

## 8 HNO<sub>3</sub>-Messung in einer polaren Cirruswolke

### 8.1 Einleitung

Als Cirruswolken werden Wolken bezeichnet, die aus Eiskristallen bestehen und in Höhen von 7-18 km in der oberen Troposphäre auftreten. Sie sind typischerweise vertikal etwa 1,5 km ausgedehnt und haben meist ein diffuses, silbriges Erscheinungsbild am Himmel. Über den Kontinenten beträgt der durchschnittliche Bedeckungsgrad mit sichtbaren Cirruswolken etwa 23%, über den Ozeanen etwa 13%; der globale mittlere Bedeckungsgrad von Cirruswolken, die nicht mit dem Auge wahrnehmbar sind ("subvisible" oder "semi-transparent"), beträgt ca. 40% [Sei98], [Wyl98]. In jüngster Zeit sind Cirruswolken aus verschiedenen Gründen in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Eine verbesserte Modellierung des globalen Strahlungshaushalts und besonders des anthropogenen Treibhauseffekts setzt ein verbessertes Verständnis und eine genauere Charakterisierung der physikalischen Parameter der Wolkenpartikel, insbesondere der Strahlungseigenschaften voraus. Wichtige physikalische Parameter sind beispielsweise die optische Dicke, die Albedo, Anzahl, Größe und Form der Wolkenteilchen. Der Einfluß von Flugzeugemissionen auf die (zusätzliche) Bildung von Cirrusbewölkung und die Veränderung der Eigenschaften von vorhandenen Cirruswolken wird gegenwärtig umfassend untersucht [Too98], [Dan98], [Min98], [Wys98], [Lio98], [Bou99], [IPCC99].

Auch in der atmosphärischen Chemie spielen Cirruswolken eine Rolle. Sie stellen Oberflächen für heterogene Reaktionen dar und können bestimmte Spurenstoffe aufnehmen. Dies führt zur Beeinflussung der Spurenstoffchemie durch Cirruswolken. Beispielsweise wurde vorgeschlagen, daß ein Abbau von Ozon nahe der Tropopause durch solche heterogene Reaktionen verursacht wird [Bor96], [Sol97]. Die Effizienz dieser heterogenen Prozesse hängt davon ab, wie die Oberfläche der Cirruswolkenteilchen beschaffen ist, ob es sich um reines Wassereis handelt oder ob eine Beschichtung ("coating") mit anderen Substanzen stattgefunden hat. Für eine solche Beschichtung kommen vor allem die hydrophilen, starken Säuren HNO<sub>3</sub> (Salpetersäure), HCl (Salzsäure) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Schwefelsäure) und Mischungen dieser Säuren in Frage.

Die Aufnahme von HNO<sub>3</sub> auf Eis wurde unlängst von *Abbatt, 1998*, sowie von *Zondlo et al., 1998*, in Laborstudien untersucht. Sie stellten fest, daß unter troposphärischen Temperatur-Bedingungen (*Abbatt*: T= 208 bis 248 K, *Zondlo*: T = 211 K) ein zehntel bis ein ganzes Monolayer (d.h. eine Atomlage, angenommen mit  $1 \times 10^{15}$  Moleküle pro cm<sup>2</sup>) HNO<sub>3</sub> auf Eisoberflächen aufgenommen wird. Der Aufnahmeprozeß hält nur für eine gewisse Zeitspanne an, wodurch nahelegt wird, daß nach dieser Zeit die Eisoberfläche gesättigt ist. Weiterhin stellten diese Autoren fest, daß die Aufnahme größtenteils irreversibel ist, d.h. bei Exposition des mit HNO<sub>3</sub>-beschichteten Films mit HNO<sub>3</sub>-freier Luft werden nur etwa 20-25% des aufgenommenen HNO<sub>3</sub> wieder abgegeben (Chemisorption und nicht Adsorption). Mit tieferer Temperatur wurde eine größere Aufnahme festgestellt [Abb97], [Zon97].

Diese Aufnahme von HNO<sub>3</sub> auf Cirruspartikeln kann bedeuten, daß bei hinreichend großer Gesamtoberfläche der Wolkenpartikel ein großer Anteil der vorhandenen reaktiven Stickstoffverbindungen (NO<sub>y</sub>) aus der Gasphase entfernt wird. Die wichtigsten reaktiven Stickstoffverbindungen der oberen Troposphäre sind:

$$(8.1) \quad \text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 \\ + \text{HNO}_4 + 2 \text{N}_2\text{O}_5 + \text{ClONO}_2 + \text{PAN} + \text{partikelgebundene Nitrate.}$$

Durch Sedimentation der Wolkenpartikel kann die Salpetersäure dann effektiv aus der Luftmasse entfernt werden (Denitrifizierung). Modellrechnungen von *Lawrence und Crutzen, 1998*, zeigen, daß dieser vertikale Transport von NO<sub>y</sub> durch Cirruswolkenteilchen schon bei der Aufnahme von 10% eines Monolayers sehr effizient ist und in der Folge die Konzentrationen wichtiger Spurengase wie NO<sub>x</sub> und OH sich verändern [Law98].

Bisher existiert nur eine einzige in-situ Messung von *Weinheimer et al., 1998*, zur Aufnahme von NO<sub>y</sub> durch Cirruspartikel in der Atmosphäre. Es wurde hier durch eine Differenzmessung mit zwei katalytischen Goldkonvertern die Konzentration des NO<sub>y</sub> in den Partikeln und der Anteil an NO<sub>y</sub> in den Partikeln relativ zur Gasphase bestimmt. Die Messung ergab, daß etwa 25-75 pptv NO<sub>y</sub> von den Partikeln aufgenommen wurden, und daß dies einem Anteil von nur 10-20% des gesamten NO<sub>y</sub> entspricht. Aus der gleichzeitigen Bestimmung der Gesamtpartikeloberfläche mit einer MASP-Sonde (Multi-Angle Aerosol Spectrometer Probe) ergibt sich, daß dies nur 1-4 % eines HNO<sub>3</sub>-Monolayers entspricht. Anhand der Laborergebnisse von *Abbatt und Zondlo et al.* sollte die gesamte vorhandene HNO<sub>3</sub> innerhalb von ein bis zwei Minuten auf den Eispartikeln aufgenommen werden. HNO<sub>3</sub> selbst wurde bei dieser Messung allerdings nicht gemessen, weder in der Gasphase, noch in den Partikeln. Es blieb daher offen, ob tatsächlich alle in der Gasphase vorhandene HNO<sub>3</sub> aufgenommen wurde und die restlichen 80% NO<sub>y</sub> durch andere reaktive Stickstoffverbindungen erklärt werden, oder ob sich – im Widerspruch zu den Labormessungen – die Sättigung der Eisoberfläche schon bei weniger als 10–100 % eines Monolayers einstellt [Wein98].

HNO<sub>3</sub>-Aufnahme durch Cirruspartikel war Gegenstand der Untersuchungen der POLSTAR 1 Meßkampagne in Kiruna, Nordschweden, im Januar und Februar 1997. Am 24. Januar wurde ein Meßflug mit dem Forschungsflugzeug Falcon durchgeführt, der in ein Kaltgebiet nördlich von Skandinavien führte. Bei extrem kalten Temperaturen bis minimal 196 K wurden Messungen in einer ausgedehnten Cirruswolke durchgeführt. Verschiedenen Gruppen bestimmten die Größen Temperatur, Ozon, Wasserdampf, N<sub>2</sub>O, CO, Partikelanzahl und -größenverteilung, NO<sub>y(gas)</sub>, NO<sub>y(partikel)</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Aceton, Acetonitril und zeitweise gasförmige Schwefelsäure. Die Einzelheiten und Ergebnisse dieser Messungen, insbesondere der vom MPI-K durchgeführten HNO<sub>3</sub>-Messung sollen im vorliegenden Kapitel dargestellt werden. Der Gesamtdatensatz der HNO<sub>3</sub>-Messungen, die bei den insgesamt sieben Meßflügen der Kampagne aufgenommen wurden, ist auf dem ftp-server der DLR-Oberpfaffenhofen abgelegt und für alle Mitglieder des POLSTAR-Projektes zugänglich.

## 8.2 Meßsysteme

### 8.2.1 Die Meßkampagne POLSTAR 1

Im Rahmen des Ozon-Forschungsprogramms (OFP), gefördert durch das deutsche Ministerium für Bildung und Wissenschaft, wurde ein Paket von Meßinstrumenten für das geplante Höhenforschungsflugzeug STRATO 2C entwickelt. Nachdem der Bau des Flugzeuges STRATO 2C letztendlich nicht realisiert wurde, entschied man sich kurzfristig, das Instrumentenpaket in einer Meßkampagne mit dem Forschungsflugzeug Falcon der DLR in arktischen Breiten im Winter einzusetzen. Diese Meßkampagne trägt den Namen POLSTAR 1 (POLar STRatospheric AeRosol experiment). Da die maximale Flughöhe der Falcon auf 14 km beschränkt ist, kommt dieses Flugzeug für direkte in-situ Messungen von PSCs (Polar Stratospheric Clouds), die im arktischen Winter in Höhen von 16-24 km

auftreten, nicht in Frage. Dennoch wurden verschiedene wissenschaftliche Ziele dieser Kampagne definiert, die im weiteren Sinne mit stratosphärischer Ozon- und PSC-Forschung in Zusammenhang stehen. Als wichtige Ziele standen im Vordergrund :

- die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, Größenverteilung und Phase arktischer Aerosolteilchen in der untersten Stratosphäre, der Tropopausenregion und der oberen Troposphäre bei Temperaturen zwischen dem Frostpunkt ( $T_{ice}$ ) und  $T_{ice} + 10$  K
- die Beobachtung der Teilchenentwicklung (Wachstum, Gefrieren, Schmelzen, Verdampfen) über gesamte Lebenszyklen der Wolkenteilchen entlang der Stromlinien (quasi-Lagrange'sche Messung s.u.)
- das Studium von Nitrifizierungs-/Denitrifizierungs- und Hydrations-/Dehydrationsereignissen ( $HNO_3$ - und  $H_2O$ - An- oder Abreicherung) in der untersten Stratosphäre und der oberen Troposphäre durch vertikale Umverteilung von Spurenstoffen infolge Partikelsedimentation (sowohl Nitrifizierung der untersuchten Luftmasse durch Sedimentation von PSC-Teilchen aus größeren Höhen, als auch Denitrifizierung durch Sedimentation von Cirrus-Teilchen)
- die Messung von großräumigen Spurenstoffverteilungen in der untersten Stratosphäre im arktischen Winter.

Eine Besonderheit stellt die Messung nach sogenannten quasi-Lagrange'schen Flugmustern dar. Hierbei wird mit dem Flugzeug genau entlang bzw. entgegengesetzt zum jeweiligen Windvektor geflogen, die Sondierung erfolgt also entlang der Strömungslinien des Windfeldes. Dies erlaubt, die zeitliche Entwicklung der Spurenstoffkonzentrationen und der Partikeleigenschaften in der Luftmasse - quasi-Stationarität vorausgesetzt - zu verfolgen.

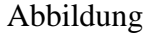
Die auf der Falcon während der POLSTAR 1 Kampagne eingesetzten Meßsysteme sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

Instrument	Meßgröße	Meßprinzip	Institution
$NO_y$ -Meßsystem	$NO_{y(fwd)}$ , $NO_{y(bwd)}$	Katalyt. Goldkonverter + Chemiluminiszenz	DLR-IPA, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen
AAMAS-CIMS	$HNO_3$ , $SO_2$ , $(CH_3)_2CO$ , $H_2SO_{4(gas)}$	Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie	MPI-K, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg
TDL	$N_2O$ , $CH_4$ , $CO$	Tunable Diode Laser Absorptions-Spektrometer	MPI-C, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
FISH	$H_2O$	Lyman- $\alpha$ -Spektroskopie	FZJ, Forschungszentrum Jülich
Ozon-Sonde	$o_3$	UV-Spektrometrie	DLR-IPA
MASP	Aerosol-Größenverteilung, Brechungsindex (0.2-20 $\mu m$ )	Streulicht-Spektroskopie	DLR-IPA, Uni Mainz
CN-Counter	CN-Gesamtkonzentration (5nm-2 $\mu m$ )	Kondensationskernzähler	Uni Mainz

Tabelle 8.1: Instrumentierung an Bord der Falcon während POLSTAR 1.

In den folgenden beiden Abschnitten werden das NO<sub>y</sub>- und das HNO<sub>3</sub>-Meßsystem wegen ihrer Bedeutung für die Interpretation näher beschrieben und erläutert. Für eine Beschreibung der MASP-Sonde sei auf [Kuh98] verwiesen, ausführliche Beschreibungen der H<sub>2</sub>O-Messung finden sich in [Schi98], und [Zög96].

### 8.2.2 Das NO<sub>y</sub>-Meßsystem

Das eingesetzte NO<sub>y</sub>-Meßsystem der DLR bestand aus zwei identischen katalytischen Konvertern mit nachgeschalteten NO-Detektoren. Das Meßprinzip besteht darin, daß alle in der Probenluft vorhandenen NO<sub>y</sub>-Komponenten an einer 300°C heißen Goldoberfläche mit CO zu Stickstoffmonoxid (NO) reduziert werden. Das NO wird nachgewiesen, indem man es mit Ozon reagieren läßt und die bei der Reaktion entstehenden Photonen charakteristischer Wellenlänge photometrisch nachweist. Der Probengaseinlaß in der Flugzeugdecke zeigte für den ersten NO<sub>y</sub>-Detektor in Flugrichtung, für den zweiten Detektor entgegen der Flugrichtung. Diese Anordnung erlaubt eine sensible Unterscheidung zwischen NO<sub>y</sub> in der Gasphase und NO<sub>y</sub>, welches sich in größeren Partikeln befindet. Diese Unterscheidung kommt durch die Abreicherung von Partikeln im rückwärtsgerichteten Einlaß und das sogenannte "Enhancement" bei anisokinetischer Probennahme zustande, d.h. die Anreicherung von Partikeln im vorwärtsgerichteten Einlaß. Da diese Anreicherung im vorwärtsgerichteten Einlaß für die weitere Diskussion der Meßergebnisse, insbesondere der HNO<sub>3</sub>- und NO<sub>y</sub>-Daten, eine wichtige Rolle spielt, soll dieser Effekt im folgenden diskutiert werden. Die Wirkung der anisokinetischen Probennahme wird durch  Abbildung 8.1 deutlich. Hier bezeichnet U<sub>0</sub> die Relativgeschwindigkeit des Flugzeugs zur beprobten Luftmasse, U die Geschwindigkeit des Probengases im Einlaß. Bei langsamerer Geschwindigkeit im Einlaß (U<sub>0</sub>>U) führt dies zu einer Aufweitung der Stromlinien. Infolge der größeren Trägheit der Partikel, verglichen mit den Luftmolekülen, können die Partikel nicht den stark gekrümmten Strömungslinien an der Spitze des Einlasses folgen. Dies führt somit zu einer Anreicherung ("Enhancement") der Partikel. Der maximale Anreicherungsfaktor E<sub>max</sub> entspricht dem Verhältnis der Geschwindigkeiten U<sub>0</sub>/U. Der exakte Anreicherungsfaktor ist stark von der Teilchenmasse abhängig. Will man den effektiven Gesamt-Enhancementfaktor E<sub>eff</sub> für eine Anzahl von Teilchen verschiedener Größen bestimmen, so gilt:

$$E_{eff} = \frac{\sum_{i=1}^N E_i V_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (8.2)$$

Hierbei entspricht V<sub>i</sub> dem Gesamt-Partikelvolumen im jeweiligen betrachteten Partikelgrößenintervall i (=MASP-Kanäle zur Größeneinteilung), E<sub>i</sub> ist der Enhancement-Faktor des Größenintervalls i, und N die Anzahl der Größenintervalle (Kanäle), in die die Größenverteilung eingeteilt wird (N=30 für die MASP-Sonde der DLR). Die verwendeten einzelnen Enhancementfaktoren E<sub>i</sub> für die NO<sub>y</sub>-Messung der DLR wurden bestimmt aus einer Charakterisierung des NO<sub>y</sub>-Einlasses im Windkanal bei kleineren Stokeszahlen<sup>19</sup> und einer Extrapolation auf die mit der MASP-Sonde bestimmte Größenverteilung der Eisteilchen unter Flugbedingungen nach Rader und Marple [Rad88], [Fei98].

<sup>19</sup> Die Stokeszahl Stk ist die maßgebliche Zahl um das Enhancement zu charakterisieren. Sie stellt das Verhältnis der "stopping distance" S zur charakteristischen Größe d<sub>c</sub> des angeströmten Objekts (hier der Einlaßdurchmesser) dar. Die stopping distance wiederum ist die Distanz, die ein Partikel zurücklegt, bis es sich an veränderte Strömungsbedingungen (Richtung oder Geschwindigkeit) angepaßt hat.

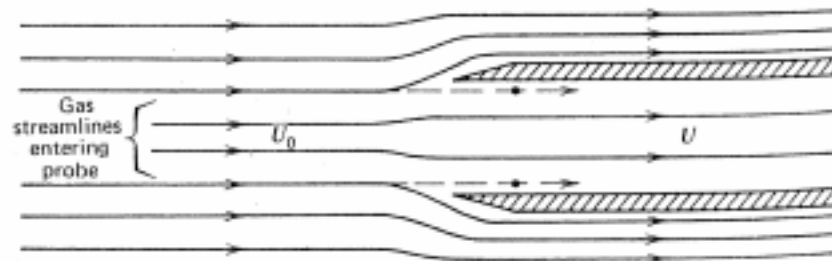


Abbildung 8.1: anisokinetische Probennahme.

Eine weitere Abreicherung der Partikel infolge nicht-paralleler Anströmung des vorwärtsgerichteten Einlasses wurde nicht berücksichtigt, da wegen der quasi-Lagrange'schen Flugweise der Winkel zwischen Windvektor und Flugrichtung ("angle of attack") immer etwa  $180^\circ$  (bzw.  $0^\circ$ , Rückflug) betrug<sup>20</sup>.

Entsprechend zum Enhancement kommt es zu einer Abreicherung der Partikel bei einem Einlaß, der entgegen der Flugrichtung montiert ist. Hier können nur sehr kleine Partikel (bis etwa  $r_{\text{cut}} = 0.5 \mu\text{m}$  Radius Abschneidegrenze) den Strömungslinien in den Einlaß hinein folgen.

Eine ausführliche Abhandlung der Einflußfaktoren (Geometrie des Einlasses etc.) und der Theorie zur Bestimmung der Enhancementfaktoren für verschiedene Teilchengrößen findet sich beispielsweise in *Schiller et al., 1998*. Ausführungen zur Bestimmung der Abschneidegrenze  $r_{\text{cut}}$  bei rückwärtigem Einlaß sind in *Schröder und Ström, 1997*, dargestellt.

Um nun das partikelgebundene  $\text{NO}_{y(\text{part})}$  in den Partikel mit Radien  $r > r_{\text{cut}}$  zu bestimmen, müssen die  $\text{NO}_y$ -Daten mit der Formel

$$(8.3) \quad \text{NO}_{y(\text{part})} = (\text{NO}_{y(\text{fwd})} - \text{NO}_{y(\text{bwd})}) / E_{\text{eff}}$$

umgerechnet werden. Das technisch einwandfreie Funktionieren des Gesamtsystems, insbesondere der Konversionseffizienz des katalytischen Konverters, wird während des Fluges regelmäßig durch Kalibrierprozeduren mit Hilfe einer mitgeführten  $\text{NO}_2$ -Gasflasche überprüft. Leider findet keine in-flight Eichung mit der für Wandverluste wesentlich anfälligeren  $\text{HNO}_3$  statt. Um Wandverluste zu minimieren, sind alle Probengasleitungen innen teflonbeschichtet und auf  $35^\circ\text{C}$  beheizt. Der Fehler der  $\text{NO}_{y(\text{gas})}$ -Messung beträgt 30%. Der Fehler der  $\text{NO}_{y(\text{part})}$ -Messung beträgt, wegen der Unsicherheiten in der Bestimmung von  $E_{\text{eff}}$ , 80% [Fei98].

### 8.2.3 Das $\text{HNO}_3$ -Meßsystem

Zur  $\text{HNO}_3$ -Messung wurde von unserer Gruppe eine AAMAS-Sonde mit passiver Strömung eingesetzt. Die Abbildung 8.2 zeigt eine Skizze des Meßaufbaus in der Falcon. Als Details der verwendeten Meßapparatur seien aufgezählt:

- Massenspektrometer: Stabsystem mit 16 mm Stabradius und 30 cm Stablänge und Brubaker-Linse 3 cm; kryogen bepumpt mit Flüssigneon (Messer-Griesheim), Titankryopumpe (1.5 l, Leybold); Frontplatte als Flachkegel mit Einlaßöffnung (0.15 mm) zum Massenspektrometer; Massenbereich 0–315 amu, Massendiskriminierung s. Anhang

<sup>20</sup> Um eine solche Abreicherung von Partikeln durch nicht-parallele Anströmung des Einlasses zu vermeiden, sind verschiedene amerikanische Gruppen zur Verwendung eines sogenannten "shrouded inlet" übergegangen. Hierbei wird der Gasfluß durch ein zusätzliches kurzes, beidseitig offenes Rohr mit großem Durchmesser, vor dem eigentlichen Einlaß, parallelisiert (vergleiche [Eis97], [Mur98b]).

10.1, Oszillator (ATPE), Frequenz 2 MHz; Nachweis der Ionen durch Channeltron (Galileo Electro-Optics, Serie 4700)

- Strömungsrohr: Edelstahlrohr ( $\varnothing = 4$  cm), Abstand Einlaß – Einlaßöffnung Massenspektrometer 220 cm, Abstand Ionenquelle – Einlaßöffnung Massenspektrometer (Reaktionsstrecke) 127 cm, Laufzeitmessung mit Flügelradanemometer (Höntzsch, 0-120 m/s), offene Ionenquelle (Hochfrequenzentladung, ATPE), passive Strömung erzeugt durch Anströmdruck (vorwärtsgerichteter Einlaß, keine Pumpe).
- Meßbedingungen während der Messung innerhalb der Eiswolke: Temperatur im Strömungsreaktor  $\approx -38^\circ\text{C}$ ; Druck im Strömungsreaktor  $\approx 235$  hPa, Strömungsgeschwindigkeit  $\approx 44$  m/s; Reaktionszeit 29 ms.

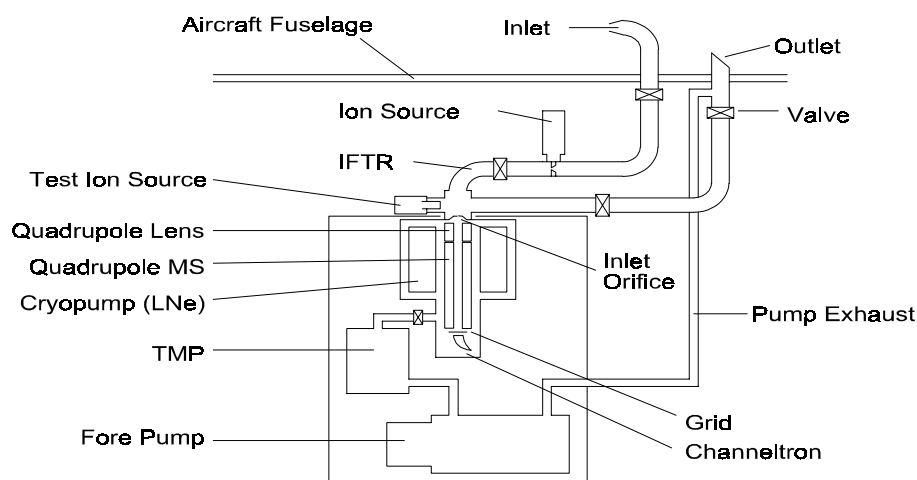
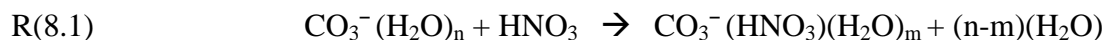


Abbildung 8.2: Schemazeichnung der AAMAS-Sonde, wie sie während der POLSTAR 1 Kampagne zum Einsatz kam. Die Strömung wird passiv durch den Anströmdruck erzeugt und es wurde eine offene Ionenquelle verwendet, aus [Schn97a].

Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Parallel-ACIMS-Formel (3.6) für die Reaktion



unter Verwendung der Ionen  $\text{CO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n=\{0, 1, 2, 3, 4\}$  als Edukt-Ionen, den Ionen  $\text{CO}_3^- (\text{HNO}_3)_m$  mit  $m=\{1, 2\}$  und  $\text{CO}_3^- (\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})$  als Produkt-Ionen und den Ionen  $\text{CO}_3^- (\text{HCN})$ ,  $\text{CO}_3^- (\text{HCN})(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CO}_3^- (\text{HNO}_2)$  als Parallelprodukten.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen mitsamt Hydraten und Produkten der Reaktionen mit  $\text{NO}_3^-$  wurden nicht als Parallelprodukte betrachtet. Als Ratenkoeffizient wurde der von Möhler und Arnold, 1991, publizierte Ratenkoeffizient korrigiert um +20% nach Huey, 1996, von  $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  verwendet [Möh91], [Hue96].

Da die Bestimmung der HNO<sub>3</sub>-Konzentration innerhalb der Cirruswolke eine besonders gewissenhafte Auswertung der Meßdaten erfordert, werden hier die einzelnen Auswertungsschritte und Korrekturen erläutert.

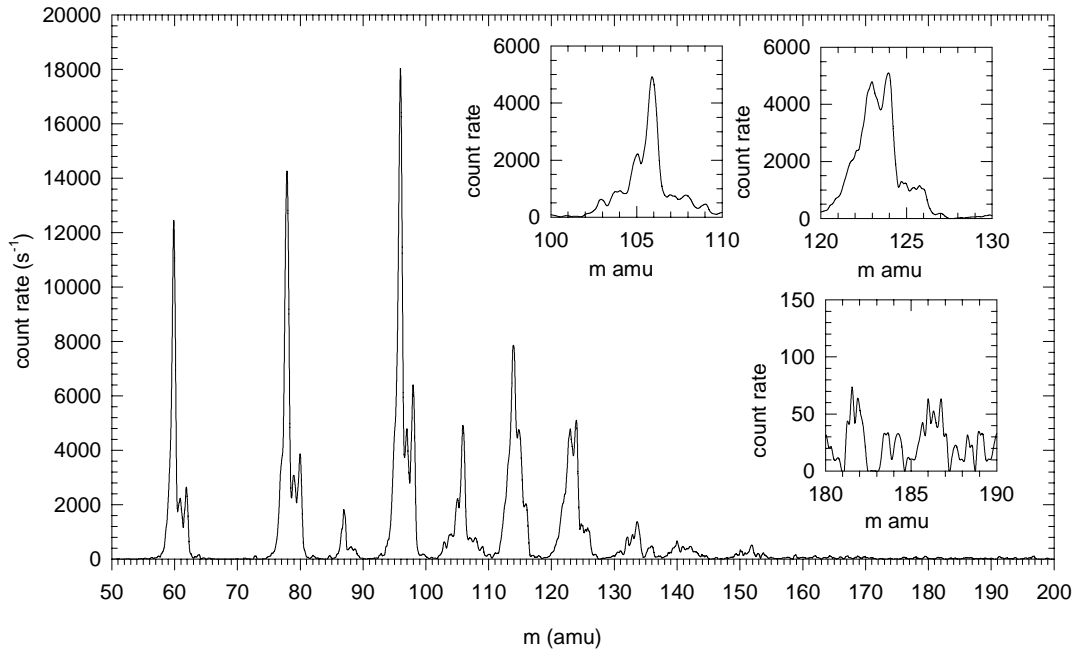


Abbildung 8.3: Spektrum negativer Ionen, aufgenommen innerhalb der troposphärischen Cirruswolke (UT 42660-42900). Die Linie m123 ( $\text{CO}_3^- (\text{HNO}_3)$ ) ist deutlich zu erkennen.

Die Abbildung 8.3 zeigt ein Spektrum, das aus der Addition von 20 Einzelspektren innerhalb der Cirruswolke (UTC 11:51-11:55) gewonnen wurde. Man erkennt die Edukt-Ionen  $\text{CO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n$  (m60, m78, m96, m114 für  $n = 0, 1, 2, 3$ ), sowie das  $\text{HNO}_3$ -Produkt-Ion  $\text{CO}_3^- (\text{HNO}_3)$  als Masse m123. Die Masse m123 ist eine deutliche Massenlinie, die nicht im Untergrund verschwindet, wenngleich die linke Schulter der m124 ( $\text{HCO}_3^- (\text{HNO}_3)$ ) oder Hydrat der m106 ( $\text{CO}_3^- (\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})?$ ) teilweise überlappt<sup>21</sup>. Der Einfluß der Linie m124 wurde in der Auswertung berücksichtigt, indem 25% der Peakhöhe der m124 von der Peakhöhe der m123 abgezogen wurden. Der Wert 25% bestimmt sich daraus, daß in stratosphärischen Spektren, in denen die m123 völlig alleine steht, die Höhe des Fußes der m123 an der Stelle m122 bestimmt wurde und zur vollen Peakhöhe der m123 ins Verhältnis gesetzt wurde. Man erkennt weiterhin eine Linie bei Masse 105, in der Schulter der m106. Hierbei könnte es sich um das erste Hydrat der m87 ( $\text{CO}_3^- (\text{HCN})$ ) handeln. Allerdings wäre es ungewöhnlich, wenn sich dieses Hydrat bildete, da das erste Hydrat der m123 bei m141 ( $\text{CO}_3^- (\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ) hingegen kaum gebildet wird. Deshalb bleibt die Vermutung, daß die Massenlinie m105 zumindest zum Teil durch einen unbekanntem Spurenstoff gebildet wird, dessen Hydratisierung unbekannt ist. Dennoch dürfte das 1. Hydrat der m105 keinesfalls höher sein als die m105 selbst, da kaum ein 2. Hydrat (m141) zu erkennen ist, was in solch einem Falle zu erwarten wäre (vgl. m60, m78, m96). Um den maximalen Einfluß der Linie 105 zu berücksichtigen, wurde deshalb in der Auswertung die volle Höhe der Linie m105 abgezogen, vermindert um den Einfluß der m106 (25% des Maximums der m106). Auch nach dem Abziehen dieser Einflüsse ist die Zählrate der m123 immer noch groß, im Vergleich zum Untergrund in den Spektren (elektronisches Rauschen/Dunkelzählrate <10 counts/sec). Besondere Aufmerksamkeit verdient die Frage, ob  $\text{HNO}_3$ , welches an oder in Partikeln gebunden ist (an/in Cirrusteilchen und/oder in Hintergrundaerosol), innerhalb der kurzen Zeitspanne, in der die Partikel die Strecke zwischen Einlaß und Massenspektrometer zurücklegen, aus den Partikeln abdampfen kann. Diese Zeitspanne ist etwa 50 ms lang, die

<sup>21</sup> Obwohl die m124 auch  $\text{HNO}_3$  enthält, kann sie leider wegen fehlender Ratenkoeffizienten und der Möglichkeit des Überlapps des Hydrats der m106 nicht zur Auswertung herangezogen werden.

Temperaturerhöhung innerhalb des Strömungsrohres durch Wärmeübertrag von der Flugzeugkabine auf das Strömungsrohr sowie durch das Abbremsen der Probenluft von  $U_0$  auf  $U$ , beträgt etwa 37 K. Eine detaillierte Rechnung von *Meilinger* (pers. Mitteilung, 1998) unter Berücksichtigung von Diffusionsprozessen und Temperatureffekten an der Oberfläche der Teilchen (Abkühlen der Teilchen durch Abgabe von Latenter Wärme) zeigt, daß sowohl Hintergrundaerosole wie auch Cirruspartikel durchaus das gebundene HNO<sub>3</sub> innerhalb von 50 ms abdampfen können. Hinzu kommt, daß auch in diesem Probengaseinlaß ein Enhancement von Partikeln auftreten kann. Der maximale Enhancementfaktor  $E_{\max}$  ist durch das Verhältnis  $E_{\text{MS}} = U_0/U = 200 \text{ m/s} / 44 \text{ m/s} = 4.5$  gegeben. Da von unserer Gruppe bisher weder Windkanaltests mit dem von uns verwendeten Einlaß noch numerische Simulationen des Enhancements mit entsprechenden Computerprogrammen durchgeführt werden konnten, wurde im weiteren dieser Enhancementfaktor als Maximal-Abschätzung benutzt. Somit gilt für die HNO<sub>3</sub>-Messung innerhalb der Cirruswolke:

$$(8.4) \quad \text{HNO}_{3(\text{MS})} / E_{\max} \leq \text{HNO}_{3(\text{tot})} \leq \text{HNO}_{3(\text{MS})} + \text{NO}_{y(\text{part})}$$

Hier bezeichnet  $\text{HNO}_{3(\text{MS})}$  die vom Massenspektrometer gemessene HNO<sub>3</sub>-Konzentration,  $\text{HNO}_{3(\text{tot})}$  stellt das gesamte HNO<sub>3</sub> dar, also  $\text{HNO}_{3(\text{gas})} + \text{HNO}_{3(\text{part})}$ , und  $\text{NO}_{y(\text{part})}$  ist die oben abgeleitete Konzentration von NO<sub>y</sub> in der Partikelphase. Für den linken Term geht man davon aus, daß sich das gesamte gemessene HNO<sub>3</sub> in der Partikelphase befindet, während im rechten Term angenommen wird, daß das vom Massenspektrometer gemessene HNO<sub>3</sub> vollständig der Gasphase entstammt, also kein HNO<sub>3</sub> aus den Partikeln abdampft.

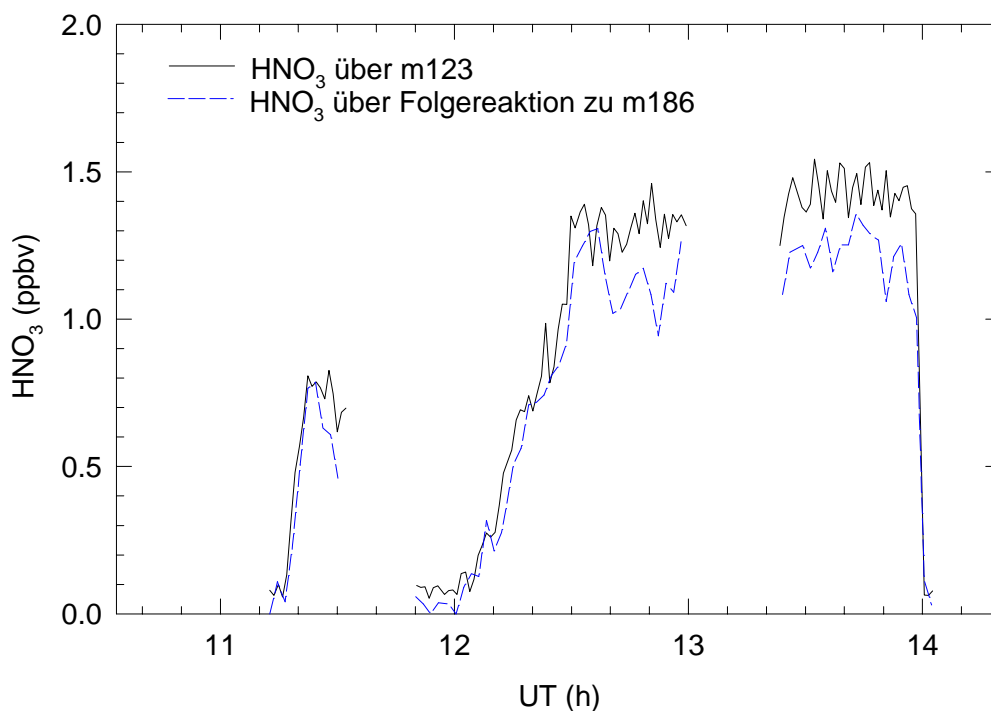


Abbildung 8.4: Volumenmischungsverhältnisse der HNO<sub>3</sub> im ersten Flug der POLSTAR-Kampagne, ausgewertet mit Parallel-ACIMS (durchgezogene Linie) und über die Folgereaktion (gestrichelte Linie).



Um die Meßmethode zu überprüfen und wegen der Probleme mit der möglichen Überlagerung der m123 durch ein Hydrat der m105, wurden die Spektren auch über das in Abschnitt 3.1.1.1 vorgestellte numerische Verfahren für Folgereaktionen ausgewertet. Als Reaktionszeit wurden 29 ms verwendet, als Ratenkoeffizient  $k_2 = 2.01 \times 10^{-9}$  ccm/s, in Ermangelung eines gemessenen Wertes eingesetzt. Wie man an Abbildung 8.4 sieht, vergleichen sich die Auswertungen recht gut im relativen Verlauf, die Auswertung über die Folgereaktion liegt aber systematisch unter der üblichen Auswertung. Dies kann in der Annahme des Ratenkoeffizienten  $k_2$  begründet liegen. Wegen der deutlich schlechteren Statistik der Zählraten ist die Folgereaktionsauswertung über je neun Werte gemittelt. Leider ist die Auswertung über die Folgereaktion gerade im interessanten Bereich der troposphärischen Cirruswolke (UT 42000-43400 s) besonders ungeeignet, denn die Tatsache, daß zwei separate Stöße mit  $\text{HNO}_3$ -Molekülen nötig sind, macht bei geringen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen diese Methode besonders unempfindlich. Hinzu kommt die starke Massendiskriminierung der Masse 186. So kommen die Konzentrationen von etwa 30 pptv im Bereich der Wolke durch nur insgesamt sechs counts innerhalb von 60 sweeps zustande, der statistische Fehler allein beträgt hier 100%.

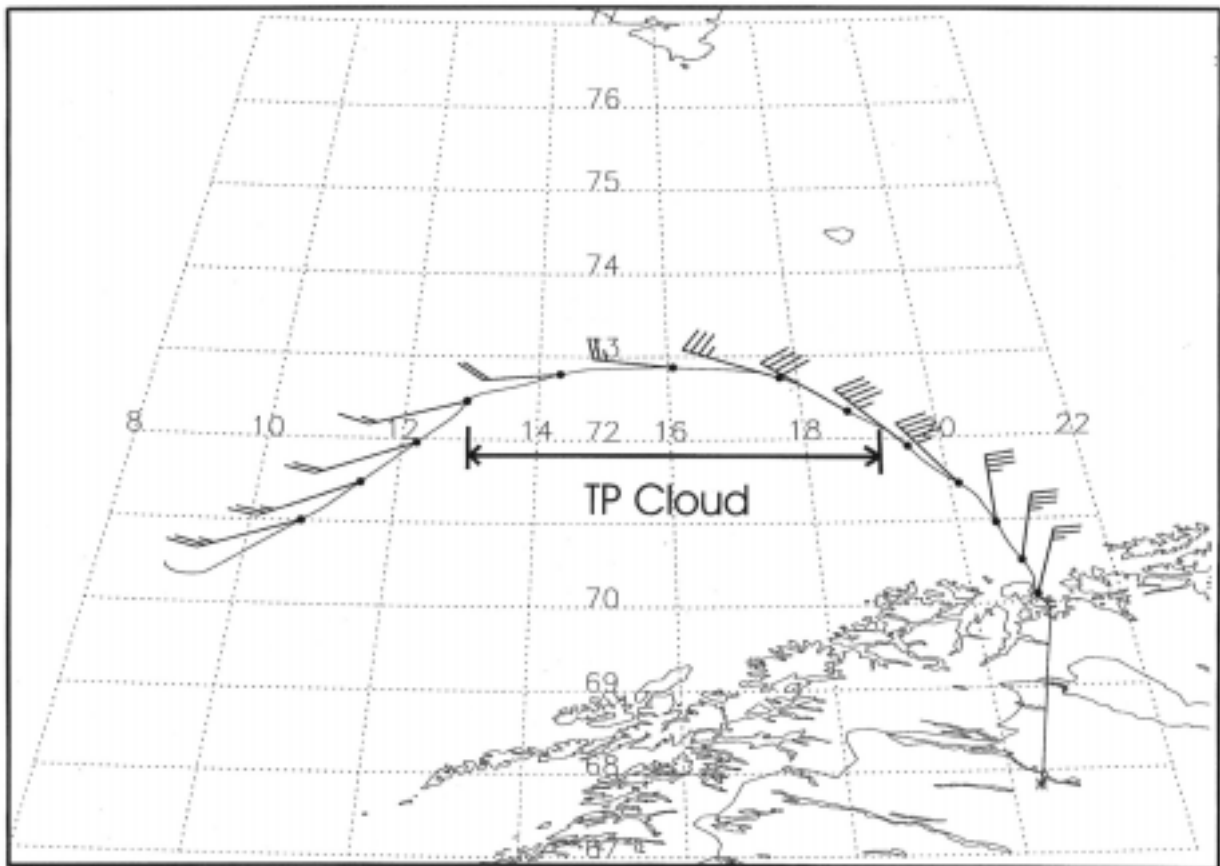


Abbildung 8.5: Trajektorie der Falcon sowie Windfeld entlang der Flugroute. Der Bereich, in dem große Wolkenteilchen gemessen wurden, ist eingezeichnet (troposphärische Wolke), aus [Fei98].

### 8.3 Meteorologische Situation

Die Abbildung 8.5 zeigt einen Ausschnitt der Flugstrecke (Hinflug) südlich von Skandinavien. Die Flughöhe betrug 11.9 km (200 hPa) auf dem Hinflug und 12.5 (180 hPa) bzw. 12.8 km (170 hPa) auf dem Rückflug. Während des größten Teils des Meßfluges befand sich die Falcon in der untersten Stratosphäre. Nur im Zeitabschnitt von 42000-43400 s UT lag die Tropopause so hoch, daß keine stratosphärische Luftmasse durchflogen wurde. In diesem Bereich lag die Cirruswolke mit den großen Eisteilchen ( $r=4\text{-}10\mu\text{m}$ ). Eine Trajektorienanalyse dieser troposphärischen Luftmasse zeigt, daß die Luftmasse innerhalb der vorangegangenen 50 Stunden um etwa 100 hPa aufgestiegen und sich demzufolge um etwa 20 K adiabatisch abgekühlt hatte [Schi98]. Die Tatsachen, daß nicht alle Trajektorien des Fluges denselben Ursprung besitzen, sowie die Wechsel zwischen Stratosphäre und Troposphäre zeigen, daß das Ziel des quasi-Lagrange'schen Flugmusters nur bedingt erfüllt wurde. Da auf konstanten Flugniveaus geflogen wurde, wurden die vertikalen Bewegungen der Luftmassen von der Falcon nicht nachvollzogen. Vorteilhafter wäre bei zukünftigen Flügen dieser Art eine Route entlang konstanter potentieller Temperatur, um so auch die vertikalen Luftmassenbewegungen nachzuvollziehen.

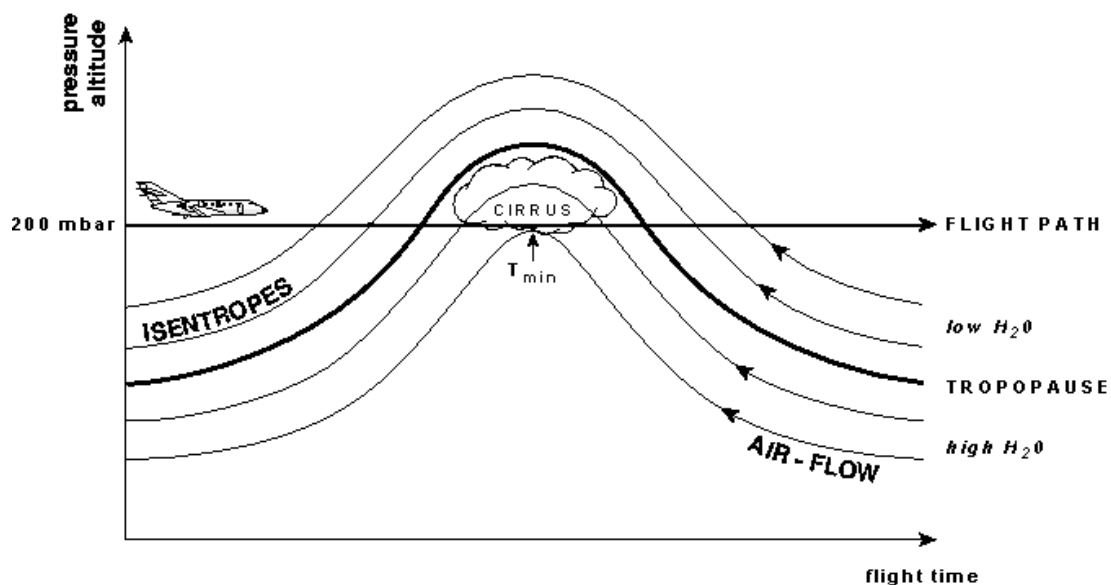


Abbildung 8.6: Skizze der Meßsituation bei der Messung vom 24.1. mit eingezeichneten Isentropen, aus [Mei98].

### 8.4 Meßergebnisse

Die Abbildung 8.7 zeigt die während des Meßfluges aufgenommenen Spurengaskonzentrationen als Funktion der Zeit sowie die Größen Temperatur und Flughöhe. Die Temperatur liegt während des größten Teils der Messung zwischen  $-66$  und  $-71^{\circ}\text{C}$ . Nur zwischen 42000 UT und 43400 UT sinkt sie auf Werte um  $-75^{\circ}\text{C}$  ab. Sie liegt in diesem Bereich bis zu 14 K unter dem Eis-Frostpunkt, während sie sonst größer oder etwa gleich der Frostpunkttemperatur ist [Fei98], [Schi98], nur in diesem Zeitabschnitt erwartet man, daß Wasserdampf als Eis ausfriert. Entsprechend haben sich in genau diesem Zeitabschnitt die Cirrusteilchen gebildet, wie die Messungen der MASP-Sonde belegen (s. Abbildung 8.9.).

Den exakten Bereich der Cirruswolke sieht man am besten anhand der Wassermessung im untersten Abschnitt der Abbildung 8.7: abgebildet sind hier die Rohdaten ohne Berücksichtigung des Partikel-Enhancements ( $E_{\text{H}_2\text{O}} \approx 8$ ). Das aus den Partikeln verdampfende Wasser führt dann zu Konzentrationen im Meßsystem von über 100 ppmv.

Anhand der Ozon-Konzentrationen von weniger als 100 ppmv, der  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse von mehr als 310 ppbv, der geringen  $\text{NO}_y(\text{bwd})$ -Konzentration um 0.5 ppbv und den im Vergleich zum stratosphärischen Teil des Fluges großen Aceton-Werten von 0.4-0.5 ppbv im Zeitabschnitt 42000-43400 UT sieht man deutlich, daß dieser Flugabschnitt nicht in der Stratosphäre, sondern in der obersten Troposphäre lag. Die Falcon flog in dieser Zeit unterhalb einer angehobenen Tropopause und es handelt sich um eine troposphärische Wolke. Im weiteren Verlauf des Fluges (UT > 44000 s) befand sich die Falcon in der untersten Stratosphäre, wie die verschiedenen Spurengasmessungen belegen (Ozon > 200 ppbv,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_y > 1$  ppbv, Aceton  $\approx 200$  pptv, da die  $\text{N}_2\text{O}$ -Werte noch nicht unter 300 ppbv liegen (konservatives Kriterium für stratosphärische Werte [Schn99]) kann man auch hier noch nicht von rein stratosphärischen Luftmassen sprechen.

$\text{SO}_2$ , abgebildet im zweituntersten Abschnitt, liegt während der gesamten Flugdauer bei nahezu konstanten 40 pptv. Es zeigt sich in diesem Fall kein signifikanter Unterschied zwischen stratosphärischer und troposphärischer Luft. Der Wert von 40 pptv ist ein typischer Wert für eine unbelastete<sup>22</sup> Luftmasse in dieser Höhe [Möh92], [Arn97a], [Sie97], [Lan91]. Die  $\text{SO}_2$ -Auswertung der Massenspektren erfolgte nach der Parallel-ACIMS-Methode.

Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) zeigt ebenfalls keine ausgeprägten Schwankungen. Die leichte Abnahme der Konzentration im troposphärischen Flugabschnitt ist u. U. nicht auf einen Rückgang der atmosphärischen Konzentration zurückzuführen, sondern auf eine vermehrte Rückreaktion im Strömungsreaktor bei erhöhter Wasserdampfkonzentration, wie sie innerhalb der Cirruswolke vorlag. Mit dem Problem der Rückreaktion bei Aceton und Acetonitril befaßt sich ausführlich A. Wollny, 1998, [Wol98]. Der mittlere Wert der Acetonitril-Konzentration von 140 pptv paßt bestens zu dem von unserer Gruppe publizierten Mittelwert von 134 pptv für Höhen von 1-4 km über der Tropopause [Schn97b].

Aceton ( $\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) zeigt einen Verlauf der Konzentration, der sich ebenfalls gut in das bisherige Bild von Aceton-Daten in der oberen Troposphäre und der untersten Stratosphäre im arktischen Winter einfügt. Arnold *et al.*, 1997, zeigt Werte von 400-700 pptv für den Bereich der obersten Troposphäre und die Tropopause und Werte von 50-300 pptv für den Bereich der untersten Stratosphäre in 12 km Höhe [Arn97b].

In den Zeitabschnitten, in denen keine  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Messungen vorliegen (UT 41600-42500 und UT 46800-48060), wurde mit Hilfe der PACIMS-Methode (Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry, vgl. [Möh92], [Woh96], [Sie97]) gasförmige Schwefelsäure gemessen. In beiden Flugabschnitten lag die Konzentration der gasförmigen Schwefelsäure unter der Nachweisgrenze von ca.  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ .

Der mittlere Abschnitt der Abbildung 8.7 zeigt die  $\text{NO}_y$ -Meßdaten mit vorwärts- (fwd) und rückwärtsgerichtetem (bwd) Einlaß. Während beide  $\text{NO}_y$ -Kanäle nahezu identische Werte für die Meßzeit vor 42000 UT und nach 44200 UT liefern, zeigt sich ein deutlicher Unterschied in den beiden Signalen für das Zeitintervall 42000-44200 UT. Dieser Unterschied ist innerhalb der Cirruswolke am größten und nimmt dann mit der Zeit wieder ab. Die Messung zeigt also ganz deutlich, daß innerhalb der Wolke und im Luv-Bereich der Wolke  $\text{NO}_y$ -Komponenten in den Partikeln vorhanden sind. Abgebildet sind die Rohdaten ohne Berücksichtigung des Enhancements, der wirkliche Unterschied, also die  $\text{NO}_y$ -Menge, die in den Partikeln mit  $r > r_{\text{cut}}$  steckt, ist viel kleiner.

---

<sup>22</sup> Unbelastet heißt hier, daß die Luftmasse nicht in jüngster Zeit durch schnelle Konvektionsprozesse aus anthropogen belasteten Regionen oder aus vulkanischen Emissionen hohe  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen angenommen hat.

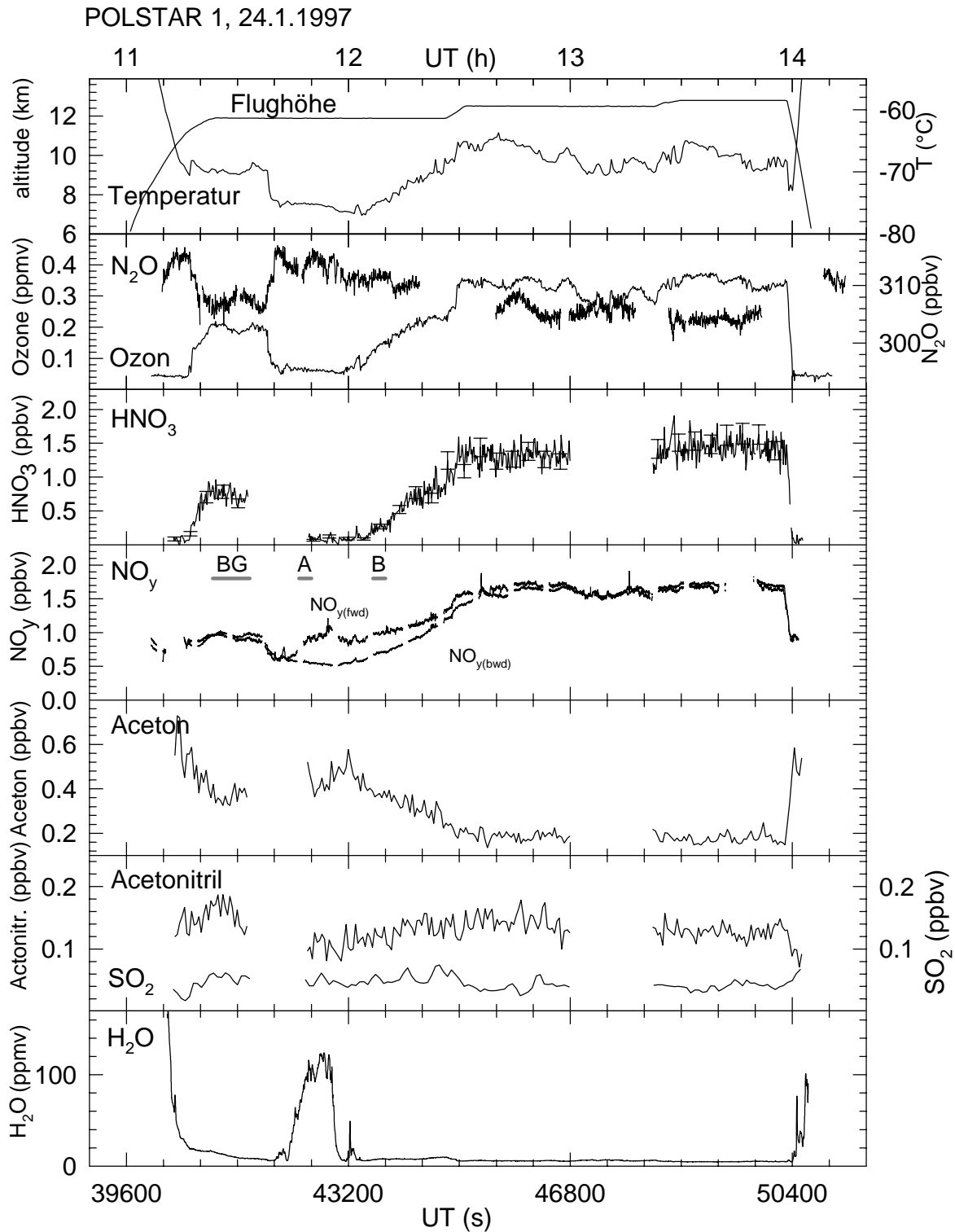


Abbildung 8.7: gemessene Spurengaskonzentrationen für den Meßflug vom 24.1.1997 aufgetragen gegen die Zeit. Für NO<sub>y(fwd)</sub>, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O sind die Rohdaten abgebildet ohne Korrekturen für Enhancement innerhalb der Eiswolke. Ebenfalls gezeigt sind im obersten Abschnitt die Flughöhe und die gemessene Außentemperatur. Die HNO<sub>3</sub>-Daten sind mit dem statistischen Fehler der Zählrate eingetragen. In der NO<sub>y</sub>-Abbildung sind die Zeitabschnitte (BG, A, B), in denen Partikelgrößenverteilungen aus den CNC- und MASP-Daten bestimmt wurden, eingetragen.

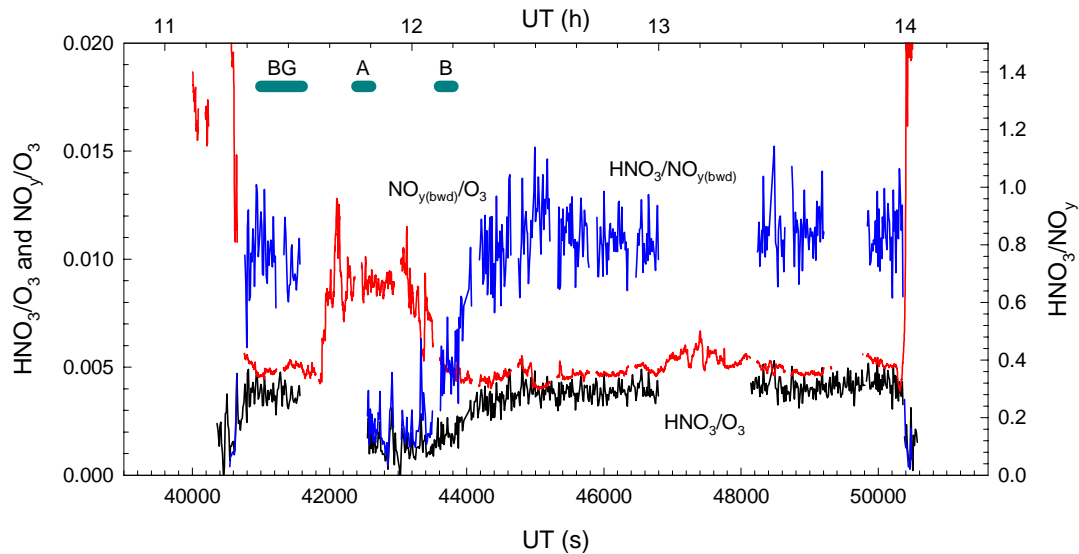


Abbildung 8.8: Korrelationen zwischen  $\text{NO}_{y(\text{bwd})}$  und Ozon (rot);  $\text{HNO}_3$  und Ozon (schwarz); sowie zwischen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_{y(\text{bwd})}$  (blau) im zeitlichen Verlauf. Nach [Fei98].

Die  $\text{HNO}_3$ -Messung liegt in den stratosphärischen Flugabschnitten jeweils leicht unter den  $\text{NO}_y$ -Meßwerten (80-90% des  $\text{NO}_y$ , s.u.). In den troposphärischen Abschnitten fallen die  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnisse jedoch auf weit niedrigere Konzentrationen als die  $\text{NO}_y$ -Werte. Die stratosphärischen Werte betragen etwa 1 ppbv für den ersten Flugabschnitt auf 11.9 km Höhe, 1.4 ppbv für 12.4 km Höhe und 1.5 ppbv in 12.8 km Höhe. Diese Werte sind typisch für die arktische, unterste Stratosphäre und indizieren wahrscheinlich eine geringfügige Sedimentation von PSC-Partikeln aus größeren Höhen, wie der Diskussion in *Schneider et al., 1998*, zu entnehmen ist [Schn99].

Der Verlauf der  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnisse ist – insbesondere im stratosphärischen Teil des Meßfluges – sehr eng mit der  $\text{NO}_y$ -Messung und dem Verlauf der Ozonmessung korreliert. Der Verlauf dieser Korrelation wird durch Abbildung 8.8 verdeutlicht. Im stratosphärischen Teil der Messung liegt das Verhältnis  $\text{HNO}_3/\text{O}_3$  fast konstant bei 0.004. Dieser Wert liegt sehr nahe an den 0.0041, die den Durchschnitt aller stratosphärischer Flüge der POLSTAR Kampagne darstellen [Schn99]. Er liegt deutlich unter dem Verhältnis von  $>0.01$ , das typischerweise während der STREAM II Winterkampagne in Kiruna im Februar 1995 beobachtet wurde, einer Meßsituation, die stark von PSC-Sedimentation und damit Nitrifikation der untersten Stratosphäre beeinflusst war [Bür95], [Fis97]. Er liegt über dem Wert von 0,002, wie er während der STREAM III Kampagne im März 1997 in Kiruna gemessen wurde [Schn99]. Der Wert vergleicht sich sehr gut mit den Werten, die für die AASE 1 Kampagne (0.003-0.008) [Hüb90], die AASE 2 Kampagne 0.03-0.05 [Wein93] und die STREAM I Kampagne (0.004-0.01) [Bre95] ermittelt wurden (AASE 1 und 2 abgeleitet aus  $\text{NO}_y/\text{O}_3$  unter der Annahme von 80%  $\text{HNO}_3$ -Anteil im  $\text{NO}_y$ ). Analoges gilt für das Verhältnis von  $\text{NO}_y$  zu Ozon, das im stratosphärischen Teil des Meßfluges bei 0.0045-0.005 liegt.

Das Verhältnis von  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NO}_y$  liegt im stratosphärischen Flugabschnitt fast konstant zwischen 80 und 90%, einem typischen  $\text{HNO}_3$ -Anteil am  $\text{NO}_y$  für diese Meßsituation (für eine ausführliche Diskussion s. [Schn99]). Es zeigt sich deutlich, daß in der arktischen unteren Stratosphäre  $\text{HNO}_3$  den mit Abstand größten Anteil zum gesamten  $\text{NO}_y$  beiträgt. Das sehr niedrige Verhältnis von  $<20\%$  im troposphärischen Teil wird in den Abschnitten 8.5.1 und 8.5.2 näher diskutiert.

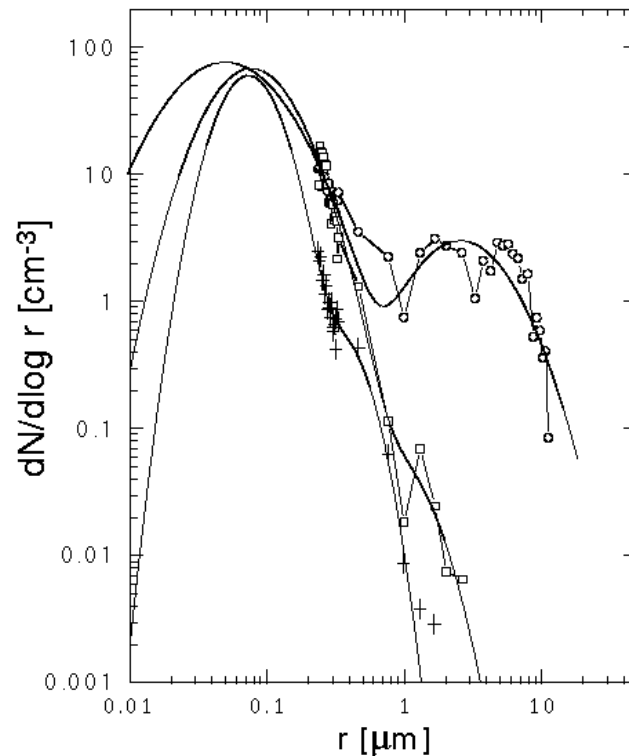


Abbildung 8.9: Partikel-Größenverteilungen, abgeleitet aus den Messungen der MASP-Sonde und des CN-Counters, mit angefitzten bimodalen log-Normalverteilungen. Zeitabschnitt "background – unterste Stratosphäre" (BG): Kreuze; Zeitabschnitt "troposphärische Cirruswolke" (A): Kreise; Abschnitt "NO<sub>y</sub>-Aufnahme in Partikeln – unterste Stratosphäre" (B): Quadrate, aus [Mei98].

Die Ergebnisse der CNC-Messungen von *V. Dreiling* (Uni Mainz) und der MASP-Messungen von *M. Kuhn* (DLR-IPA) sind in der Abbildung 8.9 zusammen mit einem bimodalen log-normal-Fit (*S. Meilinger*, MPI-CH) abgebildet. Das Maximum der Hauptmode des Hintergrundaerosols wird jeweils durch die vom CN-Counter gemessene Gesamt-Partikelanzahl bestimmt. Gezeigt werden drei Größenverteilungen, die jeweils eine der typischen Meßsituationen charakterisieren [Mei98]:

- reines stratosphärisches Hintergrundaerosol (Kreuze), bei dem das Maximum der Verteilung bei einem Teilchenradius von etwa 80 nm liegt und bei dem fast keine Teilchen mit Radien größer als 1 μm mehr beobachtet werden (Situation "background" (BG), UT 41 000-41 600 s in Abbildung 8.7 und Abbildung 8.10). Die gesamte Aerosoloberfläche beträgt in diesem Fall 0.10 μm<sup>2</sup>cm<sup>-3</sup> [Fei98].
- Größenverteilung innerhalb der Cirruswolke (Kreise): eine deutliche zweite Mode von Partikeln mit Radien von 1-10 μm macht etwa 3% der Gesamtteilchenanzahl aus [Mei98] (Situation "in troposphärischer Wolke" (A), UT 42 400-42 600 s in Abbildung 8.7 und Abbildung 8.10) Die Partikeloberfläche ist dadurch um einen Faktor 10 000 auf 970 μm<sup>2</sup>cm<sup>-3</sup> vergrößert.
- Größenverteilung im Luv-Bereich der Wolke, in dem NO<sub>y</sub> in den Partikeln beobachtet wurde, aber keine massive Wasseraufnahme durch das Aerosol (Quadrate); die Teilchen sind schon wesentlich größer als in der Situation (BG), bilden aber keine ausgeprägte eigene Mode mit Teilchen > 2 μm wie in der Situation (A). Situation "NO<sub>y</sub>-Aufnahme in Partikeln – unterste Stratosphäre" (B) UT = 43 600-43 800 in Abbildung 8.7 und Abbildung 8.10. Die Teilchenoberfläche beträgt 0.330 μm<sup>2</sup>cm<sup>-3</sup>.

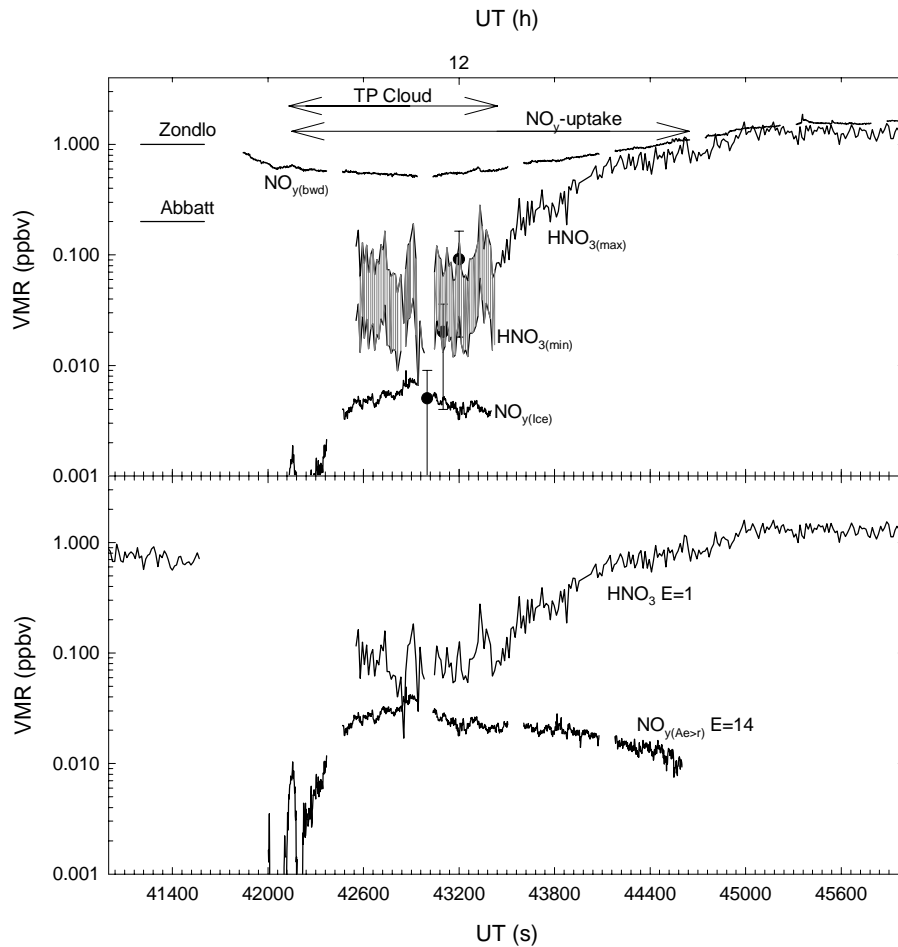


Abbildung 8.10: a)  $\text{HNO}_3(\text{tot})$  (grauer Bereich) und partikelgebundenes  $\text{NO}_y$  ( $E_{\text{NO}_y}=77$ ) innerhalb der Cirruswolke. Der Bereich der troposphärischen Cirruswolke ist markiert, wie auch der gesamte Bereich, in dem eine Aufnahme von  $\text{NO}_y$  durch die Partikel stattgefunden hat. Die nach *Abbatt* und *Zondlo et al.* erwartete  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme ist ebenfalls eingezeichnet. b)  $\text{HNO}_3(\text{MS})$  und  $\text{NO}_y(\text{part})$  unter der Annahme, daß das partikuläre  $\text{NO}_y$  nur in den kleinen Partikeln steckt. Weitere Erläuterungen s. Text, Abb. nach [Fei98], [Mei98].

## 8.5 Diskussion

Als Erklärung der  $\text{NO}_y$ - und der  $\text{HNO}_3$ -Daten innerhalb der Cirruswolke bieten sich zwei mögliche Interpretationen an. Diese sollen in den beiden folgenden Abschnitten erläutert und diskutiert werden. Die erste Interpretation folgt im wesentlichen der Argumentation des papers von *Meilinger et al., 1998*, während die zweite Interpretation die Argumente aus *Feigl et al., 1998*, darlegt.

Geht man von einer Übertragbarkeit der Laborergebnisse von *Abbatt* und *Zondlo et al.* aus, so erwartet man innerhalb der Cirruswolke bei einer Aerosoloberfläche von  $970 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$  und einer Anzahl von  $1 \times 10^{15}$   $\text{HNO}_3$ -Plätzen pro  $\text{cm}^2$  Eisoberfläche eine schnelle Aufnahme von etwa 200 pptv  $\text{HNO}_3$  nach *Abbatt* und von einem ppbv nach *Zondlo et al.*. Demnach müßten die in der Eiswolke gemessenen 90 pptv  $\text{HNO}_3$  innerhalb kurzer Zeit an der Eisoberfläche aufgenommen werden (sofern sie nicht sogar schon bei der Entstehung der Eispartikel in diese aufgenommen werden). Diese Aufnahme ist auch nicht durch Diffusionsprozesse limitiert, da die Zeitkonstante für den Diffusionstransport von  $\text{HNO}_3$  zur Partikeloberfläche nur wenige Minuten beträgt [Mei98].

### 8.5.1 Interpretation "HNO<sub>3</sub> in der Gasphase"

Die Abbildung 8.10 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Messungen im Zeitintervall 41 000-46 000 s. Der Bereich der troposphärischen Cirruswolke ist eingezeichnet, wie auch der Bereich, in dem eine deutliche NO<sub>y</sub>-Aufnahme durch die Partikel gefunden wurde. Die nach den Labormessungen erwartete HNO<sub>3</sub>-Aufnahme ist ebenfalls eingetragen. Die Kurve NO<sub>y(part)</sub> wurde mit Hilfe der Gleichung (8.3) und unter Verwendung eines Enhancementfaktors von 77 ermittelt, der aus den MASP-Daten in der Eiswolke nach Gleichung (8.2) bestimmt worden war. Die beiden eingezeichneten HNO<sub>3</sub>-Kurven  $HNO_{3(min)} = HNO_{3(MS)}/4.5$  und  $HNO_{3(max)} = HNO_{3(MS)} + NO_{y(part)}$  stellen nach Gleichung (8.4) Unter- und Obergrenzen für die insgesamt vorhandene HNO<sub>3(tot)</sub> (Partikel + Gasphase) dar. Der grau schattierte Bereich, der HNO<sub>3(tot)</sub> kennzeichnet, liegt mit 10-200 pptv deutlich über der Kurve von NO<sub>y(part)</sub>, d.h. nicht alle in der Gasphase vorhandene HNO<sub>3</sub> wird von den großen Eispartikeln aufgenommen, obwohl HNO<sub>3(tot)</sub> deutlich unter den Konzentrationen liegt, die nach den Laborergebnissen schnell von den Partikeln aufgenommen werden müßten.

S. Meilinger schlägt als Erklärung dieser Meßergebnisse vor, daß das gemessene NO<sub>y(part)</sub> nicht in den großen Eispartikeln, sondern in den kleinen Hintergrundaerosolen steckt. In diesem Fall wäre ein Enhancementfaktor  $E_{NO_y} \approx 14$  maßgeblich und die HNO<sub>3</sub>-Messungen müßten bezüglich des Partikel-Enhancements kaum korrigiert werden ( $E_{MS} \approx 1$ ). Diese Möglichkeit ist im unteren Teil der Abbildung 8.10 dargestellt. Als Begründung, warum das Eis nur unwesentlich HNO<sub>3</sub> aufnimmt, wird angenommen, daß die Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welches in den Laborexperimenten nicht vorhanden war, die Aufnahme der HNO<sub>3</sub> verhindert. Es könnte sein, daß sich an der Oberfläche des Eises ein dünner flüssiger ternärer Film aus H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> bildet, der nur etwa 1 % der gesamten HNO<sub>3</sub> enthält. Hierfür wäre es nötig, daß sich H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> bei der Bildung der großen Eispartikel, während die Eispartikel gefrieren, an der Oberfläche der Partikel abscheiden und nicht im Eis eingelagert werden.

Ein Vergleich des unter diesen Voraussetzungen (partikuläres NO<sub>y</sub> steckt nur in den kleinen Aerosolpartikeln) bestimmten Verhältnisses  $HNO_{3(part)}/HNO_{3(tot)}$  als Funktion von  $T - T_{Dew}$ , wobei  $T_{Dew}$  den HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-Taupunkt nach *Carshaw et al., 1995*, darstellt, mit dem theoretisch erwarteten Verhältnis von  $HNO_{3(part)}/HNO_{3(tot)}$  als Funktion von  $T - T_{Dew}$  zeigt einen sehr konsistenten Verlauf und unterstützt somit diese Interpretation [Mei98]. Des weiteren zeigt *Meilinger*, daß auch ein mikrophysikalisches Box-Modell entlang der Luftmassen-Trajektorie das gemessene Verhältnis von  $HNO_{3(part)}/HNO_{3(tot)}$  konsistent reproduziert. Die Aufnahme von NO<sub>y</sub> in den kleinen Partikeln wäre damit - unabhängig ob Wolkenpartikel vorhanden sind oder nicht - im wesentlichen von der Temperatur abhängig und geschieht sowohl im troposphärischen als auch im stratosphärisch Abschnitt des Fluges in denen NO<sub>y</sub>-Aufnahme beobachtet wurde.

### 8.5.2 Interpretation "kein HNO<sub>3</sub> in der Gasphase"

Betrachtet man die Abbildung 8.10 a), so erkennt man, daß die Fehlerbalken der NO<sub>y(part)</sub>- und der HNO<sub>3</sub>-Messung mit  $E=4.5$  deutlich überlappen. Innerhalb des Meßfehlers stimmen also beide Messungen überein, der Unterschied zwischen beiden Messungen beträgt nur den kleinen Wert von 15 pptv. Man kann dann die Daten ohne Widerspruch zu den Labormessungen von *Abbatt et al., 1997*, und *Zondlo, 1997*, mit einer Argumentation analog zu *Weinheimer et al., 1998*, erklären: die gesamte in der Gasphase vorhandene HNO<sub>3</sub> wird von den Eispartikeln aufgenommen. Eine Aufnahme von HNO<sub>3</sub> durch Eispartikel zu einem früheren Zeitpunkt mit anschließender Sedimentation dieser Partikel, würde erklären, daß sich in der beprobten Luftmasse zum Zeitpunkt der Messung nur ungewöhnlich wenig HNO<sub>3</sub> befindet. Eine weitere Unterstützung dieser Interpretation ist die Auswertung über die Folgereaktion (Abbildung 8.4). Vertraut man dieser Auswertung auch im Bereich der



Cirruswolke, so ließen sich die 0-30 pptv zwanglos durch das partikelgebundene HNO<sub>3</sub> erklären.

Offen bleibt die Frage welche anderen NO<sub>y</sub>-Komponenten das verbleibende Gasphasen-NO<sub>y</sub> bilden, da so große NO<sub>x</sub>-Konzentrationen unwahrscheinlich sind (die SO<sub>2</sub>- und Aceton-Messungen zeigen keinen anthropogenen Einfluß) und da Komponenten wie HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>4</sub> ähnlich schnell wie HNO<sub>3</sub> von den Partikeln aufgenommen werden müßten. PAN-Konzentrationen (PAN=Peroxyacetylnitrat CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>) von einigen hundert pptv sind in der oberen Troposphäre in höheren Breiten durchaus zu erwarten [Sin98], gleichzeitig ist PAN wenig wasserlöslich und seine Hauptsinken sind thermischer Zerfall und Photolyse [Sei98]. Bei den extrem niedrigen Temperaturen und geringer Photolyse (Polarnacht) könnte PAN also die hauptsächliche Ursache für das gemessene NO<sub>y(gas)</sub> darstellen. Dennoch stellt sich die Frage, in wie weit die NO<sub>y</sub>-Messung von einem instrumentellen Untergrund bzw. Memoryeffekten durch Adsorption und Desorption von HNO<sub>3</sub> von den Wänden der beheizten Teflonleitungen betroffen sein könnte, zumal die in-flight Kalibrierprozeduren mit NO<sub>2</sub> und nicht mit HNO<sub>3</sub> durchgeführt werden.

### 8.5.3 Fehlerbetrachtung

Abschließend soll nun die HNO<sub>3</sub>-Messung gründlich auf alle Fehlerquellen hin untersucht werden, die diese Messung beeinflussen können. Insbesondere die Frage, ob es sich bei dem in der Eiswolke gemessenen HNO<sub>3</sub> im wesentlichen um einen instrumentellen Untergrund handeln könnte, soll untersucht werden, denn dies ist entscheidend um größere Klarheit zu gewinnen, ob die in der Veröffentlichung von *Meilinger et al.*, 1998, diskutierte Interpretation einer sehr geringen Aufnahme von HNO<sub>3</sub> durch die Eispartikel bei gleichzeitiger Anwesenheit von HNO<sub>3</sub> in der Gasphase berechtigt ist. Der Gesamtfehler der HNO<sub>3</sub>-Messung setzt sich zusammen aus den folgenden Einzelfehlern:

1. Der statistische Fehler jeder einzelnen Massenlinie bestimmt sich aus der Wurzel der tatsächlich vom Channeltron gezählten Pulse (Zählrate pro Sekunde multipliziert mit der "dwell time", der Zeit, die ein Kanal des Vielkanalanalysators jeweils geöffnet ist) unter Berücksichtigung der Glättung. Innerhalb der Cirruswolke ergibt sich für Einzelspektren der statistische Fehler von  $R = \Sigma \text{Produkt-Ionen} / \Sigma \text{Edukt-Ionen}$  zu  $\Delta R/R \approx 30\%$ . Außerhalb der Wolke bei deutlich höheren HNO<sub>3</sub>-Linien zu etwa 12%. Diese 12% erklären auch die beobachteten "kleinskaligen" Schwankungen im HNO<sub>3</sub> recht genau, wie an Abbildung 8.7 zu sehen ist (Fehler von R noch ohne Berücksichtigung des Fehlers der Massendiskriminierung (s.u.)). Durch die relativ lange Reaktionszeit von 29 ms ist zwar die Produktlinie (m123) gut ausgebildet, Wandverluste der Ionen führen aber gleichzeitig zu einer insgesamt relativ niedrigen Zählrate und damit zu einem großen statistischen Fehler.
2. Als mögliche Gründe für 67 pptv "Untergrundsignal" (90 pptv minus 23 pptv aus Partikeln, 5 pptv abgeleitet aus den NO<sub>y</sub> Daten mit Enhancementfaktor 4.5 für das HNO<sub>3</sub>-Einlaßsystem) kommen in Betracht:
  - selbstproduziertes HNO<sub>3</sub> aus der Ionenquelle. NO<sub>2</sub> aus der Probenluft (oder auch selbstproduziert) reagiert mit in der Ionenquelle produziertem OH. Gegen diese Möglichkeit spricht die Tatsache, daß dann auch NO, welches in der Probenluft in größerer oder vergleichbarer Konzentration als NO<sub>2</sub> vorhanden sein sollte (und auch in vergleichbaren Mengen selbst produziert werden sollte), mit dem selbstproduzierten OH zu HONO reagieren müßte. Eine Linie m107 CO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HONO), wie auch eine m109 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HONO)) sind wenig ausgebildet, dies spricht gegen selbstproduziertes HNO<sub>3</sub> in dieser Meßsituation. *Stilp*, 1996, berichtet jedoch, daß CO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> mit HNO<sub>2</sub> schnell zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> und NO<sub>2</sub> reagiert [Sti96]. Die HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>-Linien bei m61, m79 usw. sind durchaus ausgebildet, könnten also ein Indiz dafür sein, daß das gemessene HNO<sub>3</sub>

doch selbstproduziert ist. Es ist jedoch zu bedenken, daß für die Bildung von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> auch noch andere Reaktionswege in Betracht kommen, z.B. die Bildung über HO<sub>2</sub>.

*Möhler* untersucht den Ratenkoeffizienten der HNO<sub>3</sub>-Reaktionen mit einer Ionenquelle, durch die nur N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, und CO<sub>2</sub> geleitet wurde. Probleme mit selbstproduziertem HNO<sub>3</sub> werden nicht erwähnt [Möh89]. Eine eigene Laboruntersuchung, inwieweit HNO<sub>3</sub> in einer offenen Ionenquelle selbst produziert wird - vor allem in der Gegenwart von H<sub>2</sub>O - konnte aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Derzeit wird von *Grimm* aus unserer Gruppe, eine solche Laboruntersuchung vorbereitet und durchgeführt [Gri00].

- die Wände des Strömungsrohres geben HNO<sub>3</sub> ab, wenn in der Gasphase kein HNO<sub>3</sub> vorhanden ist (Desorption). Innerhalb der Cirruswolke dürften die Wände besonders kalt gewesen sein, und die Luftfeuchtigkeit war relativ hoch. Beides spricht gegen eine Desorption. Hinzu kommt, daß durch unser Strömungsrohr (Ø 4cm) ein sehr großer, turbulenter Probengasfluß von 3300 l/min strömt. Dieser Fluß sollte die Wandkontakte durch die kurze Aufenthaltszeit des Probengases im Strömungsrohr (50 ms) minimieren. Allerdings zeigt eine einfache Abschätzung: ein Monolayer HNO<sub>3</sub> auf den Wänden des Strömungsrohres bestünde aus  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} * 2 * \pi * 2 \text{cm} * 220 \text{cm} \approx 2.8 \times 10^{18}$  Molekülen ("Plätze" für HNO<sub>3</sub> pro cm<sup>2</sup> Edelstahlrohr:  $1 \times 10^{15}$  angenommen nach *Zondlo et al.* für Eis). 100 pptv entsprechen  $8 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$ . Bei einem Fluß von 55 000 cm<sup>3</sup>/s folgt also, daß 100 pptv HNO<sub>3</sub> 17 h lang durch ein Monolayer HNO<sub>3</sub> von den Wänden bereitgestellt werden könnten, einen linearen Abbau angenommen. Wie wahrscheinlich ein solcher Desorptionsprozeß speziell unter den herrschenden Bedingungen ist, läßt sich nur schwer abschätzen, zumal desorbierende HNO<sub>3</sub> zunächst durch eine laminare Grenzschicht unbekannter Dicke diffundieren muß. Hinzu kommt, daß die HNO<sub>3</sub> auch mit chemischen Verbindungen an und in der Wand reagieren könnte, sei es mit dem Eisen des Edelstahls selbst, oder auch mit NH<sub>3</sub> Verunreinigungen. Diese Reaktionsprodukte wären deutlich weniger volatil und würden wiederum die Abgabe von HNO<sub>3</sub> in den Probengasfluß vermindern.

Auch in diesem Punkt erwähnt *Möhler* keine Probleme hinsichtlich HNO<sub>3</sub>, das von den Wänden desorbiert.

- Bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie auch bei SO<sub>2</sub> fällt das Meßsignal nach Abschalten der Eichquelle innerhalb von wenigen Sekunden auf wenige pptv (<10pptv) zurück, auch nachdem über längere Zeiträume große Mengen eingelassen wurden. Allerdings ist SO<sub>2</sub> viel weniger klebrig als HNO<sub>3</sub>, und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat einen viel niedrigeren Dampfdruck. Erste Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen von Frank Grimm zeigen ebenfalls keine Desorption von HNO<sub>3</sub> von den Strömungsrohrwänden.
- in der Linie 123 "versteckt" sich ein weiteres Ion gleicher Masse, dessen Identität nicht HNO<sub>3</sub> ist. Ein solches Ion ist uns nicht bekannt, in Fragmentierungsstudien im Labor wurde ein solches weiteres Ion nicht beobachtet.
- ein Leck im Leitungssystem, das dazu führt, daß HNO<sub>3</sub>-reiche Luft der Flugzeugkabine in das Strömungsrohr gesogen wird. Dies erscheint sehr unwahrscheinlich, denn dann dürften z.B. auch die stratosphärischen Spektren eine größere Hydratisierung aufweisen; bei angenommenen 7 ppbv HNO<sub>3</sub> in der Flugzeugkabinenluft würden 70 pptv HNO<sub>3</sub> bei einer Leckrate von 7.5 slm entstehen (Fluß im SR: 3300 l/min bei 235 hPa). Ein solch großes Leck wäre während des Fluges aufgefallen, z.B. aufgrund der Druckmessung im Strömungsrohr vor Öffnen des Deckenventils.

### 3. Weitere Fehler:

- Unsicherheit des Ratenkoeffizienten  $k$  für die Reaktion von hydratisierten  $\text{CO}_3^-$  mit  $\text{HNO}_3$ :  $\Delta k/k \approx 40\%$ ;  $k = 2.0 \pm 0.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ([Möh91], korrigiert nach [Hue96]). Die Korrektur von +20% gegenüber dem alten Wert von *Möhler und Arnold, 1991*, wird in dieser Arbeit zum ersten Mal berücksichtigt. Da die Argumentation von *Huey, 1996*, überzeugt, daß die Reaktion mit Stoßrate ablaufen sollte, wird empfohlen auch in Zukunft zu diesem größeren Ratenkoeffizienten überzugehen. Die Veröffentlichung von *Huey* wurde mir erst zum Ende der vorliegenden Arbeit bekannt und floß daher nicht mehr in die Veröffentlichungen von *Feigl et al., 1998*, und *Meilinger et al., 1998*, ein. Die neu veröffentlichten Bestimmung von  $k$  durch *Guimbaud et al., 1998*, geben für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit  $\text{HNO}_3$  bei Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) einen Wert von  $1.2 \pm 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ; bei  $T = -61^\circ\text{C}$  mißt diese Gruppe einen Wert von  $2.4 \pm 0.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Interpoliert man diese Werte linear auf die im Strömungsrohr gemessenen  $-38^\circ\text{C}$ , so erhält man  $2.1 \times 10^{-9}$  als Ratenkoeffizienten, liegt also sehr nahe am benutzten Wert. Eine Druckabhängigkeit der Reaktion wurde bei  $p > 1 \text{ hPa}$  nicht festgestellt. Die Reaktion scheint auch vom Grad der Hydratisierung abzuhängen (größere  $k$  bei stärkerer Hydratisierung), aber dafür liegen keine weiteren Zahlen fest [Gui98].
- Fehler in der Bestimmung der Reaktionszeit  $\tau$ :  $\Delta\tau/\tau \approx 30\%$ . Da das zur Bestimmung der Gasgeschwindigkeit eingesetzte Anemometer nicht in laminaren Bedingungen und nicht bei Normaldruck mißt, müssen die Meßwerte korrigiert werden (Korrekturfaktor 0.7 nach [Kle93]). Dieser Korrekturfaktor scheint jedoch von Anemometer zu Anemometer unterschiedlich zu sein und von der genauen Strömungsrohrgeometrie sowie der Reynoldszahl abzuhängen. Weiterhin können mittlere Gasgeschwindigkeit und mittlere Ionengeschwindigkeit geringfügig unterschiedlich sein. Daher erhöht sich der Meßfehler des Anemometers auf ca. 30%.
- Fehler in der Bestimmung der Massendiskriminierung des Spektrometers:  $\Delta\text{MD} \approx 30\%$ . Die Abweichungen zwischen Massendiskriminierungsfunktionen, die während der Meßkampagne bestimmt und solchen, die in der Vorbereitungsphase vor der Kampagne abgeleitet wurden, beträgt bis zu 30% für den Massenbereich zwischen  $m60$  und  $m141$  (s. Anhang 10.1).
- Unsicherheiten in der Kenntnis der Ionenevolution  $\Delta\text{IE}/\text{IE} \approx 20\%$ . Je nachdem, ob  $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $m106$  und  $m105$  als Parallelprodukt der  $\text{CO}_3^-$ -Ionen aufgefaßt werden. Hieraus resultiert innerhalb der Cirruswolke ein Fehler im  $\text{HNO}_3$  von bis zu 20%. Berücksichtigung weiterer Linien als Parallelprodukte führt zu höheren  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen.
- Eine Rückreaktion/Fragmentierung von  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$  ist wegen der starken Anbindung des  $\text{HNO}_3$ -Moleküls unwahrscheinlich. Das Vorhandensein einer Rückreaktion würde zur Unterschätzung der  $\text{HNO}_3$  Konzentration führen.
- Fragmentierung der  $\text{CO}_3^-(\text{HNO}_3)$  hinter der Einlaßöffnung zum Massenspektrometer würde zu einer Unterschätzung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration führen. Aus der Messung der natürlichen Ionen (z.B. Zeitabschnitt 11:30-11:50 UTC) zeigt sich, daß kaum  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in den Spektren zu sehen sind, während  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$  stark vorhanden ist, daß dieser Effekt im vorliegenden Fall gering ist, wie die Untersuchungen von *J. Schneider* zeigen, kann dieser Effekt jedoch beträchtlich sein [Schn97a]. Der Effekt ist von der genauen Geometrie des Spektrometers, sowie von den eingestellten Achs- und Brubakerspannungen abhängig.
- Wandverluste von  $\text{HNO}_3$  an den Wänden des Strömungsrohres würden zu einer Unterschätzung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration führen, der große Durchmesser des Strömungsrohres von 4 cm und der schnelle passive Fluß, sollen die Wandverluste minimieren.

- Sonstige Fehler (beispielsweise der Druck- und Temperaturmessung) sind vergleichsweise klein und können gegen die großen Fehler vernachlässigt werden.

Alle Fehler sind voneinander unabhängig und addieren sich nach Gauß:

$$\Delta_{ges} = \sqrt{\Delta_{stat}^2 + \Delta_k^2 + \Delta_\tau^2 + \Delta_{MD}^2 + \Delta_{IE}^2} = \sqrt{0.3^2 + 0.4^2 + 0.3^2 + 0.3^2 + 0.2^2} = 68\% \quad (8.5)$$

Nimmt man zu diesem Fehler noch einen "Fehler" durch Untergrund-HNO<sub>3</sub> bzw. Fehler durch das Abziehen der vollen Höhe der m105 (maximal-Abschätzung) von geschätzten 40% hinzu, so erhält man den in [Fei98], [Mei98] und in Abbildung 8.10 angegebenen Gesamtfehler von 80%.

Abschließend bleibt festzustellen, daß ein Untergrund von 70 pptv nicht auszuschließen ist, aber auch nicht unbedingt plausibel erscheint. Leider existiert keine in-flight-Nulleichung! Um in Zukunft gerade bei besonders kleinen HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen eine gesicherte Datenqualität zu gewährleisten, ist eine solche Nullmessung (am besten in Verbindung mit einer in-flight Kalibration) wohl unumgänglich. Bei dem verwendeten großen Probengasdurchfluß ist dies nur sehr schwer zu realisieren. Daher scheint ein Übergang zu einem bepumpten System mit kleineren Probengasflüssen, mit teflonbeschichteten, möglicherweise gleichmäßig beheizten Leitungen und mit einer separaten Ionenquelle, in der die Bildung von selbstproduziertem HNO<sub>3</sub> sicher unterbunden werden kann, unumgänglich. Die bisherigen Erfahrungen mit solchen bepumpten Systemen zeigen allerdings, daß neue Probleme auftreten, wie z. B. eine unvollständige Durchmischung der aus der separaten Ionenquelle injizierten Ionen (Abschnitt 4.6). Eine Alternative zu einem bepumpten System wäre ein Übergang zu einem System mit noch größeren Probengasflüssen. Dies würde zu einer verkürzten Aufenthaltszeit, kleinerem Enhancementfaktor und geringerer Temperaturerhöhung im Probengas führen. Das beschränkte Platzangebot in der Falcon läßt auch eine solche Lösung unrealistisch erscheinen.

Eine abschließende Entscheidung welche der beiden Interpretationen die richtige ist, kann ohne weitere Messungen in vergleichbaren meteorologischen Situationen mit verbesserten Meßsystemen, die auf diese spezielle Meßsituation zugeschnitten sind, nicht vorgenommen werden.

Es kann jedoch festgehalten werden, daß in dieser Luftmasse keinesfalls genügend HNO<sub>3</sub> vorhanden war, um ein vollständiges Monolayer, oder auch nur 10% eines Monolayers auf den vorhandenen Eispartikeln aufzubringen.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die VACA-Methode (Volatile Aerosol Component Analyser) zur Bestimmung von Aerosolschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ ) wesentlich fortentwickelt und erstmalig flugzeuggetragen eingesetzt werden. Das Verfahren beruht darauf,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Temperaturen von ca.  $100^\circ\text{C}$  aus Aerosolpartikeln zu verdampfen und anschließend die gasförmige Schwefelsäure mit Hilfe von Ionen-Molekül-Reaktionen massenspektrometrisch nachzuweisen. Durch eine Umstellung des Heizmechanismus wurde die Nachweiseffizienz wesentlich verbessert. Optimierungen des verwendeten Massenspektrometers und der eingestellten Bedingungen im Strömungsreaktor führten zu einer erheblichen Steigerung der Auflösung der Massenspektren und der Nachweisempfindlichkeit (vgl. [Cur96]). Durch Laboruntersuchungen konnte das VACA-System kalibriert werden. Einflüsse von Heiztemperatur, Strömungsrohrdruck, Gasfluß durch den Strömungsreaktor, Gasfluß durch die Ionenquelle, instrumentellem Untergrund und Aerosolpartikelgröße wurden untersucht und charakterisiert.

Der Meßaufbau wurde für flugzeuggetragene Messungen angepaßt und das VACA-System erstmalig flugzeuggetragen zur Messung von Aerosolschwefelsäure in der Freien Troposphäre und im Abgas von Düsenflugzeugen eingesetzt. Bei Messungen in der Freien Troposphäre, die im Rahmen der ACE 2 Meßkampagne in der Umgebung von Teneriffa stattfanden, wurden Vertikalprofile der Aerosolschwefelsäure in Höhen zwischen 2 und 14 km bestimmt. In diesen Profilen zeigte sich wiederholt eine ausgeprägte Schichtung der Aerosolschwefelsäure in ca. 5 km Höhe. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Volumenmischungsverhältnisse innerhalb dieser Schicht betragen bis zu 450 pptv, außerhalb der Schicht wurden typische Werte von 10-150 pptv gemessen. Durch Vergleich der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Messungen mit Bestimmungen der Gesamtmasse von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $< 1.3 \mu\text{m}$  (Universität Stockholm) zeigte sich, daß in Höhen oberhalb von 4 km die Partikel vorwiegend aus Schwefelsäure bestehen (ca. 70 Gew.-%).

Im Rahmen der Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6 wurde das VACA-System bei Verfolgungsflügen hinter Düsenflugzeugen eingesetzt. Es gelang erstmalig der direkte Nachweis von Schwefelsäure im Abgas eines Düsenflugzeugs im Flug. Bei einem Treibstoffschwefelgehalt von 2700 ppm wurde eine Untergrenze des Schwefelkonversionsfaktors  $\varepsilon > 0.4 \%$  abgeleitet. Die SULFUR 6 Messungen ergaben einen  $\varepsilon$ -Wert von  $3.3 \pm 1.8\%$ , gemessen im Abgas einer B-737. Durch weitere Labormessungen muß für letzteren Wert geklärt werden, ob es sich auch hier nur um eine Untergrenze handelt, oder ob dies den wahren Wert beschreibt.

Ebenfalls erstmalig wurden mit Messungen in der Integralmode des Massenspektrometers massereiche Chemi-Ionen ( $m > 450 \text{ amu}$ ) im Abgasstrahl eines Düsenflugzeugs im Flug beobachtet. Eine Untergrenze für die Konzentration der Chemi-Ionen von  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  bei einem Plume-Alter von einer Sekunde wurde abgeschätzt. Die Ionen-Messung korreliert eng mit der Temperaturerhöhung im Abgasstrahl. Die These, daß Chemi-Ionen-Cluster als Nukleationskeime für eine eigene Aerosol-Mode im Abgasstrahl dienen, wird durch diese Messungen unterstützt.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit  $\text{HNO}_3$ -Messungen vorgestellt, die in einer Cirruswolke in der polaren Troposphäre durchgeführt wurden. Die Probleme und Fehlergrenzen dieser

Messung wurden diskutiert. Die Messung erlaubt in Verbindung mit Messungen des reaktiven Stickstoffs (Gas- und Partikelphase) und der Partikelgrößenverteilung zwei unterschiedliche Interpretationen zur Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  an der Oberfläche von Eispartikeln. Eine Interpretation besagt, daß alle verfügbare Salpetersäure an den Eispartikeloberflächen aufgenommen wird, in der Luftmasse aber nur wenig  $\text{HNO}_3$  enthalten war. Durch Meßfehler wird entweder die gemessene  $\text{HNO}_3$  überschätzt, oder das gemessene in Partikeln enthaltene  $\text{NO}_y$  wird unterschätzt. Die alternative Interpretation dagegen besagt, daß weniger als ein Prozent eines Monolayers  $\text{HNO}_3$  an den Eispartikeln aufgenommen wird, und das beobachtete Partikel- $\text{NO}_y$  in kleineren Aerosolpartikeln und nicht in den Cirruswolkeneteilchen gebunden ist. Um die Datenqualität bei ähnlichen  $\text{HNO}_3$ -Messungen in der Zukunft zu verbessern, wird eine instrumentelle Weiterentwicklung, bei der eine in-flight Nullmessung und eine in-flight Kalibration durchgeführt werden können, für notwendig erachtet.

Einige Verbesserungen des VACA-Systems sind denkbar. Eine Umstellung der Nitrat-Ionenquelle auf einen Betrieb mit reinem  $\text{NO}_2$  und mit einem radioaktiven Präparat könnte das Untergrundsignal senken und so die Nachweisgrenze verbessern. Eine veränderte Konstruktion zur Injektion der Ionen in das Probengas könnte Probleme bei der Vermischung von Ionen und Probengas vermindern. Ein neuer Hochfrequenzoszillator, der es erlaubt, einzelne Massenlinien gezielt anzusteuern, anstatt immer den gesamten Massenbereich zu durchfahren, könnte die zeitliche Auflösung und die Zählratenstatistik der VACA-Messungen verbessern.

Zur Absicherung der durchgeführten Kalibrationen sollte ein Vergleich mit Filtermessungen durchgeführt werden. Um die Kalibration der SULFUR 6 Messungen zu verbessern, sollten mit Hilfe eines Nukleationsofens und eines Vienna-Type DMA Aerosolteilchen erzeugt werden, die genauso klein sind, wie die neu gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel im Flugzeugabgas. Eine in-flight Kalibration wäre für die VACA-Messungen wünschenswert. Diese dürfte aber nur sehr schwer zu realisieren sein, zumindest in einem kleinen Flugzeug wie der Falcon.

Weitere flugzeuggetragene Messungen mit dem VACA-System in der Freien Troposphäre könnten klären, ob eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolschicht, wie sie während der ACE 2-Messungen beobachtet wurde, ein ungewöhnlicher Zufall oder ein häufig anzutreffendes Phänomen ist. Mit zusätzlichen Messungen im Flugzeugabgas könnte untersucht werden, ob die Konversionsrate  $\epsilon$  vom Schwefelgehalt des Treibstoffs, vom Triebwerkstyp und/oder vom Lastzustand des Triebwerks abhängt. Insbesondere eine Messung bei einem typischen Treibstoffschwefelgehalt von 200-500 ppmm wäre sinnvoll.

Es würde sich anbieten, die Messungen durch eine Erweiterung des Temperaturbereichs auch auf Ammoniumsulfat auszuweiten. Damit wäre eine Messung des sogenannten "total sulfate" im Aerosol möglich. Eine Ausweitung der Aerosolkompositionsanalyse auf den Spurenstoff  $\text{HNO}_3$  durch die Verwendung einer anderen Ionenquelle, die nicht selbst  $\text{HNO}_3$  produziert, wäre ebenfalls interessant. Allerdings ist bei  $\text{HNO}_3$  die Unterscheidung zwischen Aerosalsalpetersäure und Gasphasensalpetersäure meist komplizierter als bei Schwefelsäure.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die VACA-Methode geeignet ist, den Schwefelsäureanteil im Aerosol mit hoher zeitlicher Auflösung und einer niedrigen Nachweisgrenze zu bestimmen. Sie stellt damit eine wichtige Erweiterung der bisherigen Meßinstrumente und Methoden zur Analyse von Aerosolpartikeln dar.

## 10 Anhang

### 10.1 Massendiskriminierung

In Kapitel 3.2.1 wurde bereits ausgeführt, daß bei guter Auflösung der Spektren eine massenabhängige Diskriminierung der Zählrate der Ionen am Channeltron zu erwarten ist. Um diese Korrektur zu ermitteln, wird ein Spektrum mit sehr breiter Massenauflösung, der sogenannten "B-Mode", aufgenommen. In dieser Einstellung liegen idealerweise alle Ionen, die durch die Einlaßöffnung in den Spektrometerraum eindringen auf der Akzeptanzfläche des Quadrupolsystems; es bilden sich trapezförmige Massenlinien. Dieses Spektrum wird verglichen mit einem Massenspektrum, das mit der gewünschten guten Massenauflösung unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen wurde (vgl. Abbildung 10.1). Aus dem Verhältnis der Peakhöhen erhält man die Korrekturfunktion. Die Korrekturfunktion wird -zur besseren Vergleichbarkeit- für die am wenigsten diskriminierte Linie auf 1 normiert. Die im Rahmen dieser Arbeit experimentell für die unterschiedlichen Meßkampagnen bestimmten Massendiskriminierungsfunktionen sind in Abbildung 10.2 a) - e) gezeigt.

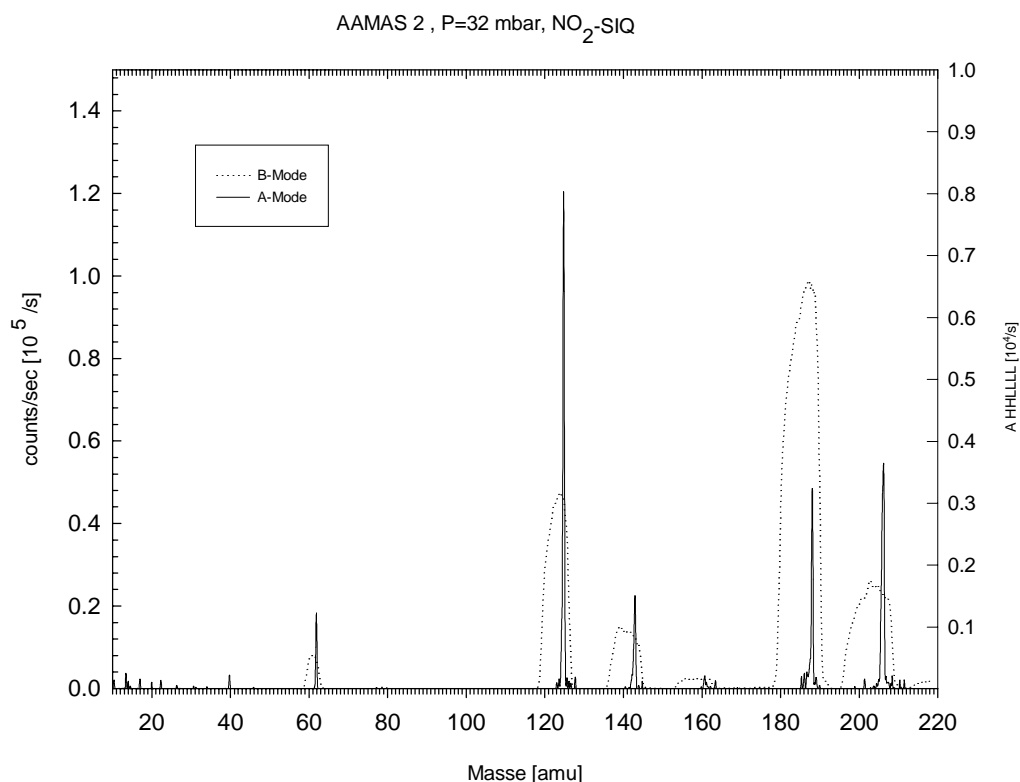


Abbildung 10.1: A- und B-Moden-Spektrum im Vergleich (AAMAS 2 mit den Sulfur 6-Einstellungen). Man erkennt die trapezförmigen Linien in der B-Mode.

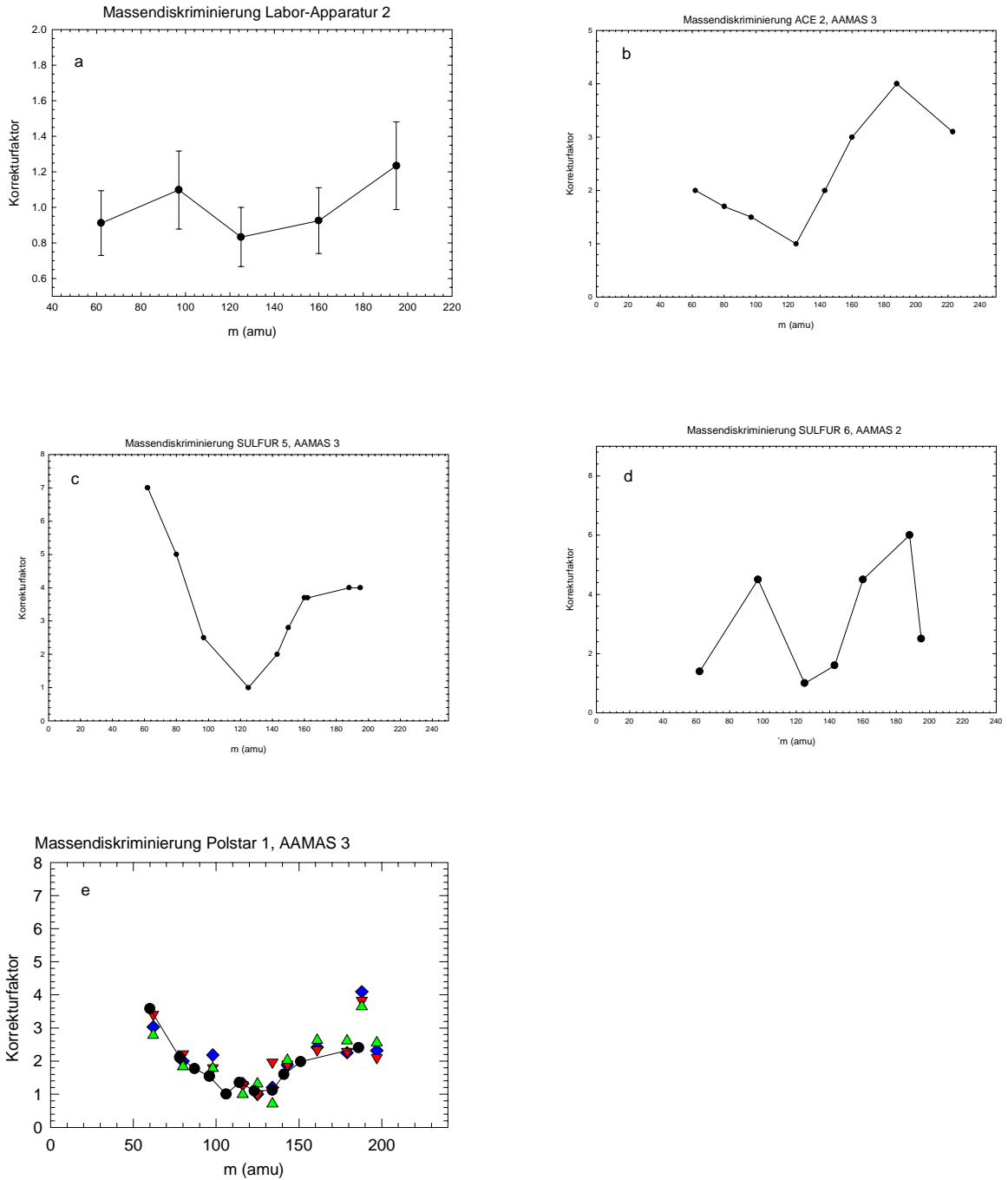


Abbildung 10.2: Massendiskriminierungen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer. a) Labor-Massenspektrometer Apparatur 2, b) AAMAS 3 mit den ACE 2-Spektrometereinstellungen, c) AAMAS 3 mit den SULFUR 5-Einstellungen, d) AAMAS 2 mit den SULFUR 6-Einstellungen, e) AAMAS 3 mit den POLSTAR-Einstellungen, Labor-Eichung (schwarze Kreise), in-flight-Eichung (sonstige Symbole).