nicht leicht zugänglich sind. So ist die Extraktion unvollständig und die große Anzahl an Verbindungen erschwert die chromatographische Trennung sowie die Identifikation. Außerdem sind die organischen Bestandteile z.T. so flüchtig, daß sie sich zwischen Gas- und Aerosolphase verteilen, was eine Analyse zusätzlich erschwert. In Tabelle 2.2 sind die organischen Substanzklassen aufgeführt, die bislang in Aerosolen nachgewiesen wurden bzw. basierend auf photochemischen und thermodynamischen Überlegungen in Aerosolen erwartet werden [*Saxena und Hildemann* (1996)].

Tabelle 2.2: *Organische Bestandteile atmosphärischer Partikel nach* Turpin et al. *(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

Von besonderer Bedeutung für heterogene Prozesse sind organische Aersosolbestandteile, wenn diese in Form eines Oberflächenfilms den Transfer einer Verbindung zwischen Gas- und Aerosolphase verlangsamen [*Gill et al.* (1983)]. Messungen der chemischen Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole haben die Existenz solcher Oberflächenfilme auf den Partikeln belegt. So wurde z.B. von *Capel et al.* (1990) und *Husar und Shu* (1975) bei städtischen Nebeltropfen ein organischer Oberflächenfilm beobachtet. Auch Messungen nordatlantischer Aerosole geben Hinweise auf eine Belegung der Oberfläche durch Organika [*Pósfai et al.* (1998)]. Die Filme können aus langkettigen Alkoholen, Carboxylsäuren und Olefinen oder den photochemischen Reaktionsprodukten der Olefine bestehen. Nach *Gill* reicht die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen oberflächenaktiven polaren



(a) Reinstluft-Aerosol *(b) Städtisches Aerosol*

Abbildung 2.3: *Chemische Zusammensetzung von Reinstluft-Aerosolen (Mittelwert von 11 Gebieten, Aerosolbeladung: 4,8 μg cm^{-3}) und städtischen Aerosolen (19 Gebiete, 32 μg cm^{-3}) nach* Heintzenberg *(1989). Die angegebenen prozentualen Anteile beziehen sich auf die Trockenmasse der Aerosolpartikel. n.d. steht für nicht identifizierte Aerosolbestandteile.*

Komponenten aus, um alle Aerosole mit einem organischen Film zu belegen.
Zwei typische Beispiele für die Zusammensetzung kontinentaler feiner Partikel sind in Abbildung 2.3 dargestellt. In urbanen Gebieten ist die Aerosolbeladung deutlich höher als in Reinluftgebieten (vgl. Kapitel 1.1). Seesalzaerosol (siehe Abbildung 2.2) besteht zu über 70% aus Natriumchlorid bezogen auf die Trockenmasse der Aerosolpartikel. Hauptkomponenten der feinen Aerosolfraktion (siehe Abbildung 2.3) sind hingegen neben Sulfat, Nitrat und Ammonium auch organische Bestandteile, von denen ein großer Anteil bislang nicht identifizert werden konnte.

2.3 Aerosolverteilungen

In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten beobachtet man mono-modale Aerosoverteilungen, deren Partikeldurchmesser sich über einen Größenbereich von ungefähr 20 nm bis 5 μm erstrecken. Für die Beschreibung atmosphärischer Aerosole sind verschiedene mathematische Funktionen vorgeschlagen worden. Keine der vorgeschlagenen Funk-

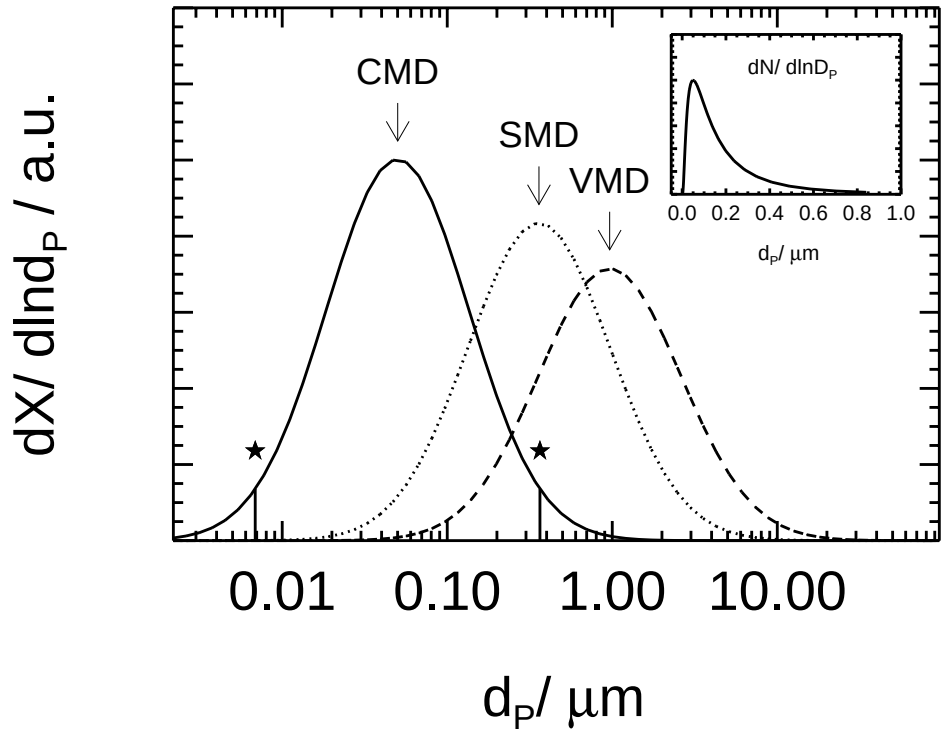


Abbildung 2.4: *Anzahl-, Oberflächen- und Volumenverteilung eines lognormalverteilten Aerosols. Durchgezogene Linie:* $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P}$*, gepunktete Linie:* $\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\ln d_P}$*, gestrichelte Linie:* $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\ln d_P}$*. CMD: Count Median Diameter, SMD: Surface Median Diameter, VMD: Volume Median Diameter.*
Der Größenbereich, der 95,5% aller Partikel beinhaltet, ist definiert durch $CMD \cdot GSD^{\pm 2}$*. In der Abbildung ist dieser Bereich durch Sterne markiert. Die Lognormalverteilung ist eine asymmetrische Funktion, wie aus der rechts oben dargestellten linearen Darstellung deutlich wird.*

tionen basiert auf einer exakten theoretischen Grundlage[1]. Sie wurden gewählt, weil sie die beobachteten Verteilungen zufriedenstellend beschreiben. Die am häufigsten eingesetzte Funktion zur Beschreibung atmosphärischer Aerosolverteilungen ist die Lognormalverteilung [*Aitchison und Brown* (1957)] (siehe Abbildung 2.4). Bei der Lognormalverteilung handelt es sich um eine asymmetrische Funktion. Eine Variable x ist dann lognormalverteilt, wenn $\ln(x)$ normalverteilt ist. Um eine Lognormalverteilung zu beschreiben werden 3 Parameter benötigt, N_{tot}, *CMD* und *GSD*:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P} = \frac{N_{tot}}{\sqrt{2\pi}\,\ln GSD} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln d_P - \ln\, CMD)^2}{2\,\ln^2 GSD}\right) \tag{2.1}$$

Dabei bezeichnet N_{tot} die Gesamtanzahl der Partikel, *CMD* (Count Median Diameter) den mittleren geometrischen Durchmesser, also den Durchmesser für den exakt 50 % der Teilchen kleiner sind und 50 % der Teilchen größer sind, und *GSD* (Geometric Standard

[1]Es läßt sich jedoch zeigen, daß sich aufgrund von Koagulation aus einem monodispersen Aerosol nach genügend langer Zeit eine stabile Verteilung entwickelt, die in etwa lognormal ist.

Deviation) die Breite der Verteilung. Der *CMD* und *GSD* lassen sich wie folgt berechnen:

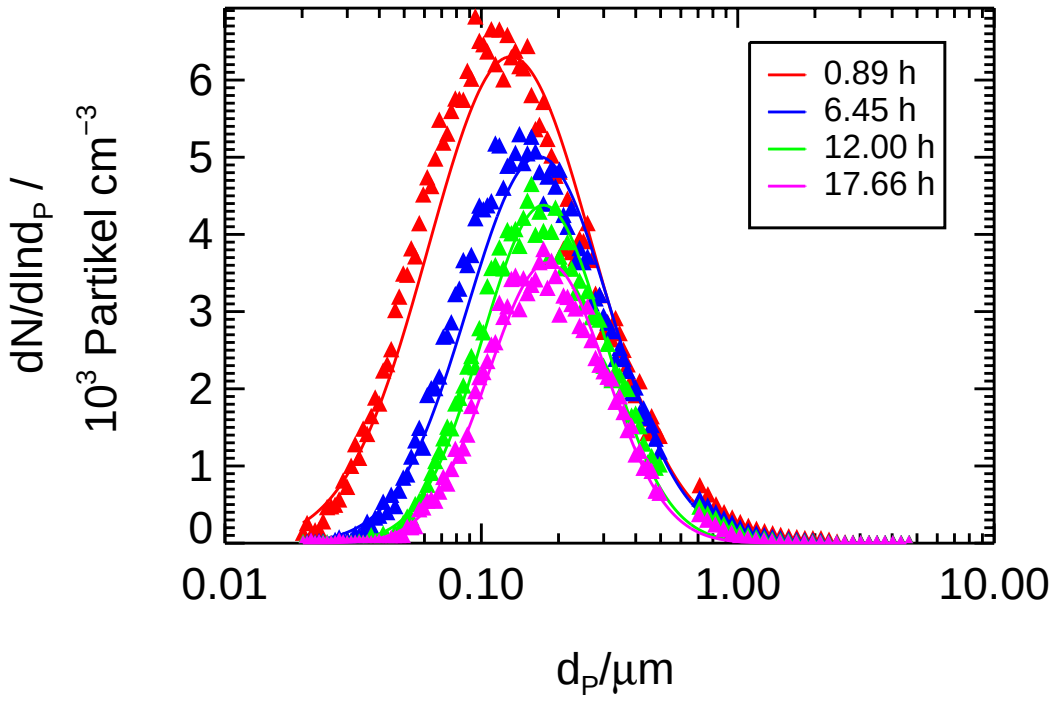
$$\ln CMD = \sum_{i=0}^{n} \frac{N_i \cdot \ln d_{P\,i}}{N} \tag{2.2}$$

$$\ln^2 GSD = \sum_{i=0}^{n} \frac{N_i \cdot (\ln d_{P\,i} - \ln CMD)^2}{N-1} \tag{2.3}$$

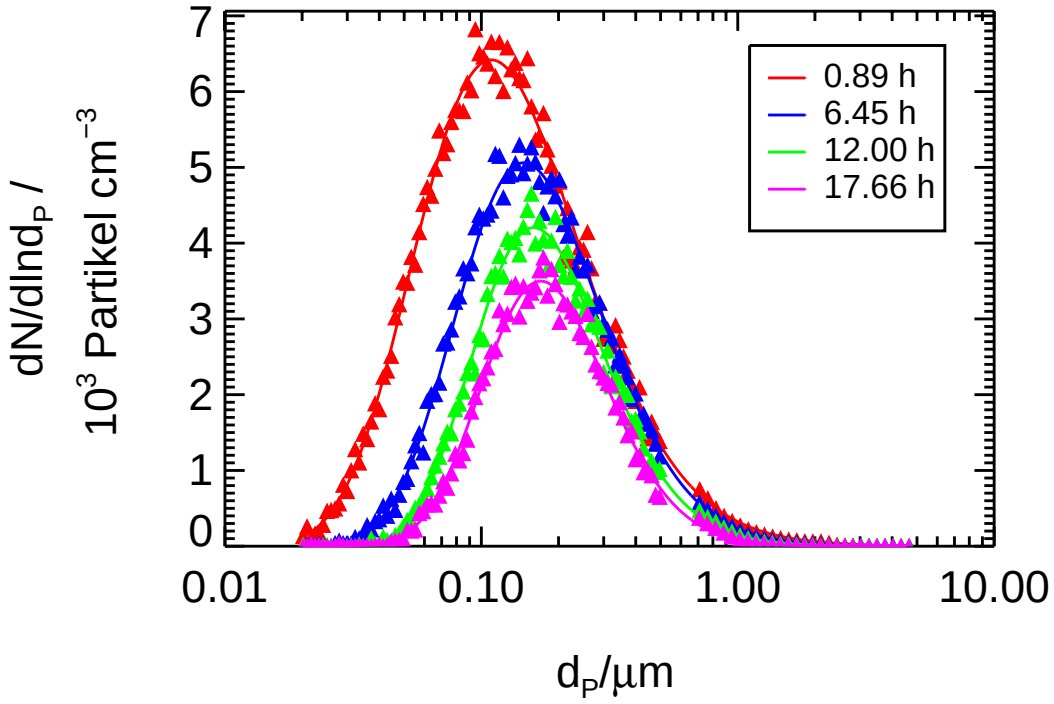
Das troposphärische Aerosol wird häufig als Summe von drei Lognormalverteilungen beschrieben. Die Lognormalverteilung ist in der Aerosolmeßtechnik deshalb so beliebt, weil auch die Momente n-ter Ordnung der Lognormalverteilung, also die Oberflächen- und Volumenverteilung, lognormalverteilt sind und alle identische GSD besitzen. Die verschiedenen Durchmesser (wie z.B. *CMD*, *SMD*, *VMD*) lassen sich für kugelförmige Partikel, deren Dichte unabhängig vom Partikeldurchmesser ist, über die Hatch Choate Gleichungen [*Hatch und Choate* (1929)] leicht ineinander umrechnen. So kann man z.B. aus dem *CMD* über folgende Beziehung den *SMD* berechnen:

$$SMD = CMD \cdot \exp(2 \ln^2 GSD) \tag{2.4}$$

Man sollte dabei jedoch berücksichtigen, daß diese Umrechnung bei experimentell bestimmten Verteilungen nur eine Näherung ist, da der berechnete Durchmesser stark von der Genauigkeit der Eingangsparameter *CMD* und *GSD* abhängig ist. Exakte Lognormalverteilungen werden nur äußerst selten realisiert.
Neben der Aerosolmeßtechnik wird das Modell der Lognormalverteilung auch in anderen Disziplinen zur Beschreibung verschiedener Phänomene eingesetzt, wie z.B. dem Ausbruch der Alzheimer Krankheit oder der Beschreibung von Wortlängen (vgl. Tabelle 2.3)[*Limpert et al.* (2001); *Limpert* (1999)].
Aerosolverteilungen, die sich sehr gut durch eine Lognormalfunktion beschreiben lassen, werden in Experimenten beobachtet, in denen die Partikelneubildung untersucht wurde. In diesen Experimenten wurde das Aerosol nicht durch Versprühen einer Salzlösung durch mehrere Düsen erzeugt, sondern durch Oxidation der in der Kammerluft befindlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Einige der Reaktionsprodukte haben einen so niedrigen Dampfdruck, daß Nukleation einsetzt (siehe Kapitel 6.2).
Die Aerosolverteilungen, die man durch Versprühen einer Salzlösung durch 10 Düsen in der Kammer erzeugt, lassen sich dagegen nicht befriedigend mit einer Lognormalfunktion beschreiben (siehe Abbildung 2.5). Erst ca. 10 Stunden nach der Aerosolproduktion hat sich in der Kammer eine Partikelverteilung ausgebildet, die einer Lognormalverteilung nahekommt (vgl. Abbildung 2.5(a)). Vorher kann die Lognormalverteilung die experimentellen Daten nicht richtig wiedergeben. Die großen Partikel werden deutlich unterschätzt. Dies führt bei der Berechnung der Gesamtoberfläche bzw. des Gesamtvolumens aus der Anzahlverteilung zu großen Fehlern. In dieser Arbeit wird daher erstmalig Funktion 2.5 zur Beschreibung der Partikelverteilung benutzt. Hierbei handelt es sich um eine leicht modifizierte Form einer von *Siano* (1972) vorgestellten Lognormalverteilung mit 4 Parametern (anstelle von d_P wird $\ln d_P$ verwendet). Die von *Siano* vorgestellte Funktion



(a) Lognormalverteilung



(b) *Asymmetrische Funktion*

Abbildung 2.5: *Vergleich der Anpassung einer Lognormalverteilung (Gleichung 2.1) und der asymmetrischen Funktion (Gleichung 2.5) an die Partikelverteilung aus Experiment I. Die angegebenen Zeiten geben die Dauer seit Aerosolproduktion an.*

Tabelle 2.3: *Beschreibung verschiedener Größen in unterschiedlichen Disziplinen anhand von Lognormalverteilungen nach* [Limpert et al. *(2001);* Limpert *(1999)*]

Disziplin	**Größe**	**CMD**	**GSD**
Medizin	Ausbruch von Alzheimer	60 Jahre	1,16
	Latente Periode von Windpocken	14 Tage	1,14
	Latente Periode von Nahrungsmittelvergiftungen	2,3 Stunden	1,48
	Lebensdauer nach Kehlkopfkrebsdiagnose	9,6 Monate	2,50
Umwelt	HMF-Konzentration in Honig†	5,56 $\mathrm{g\,kg^{-1}}$	2,77
	Regenvolumen einer Wolke	78,5 $\mathrm{m^3}$	4,29
	Regenvolumen einer Wolke‡	211,6 $\mathrm{m^3}$	4,90
Sozial- und Sprachwissenschaften	Einkommen berufstätiger Personen in der Schweiz	6726 sFr	1,54
	Länge gesprochener Worte	5,05 Buchstaben	1,47
Nahrungsmitteltechnologie	Größe von Öltropfen in Mayonaise	20 μm	2

† Hydroxymethylfurfural: ungiftiges Abbauprodukt von Kohlenhydraten, das durch Wärme gebildet wird und auch bei unsachgemäßer Lagerung entsteht.
‡ Der Wolke wurden zusätzliche Kondensationskeime zugefügt.

wird z.B. in der Spektroskopie [*Siano und Metzler* (1969)] und Chromatographie [*Grimalt und Olivé* (1999); *Di Marco und Bombi* (2001)] zur Beschreibung von Peaks eingesetzt. Die modifizierte Funktion wird im Folgenden als *asymmetrische Funktion* bezeichnet, da sie im Gegensatz zur Lognormalverteilung auch in einer halblogarithmischen Darstellung nicht symmetrisch ist. In einer linearen Darstellung sind beide Verteilungen asymmetrisch. Durch die *asymmetrische Funktion* können die experimentellen Daten besser wiedergegeben werden (vgl. Abbildung 2.5(b)).

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P} = A \cdot \exp\left(\frac{-\ln 2 \cdot \ln^2\left(1 + \frac{(\ln d_P - B)(D^2-1)}{C \cdot D}\right)}{\ln^2 D}\right) \tag{2.5}$$

mit A: Anzahldichte der Partikel im Maximum der Partikelgrößenverteilung
B: natürlicher Logarithmus des Partikeldurchmessers im Maximum der Partikelgrößenverteilung. $\ln d_P \neq \frac{B - C \cdot D}{D^2 - 1}$
C: bestimmt die Breite der Verteilung. $C \neq 0$
D: bestimmt die Asymmetrie der Verteilung. $D \neq \{0;\, 1\}$

Die Abhängigkeit der Verteilung von den Parametern C und D ist in Anhang A dargestellt. Wenn $\mathrm{D} > 1$, so weist die Verteilung eine Asymmetrie mit einer Bevorzugung größerer Partikeldurchmesser auf. Umgekehrt liegt die Asymmetrie der Verteilung für

D < 1 bei Partikeldurchmessern, die kleiner als das Maximum der Verteilung sind. Einige weitere häufig eingesetzte Verteilungen zur Charakterisierung von Aerosolverteilungen werden zur Beschreibung spezieller Arten von Aerosolen in bestimmten Situationen verwendet. Diese spielen für im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Aerosolverteilungen keine Rolle. Es sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [*Hinds* (1999a); *Seinfeld und Pandis* (1998)].

2.4 Einfluß der relativen Luftfeuchte auf die Partikelgröße

Wäßrige Aerosoltröpfchen stehen mit der sie umgebenden Luft in einem dynamischen Gleichgewicht. In Abbildung 2.6 ist die Hysterese zwischen Deliqueszenz bei zunehmender und Effluoreszenz bei abnehmender relativer Luftfeuchte dargestellt.

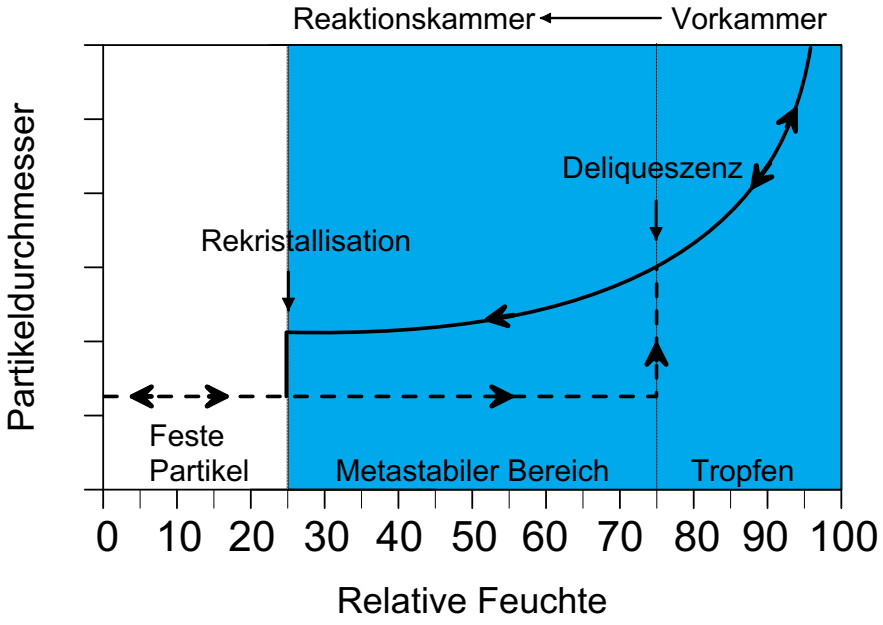


Abbildung 2.6: *Feuchteabhängigkeit des Partikeldurchmessers.*

Bei sehr niedrigen relativen Feuchten sind atmosphärische Aerosolpartikel, die anorganische Salze enthalten, fest. Nimmt die relative Feuchte zu, so bleiben die Partikel kristallin, bis die relative Feuchte einen von der Aerosolzusammensetzung abhängigen charakteristischen Wert erreicht. Bei dieser als Deliqueszenzfeuchte bezeichneten relativen Feuchte nimmt das Partikel spontan genau soviel Wasser auf, daß eine gesättigte wäßrige Lösung entsteht. Bei weiterer Zunahme der relativen Feuchte bleibt das Wasser des Partikels im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so daß gilt:

$$\mu_{H_2O}(g) = \mu_{H_2O}(l) \tag{2.6a}$$

$$\Longleftrightarrow \mu^*_{H_2O}(g) + RT \ln p_{H_2O} = \mu^*_{H_2O}(l) + RT \ln a_{H_2O} \tag{2.6b}$$

mit μ_{H_2O}: chemisches Potential von Wasser
$\mu^*_{H_2O}$: chemisches Potential von reinem Wasser
p_{H_2O}: Wasserdampfpartialdruck über dem Tropfen
a_{H_2O}: Wasseraktivität in der Lösung
T : Temperatur
R : Gaskonstante

Betrachtet man die gekrümmte Oberfläche eines sehr kleinen Partikels, so muß berücksichtigt werden, daß der Dampfdruck der Partikeloberfläche größer ist als der einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche. Die Beziehung zwischen dem Dampfdruck eines Partikels und dem Dampfdruck einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche ist durch die Kelvinsche Gleichung gegeben:

$$p_{H_2O}(\text{Tropfen}) \;=\; p_{H_2O}(\text{Flüssigkeit}) \cdot \exp\left(\frac{4\,\sigma_s\,M_r}{\rho\,R\,T\,d_P}\right) \tag{2.7}$$

mit σ_s : Oberflächenspannung = $7{,}275{\cdot}10^{-2}\,\mathrm{Nm^{-1}}$ bei 293 K
M_r: Molmasse des Solvents
ρ : Dichte des Solvents
d_P: Partikeldurchmesser

Für reine Wassertropfen mit den Durchmessern 20 nm und 100 nm sind die Quotienten $p_{H_2O}(\text{Tropfen})/p_{H_2O}(\text{Flüssigkeit})$ gleich 1,11 und 1,022. Der Kelvin-Effekt ist für Partikel größer als 0,1 μm damit zu vernachlässigen.
Das im Aerosolpartikel gelöste Salz führt zu einer Verringerung des Gleichgewichtsdampfdrucks an der Partikeloberfläche, so daß die Kondensation bei niedrigeren Sättigungsverhältnissen $p_{H_2O}/p^{Sat}_{H_2O}$ erfolgt als bei reinem Wasser. Nach dem Raoultschen Gesetz ist die Reduktion des Dampfdrucks für eine ideale Lösung proportional zum Molenbruch des Solvents. In realen Lösungen muß der Molenbruch durch die Aktivität ersetzt werden. Das Sättigungsverhältnis über Aerosolpartikeln ergibt sich nach *Tang und Munkelwitz* (1976) zu:

$$\frac{p_{H_2O}}{p^{Sat}_{H_2O}} \;=\; a_{H_2O} \cdot \exp\left(\frac{4\,\sigma_s\,M_r}{\rho\,R\,T\,d_P}\right) \tag{2.8}$$

Wenn der Kelvin-Effekt vernachlässigt werden kann, ergibt sich die Wasseraktivität in der Lösung aus dem Sättigungsverhältnis und damit per Definition aus der relativen Feuchte:

$$a_{H_2O} \;=\; \frac{p_{H_2O}}{p^{Sat}_{H_2O}} \;=\; \frac{\text{rel. Feuchte}}{100} \tag{2.9}$$

Mit Zunahme des Wasserdampfpartialdrucks kondensiert zusätzliches Wasser auf das Aerosoltröpfchen und die Wasseraktivität im Tropfen steigt. Reduziert man die relative Feuchte, so gibt der Aerosoltropfen wieder Wasser ab. Beim Deliqueszenzpunkt ist das chemische Potential des kristallinen Salzes gleich dem des gelösten Salzes.

$$\mu^*_{Salz}(s) \;=\; \mu^*_{Salz}(l) \;+\; RT \ln\left(\gamma_{Salz} \cdot \frac{m_{Salz}}{m^{\ominus}}\right) \tag{2.10}$$

mit m_{Salz}: Molalität des gelösten Salzes
$m^{\ominus}$: $1\ \mathrm{mol\,kg^{-1}}$
γ_{Salz} : Aktivitätskoeffizient

Tabelle 2.4: *Rekristallisations- und Deliqueszenzpunkte für verschiedene Salze bei einer Temperatur von 25°C* [Tang und Munkelwitz *(1994);* Tang *(1996)*]. *Natriumhydrogensulfat ist so stark hygroskopisch, daß die Rekristallisation nicht beobachtet werden kann.*

Aerosol-substrat	**Rekristallisations-feuchte**	**Deliqueszenz-feuchte**
$NaNO_3$	0,05 – 30% r. F.	74,5% r. F.
$NaHSO_4$	< 0,05% r. F.	52% r. F.
Na_2SO_4	57 – 59% r. F.	84% r. F.
NH_4NO_3	25 – 32% r. F.	62% r. F.
NH_4HSO_4	0,05 – 20% r. F.	40% r. F.
$(NH_4)_2SO_4$	37 – 40% r. F.	80% r. F.

Bei einer weiteren Reduktion der relativen Feuchte ist der kristalline Zustand des Partikels energetisch bevorzugt. Um diesen zu erreichen, müßte jedoch das gesamte Wasser des Tropfens verdampfen, damit sich Salzkeime bilden und Salzkristalle wachsen können. Letzterer Vorgang ist gehemmt und wird im allgemeinen nicht beobachtet. Vielmehr gibt der Tropfen mit abnehmender Feuchte kontinuierlich Wasser ab, und es entsteht ein übersättigter Tropfen. Im Gegensatz zum Wasser befindet sich das Salz des Aerosols nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Aerosoltropfen befindet sich solange in einem metastabilen Zustand bis eine kritische Übersättigung erreicht ist und Kristallisation stattfindet. Die als Rekristallisationsfeuchte bezeichnete relative Feuchte ist deutlich niedriger als die Deliqueszenzfeuchte und ebenfalls charakteristisch für die chemische Zusammensetzung des Aerosols. Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über experimentell bestimmte Deliqueszenz- und Rekristallisationsfeuchten einiger für die Atmosphäre relevanter Aerosole. Einige Salze wie z.B. NH_4HSO_4 und $NaNO_3$ sind so hygroskopisch, daß keine exakten Rekristallisationspunkte beobachtet werden können.
In Multikomponentensystemen beobachtet man ein ähnliches Verhalten wie bei Einkomponentensystemen. In Multikomponentensystemen ist der Deliqueszenzpunkt niedriger als der der Einzelkomponenten [*Potukuchi und Wexler* (1995)], und es werden mehrere Rekristallisationspunkte beobachtet [*Tang und Munkelwitz* (1993)].

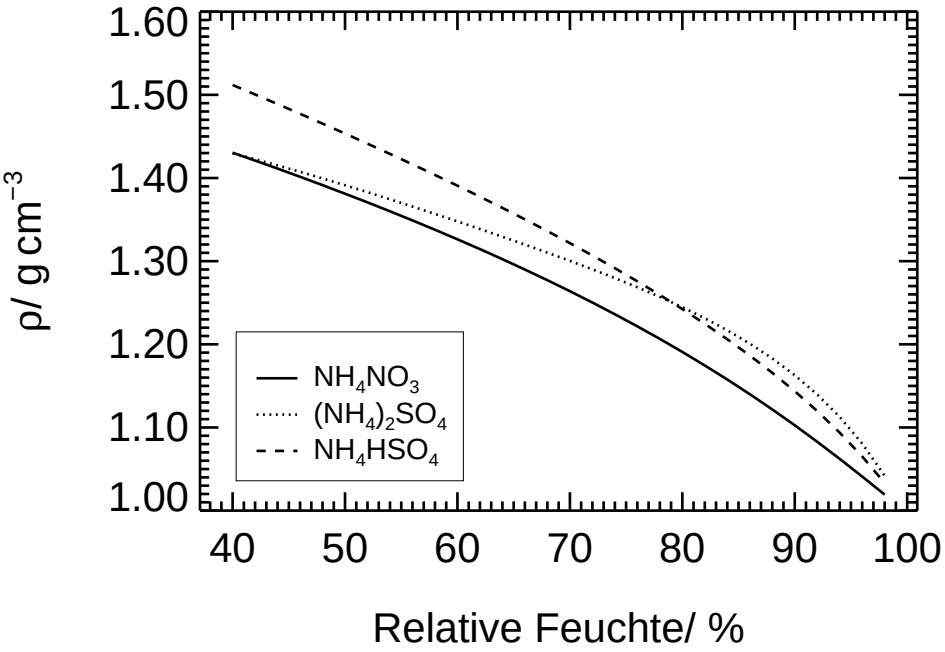


Abbildung 2.7: *Dichte der Aerosoltröpfchen in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (berechnet aus auf Meßdaten beruhenden Polynomen* [Tang und Munkelwitz *(1994);* Tang *(1996)*]*).*

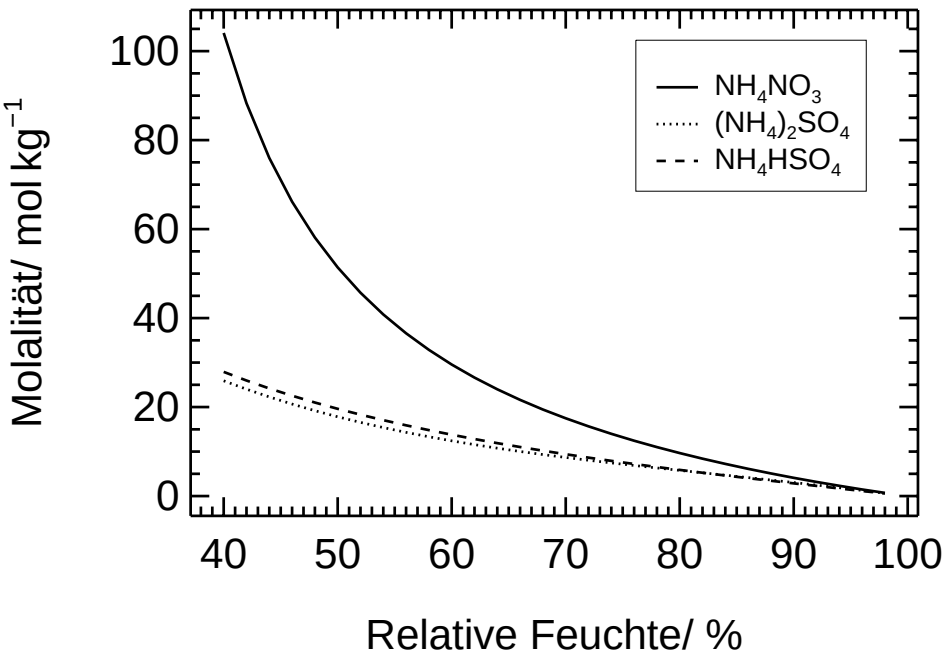


Abbildung 2.8: *Salzmolalitäten in den Aerosoltröpfchen in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (berechnet aus auf Meßdaten beruhenden Polynomen* [Tang und Munkelwitz *(1994);* Tang *(1996)*]*).*

Zur Beschreibung der Molalitäten, Dichten und Brechungsindizes der Tröpfchen wurden von *Tang und Munkelwitz* Polynome an Meßdaten aus Levitationsfallen-Messungen angepaßt [*Tang und Munkelwitz* (1994); *Tang* (1996)] (vgl. Abbildung 2.7 und 2.8). In den übersättigten Tröpfchen liegen je nach Luftfeuchte sehr hohe Molalitäten und Ionenstärken vor. Die Ionenstärke ist definiert als:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{n} m_i \cdot z_i^2 \tag{2.11}$$

mit I : Ionenstärke
m_i: Molalität des Ions
z_i : Ionenladung
n : Anzahl der Ionen

Für einen 1:1-Elektrolyten wie NH_4NO_3 und $NaNO_3$ entspricht die Ionenstärke der Molalität der Lösung. Aufgrund der doppelten Ionenladung erreichen Sulfat-Aerosole schon bei niedrigen Molalitäten sehr hohe Ionenstärken. Bei einer in der Atmosphäre typischen relativen Feuchte von 60 % würde reines NH_4NO_3-Aerosol eine Molalität von 30 $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ besitzen, d.h. pro Ion ist ein Wassermolekül vorhanden, bei 40% sind es pro 3,6 Ionen ein Wassermolekül.
Metastabile Aerosole sind in der Atmosphäre nach *Rood et al.* (1989) und *Shaw und Rood* (1990) häufig vertreten. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich metastabile Aerosole untersucht. Die übersättigten Partikel entstehen, wenn die bei einer relativen Feuchte von $\approx 100\%$ in einer Vorkammer erzeugten Partikel (vgl. Kapitel 3.1), in die auf eine relative Feuchte zwischen $50-80\%$ befeuchtete Reaktionskammer eingelassen werden.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

Die Untersuchung der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an wäßrigen Aerosoltröpfchen erfolgte in einer großen Reaktionskammer. Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau der Reaktionskammer sowie die Meßprinzipien einiger ausgewählter Meßgeräte vorgestellt.

3.1 Aufbau der Reaktionskammer

Die Messungen zur Untersuchung der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse erfolgten in einer großen Reaktionskammer bei Raumtemperatur und Normaldruck [*Mentel et al.* (1996); *Mentel und Wahner* (1996)]. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der Reaktionskammer. Einen Überblick über die Meßanalytik an der Reaktionskammer gibt Tabelle 3.1.

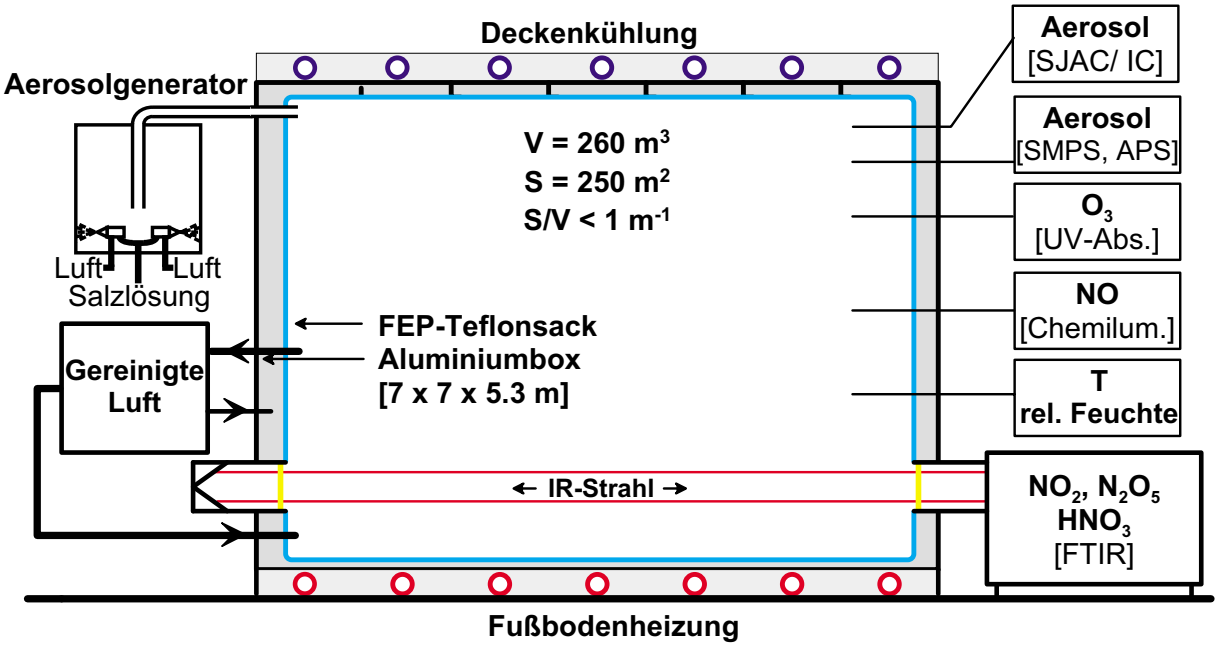


Abbildung 3.1: *Schematische Darstellung der Reaktionskammer*

Tabelle 3.1: *Analytik an der Reaktionskammer*

Meßgröße	Genauigkeit	Zeitauflösung	Meßgerät
Gasphasenanalytik			
$[NO_2]$, $[HNO_3]$ $[N_2O_5]$	$\pm(20-0,3)$ ppb $\pm(40-0,3)$ ppb	≥ 2 min	FTIR-Spektrometer *Bruker* IFS 120 HR
$[O_3]$	± 1 ppb	60 s	UV-Ozonanalysator, *Ansyco* O_3 41 M
[NO]	± 1 ppb	30 s	Chemilumineszenzdetektor, *Eco Physics* CLD 770 ppt mit PLC 760
oxygenierte Kohlenwasserstoffe		60 min	GC-MS †
Temperatur- und Drucksensoren			
relative Feuchte T	$\pm 1\%$ $\pm 0,2$ K	kontin. kontin.	Feuchtesensoren Vaisala Typ 135Y
T	$\pm 0,1$ K	kontin.	Temperatursensoren Pt-100
$\Delta p_{\text{Kammer}-\text{Umgebung}}$ p_{Kammer}	$\pm 0,5\%$	kontin.	Drucksensoren *MKS* Baratron 223B *MKS* Baratron 122A
Aerosolanalytik			
Anzahlkonzentration 0,02 - 0,5 μm 0,7 - 20 μm	$\pm 20\%$	400 s 360 s	Partikelmeßgeräte SMPS 3071A mit CPC 3022 APS 3320
$[NO_3^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[NH_4^+]$		15 min	SJAC §
N_{tot}		kontin.	CPC ‡‡

† *GC-MS: in Experiment XVI, XVIII und XVII eingesetzt.*
§ *SJAC: in Experiment I, III, IV, VI, VIII, X, XIX, XX und XXII eingesetzt.*
‡‡ *CPC: in Experiment X und XXII eingesetzt.*

Die Reaktionskammer ist ein doppelwandiges System mit gasdichten Aluminiumaußen- und chemisch inerten FEP-Teflon Innenwänden mit einem Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von ca. 0,96 m^{-1}. Um Memory Effekte durch Permeation der Spurengase aus dem Teflonsack in den Zwischenraum oder umgekehrt zu vermindern, wird der Zwischenraum kontinuierlich mit trockener gereinigter Luft gespült. Der Konzentrationsgradient zwischen Zwischenraum und Sack führt zu einem permanenten langsamen Verlust der Spurengase aus der Reaktionskammer.
Um die durch natürliche Konvektion limitierte Mischzeit zu verkürzen, besteht ein Temperaturgradient zwischen Kammerboden und -decke. Dieser Gradient wird durch eine

Deckenkühlung und eine im Zeitabstand von 2 h gepulst betriebene Fußbodenheizung aufgebaut. Aufgrund des gepulsten Betriebes oszilliert die Kammertemperatur sinusförmig (siehe Abbildung 4.12). Die typische Mischzeit der Kammer beträgt ca. 5 – 10 min. Durch Messungen der Aerosolverteilung in 1 m und 4,5 m Höhe konnte gezeigt werden, daß auch eine gute Vertikaldurchmischung vorliegt (siehe Kapitel 3.2.4). Die Aerosole werden in einer Vorkammer mit einem von *Stier* (1996) aufgebauten Aerosolgenerator durch Versprühen einer wäßrigen Lösung ($c_{\mathrm{Salz}} = 10\,\mathrm{g\,L^{-1}}$) des zu untersuchenden Salzes erzeugt. Große sowie mehrfach geladene Partikel werden in der Vorkammer abgeschieden [*Behnke et al.* (1991)], während kleine Partikel mit dem Erzeugerluftstrom in die Kammer gelangen.

3.2 Bestimmung der Aerosolgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Aerosolgrößenverteilung werden zwei Meßgeräte eingesetzt, die verschiedene physikalische Eigenschaften der Partikel ausnutzen. Mit dem Elektromobilitätsanalysator (SMPS: **S**canning **M**obility **P**article **S**izer, EPC 3071 und CPC 3022, *TSI*) ist es möglich, die Größenverteilung von Aerosolen im Bereich von 0,02 μm - 0,5 μm anhand ihrer Beweglichkeit im elektrischen Feld zu messen. Der aerodynamische Partikelanalysator (APS 3320: **A**erodynamic **P**article **S**izer, *TSI*) ist ein Flugzeitspektrometer, das die Geschwindigkeit des Teilchens in einem durch eine Düse beschleunigten Luftfluß mißt. Mit dem APS lassen sich Größenverteilungen von Aerosolen im Bereich von 0,7 μm - 20 μm bestimmen. Im Folgenden wird die Funktionsweise dieser beiden Meßgeräte erläutert.

3.2.1 Funktionsweise des SMPS

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des SMPS schematisch dargestellt. Das SMPS besteht aus einem elektrodynamischen Klassifizierer, in dem eine monodisperse Partikelfraktion aus einem Aerosolstrom isoliert wird, und einem Kondensationskernzähler, in dem die Anzahlkonzentration der Partikelfraktion bestimmt wird.
Ein Probenstrom von 0,3 $\mathrm{L\,min^{-1}}$ wird über einen Impaktor gesaugt, der zur Begrenzung des maximalen Partikeldurchmessers im Klassifizierer dient. Anschließend wird in einer radioaktiven Krypton-Quelle (^{85}Kr) eine wohldefinierte Ladungsverteilung der Partikel eingestellt. Ist die Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel geringer als $1{\cdot}10^7$ Partikel $\mathrm{cm^{-3}}$ und die Flußrate geringer als 5 $\mathrm{L\,min^{-1}}$, so stellt sich eine Boltzmann-Gleichgewichtsverteilung der Partikelladungen ein. Für Partikel mit Durchmessern $d_P > 50\,\mathrm{nm}$ kann die Ladungsverteilung auf den Partikeln mit einer Normalverteilung approximiert werden[1] [*Gunn* (1956, 1967)]:

$$f_n \;=\; \sqrt{\frac{K_E\, e^2}{\pi\, d_P\, k_B\, T}} \cdot \exp\left(-\frac{K_E\, n^2\, e^2}{d_P\, k_B\, T}\right) \tag{3.1}$$

[1]Die Ladungsverteilung läßt sich nur dann durch eine Normalverteilung approximieren, wenn die elektrischen Leitfähigkeiten der negativ und positiv geladenen Partikel identisch sind. Andernfalls ergibt sich eine asymmetrische Ladungsverteilung.

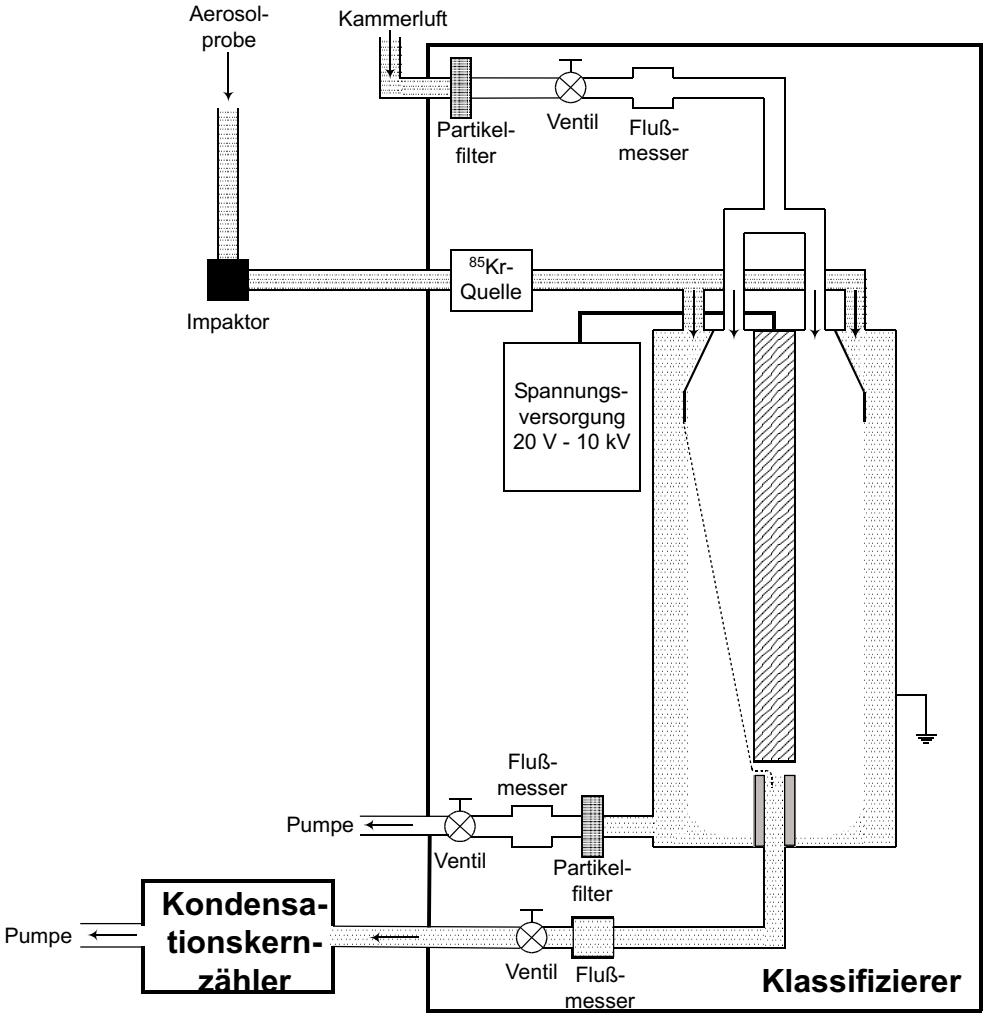


Abbildung 3.2: *Schematische Darstellung des Elektromobilitätsanalysators (SMPS).*

mit f_n : Anteil der Gesamtkonzentration der n Ladungen trägt
K_E: $(4\,\pi\,\varepsilon_0)^{-1} = 8{,}988{\cdot}10^9\,\mathrm{m\,F^{-1}}$
ε_0 : elektrische Feldkonstante $= 8{,}854{\cdot}10^{-12}\,\mathrm{F\,m^{-1}}$
n : Zahl der Ladungen
e : Elementarladung
d_P : Partikeldurchmesser
k_B : Boltzmann-Konstante
T : Temperatur

Für Partikel mit Durchmessern $d_P < 50\,\mathrm{nm}$ muß die Ladungsverteilung auf den Partikeln nach der Theorie von *Fuchs* (1963) berechnet werden, da für sehr kleine Partikel der geladene Anteil an Partikeln durch die Boltzmann-Gleichgewichtsverteilung unterschätzt wird. So wird z.B. für 20 nm große Partikel das Verhältnis von einfach geladenen zu ungeladenen Partikeln durch die Boltzmann-Verteilung um etwa einen Faktor 3 unterschätzt ($f_1/(2f_0) = 0{,}159$ bzw. 0,058) [*Willeke und Baron* (1993)]. Die Differentialgleichungen der Fuchs Theorie sind sehr komplex und können nur numerisch gelöst werden (siehe auch [*Hoppel und Frick* (1986); *Wiedensohler* (1988)]).

Der Klassifizierer besteht aus zwei hochpolierten koaxialen zylindrischen Elektroden, von denen die innere negativ geladen ist und die äußere an Masse anliegt. Positiv geladene Partikel werden von der inneren Elektrode angezogen und müssen auf ihrem Weg eine laminare Strömung partikelfreier Luft, die auch als Schichtfluß bezeichnet wird, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $3\,\mathrm{L\,min^{-1}}$ durchqueren. Dieser Luftstrom besteht aus von Partikeln befreiter Kammerluft, besitzt also die gleiche relative Feuchte wie die Aerosolprobe. Experimente mit trockener Luft als Schichtfluß haben gezeigt, daß die Partikel auf ihrem Weg durch den Klassifizierer einen Masseverlust von bis zu 30% bei Verwendung von trockener Luft als Schichtfluß erleiden. Durch Verwendung von Kammerluft wird ein Trocknen bzw. Wachsen der Aerosole weitgehend vermieden.
Die Trajektorie des Partikels ist abhängig von der Flußrate, der Analysatorgeometrie, dem elektrischem Feld, dem Partikeldurchmesser und der Zahl der Ladungen auf dem Partikel [*Knutson und Whitby* (1975)]. Abhängig von ihrer Elektromobilität treffen die Partikel in unterschiedlichem Abstand vom Einlaßpunkt auf die innere Elektrode. Durch einen schmalen Schlitz an der inneren Elektrode verlassen Partikel eines engen Elektromobilitätsbereichs den Klassifizierer als „monodisperses“Aerosol. Die Elektromobilität Z_P eines Aerosolpartikels ist ein Maß dafür, wie schnell ein elektrisch geladenes Teilchen auf ein elektrisches Feld reagiert. Sie ist definiert als elektrische Geschwindigkeitskomponente v_e pro elektrische Feldstärke E. Setzt man die auf das Partikel wirkenden Kräfte — elektrische und Stokes Kraft — gleich, so erhält man die resultierende Geschwindigkeit des Partikels im elektrodynamischen Klassifizierer.

$$v_e = \frac{n \cdot e \cdot C_c \cdot E}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_P} \tag{3.2a}$$

$$\Longleftrightarrow\ Z_P = \frac{v_e}{E} = \frac{n \cdot e \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_P} \sim \frac{n}{d_P} \tag{3.2b}$$

mit
v_e : elektrische Geschwindigkeitskomponente
Z_P: Elektromobilität
n : elektrische Ladung des Teilchens
e : Elementarladung
C_c : Cunningham Korrekturfaktor
E : elektrische Feldstärke
η : Viskosität der umgebenden Luft
d_P : Partikeldurchmesser

Hierbei berücksichtigt der Cunningham Korrekturfaktor C_c, daß Luftmoleküle auf Partikel mit Durchmessern in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge λ der Luftmoleküle eine geringere Reibungskraft ausüben als nach dem Stokesschen Gesetz berechnet wird. Das Stokessche Gesetz ist nur dann gültig, wenn die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Partikel an der Oberfläche des Partikels null ist, was für sehr kleine Partikel nicht erfüllt ist. Für Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm beträgt $C_c = 108$, für Partikel mit $d_P = 1\,\mu$m nur noch 1,164. Der Cunningham Korrekturfaktor läßt sich nach

der empirischen Gleichung 3.3 berechnen.

$$C_c \;=\; 1 + \frac{\lambda}{d_P} \cdot \left[2,34 + 1,05 \cdot \exp\left(-0,39\,\frac{d_P}{\lambda}\right)\right] \tag{3.3}$$

Die elektrische Mobilität ist bei bekannter Anzahl an Ladungen n nach Gleichung 3.2b also ein Maß für den Durchmesser d_P. Durch eine kontinuierliche Variation der elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden ist es möglich, einen großen Bereich an Elektromobilitäten zu erfassen, da jeweils eine andere Fraktion mit entsprechender Mobilität den Schlitz erreicht. Für die Umrechnung der Elektromobilitätsverteilung in eine Größenverteilung ist zu beachten, daß ein Partikel mit der Ladung $n=1$ und einem Durchmesser d_{P1} die gleiche Elektromobilität besitzt wie ein Partikel mit $n=2$ und einem Durchmesser $d_{P2} > d_{P1}$. Für die größten Partikel mit der Ladung $n=1$, die den Impaktor noch passieren können, hat das Partikel gleicher Elektromobilität mit $n=2$ einen Durchmesser d_{P2}, der größer ist als der Grenzdurchmesser des Impaktors, so daß die Umwandlung der Elektromobilitätsverteilung in eine Größenverteilung bei bekannter Verteilung der Partikelladungen eindeutig ist. Eine ausführliche Beschreibung der Umwandlung findet man z.B. in der Dissertation von *Stier* (1996).
Im Kondensationskernzähler werden die Partikel durch Aufdampfen von 1-Butanol vergrößert, so daß sie in einer Streulichtmessung erfaßt werden können. Die minimale Partikelgröße, die vom verwendeten Modell CPC 3022 erfaßt werden kann, beträgt 20 nm. Pro Elektromobilitätsklasse kann eine maximale Teilchenzahldichte von $1{\cdot}10^5$ Partikel cm^{-3} erfaßt werden.

3.2.2 Funktionsweise des APS

Das APS (APS 3320, *TSI*) bestimmt die Partikelgrößenverteilung anhand einer Flugzeitmessung. Dazu wird der Aerosolprobenstrom von $5 \pm 0{,}1\,\mathrm{L\,min}^{-1}$ direkt nach dem Einlaß im Verhältnis 1:4 aufgeteilt. Der kleinere Probenstrom fließt durch die innere Kapillare, während der Schichtstrom von Partikeln gereinigt und dann wieder zum Aerosolstrom hinzugefügt wird (vgl. Abbildung 3.3). Dadurch werden die Teilchen im Zentrum des Strahls fokussiert. In einer Düse wird der Luftstrom auf eine Geschwindigkeit $> 100\,\mathrm{m\,s}^{-1}$ beschleunigt. Nur Partikel, die kleiner als $0{,}3\,\mu$m sind, besitzen beim Verlassen der Düsenöffnung etwa die gleiche Geschwindigkeit wie der Luftstrom. Zwei sich leicht überlappende Laserstrahlen sind im Teilchenstrahl mit einem Abstand von $100\,\mu$m positioniert. Wenn ein Partikel den 1. Laserstrahl passiert, generiert es einen sehr kurzen Lichtpuls, der von einer Photodiode detektiert wird. Ein weiterer Lichtpuls entsteht, wenn das Teilchen den 2. Laserstrahl passiert. Das Zeitintervall zwischen den beiden Pulsen wird erfaßt und zur Bestimmung der mittleren Teilchengeschwindigkeit zwischen den beiden Strahlen verwendet. Der Strömungswiderstand, also die Kraft, die die in der Düse beschleunigte Luft auf die

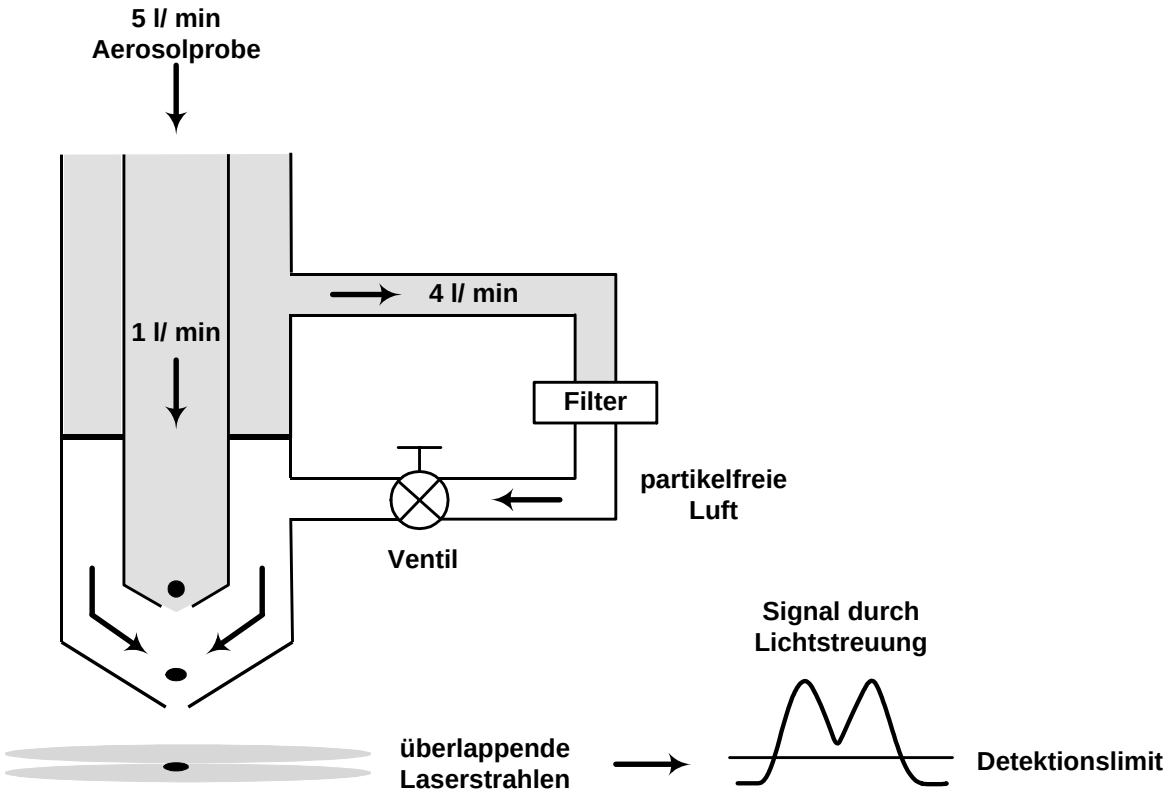


Abbildung 3.3: *Schemazeichnung, die das Funktionsprinzip des APS erläutert*

Partikel ausübt, ist durch die Strömungswiderstandsgleichung gegeben [*Hinds* (1999b)]:

$$F_D \;=\; m_P \cdot a \;= \frac{1}{2}\rho_G \cdot v^2 \cdot A_P \cdot C_D \cdot \frac{\chi}{C_c} \tag{3.4a}$$

$$\Longleftrightarrow \; a \;= \frac{3}{4}\,\frac{\rho_G}{\rho_P} \cdot \frac{v^2}{d_P} \cdot C_D \cdot \frac{\chi}{C_c} \tag{3.4b}$$

mit
- F_D : Strömungswiderstand
- a : Partikelbeschleunigung
- m_P: Partikelmasse $= \frac{\pi}{6} \cdot \rho_P \cdot {d_P}^3$
- d_P : Partikeldurchmesser
- ρ_P : Dichte der Aerosolpartikel
- ρ_G : Dichte des strömenden Mediums
- v : Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und umgebender Luft $= v_P - v_G$
- A_P: der Strömung entgegenstehende Partikelquerschnittsfläche $= \frac{\pi}{4} \cdot {d_P}^2$
- C_D: Strömungswiderstandskoeffizient
- χ : Formfaktor (= 1 für sphärische Partikel)
- C_c : Cunningham Korrekturfaktor

Der Strömungswiderstandskoeffizient ist eine Funktion der Reynoldsschen Zahl *Re*, die ein Maß für die Laminarität bzw. Turbulenz einer Strömung in einem Rohr oder um ein Hindernis herum ist. Die Reynoldssche Zahl ist definiert als Verhältnis zwischen Trägheits-

und Reibungskraft, F_T und F_R, in einer Strömung:

$$Re \;=\; \frac{F_T}{F_R} \;=\; \frac{\rho_G \cdot v \cdot d_P}{\eta} \tag{3.5}$$

mit η der Viskosität des strömenden Mediums.
Für Partikelbewegungen im Stokes Regime, also $Re < 1$, gilt

$$C_D \;=\; \frac{24}{Re} \qquad \text{für } Re \;<\; 1 \tag{3.6}$$

so daß die Beschleunigung, die das Partikel in der Düse erfährt, gegeben ist durch

$$a_{\text{Stokes}} \;= \frac{18\,\eta \cdot v \cdot \chi}{\rho_P \cdot {d_P}^2 \cdot C_c(d_P)} \tag{3.7a}$$

$$= \frac{18\,\eta \cdot v}{\rho_0 \cdot {d_{ae}}^2 \cdot C_c(d_{ae})} \tag{3.7b}$$

Große Partikel werden in der Düse des APS langsamer beschleunigt als kleine, brauchen also länger, um die Strecke zwischen den beiden Laserstrahlen zu durchqueren.
Ein in der Aerosoltechnologie vielfach verwendeter Äquivalentdurchmesser ist der aerodynamische Durchmesser d_{ae}. Unter diesem versteht man den Durchmesser eines hypothetischen sphärischen Partikels ($\chi = 1$) der Dichte $\rho_0 = 1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$, das die gleiche Sinkgeschwindigkeit besitzt wie das reale Teilchen. Die Beschleunigung eines Teilchens mit dem Partikeldurchmesser d_{ae} ist nach Gleichung 3.7b im Stokes Regime nur abhängig vom Partikeldurchmesser, nicht jedoch von der Partikelform oder der Dichte der Partikel. Über eine Kalibrationskurve wird die Flugzeit in einen aerodynamischen Durchmesser umgerechnet.
Die Beschleunigung in der Düse führt zu Reynoldsschen Zahlen außerhalb des Stokes Regimes. Nach *Chen et al.* (1990) ergeben sich in der Düse des APS für Partikelgrößen von $1-20\,\mu\mathrm{m}$ Reynoldssche Zahlen von $Re = 1{,}16-163{,}0$. Für den Übergangsbereich zwischen Stokes und Newtons Gesetz ergibt sich der Strömungswiderstandskoeffizient zu

$$C_D \;=\; \frac{24}{Re} \cdot \left(1 + 0{,}15 \cdot Re^{0{,}687}\right) \qquad \text{für } 2 \;<\; Re \;<\; 500 \tag{3.8}$$

so daß sich für die Beschleunigung in der Düse des APS ergibt:

$$a \;=\; a_{\text{Stokes}} \cdot \left(1 + 0{,}15 \cdot Re^{0{,}687}\right) \tag{3.9}$$

Die Beschleunigung der Partikel ist also abhängig von der Reynoldsschen Zahl. Die vom APS gemessene Partikelgröße ist daher zusätzlich zum aerodynamischen Durchmesser auch von Faktoren wie der Gasdichte, Dichte der Aerosolpartikel und Partikelform abhängig. So erfahren zum Beispiel Partikel mit größerer Dichte außerhalb des Stokes Regimes einen kleineren Strömungswiderstand als Partikel mit kleinerer Dichte und werden daher in der Düse weniger beschleunigt. Dies führt bei Verwendung einer Kalibrationskurve von Partikeln niedrigerer Dichte zu einer Überschätzung der Partikelgröße. Nach *Chen et al.* (1990) ist dieser Effekt für Dichten der Aerosolpartikel von kleiner als $2\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ und

Partikeldurchmesser von kleiner als 5 μm jedoch vernachlässigbar. Da diese Bedingungen für die in dieser Arbeit untersuchten Aerosolpartikel erfüllt sind, kann der Effekt vernachlässigt werden.
Durch die hohe Beschleunigung in der Düse werden flüssige Partikel zu Ellipsoiden deformiert. Diese haben einen größeren Strömungswiderstand als sphärische Partikel und erreichen eine größere Endgeschwindigkeit, so daß sie als zu kleine Partikel erfaßt werden. Rotationsellipsoide mit einem Axialverhältnis von 2:1 können einen Fehler von bis zu einem Faktor 2 verursachen [*Hinds* (1999b)]. Es gibt keine einfache Methode, um diesen Fehler zu korrigieren.
Ein Koinzidenzfehler kann, wenn Aerosolbeladungen von 10^3 Partikel cm^{-3} pro Größenklasse nicht überschritten werden, für das eingesetzte APS-Modell aufgrund der Geometrie der Laserstrahlen vernachlässigt werden. Erreicht ein 2. Teilchen die Bestimmungszone, bevor das erste sie verlassen hat, so erhält man nicht das in Abbildung 3.3 dargestellte typische Doppelmaximum, sondern mehr als zwei Maxima und das Ereignis wird als fehlerhaft klassifiziert. Ein einzelnes Maximum wird als ein Rauschen des Detektors oder Phantompartikel[2] interpretiert.
Eine weitere Fehlerquelle bei Messungen mit dem APS stellt der Luftdruck am Meßort dar. Bei niedrigeren Drücken sind die Luftdichte und die Viskosität und damit auch der Strömungswiderstand geringer, so daß die Partikelgröße in der Messung überschätzt wird. Eine Druckreduktion um 10% führt zu einer Überschätzung der Größe um 14% für Partikel größer 1 μm.
Das APS mißt nur bis zu Aerosolbeladungen von 10^3 Partikel cm^{-3} pro Größenklasse zuverlässig. Bei höheren Aerosolbeladungen nehmen die Koinzidenzfehler stark zu. Um auch bei größeren Aerosolbeladungen mit dem APS messen zu können, kann man die zu untersuchende Luftprobe über eine Verdünnungsstufe wahlweise 100:1 oder 20:1 verdünnen. In der in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Verdünnungsstufe 20:1 (Modell 3302A, *TSI*) werden 0,25 L min^{-1} der Aerosolprobe isokinetisch durch eine Kapillare gesaugt, während die restliche Luft über Filter von den Partikeln befreit wird. Beide Luftströme werden vor Einlaß in das APS wieder vereint. Das Verdünnungsverhältnis R ergibt sich nach Gleichung 3.10:

$$R = \frac{F_{\mathrm{APS}}}{F_{\mathrm{Kapillare}}} \tag{3.10}$$

Die Flußrate durch die Kapillare läßt sich nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz berechnen, da eine laminare Strömung vorliegt:

$$F_{\mathrm{Kapillare}} = \Delta p \cdot \frac{\pi \cdot d^4}{128 \cdot \eta \cdot L} \tag{3.11}$$

[2]Zur Detektion sogenannter Phantompartikel siehe *Heitbrink et al.* (1991). In Vorläufermodellen des eingesetzten APS wurde beispielsweise als Transitzeit zwischen den Laserstrahlen, die Zeit zwischen dem 1. Lichtpuls des Partikels und dem darauffolgenden Partikel registriert, wenn der 2. Lichtpuls nicht über dem Dektektionslimit lag. Anstelle von 2 realen Partikeln wurde daher ein Phantompartikel, d.h. ein nicht existentes Partikel, detektiert.

mit Δp : Druckdifferenz zwischen beiden Kapillarenden
η : Viskosität der Luft ($\eta_{Luft} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ N $\cdot$ s $\cdot$ m^{-2} bei STP)
L : Länge der Kapillare = 13,4 cm
F : Flußrate in L min^{-1}
d : Durchmesser der Kapillare = 0,14 cm bzw. 0,09 cm

Durch Anpassen des Druckabfalls über der Kapillare läßt sich die gewünschte Verdünnung einstellen. Verluste großer Partikel in der Kapillare werden durch eine experimentell bestimmte Effizienzkurve berücksichtigt. Für Partikeldurchmesser kleiner 4 μm beobachtet man keine Verluste in der Verdünnungsstufe. Mit steigendem Partikeldurchmesser nimmt die Effizienz stetig bis auf etwa 37% bei $d_P = 20\,\mu$m ab.

3.2.3 Überprüfung der Größenklassenzuweisung durch das SMPS mit Latex-Partikeln

Zur Überprüfung der Größenklassenzuweisung durch das SMPS werden monodisperse sphärische Latexpartikel bekannter Größe vermessen. Durch Zerstäuben von mit ultrareinem Wasser (Milli-Q, *Millipore*) hergestellten Latex-Suspensionen durch einen Aerosolgenerator (Constant Output Atomizer 3076, *TSI*) wird eine konstante Aerosolquelle über das Meßintervall von 300 s erzeugt. Die verwendeten Standards sowie die von den Meßgeräten ausgegebenen Durchmesser sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.3: *Überprüfung der Größenklassenzuweisung durch das SMPS mit Latex-Standards. Das SMPS bestimmt die Partikelgröße mit einer Größenklassenauflösung von* $\Delta \ln d_P = 0{,}036$.

Soll-Durchmesser/ μm	**gemessener Durchmesser/ μm**	**Größenklassenintervall/ μm**
0,0977	0,09823	0,0965 - 0,1000
0,506	0,5048	0,4958 - 0,5140
0,745	0,7365	0,7365 - 0,7635

Die Übereinstimmung zwischen Soll-Durchmesser und gemessenem Durchmesser ist sehr gut (besser $\pm 0{,}5$ Kanäle), so daß davon ausgegangen werden kann, daß eine korrekte Größenklassenzuweisung durch das SMPS erfolgt.

3.2.4 Homogenität der Aerosolverteilung in der Kammer

Die stationäre Sinkgeschwindigkeit v_{TS} der Partikel, bei der die den Luftwiderstand beschreibende Stokes-Kraft und die Gravitationskraft im Gleichgewicht sind, ist gegeben durch [*Hinds* (1999b)]:

$$v_{TS} = \frac{\rho_P \cdot {d_P}^2 \cdot g \cdot C_c}{18 \cdot \eta \cdot \chi} \tag{3.12}$$

mit η : Viskosität der Luft
d_P: Partikeldurchmesser
C_c: Cunningham Korrekturfaktor
ρ_P: Partikeldichte
g : Erdbeschleunigung
χ : Formfaktor, $\chi = 1$ für flüssige Partikel, die als sphärisch angenommen werden können [*Davies* (1979)]

Für Partikel der Dichte $1{,}4\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ ergibt sich bei einem Partikeldurchmesser von $0{,}1\,\mu$m eine Sinkgeschwindigkeit von $1{,}24{\cdot}10^{-6}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$, für $1\,\mu$m große Partikel $4{,}79{\cdot}10^{-5}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ und für Partikel von $10\,\mu$m $4{,}20{\cdot}10^{-3}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$. Bei einer Kammerhöhe von 5,3 m benötigt ein $10\,\mu$m großes Partikel 21 min, um die gesamte Höhe zu durchfallen. Dem entgegen wirkt die sich aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen Wand und Umgebung ausbildende konvektive Strömung in der Kammer. *Prandtl* (1949) bestimmte experimentell die maximale Geschwindigkeit v_{Gas} der Luft zu:

$$v_{\mathrm{Gas}} = 0,55 \cdot \sqrt{g \cdot H \cdot \alpha \cdot \Delta T} \tag{3.13}$$

mit H : Kammerhöhe
α : thermischer Ausdehnungskoeffizient der Luft ($=3{,}67{\cdot}10^{-3}\mathrm{K^{-1}}$)
ΔT: Temperaturdifferenz
g : Erdbeschleunigung

Bei einer angenommenen Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gas von nur 0,01 K bei 295 K ergibt sich eine maximale Luftgeschwindigkeit von $0{,}24\,\mathrm{cm\,s^{-1}}$ in der Kammer. Es ist zu erwarten, daß diese konvektive Turbulenz für eine homogene Durchmischung der Kammer sorgt.
Um die Homogenität der Aerosolverteilung in der Kammer zu überprüfen, wurde mit Hilfe des APS abwechselnd die Partikelgrößenverteilung von NH_4HSO_4-Aerosol bei 55% relativer Feuchte ($\rho = 1{,}42\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) in 1 m und 4,5 m Höhe gemessen. Hierbei ergab sich im Rahmen der Meßgenauigkeit — die Partikelverluste der Ansaugleitung für die Messung in 4,5 m Höhe sind aufgrund der längeren Rohrleitung etwas höher als die für die Messung in 1 m Höhe — eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Abbildung 3.4). Der Unterschied zwischen beiden Messungen ist $< 5\%$ und quasi konstant über alle Größenklassen.
In den Experimenten zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit wurde beobachtet, daß die HNO_3-Bildung in der Regel mit einem Wachstum der Partikel verbunden ist (vgl. Kapitel 5.3). Da die HNO_3-Bildung durch einen Gaseinlaß in die Kammer initiiert wird, kann neben der Aufnahme von HNO_3 und anschließender Kondensation von Wasser

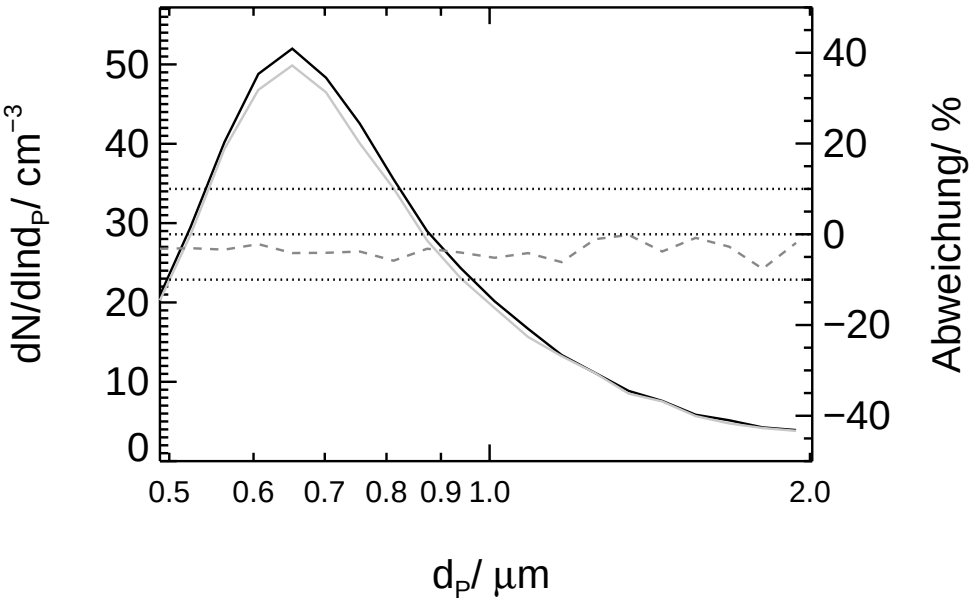


Abbildung 3.4: *Vergleich der mit dem APS gemessenen Partikelgrößenverteilung in 1 m und 4 m Kammerhöhe. Die Messungen erfolgten in einem Abstand von 6 min. Die durchgezogenen Linien geben die auf der linken Ordinate wiedergegebene Partikelanzahldichte in 1 m (schwarz) bzw. 4 m Höhe (grau) wieder. Die gestrichelte Linie zeigt die prozentuale Abweichung des Meßwertes bestimmt in 4 m Höhe gegenüber dem Meßwert gemessen in 1 m Höhe (auf der rechten Ordinate wiedergegeben). Zur Orientierung sind ± 10% und 0%-Abweichung als gepunktete Linien eingezeichnet.*

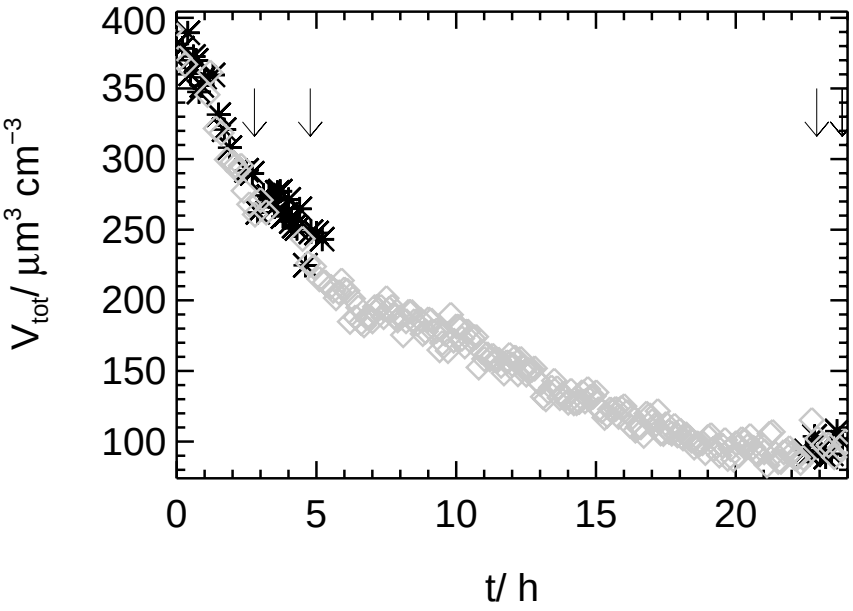


Abbildung 3.5: *Vergleich der Partikelvolumendichte in 1 m (dunkle Symbole) und 4 m (helle Symbole) Kammerhöhe. Die Pfeile markieren die Zeitpunkte, zu denen synthetische Luft in die Kammer eingelassen wurde.*

auf die Partikel ein Aufwirbeln schwerer bereits abgesunkener Teilchen durch den Gaseinlaß als Ursache der Verschiebung der Größenverteilung nicht ausgeschlossen werden. In einem Referenzexperiment wurde untersucht, welchen Einfluß der Einlaß eines Gases auf die Partikelmessung hat. Beim Einlaß von synthetischer Luft in die Kammer wurde keine Zunahme der Partikelvolumendichte beobachtet (vgl. Abbildung 3.5). Die Partikelvolumendichte ist im Rahmen der Meßgenauigkeit auch nach Einlaß der synthetischen Luft in 1 und 4 m Höhe identisch. Das bei der HNO_3-Bildung beobachtete Partikelwachstum ist also nicht auf ein Aufwirbeln von abgesunkenen, schwereren Partikeln aus dem unteren Kammerbereich zurückzuführen.

3.3 Messung der Gasphasenzusammensetzung

Aus Stickstoffdioxid und Ozon wird in situ das reaktive Zwischenprodukt N_2O_5 gebildet. Zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an wäßrigen Aerosolpartikeln wird die Gasphasenkonzentration von NO_2, N_2O_5 und HNO_3 on line mit einem hochauflösenden FTIR-Spektrometer verfolgt. Zur Klärung der Ursache für die in einigen Experimenten beobachteten stark reduzierten Reaktionswahrscheinlichkeiten (siehe Kapitel 6) war zusätzlich die Analyse der Zusammensetzung der Kammerluft bezüglich flüchtiger organischer Verbindungen notwendig. Diese Analyse erfolgt mit einem GC-MS-System.

3.3.1 Konzentrationsbestimmung mittels FTIR-Spektroskopie

Die Bestimmung der Gasphasenkonzentrationen von NO_2, N_2O_5 und HNO_3 in der Reaktionskammer erfolgt mit einem hochauflösenden **F**ourier-**T**ransformations-**I**nfra**r**ot (FTIR)-Spektrometer (IFS 120 HR, *Bruker*). In einigen Experimenten wurde auch die α-Pinen-, CO-, HCHO-, N_2O- und O_3-Konzentration aus den IR-Spektren bestimmt.
Die Lichtweglänge bei den Experimenten betrug 15 m bzw. bei Verwendung einer Vielfachreflexionszelle 69,25 m. Bei einer Lichtweglänge von 15 m wird der IR-Strahl durch ein Silberchlorid-Fenster in die Kammer geleitet, mit Hilfe eines Retroreflektors seitlich versetzt und zum Spektrometer zurückgeführt. Der IR-Strahl wird 0,85 m über dem Kammerboden durch die Kammer geführt.
Eine von *Sohn* (1998) aufgebaute Vielfachreflexionszelle nach *White* (1942) wurde vereinfacht, so daß Lichtweglängen von 45,25 m bis $\sim$ 380 m erreicht werden können. In der von *Sohn* (1998) aufgebauten Vielfachreflexionszelle betrug die minimale Lichtweglänge 144 m. Bei den in dieser Arbeit typischen relativen Feuchten von $\geq 60\%$ beobachtet man bei solchen Lichtweglängen eine Totalabsorption der IR-Strahlung im NO_2-Bestimmungsintervall. Um dennoch NO_2 bestimmen zu können, sind bei Feuchten von 60% maximal 8 Kammerdurchgänge möglich, was einer Lichtweglänge von 69,25 m entspricht.
Während der Experimente wird das FTIR-Spektrometer als Einstrahlspektrometer genutzt. Es werden Spektren im Wellenzahlenbereich von 6000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} mit einer Auflösung von 0,1 cm^{-1} aufgenommen. Die Information, die durch eine höhere Auflösung

der Spektren gewonnen werden kann, ist beschränkt durch die Stoß- und Druckverbreiterung der Rotationslinien kleiner Moleküle in der Gasphase, die bei Normaldruck eine Halbwertsbreite von etwa 0,1 cm^{-1} besitzen. Als I_0-Spektrum dient ein Spektrum der leeren befeuchteten Reaktionskammer, das unmittelbar vor Einlaß des Aerosols in die Kammer aufgenommen wird.
Um die Absorption durch gasförmiges Wasser und Kohlendioxid im Spektrometer zu reduzieren, wird dieses kontinuierlich mit synthetischer Luft gespült. Die Parameter, die für die Aufnahme der FTIR-Spektren verwendet werden, sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4: *Parameter der FTIR-Spektrenaufnahme*

Meßparameter	
Quelle	Globar
Strahlenteiler	KBr (mit Ge beschichtet)
Detektor	MCT (Hg-Cd-Te)
Apertur	2 mm
Aufnahmemodus	Single Sided Fast Return (selten Forward Backward)
Meßbereich	6000 - 500 cm^{-1}
Auflösung	0,1 cm^{-1}
Zahl der Scans pro Spektrum	18, 36 oder 144
Spiegelgeschwindigkeit	3,2 $cm\,s^{-1}$
Vorverstärker am Detektor	1 oder 4
FT-Parameter (Auflösung: 0,1 cm^{-1})	
Apodisierungsfunktion	Four Point
Phasenkorrekturmethode	Mertz
Post-Zero-Fill-Faktor	2
FT-Parameter (Auflösung: 4 cm^{-1})	
Apodisierungsfunktion	Blackman-Harris 3
Phasenkorrekturmethode	Mertz
Post-Zero-Fill-Faktor	4

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen der einzelnen Substanzen ergeben sich aus dem mittleren statistischen Rauschen (RMS). Die Amplitude einer Bande muß oberhalb des einfachen RMS-Wertes liegen, damit die Bande mit 68,3% Wahrscheinlichkeit im Untergrundrauschen wiedergefunden werden kann. Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wird das Rauschen um die Absorptionsbanden der jeweiligen Substanzen aller aufgenommenen IR-Spektren (≈ 8000) bestimmt. Hierzu wird nach Anpassen der Referenzspektren im Bestimmungsintervall der jeweiligen Substanz nach Gleichung 4.2 aus den Residuen der RMS-Wert bestimmt.

Durch eine Mittelung mehrerer Einzelspektren in einer Messung — im Folgenden durch Anzahl der Scans gekennzeichnet — kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Spektren verbessert werden. Durch eine Mittelung wird aber auch die maximale Zeitauflösung limitiert. Die erreichbare Nachweisgrenze ist abhängig von der Zahl der Scans des I_0-Spektrums sowie der des jeweiligen Spektrums. Nach Initiierung der Nachtchemie wurden Spektren mit 18 Scans (Zeitauflösung ≈ 2 min) aufgenommen. Daher sind in Tabelle 3.5 die Nachweisgrenzen für 18 Scans angegeben. Durch die Aufnahme von 144 Scans kann eine Verbesserung der Nachweisgrenze um $\approx 40\%$ erreicht werden (Zeitauflösung ≈ 15 min). Diese Zeitauflösung wurde zur Bestimmung der Wandverlustraten gewählt.
Da nur wenige Experimente mit der White Zelle durchgeführt wurden, beträgt die Datenbasis, die der Bestimmung der Nachweisgrenze zugrunde liegt, nur 150 Spektren.

Tabelle 3.5: *Nachweisgrenzen der mit dem FTIR-Spektrometer bestimmten Substanzen bei 15 m bzw. 69,25 m Lichtweglänge und 18 Scans. In den Experimenten X, XVIII, XVII und XXII wurde eine Lichtweglänge von 69,25 m gewählt, alle übrigen Experimente wurden mit einer Lichtweglänge von 15 m durchgeführt. Aufgrund der sehr starken Absorption durch Wasser, ist die Lichtintensität im Spektralbereich des R-Zweigs der NO_2-Absorption sehr gering. Daher ist das statistische Rauschen in den Absorptionsspektren in diesem Wellenzahlenbereich sehr hoch, und es wird nur eine geringfügige Verbesserung der Nachweisgrenze durch Erhöhung der Lichtweglänge erreicht.*

Substanz	**Nachweisgrenze l = 15 m**	**Nachweisgrenze l = 69,25 m**
HNO_3	53 ppb	17 ppb
N_2O_5	43 ppb	11 ppb
NO_2 (P-Zweig)	50 ppb	15 ppb
NO_2 (R-Zweig)	46 ppb	33 ppb

3.3.2 Konzentrationsbestimmung mittels GC-MS

Die Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen in der Kammerluft erfolgte mit Hilfe eines von *A. Folkers* (2001) entwickelten analytischen Systems. Hiermit ist die Analyse von Aldehyden ($C_2 - C_{10}$), Ketonen ($C_3 - C_8$), Alkoholen ($C_1 - C_7$), Isopren und den Monoterpenen in Luftproben möglich. Da diese Verbindungen in der Atmosphäre nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden sind, ist eine Anreicherung vor der Analyse notwendig. Diese erfolgt auf einem Adsorbentienbett bestehend aus Tenax TA, Carbotrap und Carbosieve SIII (*Supelco*). Die Analyse erfolgt auf einem kommerziell erhältlichen Anreicherungssystem (TDS G, *Gerstel*) in Verbindung mit einem GC und einem MSD (GC 6890 mit elektronischer Druckregelung, MSD 5973, *Agilent*). Dieses System wurde um eine chromatographische Abtrennung des Wassers auf einer gepackten Säule mit Sorbitol als stationärer Phase (*Alltech*) erweitert. Die Trennung der angereicherten Substanzen erfolgt

auf einer CP Wax52 CB Kapillarsäule und als Detektor dient ein Massenspektrometer. Mit Ausnahme von Experiment XVII, in dem sehr hohe α-Pinen-Mischungsverhältnisse vorlagen und ein Anreicherungsvolumen von 1 L ausreichend war, wurden 4 L Kammerluft auf den Adsorbentien angereichert.

3.4 On line Analyse der Aerosolzusammensetzung

In einigen Experimenten wurde mittels eines Dampfstrahl-Aerosol-Sammlers (SJAC: **S**team **J**et **A**erosol **C**ollector) [*Khlystov et al.* (1995); *Slanina et al.* (2001)] die Zusammensetzung der Aerosolphase on line erfaßt. Dieses Gerät wurde im Rahmen des HECONOS-Projekts[3] durch den Kooperationspartner von ECN[4] betrieben. In Abbildung 3.6 ist schematisch der Aufbau des SJAC dargestellt. Kammerluft wird mit 20 L min^{-1} durch ein rotierenden feuchten Denuder gesaugt. Im Denuder werden wasserlösliche Gase wie HNO_3, HNO_2 und NH_3 aus der Probenluft entfernt. Der Denuder enthält eine 15 mM NaH_2PO_4-Lösung, die auf einen pH-Wert von 7 gepuffert ist. In der Mischkammer wird der Probenstrom turbulent sehr schnell mit Wasserdampf gemischt. Die starke Übersättigung führt zu einer Kondensation von Wasserdampf auf die Partikel und einem sehr schnellen Wachstum ($t < 0{,}1$ s) der Partikel zu Tropfen mit Durchmessern $\geq 2\,\mu$m, welche dann in einem Zyklon gesammelt werden. Die gesammelte Aerosollösung wird dann ionenchromatographisch untersucht. Durch Zugabe einer 0,5 M NaOH-Lösung wird das Ammonium in Ammoniak überführt und NH_3 wird konduktometrisch bestimmt.
Die Zeitauflösung des SJAC ist durch die Ionenchromatographie limitiert. Die Trennung auf der Säule dauert 15 min, so daß die Messung der Aerosolzusammensetzung alle 15 min erfolgen kann.

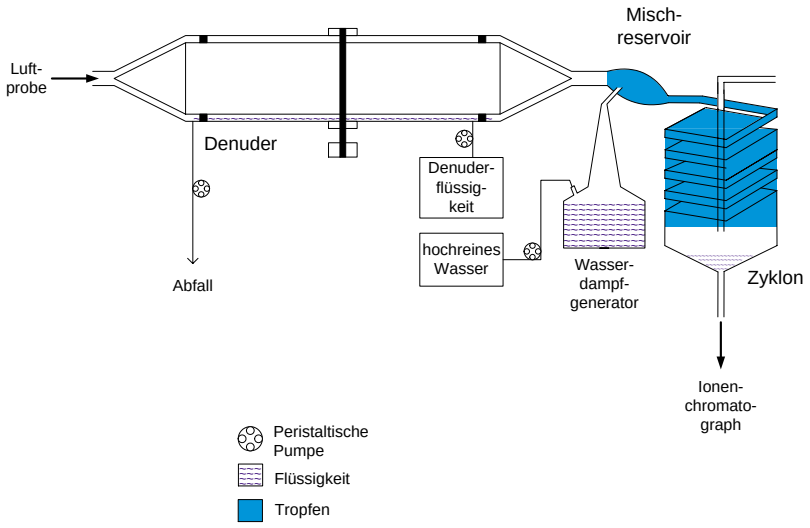


Abbildung 3.6: *Schematische Darstellung des Aufbaus des Dampfstrahl-Aerosol-Sammlers (SJAC)*

[3] **He**terogeneous **Co**nversion of **N**itrogen **O**xides on Aerosol **S**urfaces, EU-Projekt: ENV4-CT97-0407
[4] ECN Netherlands Energy Research Foundation, 1755 ZG Petten, Holland

3.5 Experimentdurchführung

In Abbildung 3.7 ist ein typischer Ablauf eines Experiments dargestellt. Sämtliche Experimente wurden in der in Abschnitt 3.1 beschriebenen großen Reaktionskammer (vgl. Abbildung 3.1) durchgeführt. Mit Ausnahme von Experiment X, XIV, XV, XVII und XVIII, wurde die Kammer vor jedem Experiment ca. 24 h lang mit Außenluft gespült und die Luft dann über Molekularsieb (4 Å) auf ca. 1% relative Feuchte getrocknet. In Experiment X,

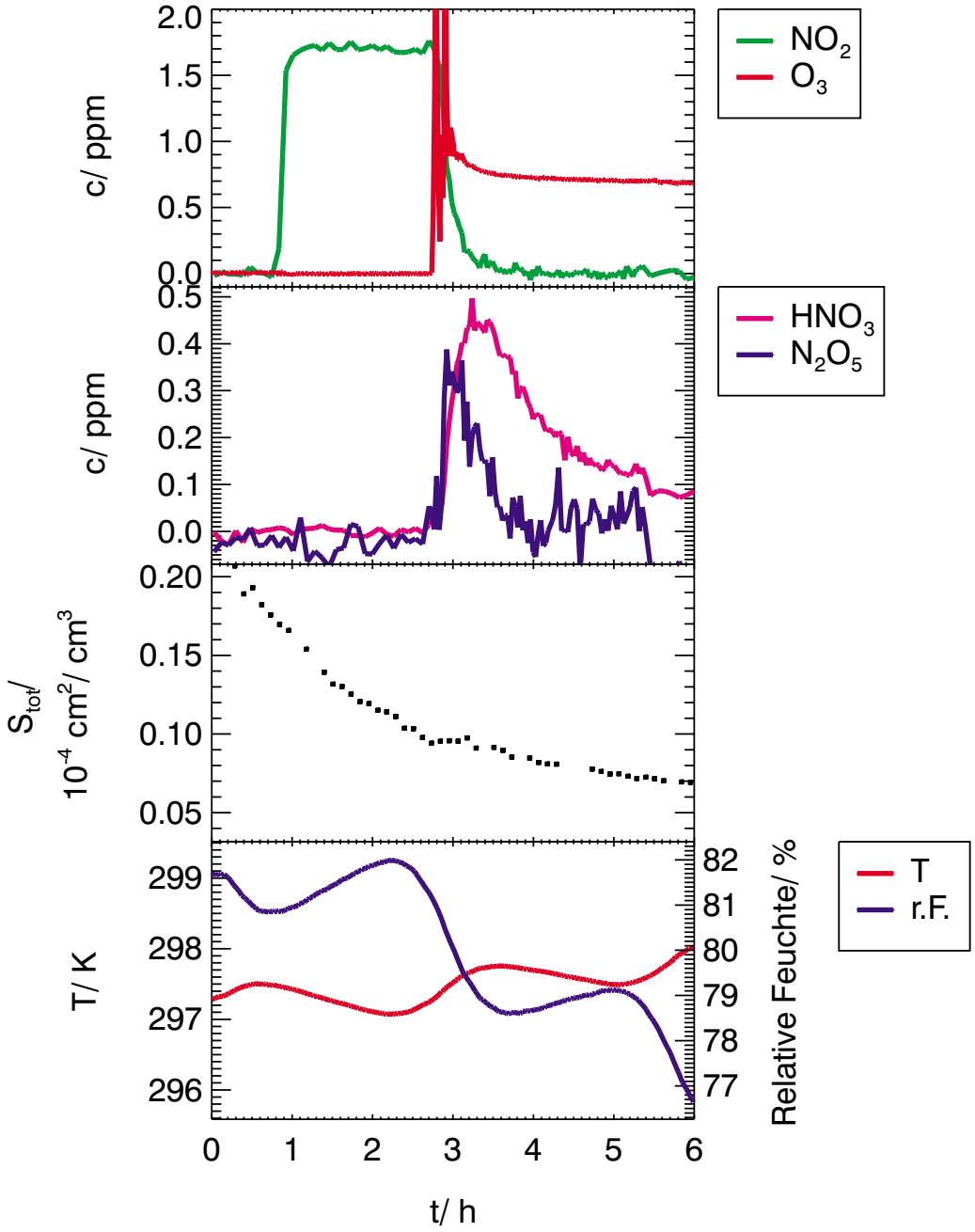


Abbildung 3.7: *Typische Experimentdurchführung am Beispiel von Experiment VI. Zum Zeitpunkt $t = 0\,h$ wurde NH_4HSO_4 in die Kammer eingelassen.*

XIV, XV, XVII und XVIII erfolgten das Spülen und Trocknen der Kammer mit synthetischer Luft. Durch Verdampfen der erforderlichen Menge an hochreinem Wasser (Milli-Q, *Millipore*) wird die Reaktionskammer auf die gewünschte Luftfeuchtigkeit befeuchtet. Bei heterogenen Experimenten wird das Aerosol durch Zerstäuben einer wäßrigen Salzlösung ($c=10\,g\,L^{-1}$) durch 10 Zweistoffdüsen in einer Vorkammer erzeugt.
Um die Durchmischung der Kammer zu beschleunigen, erfolgt der Einlaß von ca. 1,7 ppm NO_2 bzw. O_3 jeweils an zwei verschiedenen Einlaßstellen (Mitte und Wandnähe) in die Kammer. Zur Bestimmung der heterogenen Verlustrate von N_2O_5 an der Aerosoloberfläche wird NO_2 (0,998% NO_2 in N_2) vorgelegt. Um die NO_2-Verlustrate aus der Kammer zu bestimmen, wird der Konzentrationsverlauf über einige Stunden beobachtet. Die Zugabe von Ozon initiiert die NO_3- und anschließende N_2O_5-Bildung. O_3 wird dabei aus O_2 (*Linde*, Reinheit: 4.8) durch eine stille elektrische Entladung erzeugt. Nachdem der größte Teil des Reaktionsproduktes HNO_3 aus der Kammer verschwunden ist, wird das O_3-Mischungsverhältnis nochmals auf den ursprünglichen Wert erhöht und dann durch Zugabe von NO_2 die Reaktion wiederholt. In einigen Experimenten wurde die Gaseinlaßreihenfolge vertauscht. Es wurde also Ozon vorgelegt und durch NO_2-Zugabe die Nachtchemie gestartet.
Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt. Die Konzentrationsverläufe von O_3, NO_2, HNO_3, N_2O_5 sowie Temperatur, relative Feuchte, Luftdruck und Partikelgrößenverteilungen wurden on line verfolgt. In einigen Experimenten wurde die chemische Zusammensetzung der flüssigen Phase ionenchromatographisch sowie die Kohlenwasserstoffzusammensetzung der Gasphase gaschromatographisch bestimmt. Die Lichtweglänge für die IR-Spektroskopie betrug sofern nicht anders angegeben 15 m.
In Anhang B ist ein genauer Überblick über sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Experimente gegeben.

Kapitel 4

Auswertung

Die Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an Aerosolpartikeln erfolgt mit Hilfe eines Boxmodells, bei dem γ als freier Parameter an die experimentellen Daten angepaßt wird. Als Eingangsdaten für das Boxmodell dienen die aufgearbeiteten experimentellen Daten.
Im folgenden Kapitel wird vorgestellt, wie das N_2O_5-Mischungsverhältnis aus den IR-Spektren bestimmt wird, und wie die für die Reaktion zur Verfügung stehenden Gesamtoberfläche aus den experimentellen Daten der beiden Partikelmeßgeräte berechnet wird. Desweiteren wird das dem Boxmodell zugrunde liegende chemische System beschrieben. In dieses Modell geht der zeitliche Verlauf einiger Meßgrößen wie z.B. der Temperatur oder der Gesamtoberfläche in Form von funktionalen Zusammenhängen ein. Es wird dargestellt, wie diese funktionalen Zusammenhänge gewonnen werden.

4.1 Datenauswertung

4.1.1 Auswertung der IR-Spektren

Zur Bestimmung der Spurengaskonzentrationen aus den IR-Spektren werden die gemessenen Einkanalspektren $I(\nu)$ in dekadische Absorptionsspektren $A(\nu)$ umgerechnet:

$$A_{\mathrm{exp}}(\nu) \;=\; -\lg\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) \tag{4.1}$$

Als I_0-Spektrum dient ein Spektrum der leeren befeuchteten Kammer, das jeweils kurz vor Beginn eines Experiments aufgenommen wird. Im Laufe des Experiments nimmt die relative Feuchte in der Kammer ab. Dies ist auf die Diffusion des gasförmigen Wassers in den Zwischenraum zwischen Teflon-Sack und Aluminiumbox (vgl. Abbildung 3.1) sowie auf die durch die Probennahmeflüsse der Meßgeräte bedingte Verdünnung mit trockener Luft aus dem Zwischenraum zurückzuführen. Das I_0-Spektrum stellt daher in der Regel das Spektrum mit dem größten Wassergehalt dar.
Durch Anpassung von Referenzspektren $A_{\mathrm{ref}}(\nu)$ aus einer Spektrenbibliothek [*Hanst und Hanst* (1992)] an die aus den Meßdaten berechneten Absorptionsspektren $A_{\mathrm{exp}}(\nu)$ lassen

sich die Spurengaskonzentrationen bestimmen:

$$\text{Fehlerquadratsumme} \;=\; \sum_{\nu} \left(A_{\text{exp}}(\nu) \;-\; \sum_{i} f_i \cdot A_{\text{ref},\,i}(\nu) \;-\; \text{Offset} \right)^2 \qquad (4.2)$$

Die Faktoren f_i werden so angepaßt, daß die Fehlerquadratsumme minimiert wird. Die Mischungsverhältnisse der Spurengase c_i ergeben sich zu:

$$c_i \;=\; f_i \cdot \frac{(c \cdot l)_{\text{ref},\,i} \cdot k_{\sigma,\,\text{ref},\,i}}{l} \qquad (4.3)$$

mit	$(c \cdot l)_{\text{ref},\,i}$:	Von *Hanst und Hanst* (1992) angegebenes Produkt aus dem Mischungsverhältnis des Spurengases i im Referenzspektrum und der Lichtweglänge, mit der das Referenzspektrum aufgenommen wurde.	[ppm·m]
	l	: Lichtweglänge	[m]
	$k_{\sigma,\,\text{ref}}$	: Korrekturfaktor für von *Hanst und Hanst* (1992) abweichende integrale Absorptionsquerschnitte[1] [*Bleilebens* (1994); *Mentel et al.* (1996)]	

Da als I_0-Spektrum ein Spektrum der leeren befeuchteten Kammer benutzt wird, sind mit Ausnahme von Wasser keine weiteren spektralen Interferenzen zu berücksichtigen. Der im Verlauf des Experiments abnehmende Wassergehalt in der Kammer wird durch die simultane Anpassung des Spurengasreferenzspektrums und eines Wasserspektrums berücksichtigt (vgl. Gleichung 4.2). Für jedes Experiment wird ein Wasserreferenzspektrum aus Spektren, die während der Befeuchtungsphase der Kammer aufgenommen wurden, berechnet. Die Mischungsverhältnisse aller anderen absorbierenden Spurengase wie z.B. N_2O, CO_2 und CH_4 bleiben gegenüber dem I_0-Spektrum konstant, so daß diese Spurengase nicht berücksichtigt werden müssen[2].
Zur Überprüfung der durch Punktmessungen mit dem UV-Ozonanalysator bestimmten O_3-Mischungsverhältnisse wird zusätzlich das O_3-Mischungsverhältnis aus den IR-Spektren bestimmt. Eine Korrelation der jeweils bestimmten O_3-Mischungsverhältnisse unter Ausschluß des Zeitraums, in dem Ozon eingelassen wurde, zeigt, daß der von *Hanst und Hanst* (1992) angegebene integrale Absorptionsquerschnitt[1] für Ozon zu groß ist und mit einen Faktor $k_{\sigma,\,O_3} = 0,783 \pm 0,005$ korrigiert werden muß.
Die Wellenzahlenbereiche, in denen die Bestimmung der Mischungsverhältnisse erfolgt, sowie Interferenzen sind für die aus den IR-Spektren bestimmten Substanzen in Tabelle 4.1

[1] Der integrale Absorptionsquerschnitt σ entspricht der Summe der Absorptionskoeffizienten ε für alle Frequenzen ν:

$$\sigma \;=\; \int_0^\infty \varepsilon_\nu \,\mathrm{d}\nu \;=\; \frac{1}{c \cdot l} \cdot \int_0^\infty \lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \,\mathrm{d}\nu$$

[2] Bei Experimenten, die in synthetischer Luft durchgeführt wurden, diffundieren im Verlauf des Experiments atmosphärische Spurengase in die Kammer. Dies stört die Bestimmung der N_2O_5-Mischungsverhältnisse nicht, da bei einer Lichtweglänge von 69,25 m die Absorptionsbanden von CH_4 und N_2O im Bestimmungsintervall nicht über der Nachweisgrenze sind. Zur Bestimmung der HCHO- und N_2O-Mischungsverhältnisse müssen jedoch zusätzlich Interferenzen durch CO_2 und N_2O berücksichtigt werden.

Tabelle 4.1: *Spektralbereiche, die zur Bestimmung der Spurengaskonzentrationen aus den IR-Spektren herangezogen wurden. Zusätzlich sind die Punktgruppen der Moleküle, die Symmetrierassen der Molekülschwingungen sowie die Substanzen, die zu Interferenzen führen können, angegeben. Eine detaillierte Einführung in die Nomenklatur kann z.B.* Weidlein et al. *(1982) entnommen werden.*
In Experimenten, die mit einer Lichtweglänge von 15 m durchgeführt wurden, wurde das NO_2-Mischungsverhältnis sowohl im R-Zweig des Rotations-Schwingungsspektrums als auch im P-Zweig bestimmt. Bei Lichtweglängen von 69,25 m wurde das NO_2-Mischungsverhältnis nur im P-Zweig bestimmt. Die Bestimmung im R-Zweig ist aufgrund der geringen Lichtintensität, die auf die starke Absorption durch Wasser in diesem Wellenzahlenbereich zurückzuführen ist, mit höheren Fehlern verbunden als die Bestimmung im P-Zweig.

Substanz	**Schwingung**		**Bestimmungs-intervall/ cm^{-1}**	**Interferenzen**
N_2O_5 (C_{2v})	ν_{12} (B_2, ν_s NO_2)	PQR	1252 - 1240	H_2O: ν_2 (A_1, δ)
NO_2 (C_s)	ν_3 (B_2, ν_{as})	P R	1599,5 - 1597,5 1631 - 1630	
HNO_3 (C_{2v})	ν_4 (B', δ HON)	Q	1329 - 1322	H_2O: ν_2 (A_1, δ)
O_3(C_{2v})	ν_3 (B_2, ν_{as})	PQR	1050 - 1030	H_2O: ν_2 (A_1, δ)
CO ($C_{\infty,v}$)	ν_1 (Σ, ν)	R	2180,5 - 2176	H_2O: ν_2 (A_1, δ), N_2O: ν_1 (Σ, ν_{as})
α-Pinen(C_1)	(ν_{as} $\rangle CH_2$)		2940 - 2920	H_2O: $2\nu_2$ (A_1, δ)
HCHO (C_{2v})	ν_1 (A_1, ν_s CH_2)		2782 - 2778	H_2O: $2\nu_2$ (A_1, δ)
N_2O ($C_{\infty,v}$)	ν_1 (Σ, ν_{as})	P	2235 - 2215	H_2O: $\nu_3 - \nu_2$ (B_2, ν_{as}; A_1, δ), CO_2: ν_1 (Σ_u, ν_{as})

zusammengefaßt. In Anhang C sind Beispiele für IR-Spektren zusammen mit den jeweiligen Referenzspektren der bestimmten Substanzen und den spektralen Interferenzen dargestellt. Ein Referenzspektrum von α-Pinen, das in Experiment XVII zur Bestimmung der α-Pinen-Konzentration benötigt wird, wurde mit der White Zelle (Lichtweglänge: 69,25 m) aufgenommen. Parallel zur Aufnahme des Referenzspektrums wurde mit dem GC-MS-System das α-Pinen-Mischungsverhältnis in der Kammer bestimmt.
Die zur Anregung der Schwingung erforderliche Energie ist etwa um zwei Zehnerpotenzen größer als die zur Anregung der Rotation erforderliche. Daher wird die Schwingungsanregung (im gasförmigen Zustand) von einer Rotationsanregung überlagert, und das IR-Spektrum eines gasförmigen Moleküls besteht aus einer großen Anzahl eng gepackter Linien (Rotations-Schwingungsspektrum). Bei hohen Drücken und in Flüssigkeiten ist aufgrund der häufigen Stöße zwischen den Molekülen keine vollständige Rotation der

Tabelle 4.2: *IR-aktive Absorptionsbanden der untersuchten Salze im mittleren Infrarot. Zusätzlich sind die Punktgruppen der Ionen sowie die Symmetrierassen der Schwingungen aufgeführt.*

Spezies	**Schwingung**	**Absorptions-maximum**	**Referenz**
NO_3^- (D_{3h})	$\nu_2(A_2'', \gamma)$	$831\,cm^{-1}$	*Querry et al.* (1976), *Socrates* (1994)
	$\nu_3(E', \nu_{as})$	$1385\,cm^{-1}$	
	$\nu_4(E', \delta)$	$720\,cm^{-1}$	
SO_4^{2-} (T_d)	$\nu_3(F_2, \nu_{as})$	$1105\,cm^{-1}$	*Nyquist* (1971), *Allen et al.* (1994)
	$\nu_4(F_2, \delta_{as})$	$938\,cm^{-1}$	
	$\nu_2(E, \delta_s)$	$612\,cm^{-1}$	
HSO_4^- (C_{3v})	$\nu_4(A_1)$	$880\,cm^{-1}$	*Bergström et al.* (1991) *Allen und Palen* (1989) *Martin et al.* (1997)
	$\nu_1(A_1)$	$1071\,cm^{-1}$	
	$\nu_3(E)$	$1238\,cm^{-1}$	
NH_4^+ (T_d)	$\nu_4(F_2, \delta)$	$1430\,cm^{-1}$	*Weis und Ewing* (1996)
	$\nu_3(F_2, \nu)$	$2850\,cm^{-1}$	
	$\nu_3(F_2, \nu)$	$3055\,cm^{-1}$	
	$\nu_3(F_2, \nu)$	$3220\,cm^{-1}$	

Moleküle mehr möglich (Stoßverbreiterung), so daß keine einzelnen Rotationslinien erkennbar sind. Daher sind die Absorptionsbanden der flüssigen Aerosolpartikel sehr breit. Spektrale Interferenzen durch die Aerosolpartikel treten sowohl in Form von breitbandiger Mie-Streuung bei Wellenzahlen größer als $3500\,cm^{-1}$ auf als auch als diskrete, bis zu $200\,cm^{-1}$ breite Absorptionsbanden. Sie stören jedoch aufgrund ihrer Breite die Bestimmung der Spurengaskonzentrationen aus den schmalen Gasphasenabsorptionsbanden nicht. Die IR-aktiven Absorptionsbanden der untersuchten Ionen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Die breitbandigen Absorptionen in den IR-Spektren geben Aufschluß über Veränderungen der Aerosolzusammensetzung während des Experiments (vgl. Kapitel 5.3). Hierzu werden die aufgenommenen Interferogramme mit einer reduzierten Auflösung von $4\,cm^{-1}$ fouriertransformiert. Bei der verringerten Auflösung von $4\,cm^{-1}$ enthält das Spektrum noch Reste der einzelnen Rotationslinien der gasförmigen Moleküle. Eine weitere Reduzierung der Auflösung ist jedoch nicht ohne unerwünschten Informationsverlust der breitbandigen Absorptionen durch die Aerosolpartikel möglich. Die Parameter für die Fourier-Transformation sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

4.1.2 Auswertung der Partikeldaten

Zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ muß neben dem N_2O_5-Mischungsverhältnis auch die für die Reaktion zur Verfügung stehende Partikeloberflächendichte S_{tot} bekannt sein. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse aus dem Produkt $\gamma \cdot S_{tot}$ zusammensetzt (vgl. Gleichung 1.10), ist zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit die Kenntnis der Partikeloberflächendichte von zentraler Bedeutung. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie S_{tot} aus den Meßdaten bestimmt wird. Außerdem wird durch zwei unabhängige Meßmethoden gezeigt, daß die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung bezüglich Anzahl- und Volumendichte besser als 6% ist. Daraus wird geschlossen, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Oberflächendichte der Partikel zu besser als 10% bekannt ist.
Es wurden sowohl Experimente mit wäßrigen Salzaerosolen zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 als auch Partikelneubildungsexperimente durchgeführt. Die in beiden Experimenttypen beobachteten Partikelgrößenverteilungen unterscheiden sich grundlegend. Bei der Partikelneubildung entstehen sehr kleine Partikel, deren Größenverteilung sich mit einer Lognormalfunktion (Gleichung 2.1) sehr gut beschreiben läßt. Die Partikelgrößenverteilung, die beim Zerstäuben einer wäßrigen Salzlösung durch Zweistoffdüsen entsteht, ist dagegen breit und läßt sich nicht befriedigend mit einer Lognormalverteilung beschreiben. Im Folgenden wird daher die Auswertung der beobachteten Partikelgrößenverteilungen beider Experimenttypen gesondert betrachtet.

Experimente zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse

Durch Verstäuben einer wäßrigen Salzlösung durch 10 Zweistoffdüsen entsteht eine breite Partikelgrößenverteilung, so daß sowohl SMPS als auch APS benötigt werden, um den gesamten Größenbereich von 10 nm bis 10 μm abzudecken. Die Partikel mit Durchmessern kleiner als 500 nm werden vom SMPS erfaßt (vgl. Kapitel 3.2.1). Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $d_{ae} \geq 700$ nm werden mit dem APS bestimmt (vgl. Kapitel 3.2.2). Die APS-Daten, die mit 300 s eine höhere Zeitauflösung als die SMPS-Daten (Zeitauflösung: 400 s) besitzen, werden für jedes Größenintervall gesondert auf die SMPS-Zeitachse interpoliert. Der dadurch entstehende Fehler ist mit Ausnahme der Phase der Aerosolproduktion zu vernachlässigen, da die zeitliche Änderung der Aerosolverteilung langsam gegenüber der Zeitauflösung des SMPS ist.
Aufgrund der unterschiedlichen Meßprinzipien bestimmen die beiden eingesetzten Partikelmeßgeräte unterschiedliche Äquivalentdurchmesser. Das SMPS bestimmt einen mobilitäts-äquivalenten Durchmesser, der dem volumen-äquivalenten Durchmesser entspricht, sofern es sich um sphärische Teilchen handelt. Da in dieser Arbeit ausschließlich flüssige Partikel untersucht wurden, die nach *Davies* (1979) sphärisch sind, muß der Formfaktor χ nicht berücksichtigt werden, und der vom SMPS bestimmte Durchmesser entspricht dem volumen-äquivalenten Durchmesser. Das APS hingegen bestimmt den aerodynami-

schen Durchmesser d_{ae} (vgl. Kapitel 3.2.2). Dieser ist definiert als der Durchmesser eines hypothetischen sphärischen Partikels ($\chi = 1$) mit der Dichte $1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$, das die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie das reale Teilchen hat. Aufgrund der Definition des aerodynamischen Durchmessers ergibt sich für die Konvertierung in den volumen-äquivalenten Durchmesser:

$$v_{TS} = \frac{\rho_0 \cdot d_{ae}^2 \cdot g \cdot C_c(d_{ae})}{18\,\eta} = \frac{\rho_P \cdot d_{ve}^2 \cdot g \cdot C_c(d_{ve})}{18\,\eta\,\chi} \tag{4.4a}$$

$$\Longleftrightarrow \quad d_{ve} = d_{ae} \cdot \sqrt{\frac{\chi \cdot \rho_0 \cdot C_c(d_{ae})}{\rho_P \cdot C_c(d_{ve})}} \tag{4.4b}$$

mit	v_{TS}	:	Sinkgeschwindigkeit
	d_{ae}	:	aerodynamischer Durchmesser
	d_{ve}	:	volumen-äquivalenter Durchmesser
	$C_c(d_{ae})$	:	Cunningham Korrekturfaktor für den aerodynamischen Durchmesser
	$C_c(d_{ve})$	:	Cunningham Korrekturfaktor für den volumen-äquivalenten Durchmesser
	ρ_P	:	reale Dichte der Aerosolpartikel
	ρ_0	:	normierte Dichte: $1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
	χ	:	dynamischer Formfaktor (=1 für sphärische Partikel)
	η	:	Viskosität der umgebenden Luft
	g	:	Erdbeschleunigung

Der Cunningham Korrekturfaktor ist eine Funktion des Durchmessers. Zur Umrechnung des gemessenen aerodynamischen Durchmessers in einen volumen-äquivalenten Durchmesser werden iterativ die Gleichungen 4.4b und 3.3 angewandt, bis die Differenz der Sinkgeschwindigkeiten gemäß Gleichung 4.4a, $v_{TS,\,ae} - v_{TS,\,ve}$, kleiner als eine vorgegebene obere Grenze (hier 0,01%) wird. Die für die Umrechnung erforderlichen Dichten der Partikel als Funktion der relativen Feuchte werden aus Levitationsfallenmessungen herangezogen (vgl. Kapitel 2.4) [*Tang und Munkelwitz* (1994); *Tang* (1996)].
Die Dichten der untersuchten Aerosole sind größer als $1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$, daher ist der volumenäquivalente Durchmesser kleiner als der aerodynamische Durchmesser. Bei einer Dichte der Aerosolpartikel von $1{,}4\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ entspricht ein aerodynamischer Durchmesser d_{ae} von $1{,}0\,\mu$m einem volumen-äquivalenten Durchmesser d_{ve} von $0{,}83\,\mu$m, $d_{ae} = 5\,\mu$m entspricht $d_{ve} = 4{,}22\,\mu$m. Abbildung 4.1 zeigt die Anzahl- und Oberflächenverteilung für Na_2SO_4-Aerosol der Dichte $1{,}54\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$. Die auf dem aerodynamischen Durchmesser der APS-Daten basierende Oberflächenverteilung ist in der unteren Abbildung durch gefüllte Dreiecke dargestellt. Die Umrechnung in den volumen-äquivalenten Durchmesser führt zu einer Verschiebung um etwa 4 Größenklassen zu kleineren Durchmessern (rote Dreiecke). Die Reduktion des Maximums der Oberflächenverteilung für die APS-Daten ist bedingt durch die Wichtung mit d_P^2 in der Oberflächenverteilung (vgl. Gleichung 4.6).
Wie bereits erwähnt, nimmt die relative Feuchte in der Kammer im Verlauf des Experiments kontinuierlich ab, da Wasser in den Zwischenraum zwischen Teflon-Sack und Aluminiumbox diffundiert, und die Kammerluft aufgrund der Probennahme durch die Meßgeräte mit trockener Luft aus dem Zwischenraum verdünnt wird. Die Dichte der Partikel nimmt daher durch entsprechende Verdunstung von Wasser aus dem Partikel im

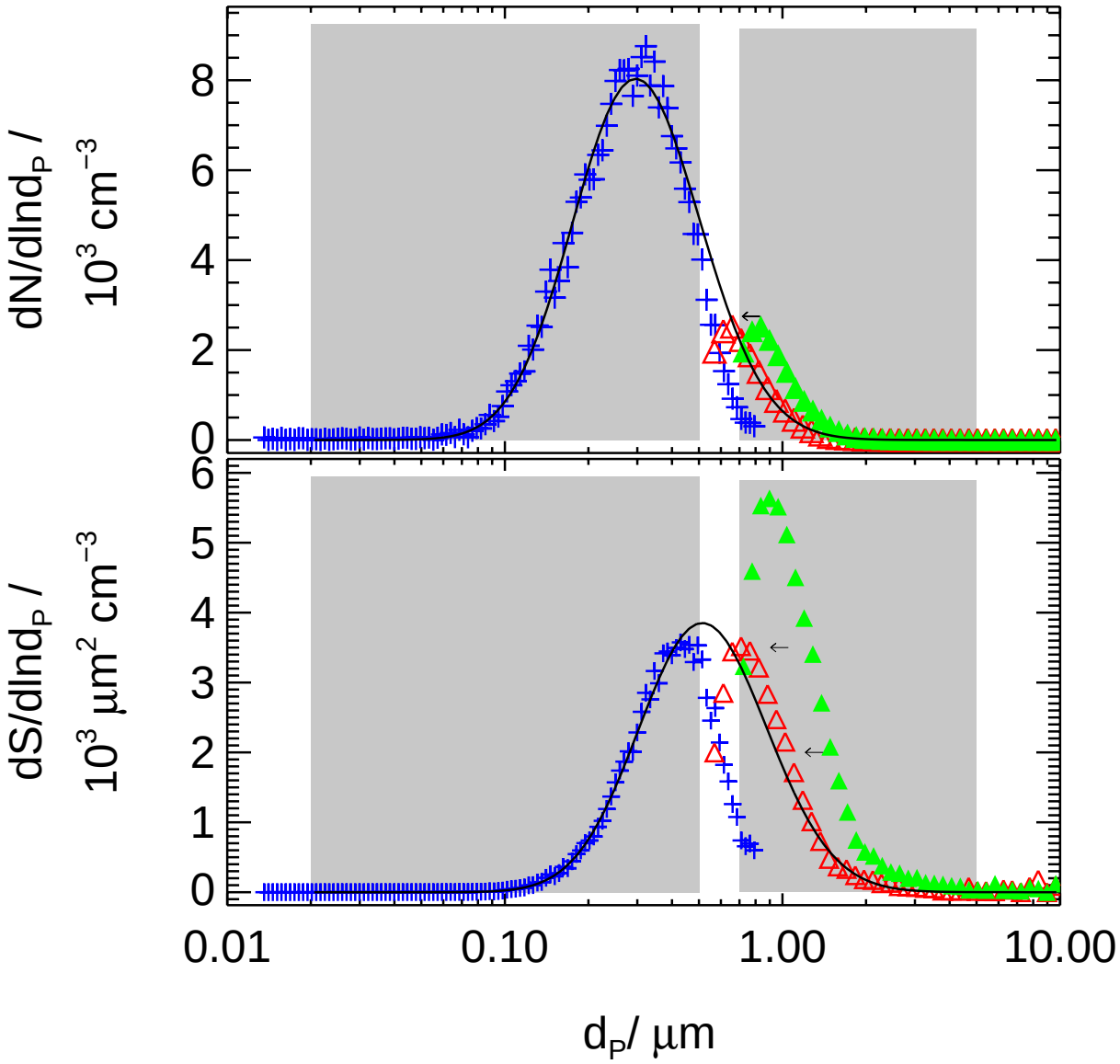


Abbildung 4.1: *Beispiel für die Bestimmung der Partikeloberflächendichte aus den experimentellen Daten für Na_2SO_4-Aerosol bei einer relativen Feuchte von 70,2% ($\rho_P = 1{,}54\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$). Die SMPS-Daten sind durch blaue Kreuze dargestellt, die Original-APS-Daten durch grüne gefüllte Dreiecke. Die in den volumen-äquivalenten Durchmesser umgerechneten APS-Daten sind in rot abgebildet.*
Die SMPS-Daten für $d_P > 0{,}5\,\mu$m werden durch den vorgeschalteten Impaktor beeinflußt und Partikel mit Durchmessern $d_P < 0{,}7\,\mu$m werden nicht mit einer 100%-igen Effizienz vom APS detektiert. In den Fit (durchgezogene Linie) gehen daher nur Meßdaten aus den grau unterlegten Bereichen ein.

Verlauf des Experiments zu. Die zur Berechnung der Dichte der Partikel benötigte relative Feuchte wird für jedes Meßintervall des APS durch Mittelung über das Probennahmeintervall ($\mathrm{t} = 300\,\mathrm{s}$) gesondert bestimmt.

Die ersten fünf Kanäle der APS-Daten ($d_{ae} < 0{,}73\,\mu$m) werden verworfen, da Partikel dieser Größenklassen nicht mit einer 100%-igen Effizienz vom APS detektiert werden [*Baron* (1986); *Peters et al.* (1993)]. Nach *Sebald* (2002) kann mit dem SMPS die Partikelgrößenverteilung bis zu einem Partikeldurchmesser von $d_P = 0{,}5\,\mu$m zuverlässig gemessen werden. Für größere Partikeldurchmesser wird die gemessene Größenverteilung durch den vorgeschalteten Impaktor beeinflußt, da dessen Abschneidefunktion unter realen Bedingungen keine scharfe Kante, sondern vielmehr einen nicht genau bekannten Übergangsbereich darstellt, in dem die Sammeleffizienz des Impaktors stetig von 0% bis auf 100% zunimmt. Dies führt dazu, daß ein gewisser Anteil an Partikeln, deren Durchmesser kleiner als der sogenannte Cutoff-Durchmesser d_{50} des Impaktors sind, auf der Impaktorplatte abgeschieden wird.
Um auch den Partikelgrößenbereich von $0{,}5\,\mu\text{m} < d_P < 0{,}73\,\mu$m, für den keine zuverlässigen Meßdaten vorhanden sind, bei der Berechnung der Oberflächendichte zu berücksichtigen, werden an die zusammengesetzte Partikelgrößenverteilung beider Meßgeräte die Parameter der *asymmetrischen Funktion* (Gleichung 2.5) angepaßt (vgl. durchgezogene Linie in Abbildung 4.1).
Der systematische Fehler in der Anzahlbestimmung durch das SMPS und das APS wird mit je 10% abgeschätzt. Bei geringen Aerosolanzahlkonzentrationen ist die Genauigkeit der Anzahlbestimmung durch den statistischen Fehler $\sigma_i = \sqrt{N_i}/N_i$ limitiert. Der in den Fit eingehende Fehler err_i der einzelnen Größenklassen ist damit gegeben durch:

$$err_i \;=\; \max\left(0,1 * \frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}\ln d_{P\,i}}\,,\; \sqrt{\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}\ln d_{P\,i}}}\right) \tag{4.5}$$

Zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 ist die Kenntnis der Oberflächendichte von zentraler Bedeutung (vgl. Gleichung 1.10). Bereits kleine Abweichungen der angefitteten Funktion an den Verteilungsrändern der Anzahlverteilung führen zu größeren Ungenauigkeiten bei der Berechnung von S_{tot} und damit zu einem Fehler in der Reaktionswahrscheinlichkeit. Daher wurde zur Bestimmung der Oberflächendichte auf die Ergebnisse[3] von *Peters et al.* (1993) zurückgegriffen und die Aerosolanzahlverteilung nach Gleichung 4.6 in eine Oberflächenverteilung bzw. nach Gleichung 4.7 in eine Volumenverteilung umgerechnet:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\ln d_P} \;=\; \pi\, d_P^2 \cdot \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P} \tag{4.6}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\ln d_P} \;=\; \frac{\pi}{6}\, d_P^3 \cdot \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P} \tag{4.7}$$

[3] *Peters et al.* (1993) haben die Aerosolmassenkonzentrationen, die sie aus Impaktormessungen erhalten haben, mit denen, die sich aus SMPS- und APS-Partikelgrößenverteilungs-Messungen ergaben, verglichen. Eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden ergibt sich, wenn die Anzahlverteilung in eine Massenverteilung umgerechnet wird und an diese Verteilung eine Lognormalfunktion angepaßt wird. Der umgekehrte Fall, d.h. Berechnung der Massenkonzentration aus der an die Anzahlverteilung angepaßten Lognormalfunktion, führt zu größeren Fehlern.

Die in die Anpassung der Partikeloberflächenverteilung eingehenden experimentellen Daten sind in Abbildung 4.1 durch die grau unterlegten Bereiche dargestellt. Die schwarze durchgezogene Linie gibt die unter Minimierung der Fehlerquadratsumme angepaßte *asymmetrische Funktion* wieder.
Bei sehr niedrigen Aerosolbeladungen ist der Fehler der Meßdaten aufgrund des statistischen Rauschens sehr hoch. Insbesondere in der Volumenverteilung, die die großen Partikel mit sehr geringen Anzahlkonzentrationen sehr stark wichtet, führt eine zu geringe Anzahl an Partikeln in der Probe zu großen Ungenauigkeiten in den durch die Anpassung gewonnenen Parametern für die *asymmetrischen Funktion.*

Partikelneubildungsexperiment

Bei der Ozonolyse der sich in der Kammer befindenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen Reaktionsprodukte mit so niedrigen Dampfdrücken, daß Partikelneubildung beobachtet wird (siehe auch Kapitel 6.2). Dabei entstehen sehr schmale Partikelgrößenverteilungen mit einem CMD von etwa 50 – 100 nm (vgl. Abbildung 4.6). Die gesamte Größenverteilung der gebildeten Partikel kann mit Hilfe des SMPS erfaßt werden. Die experimentellen Daten werden sehr gut durch eine Lognormalverteilung (Gleichung 2.1) beschrieben. Die Anzahldichte der Partikel sowie Oberflächen- und Volumendichte ergeben sich wahlweise direkt aus den experimentellen Daten oder zur Reduktion des statistischen Fehlers aus der Anpassung der Parameter einer Lognormalfunktion an die experimentellen Daten. Unabhängig davon, ob der Fit an die Anzahl-, Oberflächen- oder Volumenverteilung erfolgt, ergeben sich im Rahmen des Fehlers identische Werte für die Parameter der Lognormalverteilung.

Fehlerabschätzung

Der Fehler der in die Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit eingehenden Partikeloberfläche setzt sich aus einem statistischen Fehler der Anpassung der *asymmetrischen Funktion* (Gleichung 2.5) an die experimentellen Daten und einem systematischen Fehler zusammen.
Der statistische Fehler der Partikeloberfläche S_{tot} wird mit einer Bootstrap-Analyse [*Efron und Tibshirani* (1993); *Hall* (1992)] mit 200 Bootstrap-Datensätzen bestimmt. Die Bootstrap-Analyse ist eine Methode, um Fehler von unabhängigen gleichförmig verteilten Variablen abzuschätzen (siehe Anhang D). Der statistische Fehler durch die Anpassung ist gering (siehe Tabelle F.1) und beträgt 1 – 6%.

Der systematische Fehler kommt zustande durch eine

- falsche Größenklassenzuweisung (besser $\pm 0{,}5$ Kanäle für das SMPS (Größenklassenauflösung $\Delta \ln d_P = 0{,}036$, vgl. Kapitel 3.2.3)), eine
- fehlerhaft bestimmte Anzahlkonzentration in den einzelnen Größenklassen und eine

- falsche Umrechnung des aerodynamischen in den volumen-äquivalenten Durchmesser (vgl. Gleichung 4.4b)) aufgrund
  - ungenau bestimmter Polynome zur Berechnung der Dichte der Aerosolpartikel
  - einer ungenau bestimmten relativen Feuchte (Genauigkeit $\pm 1\%$), was wiederum zu einer falschen Berechnung der Dichte der Aerosolpartikel führt (zur Abhängigkeit der Dichte von der relativen Feuchte siehe Abbildung 2.7).

In Abbildung 4.2 ist der Einfluß eines Fehlers in der Dichte der Aerosolpartikel auf die durch die Anpassung der Parameter der *asymmetrischen Funktion* an die experimentellen Daten beider Partikelmeßgeräte bestimmte Anzahl-, Oberflächen- und Volumendichte dargestellt. Ein Fehler von 20% in der Dichte ändert N_{tot} um weniger als 1%. Wenn die Dichte um 5% überschätzt wird, wird S_{tot} um etwa 3% und V_{tot} um 8% unterschätzt. Den größten Einfluß hat ein Fehler in der Dichte der Partikel damit auf die Bestimmung der Partikelvolumendichte. Für die Bestimmung der Anzahldichte ist der Einfluß eines Fehlers in der Dichte der Aerosolpartikel vernachlässigbar.

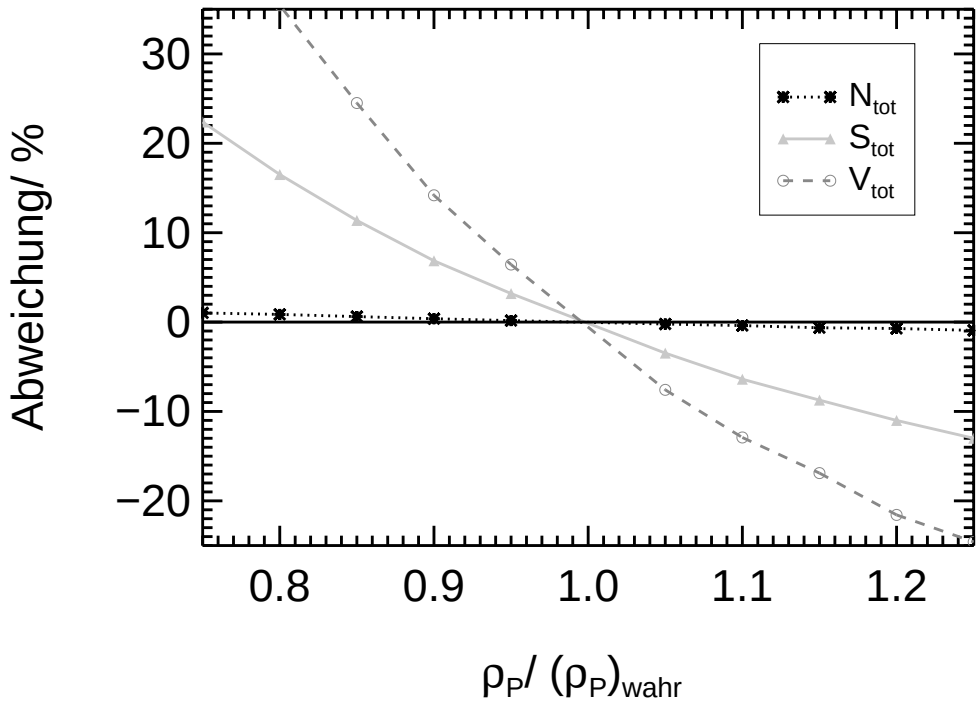


Abbildung 4.2: *Einfluß eines Fehlers in der Dichte der Aerosolpartikel auf die Bestimmung der Anzahl-, Oberflächen- und Volumendichte an Partikeln. N_{tot}, S_{tot} und V_{tot} wurden durch Anpassen der Parameter der asymmetrischen Funktion (Gleichung 2.5) an die experimentellen Daten bestimmt. Es sind die Daten für $(NH_4)_2SO_4$-Aerosol der Dichte $\rho_P = 1{,}35$ g cm^{-3} bei 61% relativer Feuchte dargestellt (Experiment I).*

Durch zwei unabhängige Meßmethoden (siehe nächster Abschnitt) kann gezeigt werden, daß die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung bezüglich Anzahl- und Volumen-

dichte besser als 6% ist. Durch die Anpassung der Parameter der *asymmetrischen Funktion* wird die Anzahldichte der Partikel etwas überschätzt, während die Volumendichte etwas unterschätzt wird. Die bestimmte Partikeloberflächendichte konnte durch keine unabhängige Meßmethode überprüft werden. Es wird davon ausgegangen, daß der systematische Fehler in der Bestimmung der Oberflächendichte aus den experimentellen Daten nicht signifikant größer ist als der Fehler bei der Bestimmung von Partikelanzahl- und -volumendichte. Der maximale systematische Fehler in der Oberflächenbestimmung wird zu maximal 10% abgeschätzt.

Überprüfung des Fits

Die Anzahl- und Volumendichte der Partikel, die durch Anpassung der Parameter der *asymmetrischen Funktion* (Gleichung 2.5) an die Meßdaten bestimmt werden, können zusätzlich mit unabhängigen Meßmethoden bestimmt werden. Auf diese Weise kann abgeschätzt werden, wie gut die Partikelverteilung durch die *asymmetrische Funktion* beschrieben wird.
Mit einem zusätzlichen CPC kann die Anzahldichte in der Kammer bestimmt werden. Diese weist eine lineare Korrelation mit der Anzahldichte auf, die aus der Anpassung der *asymmetrischen Funktion* an die Daten von APS und SMPS bestimmt wird. In Experiment XXII, in dem die Aerosolbeladung der Kammer zu Beginn 43000 Partikel cm^{-3} betrug und im Verlauf auf 3000 Partikel cm^{-3} abnahm, besteht folgender linearer Zusammenhang: $N_{tot}(Fit) = (1,04 \pm 0,004) \cdot N_{tot}(CPC) + (44 \pm 61)$ ($R = 0{,}998$). Die Abweichung der sich aus dem Fit ergebenden Werte von den direkt gemessenen ist im Rahmen der Genauigkeit zu vernachlässigen.
Eine zweite Methode zur Überprüfung der Güte der Anpassung nutzt die Anionmassenkonzentration, die durch den SJAC unabhängig bestimmt werden kann. Bei bekannter relativer Feuchte kann die sich aus dem Fit ergebende Partikelvolumenkonzentration V_{tot} mit den von *Tang und Munkelwitz* (1994) und *Tang* (1996) bestimmten Polynomen in die Salzkonzentration umgerechnet werden. Die Salzkonzentration wiederum läßt sich zur Berechnung der Massenkonzentration des Aerosolanions M_{Anion} in der Kammer heranziehen:

$$M_{\mathrm{Anion}} = \underbrace{\frac{M_r(\mathrm{Anion})}{M_r(\mathrm{Salz})}}_{x_{\mathrm{Anion}}} \cdot \underbrace{\frac{m(\mathrm{Salz}) \cdot M_r(\mathrm{Salz})}{1 + m(\mathrm{Salz}) \cdot M_r(\mathrm{Salz})}}_{x_{\mathrm{Salz}}} \cdot \underbrace{\rho_P \cdot V_{tot}}_{M_P} \tag{4.8}$$

mit
M	:	Massenkonzentration
M_r	:	Molmasse
m	:	Molalität
ρ_P	:	Dichte der Aerosolpartikel
V_{tot}	:	Partikelvolumendichte
x_{Salz}	:	Salzanteil an Gesamtaerosolmassenkonzentration
x_{Anion}	:	Anionenanteil an Gesamtsalzmassenkonzentration

Die berechnete Konzentration kann mit den mit dem SJAC bestimmten Werten verglichen werden. In Abbildung 4.3 ist die zeitliche Entwicklung der Sulfatmassenkonzentration für

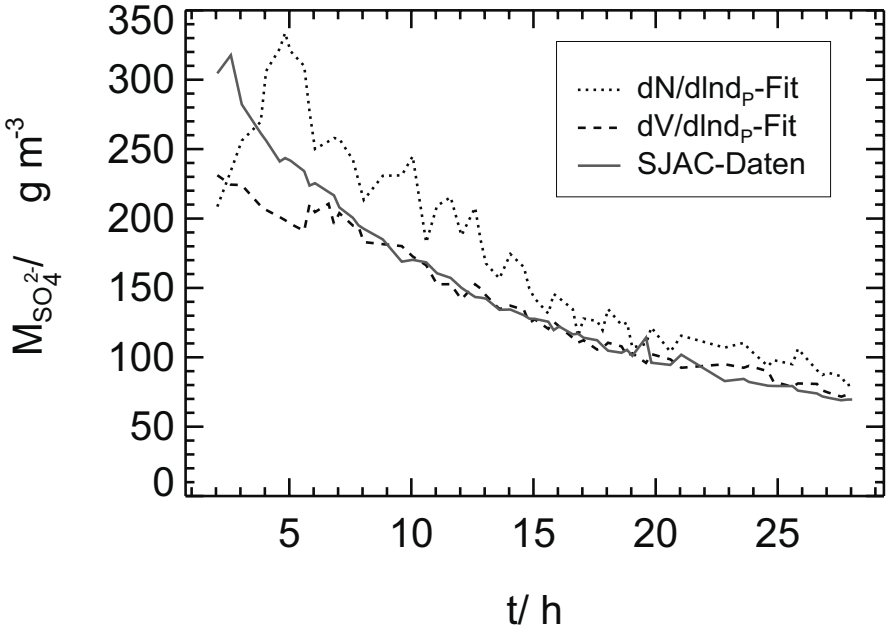


Abbildung 4.3: *Vergleich von durch SJAC-Messungen bestimmten Sulfatmassenkonzentrationen mit denen, die aus den Größenverteilungsmessungen berechnet wurden (Experiment XVIII). Es sind sowohl die aus der Anpassung der asymmetrischen Funktion (siehe Gleichung 2.5) an die Anzahlverteilung als auch die aus der Anpassung an die Volumenverteilung erhaltenen Werte dargestellt.*

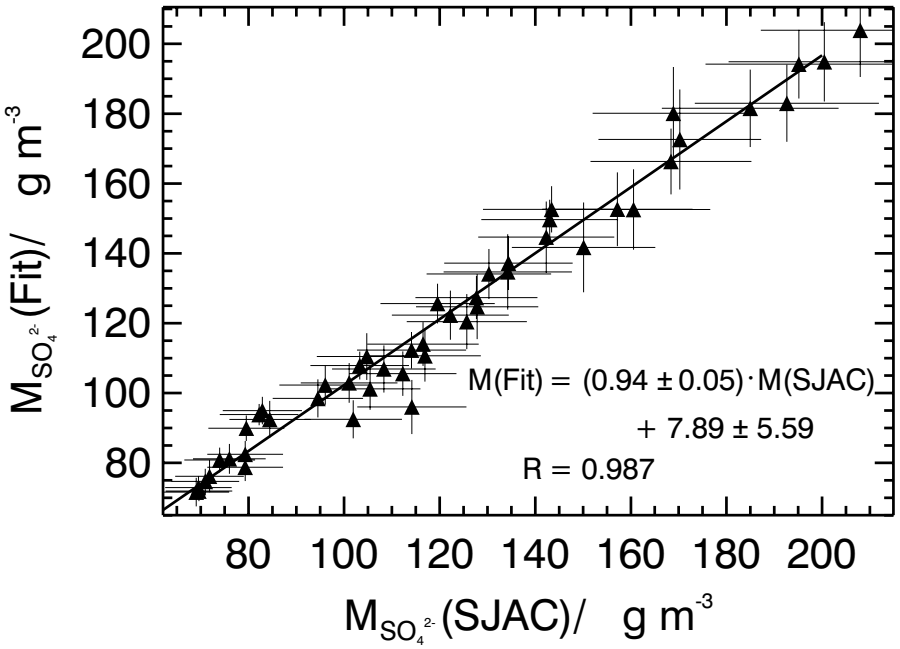


Abbildung 4.4: *Korrelation der Sulfatmassenkonzentrationen aus SJAC und Größenverteilungsmessungen für Experiment XVIII. Es wurden nur die Daten für $t > 7\,h$ für die Korrelation herangezogen.*

Experiment XVIII dargestellt. Es sind sowohl die Daten aus der Anpassung an die Anzahlverteilung als auch an die Volumenverteilung sowie die mit dem SJAC gemessene Konzentration dargestellt. Über den gesamten Meßzeitraum stimmen die aus der Anpassung an die Volumenverteilung berechneten Massenkonzentrationen deutlich besser mit den SJAC-Daten überein als die aus der Anpassung an die Anzahlverteilung bestimmten. In den ersten fünf Stunden nach Einlaß des Aerosols in die Kammer sind die vom SJAC bestimmten Werte um bis zu 20% höher als die aus der Partikelgrößenverteilung berechneten Werte. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß beim Aerosoleinlaß auch einige sehr große Partikel in die Kammer gelangen, die aufgrund ihrer geringen Zahl und dem daraus resultierenden sehr großen Fehler (vgl. Gleichung 4.5) in der Anpassung unterschätzt werden. Wie aus der Korrelation in Abbildung 4.4 ersichtlich ist, stimmen nach ca. 7 Stunden die Daten sehr gut überein. Zu diesem Zeitpunkt sind die wenigen sehr großen Partikel deponiert worden.

Durch zwei unabhängige Meßmethoden konnte gezeigt werden, daß die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung bezüglich Anzahl- und Volumendichte besser als 6% ist. Die Umrechnung in eine Oberflächenverteilung mit einer anschließenden Anpassung der *asymmetrischen Funktion* ist daher eine geeignete Methode, um die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberflächedichte der Partikel zu bestimmen. Es kann davon ausgegangen werden, daß die ermittelte Oberflächendichte der Partikel zu besser als 10% bekannt ist.

Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung in der Kammer

Verschiedene physikalische Prozesse wie Deposition, Koagulation und Kondensation bzw. Evaporation tragen dazu bei, daß die beim Einlaß in die Reaktionskammer ausgebildete Aerosolverteilung nicht stabil ist, sondern sich über die Dauer des Experiments verändert.

In Abbildung 4.5 sind als Beispiel für die zeitliche Entwicklung der Aerosolverteilung die sich aus der Anpassung an die Funktion 2.5 ergebenden Parameter A, B, C und D für ein $(NH_4)_2SO_4$-Aerosol bei 60% relativer Feuchte dargestellt (siehe auch Abbildung 2.5). Innerhalb von 25 Stunden nimmt der Parameter A, der die Höhe des Partikelmaximums beschreibt, um einen Faktor 2 ab. Durch Koagulation, d.h. Kollision zweier Aerosolpartikel unter Ausbildung eines größeren Agglomerats, nimmt die Anzahldichte an Partikeln ab, und das Maximum der Verteilung verschiebt sich zu größeren Durchmessern. Dies wird aus der Zunahme des Parameters B deutlich. Gleichzeitig nimmt auch der Parameter C, der die Breite der Verteilung bestimmt, ab. Die Verteilung wird also mit der Zeit schmaler. Über die 25 h wird außerdem der Parameter D, der die Asymmetrie der Verteilung beschreibt, etwas kleiner. Die Verteilung wird symmetrischer und läßt sich daher zu späteren Zeitpunkten besser durch eine Lognormalverteilung beschreiben (vgl. Kapitel 2.3).

In Abbildung 4.6 ist ein Beispiel für die zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung in einem Experiment, in dem die Partikelneubildung untersucht wurde, dargestellt (siehe

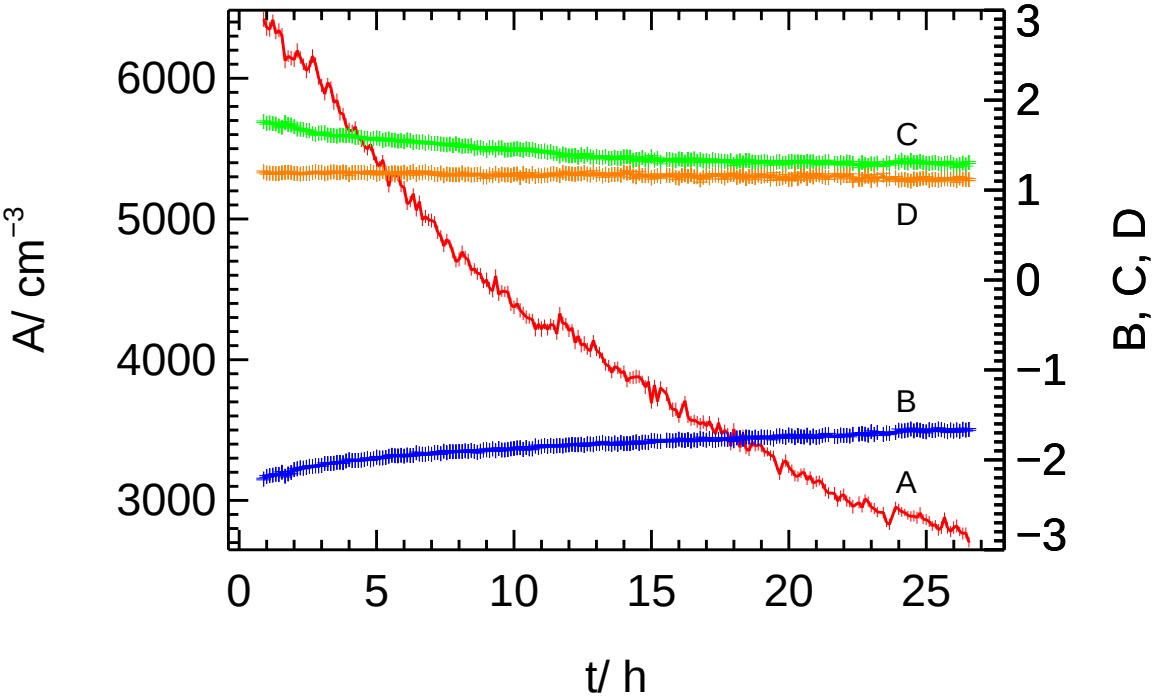


Abbildung 4.5: *Zeitliche Entwicklung der Parameter A, B, C und D, wie sie sich aus der Anpassung der asymmetrischen Funktion (siehe Gleichung 2.5) an die experimentell bestimmte Anzahlverteilung ergeben. Dargestellt sind die Parameter für Experiment I, einem Experiment mit $(NH_4)_2SO_4$-Aerosol bei 60% relativer Feuchte. Die eingezeichneten Fehlerbalken stellen die sich aus dem Fit ergebenden Fehler dar.*

auch Abbildung 6.4). Zum Zeitpunkt t ≈ 3,2 h wurde Ozon in die mit Außenluft gespülte Kammer eingelassen. Die Ozonolyse der sich in der Kammer befindenden Kohlenwasserstoffe führt zu einer Partikelneubildung mit einer raschen Zunahme der Gesamtpartikel nach einer Induktionsphase von etwa 33 min. Diese Induktionsphase ist meßtechnisch bedingt. Vom eingesetzten Kondensationskernzähler (CPC 3022, *TSI*) des SMPS können nur Partikel mit Durchmessern größer 20 nm detektiert werden. Mit zunehmender Zahl an Partikeln in der Luft gewinnt die Kondensation der Reaktionsprodukte auf bereits vorhandene Partikel an Bedeutung, so daß es nicht mehr zur Bildung von neuen Partikeln kommt. Zusätzlich nimmt die Koagulationsrate stark zu. Nach etwa 6 Stunden dominieren Koagulation und Depositionsprozesse gegenüber der Partikelneubildung, so daß die Gesamtpartikelzahl dann abnimmt. Aufgrund der Kondensation der Reaktionsprodukte und Wasser auf die gebildeten Aerosolpartikel sowie Koagulation nimmt der Partikeldurchmesser schnell zu. Gleichzeitig wird die Verteilung breiter.

Um abzuschätzen, inwieweit die Abnahme der Anzahlkonzentration auf Koagulation zurückzuführen ist, wird angenommen, daß die Partikel nur aufgrund thermischer Bewegungen stoßen[4]. Mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes läßt sich die Anzahl der Kollisionen bestim-

[4]Außer thermischer Bewegung können auch andere Bewegungen der Partikel relativ zueinander zur Koagulation führen. Für ein polydisperses Aerosol verursacht beispielsweise die schnellere Sedimenta-

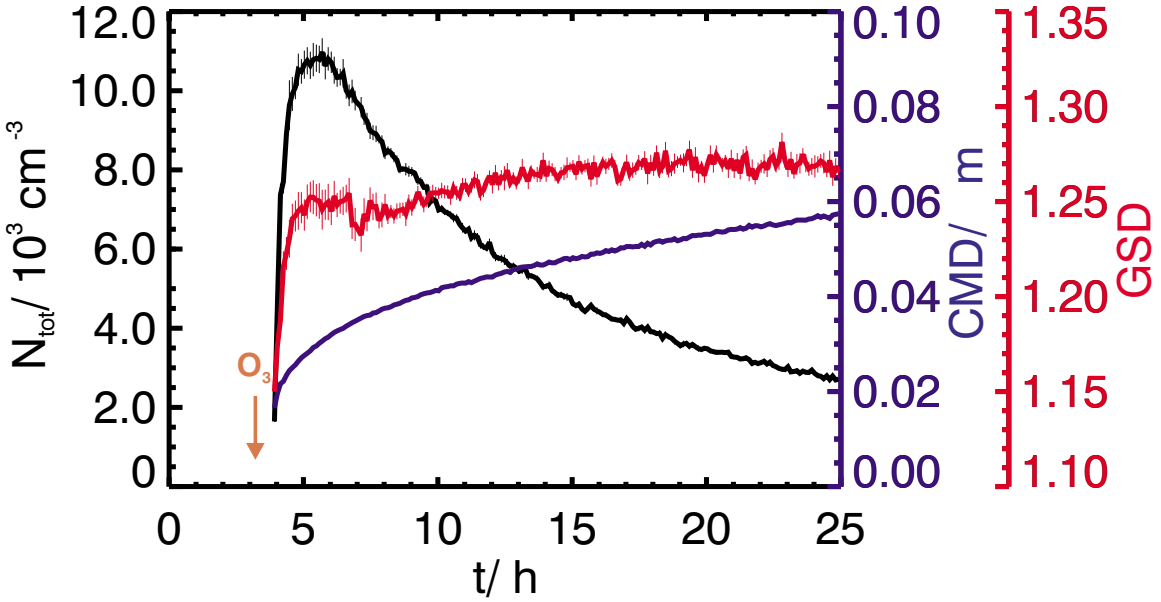


Abbildung 4.6: *Zeitliche Entwicklung der Aerosolverteilung in einem Experiment, in dem die Partikelneubildung untersucht wurde (Experiment XVI). An die experimentell bestimmte Anzahlverteilung wurden die Parameter einer Lognormalverteilung angepaßt (vgl. Gleichung 2.1).*

men, die — unter der Annahme, daß die Partikel bei jedem Stoß haften — gleich der zeitlichen Änderung der Anzahlkonzentration ist.

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -K \cdot N^2 \tag{4.9a}$$

$$mit \qquad K = 4\,\pi\,d_P \cdot D = \frac{4\,k_B\,T\,C_c}{3\,\eta} \tag{4.9b}$$

mit
- N : Partikelanzahldichte
- K : Koagulationskoeffizient für ein monodisperses Aerosol
- d_P: Partikeldurchmesser
- D : Diffusionskoeffizient für Aerosolpartikel
- T : Temperatur
- C_c: Cunningham Korrekturfaktor
- k_B: Boltzmann-Konstante
- η : Viskosität der Luft

Die Integration von Gleichung 4.9a zwischen den Zeitpunkten t'=0 und t'=t ergibt:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0\,K\,t} \tag{4.10}$$

tionsgeschwindigkeit v_{TS} der großen gegenüber den kleineren Partikeln Gravitationskoagulation. Nach *Bunz und Dlugi* (1983) ergibt sich der Koagulationskoeffizient für die Gravitationskoagulation zu: $K_B = \varepsilon(d_1, d_2) \cdot \pi\,(d_1 + d_2)^2 \cdot |v_{TS}(d_1) - v_{TS}(d_2)|$. Hierbei beschreibt die Kollisionseffizienz ε die Wahrscheinlichkeit, mit der Partikel 1 von Partikel 2 getroffen wird. Die Gravitationskoagulation ist gegenüber der Diffusionkoagulation für die hier untersuchten Aerosolverteilungen zu vernachlässigen.

Für den Fall, daß zwei Partikel unterschiedlicher Größe koagulieren, ist der Koagulationskoeffizient K durch $K_{1,2}$ zu ersetzen:

$$K_{1,2} \;=\; \pi\,(d_{P,1} + d_{P,2}) \cdot (D_1 + D_2) \tag{4.11}$$

Von *Lee und Chen* (1984) wurde für ein lognormalverteiltes Aerosol (siehe Gleichung 2.1) mit $d_P > \lambda$ folgender Ausdruck für den mittleren Koagulationkoeffizienten $\bar{K}$ abgeleitet:

$$\bar{K} \;=\; \frac{2\,k_B\,T}{3\,\eta}\left(1 + e^{Z} + \frac{2,49\,\lambda}{CMD}\left[e^{0,5\,Z} + e^{2,5\,Z}\right]\right) \tag{4.12}$$

mit $\bar{K}$: Koagulationskoeffizient für ein lognormalverteiltes Aerosol
Z : $\ln^2 GSD$
λ : Mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle (≈ 68 nm bei 298 K)
CMD: Mittlerer geometrischer Durchmesser

Sowohl für Experiment I als auch Experiment XVI stellt dieser Ausdruck jedoch nur eine Näherung dar, da einerseits das $(NH_4)_2SO_4$-Aerosol nicht befriedigend durch eine Lognormalverteilung beschrieben werden kann und andererseits Gleichung 4.12 strenggenommen nur für $d_P > \lambda$ gilt.
Mit Hilfe von Gleichung 4.10 und 4.12 läßt sich abschätzen, inwieweit die Abnahme der Gesamtpartikelzahl auf Koagulation zurückzuführen ist (siehe Tabelle 4.3). Unter im Rahmen dieser Arbeit typischen experimentellen Bedingungen ist in den ersten 15 Stunden nach Aerosolproduktion die Koagulation zu etwa 50% für die Abnahme der Gesamtpartikelzahl in der Kammer verantwortlich.

4.2 Reaktionssystem zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ

Die Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse an Aerosolpartikeln wird durch Modellrechnungen mit dem Programmpaket FACSIMILE (**F**low **a**nd **C**hemistry **Sim**ulator[5]) bestimmt. FACSIMILE löst numerisch gekoppelte Differentialgleichungen. Dies geschieht iterativ über eine „Predictor-Corrector"-Methode mit selbstjustierenden Zeitschritten (Gear-Methode). Unbekannte Parameter wie die Reaktionswahrscheinlichkeit γ werden von FACSIMILE so angepaßt, daß die Fehlerquadratsumme zwischen den vorgegebenen Meßdaten (N_2O_5-Mischungsverhältnisse) und den sich aus dem Modell ergebenden Daten minimiert wird.
Die für die Atmosphärenchemie relevanten Geschwindigkeitskonstanten können den Empfehlungen der IUPAC [*Atkinson et al.* (1997)] bzw. der NASA [*DeMore et al.* (1997)] entnommen werden. Die Empfehlungen der NASA sind Empfehlungen für stratosphärische Bedingungen. Daher wird — soweit möglich — auf die Empfehlungen der IUPAC zurückgegriffen. Das chemische Modell, das zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit herangezogen wird, basiert weitgehend auf dem von *Bleilebens* (1994) und *Sohn* (1998)

[5]FACSIMILE for Windows, Version 2.0.98, AEA Technology plc 1998

Tabelle 4.3: *Zeitliche Änderung der Anzahldichte an Partikeln eines lognormalverteilten Aerosols aufgrund von Koagulation. $\bar{K}$ stellt den mittleren Koagulationskoeffizienten für den betrachteten Zeitraum dar. Dieser ergibt sich nach Gleichung 4.12 aus den Parametern einer an die experimentellen Daten angepaßten Lognormalverteilung. Sowohl für Experiment I als auch Experiment XVI stellt diese Abschätzung nur eine Näherung dar, da einerseits das $(NH_4)_2SO_4$-Aerosol nicht befriedigend durch eine Lognormalverteilung beschrieben werden kann, und andererseits Gleichung 4.12 strenggenommen nur für $d_P > \lambda$ gilt.*

Betrachteter Zeitraum $(t_1 \rightarrow t_2)$/ h	$N_{tot}(t_1)$/ cm^{-3}	$\bar{K}$/ $10^{10}cm^3s^{-1}$	$\left(N_{tot}(t_2)\right)_{Koag.}$/ cm^{-3}	$\left(N_{tot}(t_2)\right)_{Exp.}$/ cm^{-3}	Anteil der Koagulation‡/ %
$(NH_4)_2SO_4$-Aerosol bei 60% relativer Feuchte (Experiment I)					
$1 \rightarrow 6$	11331	11,6	9170	8145	69
$5 \rightarrow 10$	8644	9,8	7505	6393	51
$10 \rightarrow 15$	6393	8,6	5817	5208	49
$15 \rightarrow 20$	5208	8,0	4844	4364	43
Partikelneubildungsexperiment (Experiment XVI†)					
$5 \rightarrow 10$	11658	18,3	8424	7216	73
$10 \rightarrow 15$	7216	15,2	6027	4708	47
$15 \rightarrow 20$	4708	13,8	4215	3519	42
$20 \rightarrow 25$	4192	12,9	3252	2823	38

† *Keine weitere Volumenzunahme für $t > 10\,h$ (vgl. Abbildung 6.4)*

‡ *Dieser Wert stellt nur eine Obergrenze dar, da bei der Berechnung vernachlässigt wurde, daß über den betrachteten Zeitraum von 5 h die Anzahldichte auch durch weitere Effekte reduziert wird, und damit die Koagulation verlangsamt wird.*

verwendeten Reaktionssystem. Die experimentellen Randbedingungen, wie der abnehmende Wassergehalt in der Kammer und die sinusförmig oszillierende Temperatur, werden im Modell berücksichtigt. Das von *Bleilebens* (1994) und *Sohn* (1998) verwendete Modell wird so erweitert, daß die experimentellen Daten für Temperatur, Druck, Absolutwassergehalt und relative Feuchte dem Modell aufgeprägt werden können. Weitere Modifikationen des Reaktionssystems umfassen die Verwendung der von *Atkinson et al.* (1997) empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten und die explizite Berücksichtigung des Gaseinlasses für O_3 bzw. NO_2. Durch den expliziten Gaseinlaßprozeß kann berücksichtigt werden, daß die Reaktionen in der Kammer einsetzen, sobald die zweite Komponente eingelassen wird und nicht, wie bisher, erst wenn die Endkonzentration der zweiten Komponente erreicht ist. Einen Überblick über den 21 Reaktionen umfassenden Reaktionsmechanismus gibt Abbildung 4.7. In Tabelle 4.4 sind alle in das Modell eingehenden Reaktionen und die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufgeführt.

Tabelle 4.4: *Chemisches Modell zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse. Die Geschwindigkeitskonstanten k besitzen die Einheiten* s^{-1}, $cm^3\,molec^{-1}\,s^{-1}$, $cm^6\,molec^{-2}\,s^{-1}$.

	Reaktion	k(T)	k(298K)	Referenz
	N_2O_5-Produktion			
(R9)	$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2470\,K/T)$	$3{,}52{\cdot}10^{-17}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R13)	$NO_3 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_5$	Troe-Formel	$1{,}54{\cdot}10^{-12}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R–13)		Troe-Formel	$5{,}28{\cdot}10^{-2}$	*Atkinson et al.* (1997)
	N_2O_5-Destruktion			
(R14)	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1{\cdot}10^{-21}$	vgl. Kapitel 4.2.2
(R15)	$N_2O_5 \xrightarrow{\text{Aerosol}} 2\,HNO_3$	$\frac{1}{4} \cdot \gamma \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot S_{tot}$		diese Arbeit
	NO_3-Abbau			
(R10)	$NO + NO_3 \rightarrow 2\,NO_2$	$1,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(110\,K/T)$	$2{,}60{\cdot}10^{-11}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R16)	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	$4,5 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-1260\,K/T)$	$6{,}56{\cdot}10^{-16}$	*DeMore et al.* (1997)
(R17)	$2\,NO_3 \rightarrow 2\,NO_2 + O_2$	$8,5 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2451K/T)$	$2{,}28{\cdot}10^{-16}$	*Johnston et al.* (1986)
(R18)	$NO_3 \rightarrow NO + O_2$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9{\cdot}10^{-4}$	*Mentel et al.* (1996)
	NO-Reaktionen			
(R7)	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$1,8 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1370\,K/T)$	$1{,}81{\cdot}10^{-14}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R19)	$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$	$3,3 \cdot 10^{-39} \cdot \exp(530\,K/T)$	$1{,}95{\cdot}10^{-38}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R20)	$HNO_3 + NO \rightarrow HNO_2 + NO_2$	$7,4 \cdot 10^{-21}$	$7{,}4{\cdot}10^{-21}$	*Svensson und Ljungström* (1988)
	N_2O_4-Reaktionen			
(R25)	$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$	Troe-Formel	$2{,}55{\cdot}10^{-14}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R–25)		Troe-Formel	$1{,}11{\cdot}10^{5}$	*Atkinson et al.* (1997)
(R27)	$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$	$6,3 \cdot 10^{-21}$	$6{,}3{\cdot}10^{-21}$	*Mentel und Wahner* (1996)
	Gaseinlaß			
(R21)	$Quelle \rightarrow NO_2$			vgl. Kapitel 4.2.4
(R31)	$Quelle \rightarrow O_3$			vgl. Kapitel 4.2.4
	Wandverlust			
(R22)	$NO_2 \rightarrow VNO_2$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4{\cdot}10^{-6}$	vgl. Kapitel 4.2.3
(R23)	$O_3 \rightarrow VO_3$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5{\cdot}10^{-6}$	vgl. Kapitel 4.2.3
(R29)	$HNO_3 \rightleftarrows HNO_{3(Wand)}$	$F_1 \cdot 1,45 \cdot 10^{-5} \cdot [H_2O_{(Wand)}]^{-1} \cdot (F_3 - [HNO_{3\,(Wand)}])$		vgl. Kapitel 4.2.3
(R–29)		$F_2 \cdot 6,62 \cdot 10^{-2}$		vgl. Kapitel 4.2.3
(R30)	$HNO_{3(Wand)} \rightarrow VHNO_3$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3{,}1{\cdot}10^{-6}$	*Wahner et al.* (1998a)

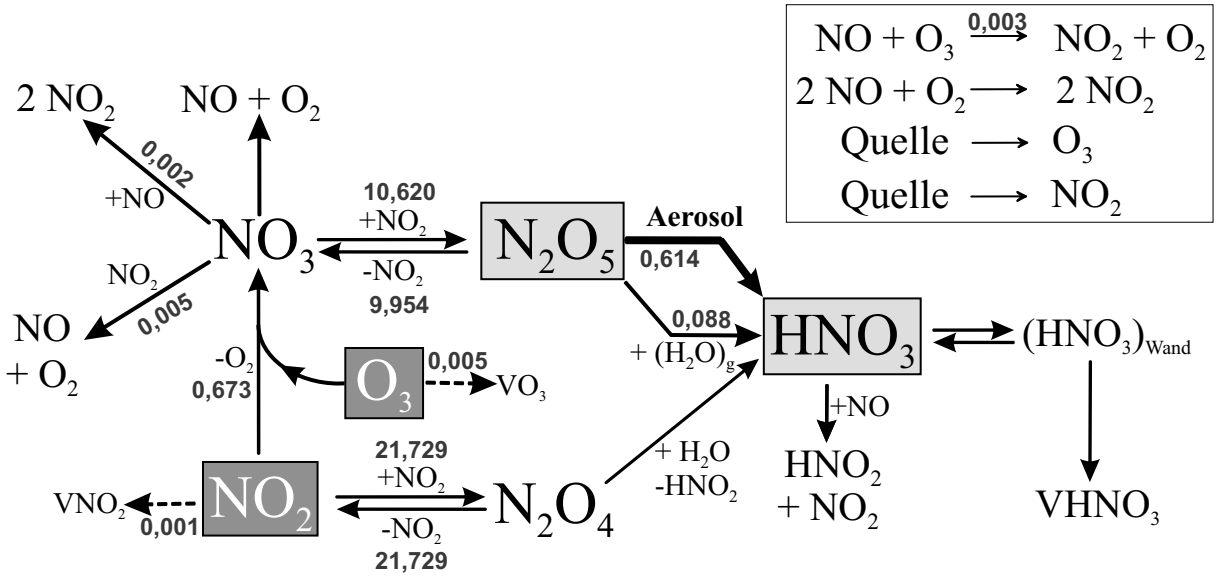


Abbildung 4.7: *Chemisches Modell zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse. Die gestrichelten Pfeile symbolisieren Wandverluste. Zusätzlich sind für Reaktionen mit Umsätzen größer als 1 ppt s^{-1} die Reaktionsumsätze in ppbs^{-1} für Experiment X zum Zeitpunkt t = 6,1 h dargestellt (siehe auch Abbildung 4.13 und 4.15).*

4.2.1 N_2O_5-Produktion

In den Experimenten wird die N_2O_5-Bildung durch die Oxidation des NO_2 mit Ozon initiiert (R9). Das dabei entstehende Nitratradikal steht in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit N_2O_5:

$$NO_2 + NO_3 \underset{M}{\overset{M}{\rightleftarrows}} N_2O_5 \qquad \text{(R13)}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten dieser druckabhängigen Reaktionen ergeben sich aus der Troe-Formel [*Atkinson et al.* (1997)] zu:

$$k(p,T) = \left(\frac{k_\infty(T)}{1 + \frac{k_\infty(T)}{k_0(T)\cdot[M]}} \right) \cdot F_c^{\left\{1+\lg^2\left(\frac{k_0(T)\cdot[M]}{k_\infty(T)}\right)\right\}^{-1}} \qquad (4.13)$$

Die Parameter k_0, k_∞ und F_c der Troe-Formel sind für die Reaktionskonstanten der N_2O_5- und N_2O_4-Gleichgewichte in Tabelle 4.5 zusammengefaßt.

4.2.2 N_2O_5-Destruktion

Zum Gesamtverlust von N_2O_5 tragen mehrere Prozesse bei. Unter typischen experimentellen Bedingungen beträgt der Anteil der zu untersuchenden heterogenen N_2O_5-Hydrolyse etwa 90% am N_2O_5-Gesamtverlust (vgl. Abbildung 4.8).

Tabelle 4.5: *Parameter der Troe-Formel (Gleichung 4.13) für die Gleichgewichtsreaktionen. Die Geschwindigkeitskonstanten k besitzen die Einheiten* $\mathrm{s^{-1}}$, $\mathrm{cm^3\,molec^{-1}\,s^{-1}}$ *und* $\mathrm{cm^6\,molec^{-2}\,s^{-1}}$.

	$\mathbf{N_2O_5}$		$\mathbf{N_2O_4}$	
Term	$k(T)$	$k(298K)$	$k(T)$	$k(298K)$
Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion				
$k_0(T)$	$2,8 \cdot 10^{-30} \cdot \left(\frac{\mathrm{T}}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-3,5}$	$2{,}87{\cdot}10^{-30}$	$1,4 \cdot 10^{-33} \cdot \left(\frac{\mathrm{T}}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-3,8}$	$1{,}44{\cdot}10^{-33}$
$k_\infty(T)$	$2,0 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{\mathrm{T}}{300\,\mathrm{K}}\right)^{0,2}$	$2{,}00{\cdot}10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1{,}0{\cdot}10^{-12}$
Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion				
$k_0(T)$	$1,0{\cdot}10^{-3}{\cdot}\left(\frac{\mathrm{T}}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-3,5}{\cdot}\mathrm{e}^{\left(\frac{-11000\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}\right)}$	$9{,}53{\cdot}10^{-20}$	$1,3{\cdot}10^{-5}{\cdot}\left(\frac{\mathrm{T}}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-3,8}{\cdot}\mathrm{e}^{\left(\frac{-6400\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}\right)}$	$6{,}28{\cdot}10^{-15}$
$k_\infty(T)$	$9,7{\cdot}10^{14}{\cdot}\left(\frac{\mathrm{T}}{300\,\mathrm{K}}\right)^{0,1}{\cdot}\mathrm{e}^{\left(\frac{-11080\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}\right)}$	$6{,}90{\cdot}10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{16} \cdot \mathrm{e}^{\left(\frac{-6460\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}\right)}$	$4{,}43{\cdot}10^{6}$
F_c	$2,5{\cdot}\mathrm{e}^{\left(-\frac{1950\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}\right)}+0,9{\cdot}\mathrm{e}^{\left(-\frac{\mathrm{T}}{430\,\mathrm{K}}\right)}$	0,45	0,40	0,40

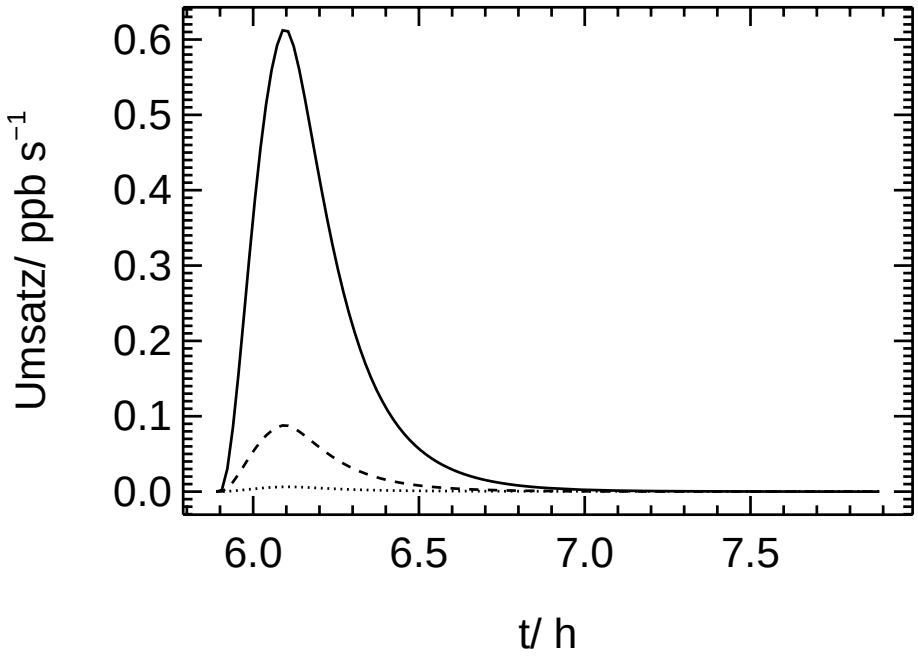


Abbildung 4.8: *Vergleich der Reaktionsumsätze der* $\mathrm{N_2O_5}$*-Destruktionsreaktionen in Experiment X. Die durchgezogene Linie gibt die heterogene* $\mathrm{N_2O_5}$*-Hydrolyse wieder, die gestrichelte Linie den Gesamtverlust von* $\mathrm{N_2O_5}$ *aus der Kammer* [Henk *(1999)*] *(siehe auch Abbildung 4.9) und in der gepunkteten Linie sind alle anderen Reaktionen, die zur* $\mathrm{N_2O_5}$*-Destruktion beitragen, zusammengefaßt.*

Weitere bedeutende Verlustpfade für N_2O_5 in der Kammer stellen die homogene Hydrolyse und der Verlust an den Kammerwänden dar. Beide Verlustpfade werden im Folgenden unter dem Begriff Gasphasenverlust von N_2O_5 zusammengefaßt. In der Literatur werden für die homogene N_2O_5-Hydrolyse sowohl Reaktionen erster [*Tuazon et al.* (1983); *Hjorth et al.* (1987); *Atkinson et al.* (1986a)] als auch höherer Ordnung in Wasser beschrieben [*Tuazon et al.* (1983); *Mentel et al.* (1996)]. Es wird auch spekuliert, daß eine homogene Hydrolyse überhaupt nicht existiert [*Atkinson et al.* (1986a)]. Untersuchungen von *Henk* (1999) haben gezeigt, daß ein Hydrolyse-Prozeß zweiter Ordnung in Wasser den Gasphasenverlust von N_2O_5 in der Kammer bei sehr hohen Feuchten überschätzt (gestrichelte Linie in Abbildung 4.9). Eine bessere Beschreibung des N_2O_5-Gasphasenverlustes auch bei hohen Feuchten ergibt sich mit dem von *DeMore et al.* (1997) für die homogene N_2O_5-Hydrolyse vorgeschlagenen Wert von $k_{14} = 1 \cdot 10^{-21}\,cm^3\,molec^{-1}\,s^{-1}$. Mit abnehmender Aerosolbeladung in der Kammer gewinnt der Gasphasenverlust von N_2O_5 an Bedeutung.

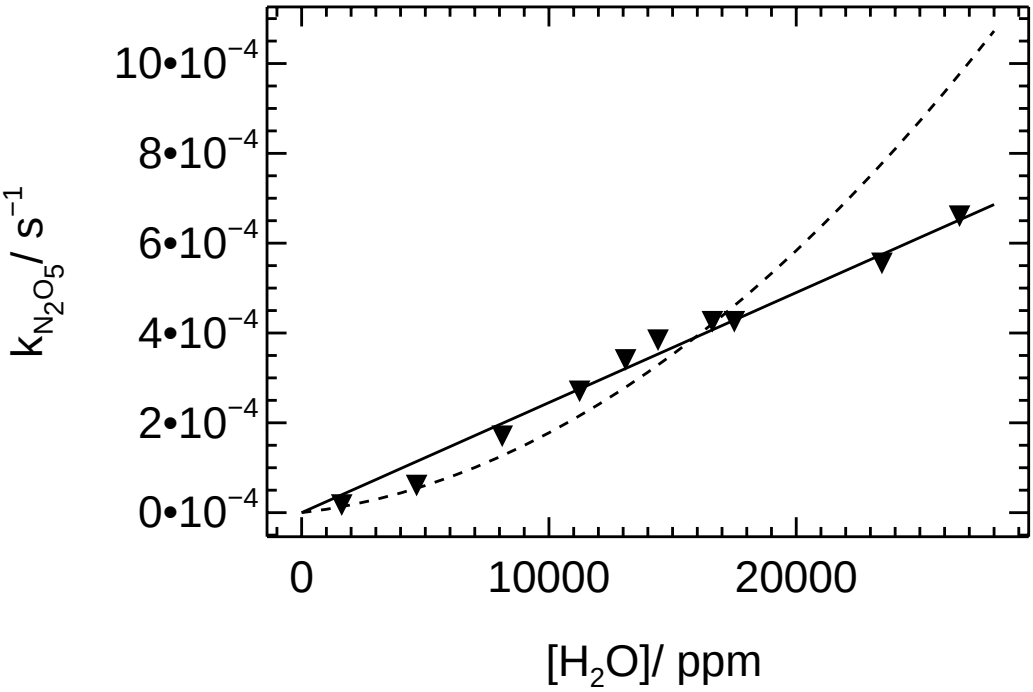


Abbildung 4.9: *Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $k_{N_2O_5}$ für den Gasphasenverlust von* N_2O_5 *in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte nach* Henk *(1999). Die Geschwindigkeitskonstanten für den Gasphasenverlust von* N_2O_5 *wurden in Experimenten ohne Aerosol bestimmt. Der beobachtete Gasphasenverlust läßt sich durch eine Reaktion erster Ordnung beschreiben:* $N_2O_5 \rightarrow VN_2O_5$. *Die experimentellen Daten sind durch Dreiecke dargestellt, die gestrichelte Linie gibt die* N_2O_5*-Verlustrate für die von* Mentel et al. *(1996) bestimmte Hydrolyse 2. Ordnung in Wasser wieder ($k_{N_2O_5} = k' \cdot [H_2O] + k'' \cdot [H_2O]^2$). Die durchgezogene Linie basiert auf einer Hydrolyse 1. Ordnung in Wasser nach* DeMore et al. *(1997) ($k_{N_2O_5} = k_{14} \cdot [H_2O]$).*

Zusätzliche Verlustreaktionen für N_2O_5 stellen die Reaktionen des Nitratradikals dar, da dieses über (R13) im Gleichgewicht mit N_2O_5 steht. Reaktionen des Nitratradikals mit in der Kammerluft befindlichen Kohlenwasserstoffen sind für die Bestimmung von γ zu vernachlässigen, da die Mischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe im sub ppb-Bereich liegen.
Ein heterogener Verlust von NO_3 an Aerosolen kann ausgeschlossen werden:

$$NO_3 \xrightarrow{\text{Aerosol}} HNO_{3(g,aq)} + OH_{(aq)} \qquad \text{(R24)}$$

Würde ein nicht zu vernachlässigender Anteil der HNO_3-Bildung über (R24) und nicht über (R15) erfolgen, wäre das Verhältnis des Verbrauchs der Edukte nicht $[NO_2]:[O_3] = 2:1$, sondern entsprechend kleiner. Für den Fall, daß die HNO_3-Bildung ausschließlich über (R24) erfolgt, erwartet man einen Verbrauch der Edukte von 1:1. Experimentell beobachtet wird ein Verhältnis von 2:1.
Die N_2O_4-Hydrolyse stellt einen weiteren – wenn auch einen unbedeutenden – Verlustpfad für NO_x aus dem System dar. NO_2 steht mit N_2O_4 und N_2O_3 im Gleichgewicht:

$$2\,NO_2 \underset{M}{\overset{M}{\rightleftarrows}} N_2O_4 \qquad \text{(R25)}$$

$$NO_2 + NO \underset{M}{\overset{M}{\rightleftarrows}} N_2O_3 \qquad \text{(R26)}$$

Bei einem Mischungsverhältnis von 1,5 ppm NO_2 und 1 ppb NO sind bei 298 K 13 ppt N_2O_4 und 0,8 ppq N_2O_3 mit NO_2 im Gleichgewicht. N_2O_4 kann heterogen oder homogen zu HNO_2 und HNO_3 disproportionieren:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad \text{(R27)}$$

Für die homogene Hydrolyse ist aus NO_2-Lebensdauermessungen in der Reaktionskammer eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante von $6{,}3{\cdot}10^{-21}$ $\mathrm{cm^3\,molec^{-1}\,s^{-1}}$ bestimmt worden [*Mentel und Wahner* (1996)].
Auch für N_2O_3 sind homogene und heterogene Hydrolysereaktionen zu HNO_2 in der Literatur beschrieben:

$$N_2O_3 + H_2O \underset{M}{\overset{M}{\rightleftarrows}} 2\,HNO_2 \qquad \text{(R28)}$$

Für die homogene N_2O_3-Hydrolyse wurde eine obere Grenze von $4{,}4{\cdot}10^{-40}\,\mathrm{cm^6\,molec^{-2}\,s^{-1}}$ bestimmt [*Kaiser und Wu* (1977)]. Aus Feldmessungen wurde von *Calvert et al.* (1994) für die heterogene N_2O_3-Hydrolyse an hygroskopischen Aerosolen eine effektive Geschwindigkeitskonstante von $8{\cdot}10^{-37}\,\mathrm{cm^6\,molec^{-2}\,s^{-1}}$ bestimmt. Zur Quantifizierung einer potentiellen heterogenen N_2O_4- oder auch N_2O_3-Hydrolyse wurden Experimente mit $NaHSO_4$-Aerosol, Na_2SO_4-Aerosol und Na_2SO_4/NaOH (10 mol %)-Aerosol durchgeführt. In einer ersten homogenen Experimentphase wurde dabei eine langsame Abnahme des NO_2 beobachtet, begleitet von einer langsamen HNO_2- und HNO_3-Bildung von etwa $15\,\mathrm{ppb\,d^{-1}}$. Weder die Zugabe von NO noch von Aerosol zum NO_2 führte zu einer Beschleunigung der HNO_2-Bildungsrate. Im chemischen Modell werden daher die heterogene N_2O_4- und N_2O_3-Hydrolyse vernachlässigt.

4.2.3 Wandverlustreaktionen

In den Experimenten beobachtet man einen langsamen Verlust der in die Kammer eingelassenen Spurengase. Dieser wird durch eine Permeation der Moleküle durch die Teflon-Folie, eine Verdünnung durch die Probennahme sowie eine Zerstörung an der Wandoberfläche verursacht. Für O_3 und NO_2 wurde ein Wandverlust 1. Ordnung beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten des Wandverlust werden aus der zeitlichen Entwicklung der NO_2- bzw. O_3-Konzentration vor bzw. nach dem Ablauf der chemischen Reaktionen in der Reaktionskammer bestimmt. Die sich aus den Wandverlustraten ergebenden Lebensdauern für NO_2 und O_3 in der Kammer betragen $4-12$ Tage für O_3 und etwa 12 Tage für NO_2.
Der beobachtete HNO_3-Verlust in der Kammer läßt sich durch ein Wandgleichgewichtsmodell beschreiben. Das von *Wahner et al.* (1998a) beschriebene Modell wird modifiziert, um die experimentellen Befunde besser wiederzugeben. Im Wandgleichgewichtsmodell steht das Gasphasen-HNO_3 im Gleichgewicht mit dem auf der Wand adsorbierten:

$$HNO_{3(g)} \underset{k_{-29}}{\overset{k_{29}}{\rightleftarrows}} HNO_{3(Wand)} \tag{R29}$$

Durch Diffusion des adsorbierten HNO_3 durch die Teflonmembran in den Zwischenraum zwischen Teflon-Sack und Aluminiumbox ergibt sich ein endgültiger Verlust des HNO_3 aus dem Reaktionssystem:

$$HNO_{3(Wand)} \xrightarrow{k_{30}} VHNO_3 \tag{R30}$$

Dieses Modell wurde durch ein Experiment überprüft, in dem dreimal nacheinander HNO_3 in die Kammer eingelassen wurde. Es zeigt sich, daß die Berücksichtigung eines Sättigungsterms ($F_3 - [HNO_{3(Wand)}]$) zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse unerläßlich ist. Die Adsorptionsgeschwindigkeit k_{29} läßt sich beschreiben als:

$$k_{29} = k^*_{ads} \cdot \left[H_2O_{(Wand)}\right] \cdot S_{\mathrm{Wand}} \cdot (F_3 - [HNO_{3(Wand)}]) \tag{4.14a}$$

$$\text{mit} \quad k^*_{ads} = F_1 \cdot 1,45 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^2\,g^{-1}_{H_2O}\,s^{-1}} \tag{4.14b}$$

Hierbei gibt F_1 einen Faktor an, um den der von *Wahner et al.* bestimmte Adsorptionskoeffizient $k_{ads} = 1{,}45{\cdot}10^{-5}\,\mathrm{g^{-1}_{H_2O}\,s^{-1}}$ modifiziert werden muß, um die experimentellen Ergebnisse zu erklären. $\left[H_2O_{(Wand)}\right]$ ergibt sich nach *Svensson et al.* (1987) aus einem BET-Fit an die Adsorptionsisotherme von Wasser auf Teflon (FEP):

$$\left[H_2O_{(Wand)}\right] = \frac{w_m \cdot c_E \cdot rF}{(1 - rF) \cdot [1 + rF \cdot (c_E - 1)]} \tag{4.15}$$

mit rF : relative Feuchte
c_E : 9.454
w_m: $2.533{\cdot}10^{-3}$ $\mathrm{g\,m^{-2}}$

Die von *Wahner et al.* bestimmte Desorptionsgeschwindigkeit wurde um einen Faktor F_2 modifiziert:

$$k_{-29} = F_2 \cdot 6,62 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{s^{-1}} \tag{4.16}$$

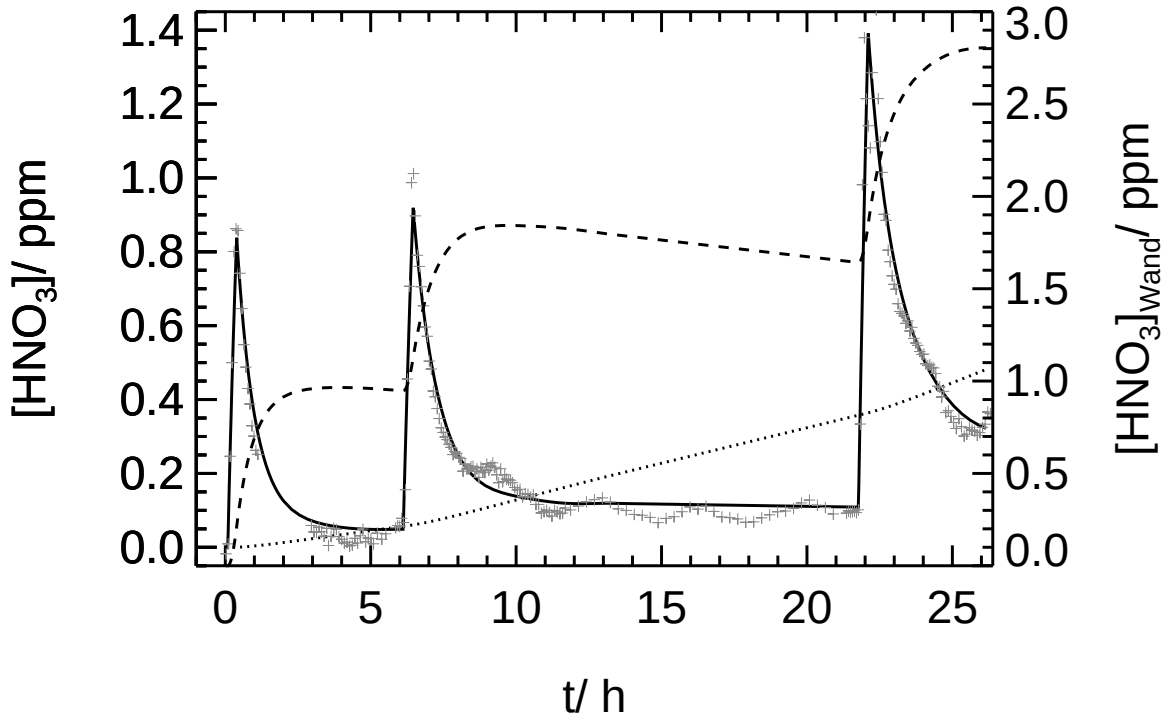


Abbildung 4.10: *Vergleich der modellierten HNO_3-Mischungsverhältnisse (durchgezogene Linie) mit den experimentellen Daten (Kreuze) für Experiment XXI. Die gepunktete Linie gibt das modellierte in den Zwischenraum zwischen Teflon-Sack und Aluminiumbox (vgl. Abbildung 3.1) diffundierte HNO_3-Mischungsverhältnis wieder (linke Ordinate) und die gestrichelte Linie (rechte Ordinate) das modellierte auf der Wand adsorbierte HNO_3-Mischungsverhältnis.*

Der Beobachtungszeitraum war nicht lang genug, um die HNO_3-Verlustrate in den Zwischenraum zu bestimmen, so daß der Literaturwert von *Wahner et al.*, $k_{30} = 3,1 \cdot 10^{-6} s^{-1}$, verwendet wird. Bei Vernachlässigung des Sättigungsterms ergibt sich aus den experimentellen Daten, daß mit zunehmender HNO_3-Belastung der Reaktionskammer die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{k_{29}}{k_{-29}}$ um einen Faktor 4 zunimmt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt also deutlich ab. Durch den Sättigungsterm $(F_3 - [HNO_{3(Wand)}])$ ist es möglich, die zunehmende HNO_3-Wandbelegung zu berücksichtigen und auch einen wiederholten HNO_3-Einlaß in die Kammer einheitlich zu modellieren (vgl. Abbildung 4.10).
Aus einem Fit an die experimentellen Werte ergeben sich die Faktoren zu $F_1 = 3{,}3$, $F_2 = 2{,}6$ und $F_3 = 1{,}42 \cdot 10^{20}$ Moleküle m^{-2}. Die Wand ist also mit HNO_3 gesättigt, wenn ein Gasphasenäquivalent von 5,6 ppm HNO_3 auf der Wand adsorbiert ist. Bei einer Querschnittsfläche eines Molekül Salpetersäure von $6{,}70 \cdot 10^{-20}\,m^2$ [*Ghosh et al.* (1981)] entspricht dies etwa 10 Monolagen von HNO_3 auf der Wand. Die starke Beschleunigung der Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber vorherigen Experimenten läßt sich darauf zurückführen, daß es sich um einen anderen Teflonsack handelt und daß in diesem neuen Sack eine große Anzahl an Experimenten durchgeführt wurde, so daß die Teflonoberfläche stark mit Salzen verunreinigt ist.

4.2.4 Aufprägen der experimentellen Randbedingungen im FACSIMILE-Modell

Druck, Temperatur, Wassermischungsverhältnisse

Da die Fußbodenheizung der Kammer gepulst betrieben wird, beobachtet man einen sinusförmigen Temperaturverlauf (siehe Abbildung 4.12) mit einer Amplitude von etwa 0,5 K und einer Periode von 4 h. Die am stärksten temperaturabhängigen Reaktionen sind die Zerfallsreaktionen des N_2O_4 (R–25) und N_2O_5(R–13). Erhöht man bei 295 K die Temperatur um 1 K, so ändert sich k_{-25} um ca. 6% und k_{-13} um 12% (vgl. Abbildung 4.11).

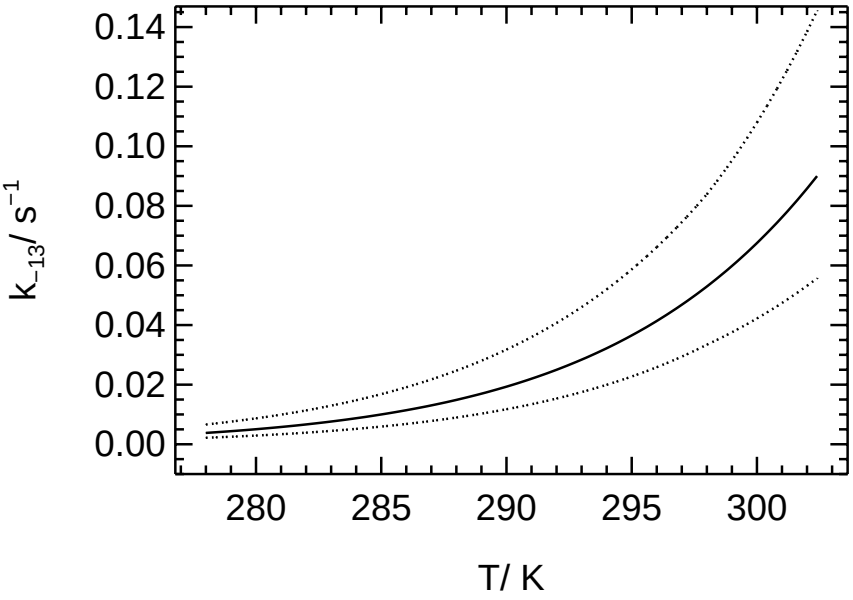


Abbildung 4.11: *Geschwindigkeitskonstante k_{-13} für den Zerfall von N_2O_5 in Abhängigkeit von der Temperatur* [Atkinson et al. *(1997)*]. *Die gepunkteten Linien geben den maximalen Fehler der Geschwindigkeitskonstanten wieder. Dieser wurde aus der angegebenen Genauigkeit der Troe Parameter berechnet.*

Mit einer Änderung der Geschwindigkeitskonstanten um 1,5 – 3% bei einer Temperaturänderung um 1 K sind die Reaktionen (R7), (R9) und (R16) weniger stark temperaturabhängig. Um den Fehler der Modellierung zu reduzieren, wird dem Modell die während des Experiments gemessene Temperatur aufgeprägt. Zusätzlich werden die experimentellen Daten für Druck, relative und absolute Feuchte dem FACSIMILE-Modell aufgeprägt. Dies erfolgt am einfachsten durch Anpassen funktioneller Zusammenhänge an die experimentellen Daten für die Bereiche, in denen die Reaktionswahrscheinlichkeit γ bestimmt werden soll:

$$P(t) \;=\; a \cdot \sin(b \cdot t + c) + d \cdot t^2 + e \cdot t + f \tag{4.17}$$

Dabei bezeichnen a, b, c, d, e und f freie Parameter, die an die experimentellen Daten angepaßt werden. Die Implementierung der zeitabhängigen Variation von Temperatur,

Druck, relativer und absoluter Feuchte in das FACSIMILE-Modell ist in Anhang E aufgeführt. Durch Gleichung 4.17 werden die in der Kammer beobachteten Variationen des Wassermischungsverhältnisses und der Temperatur sehr gut beschrieben (vgl. Abbildung 4.12).

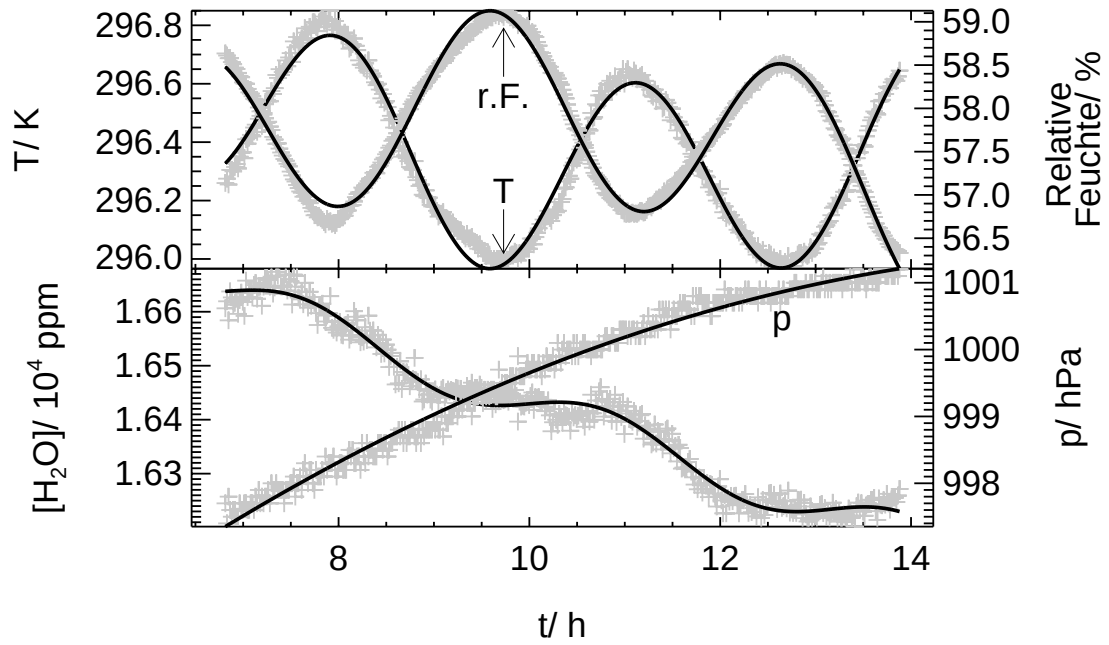


Abbildung 4.12: *Beispiel für das Aufprägen der experimentellen Randbedingungen im FACSIMILE-Modell (Experiment XVII). Die experimentellen Daten für Druck, Temperatur, absolute und relative Feuchte werden durch Vorgaben von funktionalen Zusammenhängen entsprechend Gleichung 4.17 im FACSIMILE-Modell implementiert (vgl. Anhang E).*

Gaseinlaß

Durch die Gaseinlaßreaktionen wird berücksichtigt, daß die Reaktionen in der Kammer einsetzen, sobald die zweite Komponente eingelassen wird. Der Gaseinlaß wird in Form eines konstanten Quellterms simuliert:

$$\text{Quelle} \rightarrow O_3 \tag{R31}$$

Die Gesamtkonzentration der eingelassenen Komponente $[O_3]_{ges}$ ergibt sich als Produkt aus der Quellstärke und der Einlaßdauer zuzüglich der bereits vorhandenen Konzentration $[O_3]_0$:

$$[O_3]_{ges} = [O_3]_0 + t \cdot k_{31} \tag{4.18}$$

Der so berücksichtigte Gaseinlaßprozeß stellt nur eine Näherung der experimentellen Be-

dingungen dar. Im Gegensatz zum Modell kann im realen System keine instantane Durchmischung des gesamten Kammervolumens erreicht werden.
In Abbildung 4.13 sind beispielhaft die experimentell beobachteten und die modellierten zeitlichen Verläufe der Reaktionsedukte für Experiment X dargestellt. Die experimentellen Daten werden durch das Modell sehr gut wiedergegeben.

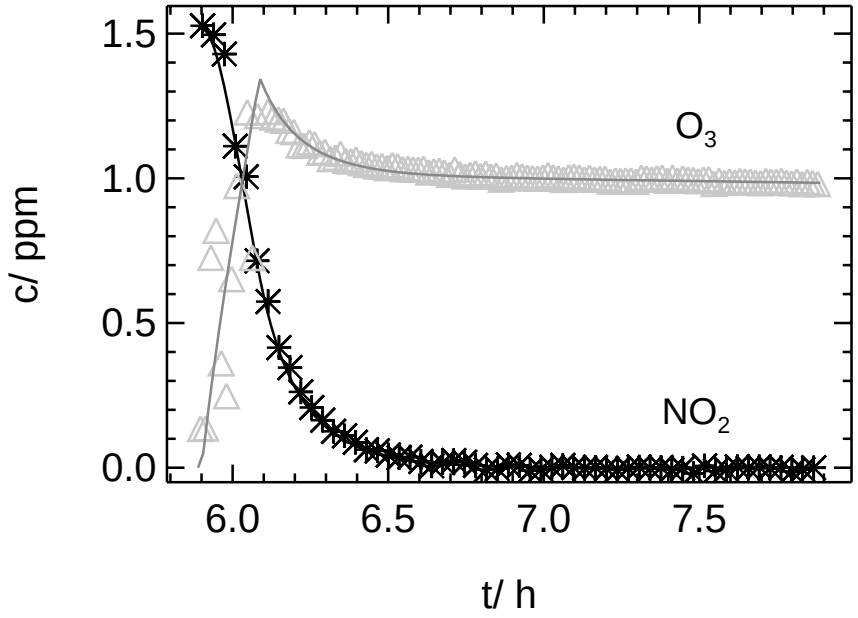


Abbildung 4.13: *Beispiel für die Modellierung des Gaseinlasses in die Kammer durch einen konstanten Quellterm für Ozon (Experiment X). Ozon wurde über einen Zeitraum von $\Delta t = 11\,\mathrm{min}\,8\,s$ in die Kammer eingelassen.*

4.2.5 Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit aus den experimentellen Daten

Die Reaktion von N_2O_5-Molekülen an Partikeln des Durchmessers d_P läßt sich, wie in Kapitel 1.2.1 ausgeführt, durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschreiben:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_{15}(d_P) \cdot [N_2O_5] \tag{1.5}$$

Für ein polydisperses Aerosol ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse aus der Integration von $k_{15}(d_P)$ über die Durchmesser d_P der an der Reaktion beteiligten Partikel (siehe S. 8):

$$k_{15} = \frac{1}{4} \cdot \gamma \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot \int_0^\infty \mathcal{S}_P(d_P) \cdot n(d_P)\,\mathrm{d}d_P \tag{1.10a}$$

$$= \frac{1}{4} \cdot \gamma \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot S_{tot} \tag{1.10b}$$

Zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ muß neben dem N_2O_5-Mischungsverhältnis auch die für die Reaktion zur Verfügung stehende Partikeloberflächendichte S_{tot} bekannt sein. Letztere wird bestimmt, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Da sich die Oberflächendichte im Verlauf des Experiments ändert, muß die Zeitabhängigkeit von S_{tot} im FACSIMILE-Programm berücksichtigt werden. Anstatt explizit die mit einer Zeitauflösung von 400 s ermittelten Partikeloberflächendichte im Modell vorzugeben, wird, in Analogie zu dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren für die experimentellen Randbedingungen, ein geeigneter funktionaler Zusammenhang vorgegeben. Dadurch kann eine stetige Änderung von S_{tot}, insbesondere im Fall eines Partikelwachstums, besser wiedergegeben werden als durch eine stufenförmige Änderung für Zeitintervalle im Zeitabstand von 400 s. In Abbildung 4.14 sind drei verschiedene Beispiele für den im Modell vorgegebenen zeitlichen Verlauf von S_{tot} dargestellt. Es zeigt sich, daß je nach Aerosolbeladung ein unterschiedlicher funktionaler Zusammenhang besteht.

Mit Hilfe der durch einen funktionalen Zusammenhang beschriebenen Oberflächendichte

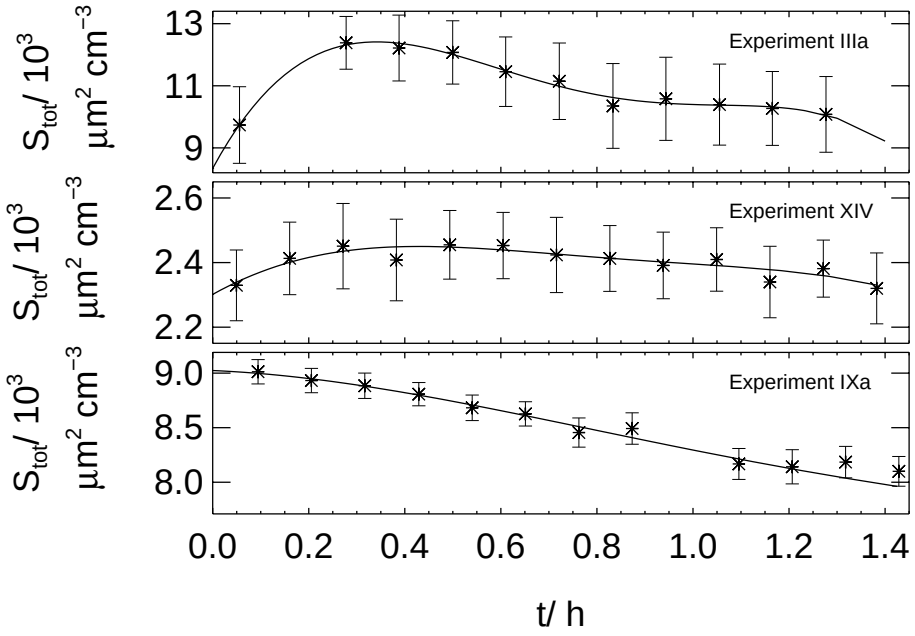


Abbildung 4.14: *Beispiele für die im FACSIMILE-Modell vorgegebenen Partikeloberflächendichten (jeweils durchgezogene Linie) im Vergleich zu den aus den experimentellen Daten bestimmten Oberflächendichten (Symbole). Die Zeit ist jeweils relativ zum Startpunkt der Modellierung angegeben. Bei hohen Aerosolbeladungen nimmt die Gesamtoberfläche näherungsweise exponentiell ab (untere Darstellung). Die Vorgabe geeigneter funktionaler Zusammenhänge ermöglicht es, auch ein Partikelwachstum angemessen zu berücksichtigen (mittlere und obere Darstellungen).*
In allen durchgeführten Experimenten ist nach spätestens einer Stunde die N_2O_5-Hydrolyse vollständig abgelaufen, so daß die Beschreibung der experimentellen Daten durch einen funktionalen Zusammenhang für den Zeitraum von einer Stunde ausreichend ist.

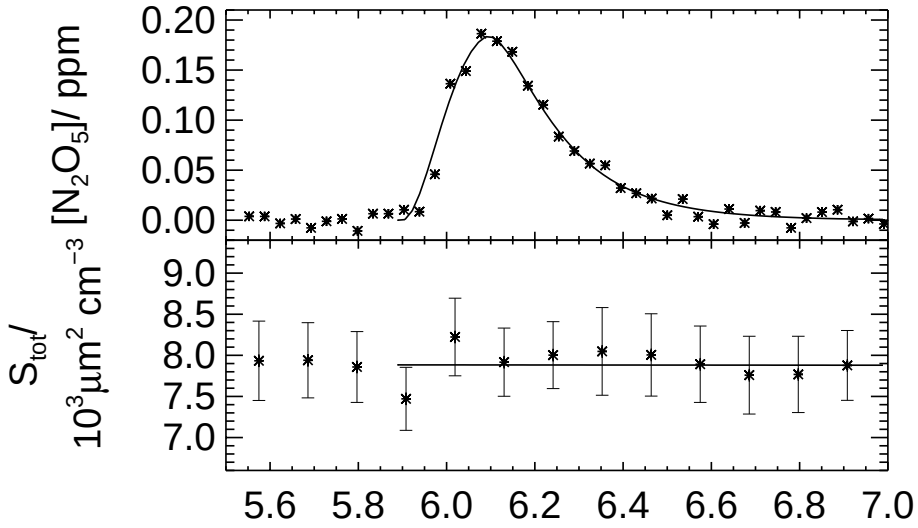


Abbildung 4.15: *Zeitlicher Verlauf der N_2O_5-Mischungsverhältnisse und der Partikeloberflächendichte in Experiment (Symbole) und FACSIMILE-Modell (durchgezogene Linie) für Experiment X.*

kann das FACSIMILE-Programm die unbekannte Reaktionswahrscheinlichkeit γ so anpassen, daß die Fehlerquadratsumme zwischen den vorgegebenen N_2O_5-Meßdaten und den sich aus dem Modell ergebenden Daten minimiert wird. Ein Vergleich der modellierten und der experimentellen Daten für Experiment X zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Abbildung 4.15). Aus dem FACSIMILE-Modell läßt sich für Experiment X die Reaktionswahrscheinlichkeit zu $\gamma = (6{,}88 \pm 0{,}44) \cdot 10^{-3}$ bestimmen.

4.3 Fehlerdiskussion

Bei der Fehlerdiskussion für die in dieser Arbeit bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten muß zwischen dem statistischen und dem systematischen Fehler unterschieden werden. Die Meßgrößen, die zur Präzision der bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeit beitragen, sind die in die FACSIMILE-Modellierung eingehenden Meßdaten für die Partikeloberfläche und die N_2O_5-Mischungsverhältnisse. Die vom FACSIMILE-Programm berechnete Standardabweichung der logarithmierten Reaktionswahrscheinlichkeit *SDLN*(γ) ist durch den statistischen Fehler der N_2O_5-Mischungsverhältnisse bestimmt. Zusätzlich muß der Fehler der in die Modellrechnung eingehenden Oberflächendichte an Partikeln berücksichtigt werden. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird nicht die aus den Meßdaten bestimmten Oberflächendichten im FACSIMILE-Modell berücksichtigt, sondern vielmehr ein funktionaler Zusammenhang, der den zeitlichen Verlauf der Oberflächendichte wiedergibt. Dieser funktionale Zusammenhang gibt die Originaldaten sehr gut wieder (vgl. Abbildung 4.14), so daß der Fehler durch die Anpassung zu vernachlässigen ist. Es wird angenommen, daß der maximale Fehler der in Form des funktionalen Zusammenhangs berücksichtigten Aerosoloberfläche dem mittleren Fehler der Oberflächendichte

(vgl. Kapitel 4.1.2) in diesem Zeitintervall entspricht. Damit ergibt sich der statistische Fehler der aus den experimentellen Daten bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeit nach der Gaussschen Fehlerfortpflanzung zu:

$$\Delta\gamma_{statist} = \sqrt{\left(\frac{(\Delta\bar{S}_{tot})_{statist}}{\bar{S}_{tot}}\right)^2 + \left(\frac{\gamma \cdot e^{\pm SDLN(\gamma)} - \gamma}{\gamma}\right)^2} \tag{4.19}$$

Der zweite Term gibt den prozentualen Fehler der Reaktionswahrscheinlichkeit wieder.

Zur Abschätzung des systematischen Fehlers der bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeit müssen zusätzlich folgende Fehler berücksichtigt werden:

- Systematischer Fehler der Oberflächenbestimmung ($< 10\%$),
- Fehler der Geschwindigkeitskonstanten, insbesondere der
  - N_2O_5-Gasphasenhydrolyse (R14), der Konkurrenzreaktion zur heterogenen Hydrolyse ($\leq 10\%$),
  - NO_3-Bildungsreaktion (R9) (+15%, -13%),
  - Gleichgewichtskonstante für das NO_3/N_2O_5-Gleichgewicht (R13) ($< 20\%$). Der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k_{13} und k_{-13} hat keinen Einfluß auf die Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit, da der Umsatz dieser Reaktionen um etwa eine Größenordnung größer ist als der von (R9).
- Fehler im integralen Absorptionsquerschnitt von N_2O_5, HNO_3 und NO_2 ($\approx 10\%$). Die Absorptionsquerschnitte können, da die Stickstoff-Bilanz während des Experiments erhalten bleiben muß, nur gekoppelt verändert werden.
- Fehler im Absorptionsquerschnitt von O_3 ($\approx 5\%$)

In FACSIMILE-Modellrechnungen wurde durch sukzessive Variation der oben aufgeführten Parameter innerhalb der maximalen Fehlergrenzen der maximale systematische Fehler der Reaktionswahrscheinlichkeit abgeschätzt. Die sich aus der Fehleranalyse ergebenden statistischen und systematischen Fehler für die hier bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten sind in Tabelle F.1 zusammengefaßt. In den folgenden Abbildungen ist jeweils der statistische Fehler dargestellt.

Kapitel 5

Diskussion

Die heterogene N_2O_5-Hydrolyse wurde an verschiedenen wäßrigen Sulfat- und Nitrat-Aerosolen, die jeweils nur ein Salz enthielten, untersucht. Die für diese Systeme mit Hilfe einer Modellrechnung (vgl. Kapitel 4.2) bestimmten Werte für die Reaktionswahrscheinlichkeit γ sind zusammen mit den jeweiligen experimentellen Bedingungen in Tabelle 5.1 aufgeführt.
Im folgenden Kapitel wird der postulierte ionische Mechanismus für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse vorgestellt und die Unterschiede in den Reaktionswahrscheinlichkeiten für Sulfat- und Nitrataerosole anhand dieses Mechanismus diskutiert. Außerdem wird anhand experimenteller Befunde gezeigt, wie die heterogene Hydrolyse die Zusammensetzung der Aerosolpartikel beeinflußt.

Tabelle 5.1: *Reaktionswahrscheinlichkeiten für verschiedene wäßrige Sulfat- und Nitrataerosole, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden. Die angegebene relative Feuchte und Temperatur stellen Mittelwerte für den Experimentzeitraum dar, in dem die Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmt wurde.*

Experiment	**Aerosol**	**r.F./ %**	**T/ K**	γ
I	$(NH_4)_2SO_4$	62,1	296,7	$1,82 \cdot 10^{-2}$
II	Na_2SO_4	82,5	296,6	$1,87 \cdot 10^{-2}$
IV	NH_4HSO_4	60,1	296,4	$1,87 \cdot 10^{-2}$
V	NH_4HSO_4	79,7	296,4	$1,86 \cdot 10^{-2}$
VI	NH_4NO_3	79,6	297,6	$1,54 \cdot 10^{-2}$
VII	NH_4NO_3	71,3	294,1	$9,59 \cdot 10^{-3}$
VIII	NH_4NO_3	60,0	297,0	$6,09 \cdot 10^{-3}$
IX	NH_4NO_3	53,7	293,6	$4,15 \cdot 10^{-3}$

5.1 Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole

Die heterogene N_2O_5-Hydrolyse unter Bildung von HNO_3 wurde in Gegenwart von Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosol im Bereich typischer nächtlicher relativer Feuchten von 60 – 80% untersucht. Bei einer relativen Feuchte von größer als 60% liegen alle untersuchten Aerosole im flüssigen Zustand vor (vgl. Tabelle 2.4). Ein wichtiger Parameter für einen Hydrolyseprozeß sollte die für die Reaktion zur Verfügung stehende Wassermenge sein. Die sich für diese Systeme ergebenden Reaktionswahrscheinlichkeiten sind jedoch unabhängig von der relativen Feuchte und damit von der Wasseraktivität und der Salzkonzentration im Aerosolpartikel. Außerdem ist die Reaktionswahrscheinlichkeit unabhängig von der Zusammensetzung des Aerosols und damit auch unabhängig vom pH-Wert in den Partikeln. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosol beträgt im Mittel $(1{,}86 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}$. Der maximale systematische Fehler der Reaktionswahrscheinlichkeit für Sulfat-Aerosole beträgt $(+0{,}33/-0{,}27) \cdot 10^{-2}$ (siehe Fehlerdiskussion, Kapitel 4.3).

5.1.1 Vergleich mit Literaturwerten

Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse ist bereits für verschiedene Aerosolsubstrate wie $(NH_4)_2SO_4$ [*Mozurkewich und Calvert* (1988)], NH_4HSO_4 [*Hu und Abbatt* (1997)], Na_2SO_4 und $NaHSO_4$ [*Sohn* (1998)], NaCl [*Behnke et al.* (1997)], H_2SO_4 [*Van Doren et al.* (1990a); *Hallquist et al.* (2000)] und reines Wasser [*Van Doren et al.* (1990b)] bestimmt worden. Eine Zusammenstellung der in der Literatur bekannten Werte für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 bei troposphärischen Temperaturen ist in Tabelle G.1 gegeben. In Abbildung 5.1 sind die in dieser Arbeit bestimmten, sowie die in der Literatur beschriebenen Reaktionswahrscheinlichkeiten für Aerosole unter troposphärischen Bedingungen dargestellt.
Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte sind nur etwa halb so groß wie die von *Mozurkewich und Calvert* (1988) und *Hu und Abbatt* (1997) bestimmten Werte. Die Diskrepanzen zwischen den eigenen und den in der Literatur beschriebenen Werten sind vermutlich auf ungenau bestimmte Partikeloberflächen zurückzuführen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse ist durch das Produkt der Partikeloberflächendichte und der Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmt, so daß die Genauigkeit von γ bei einem sehr kleinen Fehler in den N_2O_5-Mischungsverhältnissen durch die Genauigkeit der Partikelmessung limitiert ist. *Abbatt* (2001) z.B. gibt an, die von ihnen verwendeten Oberflächen seien nur auf einen Faktor 2 genau bekannt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten fällt etwa 30 – 50% der Oberfläche in den Meßbereich des APS (vgl. Abbildung 4.1b). Bei den in der Literatur beschriebenen Arbeiten wird häufig nur ein DMPS[1] eingesetzt, wodurch möglicherweise die Zahl der großen Partikel mit Durchmessern größer $0{,}7\,\mu$m und damit die Partikeloberfläche unterschätzt wird. In Kapitel 4.1.2

[1] **D**ifferential **M**obility **P**article **S**izer: Bestimmt die Partikelgrößenverteilung nach dem Funktionsprinzip des SMPS.

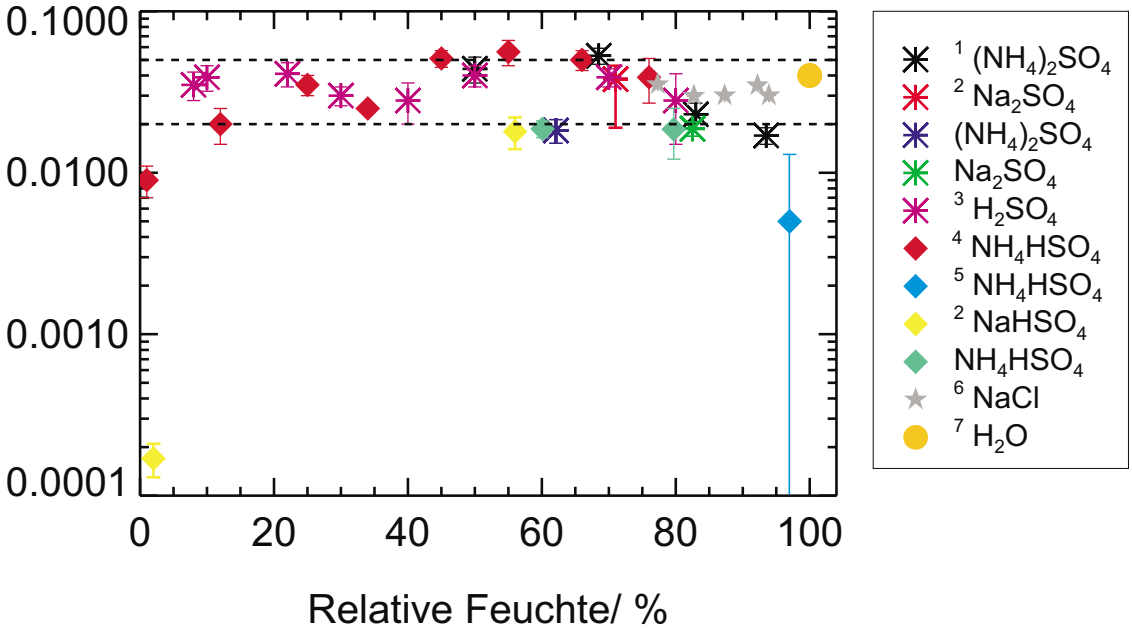


Abbildung 5.1: *Vergleich der bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse an Sulfat-Aerosolen mit den in der Literatur bekannten Werten. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse an wäßrigen Salzaerosolen betragen 0,02 – 0,05 (gestrichelte Linien).* [1][Hu und Abbatt *(1997)*], [2][Sohn *(1998)*], [3][Hallquist et al. *(2000)*], [4][Mozurkewich und Calvert *(1988)*], [5][Msibi et al. *(1994)*], [6][Behnke et al. *(1997)*], [7][Van Doren et al. *(1990b)*].

konnte gezeigt werden, daß die Partikeloberflächendichte mit einer Genauigkeit von besser als ±10% bestimmt werden kann. Damit ist die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche deutlich genauer bekannt als bisher und eine entsprechend genauere Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit ist möglich.
Alle bislang bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten betragen in etwa 0,02 – 0,05, d.h. 2 – 5% aller Stöße von N_2O_5 mit wäßrigen Aerosoloberflächen führen zur Bildung von HNO_3.

5.1.2 Mechanismus der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse

In der Literatur werden zwei verschiedene Mechanismen für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse diskutiert. *Mozurkewich und Calvert* (1988) haben postuliert, daß die wasserunabhängige Autoionisationsreaktion an der Partikeloberfläche (R33) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der N_2O_5-Hydrolyse ist:

$$N_2O_{5\,(g)} \rightleftarrows N_2O_{5\,(aq)} \qquad \text{(R32)}$$

$$N_2O_{5\,(aq)} \rightleftarrows NO^+_{2\,(aq)} + NO^-_{3\,(aq)} \qquad \text{(R33)}$$

Die N_2O_5-Dissoziation wurde im festen Zustand und in starken wasserfreien Säuren nachgewiesen. Vom Nitryl-Ion sind farblose Salze bekannt z.B. $NO_2^+ClO_4^-$ und $NO_2^+BF_4^-$. Auch in der „Nitriersäure“ (konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4), mit der aromatische Kohlenwasserstoffe in Nitroverbindungen überführt werden können, konnte NO_2^+ mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden [*Christen und Vögtle* (1992)]. Die Lebensdauer des Nitryl-Ions in Wasser wurde von *Taylor* (1990) zu 10^{-9} s abgeschätzt.
Von *Robinson et al.* (1997) wurden zwei voneinander unabhängige Reaktionskanäle postuliert, die direkte Reaktion des N_2O_5 mit Wasser und eine säurekatalysierte Reaktion:

$$N_2O_{5\,(aq)} + H_2O \xrightarrow{H_2O} 2\,H_3O^+ + 2\,NO_3^- \qquad \text{(R34)}$$

$$N_2O_{5\,(aq)} + H_3O^+ \xrightarrow{H_2O} HNO_3 + NO_2^+ \qquad \text{(R35)}$$

In den Mechanismen nach *Mozurkewich et al.* und *Robinson et al.* erfolgt die HNO_3-Bildung durch folgende Reaktionen:

$$NO_2^+ + H_2O \xrightarrow{H_2O} HNO_3 + H_3O^+ \qquad \text{(R36)}$$

$$H_3O^+ + NO_3^- \xrightarrow{H_2O} HNO_3 \qquad \text{(R37)}$$

Nach dem Modell von *Robinson et al.* verläuft die N_2O_5-Hydrolyse nur in sehr starken Säuren über das Nitryl-Ion als Zwischenprodukt. Bei der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an neutralen NaCl-Aerosolen beobachteten *Behnke et al.* (1997) als Hauptprodukt $ClNO_2$. Das deutet darauf hin, daß in der flüssigen Phase eine Reaktion zwischen NO_2^+ und Cl^- stattfindet. Der von *Mozurkewich et al.* vorgeschlagene ionische Mechanismus steht auch in Einklang mit den für wäßrige Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten. Diese sind unabhängig von der relativen Feuchte bzw. Wasseraktivität im Aerosoltropfen, was sich dadurch verstehen läßt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die wasserunabhängige Autoionisation des N_2O_5 ist. Bei festen Partikeln ist die auf dem Partikel vorhandene Wassermenge so gering, daß eine geringere Reaktionswahrscheinlichkeit beobachtet wird ($\gamma = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ für $NaHSO_4$-Aerosol bei 2% relativer Feuchte), d.h. die Autoionisation des N_2O_5 ist nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

5.2 Nitrat-Aerosole

Für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an $NaNO_3$-Aerosolen ist bekannt, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit mit abnehmender relativer Feuchte im Aerosolpartikel abnimmt [*Wahner et al.* (1998b); *Mentel et al.* (1999)]. Für die Chemie der Atmosphäre sind $NaNO_3$-Aerosole jedoch nur von untergeordneter Bedeutung (vgl. Kapitel 2.2). Die Hauptbestandteile des kontinentalen Aerosols sind die Ammoniumsalze von Sulfat und Nitrat. In den letzten 10 Jahren hat insbesondere in bevölkerungs- und damit verbunden meist auch verkehrsreichen Gebieten der prozentuale Nitratanteil in den Partikeln im Vergleich zum Sulfatanteil stark zugenommen, da dort die SO_2-Emissionen stärker abgenommen

haben als die NO_x-Emissionen. So beträgt das Sulfat:Nitrat-Verhältnis heutzugtage in einigen Regionen fast 1:1 (siehe z.B. *Zappoli et al.* (1999)) und nicht wie früher üblicherweise beobachtet 4-5:1 (vgl. Abbildung 2.3b). In dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob der für $NaNO_3$-Aerosol gefundene *Nitrateffekt* auch für NH_4NO_3-Aerosol beobachtet wird, und damit für weite Teile der Atmosphäre von Bedeutung ist.
Die heterogene N_2O_5-Hydrolyse wurde an NH_4NO_3-Aerosolen in einem Bereich der relativen Feuchte von 50 – 80% untersucht. Im Gegensatz zur Hydrolyse an Sulfataerosolen ist die Reaktionswahrscheinlichkeit für NH_4NO_3-Aerosol in der Tat eine Funktion der relativen Feuchte. γ ist also abhängig von der Salzmolalität bzw. der Wasseraktivität der Partikel. Bei 80% relativer Feuchte beträgt $\gamma = 1{,}54 \cdot 10^{-2}$, ist also ca. 15% kleiner als für Sulfat-Aerosole bei gleicher Feuchte. Mit abnehmender relativer Feuchte nimmt die Reaktionswahrscheinlichkeit stark ab. Bei 50% relativer Feuchte beträgt γ nur noch ein Fünftel des Wertes bei 80%.

5.2.1 Vergleich mit Literaturwerten

In der Literatur sind bislang nur Reaktionswahrscheinlichkeiten an $NaNO_3$-Aerosol bestimmt worden. Diese Daten wurden von *Sohn* (1998) unter fast identischen experimen-

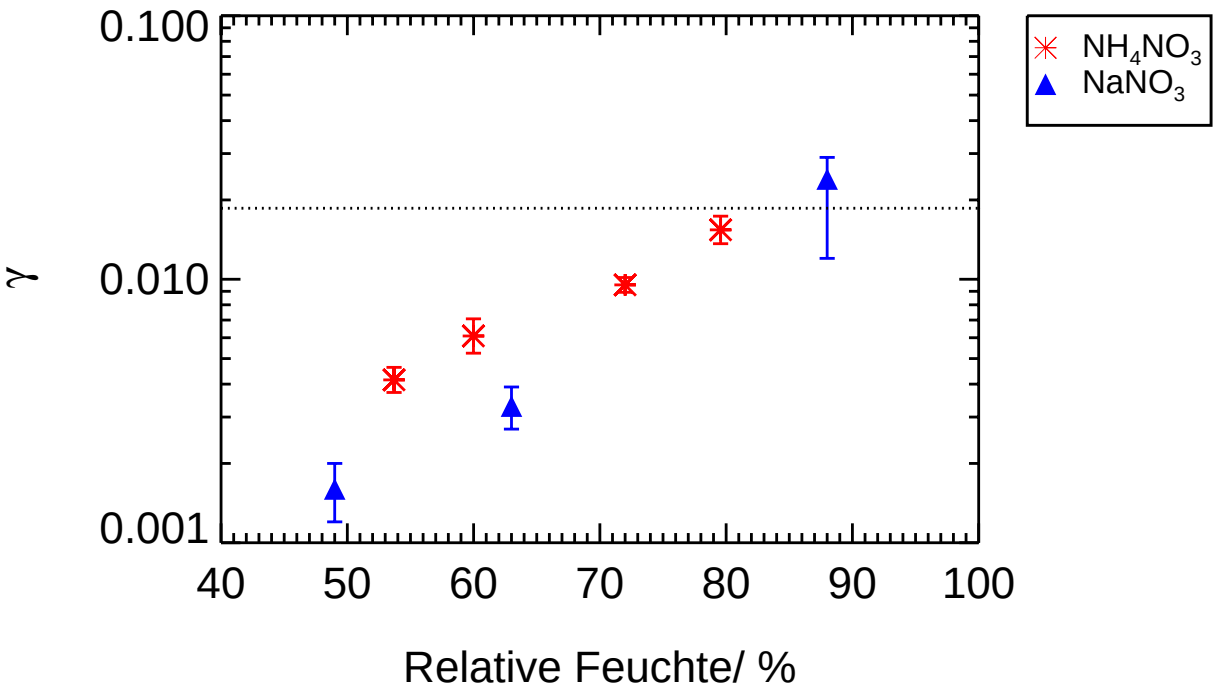


Abbildung 5.2: *Feuchteabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit für Nitrat-Aerosole. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktionswahrscheinlichkeiten für NH_4NO_3-Aerosol bestimmt, die Werte für $NaNO_3$-Aerosol sind von* Sohn *(1998) bestimmt worden. Die gestrichelte Linie gibt den in dieser Arbeit bestimmten Mittelwert der Reaktionswahrscheinlichkeit für Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole wieder.*

tellen Bedingungen in der gleichen Reaktionskammer bestimmt[2]. In Abbildung 5.2 werden die Reaktionswahrscheinlichkeiten für NH_4NO_3- und $NaNO_3$-Aerosole verglichen. Die Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der relativen Feuchte ist für die Hydrolyse an $NaNO_3$-Partikeln noch stärker ausgeprägt ist als für NH_4NO_3-Partikel.
Die Ergebnisse für Nitrat-Aerosole stützen den von *Mozurkewich und Calvert* (1988) vorgeschlagenen ionischen Mechanismus der N_2O_5-Hydrolyse (vgl. Abbildung 5.3) [*Wahner et al.* (1998b); *Mentel et al.* (1999)]. Durch die hohen Nitratkonzentrationen in den Nitrat-Aerosolpartikeln wird die Netto-Aufnahme von N_2O_5 herabgesetzt, da sich das Dissoziationsgleichgewicht (R33) noch stärker auf die Seite des undissoziierten N_2O_5 verschiebt. Der chemische Verlust von im Aerosoltropfen gelöstem N_2O_5 ist gegeben durch:

$$\frac{d[N_2O_{5\,(aq)}]}{dt} = -k_{36}\,[NO^+_{2\,(aq)}][H_2O_{(aq)}] \tag{5.1a}$$

$$= k_{-33}\,[NO^+_{2\,(aq)}][NO^-_{3\,(aq)}] - k_{33}\,[N_2O_{5\,(aq)}] \tag{5.1b}$$

Unter Annahme eines stationären Zustandes für das Nitryl-Ion ist seine Konzentration im Tropfen gegeben durch:

$$\frac{d[NO^+_{2\,(aq)}]}{dt} = 0 = k_{33}\,[N_2O_{5\,(aq)}] - k_{-33}\,[NO^+_{2\,(aq)}]_{SS}[NO^-_{3\,(aq)}] - k_{36}\,[NO^+_{2\,(aq)}]_{SS}[H_2O_{(aq)}] \tag{5.2}$$

$$\Longleftrightarrow\ [NO^+_{2\,(aq)}]_{SS} = \frac{k_{33}\,[N_2O_{5\,(aq)}]}{k_{36}\,[H_2O] + k_{-33}\,[NO^-_{3\,(aq)}]} \tag{5.3}$$

Für die zeitliche Änderung der N_2O_5-Konzentration gilt somit:

$$\frac{d[N_2O_{5\,(aq)}]}{dt} = -\underbrace{k_{33}\cdot\left(1 - \frac{k_{-33}\,[NO^-_{3\,(aq)}]}{k_{36}\,[H_2O] + k_{-33}\,[NO^-_{3\,(aq)}]}\right)}_{\tau^{-1}_{N_2O_{5\,(aq)}}}\cdot[N_2O_{5\,(aq)}] \tag{5.4}$$

Der chemische Verlust von N_2O_5 im Tropfen ergibt sich also aus der Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion (R33), die um das Verzweigungsverhältnis der Rekombinationsreaktion (R–33) und der Reaktion mit Wasser (R36) modifiziert wird. Wenn die Nitratkonzentration im Tropfen null ist, wird der N_2O_5-Abbau ausschließlich über die Dissoziationsreaktion (R33) des N_2O_5 in der flüssigen Phase bestimmt. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen für Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole. Solange $k_{-33}\cdot[NO^-_{3\,(aq)}]$ klein gegenüber $k_{36}\cdot[H_2O]$ ist, ist der Einfluß durch die Nitrationen ebenfalls klein. Das erklärt, weshalb die bei 88% relativer Feuchte an $NaNO_3$-Aerosol bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeit keine Reduktion gegenüber γ an Sulfat-Aerosolen aufweist. Wenn $k_{-33}\cdot[NO^-_{3\,(aq)}]$ in der Größenordnung von $k_{36}\cdot[H_2O]$ ist, nähert sich mit zunehmender Nitratkonzentration das Verzweigungsverhältnis 1, so daß der N_2O_5-Umsatz im Tropfen mit zunehmender

[2]Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung oberhalb von 700 nm wurde von *Sohn* (1998) ein Streulichtmeßgerät (PCS2000, *Palas*) eingesetzt.

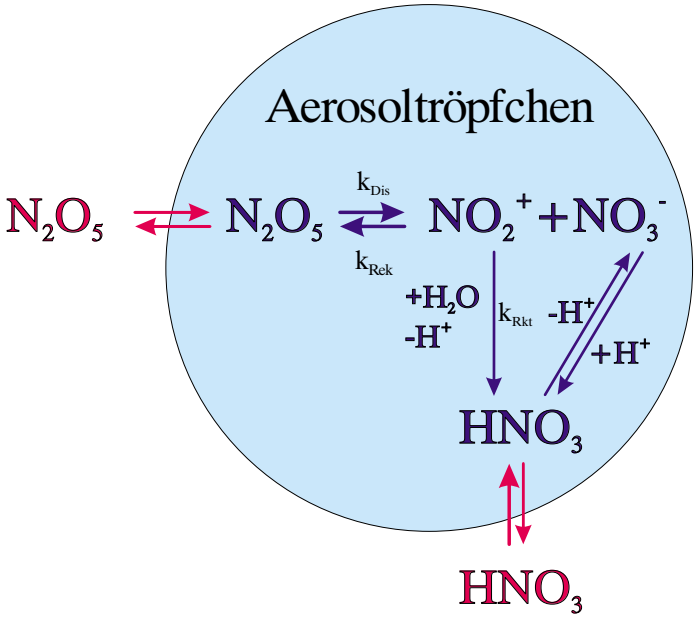


Abbildung 5.3: *Postulierter Hydrolysemechanismus für die* N_2O_5*-Hydrolyse* [Mozurkewich und Calvert *(1988)*].

Nitratkonzentration langsamer wird und damit die Reaktionswahrscheinlichkeit abnimmt. Diese Überlegungen wirken sich wie folgt auf die Reaktionswahrscheinlichkeit aus [*Wahner et al.* (1998b); *Mentel et al.* (1999)]: Unter der Annahme einer Reaktion im gesamten Partikelvolumen wird der Einfluß des Nitrateffekts auf die Reaktionswahrscheinlichkeit durch folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{c}_{N_2O_5}}{4\,H\,N_A\,\frac{V_{tot}}{S_{tot}}} \cdot \tau_{N_2O_5(aq)} \tag{5.5}$$

mit	$\bar{c}_{N_2O_5}$:	mittlere Relativgeschwindigkeit zwischen N_2O_5 und Aerosolpartikel	$[\mathrm{m\,s^{-1}}]$
	H	: Henry Konstante	$[\mathrm{mol\,L^{-1}cm^3}]$
	N_A	: Avogadro Konstante	$[\mathrm{mol^{-1}}]$
	V_{tot}	: Partikelvolumendichte	$[\mathrm{L\,cm^{-3}}]$
	S_{tot}	: Partikeloberflächendichte	$[\mathrm{cm^2\,cm^{-3}}]$

Unter der Annahme, daß die Reaktion in der flüssigen Phase auf eine dünne Schicht an der Partikeloberfläche begrenzt ist, deren Dicke durch die Diffusions-Reaktionslänge $\mathrm{l} = \sqrt{\mathrm{D_l} \cdot \tau}$ (vgl. Kapitel 1.2.2) bestimmt ist, so ergibt sich mit $V = S_{tot} \cdot l$ ein zum Ausdruck von *Danckwerts* (1970) und *Hanson et al.* (1994) analoger Ausdruck für die Reaktionswahrscheinlichkeit:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{c}_{N_2O_5}}{4\,H\,N_A\,\sqrt{D_l \cdot \tau^{-1}_{N_2O_5(aq)}}} \tag{5.6}$$

mit D_l: Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase $[\mathrm{cm^2\,s^{-1}}]$

Auch mit diesen expliziten Ausdrücken für die Reaktionswahrscheinlichkeit ist eine quantitative Interpretation des Nitrateffekts aufgrund fehlender Daten wie den Reaktionskonstanten k_{33}, k_{-33} und k_{36} sowie des Diffusionskoeffizienten D_l von N_2O_5 in der flüssigen Phase nicht möglich.
Bei einer Auftragung der Reaktionswahrscheinlichkeit als Funktion der relativen Feuchte wird nur die Wasseraktivität im Aerosolpartikel berücksichtigt, nicht jedoch die unterschiedliche Löslichkeit der Salze. Gleichung 5.4 - 5.6 zeigen jedoch, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit von der Nitrataktivität abhängig sein sollte. Zum besseren Vergleich mit den für Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosolen bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 5.4 die Reaktionswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Ionenstärke (siehe Gleichung 2.11) aufgetragen. Für einen 1:1-Elektrolyten wie NH_4NO_3 und $NaNO_3$ entspricht die Ionenstärke der Molalität der Lösung. Aufgrund der doppelten Ionenladung erreichen Sulfat-Aerosole schon bei niedrigen Molalitäten sehr hohe Ionenstärken.

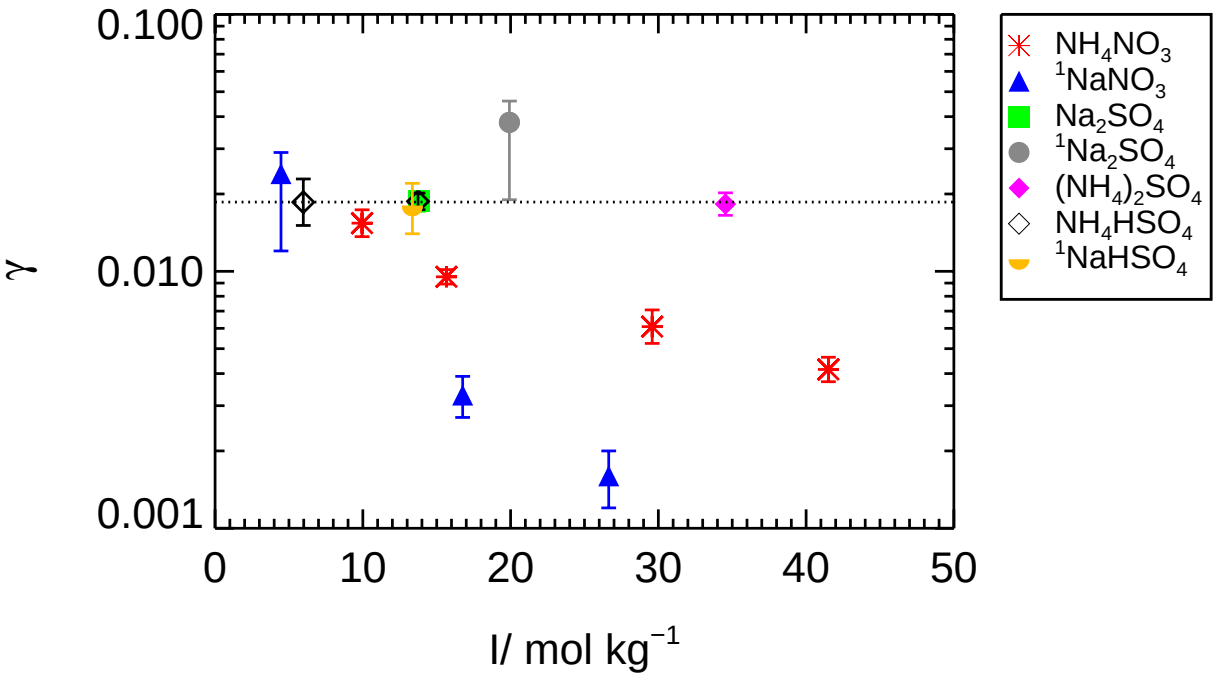


Abbildung 5.4: *Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen Hydrolyse von* N_2O_5*. Die mit* ^{1} *gekennzeichneten Werte sind Messungen von* Sohn *(1998). Die gestrichelte Linie gibt den in dieser Arbeit bestimmten Mittelwert der Reaktionswahrscheinlichkeit für Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole wieder.*

Wie aus Abbildung 5.4 deutlich wird, ist die Ionenstärke nicht allein maßgeblich für die Reaktionswahrscheinlichkeit. Auch bei hohen Ionenstärken werden für Sulfat-Aerosole Reaktionswahrscheinlichkeiten von $1{,}86 \cdot 10^{-2}$ beobachtet. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für $NaNO_3$-Aerosol nimmt mit zunehmender Ionenstärke viel stärker ab als die für NH_4NO_3-Aerosol. Da die Ionenstärke für die Nitrat-Aerosole der Molalität der Lösung ent-

spricht, nimmt damit auch die Reaktionswahrscheinlichkeit für $NaNO_3$-Aerosol stärker mit zunehmender Molalität der Lösung ab als die für NH_4NO_3-Aerosol. Wie aus Gleichung 5.4 deutlich wird, sollte die Geschwindigkeit der N_2O_5-Hydrolyse jedoch abhängig von der Nitratkonzentration im Aerosolpartikel sein. In den untersuchten Aerosolpartikeln liegen je nach Luftfeuchte sehr hohe Molalitäten vor (vgl. Kapitel 2.4), so daß man die Aktivitätskoeffizienten des gelösten Salzes berücksichtigen muß. Als Maß für die Nitrataktivität in den Partikeln wurde die mittlere Ionenaktivität des Salzes in der Lösung gewählt. Die mittlere Aktivität des gelösten Salzes M_pX_q ergibt sich aus:

$$a_{M_pX_q} \;=\; p^p \cdot q^q \cdot \gamma_{\pm}^{p+q} \cdot m^{p+q} \tag{5.7}$$

mit $a_{M_pX_q}$: mittlere Aktivität des Salzes
$\gamma_{\pm}$: mittlerer Aktivitätskoeffizient
m : Molalität der gelösten Substanz

Für die betrachtete Rekombinationsreaktion (R–33) müßte eigentlich der mittlere Aktivitätskoeffizient von NO_2^+ und NO_3^- anstelle des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten des Salzes betrachtet werden. Dieser ist jedoch nicht zugänglich.
Die Aktivität der gelösten Substanz a_{Salz} läßt sich über die Gibbs-Duhemsche Gleichung ermitteln:

$$\mathrm{d}\ln a_{\mathrm{Salz}} \;=\; -\frac{x_{\mathrm{LM}}}{x_{Salz}} \cdot \mathrm{d}\ln a_{\mathrm{LM}} \tag{5.8}$$

Hierbei bezeichnet $x_{\mathrm{Salz/LM}}$ den Molenbruch des gelösten Salzes bzw. den des Lösungsmittels. Der molale osmotische Koeffizient ϕ ist für einen 1:1-Elektrolyten definiert als:

$$\phi \;=\; \frac{-\ln a_{\mathrm{LM}}}{2\,m\,M_r(LM)} \tag{5.9}$$

mit m : Molalität des gelösten Salzes
$M_r(LM)$: Molmasse des Lösungsmittels

Substitution von Gleichung 5.9 für $\ln a_{\mathrm{LM}}$ und $(\gamma m)^2$ für a_{Salz} sowie anschließendes Umformen ergibt:

$$\mathrm{d}\ln\gamma \;=\; (\phi - 1)\frac{\mathrm{d}m}{m} + \mathrm{d}\phi \tag{5.10}$$

Integriert man die Gleichung zwischen dem Zustand des reinen Lösungsmittels und dem der Lösung, so ergibt sich der mittlere Aktivitätskoeffizient:

$$-\ln\gamma_{\pm} \;=\; 1 - \phi(m) + \int_0^m \left[\frac{1-\phi(m)}{m}\right] \mathrm{d}m \tag{5.11}$$

Die mittleren Aktivitätskoeffizienten für $NaNO_3$-Aerosol ergeben sich aus den von *Robinson und Stokes* (1959) und *Tang und Munkelwitz* (1994) experimentell bestimmten molalen osmotischen Koeffizienten bzw. der Wasseraktivität durch Integration von Gleichung 5.11. Zur Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten für NH_4NO_3-Aerosol wurde auf die von *Hamer und Wu* (1972) zusammengestellten experimentellen Datensätze sowie

Tabelle 5.2: *Reaktionswahrscheinlichkeit für Nitrat-Aerosol als Funktion der relativen Feuchte, der Molalität des gelösten Salzes und der Nitrataktivität in den Partikeln. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten für $NaNO_3$-Aerosol wurden von* Sohn *(1998) bestimmt.*

Aerosol	**r.F./ %**	γ	**m/ mol kg^{-1}**	$a_{NO_3^-}$ **/ mol kg^{-1}**
NH_4NO_3	53,7	$(4{,}15 \pm 0{,}75)\cdot10^{-3}$	41,5	3,91
	60,0	$(6{,}09 \pm 1.52)\cdot10^{-3}$	29,6	3,55
	72,3	$(9{,}52 \pm 0{,}10)\cdot10^{-2}$	15,4	2,8
	79,6	$(1{,}54 \pm 0{,}30)\cdot10^{-2}$	9,9	2,28
$NaNO_3$	48,0	$(1{,}8 \pm 0{,}4)\cdot10^{-3}$	26,6	6,71
	62,0	$(3{,}2 \pm 0{,}6)\cdot10^{-3}$	16,8	4,81
	88,0	$(2{,}3 + 0{,}5/ - 1{,}2)\cdot10^{-2}$	4,5	1,77

auf Daten aus dem *Ion Interaction Model*[3] (modifiziertes Pitzer Modell) von *Clegg et al.* (1998a,b), das auf experimentellen Daten von *Chan et al.* (1992) basiert, zurückgegriffen.

In Tabelle 5.2 sind die berechneten mittleren Ionen-Aktivitäten für die NH_4NO_3- und $NaNO_3$-Aerosole zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der mittleren Nitrataktivität ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten für Nitrat-Aerosole folgen demselben funktionalen Zusammenhang, wenn man sie in Abhängigkeit von der mittleren Nitrataktivität der Lösung aufträgt. Das weist in qualitativer Übereinstimmung mit Gleichung 5.4 und 5.5 auf die dominante chemische Rolle des Nitrats bei der Reaktion hin. Gleichung 5.6 macht jedoch deutlich, daß auch zusätzliche Effekte eine gewisse Rolle spielen können. So ist z.B. der Diffusionskoeffizient D_l von N_2O_5 in der flüssigen Phase eine Funktion der Salzkonzentration der Lösung.
Ein signifikanter Einfluß durch Nitrat im Partikel wird erst für mittlere Nitrataktivitäten größer etwa 2 mol kg^{-1} deutlich.

5.3 HNO_3-Aufnahme durch die Partikel

Die bei der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an der Partikeloberfläche gebildete Salpetersäure kann von den Aerosolpartikeln aufgenommen oder in die Gasphase abgegeben werden. Dadurch kann sich während des Experiments die chemische Zusammensetzung der Partikel ändern. Durch Messungen mit dem SJAC (vgl. Kapitel 3.4) lassen sich diese Änderungen quantifizieren. In Abbildung 5.6 sind für drei verschiedene Aerosole die zeitlichen Entwicklungen des Verhältnisses von Nitrat-zu-Sulfatmasse in den Aerosoltropfen dargestellt. Erkennbar ist die unterschiedlich starke Aufnahme von HNO_3 in den verschiedenen Aerosolen bei annähernd gleicher Konzentration von HNO_3 in der Kammer. Für das

[3] http://www.hpc1.uea.ac.uk/ e770/aim.html

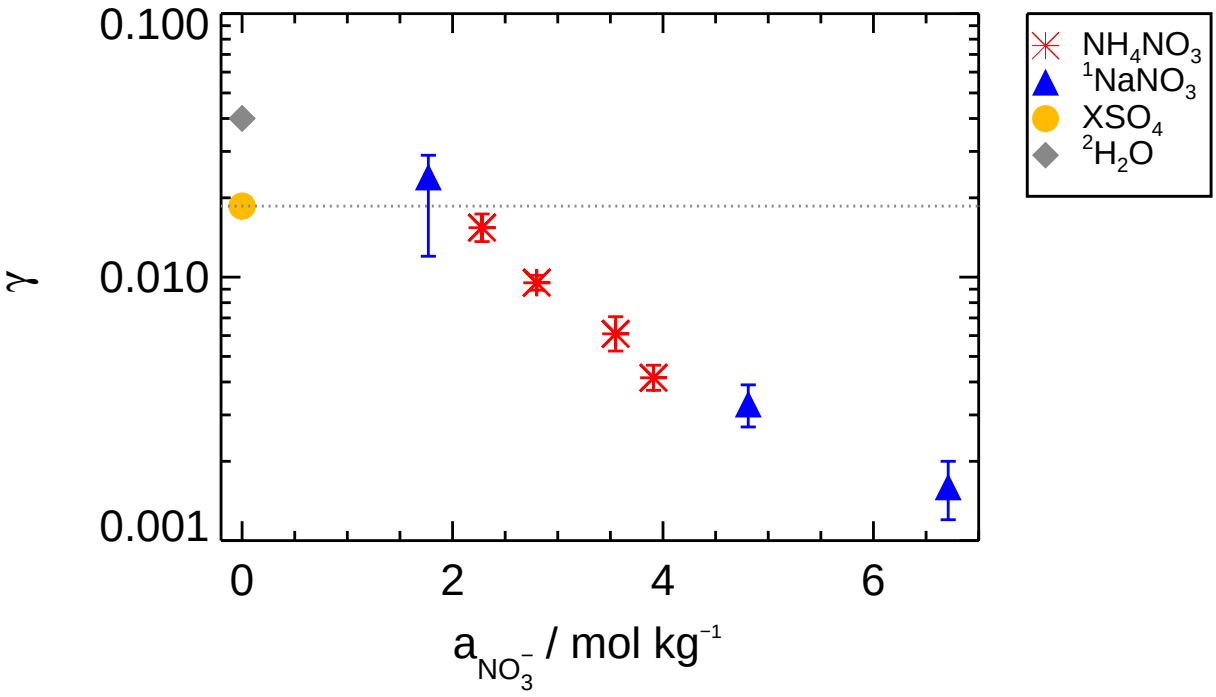


Abbildung 5.5: *Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der Nitrataktivität im Aerosolpartikel. Der mit* XSO_4 *gekennzeichnete Wert entspricht dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Mittelwert von* $\gamma = 1{,}86 \cdot 10^{-2}$ *für Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole.*

Nitrat-Aerosol wird aufgrund der ohnehin sehr hohen Nitratkonzentration im Rahmen der Meßgenauigkeit keine HNO_3-Aufnahme beobachtet.
Aus Abbildung 5.6 wird deutlich, daß nur neutrale Sulfate große Mengen an HNO_3 aufnehmen können. Die Aufnahme von HNO_3 in Hydrogensulfat- und Nitrat-Aerosole (in Abbildung 5.6 nicht dargestellt) ist vernachlässigbar. Für NH_4HSO_4-Aerosol beträgt sie etwa 1% der Sulfatmasse. Sulfataerosol dagegen können eine Nitratmasse aufnehmen, die bis zu 55% der Sulfatmasse entspricht. Bei der HNO_3-Aufnahme handelt es sich um einen reversiblen Prozeß. Mit abnehmender Gasphasen-Konzentration von HNO_3 nimmt auch der Anteil in der flüssigen Phase wieder ab. Nach Verlust des Gasphasen-HNO_3 aus der Kammer verbleiben allerdings geringe Nitratkonzentrationen im Tropfen.
Die geringe Tendenz von NH_4NO_3-Aerosol weiteres Nitrat aufzunehmen, läßt sich anhand von Gleichgewichtsannahmen verstehen. Die ohnehin schon hohe Nitratkonzentration im Partikel verschiebt das Henry-Gleichgewicht auf die Seite des Gasphasen-HNO_3:

$$H_{eff} = \frac{[H_3O^+]\,[NO_3^-]}{p_{HNO_3}} \tag{5.12}$$

Hydrogensulfate sind Brönsted-Säuren. In wäßriger Lösung stellt sich ein Sulfat/Hydrogensulfat-Gleichgewicht ein, das abhängig vom pH-Wert der Lösung ist:

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \qquad pK_S = +1,96 \tag{R38}$$

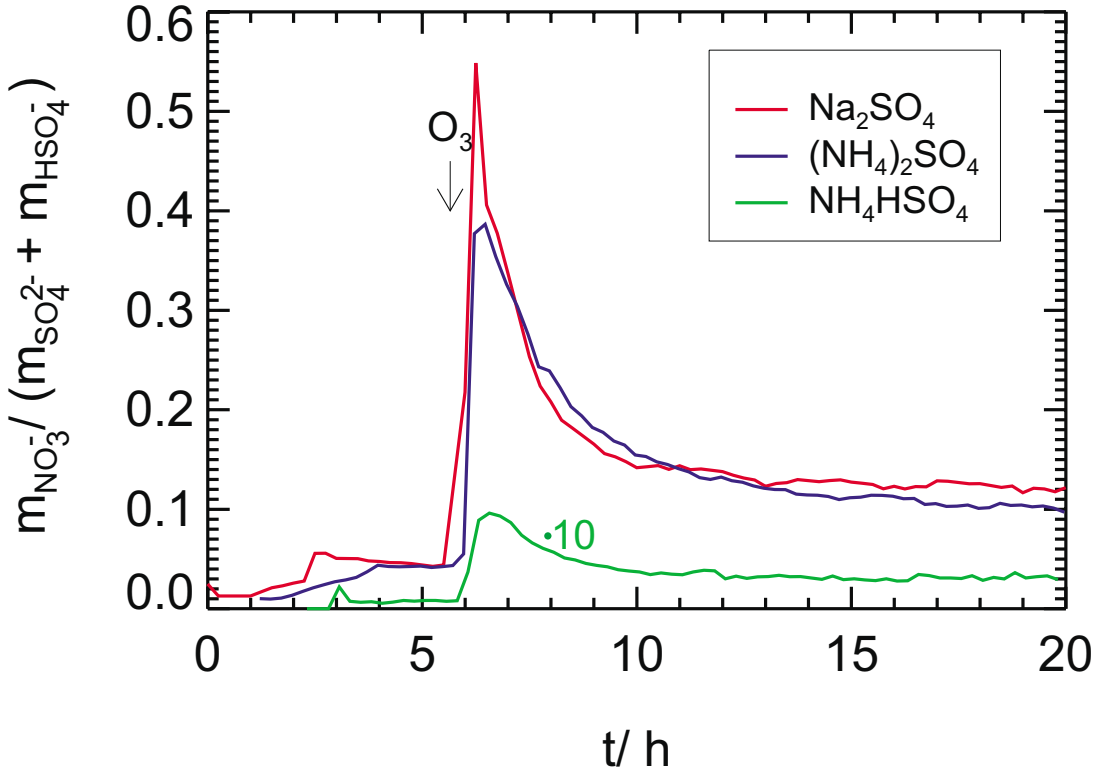


Abbildung 5.6: *Vergleich der HNO_3-Aufnahme durch die Aerosolpartikel für die Experimente III, XIX und XX. Die Gesamt-HNO_3-Mischungsverhältnisse in der Kammer betragen 1,7 ppm (Na_2SO_4-Aerosol), 1,85 ppm ($(NH_4)_2SO_4$-Aerosol) bzw. 2,0 ppm (NH_4HSO_4-Aerosol). Der Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt des O_3-Einlasses und damit den Start der N_2O_5-Hydrolyse.*

So kann auch die gegenüber dem Sulfat-Aerosol geringere Tendenz des Hydrogensulfat-Aerosols, Salpetersäure aufzunehmen, verstanden werden. Die erhöhten H_3O^+-Konzentrationen in der Lösung verschieben das Henry-Gleichgewicht auf die Seite des Gasphasen-HNO_3. Die Aufnahme von HNO_3 in den Tropfen resultiert in einer Erhöhung des pH-Wertes. Sulfat-Aerosole können der pH-Wert-Erhöhung durch Verschiebung des Gleichgewichtes (R38) ausweichen, so daß die Aufnahme von HNO_3 nicht selbst-inhibierend ist. Aufgrund der hohen Ionenstärken im Aerosolpartikel müssen für eine quantitative Analyse der HNO_3-Aufnahme die Ionenaktivitäten in der Lösung berücksichtigt werden. Hierfür sind thermodynamische Modellrechnungen erforderlich. Allerdings lassen sich einige der obigen Überlegungen spektroskopisch belegen. Mittels FTIR-Spektroskopie kann die Aufnahme von HNO_3 in die Aerosolpartikel verfolgt werden. Aufgrund der fehlenden optischen Konstanten für atmosphärische Aerosole lassen sich die Änderungen der Aerosolzusammensetzung bislang jedoch nur qualitativ verstehen. In Abbildung 5.8 sind die IR-Spektren eines Experiments mit Na_2SO_4-Aerosol (Experiment III) mit einer reduzierten Auflösung von 4 cm^{-1} dargestellt. Mit Aufnahme von HNO_3 in den Tropfen nimmt die Absorption durch Nitrat bei 1385 cm^{-1} stark zu (obere Darstellung in Abbildung 5.8). Gleichzeitig wird die Sulfatbande bei 1105 cm^{-1} kleiner, während die Hydrogensulfatban-

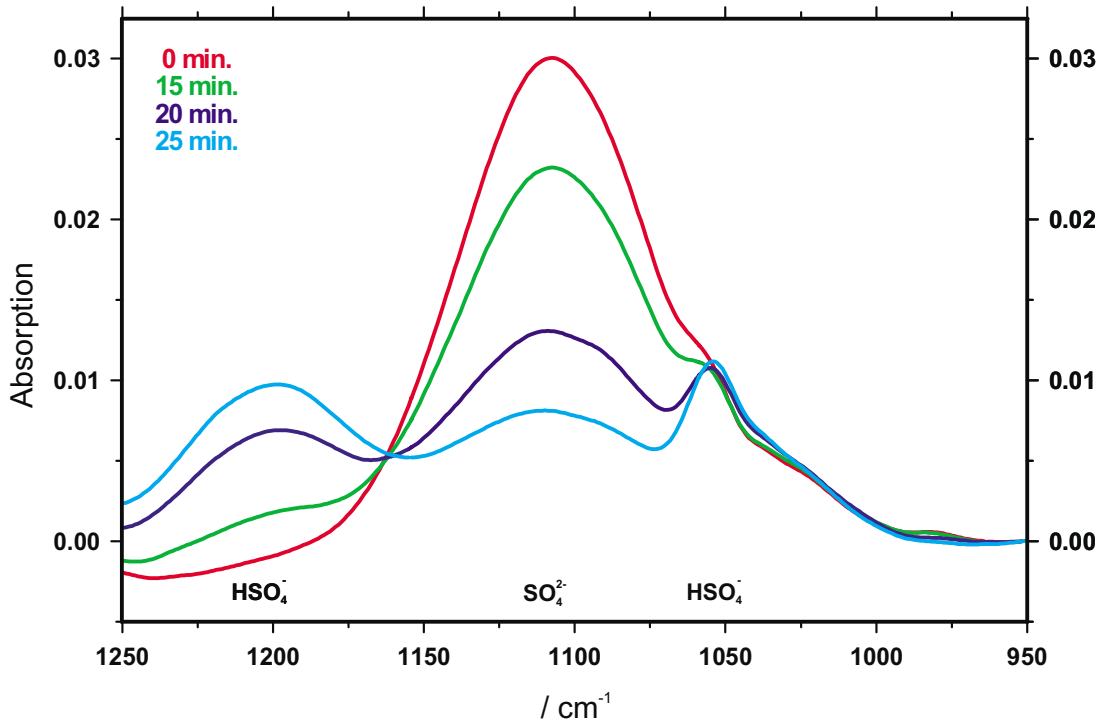


Abbildung 5.7: *Isosbestischer Punkt im Sulfat/Hydrogensulfat-System.*

den bei 1071 und 1238 cm^{-1} wachsen. Dies ist ein direkter Hinweis auf die Verschiebung des Sulfat/Hydrogensulfat-Gleichgewichtes (R38). Die Aerosolmassenabnahme ist über den dargestellten Meßzeitraum von etwa einer halben Stunde gering, so daß ein wohldefinierter isosbestischer Punkt bei 1163 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.7) erkennbar ist. Ein isosbestischer Punkt ist ein Hinweis dafür, daß bei konstanter Totalkonzentration zwei Moleküle mit überlappenden Absorptionsbanden ineinander überführt werden (siehe Anhang H).
Die HNO_3-Aufnahme ist gleichzeitig mit einer Zunahme der Mie-Streuung bei Wellenzahlen größer als 3500 cm^{-1} verbunden, was auf ein Wachstum der Partikel hinweist. Daß dieses Wachstum z.T. auch auf eine Kondensation von Wasser zurückzuführen ist, läßt sich aus der Zunahme der Wasserabsorptionsbande erkennen. Die Kondensation zusätzlichen Wassers auf die Partikel läßt sich auf eine Reduktion des Wassermolenbruchs bzw. der Wasseraktivität in der flüssigen Phase bei Aufnahme von HNO_3 in den Tropfen zurückführen.
Der Aufnahme-Prozeß ist reversibel. Mit Abnahme der Gasphasenkonzentration von HNO_3 nimmt auch die Nitratabsorption wieder ab (untere Darstellung in Abbildung 5.8). Das Sulfat-/Hydrogensulfatgleichgewicht verschiebt sich wieder auf die Seite des Sulfats. Dies ist erkennbar am Wachstum der Sulfatbande und dem gleichzeitigen Verschwinden der Hydrogensulfatbanden. Hiermit ist zudem ein Schrumpfen der Partikel verbunden, so daß die Mie-Streuung und die Wasserabsorption wieder abnehmen.
Die HNO_3-Aufnahme in die Partikel läßt sich auch in den Partikeldaten verfolgen. In Abbildung 5.9 ist die an die experimentellen Daten angepaßte Partikelverteilung für Experiment III in einem Contour-Plot dargestellt. Der HNO_3-Verlauf ist zusätzlich als schwarze

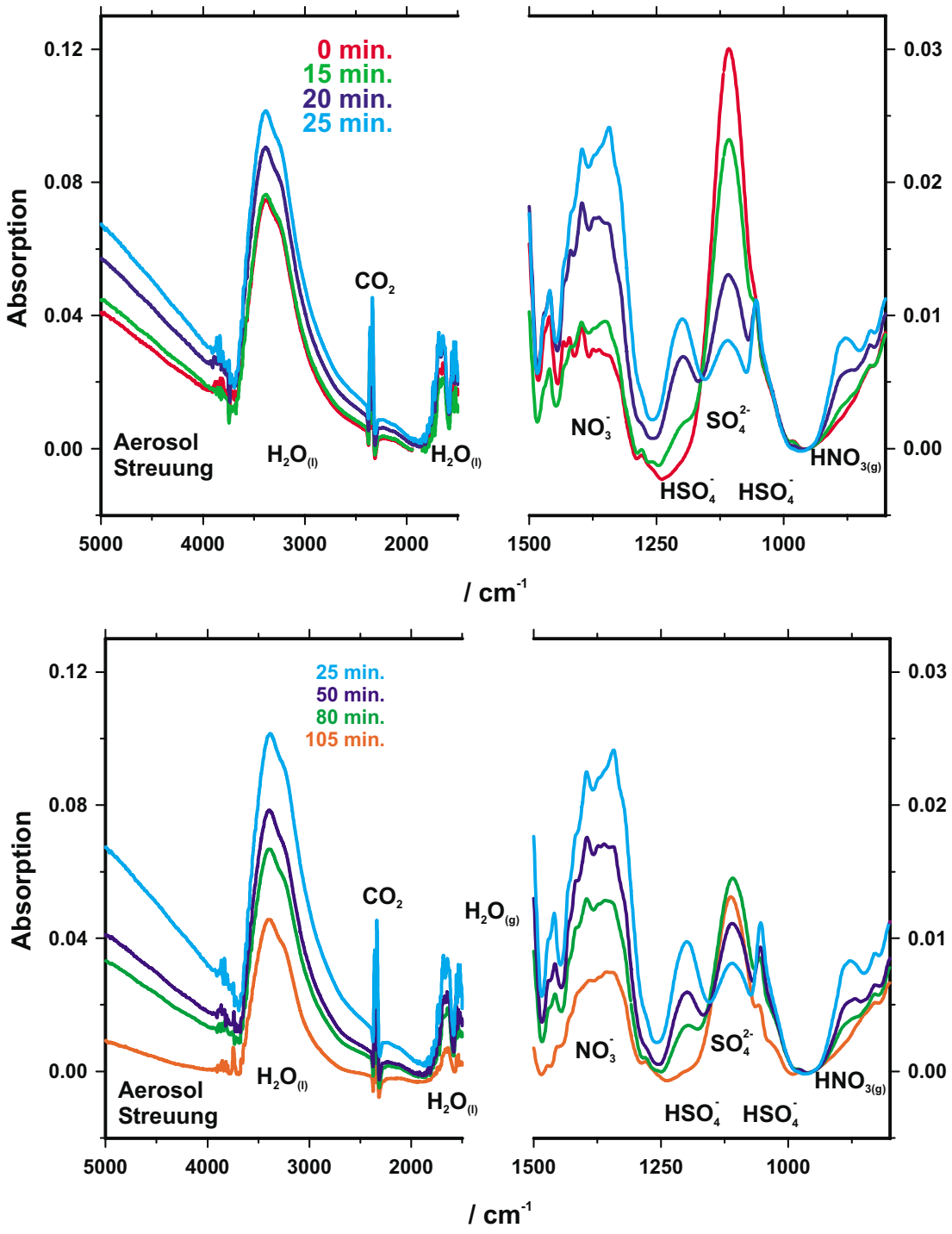


Abbildung 5.8: *Aufnahme von HNO_3 in die Aerosolpartikel am Beispiel der niedrig aufgelösten IR-Spektren aus Experiment III. Der Zeitnullpunkt entspricht dem Beginn der N_2O_5-Hydrolyse. In der oberen Abbildung ist die HNO_3-Aufnahme in den Aerosol-Tropfen und die damit verbundene Verschiebung des Sulfat/Hydrogensulfat-Gleichgewichts dargestellt. Der HNO_3-Aufnahmeprozeß ist reversibel, wie die untere Abbildung zeigt.*

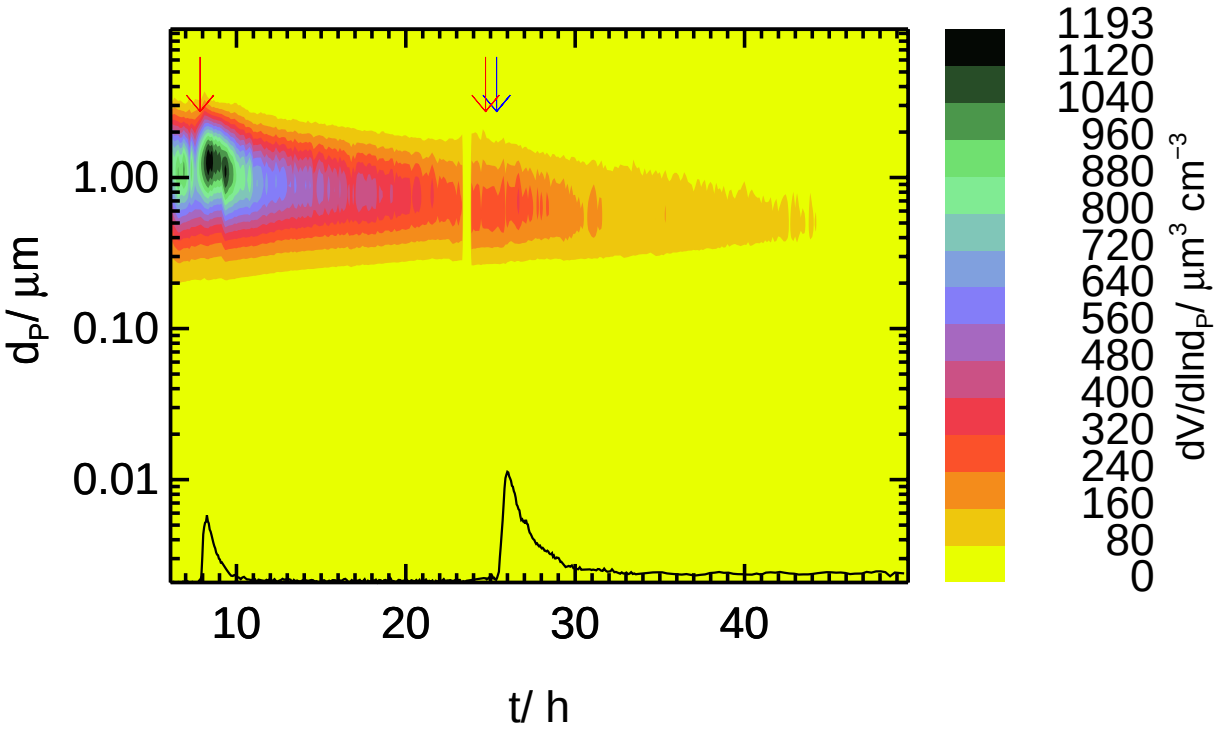


Abbildung 5.9: *Zeitliche Entwicklung der Partikelvolumenverteilung in Experiment III. Die Pfeile (rot: O_3, blau: NO_2) markieren die Gaseinlaßzeitpunkte in die Kammer. Die Aufnahme von HNO_3 in die Partikel führt zu einem Partikelwachstum, so daß die gesamte Verteilung zu größeren Durchmessern verschoben wird. In schwarz ist auf einer linearen Skala der Gasphasen-HNO_3-Verlauf während des Experiments angedeutet. Im Maximum beträgt das HNO_3-Mischungsverhältnis 1,2 ppm. Für den Zeitraum von 23 h $\leq t \leq$ 24 h Stunden liegen keine Meßdaten vor.*

Linie im Bild wiedergegeben. Durch Einlaß von O_3 in die Kammer (durch den roten Pfeil gekennzeichnet) wird die HNO_3-Bildung initiiert. Mit dem Ozoneinlaß verschiebt sich die gesamte Partikelvolumenverteilung zu größeren Durchmessern, d.h. die Partikel wachsen. Zum Zeitpunkt t = 25,5 h wird die Reaktion noch einmal wiederholt. Auch in diesem Fall ist ein geringes Wachstum der Partikel zu erkennen.

Kapitel 6

Deaktivierung von Aerosoloberflächen

In einigen Experimenten wurden Reaktionswahrscheinlichkeiten beobachtet, die um einen Faktor 3 – 7 gegenüber dem Wert für Sulfat-Aerosole ($\gamma = 1{,}86 \cdot 10^{-2}$) reduziert sind (siehe Tabelle 6.1). In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Befunde anhand verschiedener Erklärungsansätze diskutiert.

6.1 Mögliche Ursachen für eine Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit

Um die zeitlich begrenzte Meßdauer mit dem externen Partner von ECN (vgl. Fußnote 2 Seite 3) optimal auszunutzen, wurde die normale Experimentdurchführung modifiziert. So wurde nach dem Verschwinden des gebildeten HNO_3 aus der Reaktionskammer, die Ozonkonzentration auf den ursprünglichen Wert erhöht und dann durch Zugabe von NO_2 die Nachtchemie erneut initiiert (siehe Abbildung 6.1). Durch einen geringen zusätzlichen experimentellen Aufwand war somit eine Doppelbestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit für ein gegebenes Aerosol und eine relative Feuchte möglich. Die für die heterogene Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche ist im zweiten Experimentteil deutlich kleiner als im ersten, in der Regel aber noch so groß, daß die heterogene Hydrolyse 1,5 – 3mal schneller abläuft als die homogene.
Mit Ausnahme der Experimente mit NH_4NO_3-Aerosol werden in den Doppelexperimenten am selben Aerosol zwei sehr unterschiedliche Reaktionswahrscheinlichkeiten beobachtet. Das γ, das im zweiten Experimentteil bestimmt wird, ist dabei deutlich kleiner als das im ersten Experimentteil bestimmte (vgl. Tabelle 6.1). Im Fall von NH_4NO_3-Aerosol wurde auch nach zweimaliger Wiederholung des Experiments am selben Aerosol im 3. Experimentteil nur eine geringfügige Reduktion des γ von 15 – 25% beobachtet. Die Abweichung liegt damit innerhalb der Genauigkeit für die Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit.

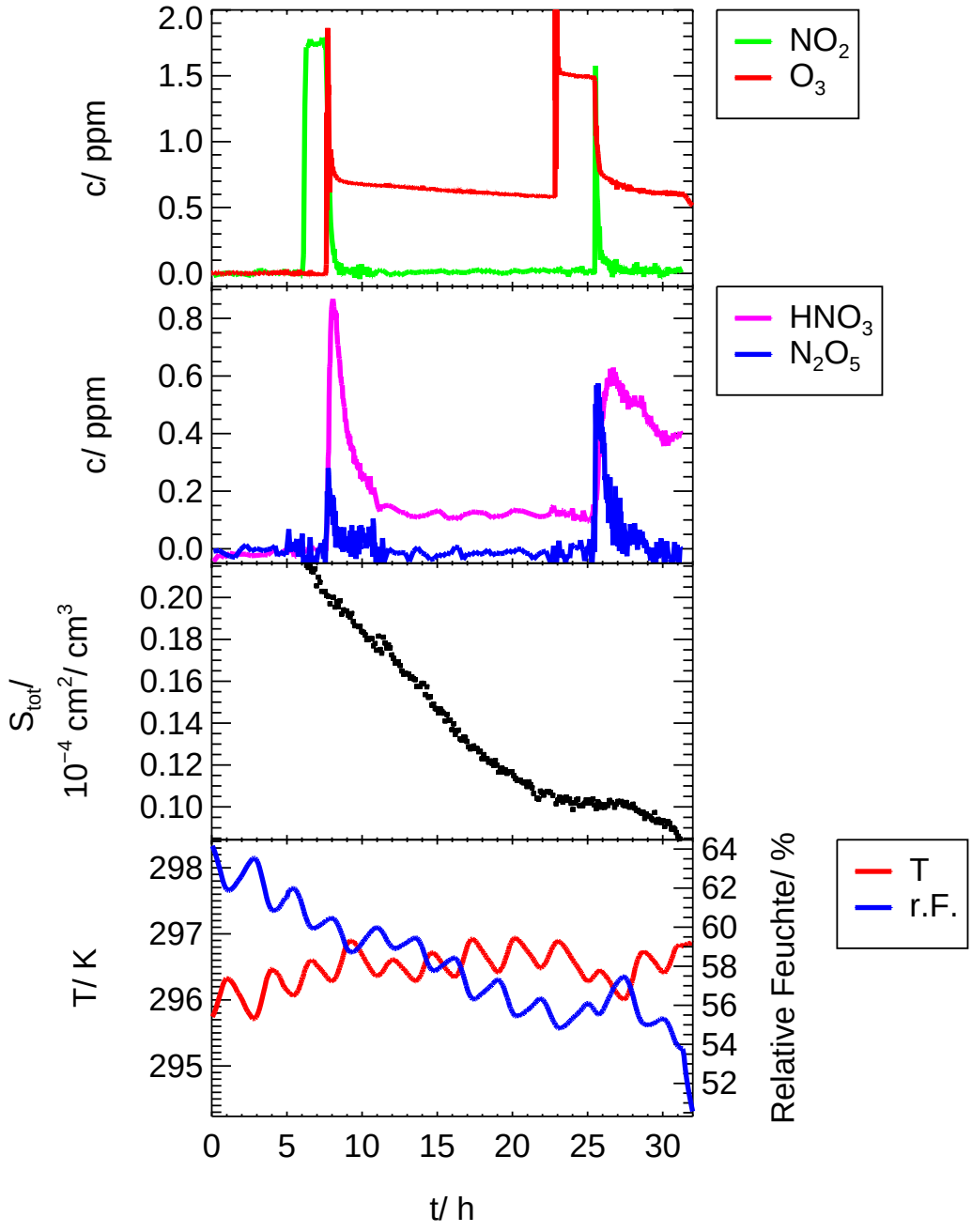


Abbildung 6.1: *Typische Durchführung eines Experiments, in dem zwei sehr unterschiedliche Reaktionswahrscheinlichkeiten beobachtet werden (Experiment IV). Im ersten Experimentteil beträgt die Reaktionswahrscheinlichkeit 1,87·10^{-2}, im zweiten 2,46 ·10^{-3}.*

Allen Experimenten mit reduziertem γ ist gemeinsam, daß sie an gealtertem, prozessiertem Aerosol durchgeführt wurden. Mögliche Erklärungen für die beobachtete Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit sind, daß das Aerosol aufgrund der in der Kammer im Verlauf des Experiments abnehmenden Feuchte beim Altern kristallisiert, so daß die heterogene Reaktion nicht an der flüssigen Partikeloberfläche, sondern am Festkörper stattfindet oder aber, daß im Aerosolpartikel aufgrund des bereits durchgeführten ersten Experimentteils

Tabelle 6.1: *In dieser Arbeit bestimmte Reaktionswahrscheinlichkeiten. Δt gibt die Zeitdifferenz zwischen dem Aerosoleinlaß in die Kammer und dem Beginn der Reaktion an. Zusätzlich sind die relative Feuchte sowie die mittlere Temperatur im jeweiligen Experimentteil angegeben.*

Experiment	**Aerosol**	**Δt/ h**	**r.F./ %**	**T/ K**	**γ**
Ia	$(NH_4)_2SO_4$	1,5	62,1	296,7	$1,82 \cdot 10^{-2}$
Ib	$(NH_4)_2SO_4$	10,2	59,9	296,7	$6,26 \cdot 10^{-3}$
IIa	Na_2SO_4	2,8	82,5	296,6	$1,87 \cdot 10^{-2}$
IIb	Na_2SO_4	25,4	75,3	297,1	$3,42 \cdot 10^{-3}$
IIIb	Na_2SO_4	23,5	67,8	294,6	$5,78 \cdot 10^{-3}$
IVa	NH_4HSO_4	2,6	60,1	296,4	$1,87 \cdot 10^{-2}$
IVb	NH_4HSO_4	20,5	55,8	296,4	$2,46 \cdot 10^{-3}$
Va	NH_4HSO_4	2,9	79,7	296,4	$1,86 \cdot 10^{-2}$
Vb	NH_4HSO_4	25,3	73,8	296,4	$2,16 \cdot 10^{-2}$
Vc	NH_4HSO_4	30,7	72,4	296,4	$4,33 \cdot 10^{-3}$
VI	NH_4NO_3	2,7	79,6	297,6	$1,54 \cdot 10^{-2}$
VIIa	NH_4NO_3	2,0	71,3	294,1	$9,59 \cdot 10^{-3}$
VIIb	NH_4NO_3	8,4	70,6	294,2	$7,51 \cdot 10^{-3}$
VIII	NH_4NO_3	2,6	60,0	297,0	$6,09 \cdot 10^{-3}$
IXa	NH_4NO_3	3,1	53,7	293,6	$4,15 \cdot 10^{-3}$
IXb	NH_4NO_3	8,5	52,9	293,4	$3,50 \cdot 10^{-3}$
IXc	NH_4NO_3	23,5	51,8	294,4	$3,33 \cdot 10^{-3}$

erhöhte Nitratkonzentrationen vorhanden sind, so daß der in Kapitel 5.2.1 diskutierte *Nitrateffekt* an Bedeutung für die heterogene Hydrolyse gewinnt. Eine weitere Ursache könnte die Anwesenheit von Organika sein, die die Aerosolreaktivität beeinflussen, wie es von *Fried et al.* (1994) vermutet wurde. Auch *Fried et al.* beobachteten bei Untersuchungen der N_2O_5-Hydrolyse an H_2SO_4-Partikeln bei stratosphärischen Temperaturen in einigen Fällen eine Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit.
Um die Ursache für die Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit zu klären, wurden verschiedene Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6.2 zusammengefaßt sind. Diese Experimente wurden mit NH_4HSO_4-Aerosol bei 60% relativer Feuchte durchgeführt, damit eine Rekristallisation der Aerosolpartikel während des Experimentverlaufs definitiv ausgeschlossen werden kann. Der Rekristallisationspunkt von NH_4HSO_4-Aerosol liegt bei einer relativen Feuchte von unter 20% (vgl. Tabelle 2.4). Im Folgenden werden die möglichen Ursachen für die Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit diskutiert werden.

Tabelle 6.2: *Experimente mit NH_4HSO_4-Aerosol bei 60% relativer Feuchte. Der angegebene Einlaßzeitpunkt entspricht der Zeitdifferenz zwischen Aerosol- und Gaseinlaß in die Kammer.*

Experiment	**1. Gas** (**Einlaßzeitpunkt**)	**2. Gas** (**Einlaßzeitpunkt**)	γ
XI	NO_2 (7,0 h)	O_3 (8,5 h)	$1{,}42{\cdot}10^{-2}$
XII	O_3 (1,0 h)	NO_2 (2,0 h)	$1{,}00{\cdot}10^{-2}$
XIII	O_3 (2,13 h)	NO_2 (2,33 h)	$1{,}93{\cdot}10^{-2}$
XIV †	O_3 ‡ (-41,5 h)	NO_2 (2,5 h)	$2{,}10{\cdot}10^{-2}$
XV †	O_3 (1,25 h)	NO_2 (3,25 h)	$1{,}37{\cdot}10^{-2}$

† Experiment in synthetischer Luft (6.0)
‡ Ozoneinlaß erfolgte vor Aerosoleinlaß

6.1.1 Nitrateffekt

Der *Nitrateffekt* ist für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 nur dann von Bedeutung, wenn die Nitrataktivität im Aerosolpartikel mindestens $2\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ beträgt (vgl. Kapitel 5.2.1). Messungen der flüssigen Phase mit dem SJAC belegen, daß zum Zeitpunkt des zweiten Experimentteils keine nachweisbaren Mengen an Nitrat im Aerosol vorhanden sind. Daher kann der *Nitrateffekt* als Ursache für die beobachtete Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

6.1.2 Rekristallisation des Aerosols beim Altern

Die Spurengase diffundieren langsam durch die Teflonfolie in den Zwischenraum zwischen Teflonsack und Aluminiumbox (vgl. Abbildung 3.1). Zusätzlich erfolgt aufgrund der Probennahme eine Verdünnung der Kammerluft durch trockene Luft, so daß über eine Experimentdauer von 10 h die relative Feuchte um ca. 5% abnimmt. Bei Aerosolen, die wie das Na_2SO_4-Aerosol bei sehr hohen relativen Feuchten kristallisieren (Rekristallisation bei relativen Feuchten von 57 – 59%, vgl. Tabelle 2.4), kann also nicht ausgeschlossen werden, daß die relative Feuchte über das Experiment hinweg so stark abnimmt, daß eine Kristallisation stattfindet. Eine spontane Kristallisation kann auch bei Aerosolen im metastabilen Bereich — sofern Kristallisationskeime in der Kammer vorhanden sind — nicht ausgeschlossen werden. Bei NH_4HSO_4-Aerosol, dessen Deliqueszenzpunkt bei einer relativen Feuchte von 40% liegt, kann jedoch davon ausgegangen werden, daß bei den Experimenten, die bei einer relativen Feuchte von 60 – 80% durchgeführt wurden, flüssige Aerosolpartikel vorlagen.
Anhand von Experiment XI kann gezeigt werden, daß die beobachtete Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit nicht allein auf einen Alterungsprozeß des Aerosols zurückzuführen ist. In diesem Experiment wurde die Reaktion erst ca. 8,5 h nach Einlaß des Aerosols in die leere, saubere Kammer gestartet. Das dabei bestimmte γ ist um ca. 20% gegenüber dem Referenzwert von $\gamma = 1{,}86{\cdot}10^{-2}$ reduziert. Eine mögliche Ursache für diese

Reduktion wird in Kapitel 6.1.4 diskutiert.

6.1.3 Einfluß der Reihenfolge des Gaseinlasses

Bei einer sehr langsamen Durchmischung der Kammer ist die N_2O_5-Bildung transportlimitiert. Wird NO_2 vorgelegt, wird beim Einlaß von O_3 sehr schnell NO_3 gebildet. Im Falle einer Transportlimitierung verarmt die Einlaßstelle lokal an NO_2. Die N_2O_5-Bildungsrate ist in diesem Fall reduziert und damit das γ, das unter Vernachlässigung einer Transportlimitierung bestimmt wird, entsprechend zu groß. Aufgrund des in allen Experimenten im Überschuß vorhandenen Ozons ($O_3 : NO_2 = 1{:}1$; die Stöchiometrie der Reaktion erfordert 1:2) erwartet man im umgekehrten Fall (O_3 vorgelegt, NO_2 dazugegeben), daß dieser Effekt weniger stark ausgeprägt ist. Das auf diese Weise bestimmte γ ist im Vergleich zur umgekehrten Gaseinlaßreihenfolge kleiner. Die aufgrund einer Transportlimitierung zu erwartenden Effekte stehen in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.
Ob die Einlaßreihenfolge der Gase einen Einfluß auf die Reaktionswahrscheinlichkeit besitzt, wurde in 2 Experimenten untersucht (Experiment XI, XII). Hierzu wurde die sonst übliche Reihenfolge vertauscht. Nach dem Aerosol wurde zuerst O_3 und dann NO_2 in die Kammer eingelassen. Bei einem zeitlichen Abstand der Gaseinlässe von ca. 2 h beobachtet man eine Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit um etwa einen Faktor 2 gegenüber dem Referenzexperiment IV. Läßt man O_3 und NO_2 innerhalb von 10 min in die Kammer ein, so beobachtet man keine Reduktion. Eine Transportlimitierung der Reaktanden in der Kammer kann daher ausgeschlossen werden. Vielmehr deuten die Ergebnisse beider Experimente auf einen Einfluß der Kontaktzeit des Ozons mit dem Aerosol hin.

6.1.4 Ausbildung einer organischen Schicht auf der Partikeloberfläche

Wie in Kapitel 3.5 erwähnt, wird die Kammer durch Spülen mit unbehandelter Außenluft gereinigt. Daher ist es zu erwarten, daß die Zusammensetzung der Kammerluft die Zusammensetzung der Jülicher Außenluft wiederspiegelt. Prinzipiell ist es möglich, durch einen Pd-Katalysator alle organischen Verbindungen in der Luft zu CO_2 zu oxidieren. Da der Pd-Katalysator jedoch auch Stickoxide produziert, kann diese Methode der Luftaufbereitung nicht eingesetzt werden. Eine zweite Möglichkeit ist der Einsatz eines Aktivkohlefilters zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe aus der Luft. Da selbst bei einer anschließenden Reinigung der Luft mit Partikelfiltern Kohlestaubpartikel in der Kammer nicht vermieden werden können, wurde bei den Experimenten auf eine Entfernung der Kohlenwasserstoffe aus der Luft verzichtet.
Mit Hilfe eines GC-MS-Systems können einige der flüchtigen organischen Verbindungen in der Kammerluft identifiziert werden. Ein Chromatogramm der Kammerluft ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die identifizierten Verbindungen besitzen z.T. anthropogene Quellen (z.B. Benzol und Toluol), aber auch biogene Quellen (z.B. α-Pinen und β-Pinen). Die Substanz mit der größten Konzentration, die mit dem GC-MS identifiziert

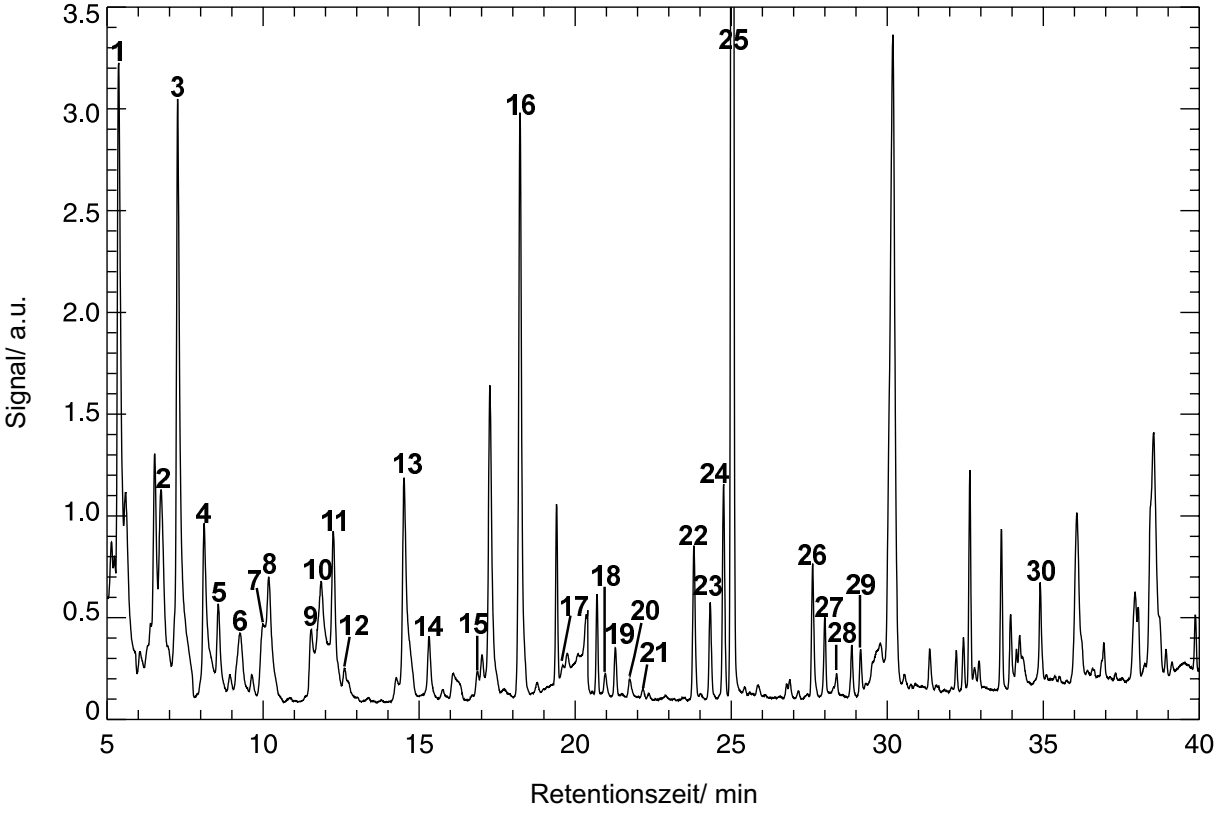


Abbildung 6.2: *Chromatogramm der Kammerluft, das mit dem GC-MS-System (vgl. Kapitel 3.3.2) aufgenommen wurde.*
1: *Acetaldehyd,* ***2:*** *Furan,* ***3:*** *Aceton,* ***4:*** *2-Propenal,* ***5:*** *Tetrahydrofuran,* ***6:*** *Tetrachlormethan,* ***7:*** *Methanol,* ***8:*** *1-Propanol,* ***9:*** *2-Propanol,* ***10:*** *Ethanol,* ***11:*** *Benzol,* ***12:*** *3-Butanon,* ***13:*** *2,3-Butadion,* ***14:*** *Tetrachlorethen,* ***15:*** *α-Pinen,* ***16:*** *Toluol,* ***17:*** *Campher,* ***18:*** *Hexanal,* ***19:*** *Undecan,* ***20:*** *2-Methyl-1-Propanol,* ***21:*** *β-Pinen,* ***22:*** *Ethylbenzol,* ***23:*** *(o,m,p)-Xylol,* ***24:*** *(o,m,p)-Xylol,* ***25:*** *1-Butanol,* ***26:*** *(o,m,p)-Xylol,* ***27:*** *Dodecan,* ***28:*** *Limonen,* ***29:*** *Propylbenzol,* ***30:*** *1-Hydroxypropanon.*
Eine Unterscheidung von (o,m,p)-Xylol ist anhand der Massenspektren nicht möglich.

werden kann, ist 1-Butanol, welches zum Vergrößern der Partikel im CPC genutzt wird. Die Quelle für 1-Butanol ist vermutlich Rückdiffusion durch die Probenansaugleitung des SMPS in die Kammer. Da der CPC direkt neben der Tür zur Kammer steht, kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß 1-Butanol beim Öffnen in die Kammer gelangt ist.
In der Literatur wurde oft davon berichtet, daß bei der Ozonolyse von Monoterpenen Reaktionsprodukte mit so geringen Dampfdrücken entstehen, daß — sofern keine Aerosoloberflächen zur Verfügung stehen, auf die die Reaktionsprodukte kondensieren können — Nukleation eines sekundären Aerosols beobachtet wird [*Griffin et al.* (1999a,b,c); *Yu et al.* (1998); *Jang und Kamens* (1999); *Kamens et al.* (1999); *Winterhalter et al.* (2000); *Christoffersen et al.* (1998); *Hoffmann et al.* (1998)]. Dieses Phänomen wird auch in der Reaktionskammer bei Zugabe von Ozon zur sauberen Kammerluft beobachtet (vgl. Kapitel 6.2).

Einen ersten Hinweis darauf, daß die Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit abhängig von der Kontaktzeit des Aerosols mit Ozon ist, ergaben Experiment XI und XII. Wenn die Kondensation der bei der Ozonolyse gebildeten Reaktionsprodukte für die Verlangsamung der N_2O_5-Hydrolyse verantwortlich ist, so sollte unter Ausschluß von reaktiven Kohlenwasserstoffen auch eine lange Kontaktzeit des Ozons mit dem Aerosol keine Reduktion im γ zur Folge haben. Dies wurde durch zwei Experimente überprüft (Experiment XIV, XV), in denen die Kammer gründlich mit synthetischer Luft (Reinheit: 6.0) gespült wurde.

Als inerter Tracer für die Verunreinigung der Kammer durch Einmischen von Außenluft wird N_2O benutzt, dessen Mischungsverhältnis aus den FTIR-Spektren bestimmt werden kann. Für N_2O gibt es im Reaktionssystem keine chemischen Produktions- oder Destruktionswege. Der Anstieg des N_2O-Mischungsverhältnisses in der Kammer (vgl. Abbildung 6.3) ist daher ein Maß für die Leckrate der Kammer. Das mittlere Mischungsverhältnis von N_2O in der Atmosphäre beträgt etwa 0,3 ppm [*Zellner* (1999)].

Die aus dem Anstieg des N_2O-Mischungsverhältnisses bestimmte Einmischrate (vgl. Abbildung 6.3) von N_2O-haltiger Außenluft bestätigt frühere Messungen. Diese ergaben, daß das durch die Probennahmeflüsse entnommene Volumen von $12\,\mathrm{L\,min^{-1}}$ zu etwa gleichen

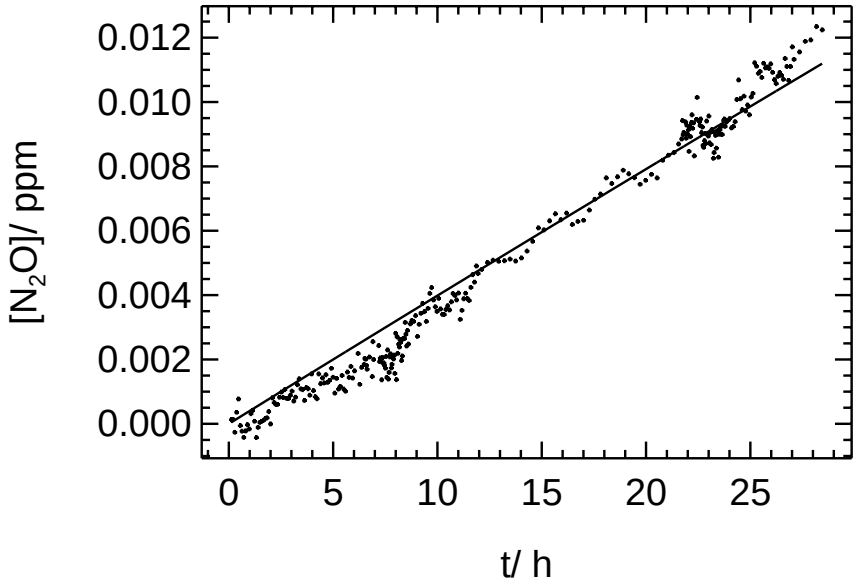


Abbildung 6.3: *N_2O-Mischungsverhältnis in Experiment XVII. Dieses kann als Tracer verwendet werden, um die Verunreinigung der Kammerluft durch Einmischen von Außenluft zu quantifizieren. Bei den Symbolen handelt es sich um das aus IR-Spektren bestimmten Mischungsverhältnis von N_2O. Die eingezeichnete Linie gibt die auf zwei Annahmen beruhenden erwarteten zeitlichen Verlauf des N_2O-Mischungsverhältnis wieder: $[N_2O] = [N_2O]_{Außenluft} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t))$. Es wird angenommen, daß durch das Spülen der Kammer mit synthetischer Luft das N_2O-Mischungsverhältnis auf nahezu null reduziert werden kann. Weiterhin wird angenommen, daß die durch die Probennahmeflüsse der Meßgeräte bedingte Verdünnung mit Außenluft genauso groß ist wie der Probenahmefluß. Aus einer Anpassung an die experimentellen Daten ergibt sich für dieses Experiment eine Verdünnungsrate von $3{,}7 \cdot 10^{-7}\,s^{-1}$ bzw. ca. $6\,\mathrm{L\,min^{-1}}$.*

Teilen durch Diffusion durch die Teflonfolie aus dem Zwischenraum zwischen Teflon-Sack und Aluminiumbox und durch kleine Lecks an den Flanschen sowie der Tür zur Kammer ausgeglichen wird.
Wie aus Abbildung 6.3 deutlich wird, ist es auch durch Spülen des Zwischenraums mit synthetischer Luft nicht möglich, die Reaktionskammer hermetisch gegen die Umgebung abzuschließen. Es ist daher zu erwarten, daß nicht nur die N_2O-Mischungsverhältnisse in der Kammer im Verlauf des Experiments zunehmen, sondern auch Kohlenwasserstoffe in die Kammer diffundieren, die mit Ozon reagieren können. Die Zeitspanne zwischen Ende des Spülens der Kammer mit synthetischer Luft und Einlaß von NO_2 und damit Initiierung der N_2O_5-Bildung ist in beiden in synthetischer Luft durchgeführten Experimenten vergleichbar und beträgt für Experiment XIV 44,2 h bzw. für Experiment XV 43,6 h.
In Experiment XV erfolgt der Einlaß von Ozon nach dem Einlaß des Aerosols. Die durch Diffusion aus dem Zwischenraum in die Kammer gelangten Kohlenwasserstoffe werden ozonolysiert, und die Produkte mit geringem Dampfdruck kondensieren auf die Partikel. Aufgrund der zum Teil organischen Oberfläche der Partikel wird ein um ca. 25% reduziertes γ von $1{,}37 \cdot 10^{-2}$ beobachtet. Unter diesem Aspekt läßt sich evtl. auch das Ergebnis von Experiment XI verstehen, in dem nach einer 8,5-stündigen Verweildauer des Aerosols in der Kammer eine Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit um ca. 20% beobachtet wurde (vgl. Kapitel 6.1.2). In den 8,5 Stunden wurden möglicherweise organische Verbindungen aus der Kammerluft vom Aerosolpartikel aufgenommen.
In Experiment XIV wird die Ozonolyse vor dem Aerosoleinlaß in die Kammer initiiert, so daß eine Partikelneubildung beobachtet wird. Da die Koagulationsrate nicht groß genug ist, um eine vollständige Durchmischung der rein anorganischen und organischen Aerosole in 2,5 h — dem Zeitabstand zwischen Aerosol- und Ozoneinlaß — zu gewährleisten, erfolgt in diesem Experiment die Reaktion an der nicht belegten Partikeloberfläche. Die bei der Ozonolyse gebildete Partikeloberfläche beträgt nur 1,2% der Gesamtoberfläche und ist daher für die heterogene Hydrolyse zu vernachlässigen. In Experiment XIV wird ein γ von $2{,}10 \cdot 10^{-2}$ beobachtet.

Die bislang diskutierten Experimente stützen die Hypothese, daß die Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit auf die Ausbildung eines organischen Films auf der Partikeloberfläche zurückzuführen ist. Durch diesen Film könnte der Transport von N_2O_5 aus der Gasphase in den Tropfen behindert werden. Bisher sind nur indirekte Beweise diskutiert worden. Es fehlt eine direkte Bestätigung dafür, daß die Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit auf eine Deaktivierung der Partikeloberfläche zurückzuführen ist. Im Folgenden werden daher zwei Fragestellungen untersucht:

- Bildung organischer partikulärer Masse durch Ozonolyse von Außenluft
- In situ Belegung der Oberfläche durch Ozonolyse von α-Pinen

6.2 Partikelneubildung

Die Zugabe von 100 ppb Ozon in die mit Außenluft gereinigte Kammer initiiert eine Partikelbildung (Experiment XVI). In Abbildung 6.4 sind GC-MS-Messungen der Konzentrationsverläufe einiger Kohlenwasserstoffe sowie die zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung in der Kammer dargestellt. Innerhalb von ca. 2 Stunden beobachtet man einen kompletten Abbau der bezüglich Ozonolyse reaktivsten Kohlenwasserstoffe. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Ozonolyse sowie die Lebensdauern einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei 100 ppb Ozon sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Die Lebensdauer τ einer Substanz bezüglich Ozonolyse ergibt sich aus der Gleichung:

$$\tau \; = \; (k_{O_3+KW} \cdot [O_3])^{-1} \tag{6.1}$$

Organische Säuren sind die Hauptprodukte der Ozonolyse von Monoterpenen (vgl. Kapitel 6.3.1). Diese können mit dem GC-MS-System nicht erfaßt werden. Das einzige nachweisbare Produkt der Reaktion von in der Kammer vorhandenen Kohlenwasserstoffen mit Ozon ist Decanal. Dessen zeitliche Entwicklung über das Experiment ist in Abbildung 6.4b dargestellt.

Tabelle 6.3: *Geschwindigkeitskonstanten für die Ozonolyse sowie Lebensdauern einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegenüber einem Ozon-Mischungsverhältnis von 100 ppb Ozon. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden* Atkinson *(1994) und* DeMore et al. *(1997) entnommen.*

Substanz	$\mathbf{k(O_3) \cdot 10^{18}/}$ $\mathbf{[cm^3 molec^{-1} s^{-1}]}$	$\boldsymbol{\tau}$**/ h**
Ethen	1,59	71,3
Propen	10,1	11,2
Isopren	12,8	8,9
β-Pinen	15,0	7,6
Δ^3-Caren	37,1	3,1
α-Pinen	86,6	1,3
Trans-2-Buten	190	0,6

Parallel zum Terpenabbau wird eine Partikelbildung beobachtet. Diese setzt nach einer kurzen Induktionsphase von ca. 33 Minuten nach dem Ozoneinlaß in die Kammer ein. Nach der Induktionsphase nimmt die Gesamtzahl der Partikel schnell zu. Die Zeitverzögerung zwischen Ozoneinlaß und beobachteter Partikelbildung in der Kammer ist meßtechnisch bedingt. Vom Kondensationskernzähler (CPC 3022, *TSI*) des eingesetzten SMPS können nur Partikel mit Durchmessern $d_P > 20$ nm detektiert werden. Durch das schnelle Wachstum der Partikel mit Durchmessern gerade unterhalb der Detektionsgrenze

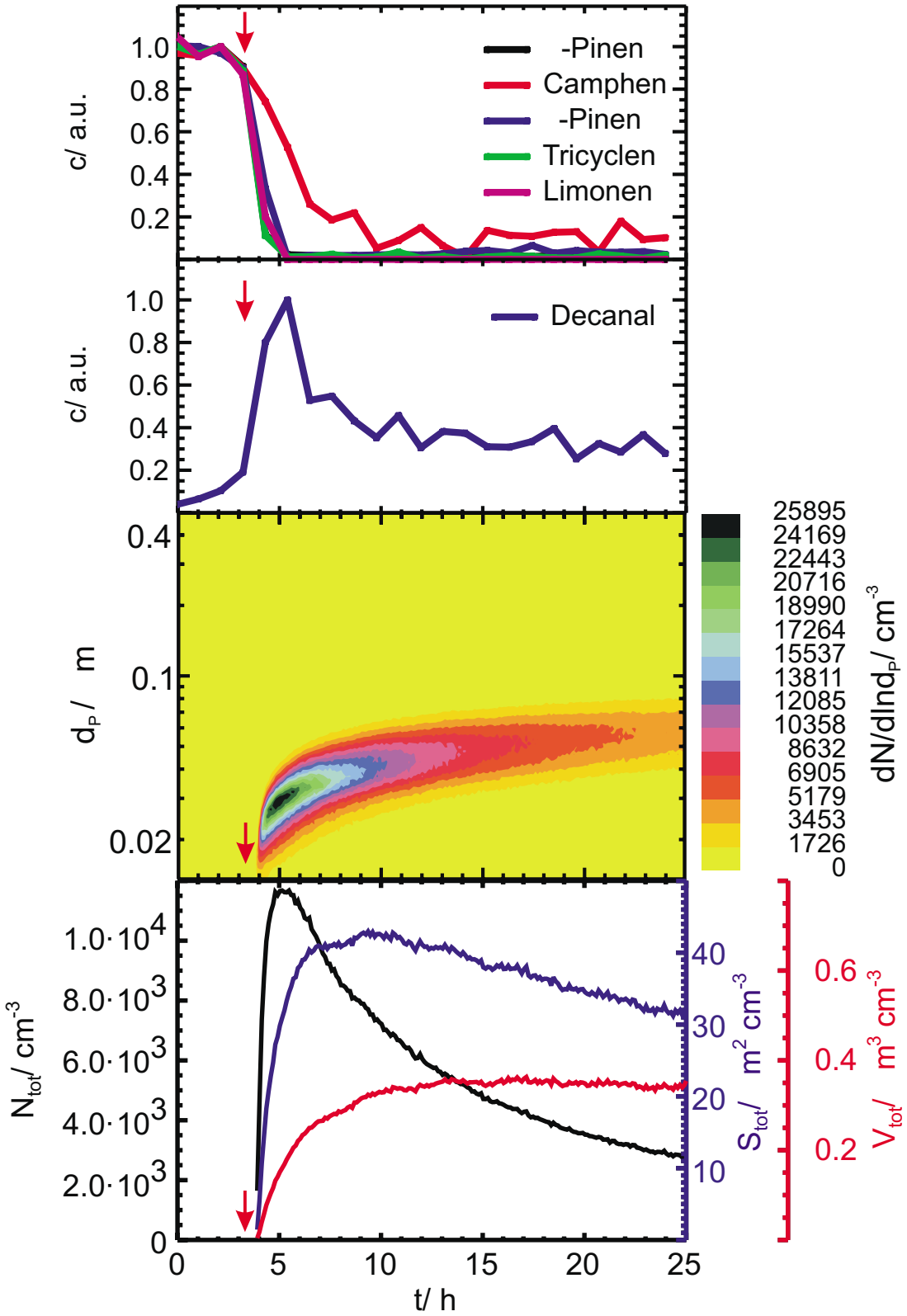


Abbildung 6.4: *Ozonolyse von Monoterpenen unter Partikelneubildung in der Kammer (Experiment XVI). Der Pfeil zum Zeitpunkt $t \approx 3{,}2\,h$ markiert den Ozoneinlaß von 100 ppb in die mit Außenluft gepülte Kammer.*

von 20 nm, wird eine rasche Zunahme der Gesamtpartikelzahl erst nach einer Induktionsphase beobachtet. Mit zunehmender Anzahl an Partikeln in der Luft verliert die homogene Nukleation an Bedeutung. Vermehrt findet die Kondensation der Reaktionsprodukte auf die bereits vorhandenen Teilchen statt. Nach etwa 6 Stunden dominiert die Koagulation (Koagulationskoeffizient in der Größenordnung von $2{,}2{\cdot}10^{-9}$ $cm^3\,Partikel^{-1}\,s^{-1}$) über die Partikelneubildung, so daß die Gesamtpartikelzahl abnimmt.
Mit zunehmendem Partikelvolumen in der Kammer nimmt die Konzentration von Decanal ab. Das ist vermutlich auf die Aufnahme von Decanal in die Partikelphase zurückzuführen. Ab ca. 15 Stunden nach dem Ozoneinlaß bleibt das Partikelvolumen konstant. In der Kammerluft sind keine weiteren oxidierbaren Verbindungen mehr vorhanden, die zur Partikelbildung beitragen können.

6.3 Einfluß eines organischen Films auf die heterogene N_2O_5-Hydrolyse

Moleküle, die aus einer langen ($> C_5$) nichtpolaren Kette mit einem polaren Ende wie einem Alkohol, Aldehyd, Keton, Ester, Amin oder einer Säure bestehen, können Oberflächenfilme auf Tropfen bilden [*Gill et al.* (1983)]. In diesen sogenannten inversen Micellen sind die Moleküle dabei so angeordnet, daß die polaren funktionalen Gruppen in das Wasser ragen und die hydrophoben Alkylketten darüberliegen. Von *Ellison et al.* (1999) wurde postuliert, daß die hydrophoben Alkylketten in der Atmosphäre durch die Oxidation durch Radikale in hydrophile chemisch aktive Oberflächenfilme umgewandelt werden. Ein organischer Film auf der Partikeloberfläche kann den Transport aus der Gasphase in den Tropfen behindern. Mit zunehmender Oberflächenbelegung geht der Film von einer ungeordneten gas-ähnlichen Phase über eine flüssige zu einer hochgeordneten kondensierten Phase über [*MacRitchie* (1990); *Gaines* (1966)]. Je höher die Oberflächenbelegung ist, desto weniger permeabel sind diese Filme. Von *Däumer et al.* (1992) wurde gezeigt, daß die Neutralisationsrate von H_2SO_4-Partikeln mit Ammoniak durch Belegung der Oberfläche mit langkettigen Kohlenwasserstoffen verlangsamt werden kann. Bei verzweigten Molekülen konnte kein Einfluß festgestellt werden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Permeabilität dieser Filme viel größer ist.
Von *Rubel und Gentry* (1985) wurde der Akkommodationskoeffizient α von Wasser und Ammoniak an Säurepartikeln, die mit Hexadecanol belegt waren, bestimmt. Der Aufnahmekoeffizient von Wasser nimmt mit zunehmender Alkoholbelegung von $8{\cdot}10^{-3}$ auf $4{\cdot}10^{-4}$ ab. An dem Punkt, an dem der Phasenübergang flüssig $\rightarrow$ fest des organischen Films auftritt, wird ein starker Abfall von α festgestellt.
Auch die Aufnahme von H_2SO_4 in NH_4HSO_4- und NaCl-Partikel kann durch Belegung der Oberfläche mit Stearinsäure ($C_{17}H_{35}CO_2H$) reduziert werden [*Jefferson et al.* (1997)]. Abhängig von der Filmdicke wurde eine Reduktion des Akkommodationskoeffizienten von $\alpha = 0{,}79$ auf $0{,}19 - 0{,}31$ beobachtet.
Organische Aerosolkomponenten können die Hygroskopizität eines Partikels sowohl po-

sitiv als auch negativ beeinflussen [*Peng und Chan* (2001)]. Von *Xiong et al.* (1998) wurde eine signifikant reduzierte Aufnahme von Wasser in H_2SO_4-Partikel bei Belegung der Oberfläche mit einer Monolage an Fettsäuren wie Stearinsäure (Heptadecansäure) oder Laurinsäure (Undecansäure) beobachtet. Eine Monolage der einfach ungesättigten Ölsäure (cis-9-Octadecensäure) beeinflußt die Hygroskopizität dagegen nicht.

Am Beispiel des α-Pinen, das nach *Griffin et al.* (1999c) mit 35% den größten globalen Beitrag zur Emission von Monoterpenen stellt, wurde der Einfluß der Filmdicke auf die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 untersucht.

6.3.1 Ozonolyse von α-Pinen

Die Ozonolyse von Terpenen führt zu oxidierten organischen Verbindungen, die auf Aerosolpartikel kondensieren können oder auch Partikelneubildung initiieren können. Die Hauptprodukte bei der Ozonolyse von α-Pinen sind nach *Yu et al.* (1999) und *Hull* (1981) Pinonaldehyd (6 – 19%), Norpinonsäure und deren Isomere (4 – 13%), Hydroxy-Pinonaldehyd (2 – 11%), Pinonsäure (2 – 8% nach *Yu et al.* (1999) bzw. 27% nach *Hull* (1981)), Pininsäure (3 – 6%), Hydroxypinonsäure (1 – 4%), (2,2-Dimethyl-3-Acetyl)-Cyclobutylmethanoat (1 – 4%) und Norpinonaldehyd (1 – 3%). Die Dampfdrücke von Pinonaldehyd ($3{,}9\cdot10^{-2}$ Torr [*Hallquist et al.* (1997)]) und Pinonsäure ($\approx 7\cdot10^{-7}$ Torr [*Hull* (1981)]) sind zu hoch, um eine Nukleation auszulösen. Es wird daher davon ausgegangen, daß Dicarbonsäuren die Nukleation auslösen. Von *Koch et al.* (2000) wurden obere Grenzen für die Dampfdrücke der C_9-Dicarbonsäuren von $(5{,}6 \pm 4{,}0)\cdot10^{-8}$ Torr bzw. von $(1{,}7 \pm 1{,}2)\cdot10^{-7}$ Torr für die C_7- und C_6-Dicarbonsäuren bestimmt. Ein vereinfachter Mechanismus der Ozonolyse von α-Pinen mit den wichtigsten Reaktionspfaden ist in Abbildung 6.5 dargestellt.
Die elektrophile Addition von Ozon an eine ungesättigte Doppelbindung führt zur Bildung eines Ozonids, das schnell in zwei energiereiche Criegee Biradikale zerfällt. Criegee Radikal I reagiert zu den Endprodukten Pinonsäure, Norpinonaldehyd und Norpinonsäure. Criegee Radikal II reagiert zu den Endprodukten Pininsäure und -aldehyd. Außerdem entstehen bei den Folgereaktionen der energiereichen Criegee Biradikale Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Formaldehyd, OH und HO_2. Nach *Chew und Atkinson* (1996) entstehen 76 mol% OH-Radikale bei der Ozonolyse von α-Pinen. Die Reaktion von OH-Radikalen mit α-Pinen wiederum führt zur Bildung von Pinonaldehyd und weiteren Produkten. Ein detaillierter Mechanismus kann bei *Jang und Kamens* (1999) gefunden werden.

In Experiment XVII wurden 1,22 ppm α-Pinen zur Filmbildung durch Ozonolyse eingesetzt. Die zeitliche Entwicklung des α-Pinen-Mischungsverhältisses nach Zugabe von O_3 in die Kammer ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die starke Fluktuation des O_3-Mischungsverhältnisses beim Einlaß in die Kammer ist darauf zurückzuführen, daß Ozon über eine Punktmessung bestimmt wird, und daß sich erst nach Einlaßende eine homogene Durchmischung der Kammer einstellt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Ozonolyse von α-Pinen zu

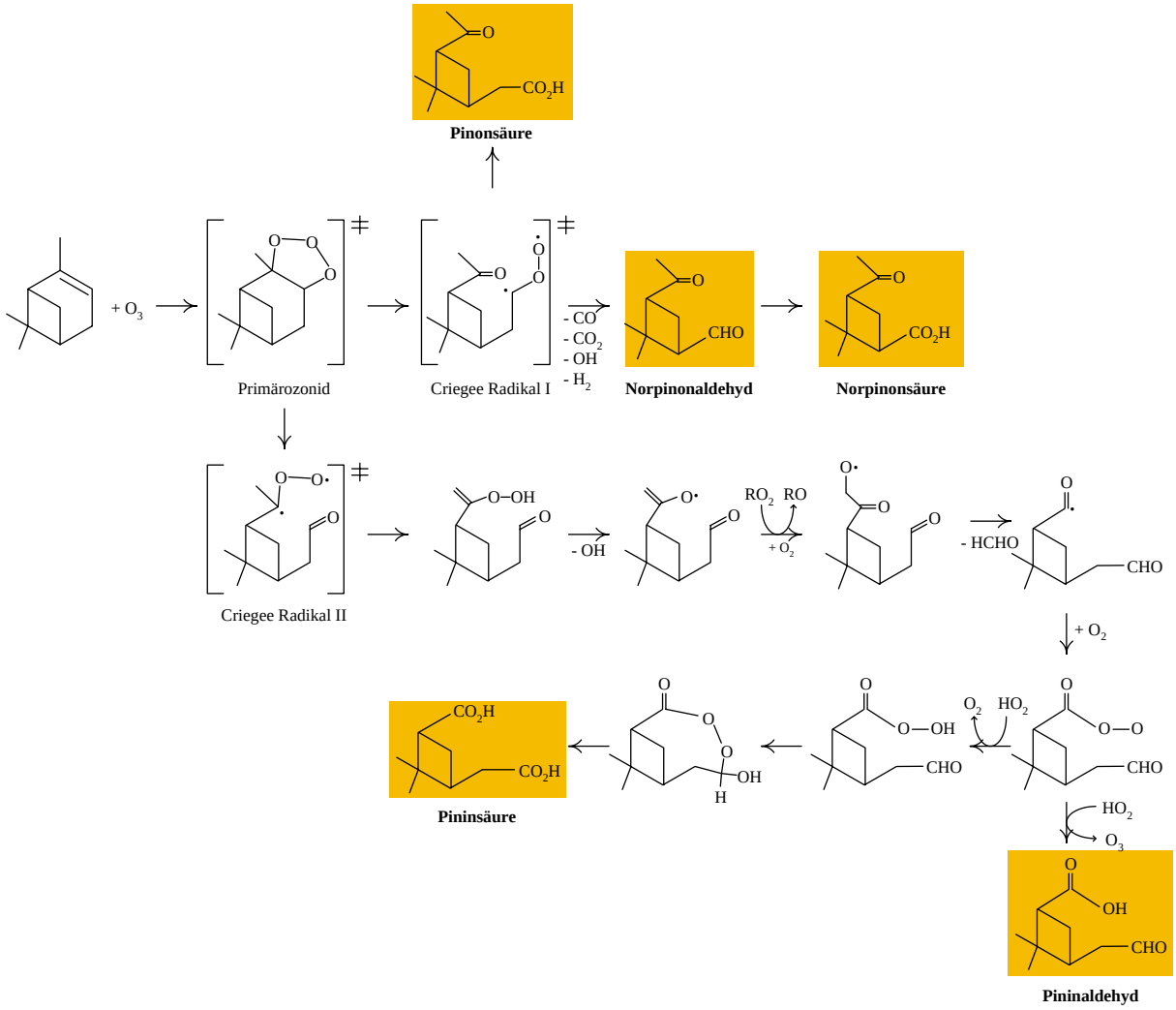


Abbildung 6.5: *Vereinfachter Mechanismus der Ozonolyse von α-Pinen mit den wichtigsten Reaktionspfaden nach* Kamens et al. *(1999) und* Koch et al. *(2000).*

über 90% abgelaufen. Bei der Ozonolyse von α-Pinen entstehen 19 mol% CO und 23 mol% HCHO. Die Ozonolyse von Monoterpenen stellt eine nächtliche Quelle für OH-Radikale in der Atmosphäre dar. Nach Messungen von *Chew und Atkinson* (1996) entstehen bei der Ozonolyse von α-Pinen 76 mol% OH-Radikale. Unter Berücksichtigung der OH-Bildung läßt sich die zeitliche Entwicklung der Mischungsverhältnisse der Edukte durch ein einfaches chemisches Modell verstehen (vgl. durchgezogene Linie Abbildung 6.6). Die Reaktionen, die in dieses Modell eingehen, sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt.

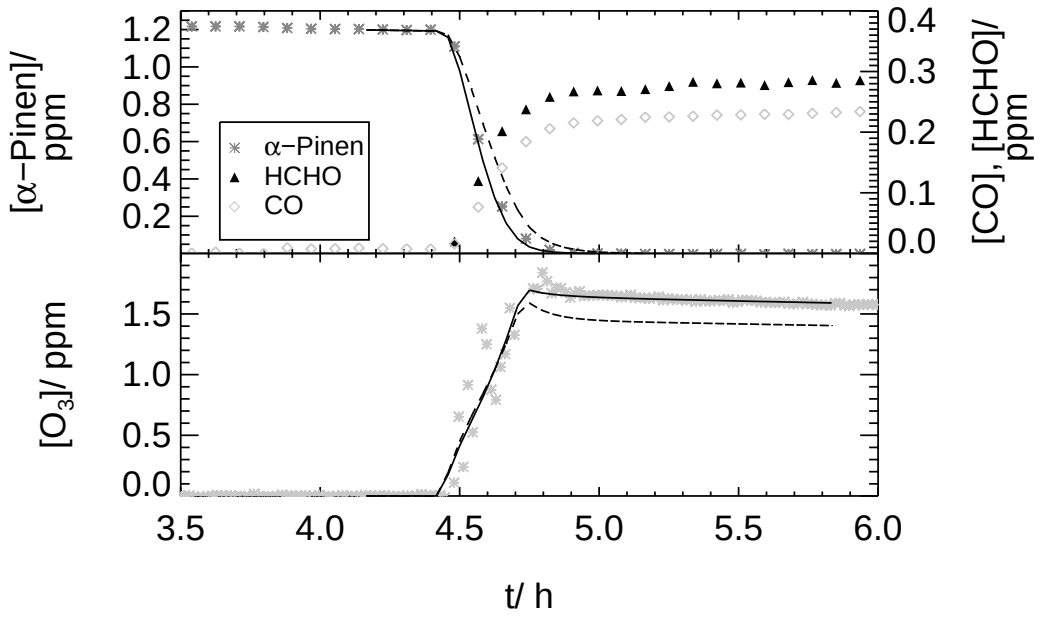


Abbildung 6.6: *Ozonolyse von α-Pinen in Experiment XVIII. Die Symbole stellen den experimentell bestimmten Verlauf der Mischungsverhältnisse dar. Die sich aus dem Modell ergebenden Mischungsverhältnisse sind durch Linien wiedergegeben (durchgezogene Linie: Berücksichtigung der OH-Bildung, gestrichelte Linie: OH-Bildung nicht im Mechanismus berücksichtigt). Die α-Pinen-, HCHO- und CO-Mischungsverhältnisse wurden mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt. Das O_3-Mischungsverhältnis wurde durch einen UV-Ozonanalysator bestimmt. Aufgrund der nicht instantanen Durchmischung des gesamten Kammervolumens führt die Punktmessung in der Einlaßphase zu einer starken Fluktuation.*

Tabelle 6.4: *Bei der Modellierung der Ozonolyse von α-Pinen berücksichtigte Reaktionen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden* Atkinson *(1994) und* DeMore et al. *(1997) entnommen.*

Reaktion	**Geschwindigkeitskonstante** $cm^3\,molec^{-1}\,s^{-1}$
Quelle $\rightarrow O_3$	$2{,}25{\cdot}10^{-3}$ ppm s^{-1}
$O_3 \rightarrow VO_3$	$8{,}05{\cdot}10^{-6}$
α-Pinen + $O_3 \rightarrow$ Prod1 + 0,76 OH†	$86{,}6{\cdot}10^{-18}$
α-Pinen + OH $\rightarrow$ Prod2	$53{,}7{\cdot}10^{-12}$
OH + $O_3 \rightarrow HO_2$	$1{,}6{\cdot}10^{-12}{\cdot}\exp(-940\,K/T)$
HO_2 + $O_3 \rightarrow$ OH	$1{,}1{\cdot}10^{-14}{\cdot}\exp(-500\,K/T)$
HO_2 + $HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$3{,}24{\cdot}10^{-12}$
HO_2 + OH $\rightarrow H_2O + O_2$	$1{,}14{\cdot}10^{-10}$
CO + OH $\rightarrow CO_2 + HO_2$	$1{,}5{\cdot}10^{-13}$

† nach Messungen von *Chew und Atkinson* (1996)

6.3.2 N_2O_5-Hydrolyse

Um den Einfluß der Dicke eines organischen Oberflächenfilms auf die heterogene N_2O_5-Hydrolyse zu untersuchen, wurden zwei Experimente durchgeführt, in denen eine Belegung der Partikeloberfläche in situ durch die Ozonolyse von α-Pinen erfolgte. Dazu wurden in Experiment XVIII 11,4 ppb α-Pinen (20 μL) und in Experiment XVII 1,22 ppm (2 mL) in der Kammer vorgelegt. Beide Experimente wurden mit NH_4HSO_4-Aerosol bei 60% relativer Feuchte und einer Aerosolbeladung von etwa 16000 Partikel cm^{-3} bzw. 300 $\mu m^3\,cm^{-3}$ durchgeführt. Die an diesen beiden Systemen bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Tabelle 6.5: *Durchgeführte Experimente zur Überprüfung des Einflusses der Dicke des organischen Oberflächenfilms auf die heterogene* N_2O_5*-Hydrolyse.*

Experiment	γ	**Bemerkungen**
XVIII	$3,43 \cdot 10^{-3}$	11,4 ppb α-Pinen (20 μL)
XVII	$5,92 \cdot 10^{-4}$	1,22 ppm α-Pinen (2 mL)

Wie aus Tabelle 6.5 deutlich wird, werden in beiden Experimenten sehr kleine Reaktionswahrscheinlichkeiten beobachtet. In Experiment XVII, in dem 2 ppm α-Pinen ozonolysiert wurden, wurde trotz der großen Anzahl an vorhandenen Aerosolpartikeln eine Partikelneubildung durch die Ozonolyse initiiert (vgl. Abbildung 6.7). Mit der Ozonolyse des α-Pinens ist eine Zunahme der Gesamtpartikelzahl um etwa eine Größenordnung verbunden. Gleichzeitig nimmt das Gesamtpartikelvolumen von 266 $\mu m^3\,cm^{-3}$ auf 4250 $\mu m^3\,cm^{-3}$ zu, d.h. daß etwa 50% des eingesetzten α-Pinen-Volumens als partikuläres Volumen wiedergefunden wird. Bei der anschließend durchgeführten Hydrolyse von N_2O_5 beträgt der anorganische Anteil am Partikelvolumen etwa 6%. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse an diesem fast rein organischem Aerosol ist sehr klein und beträgt $\gamma = 5{,}92 \cdot 10^{-4}$.
Basierend auf den Erfahrungen von Experiment XVII wurden für Experiment XVIII die α-Pinen-Mischungsverhältnisse so gewählt, daß eine komplette Belegung der Oberfläche durch die Reaktionsprodukte der Ozonolyse gewährleistet ist, gleichzeitig aber eine Partikelneubildung auszuschließen ist. Es wurden 11,4 ppb (20 μL) α-Pinen eingesetzt, was zum Zeitpunkt der Ozonolyse etwa 5% des Partikelvolumens entsprach.
In Experiment XVIII ist es nicht möglich die Dicke des organischen Films auf der Partikeloberfläche aus der Änderung der Partikelgrößenverteilung nach Ozoneinlaß zu bestimmen, da die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung durch andere Effekte wie z.B. Koagulation und Sedimentation überlagert wird. Eine sehr grobe Abschätzung der Schichtdicke erhält man, wenn man davon ausgeht, daß das in die Kammer eingebrachte α-Pinen-Volumen $V_{\alpha-\mathrm{Pinen}}$ in Analogie zu Experiment XVII zu 50% als Volumen für den Film zur Verfügung steht. Unter der Annahme, daß alle in der Kammer vorhandenen Aerosolpartikel mit einem gleich dicken Film belegt sind, läßt sich die Filmdicke r_{Film} aus

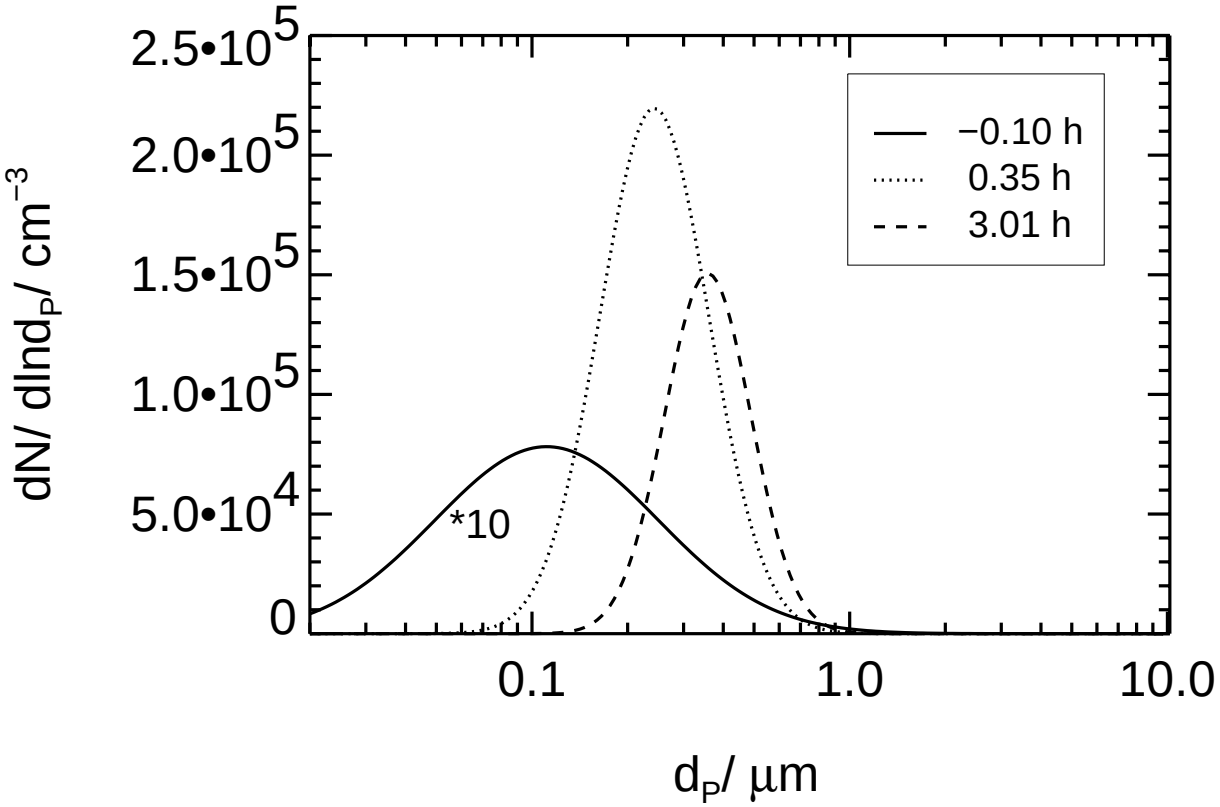


Abbildung 6.7: *Einfluß der Ozonolyse von 2 ppm α-Pinen auf die Partikelgrößenverteilung in Experiment XVII. Die angegebene Zeit bezieht sich auf den Startpunkt der Ozonolyse. Es ist zu beachten, daß die rein anorganische Aerosolverteilung (t = -0,10 h) zur besseren Darstellung mit einem Faktor 10 multipliziert wurde.*

Gleichung 6.2 bestimmen:

$$V_{\alpha-\mathrm{Pinen}} = \frac{1}{6}\pi \cdot \int_0^\infty \left((d_P + 2 \cdot r_{\mathrm{Film}})^3 - {d_P}^3 \right) \cdot \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P}\,\mathrm{d}\ln d_P \qquad (6.2)$$

mit $V_{\alpha-\mathrm{Pinen}}$: Volumenkonzentration von α-Pinen
d_P : Partikeldurchmesser
r_{Film} : Dicke des organischen Films
$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\ln d_P}$: Partikelgrößenverteilung (vgl. Gleichung 2.1)

Für Experiment XVIII läßt sich die Dicke des organischen Films auf der Partikeloberfläche nach Gleichung 6.2 zu ca. 14 nm abschätzen. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse beträgt für dieses Experiment $\gamma = 3{,}43 \cdot 10^{-3}$. Der Oberflächenfilm von 14 nm reduziert die Reaktionswahrscheinlichkeit gegenüber dem rein anorganischen NH_4HSO_4-Aerosol etwa um einen Faktor 5.

Für die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 konnten bisher verschiedene Effekte unterschieden werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse limitieren. Für Sulfat-Aerosole

ist die Reaktionsgeschwindigkeit dissoziationslimitiert (vgl. Kapitel 5.1.2). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist bei Sulfat-Aerosolen die Dissoziation des N_2O_5 (R33). Messungen von *Hallquist et al.* (2000) zeigen, daß die N_2O_5-Hydrolyse für H_2SO_4-Partikel akkommodationslimitiert sind. Dies ist auf eine H^+-Katalyse zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.1.2), durch die die Reaktion in der flüssigen Phase so beschleunigt wird, daß die Akkommodation geschwindigkeitsbestimmend für die Hydrolyse wird. Die Geschwindigkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an Nitrat-Aerosolen ist wegen der schnelleren Rekombinationsreaktion (R–33) stark verlangsamt (vgl. Kapitel 5.2). Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich erstmalig Hinweise, daß die Geschwindigkeit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 an wäßrigen Aerosolpartikeln auch durch den Transport von der Gasphase in den Tropfen limitiert sein kann. Die Hypothese, daß der Oberflächenfilm den Transport von der Gasphase in den Tropfen behindert, wird durch die Experimente mit NH_4NO_3-Aerosol gestützt. In diesen Experimenten wurde auch nach der Ozonolyse der in der Kammerluft befindlichen Kohlenwasserstoffe im 2. und 3. Experimentteil nur eine geringfügige Reduktion des γ um 15 – 25% beobachtet (vgl. Tabelle 6.1). Die Reaktion in der flüssigen Phase ist bei hohen Nitrataktivitäten bereits so stark verlangsamt, daß die zusätzliche Behinderung durch einen organischen Film keinen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.
Eine Deaktivierung der Partikeloberfläche durch Oberflächenfilme könnte auch für die Atmosphäre von Bedeutung sein. Für atmosphärische Partikel konnte die Existenz solcher Filme bereits nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 2.2). Es ist notwendig, in Zukunft detaillierte Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Oberflächenfilme auf die heterogene N_2O_5-Hydrolyse durchzuführen.

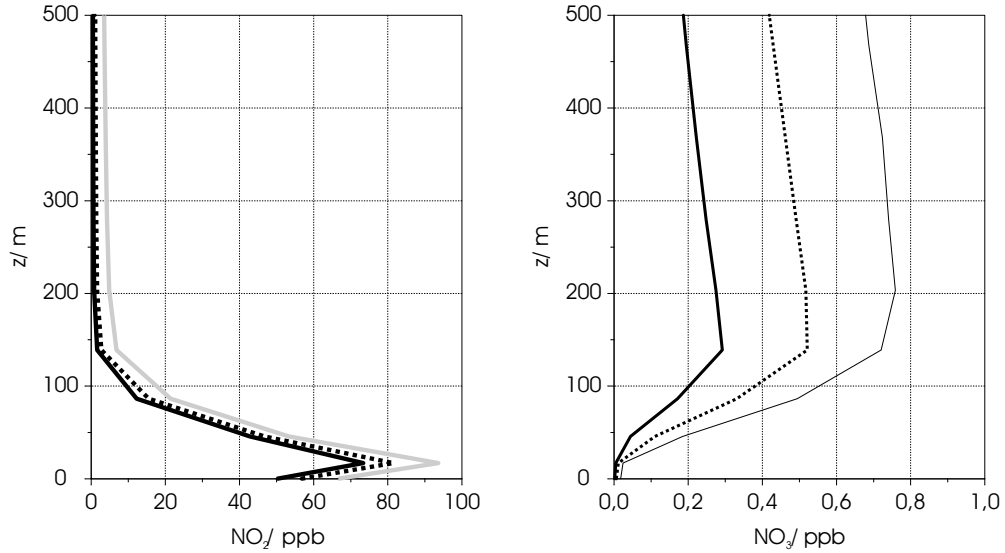
6.4 Bedeutung für die Atmosphäre

Die wichtigsten Verlustprozesse für NO_x aus der Atmosphäre sind

- Reaktion von NO_2 mit OH (R4)
- Trockendeposition von NO_2
- Heterogene Hydrolyse von N_2O_5 (R15)
- N_2O_5-Gasphasenhydrolyse (R14)
- Reaktionen von NO_3 mit Kohlenwasserstoffen (R11), (R12)

Nach *Ehhalt* (1999) werden etwa 50% des NO_x über die Reaktion mit OH (R4) und 10% über Trockendeposition von NO_2 ($v_d = 0{,}1\,\mathrm{cm\,s^{-1}}$ [*Hauglustaine et al.* (1994)]) aus der Atmosphäre entfernt. Die übrigen 40% sind den anderen Prozessen zuzuordnen. Die heterogene Hydrolyse dominiert in Perioden langer Dunkelheit und niedriger Temperatur. Wie aus 3D-Simulationen von *Riemer et al.* (2001) deutlich wird, hat die heterogene N_2O_5-Hydrolyse keinen Einfluß auf Sommersmogepisoden im Südwesten Deutschlands ($\Delta[O_3]_{max}$ = -5%), wohl jedoch auf die NO_3-Mischungsverhältnisse (im Mittel $\Delta[NO_3]_{max}$ = 70%) und die Zusammensetzung des Aerosols.

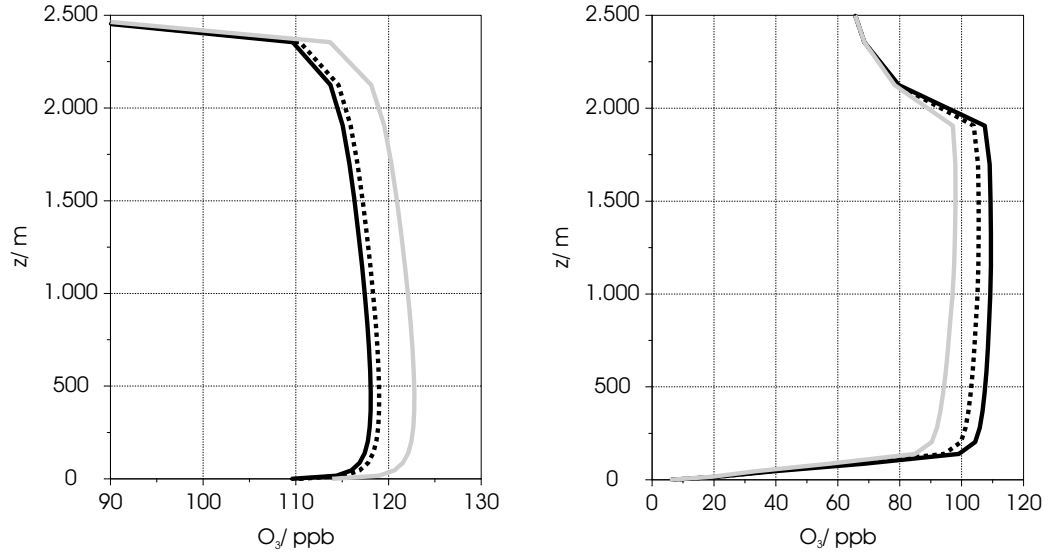
Auch besitzt die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 keine Bedeutung für die Entfernung von NO_x aus der Atmosphäre, wenn große lokale NO-Quellen vorhanden sind, da diese einerseits über die Reaktion von NO mit NO_3 (R10) die NO_3-Lebensdauer begrenzen und andererseits über die Oxidation von NO durch Ozon (R7) die O_3-Mischungsverhältnisse verringern. Eine starke NO-Quelle bedingt somit niedrige NO_3- und N_2O_5-Mischungsverhältnisse, so daß der heterogene Verlustprozeß damit zu vernachlässigen ist. Von *Sohn* (1998) wurde z.B. für die POPCORN-Feldmeßkampagne in einem Maisfeld bei Pennewitt (Mecklenburg-Vorpommern) gezeigt, daß aufgrund der NO-Quelle die heterogene N_2O_5-Hydrolyse (bei einem γ von 0,04) nur einen Anteil von 2,4% am Gesamtverlust besitzt. Die heterogene N_2O_5-Hydrolyse ist daher gegenüber der Trockendeposition und dem Transport zu vernachlässigen.
Der größte Einfluß der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse wird über den Kontinenten erwartet, da es dort sowohl hohe NO_x- als auch hohe SO_2- und damit hohe Aerosolkonzentrationen gibt. Globale Abschätzungen der Bedeutung der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse werden dadurch erschwert, daß die globale Verteilung der NO_x- und die Aerosolfelder nur unzureichend bekannt sind. Besonders große Unsicherheit besteht bei der räumlichen Verteilung von Aerosolen.
Modellrechnungen von *Dentener und Crutzen* (1993) haben gezeigt, daß in den mittleren und hohen Breiten der nördlichen Hemisphäre die heterogene Umwandlung von N_2O_5 an Aerosolpartikeln im jährlichen Mittel für bis zu 50% (bis zu 90% im Winter) der HNO_3-Bildung verantwortlich sein könnte. Den Modellrechnungen liegt eine Reaktionswahrscheinlichkeit von $\gamma = 0{,}1$ zugrunde. Die Berücksichtigung der heterogenen Chemie in dem Modell führte zu einer Verminderung der globalen Jahresmittelwerte der NO_x-, O_3- und OH-Konzentrationen um 49%, 9% bzw. 9%. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die heterogene N_2O_5-Hydrolyse Reaktionswahrscheinlichkeiten von etwa 0,02 für wäßrige Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole bestimmt. Gemäß Sensitivitätsstudien von *Dentener et al.* führt ein um einen Faktor 10 vermindertes γ von 0,01 zu einer Reduktion der globalen Jahresmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse um 40%, O_3 um 4% und OH um 3%.
Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß auch ein γ von 0,01 für die Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse an atmosphärischen Aerosolen noch zu groß sein könnte. Die Reaktionswahrscheinlichkeit kann sowohl durch hohe Nitrataktivitäten in den Partikeln als auch durch die Ausbildung eines organischen Films auf der Partikeloberfläche um bis zu eine Größenordnung gegenüber γ für wäßrige Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole reduziert werden. Von *Riemer et al.* (2001) wurden Modellrechnungen durchgeführt, in denen der *Nitrateffekt* auf Basis der $NaNO_3$-Werte berücksichtigt wurde. Einfache Boxmodellrechnungen basierend auf der RADM2 Gasphasenchemie [*Stockwell et al.* (1990)] unter PLUME1-Bedingungen [*Kuhn et al.* (1998)] haben gezeigt, daß die Sensitivität von Ozon gegenüber der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse vom NO_x-Regime abhängt. In der NO_x-armen Atmosphäre nehmen die Ozonmischungsverhältnisse etwas zu, in der NO_x-haltigen Atmosphäre dagegen um bis zu 70% ab, wenn die heterogene N_2O_5-Hydrolyse berücksichtigt wird. Zusätzlich wurden von *Riemer et al.* 1-D



(a) NO_2 (b) NO_3

Abbildung 6.8: *Simulierte Vertikalprofile für NO_2 und NO_3 um 03:00 CET nach* Riemer et al. *(2001). Graue durchgezogene Linie: keine N_2O_5-Hydrolyse, schwarze durchgezogene Linie: Berücksichtigung der N_2O_5-Hydrolyse mit $\gamma = 0{,}02$, gepunktete Linie: N_2O_5-Hydrolyse mit Berücksichtigung des Nitrateffekts.*

Simulationen für meteorologische Bedingungen für Sommer im Südwesten Deutschlands durchgeführt. In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse für den hohen NO_x-Fall dargestellt. Es wird deutlich, daß auch bei Berücksichtigung des *Nitrateffekts* die NO_3-Mischungsverhältnisse stark durch die heterogene Hydrolyse beeinflußt werden. Die NO_3-Mischungsverhältnisse werden auf allen Höhen um etwa 30% reduziert. Das sollte einen bedeutenden Effekt auf die Nachtchemie haben. Der Einfluß auf das NO_x-Mischungsverhältnis ist mit etwa $15-20\%$ geringer. Zusätzlich nimmt aufgrund der heterogenen Hydrolyse die Oberflächendichte von Aerosolpartikeln um 35% und der Nitratgehalt der Aerosolpartikel um 60% zu. Durch die nächtliche Reduktion der NO_x-Mischungsverhältnisse wird auch die Ozon- und damit wiederum die OH-Konzentration am Tag beeinflußt. Auch hier wird aufgrund der nichtlinearen Kopplung im NO_x-HO_x-O_3-System eine Abhängigkeit vom NO_x-Regime beobachtet (siehe Abbildung 6.9). Der Einfluß der heterogenen Hydrolyse auf das O_3-Mischungsverhältnis ist jedoch geringer als im Boxmodell, da in der 1D-Simulation die maximale Partikeloberflächendichte nicht auf der gleichen Höhe ist wie das maxmimale N_2O_5-Mischungsverhältnis.
Die Ergebnisse dieser Simulationen zeigen, daß — abhängig vom NO_x-Regime — die heterogene N_2O_5-Hydrolyse auch bei Berücksichtigung des *Nitrateffektes* einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluß auf die Ozonbilanz hat. Ob die N_2O_5-Hydrolyse auch bei einer noch weiteren Verminderung von γ von Bedeutung für die Atmosphäre ist, hängt von den jeweiligen Randbedingungen ab. Die Modellrechnungen von *Dentener et al.* haben gezeigt, daß eine Verminderung der Reaktionswahrscheinlichkeit von 0,1 auf 0,01 nur



(a) NO_x-arm (b) NO_x-reich

Abbildung 6.9: *Simulierte Vertikalprofile für O_3 um 14:00 CET nach* Riemer et al. *(2001). Im NO_x-reichen Fall wurde eine 7-mal stärkere NO_x-Quelle angenommen als im NO_x-armen Fall. Graue durchgezogene Linie: keine N_2O_5-Hydrolyse, schwarze durchgezogene Linie: Berücksichtigung der N_2O_5-Hydrolyse mit $\gamma = 0{,}02$, gepunktete Linie: N_2O_5-Hydrolyse mit Berücksichtigung des Nitrateffekts.*

einen geringen Einfluß auf die Verringerung der NO_x-Mischungsverhältnisse hat. Ursache hierfür ist, daß bei einem γ von 0,1 die Hydrolyse so schnell ist, daß die Reaktion von NO_2 mit O_3 zu NO_3 (R9) und damit auch die Bildung von N_2O_5 zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrolyse wird. Auch bei einem γ von 0,1 ist die Reaktion nicht diffusionslimitiert. Bei einer Reaktionswahrscheinlichkeit von nur 0,01 ist der Einfluß der Hydrolyse auf die NO_x-Mischungsverhältnisse nicht mehr durch die N_2O_5-Bildung limitiert, sondern vielmehr durch die Reaktion in den Aerosolpartikeln. Bei einer weiteren Verringerung ist daher zu erwarten, daß der NO_x-Verlust direkt mit γ skaliert, bis die Lebensdauer bezüglich heterogener Hydrolyse in die Größenordnung des nächst wichtigen Verlustprozesses kommt.

Abschließend läßt sich festhalten, daß eine Abschätzung über die Bedeutung der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse für die Chemie der Atmosphäre nur bedingt möglich ist. Die von *Sohn* und *Riemer et al.* durchgeführten Modellrechnungen lassen vermuten, daß die heterogene N_2O_5-Hydrolyse nur von untergeordneter Bedeutung für die Atmosphäre ist. Beide Modellrechnungen wurden jedoch unter den für die N_2O_5-Hydrolyse ungünstigsten Randbedingungen (Sommer, d.h. hohe Temperaturen und kurze Nächte, hohe NO- und Kohlenwasserstoff-Quellen) durchgeführt. Andererseits haben die Modellrechnungen von *Dentener et al.* deutlich gemacht, daß die heterogene N_2O_5-Hydrolyse den NO_x-Verlust regional durchaus dominieren kann. Diesen Modellrechnungen zufolge ist die heteroge-

ne Umwandlung von N_2O_5 an Aerosolpartikeln in den mittleren und hohen Breiten der nördlichen Hemisphäre im Winter für bis zu 90% der HNO_3-Bildung verantwortlich. Um Aussagen über die regionale Bedeutung der heterogenen Hydrolyse treffen zu können, muß jeweils eine detaillierte Analyse der Randbedingungen erfolgen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die heterogenen Reaktionen der Stickoxide unter nächtlichen troposphärischen Bedingungen an wäßrigen anorganischen Aerosolen zu untersuchen. Dazu wurden Experimente mit wäßrigen Salz-Aerosolen in einer $256\,m^3$ großen, mit Teflonfolie ausgekleideten Reaktionskammer durchgeführt. Bei den gewählten Salzen (NH_4NO_3, NH_4HSO_4 und $(NH_4)_2SO_4$) handelt es sich um die anorganischen Hauptbestandteile des sekundären kontinentalen troposphärischen Aerosols.

- Die Bestimmung der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche S_{tot} wurde verbessert.
  - Partikeldurchmesser mit Durchmessern größer als $0{,}7\,\mu m$ wurden durch ein APS erfaßt.
  - Die Bestimmung von S_{tot} aus den experimentellen Daten von zwei verschiedenen Meßgeräten wurde automatisiert.
  - S_{tot} wurde durch Anpassen der Parameter einer hier erstmalig eingesetzten *asymmetrischen Funktion* an die in eine Oberflächenverteilung umgerechneten experimentellen Werte bestimmt.

  Die Partikeloberflächendichte kann als Folge dieser Verbesserungen nun mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 10\%$ bestimmt werden.

- Durch die verbesserte Bestimmung der Partikeloberflächendichte ist nun eine genauere Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit möglich, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 aus dem Produkt $S_{tot} \cdot \gamma$ zusammensetzt.

- Ein bestehendes Boxmodell zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ wurde verbessert. Es wurde um einen expliziten Gaseinlaßprozeß erweitert. Außerdem wurden im Modell die experimentellen Randbedingungen (Temperatur, Druck, Absolutwassergehalt, relative Feuchte) aufgeprägt. Zusätzlich wurde das HNO_3-Wandgleichgewicht-Modells um einen Sättigungsterm erweitert.

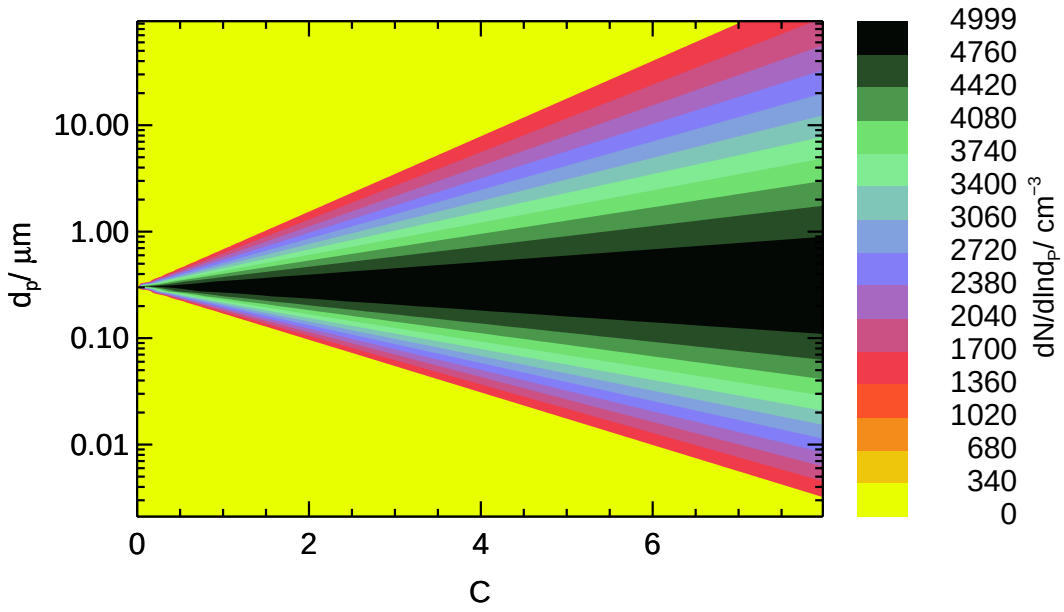
- Die Experimente lieferten folgende Ergebnisse:
  - **Sulfat-Aerosole: $\gamma = (1,86 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$**
    Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist unabhängig von der relativen Feuchte. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert ist um etwa einen Faktor 2 niedriger als bisher in der Literatur für Ammoniumsulfat- und -hydrogensulfat angegeben.
  - **Nitrat-Aerosole: $\gamma = \mathbf{f}(a_{NO_3^-})$ (*Nitrateffekt*)**
    Mit abnehmender relativer Feuchte wird für NH_4NO_3-Aerosol eine deutliche Reduktion der Reaktionswahrscheinlichkeit beobachtet. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten für NH_4NO_3- und $NaNO_3$-Aerosol besitzen dieselbe funktionale Abhängigkeit von der Nitrataktivität. Dies weist auf einen spezifischen chemischen Effekt des Nitrations hin und läßt sich mit dem in der Literatur vorgeschlagenen ionischen Mechanismus verstehen, der die wasserunabhängige Dissoziation von N_2O_5 in NO_2^+ und NO_3^- als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt annimmt. Aufgrund der hohen Nitrataktivität in den Nitrataerosolen wird das N_2O_5-Dissoziationsgleichgewicht noch stärker auf die Seite des undissoziierten N_2O_5 verschoben, so daß die Aufnahme von N_2O_5 deutlich herabgesetzt wird. Umgekehrt bestätigen die experimentellen Ergebnisse den ionischen Mechanismus.
  - **Sulfat-Aerosole mit organischen Oberflächen: $\gamma < 1,86 \cdot 10^{-2}$**
    Durch einen organischen Film auf der Partikeloberfläche kann der Transport von N_2O_5 in den Tropfen behindert werden. So wurde an Sulfat-Aerosolen, die in situ durch die Ozonolyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Kammerluft mit einem organischen Film belegt wurden, geringere Reaktionswahrscheinlichkeiten bestimmt als in Experimenten, in denen keine Ozonolyse stattfand. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten an belegten Oberflächen sind gegenüber Experimenten ohne organischen Film um einen Faktor 3 – 7 reduziert. Durch Ozonolyse von 1 ppm bzw. 10 ppb α-Pinen in Gegenwart von NH_4HSO_4-Aerosol bei 60% relativer Feuchte wurden Reduktionen auf $\gamma = 5{,}92 \cdot 10^{-4}$ bzw. $\gamma = 3{,}43 \cdot 10^{-3}$ erhalten. Die Reduktion wird auf eine Behinderung des Transportes von N_2O_5 in den Tropfen bzw. die Abschirmung von Wasser durch organische Oberflächenfilme zurückgeführt.
- Durch die Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die Hauptkomponenten des kontinentalen troposphärischen Aerosols konnten die Eingangsparameter für Modellrechnungen verbessert werden, so daß nun eine genauere Abschätzung der globalen Abbaupfade von NO_x möglich ist.

Fazit

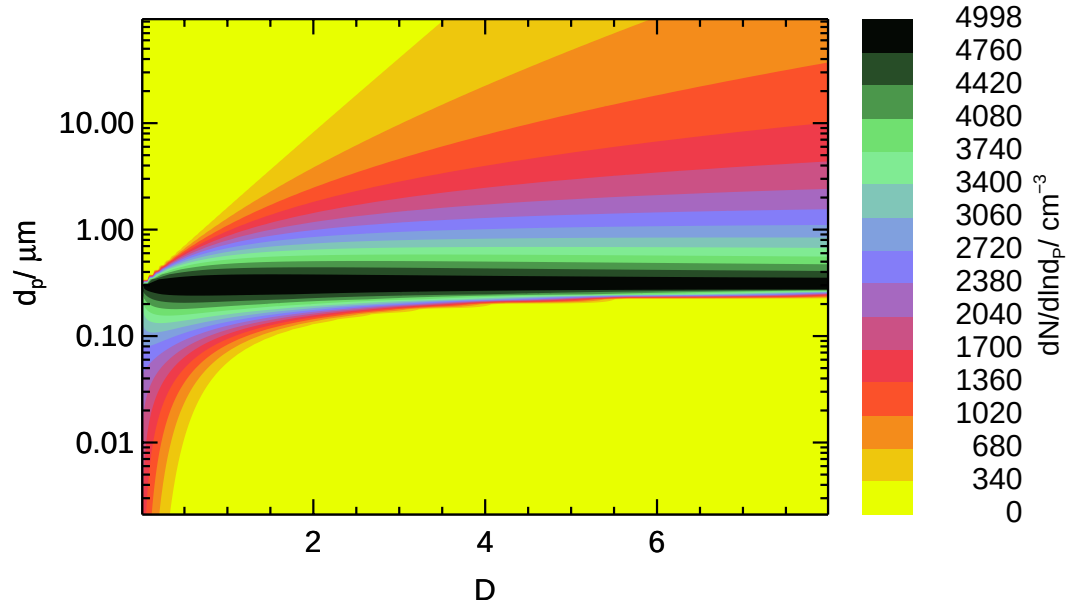
Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit sowohl durch hohe Nitrataktivitäten in den Partikeln als auch durch die Ausbildung eines organischen Films auf der Partikeloberfläche um bis zu eine Größenordnung gegenüber dem γ für wäßrige Sulfat- und Hydrogensulfat-Aerosole reduziert werden kann. Damit läuft die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an wäßrigen Aerosoloberflächen langsamer ab als bisher vermutet und in Modellrechnungen angenommen wurde. Da sie aber trotzdem noch deutlich schneller ist als die Gasphasenhydrolyse, stellt sie einen wichtigen Verlustpfad für NO_x aus der Troposphäre dar. Insbesondere die Deaktivierung der Partikeloberfläche durch organische Filme auf der Oberfläche könnte auch für die Atmosphäre von Bedeutung sein, da für atmosphärische Partikel die Existenz solcher Filme bereits nachgewiesen werden konnte. Der Anteil organischer Komponenten an der Gesamtaerosoltrockenmasse liegt zwischen 10% und 70% . Hier eröffnet sich erheblicher zukünftiger Untersuchungsbedarf.

Anhang A

Asymmetrische Funktion zur Beschreibung der Partikelverteilung



(a) Abhängigkeit vom Parameter C ($D = 1{,}3$).



(b) Abhängigkeit vom Parameter D ($C = 1{,}7$).

Abbildung A.1: *Abhängigkeit der asymmetrischen Funktion (Gleichung 2.5) von den Parametern C und D für $A = 5000$ und $B =$ -1,2.*

Anhang B

Durchgeführte Experimente

Tabelle B.1: *In dieser Arbeit durchgeführte Experimente. Die angegebene Temperatur und relative Feuchte entsprechen der mittleren Temperatur in dem Zeitintervall, in dem die Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmt wurde. Zum Zeitpunkt $t = 0\,h$ wurde Aerosol in die Kammer eingelassen. Die Oberflächen- und Volumendichte der Aerosolpartikel sind für den Zeitpunkt des 2. Gaseinlasses angegeben. Die Lichtweglänge bei der Aufnahme der IR-Spektren betrug, sofern nicht anders angegeben, 15 m. Die in den jeweiligen Experimenten eingesetzten Meßgeräte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.*

Experiment	**Aerosol**	$\overline{\mathbf{r.F.}}$/ %	$\overline{\mathbf{T}}$/ K	$\mathbf{S_0}$/ $\mu\mathbf{m^2cm^{-3}}$	$\mathbf{V_0}$/ $\mu\mathbf{m^3cm^{-3}}$	**Gaseinlaß-reihenfolge**
Ia	$(NH_4)_2SO_4$	62,1	296,7	2382	275	NO_2 (0,7 h), O_3 (1,5 h)
Ib	$(NH_4)_2SO_4$	59,9	296,7	1635	162	O_3 (9,0 h), NO_2 (10,2 h)
IIa	Na_2SO_4	82,5	296,6	2575	296	NO_2 (0,7 h), O_3 (2,8 h)
IIb	Na_2SO_4	75,3	297,1	640	46	O_3 (24,6 h), NO_2 (25,4 h)
IIIa	Na_2SO_4	80,1	293,4	9821	1300	NO_2 (2,4 h), O_3 (6,0 h)
IIIb	Na_2SO_4	67,8	294,6	4752	394	O_3 (22,8 h), NO_2 (23,5 h)
IVa	NH_4HSO_4	60,1	296,4	2019	220	NO_2 (1,1 h), O_3 (2,6 h)
IVb	NH_4HSO_4	55,8	296,4	1024	90	O_3 (17,9 h), NO_2(20,5 h)
Va	NH_4HSO_4	79,7	296,4	2214	242	NO_2 (1,3 h), O_3 (2,9 h)
Vb	NH_4HSO_4	73,8	296,4	1106	90	O_3 (22,9 h), NO_2 (25,3)
Vc	NH_4HSO_4	72,4	296,4	1004	83	O_3 (22,9 h), NO_2 (30,7 h)
VI	NH_4NO_3	79,6	297,6	948	171	NO_2 (0,8 h), O_3 (2,7 h)
VIIa	NH_4NO_3	71,9	294,1	2038	311	NO_2 (1,0 h), O_3 (2,0 h)
VIIb	NH_4NO_3	70,6	294,2	1509	214	O_3 (7,3 h), NO_2 (8,4 h)
VIII	NH_4NO_3	60,0	297,0	9194	1226	NO_2 (1,2 h), O_3 (2,6 h)
IXa	NH_4NO_3	53,7	293,6	9022	1169	NO_2 (1,8 h), O_3 (3,1 h)
IXb	NH_4NO_3	51,8	294,4	6560	837	O_3 (7,6 h), NO_2 (8,5 h)
IXc	NH_4NO_3	52,9	293,4	3520	396	O_3 (7,6 h), NO_2 (23,5 h)
X‡	1 Na_2SO_4+ 3 $NaNO_3$	61,3	298,2	7665	971	NO_2 (1,8 h), O_3 (5,8 h)
XI	NH_4HSO_4	60,8	298,2	1810	180	NO_2 (7,0 h), O_3 (8,6 h)
XII	NH_4HSO_4	62,9	295,0	2206	241	O_3 (1,2 h), NO_2 (2,3 h)
XIII	NH_4HSO_4	67,2	296,9	2036	224	O_3 (2,1 h), NO_2 (2,3 h)
XIV	NH_4HSO_4	61,0	292,0	2287	261	O_3 (-68,7 h), NO_2 (2,4 h)
XV	NH_4HSO_4	58,8	296,9	2006	209	O_3 (1,2 h), NO_2 (3,2 h)
XVI	–	59,4	294,4	–	–	O_3

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Experiment	**Aerosol**	$\overline{\mathbf{r.F.}}$/ %	$\overline{\mathbf{T}}$/ K	$\mathbf{S_0}$/ $\mu\mathbf{m^2cm^{-3}}$	$\mathbf{V_0}$/ $\mu\mathbf{m^3cm^{-3}}$	**Gaseinlaß-reihenfolge**
XVII‡	NH_4HSO_4	57,6	296,6	57756	3290	α-Pinen (0,15 h), O_3 (0,6 h), NO_2 (3,1 h)
XVIII‡	NH_4HSO_4	60,3	296,4	2850	274	α-Pinen (0,26 h), O_3 (1,1 h), NO_2 (4,4 h)
XIX	$(NH_4)_2SO_4$	75,2	295,3	18448	2115	NO_2 (2,5 h), O_3 (5,0 h)
XX	NH_4HSO_4	58,3	294,9	16046	1751	NO_2 (1,6 h), O_3 (3,3 h)
XXI	–	61,1	294,3	–	–	HNO_3
XXII‡	$(NH_4)_2SO_4$	68,7	295,5	9000 – 500	1150 – 100	HNO_3

‡ Lichtweglänge für die IR-Spektroskopie: 69,25 m

Anhang C

FTIR-Spektren

In den folgenden Abbildungen sind Kammerspektren im Bestimmungsintervall der jeweiligen Substanz zusammen mit den Substanzreferenzspektren nach *Hanst und Hanst* (1992) und dem Wasserreferenzspektrum dargestellt. Mit Ausnahme des Spektrums von O_3 wurden sämtliche Spektren bei einer Lichtweglänge von 69,25 m aufgenommen. Das O_3-Spektrum wurde bei einer Lichtweglänge von 15 m aufgenommen.
Zur Berechnung eines Wasserreferenzspektrums $A_{H_2O,ref}$ wurde für jedes Experiment ein Spektrum der trockenen Kammer $I_{trocken}$ und ein Spektrum zum Zeitpunkt des höchsten Wassergehaltes I_{H_2O} verwendet: $A_{H_2O,ref} = -lg\frac{I_{H_2O}}{I_{trocken}}$. Im Bereich der Wasserabsorptionsbanden wird eine deutlich reduzierte Absorption beobachtet, da der Wassergehalt der Kammer zur Zeit der Aufnahme des dargestellten Spektrums gegenüber dem gewählten I_0-Spektrum bereits deutlich reduziert ist.

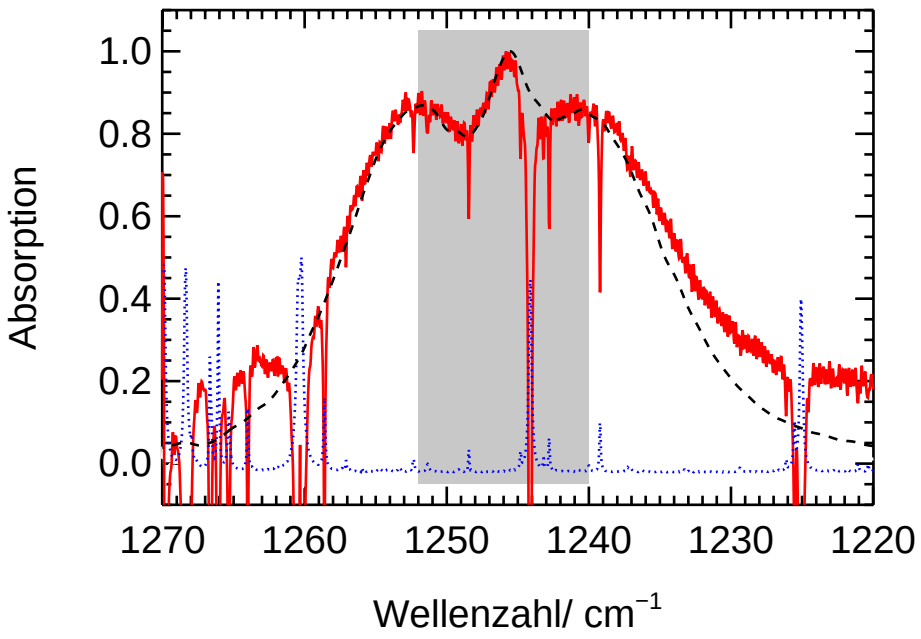
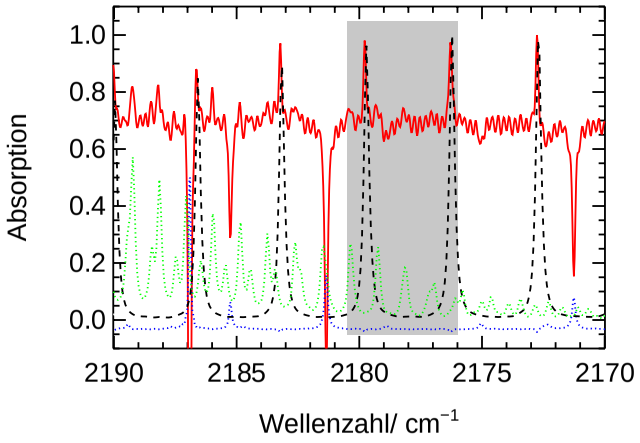
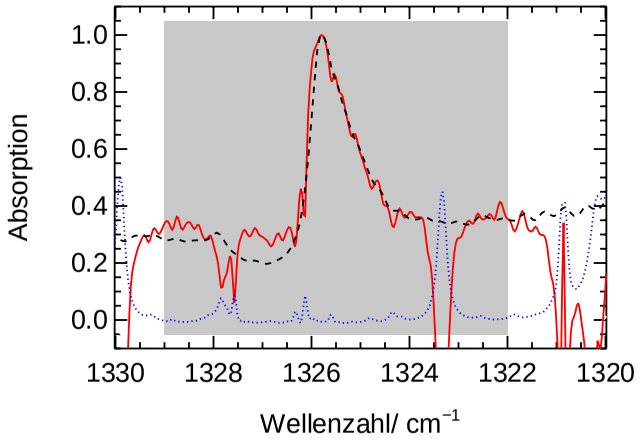


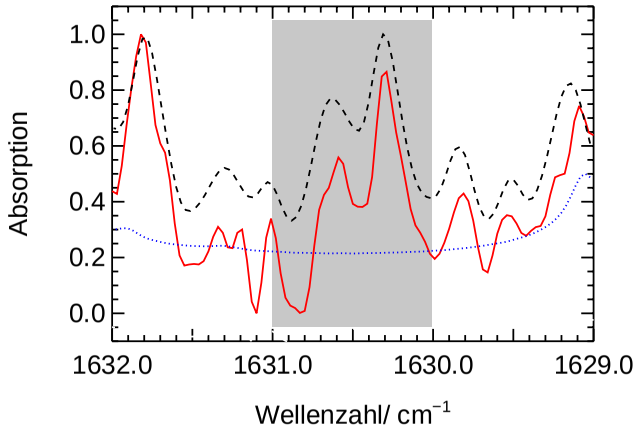
Abbildung C.1: *FTIR-Spektrum von* N_2O_5. *Schwarze Linie: Referenzspektrum nach* Hanst und Hanst *(1992), rote Linie: Kammerspektrum, blaue Linie: Wasserreferenzspektrum, grau unterlegter Bereich: Spektralbereich, in dem das* N_2O_5*-Mischungsverhältnis bestimmt wird.*



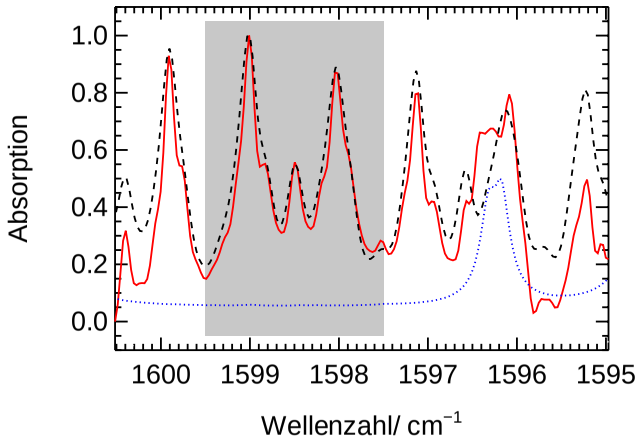
(a) CO-Spektrum, grüne Linie: N_2O-Referenz spektrum



(b) HNO_3-Spektrum

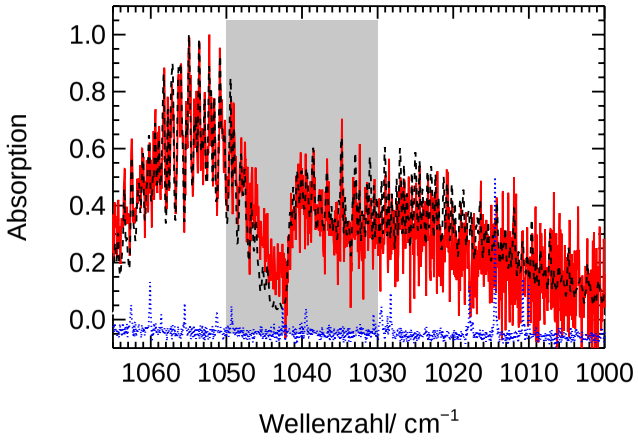


(c) NO_2-Spektrum (R-Zweig)

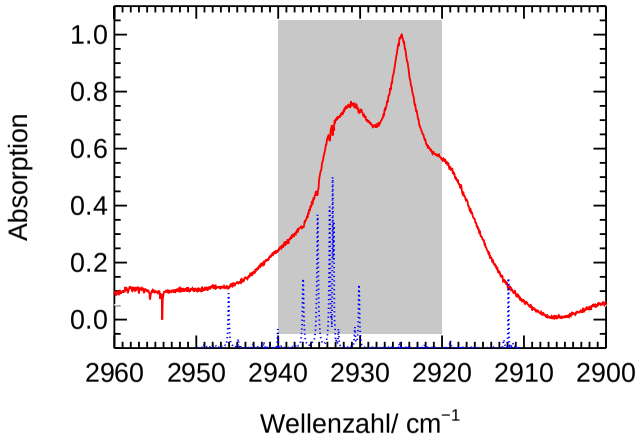


(d) NO_2-Spektrum (P-Zweig)

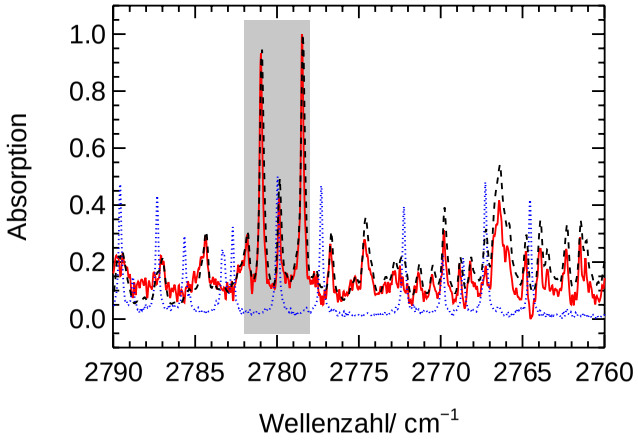
Abbildung C.2: *FTIR-Spektren. Schwarze Linie: Referenzspektrum nach* Hanst und Hanst *(1992), rote Linie: Kammerspektrum, blaue Linie: Wasserreferenzspektrum, grau unterlegter Bereich: Spektralbereich, in dem das Mischungsverhältnis der jeweiligen Substanz bestimmt wird.*



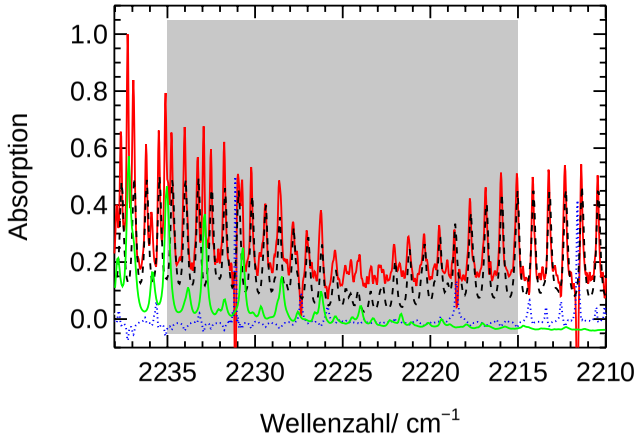
(a) O_3-Spektrum



(b) α-Pinen-Spektrum



(c) HCHO-Spektrum



(d) N_2O-Spektrum, grüne Linie: CO_2-Referenzspektrum

Abbildung C.3: *FTIR-Spektren. Schwarze Linie: Referenzspektrum nach* Hanst und Hanst *(1992), rote Linie: Kammerspektrum, blaue Linie: Wasserreferenzspektrum, grau unterlegter Bereich: Spektralbereich, in dem das Mischungsverhältnis der jeweiligen Substanz bestimmt wird*

Anhang D

Bootstrap-Analyse

Die beste Methode die Standardabweichung der aus den Meßdaten bestimmten Partikeloberflächendichte zu bestimmen, ist eine mehrfache Bestimmung der gleichen Partikelgrößenverteilung. Dies ist in der Praxis aufgrund der zeitlichen Veränderung der Partikelverteilung nicht möglich. Eine Aussage über die Genauigkeit der aus den experimentellen Daten bestimmten Oberflächendichte kann man aber machen, indem man sich z.B. nach der von *Efron* (1979) vorgestellten Bootstrap-Methode hypothetische Datensätze erzeugt. Aus diesen kann dann der Standardfehler von unabhängigen gleichförmig verteilten Variablen abgeschätzt werden.
Die Bootstrap-Methode basiert auf folgenden Überlegungen: Da die Meßwerte einen statistischen Fehler besitzen, sind sie nicht die einzige Realisierungsmöglichkeit der wahren Parameter, sondern unendlich viele andere Datensätze hätten gemessen werden können. Aus jedem dieser Datensätze hätten sich unterschiedliche Parameter ergeben. Unter der Voraussetzung, daß die wichtigen Eigenschaften der Gesamtheit durch die Meßwerte wiedergegeben werden, kann ein Bootstrap-Datensatz $x^* = (x_1^*, x_2^*, ..., x_n^*)$ erzeugt werden, indem aus den Meßwerten (x_1, x_2, ..., x_n) n-mal zufällig Werte mit Zurücklegen gezogen werden. Für n = 7 kann sich dann z.B. $(x_4, x_6, x_3, x_2, x_7, x_2, x_4)$ ergeben. Diese Prozedur wird B-mal wiederholt, so daß sich B hypothetische Bootstrap-Datensätze ergeben. Für jeden dieser so gewonnenen Datensätze können die interessierenden Parameter bestimmt werden (vgl. Abbildung D.1). Die Standardabweichung der aus den experimentellen Daten bestimmten Partikeloberflächendichte ergibt sich dann aus der Standardabweichung

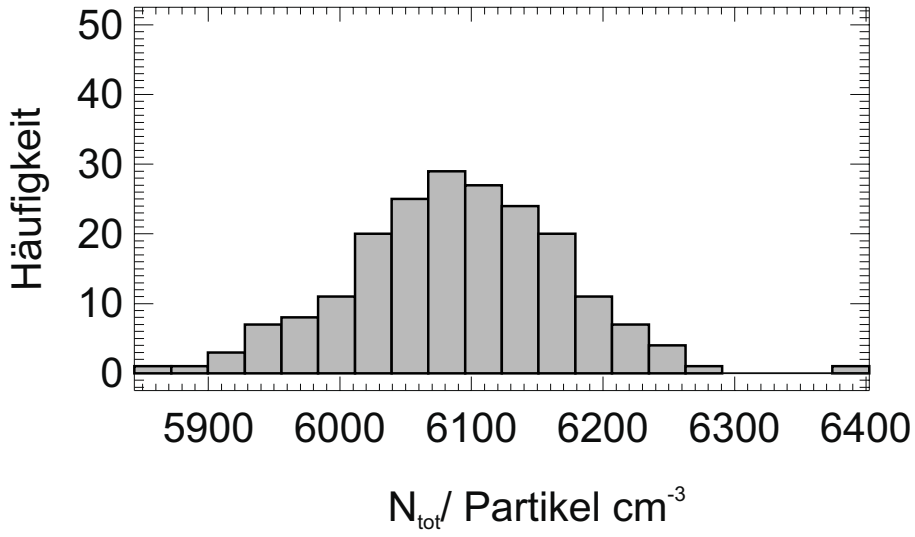


Abbildung D.1: *Histogramm der nach der Bootstrap-Methode bestimmten Partikelanzahldichte. Es wurden 200 Bootstrap-Datensätze erzeugt.*

der verschiedenen Schätzwerte zu:

$$\sigma(S_{tot})_{\text{Bootstrap}} = \sqrt{\frac{\sum_{b=1}^{B} \left(S_{tot}(x^{*b}) - \bar{S}_{tot}\right)^2}{B\,(B-1)}} \tag{D.1}$$

Die Genauigkeit des Verfahrens nimmt mit der Zahl der erzeugten hypothetischen Datensätze zu.

Anhang E

Aufprägen der experimentellen Randbedingungen im FACSIMILE-Modell

Im Folgenden sind Ausschnitte des FACSIMILE-Programmcodes aufgeführt, die das Aufprägen der experimentellen Randbedingungen wie Druck, Temperatur, Wassergehalt, relativer Feuchte sowie des Gaseinlasses ermöglichen. Der komplette Programmcode zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse kann den Diplomarbeiten von *Bleilebens* (1994) und *Sohn* (1995) entnommen werden.

```
Parameter Starttime 7443 Endtime 8006 Flussrate 2.79E-3;
Parameter<6> p_RH p_T p_H2O;
Parameter<3> Refzeit kfo3 p_P;
Parameter keinlass Zeitref;
Variable  O3 H2O ;

COMPILE INSTANT;
* Setzen der Parameter für Ozoneinlass;
Refzeit<0>=0.;
Refzeit<1>=Starttime;
Refzeit<2>=Endtime;
kfo3<0>=0.;
kfo3<1>=Flussrate;
kfo3<2>=0.;
**;

COMPILE GENERAL;
* Aufprägen der experimentellen Randbedingungen;
RH_1= p_RH<0>*sin(p_RH<1>*TIME + p_RH<2>);
RH=RH_1+p_RH<3>*TIME*TIME+p_RH<4>*TIME+p_RH<5>;
T_1= p_T<0>*sin(p_T<1>*TIME + p_T<2>);
T=T_1+p_T<3>*TIME*TIME+p_T<4>*TIME+p_T<5>;
p=p_P<0>*TIME*TIME+p_P<1>*TIME+p_P<2>;
H2O_1= p_H2O<0>*p_H2O<1>*cos(p_H2O<1>*TIME + p_H2O<2>);
k_H2O = H2O_1+2*p_H2O<3>*TIME+p_H2O<4>;
```

```
* O3-Einlass;
DO 9 FOR #9 = 0 (1) 2;
   Zeitref = Refzeit<#9>;
   IF (time-zeitref) 10, *, *;
      keinlass = kfo3<#9>;
   LABEL 10;
LABEL 9;
**;

COMPILE EQUATIONS;
% k_H2O :      = H2O;
% keinlass:    = O3;
**;
```

Anhang F

Fehlerabschätzung

Tabelle F.1: *Statistische und maximale systematische Fehler für die bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten.*

Experiment	Fehler SDLN	Fehler Stot/ %	$(\gamma)_{low}$ syst.	$(\gamma)_{low}$ statist.	γ	$(\gamma)_{high}$ statist.	$(\gamma)_{high}$ syst.
Ia	0,0994	1,76	$1{,}52{\cdot}10^{-2}$	$1{,}64{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}82{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}01{\cdot}10^{-2}$	$2{,}16{\cdot}10^{-2}$
Ib	0,0768	2,30	$3{,}90{\cdot}10^{-3}$	$5{,}78{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{6{,}26{\cdot}10^{-3}}$	$6{,}78{\cdot}10^{-3}$	$9{,}59{\cdot}10^{-3}$
IIa	0,0616	6,06	$1{,}59{\cdot}10^{-2}$	$1{,}71{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}87{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}03{\cdot}10^{-2}$	$2{,}19{\cdot}10^{-2}$
IIb	0,1103	2,10	$1{,}10{\cdot}10^{-3}$	$3{,}06{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{3{,}42{\cdot}10^{-3}}$	$3{,}83{\cdot}10^{-3}$	$6{,}79{\cdot}10^{-3}$
IIIb	0,0715	5,76	$4{,}07{\cdot}10^{-3}$	$5{,}26{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{5{,}78{\cdot}10^{-3}}$	$6{,}32{\cdot}10^{-3}$	$7{,}85{\cdot}10^{-3}$
IVa	0,0723	1,73	$1{,}63{\cdot}10^{-2}$	$1{,}74{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}87{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}01{\cdot}10^{-2}$	$2{,}21{\cdot}10^{-2}$
IVb	0,2206	1,67	$1{,}64{\cdot}10^{-4}$	$1{,}97{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{2{,}46{\cdot}10^{-3}}$	$3{,}07{\cdot}10^{-3}$	$5{,}42{\cdot}10^{-3}$
Va	0,2068	2,49	$1{,}59{\cdot}10^{-2}$	$1{,}51{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}86{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}29{\cdot}10^{-2}$	$2{,}21{\cdot}10^{-2}$
Vb	0,1430	1,91	$1{,}56{\cdot}10^{-2}$	$1{,}87{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{2{,}16{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}49{\cdot}10^{-2}$	$3{,}09{\cdot}10^{-2}$
Vc	0,5209	2,48	$1{,}74{\cdot}10^{-3}$	$2{,}57{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{4{,}33{\cdot}10^{-3}}$	$7{,}29{\cdot}10^{-3}$	$9{,}02{\cdot}10^{-3}$
VI	0,1162	3,08	$1{,}29{\cdot}10^{-2}$	$1{,}35{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}52{\cdot}10^{-2}}$	$1{,}71{\cdot}10^{-2}$	$1{,}85{\cdot}10^{-2}$
VIIa	0,0631	1,44	$8{,}14{\cdot}10^{-3}$	$8{,}99{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{9{,}59{\cdot}10^{-3}}$	$1{,}02{\cdot}10^{-2}$	$1{,}10{\cdot}10^{-2}$
VIIb	0,1600	2,94	$6{,}38{\cdot}10^{-3}$	$5{,}33{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{7{,}51{\cdot}10^{-3}}$	$8{,}83{\cdot}10^{-3}$	$1{,}06{\cdot}10^{-2}$
VIII	0,1497	1,13	$5{,}17{\cdot}10^{-3}$	$5{,}24{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{6{,}09{\cdot}10^{-3}}$	$7{,}08{\cdot}10^{-3}$	$7{,}33{\cdot}10^{-3}$
IXa	0,1088	1,45	$3{,}58{\cdot}10^{-3}$	$3{,}72{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{4{,}15{\cdot}10^{-3}}$	$4{,}63{\cdot}10^{-3}$	$4{,}89{\cdot}10^{-3}$
IXb	0,0773	2,57	$2{,}53{\cdot}10^{-3}$	$3{,}07{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{3{,}33{\cdot}10^{-3}}$	$3{,}61{\cdot}10^{-3}$	$4{,}52{\cdot}10^{-3}$
IXc	0,1334	2,93	$2{,}45{\cdot}10^{-3}$	$3{,}05{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{3{,}50{\cdot}10^{-3}}$	$4{,}01{\cdot}10^{-3}$	$5{,}13{\cdot}10^{-3}$
X	0,0292	5,71	$6{,}01{\cdot}10^{-3}$	$6{,}44{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{6{,}88{\cdot}10^{-3}}$	$7{,}32{\cdot}10^{-3}$	$7{,}86{\cdot}10^{-3}$
XI	0,0726	2,22	$1{,}21{\cdot}10^{-2}$	$1{,}32{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}42{\cdot}10^{-2}}$	$1{,}53{\cdot}10^{-2}$	$1{,}66{\cdot}10^{-2}$
XII	0,1046	2,16	$0{,}74{\cdot}10^{-2}$	$0{,}90{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}00{\cdot}10^{-2}}$	$1{,}11{\cdot}10^{-2}$	$1{,}39{\cdot}10^{-2}$
XIII	0,1153	2,06	$1{,}36{\cdot}10^{-2}$	$1{,}72{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}93{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}17{\cdot}10^{-2}$	$2{,}85{\cdot}10^{-2}$
XIV	0,1285	4,59	$1{,}58{\cdot}10^{-2}$	$1{,}83{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{2{,}10{\cdot}10^{-2}}$	$2{,}40{\cdot}10^{-2}$	$2{,}84{\cdot}10^{-2}$
XV	0,1534	2,37	$0{,}98{\cdot}10^{-2}$	$1{,}17{\cdot}10^{-2}$	$\mathbf{1{,}37{\cdot}10^{-2}}$	$1{,}60{\cdot}10^{-2}$	$1{,}90{\cdot}10^{-2}$
XVII	0,0377	6,23	$4{,}60{\cdot}10^{-4}$	$5{,}49{\cdot}10^{-4}$	$\mathbf{5{,}92{\cdot}10^{-4}}$	$6{,}35{\cdot}10^{-4}$	$7{,}81{\cdot}10^{-4}$
XVIII	0,0542	2,59	$2{,}27{\cdot}10^{-3}$	$3{,}23{\cdot}10^{-3}$	$\mathbf{3{,}43{\cdot}10^{-3}}$	$3{,}64{\cdot}10^{-3}$	$4{,}90{\cdot}10^{-3}$

Anhang G

Literaturwerte für die Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen N_2O_5-Hydrolyse

Tabelle G.1: *Literaturwerte für die Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen* N_2O_5*-Hydrolyse an wäßrigen Aerosolen.*

Aerosol-substrat	γ	**r.F./ %**	**T/ K**	**Referenz**
$\mathbf{NH_4HSO_4}$	$(9 \pm 2)\cdot10^{-3}$	1	293	*Mozurkewich und Calvert* (1988)
	$(2{,}0 \pm 0{,}5)\cdot10^{-2}$	12	293	
	$(3{,}5 \pm 0{,}5)\cdot10^{-2}$	25	293	
	$(2{,}5 \pm 1{,}0)\cdot10^{-2}$	34	293	
	$(5{,}1 \pm 0{,}6)\cdot10^{-2}$	45	293	
	$(5{,}6 \pm 1{,}0)\cdot10^{-2}$	55	293	
	$(5{,}0 \pm 0{,}7)\cdot10^{-2}$	66	293	
	$(3{,}9 \pm 1{,}2)\cdot10^{-2}$	76	293	
$\mathbf{NH_4HSO_4}$	$(5 \pm 8)\cdot10^{-3}$	97	RT	*Msibi et al.* (1994)
$\mathbf{NaHSO_4}$	$(1{,}7 \pm 0{,}31)\cdot10^{-4}$	2	298,4	*Sohn* (1998)
	$(1{,}8 \pm 0{,}4)\cdot10^{-2}$	56	298,2	
$\mathbf{(NH_4)_2SO_4}$	$(4{,}4 \pm 0{,}8)\cdot10^{-2}$	50	297	*Hu und Abbatt* (1997)
	$(5{,}3 \pm 0{,}6)\cdot10^{-2}$	68,5	297	
	$(2{,}3 \pm 0{,}4)\cdot10^{-2}$	83	297	
	$(1{,}7 \pm 0{,}2)\cdot10^{-2}$	93,5	297	
$\mathbf{(NH_4)_2SO_4}$	$<3\cdot10^{-3}$	25	293	*Mozurkewich und Calvert* (1988)
	$(4{,}3 \pm 0{,}5)\cdot10^{-2}$	60	293	
$\mathbf{Na_2SO_4}$	$(3{,}8{+}0{,}8/{-}1{,}9)\cdot10^{-2}$	71	298,3	*Sohn* (1998), *Mentel et al.* (1999)
$\mathbf{NaNO_3}$	$(1{,}8 \pm 0{,}4)\cdot10^{-3}$	48	293,3	*Sohn* (1998), *Mentel et al.* (1999)
	$(3{,}2 \pm 0{,}6)\cdot10^{-3}$	62	291,8	
	$(2{,}3{+}0{,}5/{-}1{,}2)\cdot10^{-2}$	88	295,2	
NaCl	$3{,}53\cdot10^{-2}$	77,3	291	*Behnke et al.* (1997)
	$2{,}99\cdot10^{-2}$	82,7	291	
	$3{,}01\cdot10^{-2}$	87,3	291	
	$3{,}48\cdot10^{-2}$	92,2	291	
	$3{,}01\cdot10^{-2}$	93,9	291	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Aerosol-substrat	γ	**r.F./ %**	**T/ K**	**Referenz**
NaCl	$(3{,}9 \pm 1{,}3)\cdot10^{-2}$	73	263	*George et al.* (1994)
	$(3{,}7 \pm 1{,}2)\cdot10^{-2}$	71	268	
	$(1{,}4 \pm 0{,}3)\cdot10^{-2}$	72	273	
	$(1{,}4 \pm 0{,}8)\cdot10^{-2}$	71	278	
H_2SO_4	$(3{,}5 \pm 0{,}7)\cdot10^{-2}$	8	298	*Hallquist et al.* (2000)
	$(3{,}9 \pm 0{,}7)\cdot10^{-2}$	10	298	
	$(4{,}1 \pm 0{,}7)\cdot10^{-2}$	22	298	
	$(3{,}0 \pm 0{,}4)\cdot10^{-2}$	30	298	
	$(2{,}8 \pm 0{,}8)\cdot10^{-2}$	40	298	
	$(4{,}0 \pm 0{,}6)\cdot10^{-2}$	50	298	
	$(3{,}9 \pm 0{,}5)\cdot10^{-2}$	70	298	
	$(2{,}8 \pm 1{,}3)\cdot10^{-2}$	80	298	
H_2O	$(6{,}1 \pm 0{,}4)\cdot10^{-2}$	76,2	271	*Van Doren et al.* (1990b)
	$(4{,}0 \pm 0{,}5)\cdot10^{-2}$	72,3	282	
H_2O	$(2 \pm 1)\cdot10^{-3}$	66 – 67	RT	*Msibi et al.* (1994)
	$(3 \pm 1)\cdot10^{-3}$	96	RT	
H_2O	$(3{,}0 \pm 0{,}2)\cdot10^{-2}$	72	262	*George et al.* (1994)
	$(2{,}9 \pm 1{,}2)\cdot10^{-2}$	74	267	
	$(2{,}0 \pm 0{,}2)\cdot10^{-2}$	75	273	
	$(1{,}6 \pm 0{,}8)\cdot10^{-2}$	75	276	
	$(1{,}3 \pm 0{,}8)\cdot10^{-2}$	76	277	

Anhang H

Isosbestischer Punkt

Am Beispiel des Gleichgewichtssystems Sulfat/Hydrogensulfat wird das Auftreten eines Isosbestischen Punkts erläutert. In diesem System kann das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Verbindungen bei konstanter Gesamtkonzentration c_t durch die Variation des pH-Wertes der Lösung beeinflußt werden:

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \tag{R38}$$

Sulfat und Hydrogensulfat absorbieren im Infrarot und weisen überlappende Absorptionsbanden auf. Zwei willkürlich herausgegriffene Absorptionskurven bei unterschiedlichen pH-Werten (A und B) können sich daher in einem Punkt zufällig schneiden. Für die Extinktion am Schnittpunkt E_{λ_S} gilt:

$$E_{\lambda_S}(pH = A) = E_{\lambda_S}(pH = B) \tag{H.1}$$

Die Extinktion am Schnittpunkt setzt sich aus der Summe der Extinktionen durch das Hydrogensulfat und Sulfat zusammen. Es folgt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\lambda_S,SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]_{pH=A} + \varepsilon_{\lambda_S,HSO_4^-} \cdot [HSO_4^-]_{pH=A} = \\ \varepsilon_{\lambda_S,SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]_{pH=B} + \varepsilon_{\lambda_S,HSO_4^-} \cdot [HSO_4^-]_{pH=B} \end{aligned} \tag{H.2}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\left([SO_4^{2-}]_{pH=A} - [SO_4^{2-}]_{pH=B}\right) \cdot \varepsilon_{\lambda_S,SO_4^{2-}} = \left([HSO_4^-]_{pH=A} - [HSO_4^-]_{pH=B}\right) \cdot \varepsilon_{\lambda_S,HSO_4^-} \tag{H.3}$$

mit	ε_{λ_S}	:	Extinktionskoeffizient von Sulfat bzw. Hydrogensulfat am Schnittpunkt
	$[HSO_4^-]_{pH=A,B}$	:	Konzentration von Hydrogensulfat bei pH = A, B
	$[SO_4^{2-}]_{pH=A,B}$	:	Konzentration von Sulfat bei pH = A, B

Ferner gilt bei konstanter Gesamtkonzentration c_t:

$$[SO_4^{2-}]_{pH=A} + [HSO_4^-]_{pH=A} = [SO_4^{2-}]_{pH=B} + [HSO_4^-]_{pH=B} = c_t \tag{H.4a}$$

$$\iff [SO_4^{2-}]_{pH=A} - [SO_4^{2-}]_{pH=B} = [HSO_4^-]_{pH=A} - [HSO_4^-]_{pH=B} \tag{H.4b}$$

Daraus ergibt sich, daß die Exinktionskoeffizienten für Sulfat und Hydrogensulfat am Schnittpunkt identisch sind. Die am Schnittpunkt gemessene Extinktion beträgt bei pH = A und einer Lichtweglänge l:

$$E_{A\lambda_S} = \left(\varepsilon_{\lambda_S,SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]_{pH=A} + \varepsilon_{\lambda_S,HSO_4^-} \cdot [HSO_4^-]_{pH=A}\right) \cdot l \tag{H.5a}$$

$$= \varepsilon_{\lambda_S,SO_4^{2-}} \cdot \left([SO_4^{2-}]_{pH=A} + [HSO_4^-]_{pH=A}\right) \cdot l \tag{H.5b}$$

$$= \varepsilon_{\lambda_S,SO_4^{2-}} \cdot c_t \cdot l = \varepsilon_{\lambda_S,HSO_4^-} \cdot c_t \cdot l \tag{H.5c}$$

Am Schnittpunkt ist die Extinktion bei konstanter Gesamtkonzentration also unabhängig vom pH-Wert der Lösung. Daher schneiden sich alle Absorptionskurven, unabhängig vom Verhältnis Sulfat zu Hydrogensulfat, in diesem als isosbestischen Punkt bezeichneten Schnittpunkt.

Literaturverzeichnis

Abbatt, J., Persönliche Mitteilung, **2001**

Aitchison, J. und J. A. C. Brown, The lognormal distribution function, Cambridge University Press, Cambridge, **1957**

Allen, D. T. und E. Palen, Recent advances in aerosol analysis by infrared spectroscopy, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 20(4) S. 441–455, **1989**

Allen, D. T., E. J. Palen, M. I. Haimov, S. V. Hering und J. R. Young, Fourier transform infrared spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI/FTIR): Method development and field calibration, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 21(4) S. 325–342, **1994**

Andrews, E., P. Saxena, S. Musarra, L. M. Hildemann, P. Koutrakis, P. H. McMurry, I. Olmez und W. H. White, Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements, *J. Air Waste Manage.*, Bd. 50(5) S. 648–664, **2000**

Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 2 S. 1–216, **1994**

Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI - IUPAC subcommittee on gas kinetic evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 26(6) S. 1329–1499, **1997**

Atkinson, R., E. C. Tuazon, H. Macleod, S. M. Aschmann und A. M. Winer, The gas-phase reaction of chlorine nitrate with water vapor, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 13(2) S. 117–120, **1986**a

Atkinson, R., A. M. Winer und J. N. Pitts Jr., Estimation of nighttime N_2O_5 concentration from ambient NO_2 and NO_3 radical concentrations and the role of N_2O_5 in nighttime chemistry, *Atmos. Environ.*, Bd. 20(2) S. 331–339, **1986**b

Baron, P. A., Calibration and use of the aerodynamic particle sizer (APS 3300), *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 5(1) S. 55–67, **1986**

Behnke, W., C. George, V. Scheer und C. Zetzsch, Production and decay of $ClNO_2$ from the reaction of gaseous N_2O_5 with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D3) S. 3795–3804, **1997**

Behnke, W., H. U. Krüger, V. Scheer und C. Zetzsch, Formation of atomic Cl from seaspray via photolysis of nitryl chloride: Determination of the sticking coefficient of N_2O_5 on NaCl-aerosol, *J. Aerosol Sci.*, Bd. S22 S. 609–612, **1991**

Bergström, P.-A., J. Lindgren und O. Kristiansson, An IR study of the hydration of ClO_4^-, NO_3^-, I^-, Br^-, Cl^-, and SO_4^{2-} anions in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, Bd. 95(22) S. 8575–8580, **1991**

Bleilebens, D., Reaktionskinetische Untersuchungen zur Nachtchemie von Stickoxiden, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Willhelm Universität Bonn, **1994**

Bunz, H. und R. Dlugi, Studies on aerosol behavior in smog chambers: A comparison between experimental results and model calculations, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 14(3) S. 288–292, **1983**

Burnett, R. T., S. Cakmak, J. R. Brook und D. Krewski, The role of particulate size and chemistry in the association between summertime ambient air pollution and hospitalization for cardiorespiratory diseases, *Environ. Health Perspect.*, Bd. 105(6) S. 614–620, **1997**

Calvert, J. G., G. Yarwood und A. M. Dunker, An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere, *Res. Chem. Intermed.*, Bd. 20(3-5) S. 463–502, **1994**

Capel, P. D., R. Gunde, F. Zürcher und W. Giger, Carbon speciation and surface-tension of fog, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 24(5) S. 722–727, **1990**

Chan, C. K., R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, Water activities of $NH_4NO_3/(NH_4)_2SO_4$ solutions, *Atmos. Environ.*, Bd. 26A(9) S. 1661–1673, **1992**

Chen, B. T., Y. S. Cheng und H. C. Yeh, A study of density effect and droplet deformation in the TSI aerodynamic particle sizer, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 12(2) S. 278–285, **1990**

Chew, A. A. und R. Atkinson, OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O_3 with alkenes and monoterpenes, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D22) S. 28649–28653, **1996**

Christen, H. R. und F. Vögtle, Organische Chemie. Von den Grundlagen zur Forschung, Bd. 1, Salle und Sauerländer, Frankfurt, **1992**

Christoffersen, T. S., J. Hjorth, O. Horie, N. R. Jensen, D. Kotzias, L. L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, A. Virkkula, K. Wirtz und B. R. Larsen, Cispinic acid, a possible precurser for organic aerosol formation from ozonolysis of α-pinene, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(10) S. 1657–1661, **1998**

Clegg, S. L., P. Brimblecombe und A. S. Wexler, Thermodynamic model of the system $H^+ - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ at 298.15 K, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 102(12) S. 2155–2171, **1998**a

Clegg, S. L., P. Brimblecombe und A. S. Wexler, Thermodynamic model of the system $H^+ - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O$ at tropospheric temperatures, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 102(12) S. 2137–2154, **1998**b

Danckwerts, P. V., Gas liquid reactions, MacGraw Hill, New York, **1970**

Däumer, B., R. Niessner und D. Klockow, Laboratory studies of the influence of thin organic films on the neutralization reaction of H_2SO_4 aerosol with ammonia, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 23(4) S. 315–325, **1992**

Davies, C. N., Particle fluid interaction, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 10(5) S. 477–513, **1979**

DeMore, W., S. Sander, C. Howard, A. R. Ravishankara, D. Golden, C. E. Kolb, R. Hampson, M. Kurylo und M. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, NASA Jet Propulsion Laboratory, **1997**

Dentener, F. J., G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld und P. J. Crutzen, Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D17) S. 22869–22889, **1996**

Dentener, F. J. und P. J. Crutzen, Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact on the global distribution of NO_x, O_3 and OH, *J. Geophys. Res.*, Bd. 98(D4) S. 7149–7163, **1993**

Di Marco, V. B. und G. G. Bombi, Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks, *J. Chromatogr. A*, Bd. 931(1-2) S. 1–30, **2001**

Efron, B., 1977 Rietz lecture: Bootstrap methods — Another look at the jackknife, *Ann. Statist.*, Bd. 7(1) S. 1–26, **1979**

Efron, B. und R. J. Tibshirani, An introduction to the bootstrap, Monographs on statistics and applied probability, Chapman & Hall, New York, **1993**

Ehhalt, D. H., Radical ideas, *Science*, Bd. 279 S. 1002–1003, **1998**

Ehhalt, D. H., Gas phase chemistry of the troposphere, in Zellner, R. (Hg.), Global aspects of atmospheric chemistry, Bd. 6 von *Topics in physical chemistry*, S. 21–109, Steinkopff, Darmstadt, **1999**

Ellison, G. B., A. F. Tuck und V. Vaida, Atmospheric processing of organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, Bd. 104(D9) S. 11633–11641, **1999**

Fenter, F. F., F. Caloz und M. J. Rossi, Heterogeneous kinetics of N_2O_5 uptake on salt, with a systematic study of the role of surface presentation (for N_2O_5 and HNO_3), *J. Phys. Chem.*, Bd. 100(3) S. 1008–1019, **1996**

Finlayson-Pitts, B. J. und J. N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments, and applications, Academic Press, San Diego, **2000**

Folkers, A., Sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen in der Troposphäre: Entwicklung und Anwendung einer gaschromatographischen Nachweismethode, Doktorarbeit, Universität Köln, **2001**

Fried, A., B. E. Henry, J. G. Calvert und M. Mozurkewich, The reaction probability of N_2O_5 with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and compositions, *J. Geophys. Res.*, Bd. 99(D2) S. 3517–3532, **1994**

Fuchs, N. A., On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipoar ionic atmosphere, *Geofis. Pura Appl.*, Bd. 56 S. 185–193, **1963**

Fuchs, N. A. und A. G. Sutugin, High dispersed aerosols, Pergamon Press, New York, **1971**

Gaines, G. L., Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces, Wiley-Interscience, New York, **1966**

George, C., J. L. Ponche, P. Mirabel, W. Behnke, V. Scheer und C. Zetzsch, Study of the uptake of N_2O_5 by water and NaCl solutions, *J. Phys. Chem.*, Bd. 98(35) S. 8780–8784, **1994**

Ghosh, P. N., C. E. Blom und A. Bauder, Microwave-spectrum, centrifugal-distortion analysis, and harmonic force-field of nitric-acid, *J. Mol. Spectr.*, Bd. 89(1) S. 159–173, **1981**

Gill, P. S., T. E. Graedel und C. J. Weschsler, Organic films on atmospheric particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops and snowflakes, *Rev. Geophys.*, Bd. 21(4) S. 903–920, **1983**

Gray, H. A., G. R. Cass, J. J. Huntzicker, E. K. Heyerdahl und J. A. Rau, Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 20(6) S. 580–589, **1986**

Griffin, R. J., D. R. Cocker, R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, Organic aerosol from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, Bd. 104(D3) S. 3555–3567, **1999**a

Griffin, R. J., D. R. Cocker und J. H. Seinfeld, Incremental aerosol reactivity: Application to aromatic and biogenic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 33(14) S. 2403–2408, **1999**b

Griffin, R. J., D. R. Cocker, J. H. Seinfeld und D. Dabdub, Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 26(17) S. 2721–2724, **1999**c

Grimalt, J. O. und J. Olivé, Log-normal derived equations for the determination of chromatographic peak parameters from graphical measurements, *Anal. Chim. Acta*, Bd. 248(1) S. 59–70, **1999**

Gunn, R., The ratio of the positive and negative light ion conductivities within a neutral aerosol space, *J. Colloid Interf. Sci.*, Bd. 11 S. 691–696, **1956**

Gunn, R., Precipitation potentials in a homogeneous aerosol, *J. Colloid Interf. Sci.*, Bd. 23(1) S. 52–61, **1967**

Hall, P., The bootstrap and edgeworth expansion, Springer series in statistics, Springer-Verlag, New York, **1992**

Hallquist, M., D. J. Stewart, J. Baker und R. A. Cox, Hydrolysis of N_2O_5 on submicron sulfuric acid aerosols, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 104(17) S. 3984–3990, **2000**

Hallquist, M., I. Wängberg und E. Ljungström, Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from α-pinene and Δ^3-carene: determination of rate of reaction with OH and NO_3 radicals, UV absoprtion cross sections, and vapor pressures, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 31 S. 3166–3172, **1997**

Hamer, W. J. und Y.-C. Wu, Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 1(4) S. 1047–1099, **1972**

Hanson, D. R., A. R. Ravishankara und S. Solomon, Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *J. Geophys. Res.*, Bd. 99(D2) S. 3615–3629, **1994**

Hanst, P. L. und S. T. Hanst, Infrared spectra for quantitative analysis of gases, *Techn. Ber.*, Infrared Analysis, Inc., 11629 Deborah Drive, MD 20854, USA, **1992**

Hatch, T. und S. P. Choate, Statistical description of the size properties of non-uniform particluate substances, *J. Franklin Inst.*, Bd. 207 S. 369, **1929**

Hauglustaine, D. A., C. Granier, G. P. Brasseur und G. Megie, The importance of atmospheric chemistry on the calculation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, Bd. 99(D1) S. 1173–1186, **1994**

Heintz, F., U. Platt, H. Flentje und R. Dubois, Long-term observation of nitrate radicals at the Tor Station, Kap Arkona (Rügen), *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D17) S. 22891–22910, **1996**

Heintzenberg, J., Fine particles in the global troposphere - a review, *Tellus*, Bd. 41B S. 149–160, **1989**

Heintzenberg, J., D. C. Covert und R. van Dingenen, Size distribution and chemical composition of marine aerosols: a compilation and review, *Tellus*, Bd. 52B(4) S. 1104–1122, **2000**

Heitbrink, W. A., P. A. Baron und K. Willeke, Coincidence in time-of-flight aerosol spectrometers: phantom particle creation, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 14(1) S. 112–126, **1991**

Henk, H., Smogkammer-Untersuchungen und Modellrechnungen zur Stickoxid-Nachtchemie, Spezialpraktikum Physikalische Chemie am ICG3 des FZJ, **1999**

Hering, S., A. Eldering und J. H. Seinfeld, Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(1) S. 1–11, **1997**

Hinds, W. C., Aerosol technology. Properties, behavior, and measurement of airborne particles, Kap. Particle size statistics: Appendix 1: Distributions applied to particle size., S. 104–105, Wiley-Interscience, New York, **1999**a

Hinds, W. C., Aerosol technology. Properties, behavior, and measurement of airborne particles, Wiley-Interscience, New York, **1999**b

Hjorth, J., G. Ottobrini, F. Cappellani und G. Restelli, A Fourier transform infrared study of the rate constant of the homogeneous gas-phase reaction of $N_2O_5 + H_2O$ and determination of absolute infrared intensities of N_2O_5 and HNO_3, *J. Phys. Chem.*, Bd. 91(6) S. 1565–1568, **1987**

Hoffmann, T., R. Bandur, U. Marggraf und M. Linscheid, Molecular composition of organic aerosol formed in the α-pinene/O_3 reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D19) S. 25569–25578, **1998**

Hoppel, W. A. und G. M. Frick, Ion-aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar environment, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 5(1) S. 1–21, **1986**

Hu, J. H. und J. P. D. Abbatt, Reaction probabilities for N_2O_5 hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulfate aerosols at room temperature, *J. Phys. Chem.*, Bd. 101(5) S. 871–878, **1997**

Hughes, L. S., G. R. Cass, J. Gone, M. Ames und I. Olmez, Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles Area, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 32(9) S. 1153–1161, **1998**

Hull, L. A., Terpene ozonolysis products, in Bufalini, J. J. (Hg.), Atmospheric biogenic hydrocarbons, Bd. 2, S. 161–184, Ann Arbor Science Press, Ann Arbor, **1981**

Husar, R. B. und W. R. Shu, Thermal analysis of the Los Angeles smog aerosol, *J. Appl. Meteorol.*, Bd. 14(8) S. 1558–1565, **1975**

IPCC, Intergovermental Panel on Climate Change: Climate change 1994. Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS 92 emission scenarios, Houghton, J. T., L. G. Meira Filho, J. Bruce, Hoesung Lee, B. A. Callander, E. F. Haites, N. Harris, K. Maskell (Hg.), Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1994**

Jaenicke, R., Tropospheric aerosols, in Hobbs, P. V. (Hg.), Aerosol-cloud-climate interactions, S. 1–31, Academic Press, San Diego, California, **1993**

Jang, M. und R. M. Kamens, Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of α-pinene with ozone, *Atmos. Environ.*, Bd. 33(3) S. 459–474, **1999**

Jefferson, A., F. L. Eisele, P. J. Ziemann, R. J. Weber, J. J. Marti und P. H. McMurry, Measurements of the H_2SO_4 mass accommodation coefficient onto polydispere aerosol, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D15) S. 19021–19028, **1997**

John, W., S. M. Wall, J. L. Ondo und W. Winklmayr, Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol, *Atmos. Environ.*, Bd. 24A(9) S. 2349–2359, **1990**

Johnston, H. S., C. A. Cantrell und J. G. Calvert, Unimolecular decomposition of NO_3 to form NO and O_2 and a review of N_2O_5/NO_3 kinetics, *J. Geophys. Res.*, Bd. 91(D4) S. 5159–5172, **1986**

Kaiser, E. W. und C. H. Wu, A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid, *J. Phys. Chem.*, Bd. 81(18) S. 1701–1706, **1977**

Kamens, R., M. Jang, C. J. Chien und K. Leach, Aerosol formation from the reaction of α-pinene and ozone using a gas-phase kinetics aerosol partitioning model, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 33(9) S. 1430–1438, **1999**

Kerminen, V.-M., R. E. Hillamo, T. Mäkelä, J.-L. Jaffrezo und W. Maenhaut, The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation to atmospheric processes, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D5) S. 5661–5670, **1998**

Khlystov, A., G. P. Wyers und J. Slanina, The steam-jet aerosol collector, *Atmos. Environ.*, Bd. 29(17) S. 2229–2234, **1995**

Kleeman, M. J., G. R. Cass und A. Eldering, Modeling the airborne particle complex as a source-oriented external mixture, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D17) S. 21355–21372, **1997**

Kleffmann, J., K. H. Becker und P. Wiesen, Heterogeneous NO_2 conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(16) S. 2721–2729, **1998**

Knutson, E. O. und K. T. Whitby, Accurate measurement of aerosol electric mobility moments, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 6 S. 453–460, **1975**

Koch, S., R. Winterhalter, E. Uherek, A. Kolloff, P. Neeb und G. K. Moortgat, Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmos. Environ.*, Bd. 34(23) S. 4031–4042, **2000**

Kolb, C. E., D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, P. Davidovits, L. F. Keyser, M.-T. Leu, M. J. Molina, D. R. Hanson und A. R. Ravishankara, Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry, in Barker, J. R. (Hg.), Progress and problems in atmospheric chemistry, Bd. 3 von *Adv. Ser. Phys. Chem.*, S. 771–875, World Scientific, Singapur, **1995**

Kuhn, M., P. J. H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Andersson-Sköld, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, O. Hov, F. Kirchner, P. A. Makar, J. B. Milford, M. G. M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel und H. Vogel, Intercomparison of the gas phase chemistry in several chemistry and transport models, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(4) S. 693–709, **1998**

Kulmala, M. und A. Laaksonen, Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H_2SO_4 saturation vapor pressures, *J. Chem. Phys.*, Bd. 93(1) S. 696–701, **1990**

Langner, J. und H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 13(3) S. 225–263, **1991**

Lee, K. W. und H. Chen, Coagulation rate of polydisperse particles, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 3(3) S. 327–334, **1984**

Li, W. G. und E. J. Davis, Aerosol evaporation in the transition regime, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 25(1) S. 11–21, **1996**

Limpert, E., Fungicide sensitivity: Towards improved understaning of genetic variability, in Lyr, H., P. E. Russell und H. Sisler (Hg.), Modern fungicides and antifungal compounds II, S. 187–193, Intercept, Andover (UK), **1999**

Limpert, E., W. A. Stahel und M. Abbt, Lognormal distributions across the sciences: keys and clues, *Biosciences*, Bd. 51(5) S. 341–352, **2001**

MacRitchie, F., Chemistry at Interfaces, Academic Press, San Diego, **1990**

Martin, S., D. Salcedo, L. T. Molina und M. J. Molina, Phase transformations of micron-sized H_2SO_4/H_2O particles studied by infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 101(27) S. 5307–5313, **1997**

Mentel, T. F., D. Bleilebens und A. Wahner, A study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber - The fate of NO_2, N_2O_5, HNO_3 and O_3 at different humidities, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(23) S. 4007–4020, **1996**

Mentel, T. F., M. Sohn und A. Wahner, Nitrate effect in the heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide on aqueous aerosols, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 1 S. 5451–5457, **1999**

Mentel, T. F. und A. Wahner, A large reaction chamber for nighttime atmospheric chemistry: Design and characteristics of the reaction chamber, Berichte des Forschungszentrum Jülich; 3196, **1996**

Middlebrook, A. M., D. M. Murphy und D. S. Thomson, Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the first aerosol characterization experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D13) S. 16475–16483, **1998**

Mirabel, P. und J. L. Katz, Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols, *J. Chem. Phys.*, Bd. 60(3) S. 1138–1144, **1974**

Moulin, C., C. E. Lambert, F. Dulac und U. Dayan, Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation, *Nature*, Bd. 387 S. 691–694, **1997**

Mozurkewich, M. und J. G. Calvert, Reaction probability of N_2O_5 on aqueous aerosols, *J. Geophys. Res.*, Bd. 93(D12) S. 15889–15896, **1988**

Msibi, I. M., Y. Li, J. P. Shi und R. M. Harrison, Determination of heterogeneous reaction probabilities using deposition profile measurement in an annular reactor: Application to the N_2O_5/H_2O reaction, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 18(3) S. 291–300, **1994**

National Research Council, Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academy Press, Washington, DC, **1991**

Nyquist, R., K. R. O., Infrared spectra of inorganic compounds, Academic Press, New York, **1971**

Peng, C. G. und C. K. Chan, The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance, *Atmos. Environ.*, Bd. 35(7) S. 1183–1192, **2001**

Perry, K. D., T. A. Cahill, R. A. Eldred, D. D. Dutcher und T. E. Gill, Long-range transport of North African dust to the eastern United States, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D10) S. 11225–11238, **1997**

Peters, T. M., H. M. Chein, D. A. Lundgren und P. B. Keady, Comparison and combination of aerosol size distributions measured with a low pressure impactor, differential mobility particle sizer, electrical aerosol analyzer, and aerodynamic particle sizer, *Aerosol Sci. Tech.*, Bd. 19(3) S. 396–405, **1993**

Platt, U., D. Perner, J. Schröder, C. Kessler und A. Toennissen, The diurnal variation of NO_3, *J. Geophys. Res.*, Bd. 86(NC12) S. 11965–11970, **1981**

Platt, U., D. Perner, A. M. Winer, G. W. Harris und J. N. Pitts, Detection of NO_3 in the polluted troposphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 7(1) S. 89–92, **1980**

Platt, U., A. M. Winer, H. W. Biermann, R. Atkinson und J. N. Pitts, Measurement of nitrate radical concentrations in continental air, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 18(5) S. 365–369, **1984**

Pósfai, M., H. F. Xu, J. R. Anderson und P. R. Buseck, Wet and dry sizes of atmospheric aerosol particles: an AFM-TFM study, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 25(11) S. 1907–1910, **1998**

Potukuchi, S. und A. S. Wexler, Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols. II. Acidic Solutions, *Atmos. Environ.*, Bd. 29(22) S. 3357–3364, **1995**

Prandtl, L., Führer durch die Strömungslehre, Vieweg, Braunschweig, **1949**

Querry, M. R., W. C. Holland und R. C. Waring, Complex refractive index in the infrared for NaCl, $NaNO_3$, and $NaHCO_3$ in water, *J. Opt. Soc. Am.*, Bd. 66(8) S. 830–836, **1976**

Quinn, P. K., D. S. Covert, T. S. Bates, V. N. Kapustin, D. C. Ramsey-Bell und L. M. McInnes, Dimethylsulfide cloud condensation nuclei climate system: Relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, Bd. 98(D6) S. 10411–10427, **1993**

Riemer, N., H. Vogel, B. Vogel, F. Fiedler, I. Ackermann, B. Schell und H. Hass, The impact of the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 on tropospheric chemistry and nitrate aerosol formation, *J. Geophys. Res.,* in Vorbereitung, **2001**

Robinson, G. N., D. R. Worsnop, J. T. Jayne, C. E. Kolb und P. Davidovits, Heterogeneous uptake of $ClONO_2$ and N_2O_5 by sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D3) S. 3583–3601, **1997**

Robinson, R. A. und R. H. Stokes, Electrolyte solutions: The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes, Butterworth, London, **1959**

Rood, M. J., M. A. Shaw, T. V. Larson und D. S. Covert, Ubiquitous nature of ambient metastable aerosol, *Nature*, Bd. 337 S. 537–539, **1989**

Rubel, G. O. und J. W. Gentry, Measurement of water and ammonia accommodation coefficients at surfaces with adsorbed monolayers of hexadecanol, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 16(6) S. 571–574, **1985**

Rudich, Y., R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara und R. W. Fox, Reactive uptake of NO_3 on pure water and ionic solutions, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D15) S. 21023–21031, **1996**

Saxena, P. und L. M. Hildemann, Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 24(1) S. 57–109, **1996**

Schwartz, J., D. W. Dockery und L. M. Neas, Is daily mortality associated specifically with fine particles, *J. Air Waste Manage.*, Bd. 46(10) S. 927–939, **1996**

Schwartz, S. E., Mass transport considerations pertinent to aqueous-phase reactions of gases in liquid-water clouds, in Jaeschke, W. (Hg.), Chemistry of multiphase atmospheric systems, Bd. G6 von *NATO ASI series*, S. 415–471, Springer-Verlag, Berlin, **1986**

Schwartz, S. E. und J. E. Freiberg, Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO_2 in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, Bd. 15(7) S. 1129–1144, **1981**

Sebald, H., Bestimmung optischer Eigenschaften von troposphärisch relevanten, metastabilen Aerosolen aus IR-Extinktionsspektren, Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2002**

Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change, Kap. Properties of atmospheric aerosols: Other aerosol distributions, S. 426–429, Wiley-Interscience, New York, **1998**

Shah, J. J., R. L. Johnson, E. K. Heyerdahl und J. J. Huntzicker, Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, Bd. 36(3) S. 254–257, **1986**

Shaw, M. A. und M. J. Rood, Measurement of the crystallization humidities of ambient aerosol particles, *Atmos. Environ.*, Bd. 24A(7) S. 1837–1841, **1990**

Shulman, M. L., M. C. Jacobson, R. J. Carlson, R. E. Synovec und T. E. Young, Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 23(3) S. 277–280, **1996**

Siano, D. B., The log-normal distribution function, *J. Chem. Educ.*, Bd. 49(11) S. 755–757, **1972**

Siano, D. B. und D. E. Metzler, Band shapes of electronic spectra of complex molecules, *J. Chem. Phys.*, Bd. 51(5) S. 1856, **1969**

Slanina, J., H. M. ten Brink, R. P. Otjes, A. Even, P. Jongejan, A. Khlystov, A. Waijers-Ijpelaan, M. Hu und Y. Lu, The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology, *Atmos. Environ.*, Bd. 35(13) S. 2319–2330, **2001**

Smith, N., J. M. C. Plane, C.-F. Nien und P. A. Solomon, Nighttime radical chemistry in the San Joaquin valley, *Atmos. Environ.*, Bd. 29(21) S. 2887–2897, **1995**

Socrates, G., Infrared characteristic group frequencies, John Wiley, New York, **1994**

Sohn, M., Smogkammer-Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Stickoxid-Nachtchemie unter besonderer Berücksichtigung der Wandreaktionen, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **1995**

Sohn, M., Heterogene Reaktionen von Stickoxiden an Aerosolpartikeln, Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **1998**

Stier, J., Untersuchung des physikalischen Verhaltens von Aerosolen und deren heterogener Reaktion mit Stickoxiden in einer großen Reaktionskammer, Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1996**

Stockwell, W. R., P. Middleton, J. S. Chang und X. Y. Tang, The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air qualitity modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 95(D10) S. 16343–16367, **1990**

Svensson, R. und E. Ljungström, A kinetic study of the decomposition of HNO_3 and its reaction with NO, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 20(11) S. 857–866, **1988**

Svensson, R., E. Ljungström und O. Lindqvist, Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapor, *Atmos. Environ.*, Bd. 21(7) S. 1529–1539, **1987**

Tang, I. N., Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D14) S. 19245–19250, **1996**

Tang, I. N. und H. R. Munkelwitz, Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 7 S. 361–372, **1976**

Tang, I. N. und H. R. Munkelwitz, Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmos. Environ.*, Bd. 27A S. 467–473, **1993**

Tang, I. N. und H. R. Munkelwitz, Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.*, Bd. 99(D9) S. 18801–18808, **1994**

Taylor, R., Electrophilic aromatic substitution, John Wiley and Sons, New York, **1990**

Tuazon, E. C., R. Atkinson, C. Plum, A. Winer und J. Pitts, The reaction of gas-phase N_2O_5 with water vapor, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 10(10) S. 953–956, **1983**

Turpin, B. J., P. Saxena und E. Andrews, Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, Bd. 34(18) S. 2983–3013, **2000**

Van Doren, J. M., L. R. Watson, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser und C. E. Kolb, Temperature dependence of the uptake coeffficients of HNO_3, HCl and N_2O_5 by water droplets, *J. Phys. Chem.*, Bd. 94(8) S. 3265–3269, **1990**b

Van Doren, J. M., L. R. Watson, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser und C. E. Kolb, Uptake of N_2O_5 and HNO_3 by sulfuric acid droplets, *J. Phys. Chem.*, Bd. 95(4) S. 1684–1689, **1990**a

Wahner, A., T. F. Mentel und M. Sohn, Gas-phase reaction of N_2O_5 with water vapor: Importance of heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 and surface desorption of HNO_3 in a large teflon chamber, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 25(12) S. 2169–2172, **1998**a

Wahner, A., T. F. Mentel, M. Sohn und J. Stier, Heterogeneous reaction of N_2O_5 on sodium nitrate aerosol, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D23) S. 31103–31112, **1998**b

Warneck, P. (Hg.), Heterogeneous and liquid phase processes: laboratory studies related to aerosols and clouds, Bd. 2 von *Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere*, Springer, Berlin, **1996**

Weidlein, J., U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie: eine Einführung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**

Weis, D. D. und G. E. Ewing, Infrared spectroscopic signatures of $(NH_4)_2SO_4$ aerosols, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D13) S. 18709–18720, **1996**

Wexler, A. S. und J. H. Seinfeld, The distribution of ammonium-salts among a size and composition dispersed aerosol, *Atmos. Environ.*, Bd. 24A(5) S. 1231–1246, **1990**

Whitby, K. T., Physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, Bd. 12(1-3) S. 135–159, **1978**

White, J., Long optical paths of large aperature, *J. Opt. Soc. Am.*, Bd. 32 S. 285–288, **1942**

Wiedensohler, A., An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *J. Aerosol Sci.*, Bd. 19(3) S. 387–389, **1988**

Willeke, K. und P. A. Baron, Aerosol measurement. Principles, techniques, and applications, Van Nostrand Reinhold, New York, **1993**

Winterhalter, R., P. Neeb, D. Grossmann, A. Kolloff, O. Horie und G. Moortgat, Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β-pinene, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 35(2) S. 165–197, **2000**

Xiong, J. Q., M. H. Zhong, C. P. Fang, L. C. Chen und M. Lippmann, Influence of organic films on the hygroscopicity of ultrafine sulfuric acid aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 32(22) S. 3536–3541, **1998**

Yu, J. Z., D. R. Cocker, R. J. Griffin, R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 34(2) S. 207–258, **1999**

Yu, J. Z., R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 32(16) S. 2357–2370, **1998**

Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M. C. Facchini, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivácsy, A. Molnár, E. Mészáros, H.-C. Hansson, K. Rosman und Y. Zebühr, Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmos. Environ.*, Bd. 33(17) S. 2733–2743, **1999**

Zellner, R. (Hg.), Global aspects of atmospheric chemistry, Bd. 6 von *Topics in physical chemistry*, Steinkopff, Darmstadt, **1999**

Zhang, X. Y., R. Arimoto und Z. S. An, Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D23) S. 28041–28047, **1997**

Danksagung

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich mich bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Thomas Mentel für die intensive Betreuung dieser Arbeit sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Heide Sebald für ihre ständige Hilfsbereitschaft und für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente. Sie hat mich in die Geheimnisse von IDL eingeweiht und stand auch sonst bereitwillig für Diskussionen jeglicher Art zur Verfügung.

Darüber hinaus möchte ich mich bedanken

- für die Übernahme des Referates dieser Arbeit:
  Prof. Dr. Poppe und Prof. Dr. R. Strey
- für die Messungen flüchtiger organischer Verbindungen in der Kammerluft:
  Achim Folkers und Sonia Rodriguez-Bares
- für die gute Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Experimenten:
  Dr. Harry ten Brink und vor allem Piet Jongejan
- für fachlichen Rat und Unterstützung bei Programmierfragen:
  Dr. Theo Brauers, Dr. Frank Holland und Dr. Franz Rohrer
- für das sorgfältige Korrekturlesen dieses Manuskripts:
  Martin Herzog, Ralf Tillmann, Dr. Birger Bohn und Dr. Thomas Mentel
- für Hilfe bei Computerfragen und dem wiederholten Exportieren einer Abbildung:
  Helga London

Mein Dank gilt auch dem Verband der Chemischen Industrie e.V., der mich während der Promotion mit einem Kekulé-Stipendium finanziell unterstützt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

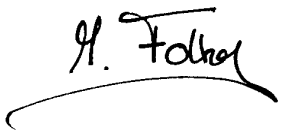
Name:	Mareike Folkers
Geburtsdatum:	3. April 1974
Geburtsort:	Marburg
Eltern:	Tamara Folkers, geb. Buss
	Helmrich Folkers
Familienstand:	verheiratet

Ausbildung

1980 - 1984	Grundschule Etelsen
1984 - 1986	Orientierungsstufe Langwedel
1986 - 1993	Gymnasium Achim
	Abitur: Mai 1993
1990 - 1991	Avon High School
	Avon, Ct., USA
Okt. 1993 - Aug. 1998	Chemie Studium an der Philipps-Universität Marburg
Okt. 1995	Vordiplom in Chemie
April 1996 - Febr. 1997	Studentische Hilfskraft im Mediziner-Praktikum der Philipps-Universität
Febr. 1997 - Juni 1997	Auslandssemester Physikalische Chemie in Tel Aviv
Okt. 1997	Diplomprüfung Chemie
Nov. 1997 - Juli 1998	Diplomarbeit angefertigt an der Universität von Tel Aviv bei Prof. Dr. O. Chesnovsky in Kooperation mit Prof. Dr. F. Hensel der Philipps-Universität Titel: Photoelectron Spectroskopy of Negatively Charged Mercury Clusters Diplom: August 1998
Nov. 1998 - Okt. 2001	Anfertigung der Dissertation am ICG II: Troposphäre des Forschungszentrums Jülich
Feb. 1999 - Jan. 2001	Kekulé-Stipendium durch die Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V.

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 vergelegen 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. D. Poppe betreut worden.



Jülich, Oktober 2001