INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Ralph Tiede
aus Hamburg
Tag der mündl. Prüfung: 12. Juli 2000

Chemiionisations-Massenspektrometrie von HNO_3 an einer Simulationskammer für stratosphärische Aerosole

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Schurath
Prof. Dr. Konrad Mauersberger

Chemiionisations-Massenspektrometrie von HNO_3 an einer Simulationskammer für stratosphärische Aerosole

An der AIDA-Aerosolkammer am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrum Karlsruhe wurde die Aufnahme von HNO_3 in Schwefelsäure-Aerosolpartikel unter annähernd stratosphärischen Bedingungen untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Chemiionisations-Massenspektrometer (CIMS) zur quantitativen Bestimmung der HNO_3-Gesamtmenge im Aerosol (Summe aus Gas- und Partikelanteil) aufgebaut. Für den Nachweis wird eine Probe durch beheizte Teflonleitungen aus der Kammer entnommen. Vor Erreichen der Detektionszone, einem Strömungsrohr, verdampft HNO_3 vollständig von den Partikeln. Dort angelangt wird die Probe mit gasförmigen SF_6^--Ionen vermischt. Durch Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen SF_6^- und HNO_3 entstehen dabei sekundäre Ionen wie z.B. NO_3^-HF die mit einem Ionenfallenmassenspektrometer nachgewiesen werden. Das System wurde mit einer unabhängig quantifizierten HNO_3-Quelle kalibriert und erlaubt den quantitativen Nachweis von HNO_3-Mischungsverhältnissen zwischen 1 und 300 ppbv bei einem Arbeitsdruck von 140 hPa. Die Experimente mit HNO_3/H_2O und $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Teilchen wurden in einem Temperaturbereich von 183 bis 233 K durchgeführt. Die Messergebnisse wurden mit einem Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung verglichen und konnten dieses verifizieren. In Abkühlphasen, ausgelöst durch schnelle Druckabsenkungen in der Kammer, wurden Sättigungsverhältnisse bezüglich Eis von $1{,}4 \pm 0{,}1$ erreicht. Ferner wurden in diesen Perioden die Einflüsse von Nicht-Gleichgewichtsprozessen und Partikelgrößenverteilungen auf die Partikelzusammensetzung.

Chemical Ionisation Mass Spectrometry for the detection of HNO_3 in a simulation chamber for stratospheric aerosols

The uptake of HNO_3 into sulphuric acid particles at near stratospheric conditions was studied in the AIDA aerosol chamber at the Institut für Meteorologie und Klimaforschung at Forschungszentrum Karlsruhe. A Chemical Ionisation Mass Spectrometer (CIMS) was constructed for the detection of total HNO_3 concentrations (i.e. sum of particle and gas phase concentrations). Within the sampling line all particulate HNO_3 is evaporated. In a flow tube the sample is mixed with externally produced SF_6^- ions. Secondary ions are produced by ion-molecule-reactions and detected by ion trap mass spectrometry. The system is calibrated by addition of known amounts of HNO_3 from a permeation source. HNO_3 mixing ratios from 1 to 300 ppbv (at 140 hPa and 200 K) can quantitatively be measured. The experiments were performed at temperatures between 183 and 233 K. The results verified a thermodynamic equillibrium model at temperatures down to 188 K. By adiabatic pressure decreases ice saturation ratios of 1.4 ± 0.1 were reached which did not induce crystallization of $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ particles. During these periods, the influence of non-equillibrium processes and particle size distribtutions on particle compositions were studied.

für Marianne

Danksagung

An dieser Stelle möchte mich bei allen bedanken, die mich auf die eine oder andere Weise bei meiner Arbeit unterstützt haben. Insbesondere danke ich:

Dem Forschungszentrum Karlsruhe für die guten Arbeitsbedingungen und die finanzielle Unterstützung.

Prof. Ulrich Schurath für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit.

Prof. Konrad Mauersberger für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ottmar Möhler für viele Diskussionen, seinen Rat, sowie die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern des IMK 3 für die gute Atmosphäre und die Unterstützung besonders in den "Kryo-Kampagnen", Betty Kranz und Niels Vollrath für unermüdliche IC-Messungen, Volker Proksch für die massenspektrometrischen Flurgeschichten und eine Menge Tee, Aline Nink, Harald Saathoff, Marco Seifert, Martin Schnaiter und Stefan Kamm für viele freundschaftliche Diskussionen. Der AIDA-Technikcrew Claudia Tromm, Georg Scheurig und Rainer Buschbacher, sowie Meinhard Koyro (danke, für immer lauffähige Rechner), Rita Roselieb, Helmut Bunz, Karl-Heinz Naumann, Werner Schöck und Wolfgang Lindner für die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Peter Zink für die ausdauernde und konstruktive Zusammenarbeit vor, während und nach den Messkampagnen. Daniel Knopf, Uli Schild, Jochen Schreiner und Christiane Voigt für ihre Unterstützung in Heidelberg und an der AIDA.

Niels Larsen für die Bereitstellung des PSC-Modell-Programmcodes und die Hilfestellung bei dessen Anwendung und Modifikation.

Der FZK-Hauptwerkstatt und der Glasbläserei für die Umsetzung und Hilfestellung beim Aufbau verschiedenster Apparaturen.

Besonderer Dank gebührt jedoch Marianne Denegri, die mich immer wieder in die Realität zurückholt. Ohne ihre Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie und allen meinen Freunden bedanken, die mich auch im "fernen Süden" nicht allein ließen.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung 1

2 Wissenschaftlicher Hintergrund 5

2.1 Partikel in der Stratosphäre 5

2.2 Modellierung unterkühlter Lösungen aus HNO_3, H_2SO_4 und H_2O 10

2.3 Der Einfluss der Partikelgröße auf die Thermodynamik 13

2.3.1 Phasen 13

2.3.2 Thermodynamische Gleichgewichte 13

2.3.3 Freiheitsgrade bei Aerosolsystemen 14

2.4 Ziele der AIDA-Experimente 16

3 Messung von HNO_3 19

3.1 Spurengasmessung mit CIMS 19

3.2 Reaktionskinetik und -schemata 21

3.2.1 Reaktionskinetik 22

3.2.2 HNO_3-Nachweis mit SF_6^- 29

3.3 Ionenquelle 34

3.4 Probenahme 36

3.4.1 Transmission von HNO_3 durch Rohrleitungen 36

3.4.2 Partikel contra Gasphase 38

3.5 Strömungsrohr 44

3.6 Detektion der Ionen 48

3.6.1 Ionenfallen Massenspektrometrie 48

3.6.2 Esquire-MS 53

4 Kalibration 55

4.1 Der Kalibrationsaufbau 56

4.2 Kalibrationsergebnisse 57

4.2.1 Kalibration der Permeationsquelle 57

4.2.2 Massenspektrum und Massendiskriminierung 59

4.2.3 Kurzzeit-Verhalten 62

4.2.4 Langzeit-Stabilität und Druckabhängigkeit 64

4.2.5 Bestimmung der Kalibrationsfaktoren 66

4.2.6 Fehlerrechnung 71

5 Experimente an der AIDA-Aerosolkammer 73

5.1 Die AIDA Aerosolkammer 73

5.1.1 Anlagentechnik 74

5.1.2 Spurenstoffeinleitung 77

5.1.3 Analytik 86

5.2 Modellrechnungen 93

6 Ergebnisse und Diskussion 99

6.1 Experimente mit HNO_3/H_2O-Teilchen 100

6.1.1 Experiment bei 191 K und 20% relativer Eisfeuchte 101

6.1.2 Experiment bei 183 K und 100% relativer Eisfeuchte 103

6.1.3 Zusammenfassung der Experimente mit HNO_3/H_2O-Teilchen 105

6.2 Experimente mit ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Teilchen 106

6.2.1 Experiment bei 199 K 107

6.2.2 Experiment bei 188 K 128

6.2.3 Zusammenfassung der Experimente mit $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Teilchen 141

7 Schlussfolgerungen und Ausblick 143

8 Abkürzungsverzeichnis 147

9 Literatur 149

1 EINLEITUNG

In den vergangenen drei Jahrzehnten wurde deutlich, dass der anthropogene Einfluss auf die Stratosphäre nicht zu vernachlässigen ist. In der dort vorhandenen Ozonschicht wird der überwiegende Teil der solaren UV Strahlung absorbiert. UV Strahlung ist potentiell für alle Organismen schädlich und wirkt insbesondere cancerogen. Mit der Erkenntnis, dass die Ozonschicht durch Stickoxid-Emissionen von geplanten, hoch fliegenden Überschallflugzeugen (Crutzen, 1970, 1971) und durch Chlor von emittierten Fluorkohlenwasserstoffen (FCKW, Molina and Rowland, 1974, Cicerone et al. 1974) vermindert werden kann, trat die Stratosphäre, also die atmosphärischen Luftschichten zwischen etwa 10 und 50 km Höhe, verstärkt in das wissenschaftliche Interesse. Erst 1985 wurde dieser Ozonverlust von Farman et al. (1985) für die Stratosphärenschichten über der Antarktis nachgewiesen. Seitdem wurde jedes Jahr im Frühling der Südhemisphäre erneut eine dramatische Ausdünnung der schützenden Ozonschicht über der Antarktis beobachtet. Dieses Phänomen ist als antarktisches "Ozonloch" bekannt geworden. 1995 erhielten Crutzen, Molina und Rowland den Nobelpreis in Chemie für ihre Pionierarbeiten auf diesem Gebiet.

Die Ozonzerstörung wird erst möglich durch den Einfluss von heterogenen Reaktionen auf Partikeln des stratosphärischen Hintergrundaerosols und der sich im Winter im polaren Vortex bildenden Wolken, den "Polar Stratospheric Clouds, PSC" (z.B. Fiocco und Larsen 1997). Die Partikel beeinflussen vornehmlich durch drei verschiedene Mechanismen die Chemie der Stratosphäre.

So ist die Umwandlung der Chlor-Reservoirspezies HOCl, HCl und $ClONO_2$ in das reaktive Cl_2 durch Reaktionen wie

Gl. 1.1 $$HCl + ClONO_2 \xrightarrow{\text{Partikel}} Cl_2 + HNO_3$$

Gl. 1.2 $$HOCl + HCl \xrightarrow{\text{Partikel}} Cl_2 + H_2O$$

auf Partikeloberflächen beschleunigt. Das dabei frei werdende Cl_2 kann in katalytischen Zyklen Ozon zerstören (Molina und Rowland, 1974, Molina und Molina 1987). Die Reaktionsraten hängen entscheidend von Phase und chemischer

Zusammensetzung der Partikeloberflächen ab (Carslaw et al. 1999b). Neben Reaktionen auf festen Oberflächen haben auch heterogene Reaktionen in flüssigen Partikeln eine große Bedeutung (z.B. Tolbert et al. 1988, Hanson und Ravishankara, 1991, 1993, Zhang et al. 1994). Deshalb ist die Löslichkeit der an der Ozonzerstörung beteiligten Gase eine entscheidende Größe.

Ein weiterer wichtiger Prozess ist die Umwandlung von NO_x ($NO + NO_2$) in HNO_3 über die Reaktionsschritte:

Gl. 1.3 $$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$$

Gl. 1.4 $$NO_2 + NO_3 + M \longrightarrow N_2O_5 + M$$

Gl. 1.5 $$N_2O_5 + H_2O(s) \longrightarrow 2\ HNO_3(s)$$

Dabei ist M ein beliebiger Stoßpartner in der Gasphase und der Index s kennzeichnet Spezies auf der Partikeloberfläche. Durch diese Umwandlung wird die Deaktivierung von aktiviertem Chlor durch NO_x verhindert (Denoxifizierung). Der dadurch entstehende NO_x-Mangel wird allerdings bei Sonnenaufgang durch die Photolyse von HNO_3 in NO_2 und OH vermindert.

Bei Temperaturen nahe des Eisfrostpunktes wird HNO_3 jedoch reversibel auf den Partikeln adsorbiert und der Gasphase entzogen. Durch Absinken der Partikel im Laufe des polaren Winters kommt es schließlich zur vertikalen Umverteilung von HNO_3 (Denitrifikation). Dadurch stehen auch nach Sonnenaufgang und gestiegenen Temperaturen weniger Stickoxide zur Bindung des freien Chlors in den Reservoirspezies wie $ClONO_2$ zur Verfügung und es kann zur verstärkten Ozonzerstörung kommen (Fiocco et al. 1997). Insbesondere für die Denitrifizierung sind feste Partikel und wie unten noch diskutiert werden wird, Temperaturen unterhalb des Eisfrostpunktes notwendig. In der Antarktis fallen im Winter die Temperaturen regelmäßig über längere Zeiträume unter diese Temperatur, in der Arktis hingegen nicht. Trotzdem konnte eine Denitrifizierung der arktischen Stratosphäre experimentell beobachtet werden (Waibel et al., 1999), was u.a. auf mesoskalige Temperaturerniedrigungen in durch Bergkämme induzierten Leewellen zurückgeführt wurde. Wegen der in einigen Modellen prognostizierten niedrigeren Temperaturen der Stratosphäre für das beginnende 21ste Jahrhundert wurde weiterhin über eine Zunahme von PSCs und auch über eine verstärkte Ozonzerstörung spekuliert (Waibel et al., 1999), obwohl inzwischen in internationalen Abkommen (Montreal 1987 und Folgeverträge) die Verminderung der FCKW Emissionen vereinbart wurde und dieses bereits Wirkung zeigt (Solomon, 1999). Die Bildungsbedingungen, Zusammensetzung und thermodynamische Phase der Wolkenpartikel sind jedoch nur unzureichend verstanden (z.B. Larsen, 2000c, WMO 1995, 1999). Für eine Vorhersage der Entwicklung der Ozonschicht, insbesondere über der Arktis, ist die Kenntnis dieser Prozesse allerdings unerlässlich.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des FuE-Projektes: Erzeugung, physikalisch-chemische Eigenschaften und heterogene Chemie von atmosphärischen Kryoaerosolen" des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) im Forschungszentrum Karlsruhe (FZK). Das Projekt wird in einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Kernphysik (MPI-K) in Heidelberg durchgeführt. Das übergeordnete wissenschaftliche Ziel ist es, die Zusammensetzung, Phasen und Phasenwechsel von atmosphärisch relevanten Aerosolpartikeln bei stratosphärisch relevanten Bedingungen zu untersuchen. Die Experimente sollen insbesondere zum Verständnis der Genese und Evolution von PSC-Partikeln beitragen.

Die Messungen wurden an der AIDA-Aerosolkammer (Aerosols Interactions and Dynamics in the Atmosphere) des IMK durchgeführt. Im Verlauf der Arbeit wurde ein Ionenfallen-Massenspektrometer mit chemischer Ionisation, im folgenden als CIMS bezeichnet, zur Detektion von Salpetersäure aufgebaut und kalibriert. Das Messprinzip beruht auf der Nutzung von Reaktionen zwischen gasförmigen Ionen und neutralen Molekülen (Ionen-Molekül-Reaktionen, IMR). Dazu wird in einer externen Ionenquelle ein Gemisch aus Trägergas und einer Ionenspezies, dem Primär-Ion SF_6^-, hergestellt. Dieses wird kontinuierlich in ein Strömungsrohr zusammen mit einer Probe der zu analysierenden Luft geleitet. Die Probe muss dabei, um HNO_3-Transmissionsverluste zu vermeiden, durch eine beheizte Teflonleitung in das Strömungsrohr geleitet werden. Beim Erwärmen verdampft HNO_3 vollständig von den Partikeln. Im Strömungsrohr reagieren die Primär-Ionen selektiv mit einigen Spurengasen und bilden neue Produkt-Ionen, die im Idealfall spezifisch für das jeweilige Spurengas sind. Am Ende des Strömungsrohres wird ein Teil des Gas-Ionengemisches durch eine Lochblende in den Rezipienten des Massenspektrometers gepumpt. Dort werden die Ionen von den neutralen Gasmolekülen mit elektrostatischen und elektro-magnetischen Feldern getrennt und in die Ionenfalle gelenkt, mit der sie quantitativ nachgewiesen oder ihre Struktur näher untersucht werden kann. Die Zuordnung von gemessenen Ionenintensitäten zur Salpetersäuremenge in der Probenahme erfolgt durch eine Kalibration mit einem unabhängig bestimmten Permeationsstandard.

Das CIMS wurde im Rahmen einer mehrwöchigen Messkampagne an der AIDA zusammen mit einer Reihe anderer Messgeräte eingesetzt. Während der Messkampagne wurden Aerosole aus HNO_3/H_2O und aus $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten untersucht. Die gemessenen Gleichgewichtszusammensetzungen derartiger Aerosolsysteme wurden mit Vorhersagen von thermodynamischen Modellen verglichen. Ferner wurde das Gefrierverhalten dieser Aerosolpartikel untersucht. Die CIMS-Daten ergänzten dabei die Messungen des Aerosolstrahl-Massenspektrometer (ABMS) vom MPI-K (siehe Zink, 2000) und anderer an der AIDA eingesetzter Analytik.

Nach dieser Einleitung, behandelt das zweite Kaptitel der Arbeit zunächst den wissenschaftlichen Hintergrund der Arbeit und die Einordnung in die aktuelle Forschung. Im dritten Kapitel werden die Theorie, die der CI-Massenspektrometrie zugrunde liegt und der konkrete Aufbau des hier aufgebauten CIMS beschrieben. Im vierten Kapitel werden die für die AIDA-Messungen durchgeführten CIMS-Kalibrationen vorgestellt. Im fünften Kapitel werden dann die AIDA-Aerosolkammer, ihre Instrumentierung und die an ihr durchgeführten Experimente beschrieben, für welche schließlich im sechsten Kapitel Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden.

2 WISSENSCHAFTLICHER HINTERGRUND

2.1 Partikel in der Stratosphäre

In der Stratosphäre ist die Partikelkonzentration im Mittel um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als in sauberen troposphärischen Luftmassen. Die Partikel des sogenannten stratosphärischen Hintergrundaerosols bestehen fast ausschließlich aus Schwefelsäure und Wasser (z.B. Turco et al. 1982, Hofmann, 1990). In mittleren Breiten haben sie in der unteren Stratosphäre bei etwa 16 km (220 K und 5 ppm Wasser) einen H_2SO_4-Anteil von etwa 75 Gew-%. Sie besitzen einen mittleren Durchmesser von 200 nm bei einer Konzentration von etwa 10 Partikeln pro cm^3. Nach starken Vulkanausbrüchen wie dem des Mt. Pinatubo im Jahr 1991 kann die Partikelkonzentration um einen Faktor 10 bis 100 ansteigen (z.B. Shen et al., 1995).

Neben dem Hintergrundaerosol gibt es eine zweite wichtige Partikelklasse, die polaren stratosphärischen Wolken (Polar Stratospheric Clouds, PSC). Sie entstehen erst bei sehr tiefen Temperaturen im sogenannten polaren Vortex (oder polaren Wirbel), dem stabilen Tiefdrucksystem, welches sich in den Wintermonaten der Polarregionen ausbildet.

Die PSCs wurden nach ihrem Auftreten zunächst in zwei Klassen, PSC Typ 1 und Typ 2, eingeteilt. PSC Typ 2-Partikel treten ausschließlich unterhalb des Eisfrostpunktes auf, der in der Stratosphäre bei ca. 187 K liegt. Sie bestehen vermutlich im wesentlichen aus gefrorenem Eis. PSC Typ 1-Partikel treten hingegen bei Temperaturen knapp oberhalb des Eisfrostpunktes auf. Ursprünglich wurde postuliert, dass sie zu einem großen Teil aus Salpetersäure bestehen. Salpetersäure-trihydrat (Nitric Acid Trihydrate, NAT) ist unter stratosphärischen Bedingungen das thermodynamisch stabilste Hydrat (Hanson and Mauersberger, 1988). Andere Hydrate wie NAD (Nitric Acid Dihydrate) und NAM (Nitric Acid Monohydrat) weisen jedoch

möglicherweise geringere Nukleationsbarrieren auf und könnten als meta-stabile Zustände existieren. Aufgrund von LIDAR-Beobachtungen, in denen das Rückstreu- und Depolarisationsverhalten der Partikel untersucht wurde, mussten die PSC Typ 1-Partikel dann jedoch in zwei Unterklassen unterteilt werden: Asphärische Typ 1a-Partikel und sphärische Typ 1b-Partikel (Browell et al. 1990, Toon et al. 1990). Weil davon ausgegangen werden muss, dass die sphärischen Partikel flüssig und nur die asphärischen Partikel fest sind, kann NAT demnach prinzipiell nur in Typ 1a-Partikeln enthalten sein. Die beobachteten Volumenänderung von PSC Typ 1b-Partikeln konnten gut mit der Annahme von unterkühlten, flüssigen Partikeln aus H_2SO_4, HNO_3 und H_2O beschrieben werden (Abb. 2.1, Ähnliche Ergebnisse in Carslaw et al., 1994, Tabazadeh et al., 1994 und Drdla et al. 1994).

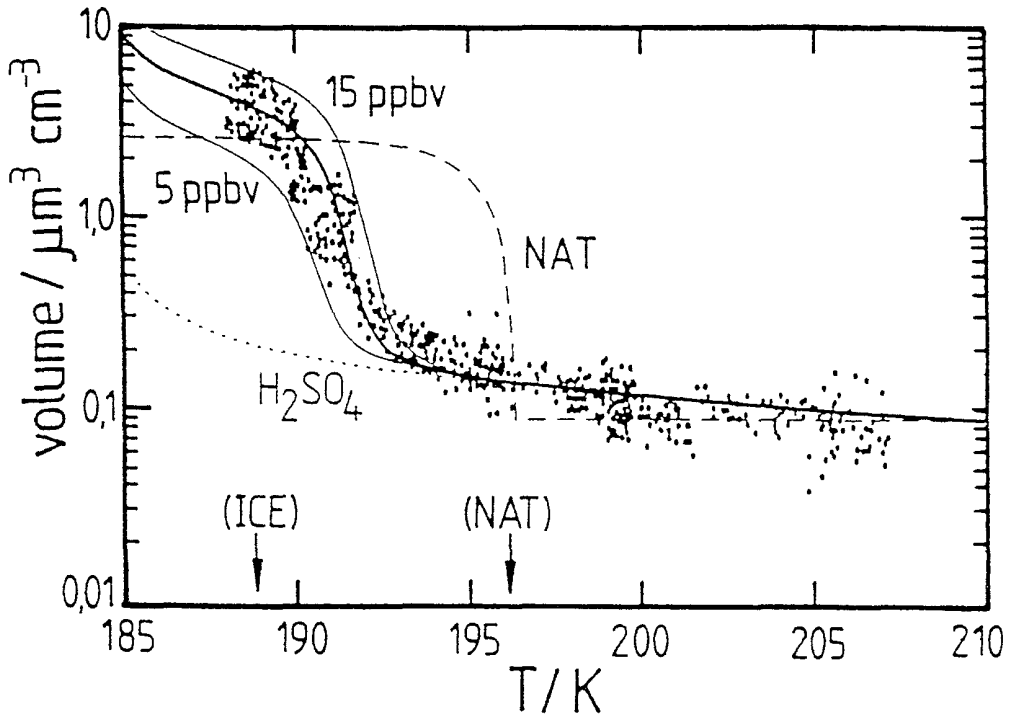

Abb. 2.1 Beobachtetes PSC-Partikelvolumen als Funktion der Temperatur (aus Carslaw et al. 1994). Neben den Messdaten sind zusätzlich die erwarteten Volumenänderungen für H_2SO_4/H_2O (gepunktet), NAT (gestrichelt) und ternäre Partikel aus $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ (durchgezogene Linie, für drei verschiedene HNO_3-Mischungsverhältnisse) eingezeichnet.

Ebenso bestätigten verschiedene LIDAR-Studien vom Boden, Flugzeugen und Ballonen die Annahme, dass Typ 1b Partikel aus unterkühlten Schwefelsäurelösungen bestehen. Erste in-situ-Messungen der chemischen Zusammensetzung von Typ 1b-Partikeln wurden von Schreiner et al. (1999) berichtet. Die Partikelzusammensetzungen schlossen NAD oder NAT aus und konnten gut mit Modellrechnungen flüssiger unterkühlter Schwefelsäurepartikel beschrieben werden. Die beobachteten hohen HNO_3/H_2O-Molverhältnisse von über 10 deuteten auf kleine Partikelvolumina hin, was allerdings im Widerspruch zu den optischen Messungen zu stehen scheint

(Larsen et al., 2000a). Ausführliche in-situ-Messungen unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen stehen derzeit noch aus.

Die zur Bildung von Typ 1a-Partikeln führenden Mechanismen sind nur ungenau bekannt. In verschiedenen Labormessungen konnte inzwischen gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für eine homogene Nukleation von Salpetersäurehydraten wie NAM, NAD oder NAT in ternären Lösungen aus HNO_3/H_2SO_4 und H_2O oberhalb des Eisfrostpunktes sehr gering ist und ternäre Lösungen in den für die Stratosphäre relevanten Zeiträumen nicht gefrieren (Koop et al. 1997a, Anthony et al. 1997, Bertram and Sloan, 1998a). Die heterogene Nukleation mit festen stratosphärisch relevanten Gefrierkeimen wurde von Koop et al. (1997a) untersucht. Sie konnten in kalorimetrischen Messungen zeigen, dass die NAT-Nukleation nur von Eiskeimen effektiv begünstigt wird. Unterhalb des Eisfrostpunktes konnte in ternären Lösungen die Nukleation von NAT beobachtet werden, wobei jedoch nicht ausgeschlossen werden konnte, dass dies durch heterogene Prozesse an den Behälterwänden oder durch Verunreinigungen begünstigt wurde. Insgesamt liegen die aus den Labormessungen abgeleiteten Unterkühlungen bezüglich Eis, die zur Nukleation fester Phasen in stratosphärischen Partikel notwendig sind, bei etwa 2-3 K (Tabazadeh et al. 1997, Koop et al. 1998, Chang et al. 1999). Dies entspricht Sättigungsverhältnissen bezüglich Eis von ca. 1,6. In Fallstudien von LIDAR-Messungen (Carslaw et al., 1998 und Wirth et al., 1999) wurde beobachtet, dass in durch Berge induzierten Leewellen, bei denen die Luftmassen um 3-4 K unter den Eisfrostpunkt abgesenkt wurden, nahezu alle Partikel zu Eis gefroren sind. Nach anschließender Erwärmung über den Eisfrostpunkt wurden die meisten davon wieder flüssig. In einigen hundert Kilometern leewärts wurden jedoch feste Partikel beobachtet, die darauf hindeuten, dass ein geringer Teil der Partikel fest blieb und über einen längeren Zeitraum langsam wuchs. Demnach könnte in diesen Fällen ein Teil der Eispartikel eine heterogene Nukleation von Salpetersäurehydraten ausgelöst haben.

Die beobachteten Abkühlraten in orographischen Leewellen von bis zu 70 K/h reichen möglicherweise aus, um ein starkes Wachstum der Partikel vor dem Gefrieren zu unterdrücken, so dass je nach Temperatur-Vorgeschichte verschieden große Eispartikel entstünden, die sich abhängig von der erreichten Größe unterschiedlich zur NAT-Nukleation eignen könnten (Tsias et al. 1999). Ferner zeigten Modellstudien von Meilinger et al. (1995), dass durch die in Leewellen auftretenden Nicht-Gleichgewichte quasi-binäre Partikel aus HNO_3 und H_2O entstehen können, die dann möglicherweise leichter gefrieren.

Das derzeitige Verständnis der PSC-Partikelbildung ist in Abb. 2.2 zusammengefasst. Die Schwefelsäurepartikel des Hintergrundaerosols nehmen wenige Grad über dem Eisfrostpunkt verstärkt HNO_3 und Wasser auf. Es entstehen Typ 1b-Partikel. Etwa 3 K unter dem Eisfrostpunkt kommt es zum homogenen Gefrieren der Partikel. Es entstehen Typ 2-Partikel. Bei alternativ diskutierten Prozessen verbleibt um einen Kern aus Eis zunächst noch eine flüssige Schicht aus ternärer Lösung (HNO_3, H_2SO_4 und H_2O). Steigt die Temperatur wieder über den Eisfrostpunkt, schmelzen diese Partikel erneut. Die Eisbildung begünstigt jedoch die heterogene Nukleation von NAT, so dass in den flüssigen Schichten auf den Partikeln nach und nach NAT und schließlich auch SAT gebildet wird. Bei kleinen Partikeln könnte außerdem ein Teil der Eiskristalle die flüssige Oberflächenschicht durchbrechen. Neben der heterogenen Nukleation der flüssigen Schicht durch den Eisembryo kann auf der freien Eisoberfläche NAT aus der Gasphase aufwachsen und das weitere Gefrieren der

flüssigen Schicht auslösen. Dies wäre ein größenselektiver Prozess, der allerdings die Nukleation kleiner Partikel begünstigen würde (Larsen, 2000c). Bei dem zur Zeit allgemein als dominierend angenommenen Prozess der homogenen Eisnukleation ist das vollständige Gefrieren, hingegen in größeren Partikeln begünstigt. Denn in ihnen besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Eiskeims.

Werden komplett gefrorene Partikel über den Eisfrostpunkt erwärmt, haben sie eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass nur das Eis abdampft und feste Partikel aus NAT und SAT übrig bleiben. Auf diese Weise könnte erklärt werden, warum nur ein geringer Teil der Eispartikel bei der Erwärmung Typ 1a-Partikel bildet. NAT-Partikel haben einen niedrigeren HNO_3-Sättigungspartialdruck als ternäre flüssige Lösungströpfchen und würden innerhalb von Stunden bzw. Tagen HNO_3 aus den flüssigen Partikeln akkumulieren. Wenn sie lange genug stabil sind, können sie durch das damit verbundene Größenwachstum und die resultierende erhöhte Sedimentationsgeschwindigkeit zur Denitrifizierung beitragen. Gelangen sie wiederum in Bereiche, in denen die Temperatur über T_{NAT} liegt, wird auch NAT instabil und HNO_3 verdampft. Das verbleibende feste SAT würde bei einer erneuten Aufnahme von HNO_3 und Wasser bei sinkenden Temperaturen thermodynamisch instabil und schließlich schmelzen (Koop et al. 1997b). Neben den hier genannten in der Literatur z.Zt. dominierenden Erklärungsmodellen der PSC-Bildung, gibt es noch weitere diskutierte Mechanismen und meta-stabile Zustände wie NAT-Nukleation durch vorherige NAD-Nukleation, verlangsamte Eisabdampfung durch NAT-beschichtete Partikel, NAT-Bildung beim Abkühlen von SAT-Partikeln und flüssige Schwefelsäurefilme auf NAT-Hydraten, die hier jedoch nicht näher ausgeführt werden sollen. Eine ausführlichere Übersicht der PSC-Partikelbildung findet sich beispielsweise bei Peter (1997), Fiocco et al. (1997) oder WMO (1999, Kapitel 3).

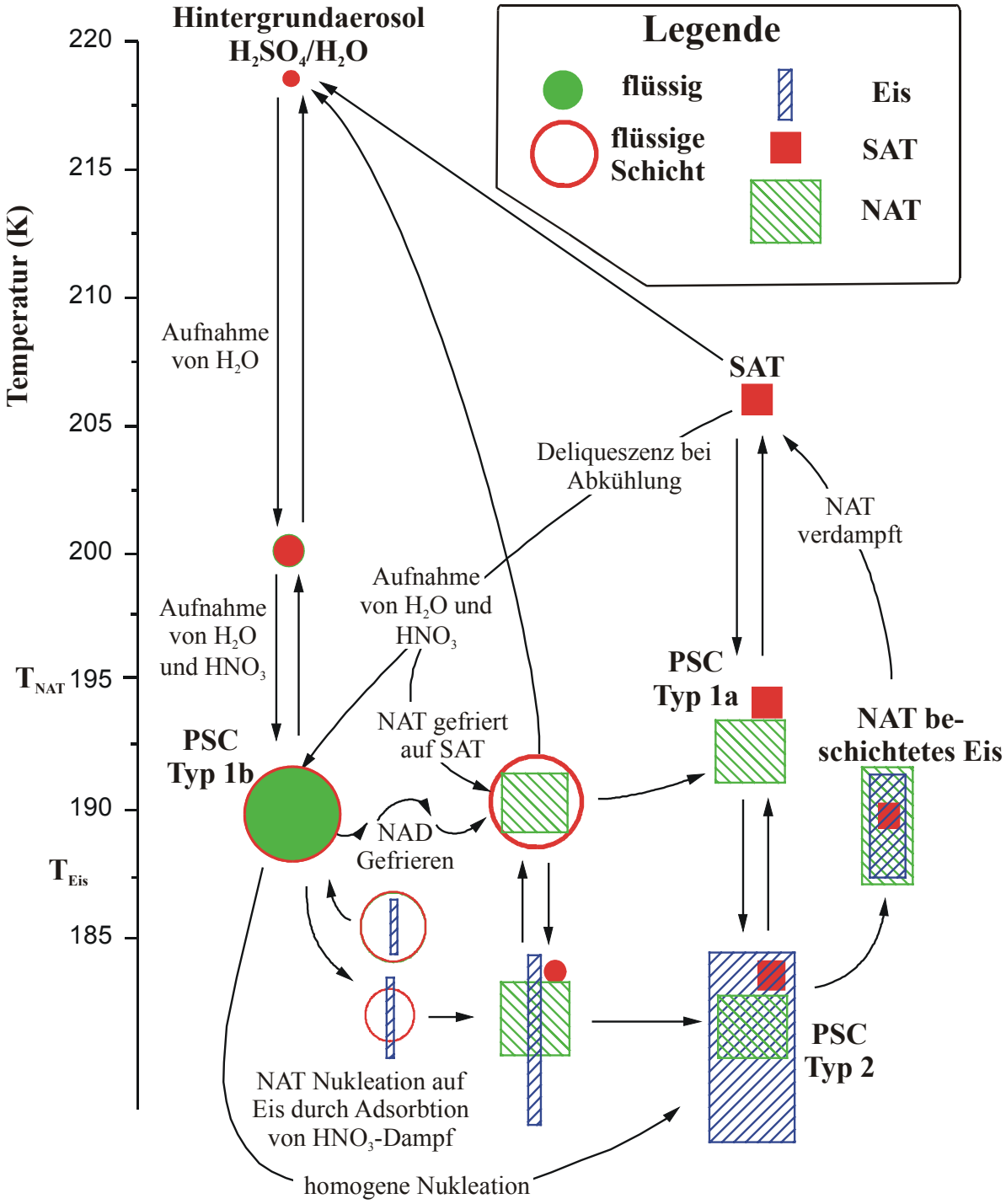

Abb. 2.2 Schematische Darstellung der bei der PSC-Bildung diskutierten Phasenübergänge. Die Einzelheiten werden im Text diskutiert (nach Larsen 2000c).

2.2 Modellierung unterkühlter Lösungen aus HNO_3, H_2SO_4 und H_2O

Die Zusammensetzung von unterkühlten ternären Lösungen, die zur Beschreibung der PSC-Partikel vom Typ 1b notwendig ist, wird durch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten der Gase HNO_3, H_2O und HCl bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der hierfür verwendeten Modelle ist bei Carslaw (1997) zu finden. Die Löslichkeit eines Gases N_g in einer wässrigen Lösung (N in Lösung: N_{aq}) wird i.A. mit dem Henry-Gesetz beschrieben:

Gl. 2.1 $$N_g \rightleftharpoons N_{aq}$$

Gl. 2.2 $$k_H = \frac{a_N}{p_N} = \frac{m_N \gamma_N}{p_N}$$

mit der Henry-Konstanten k_H, der Aktivität von N in Wasser a_N, dem Aktivitätskoeffizienten γ_N und der Molalität m_N von N in mol/kg. Der Aktivitätskoeffizient wird für eine unendliche Verdünnung in reinem Wasser mit 1 definiert, wodurch in diesem Grenzfall die Molalität einfach durch $m_N = k_H p_N$ gegeben ist. Oft wird auch eine effektive Henry-Konstante H^* definiert:

Gl. 2.3 $$m_N = \frac{k_H}{\gamma_N} p_N = H^* p_N$$

Die Löslichkeit ist also einerseits durch die Henry-Konstante beschränkt. Diese ist sehr stark von der Art des Gases abhängig und nimmt mit sinkender Temperatur zu, wodurch die Löslichkeit dann steigt. Die Löslichkeit wird jedoch i.A. stärker durch die Aktivität der Substanz in der Lösung und damit von deren Zusammensetzung bestimmt. In stratosphärischen Partikeln kann der Aktivitätskoeffizient um mehrere Größenordnungen über eins liegen, was eine starke Absenkung der Löslichkeit gegenüber reinem Wasser zur Folge hat. Die Aktivität ist deshalb ein sehr wichtiger Parameter bei der Bestimmung stratosphärisch relevanter Partikelzusammensetzungen.

Die Löslichkeiten schwacher Elektrolyte wie z.B. HOCl sind für die in dieser Arbeit verwendeten Rechnungen zu vernachlässigen. Bei der Berechnung der Löslichkeit von starken Elektrolyten wie z.B. HNO_3 muss jedoch die Dissoziation der neutralen Gasmoleküle HX im Wasser (Index aq) in H^+ und X^- berücksichtigt werden. Es kann ein analoger Formalismus zur Löslichkeit nicht-dissoziierender Moleküle entwickelt werden, mit:

Gl. 2.4 $$HX_g \rightleftharpoons H^+_{aq} + X^-_{aq}$$

folgt in Analogie zu Gl. 2.2:

Gl. 2.5 $$k_H^{'} = k_H K_a = \frac{a_{H^+} a_{X^-}}{p_{HX}} = \frac{m_{H^+}\gamma_{H^+} + m_{X^-}\gamma_{X^-}}{p_{HX}}$$

mit der Dissoziationskonstanten K_a und der ebenfalls Henry-Konstanten genannten k'_H. Dabei wird das undissoziierte Molekül in der Lösung vernachlässigt. Zur Beschreibung von Lösungen in atmosphärischen Modellen werden die Einflüsse auf die Löslichkeit durch die Existenz der undissoziierten Moleküle in die Aktivitätskoeffizienten der Ionen H^+ und X^- integriert (siehe z.B. Carslaw et al. 1997). Dies hat gegenüber einer expliziten Behandlung der undissoziierten Moleküle den Vorteil, dass die experimentell oft schwierig zugänglichen Parameter der nicht dissoziierten Moleküle nicht explizit benötigt werden. Ferner wird in den thermodynamischen Modellen zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in Multikomponentensystemen gerade die Annahme der vollständigen Dissoziation gemacht.

Für die thermodynamische Beschreibung von hochkonzentrierten Lösungen gibt es derzeit noch kein Modell, welches allein auf den mikroskopischen Eigenschaften der beteiligten Moleküle beruht. Statt dessen wurden verschiedene empirische und halbempirische Modellansätze entwickelt. Beim einfachsten Ansatz werden die Gleichgewichtspartialdrücke in den relevanten Druck, Temperatur und Konzentrationsbereichen gemessen. Daraus kann mittels Interpolationsgleichungen die Zusammensetzung für Aerosolpartikel berechnet werden (z.B. Molina et al. 1993). Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass ausschließlich Dampfdruckmessungen und damit nur ein Ausschnitt aller thermodynamischen Messungen für die Bestimmung der Modellparameter benutzt werden kann, zumal eine Beurteilung der Datenqualität oftmals schwierig ist. Hinzu kommt, dass Messungen im Labor nicht unter allen atmosphärisch relevanten Bedingungen möglich sind, was insbesondere für metastabile Phasen gilt. Ferner nimmt die benötigte Datenmenge für Multikomponentensysteme sehr schnell zu.

Die theoretische Beschreibung von elektrolytischen Lösungen bis zu Elektrolyt-Konzentrationen von 0,1 mol/kg erfolgt mit der Debye-Hückel-Theorie (1923). Für die Berücksichtigung der bei höheren Konzentrationen auftretenden ionen-spezifischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen in der Lösung enthaltenden Ionen muss dieses empirisch erweitert werden. Für stratosphärische Bedingungen wurden Modelle von Tabazadeh et al. (1994b und 1997c), Luo et al. (1995) und Carslaw et al. (1995a) in der Literatur beschrieben. Mit den entwickelten Modellen kann die Aktivität verschiedener Stoffe in Wasser bei verschiedenen Zusammensetzungen berechnet werden. Hierzu konnten neben den Partialdruckmessungen auch Messungen der Aktivitäten, Enthalpien, Wärmekapazitäten und Hydrat-Löslichkeiten der Mehrkomponenten- aber auch von Einzelkomponentensystemen verwendet werden. Viele dieser Daten wurden jedoch nicht für den relevanten Temperaturbereich ermittelt, und so hängt die Genauigkeit dieser Modelle hauptsächlich von der Qualität der Extrapolationen der Messwerte zu anderen Bedingungen ab. Dafür gibt es allerdings auch Möglichkeiten, die Konsistenz der Daten durch Korrelationen zwischen den verschiedenen Messmethoden untereinander zu überprüfen. Diese Modelle können i.A. leichter um zusätzliche Komponenten erweitert werden.

Bei den Modellen zur Berechnung der Aktivitäten werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Tabazadeh et al. (1994b) berechnen die Eigenschaften der mehrkomponentigen Lösungen mit Hilfe von "Mischungsregeln" aus den Eigenschaften der binären Lösungen. Hierbei wird durch eine Art Mittelung aus den Eigenschaften der binären Lösungen der selben Ionenstärke auf die Eigenschaften der Mehrkomponentensysteme geschlossen. Schwierigkeiten treten bei diesem Ansatz jedoch bei der Beschreibung von binären Systemen auf und bei der Behandlung der zweistufigen Dissoziation von H_2SO_4 in HSO_4^- und SO_4^{2-} (Carslaw et al 1997). Außerdem wird grundsätzlich der Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Elektrolyten (z.B. H^+ mit NO_3^- und Cl^-), die nur in Mehrkomponentensystemen auftreten, vernachlässigt. Deshalb müssen diese Modelle nachträglich an vorhandene Messungen der Partialdrücke angepasst werden.

Dem von Luo et al. (1995) und Carslaw et al. (1995b) verfolgten Ansatz liegt das Ionen-Wechselwirkungsmodell von Pitzer (1991) zugrunde, welches von Clegg et al. (1992, 1994, 1995) erweitert wurde. Bei diesen Modellen werden alle Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen berücksichtigt, sie sind demnach potentiell genauer als die anderen Modelle. Außerdem sind die verwendeten Gleichungen thermodynamisch konsistent und die zweistufige Dissoziation von H_2SO_4 kann einfach berücksichtigt werden. Nachteilig an diesem Ansatz ist jedoch, dass ein verhältnismäßig großer Datensatz für die Ermittlung der einzelnen Wechselwirkungsparameter notwendig ist und eine hohe Rechenleistung wegen iterativer Schritte in der Berechnung des Gleichgewichtes notwendig ist. Er eignet sich deshalb nicht für den Einsatz in großen Klimamodellen, weshalb Carslaw et al. (1995a) eine an die Modellergebnisse gefittete analytische Version des Modells von Carslaw et al. (1995b) veröffentlicht haben, die allerdings eine geringere Genauigkeit aufweist. Diese analytische Version wird im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen verwendet. Für weitere Informationen zum Modellansatz sei an dieser Stelle auf die Originalarbeiten von Carslaw et al. (1995 a und b) verwiesen.

Die experimentelle Überprüfung der Gleichgewichtsmodelle für Aerosolsysteme unter typischen stratosphärischen Bedingungen durch Labormessungen ist immer noch nicht ausreichend (z.B. Carslaw 1997b) und Feldobservationen sind noch weniger weit fortgeschritten. Ein Ziel der Messungen an der AIDA ist es deshalb, die Gültigkeit der Modelle unter stratosphärisch relevanten Bedingungen zu testen.

2.3 Der Einfluss der Partikelgröße auf die Thermodynamik

2.3.1 Phasen

Im Sinne der Thermodynamik wird ein System homogen genannt, wenn es in allen seinen Teilen identische physikalische Eigenschaften aufweist. Ein heterogenes System ist demgegenüber ein System innerhalb dessen sich die Eigenschaften an Grenzflächen, den Phasengrenzflächen, sprunghaft ändern. Jedes der homogenen Teile des heterogenen Systems wird als Phase bezeichnet. Die gesamte Gasphase eines Systems ist dabei, unabhängig von der Anzahl der einzelnen Komponenten, eine einzige Phase. Die festen und flüssigen Teile eines Systems zerfallen oftmals in mehrere Phasen die durch unterschiedliche innere Struktur, Zusammensetzung, Brechungsindex, magnetische Eigenschaften o.ä. gekennzeichnet sind.

Die Phasengrenzflächen bestehen nur aus wenigen Molekülschichten. Ihr Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften der Phase kann in der Regel vernachlässigt werden. Sind die Phasengebiete jedoch sehr klein, wie beispielsweise bei sub-µm großen Aerosolpartikeln, muss ihre Wirkung berücksichtigt werden (siehe z.B. Pruppacher und Klett, 1997).

2.3.2 Thermodynamische Gleichgewichte

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik liefert ein quantitatives Kriterium, um thermodynamische Gleichgewichte zu beschreiben. In einem isolierten System mit der inneren Energie U, Volumen V und Teilchenzahlen n_k der Komponenten k darf die Entropie S nicht ansteigen. Für die infinitesimale Variation von S gilt:

Gl. 2.6 $$(\delta S)_{U,V,n_k} \leq 0$$

oder für δU:

Gl. 2.7 $$(\delta U)_{S,V,n_k} \geq 0$$

Ferner gibt die zweite virtuelle Variation

Gl. 2.8 $$a = (\delta^2 S)_{U,V,n_k}$$

Auskunft über die Stabilität des Gleichgewichts. Für a < 0 ist das Gleichgewicht stabil, bei a > 0 instabil und bei a = 0 handelt es sich um einen meta-stabilen Zustand. In der Natur verändern sich instabile Zustände permanent, weil es immer zu geringfügigen Störungen des Systems kommt. Meta-stabile Zustände, wie z.B. unterkühltes Wasser, befinden sich mit ihrer lokalen Umgebung im Gleichgewicht, es existiert jedoch ein Zustand, bei dem die Entropie noch geringer ist. Im Falle des unterkühlten Wassers wäre dies Eis, in welches es gefriert, wenn es mit ihm in Berührung kommt. Oftmals entstehen meta-stabile Zustände wenn für die Phasenumwandlung eine Energiebarriere überschritten werden muss. Beim Gefrieren muss beispielsweise die Ordnung in einem Teil des Gesamtsystem erhöht werden. Dies entspricht einer Erniedrigung der Entropie, welche nur durch Entropieerhöhung aus einem anderen Teilsystem erreicht werden kann.

2.3.3 Freiheitsgrade bei Aerosolsystemen

Für ein heterogenes System aus K Komponenten und P Phasen gilt für das thermodynamische Gleichgewicht, dass Druck p, Temperatur T und chemische Potentiale μ_k in allen Phasen des Systems gleich sein müssen. Das System hat zunächst 2 + P*K Variablen (Druck, Temperatur und in den P Phasen K verschiedene Anteile der Einzelkomponenten). Durch die Massenerhaltung sind P davon abhängig. Durch die Forderung nach Gleichheit der chemischen Potentiale kommen weitere K*(P-1) Einschränkungen hinzu. Die daraus folgende Beziehung für die Varianz oder die Zahl der Freiheitsgrade des Systems F heißt Gibbssche Phasenregel und lautet:

Gl. 2.9 $$F = 2 + K \cdot P - P - K(P-1) = 2 + K - P$$

Aus ihr folgt beispielsweise, dass ein System aus Eis, flüssigem Wasser und Wasserdampf (P = 3, K = 1) invariant ist, also nur bei einer einzigen Kombination aus Druck und Temperatur vorliegen kann.

Die obige Darstellung gilt für Fälle in denen die Phasengrenzflächen keine Rolle spielen. Bei Aerosolpartikeln mit Durchmessern deutlich unterhalb von 1 µm ist diese Vereinfachung nicht mehr gültig. Für diese Systeme muss die Änderung der Inneren Energie U um einen Term erweitert werden, der die Energie berücksichtigt die zur Vergrößerung der Oberfläche notwendig ist:

Gl. 2.10 $$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{K} \mu_i \mathrm{d}n_i + \sigma \mathrm{d}\Omega + \cdots$$

Mit der Oberflächenspannung σ und der Oberflächenänderung dΩ. Leitet man die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts mit dieser modifizierten inneren Energie ab, folgt, dass der Dampfdruck einer unendlich ausgedehnten Phase (Index b) und eines Tröpfchens (Index a) mit Durchmesser d nicht mehr gleich ist. Vielmehr gilt (siehe Pruppacher und Klett, 1997):

Gl. 2.11
$$^{a}p - {}^{b}p = \frac{4\sigma}{d}$$

wobei d der Durchmesser des Partikels ist. Die Bedingungen für die Temperatur und die chemischen Potentiale bleiben unverändert. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise der Wasserdampfdruck über reinen, sub-µm großen Wasserpartikeln erhöht ist. Dieser Effekt ist auch als Kelvin-Effekt bekannt, der durch (Hinds, 1982):

Gl. 2.12
$$\frac{p}{p_s} = \exp\left[\frac{4\sigma M_W}{\rho_W RTd}\right.$$

beschrieben wird. Dabei ist p_s der Sättigungsdampfdruck über einer planen Oberfläche, p der erhöhte Sättigungsdampfdruck über der gekrümmten Partikeloberfläche, M_w das Molgewicht von Wasser, ρ_w dessen Dichte und R die universelle Gaskonstante. Bei einem konstanten Partialdruck bleiben nur Partikel mit dem Radius d unverändert, kleinere Partikel verdampfen und größere wachsen weiter an.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Aerosolpartikeln handelte es sich i.A. um Partikel mit einem Durchmesser über 100 nm. Die Änderungen im Dampfdruck, die sich für Wasserpartikel dieser Größe ergeben, sind zu vernachlässigen (z.B. Hinds 1982). In Schwefelsäurepartikeln nimmt die Säurekonzentration in den kleinen Partikeln durch den Kelvin-Effekt zu. Dadurch kann sich die Löslichkeit von Gasen in diesen Partikeln dramatisch ändern. Der Einfluss des Kelvin-Effektes auf die Partikelzusammensetzung in Mehrkomponenten-Systemen wird im Zusammenhang mit den für die Diskussion der Messergebnisse durchgeführten Modellrechnungen näher untersucht.

Eine weitere Konsequenz des Einflusses der Oberflächenenergie bei kleinen Partikeln ist, dass die Phasenregel modifiziert werden muss. Aus dem Kelvin-Effekt folgt, dass der Dampfdruck eines Partikels von seinem Durchmesser abhängt. Für die Berechnung der F Freiheitsgrade kommen also weitere P (= Anzahl der Phasen) freie Parameter, die Partikeldurchmesser, hinzu. Die modifizierte Phasenregel lautet daher (ausführliche Herleitung siehe Pruppacher und Klett, 1997, pp128):

Gl. 2.13
$$F = 1 + K$$

Die Freiheitsgrade des Systems sind demnach nur noch abhängig von der Anzahl der Komponenten. Die Anzahl der Phasen spielt keine Rolle mehr. Folglich sind Systeme die bei ungekrümmten Grenzflächen invariant sind, (z.B. ein System aus Eis, flüssigem Wasser und Wasserdampf) statt dessen bivariant. Sind die betrachteten

Partikel nicht nur von Wasserdampf allein, sondern zusätzlich von Luft umgeben gilt sogar F = 3.

Das bedeutet beispielsweise, dass in Aerosolsystemen Eis- und unterkühlte Wasserpartikel gleichzeitig im thermodynamischen Gleichgewicht stehen können. Dies ist bei ungekrümmten Phasengrenzen nicht möglich, da sich dort die Gleichgewichtsdampfdrücke von Wasser und Eis unterscheiden. Voraussetzung ist jedoch, dass die Radien der Phasengrenzen der Phase mit dem geringeren Dampfdruck kleiner sind. Die Koexistenz ist also nur für bestimmte Kombinationen von Radien möglich. Diese Betrachtung bleibt auch gültig, wenn sich beispielsweise ein kleiner Eiskristall in einem größeren Wassertropfen befindet (Pruppacher und Klett, 1997). Bei der Interpretation von Phasenübergängen bei Partikeln in einer Aerosolkammer muss dies u.U. berücksichtigt werden.

2.4 Ziele der AIDA-Experimente

Die in vielen atmosphärischen Modellen verwendeten Parametrisierungen der Gleichgewichtszusammensetzungen von stratosphärischen Aerosolpartikeln sind nur durch wenige Labor- und Feldexperimente abgesichert (Carslaw, 1997b). Im Rahmen der Experimente an der AIDA-Aerosolkammer sollen diese Parametrisierungen unter verschiedenen stratosphärisch relevanten Bedingungen überprüft werden. Im Vergleich zu Experimenten mit makroskopischen Proben können luftgetragene Aerosolpartikel stärker unterkühlt werden, da sie keinen Kontakt mit einer festen Phase besitzen. Der experimentell zugängliche Bereich kann deshalb in Aerosolkammeruntersuchungen erweitert werden. Hierfür müssen bei der Experimentplanung die Randbedingungen einer Aerosolkammer, insbesondere das Verhalten der Kammerwände bezüglich der Aufnahme und Abgabe von Spurenstoffen, berücksichtigt werden. Voraussetzung für die Experimente ist es ferner, alle Parameter für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtszustände mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu eine Methode zur Echtzeitmessung von HNO_3-Gesamtkonzentrationen entwickelt.

Das Gefrierverhalten von PSC-Partikeln ist weiterhin unklar. Bisherige Labor- und Felduntersuchungen (vgl. Abschnitt 2.1) legen nahe, dass es in der Stratosphäre nur bei ausreichender Eisübersättigung zur Nukleation fester Phasen kommt (Chang et al. 1999, Koop et al. 1997a). Bisherige Untersuchung von Aerosolsystemen unter stratosphärischen Bedingungen erfolgten maximal über einen Zeitraum von 3 Stunden (Anthony et al. 1997). An der AIDA sollten demgegenüber längere Beobachtungszeiträume möglich sein. Für die Untersuchung von Phasenwechseln müssen darüber hinaus in der Kammer eisübersättigte Bedingungen erreicht werden. Hierfür sind im Anschluss wiederum lange Beobachtungszeiten notwendig, falls durch die Eisübersättigung die Bildung von Salpetersäurehydraten induziert wird, wie es in der Literatur

postuliert wurde (z.B. Wirth et al. 1999). Für die Untersuchung der Stabilität dieser festen Hydrate wie z.B. NAT ist es außerdem notwendig in der Kammer die HNO_3-Gasphasenkonzentrationen über Stunden mindestens auf dem Sättigungspartialdruckes des jeweiligen Hydrates zu halten. Hierzu wurde insbesondere das Wandverhalten bezüglich der Aufnahme von HNO_3 untersucht.

Die Auswirkungen von Nicht-Gleichgewichtsprozessen auf die Zusammensetzungen von stratosphärischen Partikeln wurde bisher hauptsächlich theoretisch untersucht (Tsias et al. 1997 und Meilinger et al. 1995). Um derartige Prozesse im Labor zu studieren, müssen schnelle Temperaturänderungen induziert werden können, wie sie auch in stratosphärischen Leewellen auftreten. Zusätzlich muss die Zeitauflösung der verwendeten Analytik hoch genug sein, um Veränderungen im Minutenbereich oder schneller zu detektieren. Weil diese Prozesse stark von der Partikelgröße abhängen, ist darüber hinaus zumindest die Kenntnis der Partikelgrößenverteilung notwendig.

In den nachfolgenden zwei Kapiteln wird zunächst die Echtzeitmessung und Kalibration der HNO_3-Gesamtkonzentrationen mittels CIMS beschrieben und diskutiert. Hiernach folgt dann eine Beschreibung der AIDA und iherer Instrumentierung. Schließlich werden Ergebnisse von der 4. Messkampagne zum stratosphärischen Kryoaerosol an der AIDA im Juli/August 1999 gezeigt und im Zusammenhang mit thermodynamischen Gleichgewichts- und Nicht-Gleichgewichts-modellen diskutiert.

3 MESSUNG VON HNO_3

Für die Experimente an der AIDA wird eine Methode zur Messung von HNO_3-Mischungsverhältnissen im unteren ppb-Bereich benötigt. Die erwarteten HNO_3-Konzentrationen liegen zwischen etwa 0,2 und 300 ppb bezogen auf 140 hPa (typischer Druck in der AIDA). Umgerechnet auf Standarddruck und Temperatur entspricht dies etwa 0,03 bis 50 ppb. Das an der AIDA vorhandene und für andere Experimente eingesetzte FTIR-Spektrometer hat unter idealen Bedingungen eine hierfür nicht ausreichende Nachweisgrenze für HNO_3 von 20 bis 30 ppb (bei Standardbedingungen). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ein Messinstrument aufgebaut mit dem der messbare HNO_3-Konzentrationsbereich zu kleineren Konzentrationen erweitert werden sollte. Der Nachweis erfolgt dabei über Ionen-Molekül-Reaktionen von extern produzierten Primär-Ionen mit HNO_3-Molekülen in einem Strömungsrohr, welche dann mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer (Typ: ESQUIRE, Hersteller: Bruker-Daltonics) nachgewiesen werden. Das System lässt sich auch für die Messung von anderen Spurengasen einsetzen, worauf hier nur am Rande eingegangen wird. Die den Messungen zugrunde liegenden Prinzipien werden in diesem Kapitel ausführlich diskutiert. Besonders berücksichtigt werden dabei die Auswirkungen auf den HNO_3-Nachweis, die sich aus dem Einsatz des Messsystems bei den Bedingungen der Aerosolexperimente bei tiefen Temperaturen ergeben.

3.1 Spurengasmessung mit CIMS

Der Nachweis von Spurengasen mit der Chemischen Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) beruht auf der Ausnutzung von chemischen Reaktionen von gasförmigen Ionen mit neutralen Spurengasmolekülen, sogenannten Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR). Diese Methode wurde erstmals von Arnold et al. (1985) zur Bestimmung stratosphärischer Spurengaskonzentrationen eingesetzt. Sie basiert im wesentlichen auf einer Fortführung der Flowing-Afterglow Technik (z.B. Squires, 1997, Farrar and

Saunders, 1988) zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten von IMR. Beim CIMS-Ansatz wird hingegen mit der bekannten Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion die Spurengaskonzentration quantifiziert. Der Vorteil der Ionisationsmethode gegenüber anderen Verfahren ist, dass IMR selektiv zwischen bestimmten Molekülen und Ionen stattfinden. Die Enthalpieänderungen bei Reaktionen der hierzu verwendeten Ionen mit Stickstoff und Sauerstoff sind in der Regel positiv, weshalb die Luft, in der sich das Spurengas befindet, keinen Einfluss auf den Nachweis hat. Ferner werden die Moleküle im Vergleich mit konventionellen Ionisationstechniken wie Elektronenstoßionisation, abgesehen von Protonenabspaltung oder -anlagerung, in der Regel nicht in ihrer Struktur verändert. Querempfindlichkeiten durch identische Fragment-Ionen von verschiedenen Ausgangsverbindungen treten somit seltener auf.

Das grundlegende CIMS-Schema ist in Abb. 3.1 skizziert. Es werden zunächst Primär-Ionen in einer externen Ionenquelle erzeugt. Diese Ionen werden mit der zu analysierenden Probe oder einem Kalibrationsstandard vermischt. Durch IMR werden neue, sogenannte Produkt-Ionen erzeugt. Typischerweise geschieht dies in einem Strömungsrohr, in dem die Reaktanden eine Aufenthaltsdauer von einigen Millisekunden haben. Anschließend wird mit einem Massenspektrometer die Anzahl der Primär- und Produkt-Ionen ermittelt. Aus dem Anzahlverhältnis der Ionen kann unter Berücksichtigung der bekannten Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionszeit und der Effizienz des Nachweises der Ionen, der sogenannten Massendiskriminierung, die Konzentration des Spurengases ermittelt werden. Da in vielen Anwendungen die Geräteparameter nicht hinreichend genau bekannt sind, sollte die Quantifizierung auch durch Kalibration mit unabhängig bestimmten Standards erfolgen.

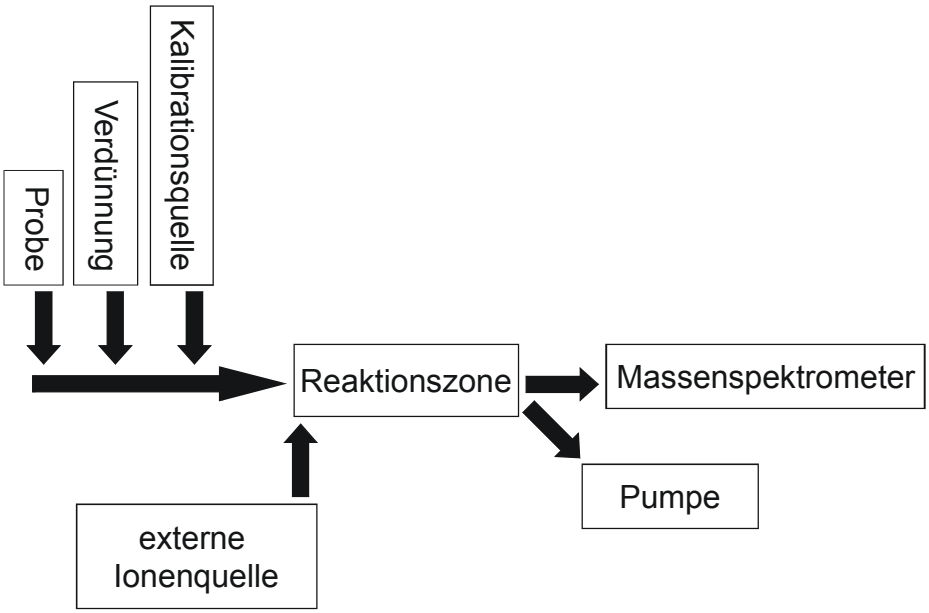

Abb. 3.1 CIMS Schema. Erläuterungen siehe Text.

Für eine zuverlässige Bestimmung von Spurengaskonzentrationen mittels CIMS ist es zudem von entscheidender Bedeutung, die Reaktionspfade der beteiligten Ionen zu kennen. Besonders wichtig ist es dabei, auf mögliche Querreaktionen mit anderen Spu-

rengasen zu achten. Die Konzentration der Primär-Ionen kann durch derartige Reaktionen entscheidend gestört werden, wodurch eine Quantifizierung des Spurengases erschwert oder sogar unmöglich wird.

Für den Nachweis von gasförmigen Säuremolekülen in der Atmosphäre werden zum überwiegenden Teil negative Ionen als Primär-Ionen verwendet. Die für HNO_3-Messungen in der Literatur beschriebenen Primär-Ionen sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Primär-Ion	**Produkt-Ionen**	**Autoren**
Cl^-	NO_3^-	Amelynck 1994 u. 1998, Arijs 1992,
SiF_5^-	$SiF_5^- HNO_3$	Huey 1996 u. 1998
SF_6^-	$SF_5NO_3^-$, NO_3HF^-, NO_3^-, SF_5^-	Huey 1995, Zhang 1997
NO_3^-	$HNO_3NO_3^-$	Möhler 1991
CO_3^-	$HNO_3CO_3^-$	Möhler 1991, Arijs 1992, Seeley 1997
$CO_4^{-\ \#}$	$HNO_3CO_4^-$	Möhler 1991, Amelynck 1994
HSO_4^-	$HSO_4^- HNO_3$	Mauldin 1998

Tab. 3.1 Übersicht von in der Literatur verwendeten Primär-Ionen für den Nachweis atmosphärischer Spurengase, insbesondere HNO_3. #: in der Literatur verwendete Bezeichnung für den Ionencluster $O_2^-CO_2$.

3.2 Reaktionskinetik und -schemata

Für den Nachweis der Spurenstoffe mittels CIMS ist die Kinetik der Ionen-Molekül-Reaktionen von entscheidender Bedeutung. Im folgenden wird ein kurzer Einblick in die Reaktionskinetik gegeben, die für diese Arbeit wichtig ist. Danach werden die kinetischen Konzepte auf Ionen-Molekül-Reaktionen übertragen und der Einfluss von zusätzlichen Senken auf den Spurengasnachweis qualitativ untersucht. Schließlich wird das hier eingesetzte Reaktionssystem von SF_6^- Ionen eingehender beschrieben.

3.2.1 Reaktionskinetik

Empirisch gewonnene Geschwindigkeitsgesetze haben allgemein die Form (z.B. Barrow, 1974):

Gl. 3.1
$$-\frac{1}{a_i}\frac{d}{dt}[\mathrm{X_i}] = f\left([\mathrm{X_1}],\ldots,[\mathrm{X_m}],T\right)$$

Dabei ist f eine beliebige Funktion, a_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente X_i, X_1 bis X_m sind alle an der Reaktion teilhabenden Komponenten und T ist die Temperatur. Manchmal lässt sich f faktorisieren, also:

Gl. 3.2
$$f\left([\mathrm{X_1}],\ldots,[\mathrm{X_m}],T\right) = k(T)[\mathrm{X_1}]^{n_1}\cdots[\mathrm{X_m}]^{n_m}$$

mit der nur von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeitskonstanten k und den ganzzahligen Exponenten n_1 bis n_m. Die Summe über alle n_i nennt man die Ordnung der Reaktion. Die hier zu beschreibenden Reaktionen in der Gasphase lassen sich in der Regel mit Reaktionen von maximal zweiter Ordnung beschreiben. Aus der Ordnung der Reaktion folgt aber i.A. noch keine Information der dem Reaktionsschema zugrundeliegenden Elementarreaktionen, statt dessen gibt die Ordnung evtl. einen Hinweis auf die das Zeitverhalten dominierenden Reaktionsschritte.

Unimolekulare Reaktionen

Nach 1. Ordnung verlaufen sogenannte unimolekulare Reaktionen. Hierbei muss zunächst eine Anregung erfolgen. Möglich ist dies beispielsweise durch Stöße anderer, inerter Moleküle. Ebensolche Stöße können den angeregten Zustand auch beenden.

Ist die Stoßenergie groß genug, so dass die Energiebarriere zwischen Produkt Y und Edukt X überwunden werden kann, können die Produkte Y gebildet werden. Dabei wird die Konfiguration, die das Molekül im Maximum der Energiebarriere annimmt, als Übergangszustand oder auch transition state ($X^{\ddagger}$) bezeichnet. Nach der Theorie des Übergangszustandes (transition state theory) herrscht zu jedem Zeitpunkt ein Gleichgewicht zwischen Edukt und Übergangszustand. Aus

Gl. 3.3
$$\mathrm{X} \underset{k_2[\mathrm{M}]}{\overset{k_1[\mathrm{M}]}{\rightleftharpoons}} \mathrm{X}^{\ddagger} \xrightarrow{k_3} \mathrm{Y_1} + \mathrm{Y_2}$$

folgt:

Gl. 3.4
$$\frac{d}{dt}[\mathrm{X}] = -k_3[\mathrm{X}^{\ddagger}] = -k_1[\mathrm{X}][\mathrm{M}] + k_2[\mathrm{X}^{\ddagger}][\mathrm{M}]$$

und

Gl. 3.5 $$\frac{d}{dt}[X^{\ddagger}] = k_1[X][M] - k_2[X^{\ddagger}][M] - k_3[X^{\ddagger}]$$

[M] bezeichnet die Konzentration eines inerten Stoßpartners M, die bei den hier auftretenden Spurengaskonzentrationen dem Druck proportional ist. Da $X^{\ddagger}$ im Gleichgewicht steht ist dessen zeitliche Änderung Null. Durch Einsetzen und Umformen erhält man nun für die effektive Reaktionskonstante k_{eff}:

Gl. 3.6 $$k_{eff} = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3}$$

k_{eff} wird angegeben in s^{-1}. Für $k_2[M] >> k_3$ wird k_{eff} druckunabhängig (high pressure limit). Für kleinen Druck ist die Reaktionsrate proportional zur Bildungsrate von $X^{\ddagger}$ ($k_1[M]$) und damit ebenfalls zum Druck.

Bimolekulare Reaktion

Als bimolekular bezeichnet man druckunabhängige Elementarreaktionen folgenden Typs:

Gl. 3.7 $$X + Y \xrightarrow{k} S + T$$

Dies ist besonders bei reduziertem Druck der bei weitem häufigste Typ einer Elementarreaktion in der Gasphase. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich zu

Gl. 3.8 $$\frac{d[X]}{dt} = = -k[X][Y]$$

Die Geschwindigkeitskonstante wird angegeben in $cm^3 s^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration der Edukte ab. Ist eines der Edukte (z.B. Y) derart im Überschuss vorhanden, so dass dessen Konzentration als konstant angenommen werden kann, ist die obige Differentialgleichung einfach zu integrieren. Man erhält eine Reaktion pseudo-erster Ordnung mit der Lösung:

Gl. 3.9 $$[X] = [X]_0 \, e^{-k[Y]t}$$

wobei $[X]_0$ die Konzentration von X zur Zeit t = 0 ist.

Anlagerungsreaktion (Clusterbildung)

Bei einer termolekularen Reaktion entsteht aus zwei Edukten X und Y ein stabiles Prudukt XY. Die Reaktion wird durch Bildung eines Stoßkomplexes eingeleitet:

Gl. 3.10 $$X + Y \xrightarrow{k_1} (XY)^*$$

Da die innere Energie des Stoßkomplexes $(XY)^*$ größer als seine Bindungsenergie ist, wird er mit einer Ratenkonstanten k_2 (s^{-1}) wieder zerfallen, wenn er nicht von einem dritten Stoßpartner durch Energieentzug stabilisiert wird. Das vollständige Reaktionsschema lautet daher

Gl. 3.11 $$X + Y \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (XY)^* \xrightarrow{k_3[M]} (XY)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit des stabilen Produktes XY wird daher druckabhängig. In Analogie zu den unimolekularen Zerfallsreaktionen ergibt sich aus dem Reaktionsschema folgende effektive Geschwindigkeitskonstante

Gl. 3.12 $$k_{eff} = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [M]}$$

und für die Geschwindigkeit der Reaktion:

Gl. 3.13 $$\frac{d[X]}{dt} = = -k_{eff}[X][Y]$$

Der Ratenkoeffizient k_{eff} wird auch als Ratenkoeffizient dritter Ordnung bezeichnet und hat die Dimension $cm^6 s^{-1}$. Für hohe Drücke ($k_3[M] >> k_2$) konvergiert k_{eff} gegen k_1 - praktisch jeder gebildete Cluster wird stabilisiert. Für kleine Drücke ist der Ratenkoeffizient k_{eff} proportional zum Druck:

Gl. 3.14 $$k_{eff} = \frac{k_1 k_3}{k_2}[M] = k^{(3)}[M]$$

Folgereaktionen

Bei den für diese Arbeit wichtigen Ionen-Molekül-Reaktionen reagieren die bei der Reaktion entstandenen Produkt-Ionen erneut mit den Spurengasen. Dabei entstehen

sekundäre Produkt-Ionen. Das allgemeine Reaktionsschema hierfür sieht folgendermaßen aus:

Gl. 3.15 $$X + Y \xrightarrow{k_1} S + T$$

Gl. 3.16 $$S + Z \xrightarrow{k_2} U + V$$

Daraus folgen die Differentialgleichungen:

Gl. 3.17 $$\frac{d}{dt}[X] = -k_1[X][Y]$$

Gl. 3.18 $$\frac{d}{dt}[S] = k_1[X][Y] - k_2[S][Z]$$

Gl. 3.19 $$\frac{d}{dt}[U] = k_2[S][Z]$$

Und die Erhaltungsrelation:

Gl. 3.20 $$[X]_t + [S]_t + [U]_t = [X]_0$$

Mit $[X]_0$ der Konzentration von X zur Zeit t = 0 und $[X]_t$ etc. die entsprechenden Konzentrationen zur Zeit t. Die Lösung von Gl. 3.17 entspricht wiederum Gl. 3.9 mit $k = k_1$. Gl. 3.18 ist eine inhomogene lineare Differentialgleichung, deren homogene Gleichung

Gl. 3.21 $$\frac{d}{dt}[S] = -k_2[S][Z]$$

die Lösung:

Gl. 3.22 $$[S]_h = [S]_{h0}\, e^{-k_2[Z]t}$$

besitzt. Eine partikuläre Lösung ergibt sich mit dem Verfahren der Variation der Konstanten zu:

Gl. 3.23 $$[\mathrm{S}]_p = \frac{k_1[\mathrm{Y}][\mathrm{X}]}{k_2[\mathrm{Z}] - k_1[\mathrm{Y}]}$$

Durch Addition von homogener und partikulärer Lösung erhält man die Lösung der inhomogenen linearen Differentialgleichung:

Gl. 3.24 $$[\mathrm{S}]_p = \frac{k_1[\mathrm{Y}][\mathrm{X}]}{k_2[\mathrm{Z}] - k_1[\mathrm{Y}]} + [\mathrm{S}]_{\mathrm{h}0}\, \mathrm{e}^{-k_2[Z]t}$$

Mit der Randbedingung [S] = 0 für t = 0 folgt:

Gl. 3.25 $$[\mathrm{S}]_{\mathrm{h}0} = -\frac{k_1[\mathrm{Y}][\mathrm{X}]_0}{k_2[\mathrm{Z}] - k_1[\mathrm{Y}]}$$

und

Gl. 3.26 $$[\mathrm{S}] = -\frac{k_1[\mathrm{Y}][\mathrm{X}]_0}{k_2[\mathrm{Z}] - k_1[\mathrm{Y}]}\left(\exp\left(-k_1[\mathrm{Y}]t\right) - \exp\left(-k_2[\mathrm{Z}]t\right)\right)$$

Mit Gl. 3.20 folgt für [U]:

Gl. 3.27

$$[\mathrm{U}] = [\mathrm{X}]_0\left[1 - \exp\left(-k_1[\mathrm{Y}]t\right) - \frac{k_1[\mathrm{Y}]}{k_2[\mathrm{Z}] - k_1[\mathrm{Y}]}\left(\exp\left(-k_1[\mathrm{Y}]t\right) - \exp\left(-k_2[\mathrm{Z}]t\right)\right)\right.$$

Ionen-Molekül-Reaktionen

Reaktionen unter Beteiligung von Ionen laufen i.d.R. schneller ab als Reaktionen von neutralen Molekülen. Dies liegt an den zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen. Erstens wird der Stoßquerschnitt durch Ion-Dipol und Ion-induzierte Dipol Wechselwirkungen erhöht. Zweitens kommt es aufgrund von Polarisationseffekten zur Reduktion der Aktivierungsschwelle zwischen Edukt und Produkt. Deshalb verlaufen viele Ionen-Molekül-Reaktionen nahe der durch die Stoßrate gesetzten Grenze.

Für die Detektion von Spurengasen X mit Hilfe von Ionen-Molekül-Reaktionen sind oftmals bimolekulare Reaktionen, zum Teil auch trimolekulare Reaktionen wichtig. Für den einfachsten Fall einer bimolekularen Reaktion ohne Rückreaktion gilt:

Gl. 3.28 $$\mathrm{A}^- + \mathrm{X} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B}^- + \mathrm{Y}$$

Wir gehen nun davon aus, dass die Moleküle des Spurengases X im Überschuss vorhanden sind und A^- nach pseudo-erster Ordnung abreagiert. Die Lösung ist also:

Gl. 3.29 $$[A^-] = [A^-]_0 \, e^{-k_1[X]t}$$

Nimmt man weiterhin an, dass außer der Reaktion mit dem Spurengas X kein weiterer Verlustprozess für das Ion A^- vorhanden ist, folgt für die Konzentration der Ionen nach dem Ende der durch die Betriebsbedingungen des Strömungsrohres festgelegten Reaktionszeit τ dann:

Gl. 3.30 $$[A^-]_0 = [A^-]_\tau + [B^-]_\tau$$

und nach Einsetzen und Umformen nach [Y]:

Gl. 3.31 $$[Y] = \frac{1}{k_1 \tau} \ln\left(1 + \frac{[B^-]_\tau}{[A^-]_\tau}\right.$$

Verlustprozesse

Der Ausschluss von weiteren Verlustprozessen ist zunächst nicht gerechtfertigt. Bei Strömungsrohranordnungen sind Wandverluste und die Rekombination mit Gegenionen kaum zu vermeiden. Bei einem einfachen Wandverlust ergibt sich für die Differentialgleichung:

Gl. 3.32 $$\frac{d[A^-]}{dt} = -k_1[X][A^-] - c[A^-] = -\left(k_1[X] + c\right)[A^-]$$

die Lösung ist:

Gl. 3.33 $$[A^-]_t = [A^-]_0 \, e^{-(k_1[X]+c)t}$$

Für [X] = 0 ergibt sich:

Gl. 3.34 $$\frac{[A^-]_0}{[A^-]_t^0} = e^{ct} = V$$

Ist die Geschwindigkeitskonstante c für die Wandreaktion unabhängig vom Typ der Ionen, ist V gerade der Faktor, um den die am Ende der Reaktionszone gemessene Anzahl der Ionen korrigiert werden muss. Für [X] > 0 gilt also:

Gl. 3.35 $$[A^-]_0 = V\left([A^-]_\tau + [B^-]_\tau\right)$$

Nach Einsetzen in Gl. 3.34 folgt:

Gl. 3.36 $$[\mathrm{A^-}]_t = e^{ct}\left([\mathrm{A^-}]_\tau + [\mathrm{B^-}]_\tau\right)\mathrm{e}^{-(k_1[\mathrm{X}]+c)t} = \left([\mathrm{A^-}]_\tau + [\mathrm{B^-}]_\tau\right)\mathrm{e}^{-k_1[\mathrm{X}]t}$$

Wandverluste von Ionen können demnach dann vernachlässigt werden, wenn sie nicht ionenselektiv sind. Die Mobilität und somit auch die Diffusion von Ionen ist jedoch von der Ionenart abhängig, die Vernachlässigung von Wandreaktionen in Strömungsrohren ist deshalb nur eine Näherung.

Zusätzliche Spurengase

Bei Reaktionen mit anderen, zusätzlichen Spurengasen ist analog zu Gl. 3.32 vorzugehen. Kann auch für die weiteren Spurengase S_i davon ausgegangen werden, dass ihre Konzentrationen im Reaktionsraum nicht signifikant abnehmen, gilt:

Gl. 3.37 $$\frac{d[\mathrm{A^-}]}{dt} = -\left(k_1[\mathrm{X}] + \sum_i k_i[\mathrm{S_i}]\right)[\mathrm{A^-}]$$

somit:

Gl. 3.38 $$[\mathrm{A^-}] = [\mathrm{A^-}]_0\,\mathrm{e}^{-\left(k_1[\mathrm{X}]+\sum_i k_i[\mathrm{S_i}]\right)t}$$

mit den Produkt-Ionen T_i^- :

Gl. 3.39 $$[\mathrm{A^-}]_0 = [\mathrm{A^-}]_\tau + [\mathrm{B^-}]_\tau + \sum_i [\mathrm{T_i^-}]$$

daraus folgt:

Gl. 3.40 $$[\mathrm{X}] = \frac{1}{k_1\tau}\ln\left(1 + \frac{[\mathrm{B^-}]_\tau + \sum_i [\mathrm{T_i^-}]}{[\mathrm{A^-}]_\tau}\right) - \frac{1}{k_1}\sum_i k_i[\mathrm{S_i}]$$

Mit dem Einsetzen von Gl. 3.38 in die Differentialgleichung:

Gl. 3.41
$$\frac{d[B^-]}{dt} = k_1[X][A^-]$$

und den analogen Gleichungen für die S_i lässt sich zeigen, dass folgendes gilt:

Gl. 3.42
$$\frac{[A^-]}{[T_i^-]} = \frac{k_1[X]}{k_i S_i}$$

umgeformt und eingesetzt in Gl. 3.40 folgt:

Gl. 3.43
$$[X] = \frac{1}{k_1 \tau} \cdot \frac{[B^-]}{[B^-] + \sum_i [T_i^-]} \cdot \ln\left(1 + \frac{[B^-]_\tau + \sum_i [T_i^-]}{[A^-]_\tau}\right)$$

Die Korrektur ist unabhängig von der Reaktionsrate der Konkurrenzreaktionen. Unter den o.a. Voraussetzungen kann die gesuchte Konzentration [X] folglich durch Messen der relativen Ionenkonzentrationen A^-, B^- und T^- nach der Reaktionszeit τ bestimmt werden. Massendiskriminierungen im Detektor führen jedoch zu systematischen Fehlern.

3.2.2 HNO_3-Nachweis mit SF_6^-

Für den HNO_3-Nachweis mit CIMS wurde in dieser Arbeit SF_6^- verwendet. Ursprünglich wurden erste Testmessungen auch mit CO_3^- gemacht. Die Stabilität der SF_6^--Ionenquelle war jedoch deutlich besser und deshalb die zu erwartende Messgenauigkeit höher. Deshalb wird die Darstellung im weiteren auf die verwendete SF_6^--Ionenquelle beschränkt. Das Reaktionsschema von SF_6^- mit HNO_3 (siehe Abb. 3.2) weist fünf verschiedene Reaktionsprodukte auf. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von HNO_3 mit SF_6^- beträgt $(2{,}0\pm0{,}6)\text{x}10^{-9}$ cm^3/Molek./s (Huey et al. 1995). Nur drei der fünf Reaktionsprodukte sind unter den Bedingungen an der AIDA eindeutig auf HNO_3 zurückzuführen: NO_3^-, NO_3^-HF und $NO_3^-HNO_3$. Die Bildung von SF_5^- ist auch durch Reaktionen mit einigen anderen Spurengasen möglich, z.B. HCl, $ClNO_3$, SO_2, N_2O_5 und HOCl (Huey et al. 1995). Im Unterschied zum in der Literatur beschriebenen Verzweigungsverhältnis konnte das Produkt-Ion $SF_5NO_3^-$ im Rahmen dieser Arbeit nur in sehr geringen Intensitäten gefunden werden (<< 1%). Die Wahl der Spannungen zum Transfer der Ionen vom Strömungsrohr zur Ionenfalle und die Betriebsparameter der Ionenfalle ergaben allerdings für Massen über etwa 200 m/z eine niedrige Detektionswahrscheinlichkeit durch das Massenspektrometer. Mögli-

cherweise defragmentiert das Ion teilweise auch zu SF_5^- in der Ionenfalle oder während des Transfers dorthin.

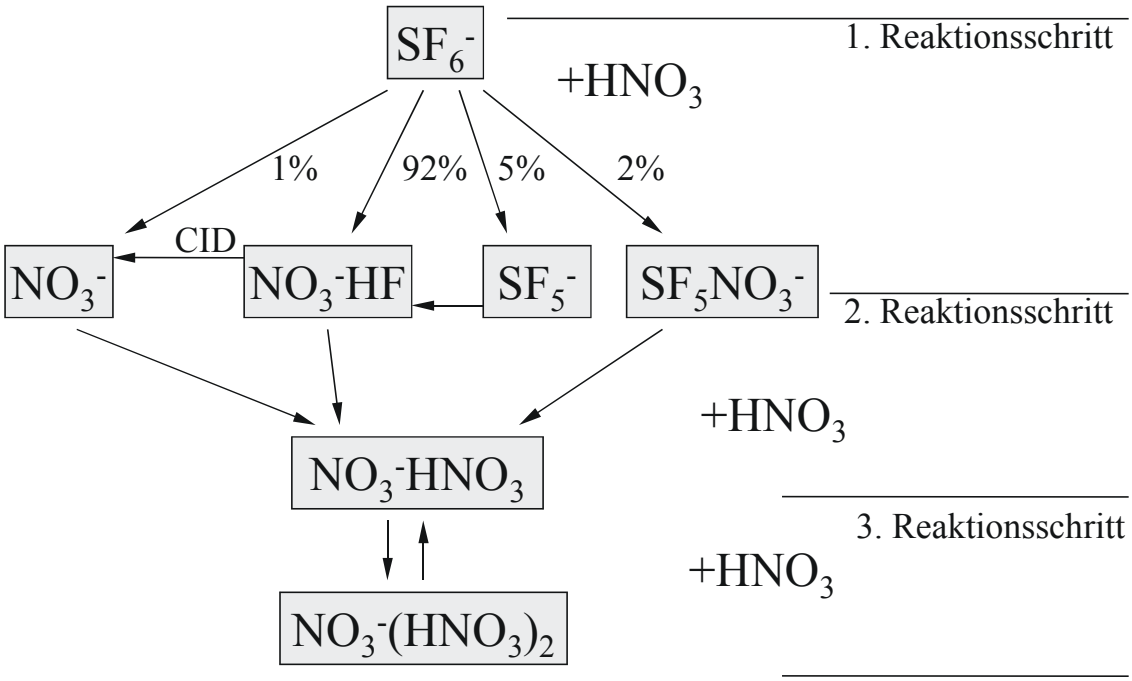

Abb. 3.2 SF_6^- Reaktionsschema. Die Ionen auf der linken Seite konnten für die Quantifizierung der HNO_3-Konzentrationen verwendet werden, die Ionen auf der rechten Seite nicht. (CID: Collision Induced Dissociation)

Die exakte Modellierung der Ionenkinetik dieses Reaktionsschemas ist schwierig, da verschiedene Reaktionspfade nur ungenau bekannt sind (beispielsweise Folgereaktionen von SF_5^-) und das Ausmaß der Fragmentierung von NO_3^-HF in der Ionenfalle unklar ist. Das Reaktionsschema lässt sich allerdings stark vereinfachen, wenn nur die dominierenden Reaktionen in Gl. 3.44 und Gl. 3.45 berücksichtigt werden.

Gl. 3.44 $$SF_6^- + HNO_3 \xrightarrow{k_1} NO_3^-HF + SF_5$$

Gl. 3.45 $$NO_3^-HF + HNO_3 \xrightarrow{k_2} NO_3^-HNO_3 + HF$$

Für eine feste Reaktionszeit τ und hypothetische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $2*k_1 = k_2 = 1$ ergibt sich mit Gl. 3.9, Gl. 3.26 und Gl. 3.27 die in Abb. 3.3 gezeigte prinzipielle Abhängigkeit der Anzahl der Ionen von der HNO_3-Konzentration. Es ist klar zu erkennen, dass für den Nachweis von HNO_3 die Verwendung der Summe der Produkt-Ionen am besten geeignet ist. Die Bildungsrate der Summe aller Produkt-Ionen ΣI^- kann unter der Voraussetzung $[HNO_3]_0 >> [SF_6^-]$ durch eine Reaktion pseudo-1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 beschrieben werden. Der Um-

satz durch die Sekundärreaktionen ist in diesem Fall aufgrund der Ionenerhaltung für die Konzentrationsbestimmung irrelevant. Das Produkt-Ion der ersten Stufe fällt nach kurzem Anstieg sogar wieder ab, so wäre eine hiermit bestimmte Konzentration nicht einmal eindeutig. Das Produkt-Ion des zweiten Reaktionsschrittes steigt hingegen bei geringen HNO_3 Konzentrationen nur sehr langsam an, dies führt zu einem schlechteren unteren Detektionslimit.

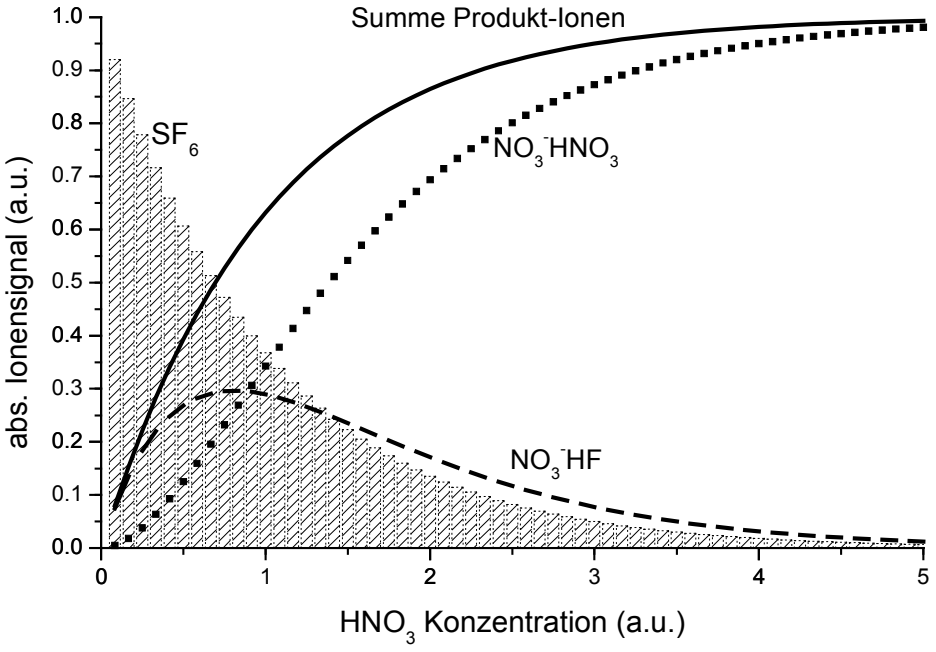

Abb. 3.3 Auf $[SF_6^-]_0 = 1$ normierte Anzahl der Ionen in Abhängigkeit von der HNO_3-Konzentration in der Probe bei fester Reaktionszeit. Summe der Produkt-Ionen bezeichnet: $[NO_3^-HNO_3] + [NO_3^-HF]$

Für die gleichen Parameter sind in Abb. 3.4 die relativen Ionensignale (bezüglich des Primär-Ions SF_6^-) aufgetragen. Hierbei verhält sich das Produkt-Ionenverhältnis $[NO_3^-HF]/[SF_6^-]$ des ersten Reaktionsschrittes immerhin monoton. Für hohe Konzentrationen wird der Anstieg allerdings geringer und eine Konzentrationsbestimmung wegen der geringen Ionenintensitäten des NO_3^-HF-Ions ungenau.

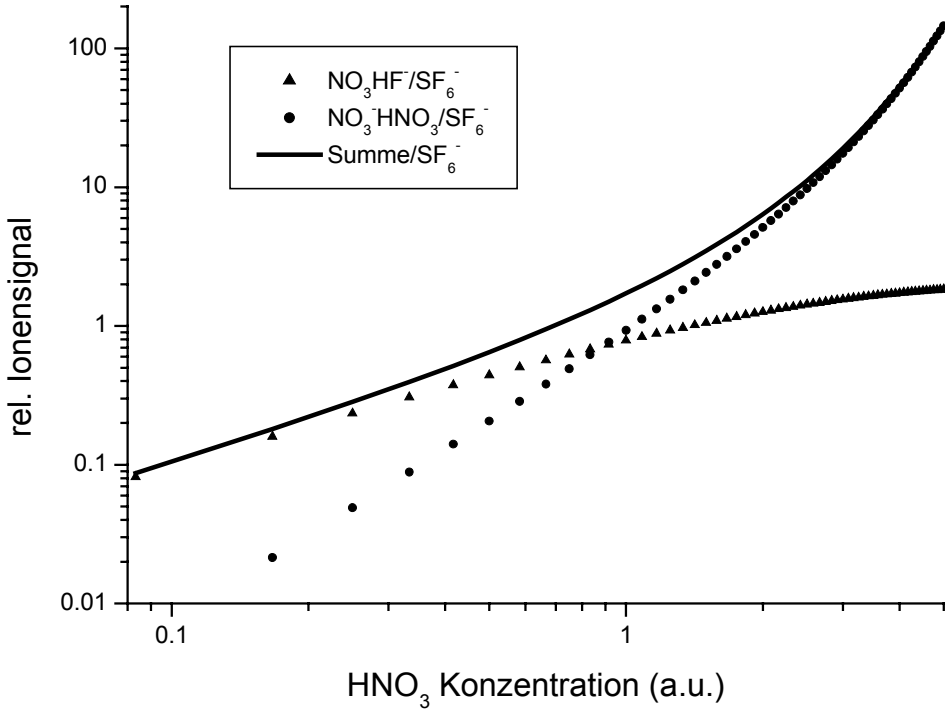

Abb. 3.4 Relative Anzahl der Ionen in Abhängigkeit von der HNO_3 Konzentration in der Probe. Summe bezeichnet: $[NO_3^-HNO3] + [NO_3^-HF]$

Durch die zunehmende Verarmung des Primär-Ions beim Anstieg der Konzentrationen über $[HNO_3] = 1$ a.u. und den damit verbundenen schnellen Anstieg des Messsignals, wird der quantitative Nachweis bei hohen Konzentrationen durch den dynamischen Bereich des Massenspektrometers begrenzt. Zusätzliche Senken für das Primär-Ion, z.B. durch Reaktionen mit anderen Spurengasen, können außerdem zu großen systematischen Fehlern bei hohen relativen Ionensignalen führen.

Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration des Primär-Ions zum Beginn des Strömungsrohres zeitlich konstant bleibt und keine weiteren Spurengase mit SF_6^- reagieren, sind die Auswertung der absoluten und relativen Produkt-Ionenzählraten equivalent. Ist die zeitliche Stabilität der Ionenquelle zwischen den Kalibrationen nicht gewährleistet, sind nur relative Produkt-Ionensignale auswertbar. Bei der Berechnung der HNO_3-Konzentrationen müssen dann jedoch alle weiteren Reaktionsprodukte von Reaktionen des SF_6^- mit anderen Spurengasen berücksichtigt werden. Kann von der zeitlichen Stabilität der Ionenquelle ausgegangen werden und führen die Ionen-Molekül-Reaktionen nicht zu einer deutlichen Verarmung der SF_6^--Ionenintensität, hat die Auswertung mit Hilfe der absoluten Ionenzählraten der Produkt-Ionen den Vorteil, dass die Reaktion von HNO_3 unabhängig von Reaktionen mit anderen Spurengasen betrachtet werden kann. Generell nimmt für beide Auswerteverfahren die Genauigkeit für Konzentrationen oberhalb von $[HNO_3] = 1$ schnell ab, entweder aufgrund geringer Zählratenunterschiede bei steigenden Konzentrationen (bei absoluten Zählraten) oder durch den Einfluss schlechter Zählstatistiken durch Verarmung einer Ionensorte (bei

relativen Zählraten). Gegebenenfalls ist die Probe deshalb bei hohen Konzentrationen zu verdünnen. Eine Kalibrierung gegen einen unabhängigen Standard ist wegen der Unsicherheiten bzgl. der Massendiskriminierung in einer Ionenfalle, der Reaktionskonstanten und Verlusten von neutralen Gasmolekülen im Strömungsrohr unumgänglich.

Neben der Reaktion mit HNO_3 können Querreaktionen mit anderen Spurengasen hinzukommen (z.B. Huey 1995, Lovejoy und Wilson 1998). Das im Rahmen der AIDA-Experimente wichtigste Spurengas ist dabei SO_2. Es wird zum einen in geringen Konzentrationen durch die eingesetzten Schwefelsäurepartikel mit in die Kammer eingebracht, zum anderen wurde beobachtet, dass es sich langsam, über Tage, in geringen Konzentrationen in der AIDA bildet.

Das erweiterte Reaktionsschema für die Reaktion von SF_6^- mit SO_2 und HNO_3 ist in Abb. 3.5 gezeigt.

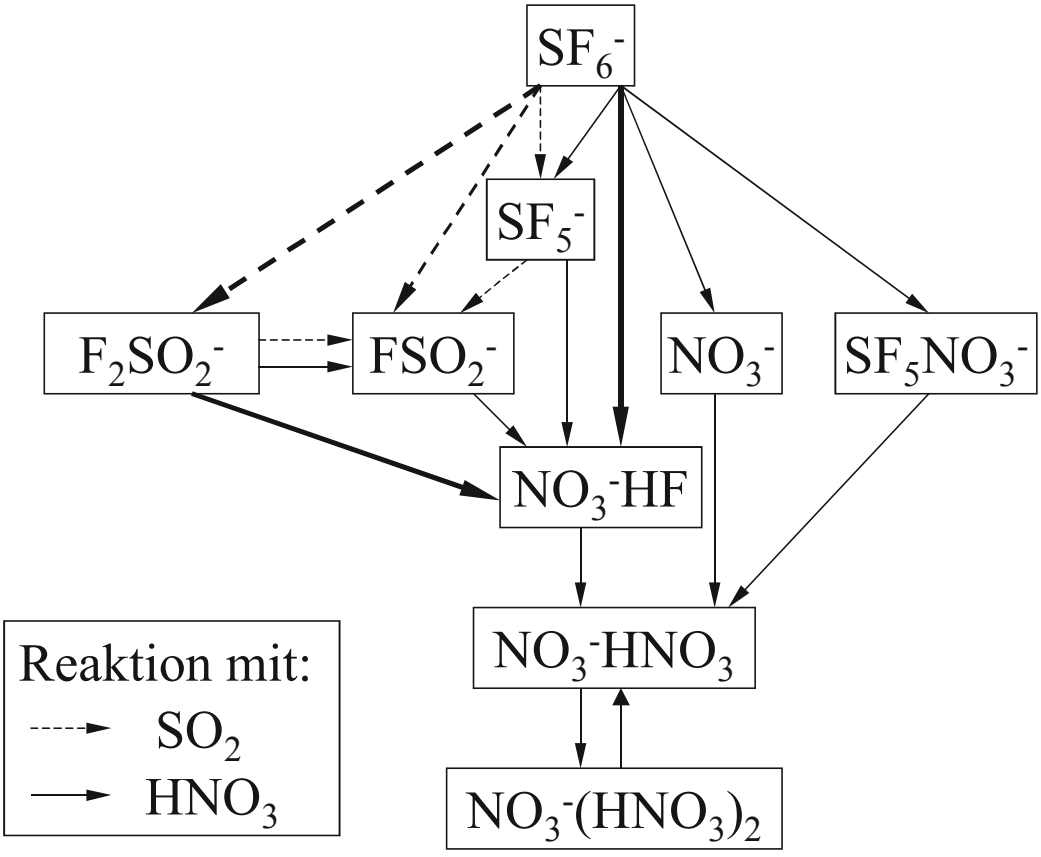

Abb. 3.5 Reaktionsschema von SF_6^- mit SO_2 und HNO_3. Bei verzweigten Reaktionen sind die dominanten Reaktionspfade dicker eingezeichnet.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Primärreaktion von SF_6^- mit SO_2 ist etwa halb so groß wie die für die Reaktion mit HNO_3 und beträgt $(1{,}0\pm0{,}3)\times10^{-9}$ cm^3/Molek./s (Huey et al. 1995). Die gebildeten Produkt-Ionen reagieren bei hohen HNO_3-Konzentrationen zu den selben Produkt-Ionen wie beim Reaktionspfad ohne SO_2. Eine

Korrektur für die HNO_3-Bestimmung ist deshalb nur eingeschränkt möglich. Bei geringen HNO_3-Konzentrationen sind die Sekundärreaktionen noch unbedeutend, hier lässt sich SO_2 als einfaches zusätzliches Spurengas berücksichtigen (Gl. 3.43). Bei hohen HNO_3-Konzentrationen unterschätzt diese Korrektur jedoch die SO_2-Menge, da einige Produkt-Ionen mit HNO_3 weiterreagieren.

3.3 Ionenquelle

Die selektive Erzeugung von Ionen in einer externen Ionenquelle ist ein wichtiger Bestandteil der CIMS-Methode. Für die Messungen an der AIDA wurden SF_6^--Ionen mit Hilfe eines radioaktiven Polonium-210-Präparates erzeugt. Der aus Edelstahl gefertigte Aufbau ist in Abb. 3.6 skizziert.

Das zu ionisierende Gasgemisch, bestehend aus Argon und Spuren von SF_6 (etwa 300 ppbv SF_6), wird an dem radioaktiven Strahler entlang geleitet. Polonium-210 ist ein α-Strahler aus der Zerfallskette von Uran-238, der zum stabilen Blei-206 zerfällt. Die Zerfallsenergie beträgt 5,407 MeV, bei einer Halbwertszeit von 138 Tagen (Chang 1998). Die ionisierende Strahlung des Polonium-210 führt zur Bildung von SF_6^--Ionen, die mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden können (Abb. 3.7). Erkennbar ist ebenfalls der vom Schwefelisotop Schwefel-34 stammende Peak des Ions $^{34}SF_6^-$ mit der Masse 148 m/z. In kleineren Mengen entstehen auch SF_5^--Ionen, die auf Reaktionen von Verunreinigungen im Quellengas mit SF_6^- zurückzuführen sind.

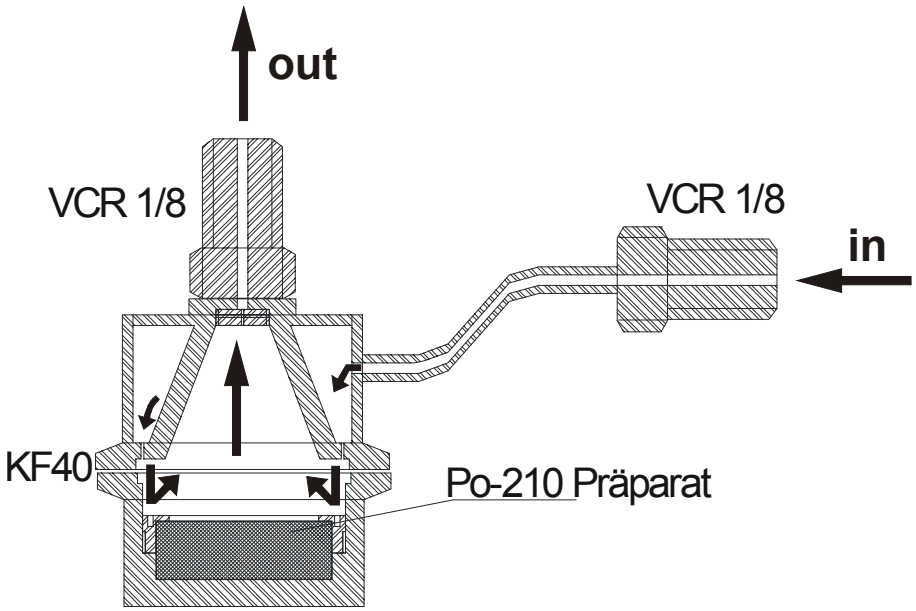

Abb. 3.6 Skizze der Po-210-Ionenquelle.

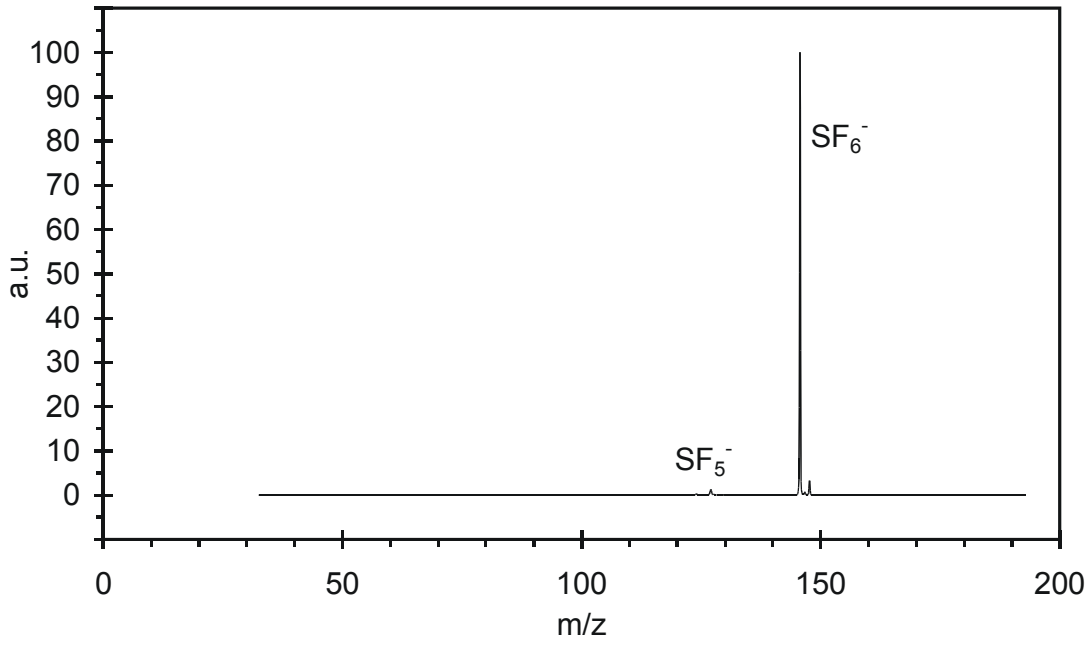

Abb. 3.7 Primär-Ionenspektrum. Neben dem Primär-Ion SF_6^- treten auch SF_5^- Ionen aus Reaktionen mit Verunreinigungen in geringen Konzentrationen auf.

3.4 Probenahme

3.4.1 Transmission von HNO_3 durch Rohrleitungen

Die Transmissionseigenschaften von Rohrleitungen aus verschiedenen Materialien für HNO_3 wurden u.a. von Neuman et al. (1999) bei Raumtemperatur untersucht. Es zeigte sich, dass HNO_3 mit Ausnahme von Teflon sehr stark auf allen anderen untersuchten Materialien, wie z.B. Edelstahl, Aluminium, Nylon oder Glas adsorbiert wird. Auch mit Quarz beschichteter Stahl und mit Silan behandeltes Glas zeigten keine besseren Werte. Die Adsorption auf Glas fiel immerhin linear mit der Zeit ab, so dass Glas nach etwa 1 h (abhängig vom Rohrdurchmesser) passiviert wurde. Bei anderen Materialien konnte nach einer Stunde noch keine Zunahme der Transmission beobachtet werden. Teflon in verschiedenen Versionen (PFA, FEP, PVDF, TFE) zeigte eine Adsorption von < 5% auf 30 cm Länge bei 4 mm innerem Durchmesser und einem Fluss von 1 slm. Die Adsorption stieg jedoch bei hohen relativen Feuchten. Außerdem wurde eine Temperaturabhängigkeit beobachtet (Abb. 3.8).

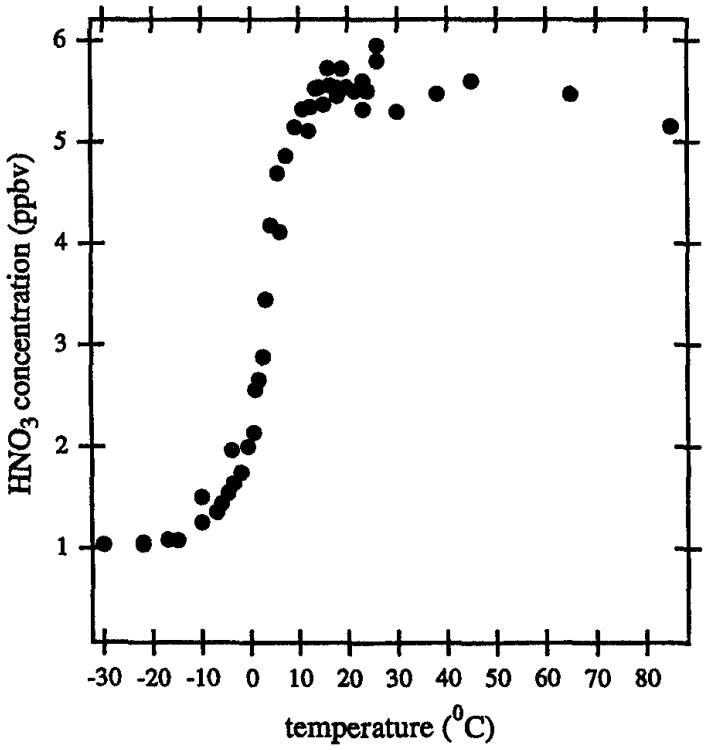

Abb. 3.8 Temperaturabhängigkeit der Transmission eines Rohres aus PFA-Teflon für HNO_3 (aus Neuman et al., 1999).

Unter den in der Studie herrschenden Bedingungen konnten etwa 80% der HNO_3-Moleküle zur Wand diffundieren. Die Transmission sinkt demnach unter etwa 10°C auf nahe Null. Unterhalb dieser Temperatur verhält sich Teflon daher genauso ungünstig wie Edelstahl oder andere Materialien.

Neuman et al. (1999) berichten, dass oberhalb einer relativen Feuchte von 60% die Adsorption von HNO_3 auch in Teflonleitungen stark zunahm. Die Transmissionsversuche wurden dort bei Wassermischungsverhältnissen <5 ppm und einem Absolutdruck von 1000 hPa durchgeführt. Bei den Versuchen an der AIDA weist die eingesetzte synthetische Luft eine noch geringere absolute Feuchte auf (ca. 2 ppm Wasser und 140 hPa Absolutdruck). Deshalb wurde das Verhalten von Teflonleitungen, unter diesen Bedingungen, erneut getestet. Dafür wurde eine Teflonleitung in den thermostatisierten Bereich der AIDA gebracht und mit einer konstanten Rate von HNO_3 durchströmt. Während langsamer Abkühl- und Aufwärmphasen (typisch: 1-2 K/h) wurde die HNO_3-Transmission mit dem Massenspektrometer kontrolliert. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen Teflon erst bei tieferen Temperaturen (< -50°C) seine guten HNO_3-Transmissionseigenschaften verliert (Abb. 3.9).

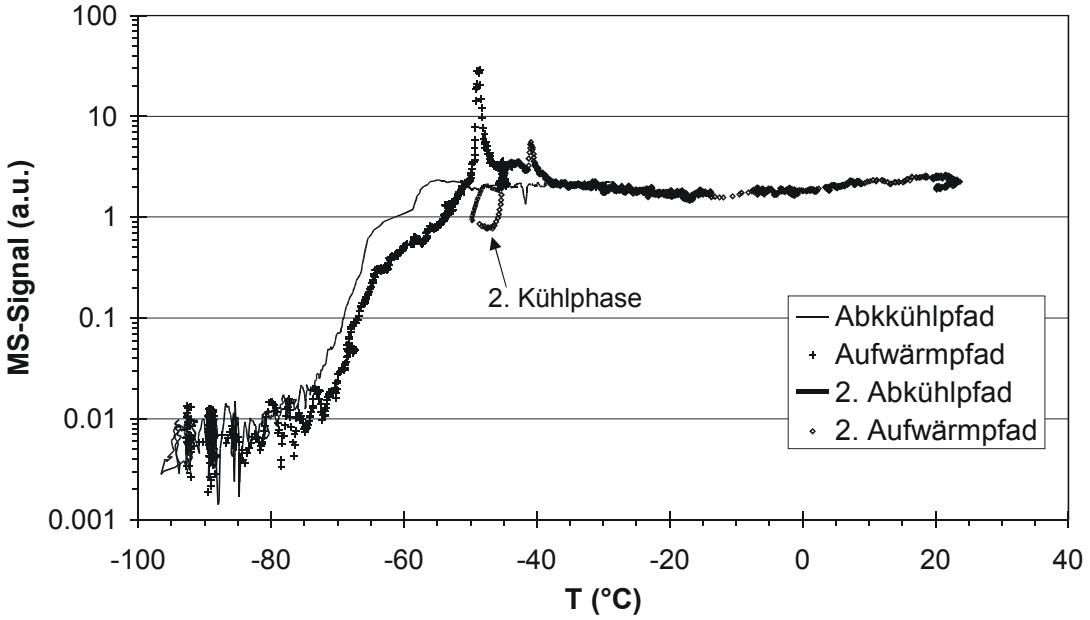

Abb. 3.9 Temperaturabhängigkeit der Transmission von HNO_3 durch Teflonrohr (etwa 100 cm lang, 4 mm i.d., mit etwa 50 ppbv HNO_3) gemessen mit dem CIMS (Gesamtdauer der Messung 35 h).

Während der Aufwärmphase wurde die Kammer erneut kurz abgekühlt (2. Aufwärm- und Abkühlpfad). Der drastische Anstieg der Konzentrationen beim Aufwärmen, erkennbar an den MS-Signalen über 30 a.u., deutet auf eine reversible Adsorption hin. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Neuman et al. (1999) konnte HNO_3 auch bei Temperaturen unterhalb von +10°C ohne Verluste durch Teflonrohre geleitet werden. Die synthetische Luft hatte in diesen Experimenten eine vergleichbare Wasserkonzentration von <5 ppm (bei STP). Mit dem geringeren Absolutdruck in der Teflonleitung (140 hPa) sind die Wasserpartialdrücke im Vergleich zu Neumann et al.

(1999) jedoch niedriger. Dies könnte eine mögliche Ursache für den beobachteten Unterschied bei den Transmissionsexperimenten sein.

Insgesamt lässt sich Teflon an der AIDA zur Probenahme oder Einleitung von HNO_3 verwenden. Voraussetzung ist, dass die Leitungen deutlich über -40°C geheizt werden. Möglicherweise kann es jedoch bei Rohrtemperaturen unter 0°C in langen Aerosol-Experimenten zu Eisablagerungen in den Rohren kommen. Diese wären dann vermutlich eine effiziente Senke für HNO_3 und würden dadurch die Transmissionseigenschaften der Rohrleitungen verschlechtern. Es erscheint deshalb sinnvoll, für HNO_3-Probenahmen die Teflonrohre auf über 0°C zu heizen.

3.4.2 Partikel contra Gasphase

Ziel der Messungen an der AIDA ist die Untersuchung von Phasengleichgewichten und -übergängen im $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$- und HNO_3/H_2O-System. Eine zentrale Rolle bei den Experimenten spielt dabei die Aufteilung von Salpetersäure in die Gas- und Partikelphase (fest oder flüssig). Mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer (ABMS) des MPIK in Heidelberg ist es möglich, relative Anteile der Komponenten in den Partikeln zu bestimmen. Absolute Konzentrationen können mit diesem Verfahren jedoch derzeit nicht gewonnen werden. Zentrale Aufgabe des CIMS ist es deshalb, die absolute Konzentration der Salpetersäure in der AIDA zu bestimmen. Für den Vergleich mit Phasendiagrammen wurde zunächst geprüft, ob und unter welchen Randbedingungen die Messung der Gasphasenkonzentration unabhängig von der Gesamtkonzentration möglich ist.

Die Verteilung der Salpetersäure zwischen Gas- und Partikelphase ist stark abhängig von der Temperatur. In Abb. 3.10 und Abb. 3.11 sind exemplarisch die Verläufe des Anteils von HNO_3 in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Feuchten und verschiedene HNO_3-Gesamtkonzentrationen aufgetragen. Die Berechnungen erfolgten mit der analytischen Version des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells für das System $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ von Carslaw et al. (1995a).

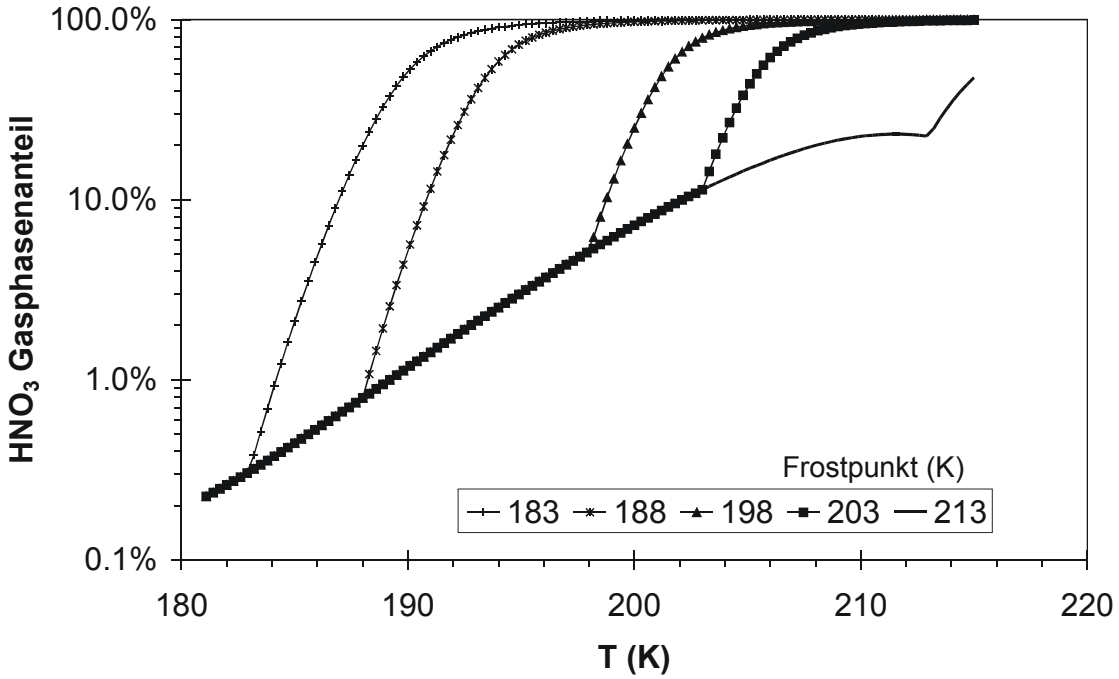

Abb. 3.10 Modellierter Gasphasenanteil von HNO_3 gegen die Temperatur bei verschiedenen Feuchten. (Gesamtkonzentrationen: 10 ppb HNO_3, 20 ppb H_2SO_4, p = 140 hPa)

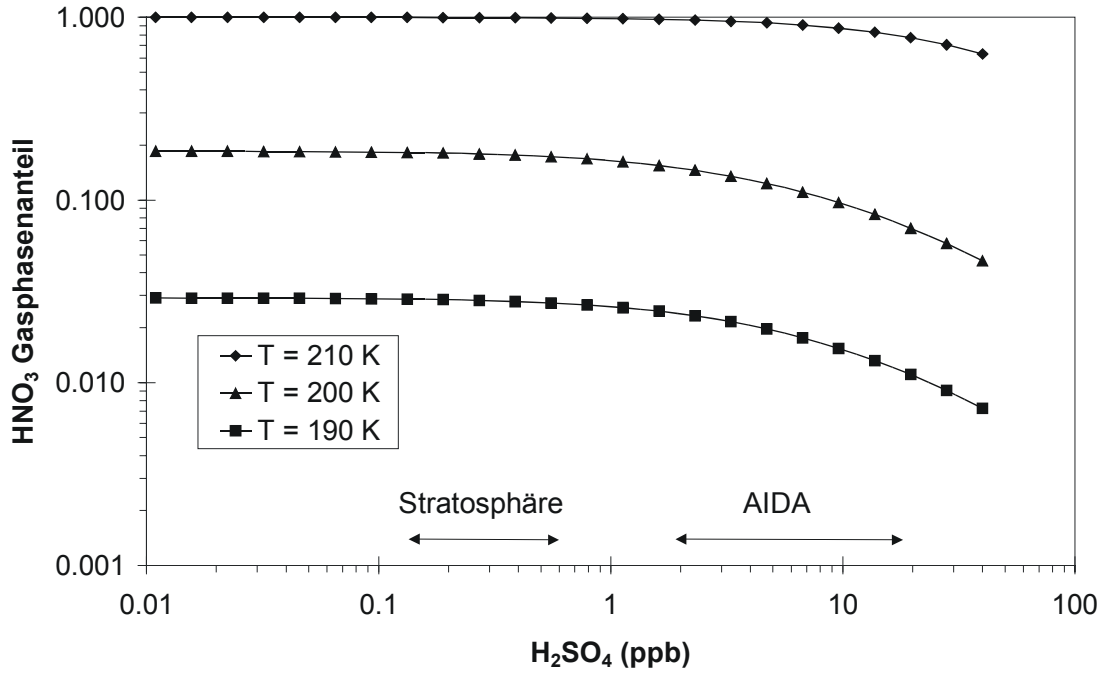

Abb. 3.11 Modellierter Gasphasenanteil von HNO_3 gegen die H_2SO_4-Gesamtkonzentration bei verschiedenen Temperaturen. (Gesamtkonzentrationen: 10 ppb HNO_3, 100% relative Feuchte bzgl. Eis, p = 140 hPa) Angegeben sind auch die typischen Konzentrationsbereiche für H_2SO_4 in der Stratosphäre und der AIDA.

Bei Temperaturen wenige Grad Kelvin über dem Frostpunkt nimmt der Anteil gasförmiger HNO_3 exponentiell mit der Temperatur ab. Bei den Rechnungen wurde keine Übersättigung der Gasphase bezüglich Eis zugelassen, daher wird die relative Feuchte mit Erreichen der Frostpunkttemperatur bei 100% bzgl. Eis festgehalten. Die absolute Feuchte sinkt daraufhin und die Abnahme des Gasphasenanteils verlangsamt sich. Für den experimentell wichtigen Bereich unterhalb von 200 K befindet sich nur noch ein geringer Teil der HNO_3, von wenigen Promille bei 183 K bis zu wenigen Prozent bei 200 K, in der Gasphase. Zu beachten ist ebenfalls, dass wenn die HNO_3 und H_2SO_4-Konzentrationen vergleichbar hoch sind, die HNO_3-Konzentrationen in der Gasphase schon bei höheren Temperaturen deutlich verarmen.

Für die weitere Abschätzung zeigt Abb. 3.12 das akkumulierte Partikelvolumen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für eine typische Größenverteilung des in der AIDA-Kammer verwendeten Schwefelsäureaerosol.

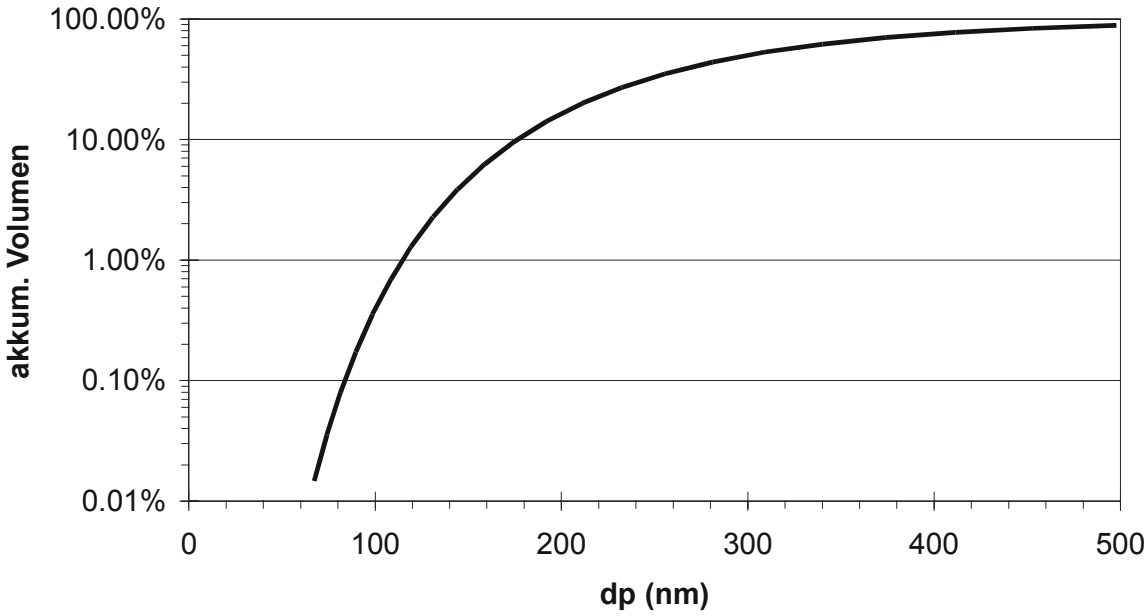

Abb. 3.12 Akkumuliertes Partikelvolumen des Schwefelsäureaerosols berechnet aus einer typischen Schwefelsäurepartikel-Größenverteilung von den AIDA-Experimenten.

Unter Vernachlässigung des Kelvineffektes kann angenommen werden, dass sich HNO_3 gleichmäßig auf das Partikelvolumen verteilt. Mit CIMS wird der gasförmige HNO_3-Anteil im CI-Strömungsrohr bestimmt. Werden die im Probengasstrom ebenfalls enthaltenen Partikel auf dem Weg zum Strömungsrohr oder im Strömungsrohr selbst erwärmt, dann verdampft die in ihnen gelöste HNO_3 ganz oder teilweise und trägt somit zum Messsignal bei. Die Stärke dieses Artefakts hängt neben der Partitionierung von HNO_3 in Gas- und Partikelphase auch von der Geschwindigkeit ab, mit der die Partikel auf eine Störung des thermodynamischen Gleichgewichts reagieren können.

Wenn die Probe vom klimatisierten Bereich in den Laborbereich gebracht wird, wird das Aerosol von 200 K auf 300 K erwärmt. Dadurch erhöhen sich die Dampfdrücke von H_2SO_4, HNO_3 und H_2O so stark, dass die Partikel komplett verdampfen, sofern sie ausreichend Zeit dafür haben. Reine Salpetersäure hat bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von ca. 70 mbar. Das entspricht bei 140 mbar immerhin 50 Vol.%. Die Salpetersäure-Gesamtkonzentration in der Probenluft ist um mehr als vier Größenordnungen kleiner.

Bei der Berechnung von Verdampfungszeiten von Partikeln < 1 µm muss beachtet werden, dass der Stofftransport einer kinetischen Limitierung unterliegt (Hinds, 1982). Dies kann mit einer Korrektur von Fuchs (1959) berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass es sich bei den Partikeln um reine HNO_3 handelt, können die Verdampfungszeiten mit einem Ausdruck von Davies (1978) abgeschätzt werden:

Gl. 3.46

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{4D_v M}{R\rho_p d_p}\left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d}\right)\left[\frac{2\lambda + d_p}{d_p + 5{,}33\left(\lambda^2 / d_p\right) + 3{,}42\lambda}\right]$$

Mit Partikeldurchmessser d_p, Gasdiffusionskonstante D_v, Molgewicht M von HNO_3, Partikeldichte ρ_p, mittlerer freier Weglänge λ, Partialdruck von HNO_3 p und der Temperatur T. Der Index d steht für Werte an der Oberfläche, Index ∞ für weit von der Oberfläche entfernte Werte. Der Ausdruck berücksichtigt die kinetisch limitierte Verdampfung nahe der Partikeloberfläche (nach Fuchs, 1959) sowie den diffusionsbegrenzten Transport für größere Entfernung. Nicht berücksichtigt ist eine mögliche Änderung des Partialdruckes durch unterschiedliche Abdampfungsraten verschiedener Komponenten. Deshalb ist sie strenggenommen nur für Partikel geeignet die aus einer Komponente bestehen. Bei einer numerischen Integration von Gl. 3.46 kann der Kelvineffekt durch die Berechnung von p_d in Abhängigkeit vom aktuellen Partikeldurchmesser zu jedem Zeitschritt berücksichtigt werden. Für die Berechnung der Verdampfungszeiten von Partikeln >100 nm, die den wichtigsten Teil der hier betrachteten Partikelvolumenverteilungen ausmachen, kann der Kelvin-Effekt vernachlässigt werden (Hinds, 1982). Unter dieser Annahme kann eine Stammfunktion von Gl. 3.46 berechnet werden:

Gl. 3.47

$$t = \frac{R\rho_p T_\infty T_d}{2D_v M\left(p_\infty T_d - p_d T_\infty\right)}\left(1{,}245\lambda^2 \ln\left(2\lambda + d_p\right) + 0{,}25d_p^2 + 0{,}71\lambda d_p\right)$$

Ergebnisse für die Integrationsgrenzen d_1 (t = 0) und $d_2 = 0$ (t = τ) zeigt Abb. 3.13 für verschiedene HNO_3-Dampfdrücke. Für die Rechnungen mit Molverhältnis < 1 wird angenommen, dass sich die Zusammensetzung der Lösung während des Verdampfens nicht ändert. Dies ist eine grobe Vereinfachung, da sie gleiches Abdampfverhalten von HNO_3 und Wasser voraussetzt, zur Abschätzung der Größenordnungen, wegen der ähnlichen Dampfdrücke von HNO_3 und Wasser zumindest bei Raumtemperatur, gerechtfertigt.

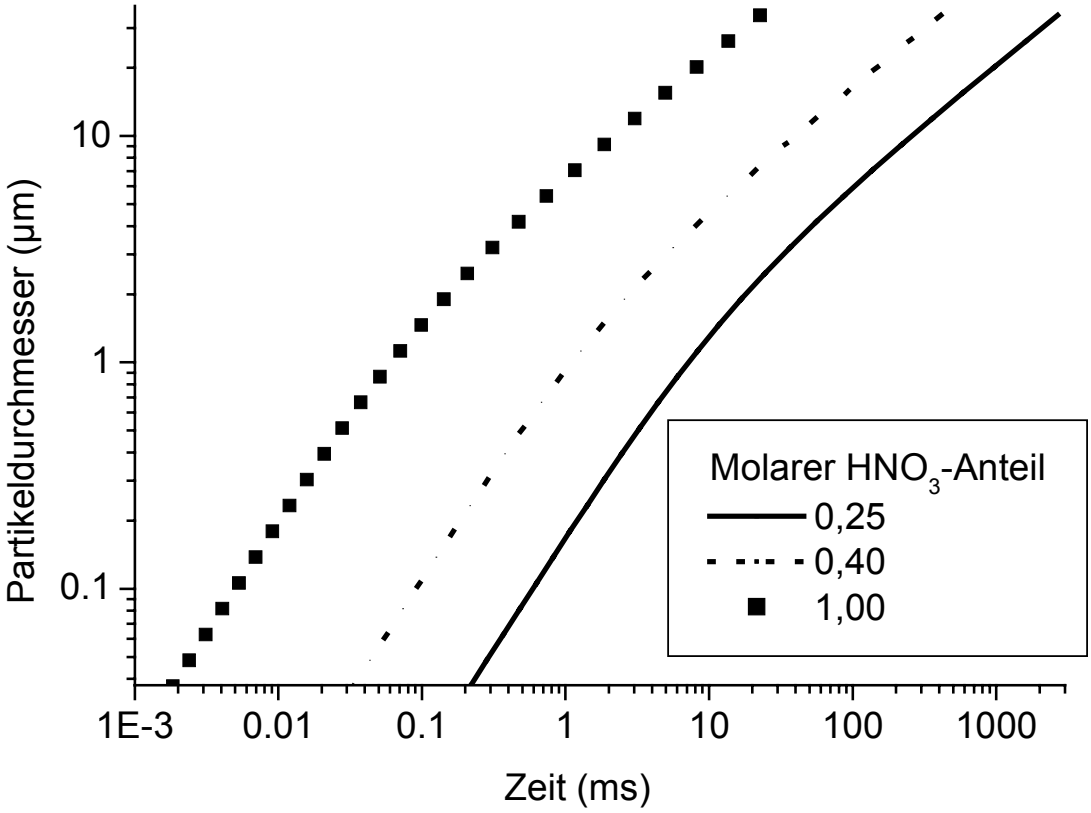

Abb. 3.13 Abschätzung der Zeiten für die Verdampfung von HNO_3 Partikeln bei 130 mbar und 300 K. Der Partikeldurchmesser gibt die maximale Ausgangsgröße der Partikel an, die bei der korrespondierenden Zeit gerade noch vollständig verdampfen. Der Dampfdruck über dem Partikel ist für drei verschiedene HNO_3/H_2O-Molverhältnisse mit dem Sättigungspartialdruck abgeschätzt. (0,25 und 0,40 nach Hanson and Mauersberger (1988), 1,0 nach Clegg and Brimblecombe (1990), $p_\infty = 0$ mbar)

Es zeigt sich, dass in den, für Strömungsrohre typischen, 10 ms Reaktionszeit HNO_3-Partikel im Größenbereich unter 1 µm vollständig verdampfen. Ähnlich kurze Abdampfzeiten wurden auch mit dem PSC-Modell von Larsen (2000c) berechnet, welches in Kapitel 6 näher beschrieben ist. Befindet sich demnach das Strömungsrohr auf Raumtemperatur, müssen zur Messung der Gasphase die Partikel oberhalb einer Größe von etwa 50 nm vor dem Eintritt ins Strömungsrohr entfernt werden.

Die Verdampfungsraten bei kleineren Temperaturdifferenzen sind wegen der kleineren Partialdruckunterschiede deutlich geringer (Abb. 3.14). Für das kleinste dort gezeigte Molverhältnis von 0,25 sind nach etwa 10 ms die Partikel < 50 nm erst auf etwa ein Promille ihres Volumens geschrumpft, alle anderen Partikel noch weniger. Bei den

höheren Molverhältnissen reichen 10 ms aus, damit sub-µm Partikel ein Promille ihrer Masse verlieren.

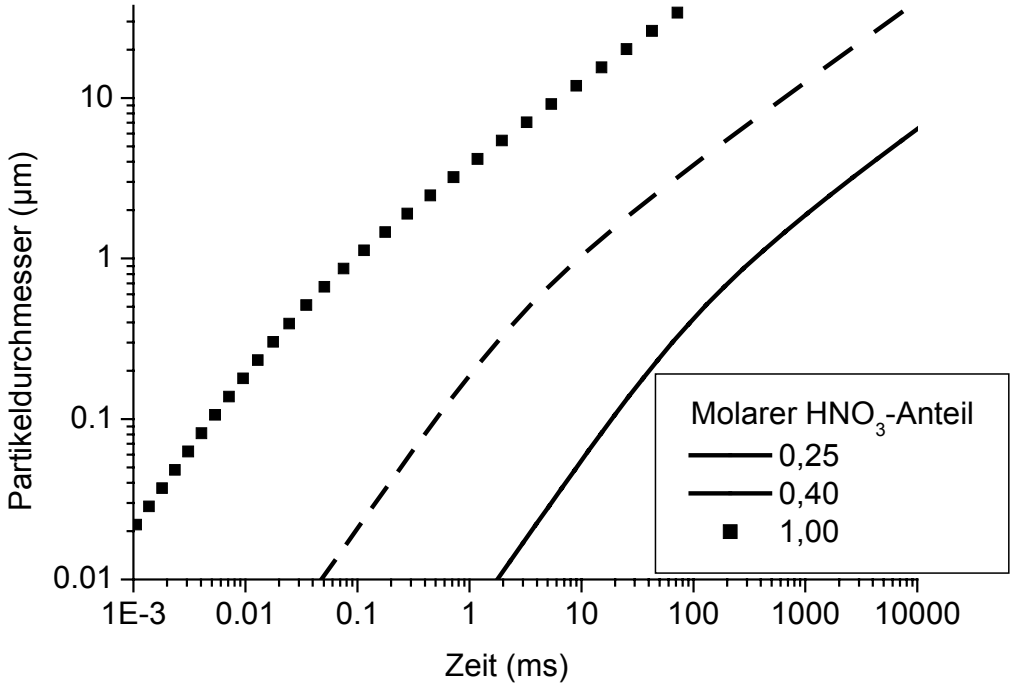

Abb. 3.14 Maximaler Partikeldurchmesser für Partikel, die in der Aufenthaltszeit mindestens ein Promille ihres Volumens verlieren, für eine Temperaturänderung von 195 K auf 200 K.

Ist die Änderung des Partialdruckes von HNO_3 über den Partikeln klein genug, ist eine nahezu ungestörte Gasphasenmessung möglich. Die Temperaturstörung ließe sich durch den Aufbau des Strömungsrohres im thermostatisierten Bereich der AIDA minimieren. Dampfdruckänderungen werden jedoch nicht nur durch Temperaturänderungen bewirkt, sondern auch durch Wandverluste von HNO_3 im Strömungsrohr und durch die Verdünnung durch das Gas mit den Primär-Ionen aus der Ionenquelle. Diese wären auch bei direkter Kopplung an die AIDA nicht zu vermeiden.

Der Aufbau des Strömungsrohres im thermostatisierten Bereich der AIDA konnte aus verschiedenen Gründen nicht realisiert werden. Das Ionenfallen-Massenspektrometer kann nicht im thermostatisierten Bereich arbeiten, eine unmittelbare Kopplung an die AIDA war dadurch nicht möglich. Bei einem beheizten MS nahe der AIDA würde das Strömungsrohr durch dessen geringe Dimensionen im Vergleich zum Rezipienten des Massenspektrometers sehr stark erwärmt, eine zusätzliche Dampfdruckstörung im Strömungsrohr wäre die Folge. Schließlich muss für eine genaue Quantifizierung des Signals eine bekannte HNO_3-Menge unter Bedingungen in das Strömungsrohr geleitet werden, wie sie während der Messungen an der AIDA-Kammer herrschen. Durch Wandverluste von HNO_3 in kalten Leitungen kann jedoch eine von außen zugeführte, bekannte Kalibrationsprobe nicht unverändert das Strömungsrohr erreichen. Würde

man die Leitungen statt dessen heizen, wären die Bedingungen im Strömungsrohr gegenüber den Messungen an der AIDA wiederum stark beeinträchtigt.

Aufgrund der oben geschilderten Problematik war es unumgänglich, den Aufbau für die Messung der HNO_3-Gesamtmenge (Summe aus Partikel und Gasphase) zu optimieren. Dazu wurde eine beheizte PFA-Teflonleitung zur Probenahme verwendet (Abb. 3.15). Zur Wahrung der Vakuumdichtigkeit des AIDA-Vakuumbehälters wurde der Teflonschlauch von einer Edelstahlleitung ummantelt. Durch eine Einstülpung des Befestigungsflansches konnte die Probenahmelanze bis zur Spitze auf > +15°C beheizt werden. Bei einem Gasfluss von ca. 5 l/min beträgt die Aufenthaltsdauer in der Teflonleitung etwa 100 ms. Nach den obigen Abschätzungen ist die Zeit bei weitem ausreichend, um die vollständige Verdampfung der HNO_3 von den Partikel zu gewährleisten.

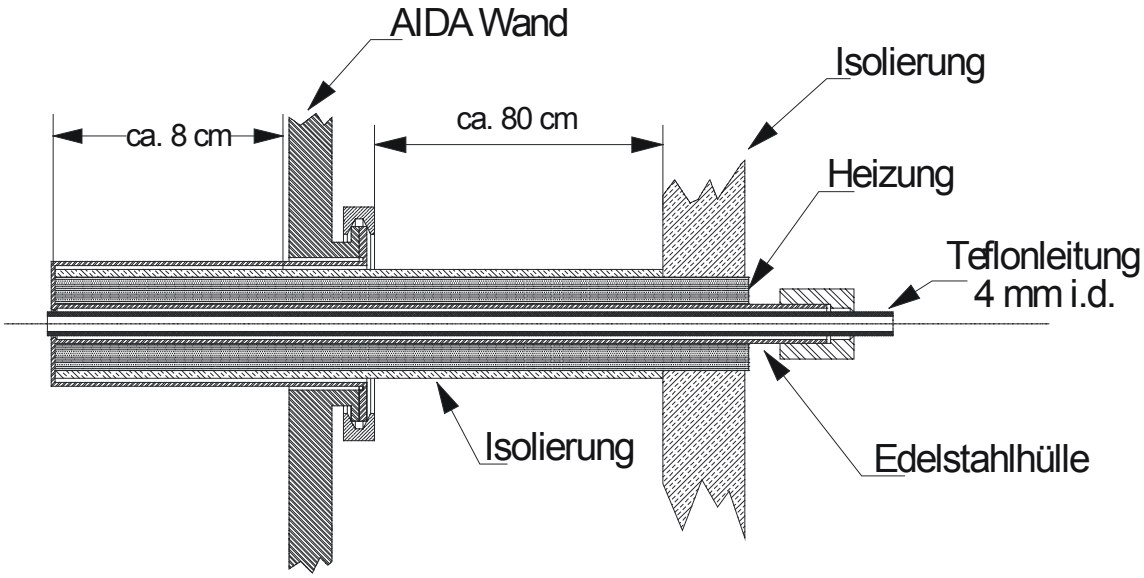

Abb. 3.15 Skizze der an der AIDA eingesetzten Probenahmelanze.

3.5 Strömungsrohr

Die Zone, in der die Primär-Ionen mit den neutralen Spurengasmolekülen reagieren, ist das sogenannte Strömungsrohr. Für die Anwendung kinetischer Reaktionsgesetze zur Konzentrationsbestimmung ist es wichtig, die Aufenthaltsdauer und das radiale Profil der Ionen- und Spurengaskonzentration zu kennen.

Die Strömung durch Rohre im Grobvakuum wird grundsätzlich in laminare und turbulente Strömungen unterteilt. Bei einer laminaren Strömung bildet sich ein parabelförmiges radiales Strömungsprofil aus. Bei einer turbulenten Strömung ist das Strömungsprofil im sogenannten turbulenten Kern sehr flach. Nur in einer Randzone, die eine Breite von bis zu 20% des Rohrradius einnehmen kann, bildet sich noch eine laminare Grenzschicht aus. Zur Klassifikation der Strömung wird die Reynoldszahl verwendet:

Gl. 3.48 $$\mathrm{Re} = \frac{\rho v d}{\eta}$$

wobei ρ die Dichte des Gases, v die mittlere Geschwindigkeit, η die Viskosität und d der Rohrdurchmesser oder im allgemeinen Fall die charakteristische Länge des um- oder durchströmten Körpers ist. Für Rohre ist eine Strömung für $\mathrm{Re} > 4000$ turbulent, für $\mathrm{Re} < 2000$ laminar. Dazwischen liegt der Übergangsbereich, in dem sich weder eine vollständig laminare Strömung ausbilden kann, noch das Geschwindigkeitsprofil die flache Form der turbulenten Strömung vollständig annimmt. Das tatsächliche Intervall des Übergangsbereiches hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Rohrwand ab.

Aufgrund des Geschwindigkeitsprofils haben Moleküle mit unterschiedlichem radialen Abstand von der Rohrachse verschiedene Aufenthaltsdauern im Strömungsrohr. Ein neutrales Spurengas, das keine Wandverluste zeigt, aber durch IMR abgebaut wird, hat deshalb beim Austritt aus dem Strömungsrohr ein parabolisches Konzentrationsprofil. Wenn die Wandoberfläche des Strömungsrohres eine Senke für die Ionen oder die neutralen Spurengase ist, haben sie in einer laminaren Strömung ebenfalls ein parabolisches Konzentrationsprofil, das noch stärker ausgeprägt ist als ohne Wandverluste (Reiner 1994).

Durch die Ausbildung von laminaren Randschichten und deren Abkopplung von der Hauptströmung sind die Wandverluste in turbulent durchströmten Rohren deutlich geringer. Dies konnte von Seeley et al. (1993) durch die Reaktion von Cl mit den Wänden eines Glasrohres gezeigt werden (Abb. 3.16). Betrachtet man jedoch nur die Rohrmitte, ist die Konzentrationsabnahme bei einer laminaren Strömung geringer.

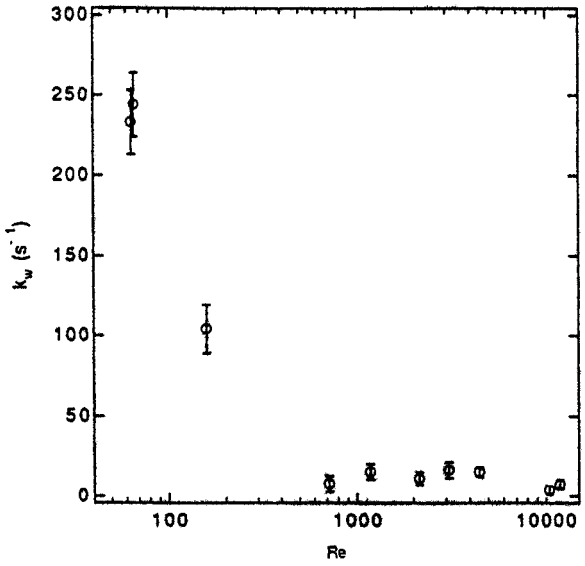

Abb. 3.16 Geschwindigkeitskonstante für den Wandverlust von Cl an den Wänden eines Pyrex-Strömungsrohrs in Abhängigkeit von der Reynoldszahl (aus Seeley et al. 1993).

Das an der AIDA-Kammer eingesetzte Strömungsrohr ist deutlich kleiner als typische Strömungsrohre bisheriger CIMS-Anwendungen für Labor oder Feldmessungen (z.B. Lovejoy et al. 1998, Huey et al. 1995, Möhler et al. 1993, Amelynck 1998, Fehsenfeld et al. 1998). Dies wurde erzwungen durch das begrenzt zur Verfügung stehende Probenahmevolumen von etwa 0,5 bis 1 slm, den fest vorgegebenen Arbeitsdruck von 130 bis 140 mbar und die gewünschte Aufenthaltsdauer von wenigen Millisekunden. Die Betriebsparameter des Strömungsrohres für das an der AIDA-Kammer eingesetzte CIMS sind in Tab. 3.2 zusammengefasst, der Aufbau mit Strömungsrohr, externer Ionenquelle und Einlass-Skimmer zum MS-Rezipienten ist in Abb. 3.17 skizziert.

Die Primär-Ionen werden in 10 cm Entfernung vom Ende des Strömungsrohres eingeleitet. Durch eine 1,3 mm große, seitliche Öffnung strömt das Quellengas mit den Ionen ein. Probenluft- und Quellengasstrom sind in der Größe vergleichbar, die Strömungsrichtung ist senkrecht zueinander und die Durchmischung erfolgt deshalb turbulent. Nach etwa 4 cm (ca. 10 Rohrdurchmesser) sollte sich die laminare Strömung wieder ausgebildet haben. Die Reynoldszahl beträgt allerdings 450, die Strömung wird deshalb nicht ideal laminar sein. Schließlich wird eine Teilprobe für das Ionenfallen-Massenspektrometer mit einem auf die Strömungsachse zentrierten Skimmer am Ende des Strömungsrohres entnommen.

Parameter	**Wert**
Länge, effektiv	10 cm
Innendurchmesser	4 mm
Material	polierter Edelstahl
Druck	130 mbar
Temperatur	296 K
Gasfluss: Probenahme	0,7 slm
Gasfluss: Ionenquelle	0,5 slm
mittlere Aufenthaltsdauer	7,5 ms
mittl. Strömungsgeschwindigkeit	13 m/s
Reynoldszahl	450

Tab. 3.2 Parameter und Dimensionen des an der AIDA eingesetzten Strömungsrohres.

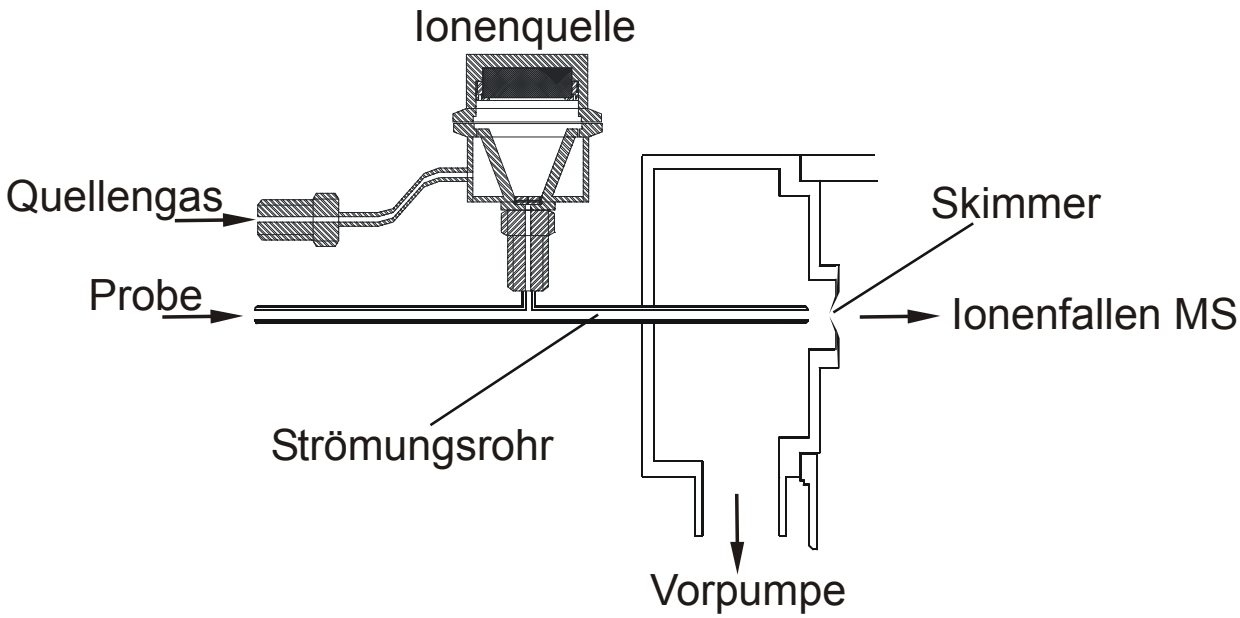

Abb. 3.17 Skizze des Strömungsrohres zusammen mit externer Ionenquelle und Einlassbereich zum MS-Rezipienten.

3.6 Detektion der Ionen

3.6.1 Ionenfallen Massenspektrometrie

Die elektrodynamische Speicherung von Ionen in einer dreidimensionalen Quadrupolanordnung geht auf Arbeiten von Steinwedel und Paul zurück (Paul et al. 1958, 1960), für die letzterer 1989 einen Anteil des Physik-Nobelpreises zugesprochen bekam. Eine genaue Übersicht über aktuelle Entwicklungen gibt z.B. March und Todd (1995). Erste Ansätze, ein Ionenfallen-MS zur Detektion von atmosphärischen Spurengasen zu verwenden, finden sich bei McLuckey et al. 1989.

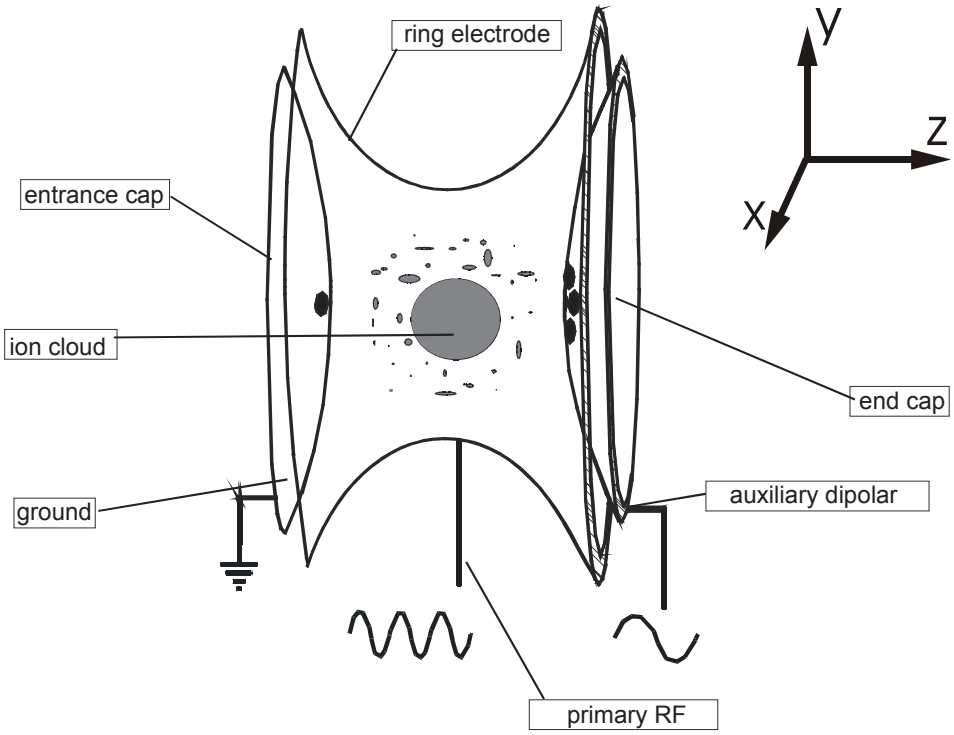

Abb. 3.18 Schematischer Aufbau einer Quadrupol-Ionenfalle. (Bruker Daltonik 1997)

Das Quadrupolfeld einer Ionenfalle wird durch eine Anordnung, wie sie schematisch in Abb. 3.18 gezeigt ist, erzeugt. Dabei wird ein Hochspannungs-RF-Signal (hier: 781 kHz) an eine hyperbolisch geformte Ringelektrode angelegt. Zusätzlich kann an die

beiden, ebenfalls hyperbolisch geformten, Endkappen eine Gleich- oder Wechselspannung angelegt werden. Das Potential hat in der Ringelektrodenebene die Form einer rotierenden Sattelfläche. Das Potential ϕ ergibt sich zu (z.B. March und Todd 1995):

Gl. 3.49
$$\phi = \frac{U - V\cos\Omega t}{2}\left[\frac{\left(x^2 + y^2 - z^2\right)}{r_0^2} + 1\right]$$

Dabei ist U die maximale Gleichspannung an den Endkappen, V die maximale Spannung an der Ringelektrode, Ω die RF-Kreisfrequenz und r_0 der innere Radius der Ringelektrode. Für ein ideales Quadrupolfeld gilt außerdem $r_0^2 = 2z_0^2$, wobei z_0 die geringste Distanz zwischen den Endkappen ist.

Die sich daraus ergebenden Bewegungsgleichungen für die Ionen im Quadrupolfeld sind vom Typ (Mathieu Gleichungen):

Gl. 3.50
$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u\cos 2\xi)u = 0$$

mit den Koordinaten der Ionen:

Gl. 3.51 u = x, y, z

und den Hilfsvariablen

Gl. 3.52
$$\xi = \frac{\Omega t}{2}$$

Gl. 3.53
$$a_z = -2a_x = -2a_y = -\frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

und

Gl. 3.54
$$q_z = -2q_x = -2q_y = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

Diese Transformationen führen zu den Parametern a_z und q_z, mit denen die Stabilität von Ionen in der Ionenfalle beschrieben werden kann. Die Lösung der Differentialgleichung führt zur allgemeinen Lösung

Gl. 3.55 $$u_0(\xi) = A_u u_0^C(\xi) + B_u u_0^S(\xi)$$

mit den Konstanten A_u und B_u und:

Gl. 3.56 $$u_0^c(\xi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \cos(2n + \beta_u)\xi$$

Gl. 3.57 $$u_0^S(\xi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \sin(2n + \beta_u)\xi$$

Die β_u bestimmen das Spektrum der Frequenzen, die zu den Parametern a_u und q_u gehören. Die $C_{2n,u}$ geben die dazugehörigen Amplituden, die mit wachsendem n schnell abfallen. Die Lösung der Differentialgleichung führt letztlich zu Regionen im Raum, in denen Ionen sowohl in r (also der x-y Ebene) als auch in z-Richtung stabil sind. Der dem Zentrum der Falle nächste Stabiltätsbereich in z-Richtung ist in Abb. 3.19 gezeigt.

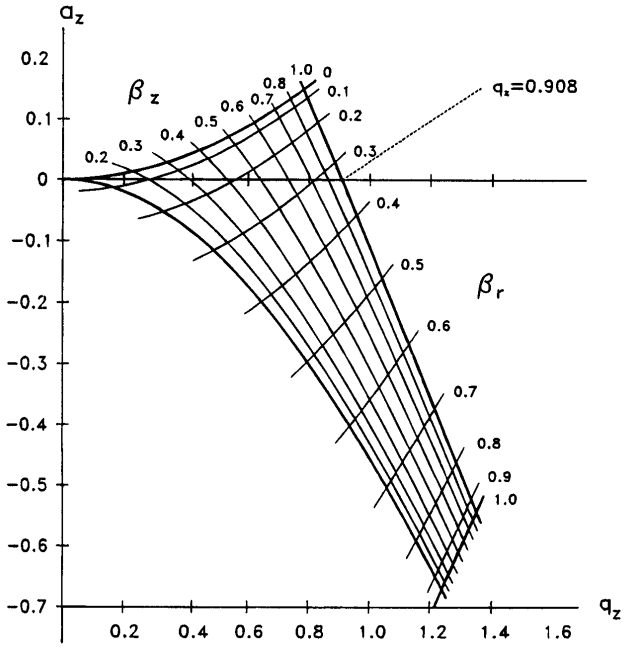

Abb. 3.19 Stabilitätsdiagramm für eine Quadrupol-Ionenfalle. Für β_r und β_z Werte zwischen 0 und 1 bewegen sich die Ionen auf stabilen Bahnen innerhalb der Ionenfalle (March und Todd 1995).

In derartigen Stabilitätsdiagrammen werden die β_u Parameter zur Orientierung verwendet, an denen sich die Frequenz der Ionen in der Ionenfalle ablesen lässt. Dabei gilt für den dem Ursprung nächsten Stabilitätsbereich:

Gl. 3.58 $$0 \leq \beta_u \leq 1$$

Für $a_z = 0$ (U = 0 V) verlassen Ionen mit $q_z > 0{,}908$ die Ionenfalle. Diese Grenze wird oft als unterer cut-off (bezüglich des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses m/z) bezeichnet. Der obere cut-off, der weniger scharf definiert ist, liegt bei realen Massenspektrometern in der Regel etwa um Faktor 10 höher als die untere m/z Grenze.

Beim Betrieb der Ionenfalle als Massenspektrometer werden fünf Phasen unterschieden, siehe auch Abb. 3.20:

- Reinigungsphasen (A)
- Akkumulationsphase (B)
- Thermalisierungsphase (C)
- Massenscan (D, E)

Zunächst werden alle Ionen in einem ersten Schritt aus der Ionenfalle entfernt, indem alle RF-Amplituden auf Null abgesenkt werden. Danach wird die Amplitude der primary-RF erhöht und die Sperrspannung des Skimmers (hier Skimmer 2, vgl. Abb. 3.21) gesenkt. Dadurch werden Ionen, die aus der Ionenquelle in die Ionenfalle gelangen und sich im Stabilitätsbereich befinden, akkumuliert (Akkumulationsphase). Anschließend wird die Sperrspannung am Skimmer 2 erhöht und weitere Ionen am Eindringen in die Ionenfalle gehindert. Nach kurzem Thermalisieren der Ionen durch Stöße mit neutralen Molekülen des Restgases beginnt der Massenscan. Die Akkumulation und Thermalisierung wird durch einen erhöhten Restdruck von Helium in der Ionenfalle (beim Esquire etwa $0{,}5 \times 10^{-5}$ mbar He) erleichtert (siehe z.B. March and Todd, 1995, McLuckey et al., 1989). Beim Massenscan werden durch Anlegen der auxiliary-RF und langsame Erhöhung ihrer Amplitude die Ionen sortiert nach m/z-Werten aus dem Stabilitätsbereich herausgeschoben. Die so aus der Ionenfalle geschleuderten Ionen werden in einem Ionendetektor (hier: Konversions-Dynode und Elektronenvervielfacher) nachgewiesen.

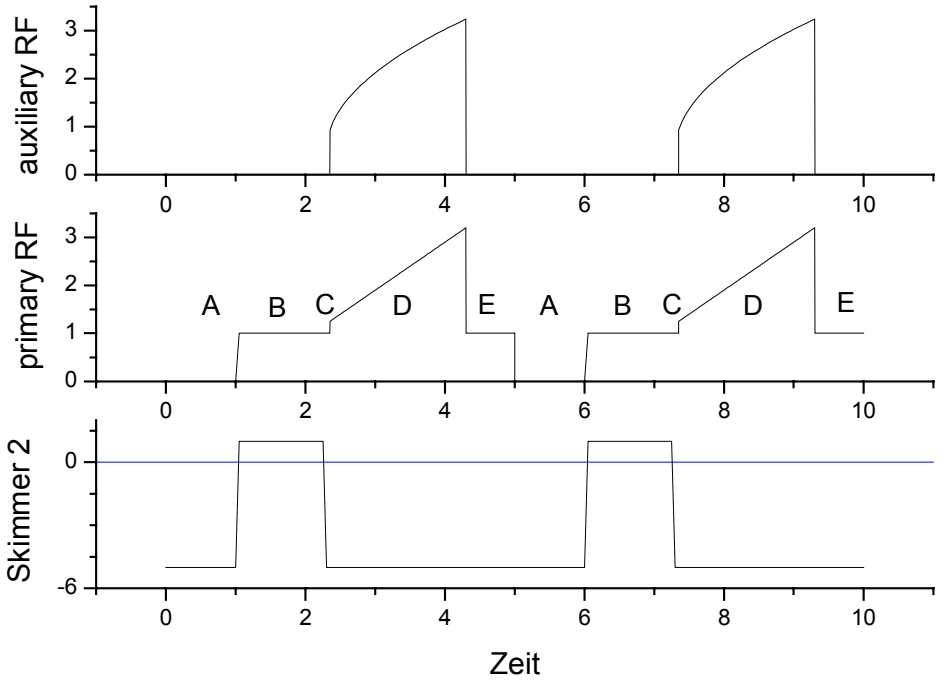

Abb. 3.20 Prinzipieller Verlauf der Spannungsamplituden während der Aufnahme eines Massenspektrums mit einem Ionenfallen-MS

Ein wichtiger Vorteil von Ionenfallen-MS ist die Tatsache, dass verschiedene Maßnahmen es ermöglichen, gezielt beliebige Ionen aus der Ionenfalle zu entfernen, während andere weiterhin gespeichert bleiben. Nach Isolation einer Ionensorte kann diese angeregt werden, z.B. durch Spannungen knapp unterhalb der Instabilitätsschwelle. Stöße mit dem Restgas können dann zur Dissoziation der Ionen führen, deren Fragmente in einem nachfolgenden Massenscan nachgewiesen werden können. Aus den Fragmentationsmustern derartiger Fragmentationsstudien (auch MS/MS-Untersuchung genannt) von unbekannten Ionen lassen sich oftmals Rückschlüsse auf die Identität der ursprünglichen Ionen ziehen.

Die weitere Entwicklung der Ionenfallen-MS führte zu speziell optimierten Ionenfallen, bei denen durch gezielte Störung des idealen Quadrupolfeldes mit einer leicht modifizierten Geometrie, z.B. durch Streckung der Ionenfalle, bessere Speichereigenschaften erzielt wurden. Die dabei entstehenden Feldanteile höherer Ordnung führen zum Auftreten von Resonanzen im Stabiltätsdiagramm, im Falle des hier eingesetzten Esquire-MS beispielsweise bei $\Omega/3$. Erreicht ein Ion diese Resonanz, nimmt es sehr schnell Energie auf und wird bei ausreichender Amplitude der Spannungen aus der Ionenfalle geschleudert. Die Energieaufnahme ist wegen der nicht-linearen Anteile stärker als an den äußeren Kanten des Stabilitätsbereiches. Daraus ergibt sich eine bessere Massenauflöung als bei einer konventionellen Quadrupol-Ionenfalle.

3.6.2 Esquire-MS

Für die CIMS-Messungen bei den AIDA-PSC-Experimenten wurde ein Esquire-MS der Firma Bruker-Daltonik verwendet. Es ist ein kommerziell erhältliches Ionenfallen-Massenspektrometer. Dieses wird standardmäßig mit einem HPLC-Gerät (High-Pressure-Liquid-Chromatography) gekoppelt betrieben. Für die Ankopplung an das Strömungsrohr musste das MS daher modifiziert werden (Abb. 3.21).

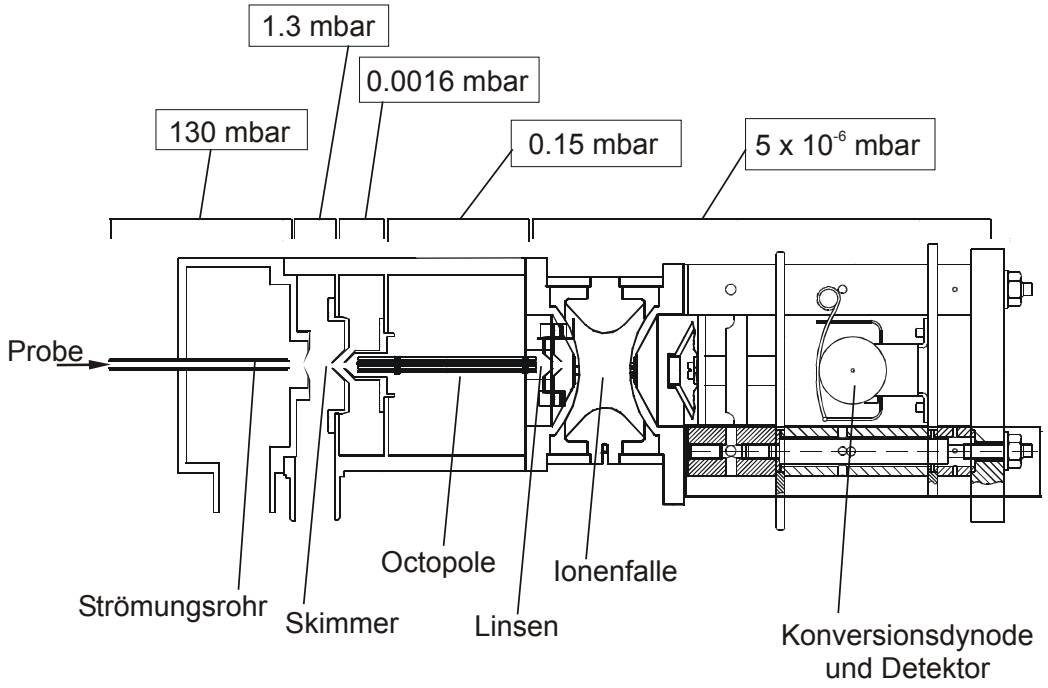

Abb. 3.21 Modifizierter Rezipient des Esquire-MS. Der Bereich, in dem 130 mbar herrschen, musste neu konstruiert werden.

Dazu wurde die erste Druckreduktionsstufe von 1000 auf 1,3 mbar inklusive Ionenquelle komplett entfernt und statt dessen ein neuer Rezipient mit Strömungsrohr und Anschlüssen für Druck- und Temperatursensoren neu konstruiert. Durch die Dimensionierung des ersten Skimmers konnten die Druckverhältnisse im restlichen Rezipienten beibehalten werden. Das Strömungsrohr wird zusätzlich mit einer ölfreien Scrollpumpe (Varian 610DS) bepumpt.

Die Ionenfalle des Esquire-MS ist gegenüber einer idealen Quadrupolfalle deformiert, es kommt zu Multipolanteilen in ihrem Potential. Die Massenselektion erfolgt durch die Verwendung einer zweiten RF-Spannung an den Endkappen. Dadurch wird das Stabilitätsdiagramm symmetrisch zur $a_z = 0$ Achse und für positive und negative Ionen identisch. Durch die Verwendung von Superpositionen verschiedener RF-Frequenzen und der Ausnutzung der Multipol-Resonanz wird eine Peakbreite (FWHM) von bis zu 0,2 m/z erreicht, die laut Hersteller nicht massenabhängig ist. Ionen können in einem Intervall von ±0,5 m/z bei einer Effizienz >90% isoliert werden. Die Scangeschwin-

digkeit beträgt maximal 13000 m/z pro Sekunde. Die bei den Messungen an der AIDA verwendeten Betriebsparameter des Esquire-MS sind in Tab. 3.3 zusammengestellt.

Parameter	**Esquire-MS**
Massenauflösung	0,4 m/z
Scangeschwindigkeit	2000 m/z /s
Akkumulationszeit	30 ms
Scanbereich	15 bis 215 m/z
cut-off Parameter[1]	15
Mittelung	100 Einzelscans (ca. 15 s)

([1] keine Einheit, da gerätespezifischer Parameter.)

Tab. 3.3 Betriebsparameter des Esquire-MS bei den Messungen an der AIDA-Kammer.

4 KALIBRATION

Für den quantitativen Nachweis von Spurengasen mit der CIMS-Methode ist es ausreichend, die Aufenthaltsdauern der Ionen und Spurengase in der Reaktionszone sowie die Reaktionskanäle und deren Geschwindigkeitskonstanten zu kennen. Theoretisch sind damit Messungen ohne vorherige Kalibration auswertbar. In der Praxis ist eine Kalibration mit einem unabhängig bestimmten Standard aus verschiedenen Gründen empfehlenswert. Aufgrund der geringen Dimensionen des hier eingesetzten Strömungsrohres und wegen der Eigenschaften des Ionenfallen-Massenspektrometers können insbesondere die folgenden Betriebsparameter nicht oder nur unzureichend quantifiziert werden:

- Aufenthaltsdauer im Strömungsrohr (wg. unbekanntem Strömungsprofil Fehler bis Faktor 2)
- Massendiskriminierung des Ionenfallen-MS (also die massenabhängige Empfindlichkeit des Massenspektrometers, welche vom Gerät und den verwendeten Betriebsparametern abhängig ist)
- Fragmentierungen von Ionenclustern in der Ionenfalle (abhängig vom Gerät und den verwendeten Betriebsparametern)
- Geschwindigkeitskonstanten (nicht vom System abhängig, Fehler der Literaturwerte etwa 30%)

Zur quantitativen Messung von HNO_3 war deshalb eine Kalibration des Systems unerlässlich. Sie wird im folgenden Unterkapitel beschrieben. Anschließend werden die mit ihr gewonnen Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

4.1 Der Kalibrationsaufbau

Für regelmäßig wiederkehrende Kalibrationsmessungen im Verlauf einer mehrwöchigen Messkampagne wurde der Aufbau in Abb. 4.1 verwendet.

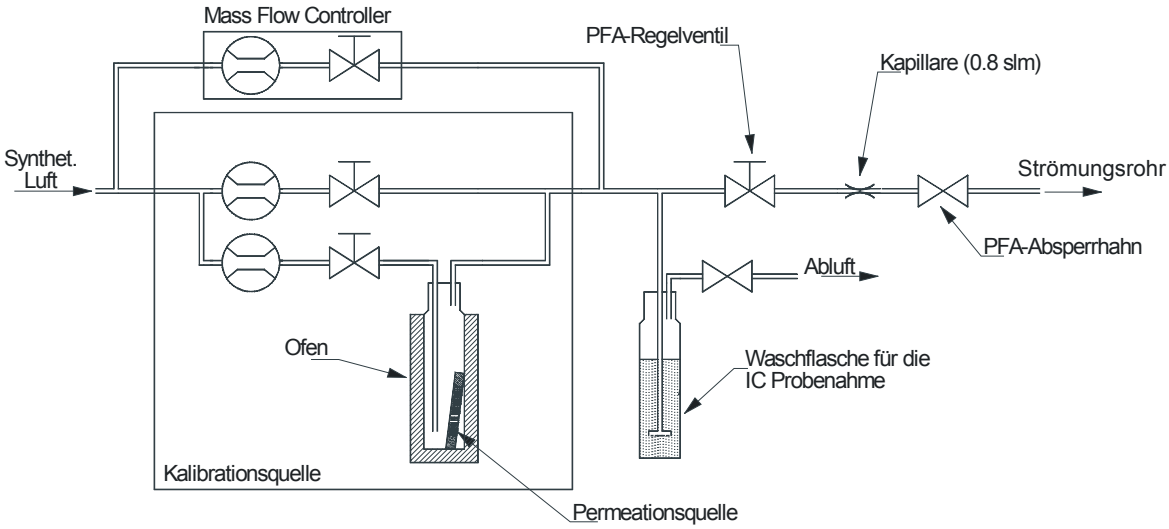

Abb. 4.1 Kalibrationsaufbau

Zur Produktion eines konstanten HNO_3-Flusses wird eine Kalibrationsquelle vom Typ Kintek Modell 491 benutzt. Der zentrale Teil der Kalibrationsquelle besteht aus einem Aluminiumofen, in dem ein Glasbehälter auf eine konstante Temperatur von +40°C geheizt wird. In diesem Glasbehälter befindet sich eine sogenannte Permeationsquelle (Kintek Permeator Typ SRT). Sie besteht aus einem geschlossenem Rohr mit Teflonmembranen, in welchem sich wasserfreie HNO_3 befindet (Mischung aus 30 Gew.-% HNO_3 und zur Stabilisierung 70 Gew.-% H_2SO_4). Im Rohr stellt sich ein von der Temperatur abhängiger Partialdruck von HNO_3 und H_2SO_4 ein. Durch die porösen Teflonmembranen können die gasförmige HNO_3 und H_2SO_4 aus dem Röhrchen diffundieren. Die Diffusionsrate durch die Membran ist dabei von der Dampfdruckdifferenz innerhalb und außerhalb des Röhrchens abhängig. Der Dampfdruck der Schwefelsäure ist um mehr als 7 Größenordnungen kleiner als der von HNO_3 (AIM-Modell von Carslaw et al. 1995 und Masucci et al. 1999). Deshalb kann die Permeationsrate der Schwefelsäure gegenüber der von HNO_3 vernachlässigt werden.

Die Permeationsrate ist temperaturabhängig, die Permetionsquelle muss deshalb thermostatisiert werden. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich beschreiben mit:

Gl. 4.1 $$Q(T) = A\, e^{-B/T}$$

Wobei Q(T) die Permeationsraten für die Temperatur T und A und B Membran-spezifische Konstanten sind. Beim Kin-Tek Ofen ist die Temperatur auf ±0,1°C stabil. Die Permeationsrate wurde vom Hersteller für eine Temperatur von 40°C zertifiziert. Zusätzlich wurde die Permeationsrate vor Ort ionenchromatografisch und gravimetrisch bestimmt. Der Ofen wurde permanent mit 0,2 slm synthetischer Luft gespült, wodurch gewährleistet wurde, dass der HNO_3-Partialdruck außen nahe Null war und die Permeationsrate konstant blieb. Der damit erzeugte HNO_3-Fluss wurde in zwei nachgeschalteten Verdünnungseinheiten verdünnt.

Die Kalibrationsquelle wurde bei Atmosphärendruck betrieben. Über eine kritische Blende zur Druckreduktion wurde ein Teilstrom von 0,7 slm in das Strömungsrohr geleitet. Dieser Fluss konnte bei Bedarf durch ein PFA-Teflonregelventil zusätzlich gedrosselt werden.

Grundsätzlich wurde, um HNO_3-Transmissionverluste zu vermeiden, darauf geachtet nur PFA-Teflonleitungen für den Transport der Kalibrationsluft zum Strömungsrohr zu verwenden. Einzige Ausnahmen sind dabei die kritische Blende aus Edelstahl zur Druckreduktion und der Glasofen, der jedoch permanent durchspült wurde und dessen Wände sicherlich passiviert wurden. Die kritische Blende wurde zwischenzeitlich zum Vergleich gegen eine Glaskapillare getauscht. Dabei konnte kein signifikanter Unterschied der Signalstärke beobachtet werden.

4.2 Kalibrationsergebnisse

4.2.1 Kalibration der Permeationsquelle

Grundlage der Kalibrationen ist die Quellstärke der HNO_3-Kalibrationsquelle. Zur Kontrolle der vom Hersteller zertifizierten Permeationsrate der Permeationsquellen (nach NIST-Standard über Gewichtsabnahme bestimmt) wurden mit einer Wasch-flasche Proben für die ionenchromatische Analyse genommen. Die hiermit bestimmte Permeationsrate lag um 50% unter dem vom Hersteller zertifizierten Wert. Eine vergleichende gravimetrische Kontrolle war wegen der geringen Permeationsraten und der begrenzten Lebensdauer der Permeationsquelle nicht mehr möglich. Unterschiede zwischen gravimetrisch und ionenchromatographisch bestimmten HNO_3-Permeationsraten werden von verschiedenen Autoren berichtet (u.a. von Huey et al. 1998, Pers. Mitteilung F. Grimm, MPI-Kernphysik Heidelberg, Feigl 1998 und Miller et al. 2000). Insbesondere wichen oftmals die vom Hersteller gravimetrisch bestimmten und zertifizierten Raten von den Nachmessungen vor Ort dramatisch voneinander ab. Die Ursache dafür bleibt unklar. Auch die Verwendung einer Pufferlösung aus 0,1 Gew.% Na_2CO_3 in der Waschflasche ergab keine Änderung der

Messergebnisse. Für die Kalibrationen wurde die aus der ionenchromatischen Messung berechnete Permeationsrate von 72 (±20%) ng/min verwendet.

Datum	Dauer (hh:mm)	Waschflache (mg/l NO_3^-)	Permeationsrate (ng/min HNO_3)
30.6.99	1:26	0,60	68[#]
2.8.99	5:03	0,20	71
18.8.99	1:43	0,08	(87)*
3.12.99	5:12	0,30	84
22.2.2000	8:05	0,23	70
22.2.2000	14:55	0,40	65

Tab. 4.1 Messwerte der ionenchromatographischen Bestimmung der Permeationsrate der Permeationsquelle PQ1. Die Nachweisgrenze des IC liegt bei 0,01 mg/l NO_3^-. Die Wassergesamtmenge in der Waschflasche betrug 100 bis 150 ml. Bei den Messungen vom 18.8 und 3.12 kann eine geringe Kontamination durch HNO_3-Ablagerungen an den Wänden der Waschflasche nicht ausgeschlossen werden. [#]: kleinere Waschflasche mit einem Volumen von 10 ml. *: Wegen der geringen Konzentration in der Waschflasche nicht berücksichtigt.

Zusätzlich zur bei der Messkampagne eingesetzten Permeationsquelle (PQ1) wurde eine zweite Permeationsquelle (PQ2) für den nicht-linearen Messbereich bei hohen Salpetersäurekonzentrationen zur Kalibration eingesetzt. Diese zweite Permeationsquelle konnte allerdings erst nach der Messkampagne verwendet werden. Der über Gravimetrie zertifizierte Wert von 867 ng/min wurde vor Ort (ebenfalls gravimetrisch) mit (630 ±12) ng/min bestimmt. Die ionenchromatische Bestimmung am Ausgang des Permeationsofens ergab schließlich 450 ng/min. Die Abweichungen zwischen gravimetrisch bestimmtem Gewichtsverlust und ionenchromatographisch bestimmter HNO_3-Abgabe kann zum einen an unbekannten Senken im Kalibrationsystem liegen. Zum anderen kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass NO_x (NO_2 oder NO) vom Permeationsröhrchen emittiert wird und somit die Gewichtsabnahme höher ist als die HNO_3 Abgabe (z.B. Goldan, 1983, Ryerson et al. 1999). Aufgrund der CIMS-Messungen kann in diesem Falle allerdings eine signifikante NO_2-Abgabe durch die Permeationsquelle ausgeschlossen werden. Für die Auswertungen wurde wiederum der ionenchromatographisch bestimmte Wert verwendet. Ein systematischer Fehlers kann aber wegen der ungeklärten Unterschiede zwischen den einzelnen Bestimmungsverfahren nicht ausgeschlossen werden.

Durch Variation der Verdünnungsflüsse konnte mit den kalibrierten Permeations-quellen die eingeleitete HNO_3-Konzentration in einem Bereich von etwa 0,5 bis 30 ppb variiert werden. Durch die zweite, stärkere Permeationsquelle konnte der Messbereich für Kalibrationen nach der Messkampagne auf bis zu 115 ppb ausgedehnt

werden. Bei Konzentrationen unterhalb von 5 ppb wurden Einstellzeiten von mehreren Stunden beobachtet, welche vermutlich auf Totvolumina im Kalibrationssystem und Memoryeffekte, durch Abdampfungen von verschiedenen Oberflächen (Edelstahl im Strömungsrohr und Teflon im übrigen System), zurückzuführen sind.

4.2.2 Massenspektrum und Massendiskriminierung

Ein typisches Massenspektrum für eine Kalibrationsmessung ist in Abb. 4.2 gezeigt. Alle beobachteten Produkt-Ionen sind angegeben. Größere Cluster als $NO_3^-HNO_3$ wurden nicht beobachtet. Zwei Ursachen kommen dafür in Frage:

- Detektionswahrscheinlichkeit für Ionenmassen >170 m/z ist wegen der für kleine Massen optimierten Betriebsparameter sehr gering.
- Die Ionencluster fragmentieren auf dem Weg zur oder in der Ionenfalle und werden nicht oder nur als Fragmente nachgewiesen.

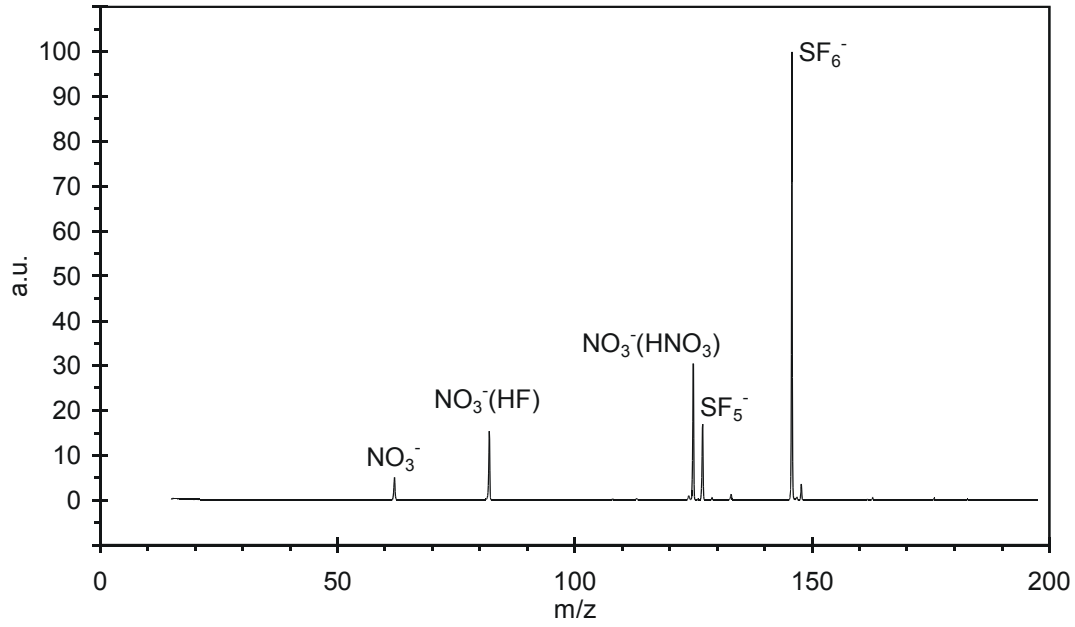

Abb. 4.2 Massenspektrum für 20 ppb HNO_3.

Das Produkt-Ion $SF_5NO_3^-$ (189 m/z) trat bei anderen Betriebsparametern stärker auf. Der Cluster $NO_3^-(HNO_3)_2$ wurde nur bei sehr hohen HNO_3-Konzentrationen in geringer Intensität gefunden. Diese schweren Ionen wurden wegen ihrer geringen

Intensitäten bei der quantitativen Bestimmung von HNO_3 im folgenden nicht berücksichtigt.

Lovejoy et al. (1998) gibt für NO_3^- einen Anteil an der Gesamtreaktion von etwa 1% an den Produkt-Ionen an. Hier wurde ein deutlich höherer Anteil von über 10% gemessen. Deshalb wurde die Massendiskriminierung des Esquire-MS näher untersucht. Hierzu wurde der cut-off Parameter (DAC) variiert, dies entspricht einer Variation der RF-Amplitude während der Akkumulationsphase des MS und mithin einer horizontalen Verschiebung der Ionen im Stabilitätsdiagramm der Ionenfalle. Diese Parameterstudie wurde für verschiedene HNO_3-Konzentrationen durchgeführt, in Abb. 4.3 ist exemplarisch das Ergebnis für 29 ppb gezeigt. Der qualitative Verlauf war bei allen untersuchten Konzentrationen gleich. Für die wichtigsten Ionen SF_6^- (146 m/z) und NO_3^-HF (82 m/z) wurde das erwartete Verhalten gefunden. Das Maximum der Ionensignalintensitäten für NO_3^-HF lag bei niedrigeren DAC-Werten als für SF_6^- und neben den jeweiligen Maxima nahm die Intensität, z.T. sehr schnell, ab. Anders verhielten sich die Ionen NO_3^- (62 m/z) und $NO_3^-HNO_3$ (125 m/z). Sie wiesen zwar ebenfalls ein Maximum auf, welches bei kleineren cut-off Werten lag als für SF_6^-, aber es gab für beide Ionen ein zweites Maximum. Diese zusätzlichen Maxima traten im Vergleich zu SF_6^- bei größeren cut-off Werten auf. Die Intensität von NO_3^- war im zweiten Maximum sogar höher als im ersten.

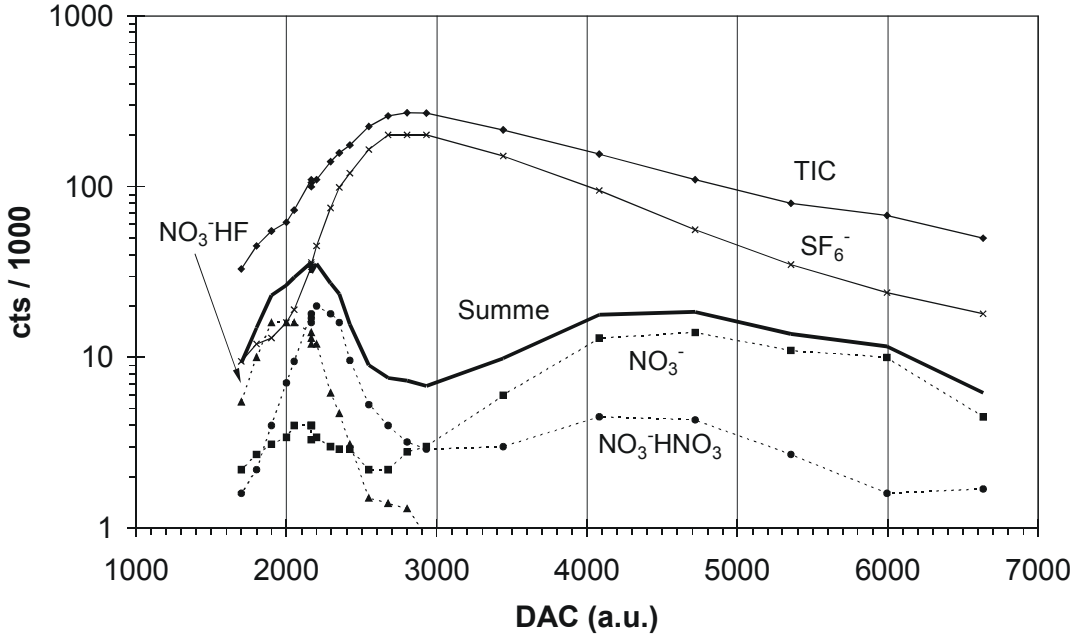

Abb. 4.3 Ionenzählraten bei verschiedenen cut-off Parameter Einstellungen (DAC) und 29 ppb HNO_3. Summe bezeichnet die Summe der dargestellten Produkt-Ionen, TIC die Ionen-Gesamtzählrate (Total Ion Count).

Diese Signalanstiege können durch Fragmentierungen von $NO_3^-(HNO_3)_n$-Clustern, mit $n > 1$, erklärt werden. Für eine Fragmentierung spricht weiter, dass NO_3^-HF nicht durch Fragmentierungen gebildet werden kann und entsprechend bei höheren cut-off

Werten für dieses Ion kein Anstieg der Signale beobachtet wurde. Der Helium-Restdruck im Detektorraum des Esquire-MS beträgt etwa 10^{-5} hPa, welcher nach Herstellerangaben ebenfalls in der Ionenfalle herrscht. Bei anderen Ionenfallen-MS ist dieser Druck um einen Faktor 100 höher. Sie werden in der Regel bei wenigen 10^{-3} hPa betrieben. Testmessungen mit einem höheren He-Restdruck im Esquire-MS ergaben jedoch, dass die Einfangeffizienz mit steigendem Druck bis etwa 10^{-4} hPa das Detektorsignal nicht anwächst. Darüber ist dann der Druck im Detektor für den Ionennachweis zu hoch. Ionenfalle und Detektor liegen im Esquire-MS-Rezipienten dicht beieinander und sind nicht durch Blenden getrennt. Die Druckmessung erfolgt in der Nähe des Detektors und die He-Zufuhr auf der Höhe der Ionenfalle, jedoch immer noch in einigen Zentimetern Entfernung von dieser. Der tatsächliche Druck in der Ionenfalle konnte daher nicht bestimmt werden. Ob die im Vergleich zu anderen Untersuchungen mit Ionenfallen-MS ungewöhnlichen Druckverhältnisse im Esquire-MS für verstärkte Fragmentierungen verantwortlich sind, oder ob diese evtl. durch die erhöhten RF-Spannungen bei höheren cut-off Werten verursacht sind, bleibt deshalb unklar.

Wegen der starken Abhängigkeit der Ionenintensitäten vom cut-off Parameter, wurde während der Messkampagne ein konstanter cut-off Wert von DAC = 2165 verwendet. Der Wert wurde gewählt, da hier die Signalintensität der Produkt-Ionen insbesondere NO_3^-HF maximal ist und der Einfluss durch die Fragmente der höheren Ionencluster am geringsten sein sollte, weil diese noch nicht im Stabilitätsbereich der Ionenfalle liegen. Allerdings lag der Arbeitspunkt für den Nachweis von SF_6^- in einem Bereich mit großem Gradienten der Signalstärke bzgl. des cut-off Parameters. Kleine Instabilitäten oder Driften in der RF-Amplitude oder der RF-Frequenz bewirken also starke Schwankungen des SF_6^- Signals. Die Signale der Produkt-Ionen sind davon weit weniger betroffen, weil der Gradient gering ist. Bei höheren cut-off Werten wäre zum einen die Signalintensität der Produkt-Ionen deutlich geringer und durch die Signale durch Fragmente von Folgeprodukten der zunächst gebildeten größeren Cluster-Ionen gestört.

4.2.3 Kurzzeit-Verhalten

Die Bestimmung verlässlicher Kalibrationswerte und die Interpretation des Zeitverhaltens der Salpetersäure während der Experimente setzt die Kenntnis der Ansprechzeiten des Systems voraus. Bei den Kalibrationsmessungen zeigte sich, dass z.T. einige Stunden vergingen, bis ein stabiles Signal erreicht wurde (Abb. 4.4).

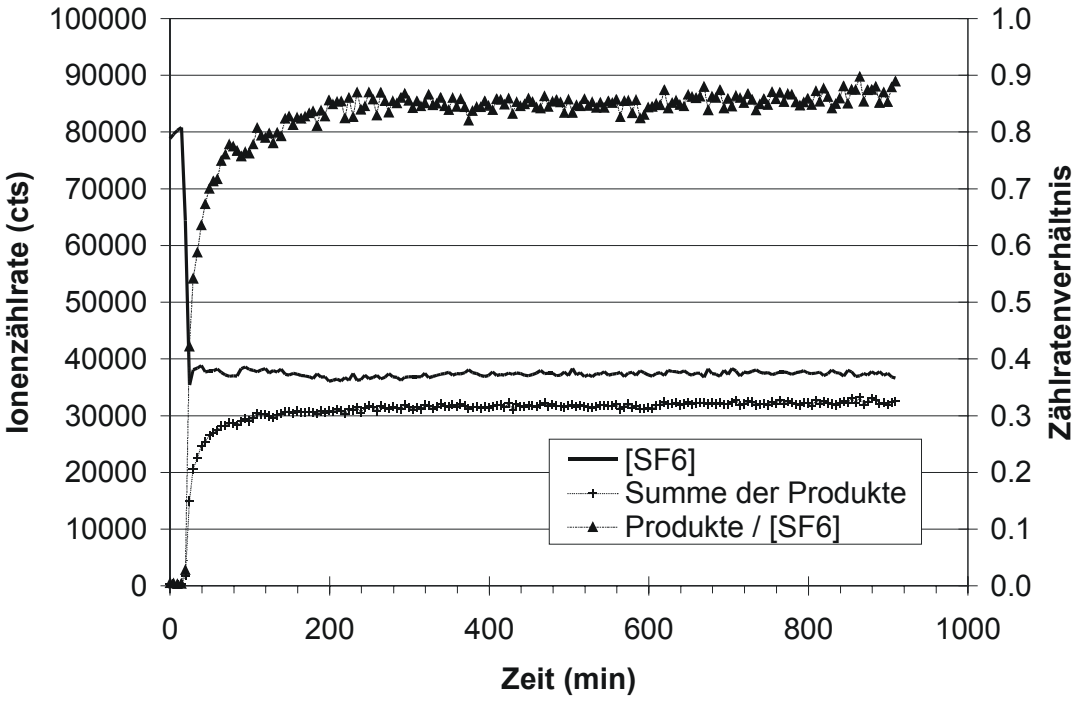

Abb. 4.4 Kurzzeit-Verhalten bei Kalibrationsmessungen mit dem Permeationsofen (Steigerung von 0 auf 29 ppb HNO_3).

Die Einstellzeit war besonders lang für Konzentrationen unter 5 ppb und starke Wechsel der Konzentrationen. Kleinere Konzentrationsveränderungen benötigten in der Regel etwa 30 Minuten Einstellzeit. Diese langen Einstellzeiten beruhen vermutlich auf einigen Totvolumina im Leitungssystem und vor allem auf HNO_3 absorbierenden Oberflächen innerhalb des Kalibrationssystems.

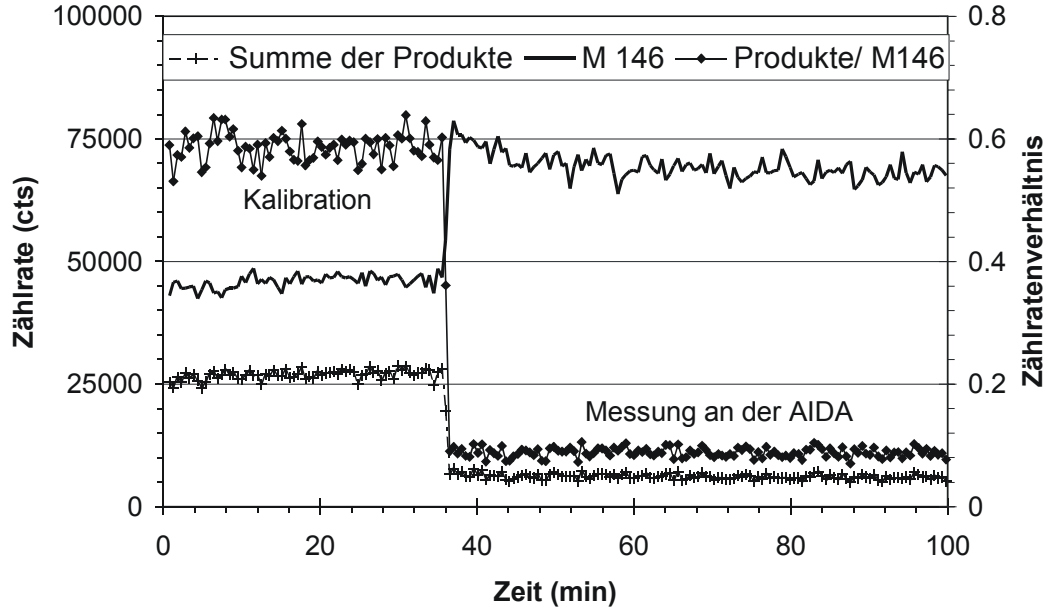

Abb. 4.5 Kurzzeit-Verhalten der AIDA Probenahmelanze beim Umschalten von Kalibrations- auf Probenahmeluft.

Zum Vergleich ist in Abb. 4.5 das Umschalten von Kalibrationsluft auf AIDA-Probenahme gezeigt. Die Einstellzeit hierbei beträgt nur wenige Minuten. Über 90% des Signalwechsels ist in einer Minute abgeschlossen und damit etwa mit der Zeitauflösung der Datenerfassung des CIMS.

Dies zeigt, dass die lange Einstellzeit bei der Kalibration auf das Kalbrationssystem selbst und nicht auf das Strömungsrohr oder die Teflonprobenahmeleitungen zurückzuführen ist. Damit besteht mit dem CIMS die Möglichkeit auch schnelle Konzentrationsänderungen in der AIDA zu messen.

Im Kalibrationssystem kommen verschiedene Stellen für die beobachteten Memory-Effekte in Frage. Erstens befindet sich im Leitungssystem des Kin-Tek Kalibrations-systems nach dem Ofen ein 3-Wege-Ventil aus Edelstahl und der Ofen selbst, genauer der Behälter in dem das Permeationsröhrchen gelagert ist, besteht aus Glas. Das Ventil und der Glasbehälter werden allerdings schon lange vor dem Beginn der Kalibration permanent durchspült, die Oberflächen sollten deshalb ausreichend passiviert sein. Der Glasbehälter wird sogar wochenlang mit dem gleichen Fluss und ausschließlich synthetischer Luft betrieben. Zweitens wird zur Druckreduktion eine Edelstahlblende verwendet. Die Teflonleitungen reichen aber an beiden Seiten bis direkt zur Blende, so dass die freie Edelstahlfläche nur sehr klein ist und die Gasmoleküle nur eine geringe Wahrscheinlichkeit haben diese zu treffen. Drittens gibt es schließlich, bedingt durch die verschiedenen Verdünnungsmöglichkeiten, verschiedene Totvolumina in Form von Teflonleitungen, die nur zeitweilig benutzt werden und die ebenfalls eine schnelle Einstellung einer konstanten Konzentration behindern können.

4.2.4 Langzeit-Stabilität und Druckabhängigkeit

Bei regelmäßig durchgeführten Messungen mit synthetischer Luft als Probenahmegas zeigte sich, dass die SF_6^--Zählrate im Verlauf der Messkampagne stark anstieg. Die Zählraten der Produkt-Ionen blieben bei den Kalibrationen jedoch stabil. Das ließ darauf schließen, dass sich die Massendiskriminierung bzgl. SF_6^- änderte. Als Ursache kommen dafür in Frage: langsame Änderungen der RF-Frequenz, der RF-Amplitude (entspricht beides einer Änderung des cut-off Parameters aus 4.2.2), des He-Restdruckes. Zum Vergleich der Kalibrationen war es deshalb notwendig diese beobachtete Drift zu korrigieren. Hierzu wurde die Zählrate der letzten Nullmessung der Messkampagne willkürlich als Standard festgelegt und die relative Abweichung der anderen Nullmessungen dazu bestimmt. Der sich daraus ergebende Korrekturfaktor ist in Abb. 4.6 wiedergegeben.

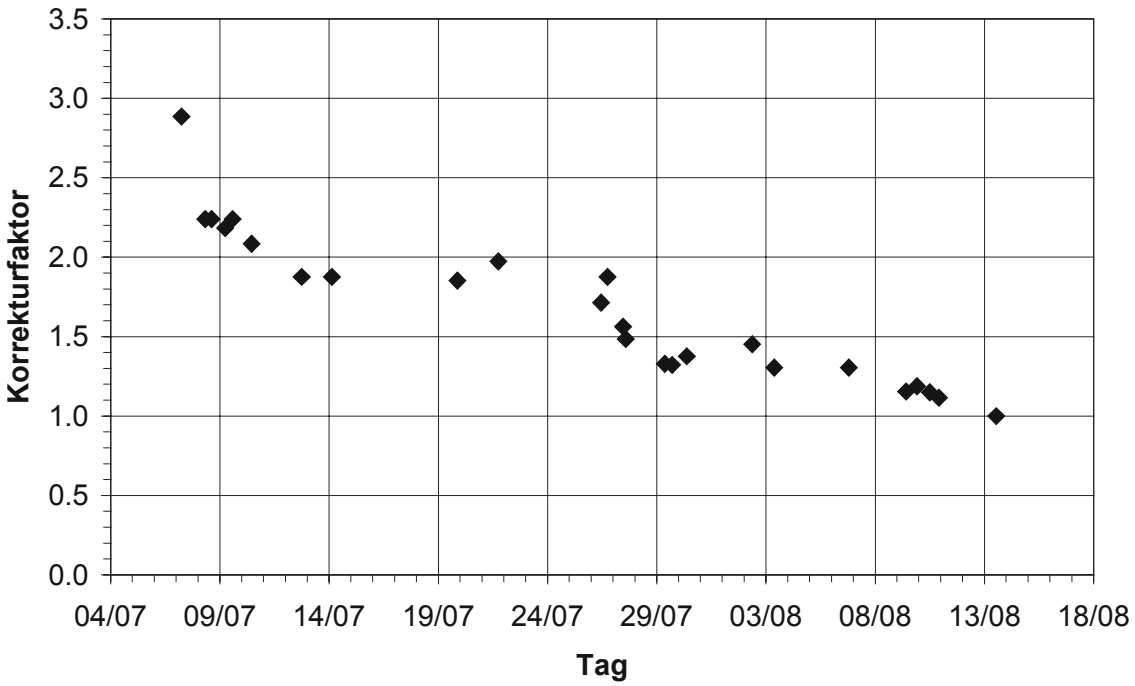

Abb. 4.6 Korrekturfaktor, der sich aus der Änderung der Signalintensität von SF_6^- bei synthetischer Luft ergibt.

Die Drift erfolgte nicht stetig. Es gab im wesentlichen vier stabile Phasen: In der ersten Woche vom 8. bis zum 9.7.99, in der Zeit vom 13. bis zum 26.7.99, vom 29.7. bis zum 7.8.99 und schließlich vom 9.8 bis zum 11.8.99. Das Massenspektrometer war in den

Messpausen in der Regel im Standby-Betrieb, in dem der RF-Generator ausgeschaltet ist. Vermutlich kam es daher beim erneuten Einschalten des RF-Generators zu leichten Verschiebungen des cut-off Parameters.

Zum Vergleich mit den Nullmessungen wurden auch die Zählraten von SF_6^- an der AIDA untersucht, die in Phasen niedriger HNO_3-Konzentrationen in der AIDA gemessen wurden (i.d.R. vor den Experimenten). Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Nullmessungen an der synthetischen Luft. Darüber hinaus waren die Zählraten aller Ionen (Total Ion Count: TIC) im Verlaufe der einzelnen Experimente stabil. Deshalb wurde für jedes Experiment eine konstante Korrektur für die SF_6^--Zählraten verwendet. Die Korrektur wurde sowohl bei den Experimenten an der AIDA als auch bei den Kalibrationsmessungen eingesetzt. Mit der Korrektur konnte eine gute Stabilität der Kalibrationen erreicht werden, so dass für alle Experimente ein einziger Satz von Kalibrationsparametern verwendet werden konnte.

Die Experimente an der AIDA erfolgen in der Regel bei einem konstanten Druck von 140 hPa. Das Strömungsrohr ist bei den Messungen zur AIDA-Kammer offen. Aufgrund des Rohrquerschnitts von 4 mm stellt sich allerdings eine Druckdifferenz ein, die von der Pumpleistung des CIMS und dem Quellgasstrom aus der Ionenfalle abhängt. Dabei ist die Volumenpumpleistung des CIMS konstant. Beim Standarddruck von 140 hPa in der AIDA beträgt der Druck im Strömungsrohr 129 hPa. Alle in Abb. 4.10 gezeigten Kalibrationen erfolgten bei diesem Druck. Für die Anwendung der Kalibration bei einem anderen Druck muss berücksichtigt werden, dass das Probenahmevolumen mit fallendem Druck abnimmt. Der Restdruck ohne Probenahme nur mit laufender Ionenquelle beträgt 64 hPa. Die Druckkorrektur des Mischungsverhältnisses $[HNO_3]_p$ bei einem Druck p wurde bestimmt mit:

Gl. 4.2
$$\frac{[\mathrm{HNO_3}]_p}{[\mathrm{HNO_3}]_0} = \frac{129\,\mathrm{hPa} - 64\,\mathrm{hPa}}{p_{SR} - 64\,\mathrm{hPa}} = F$$

Dabei ist $[HNO_3]_0$ der mit der Kalibration bestimmte Wert für den Standarddruck von 129 hPa und p_{SR} der tatsächliche Druck im Strömungsrohr.

Die absoluten Zählraten werden durch Druckänderungen signifikant geändert. Deshalb wurde getestet ob das Zählratenverhältnis von einer Druckänderung ebenfalls betroffen ist. Dazu wurde ein konstanter HNO_3-Fluss von $1{,}8\ 10^{12}$ Molek./s in das Strömungsrohr geleitet. Der Druck wurde anschließend durch Addition verschiedener Mengen zusätzlicher synthetischer Luft variiert. Das Ergebnis ist in Abb. 4.7 gemeinsam mit dem Flusskorrekturfaktor F (Gl. 4.2) gezeigt.

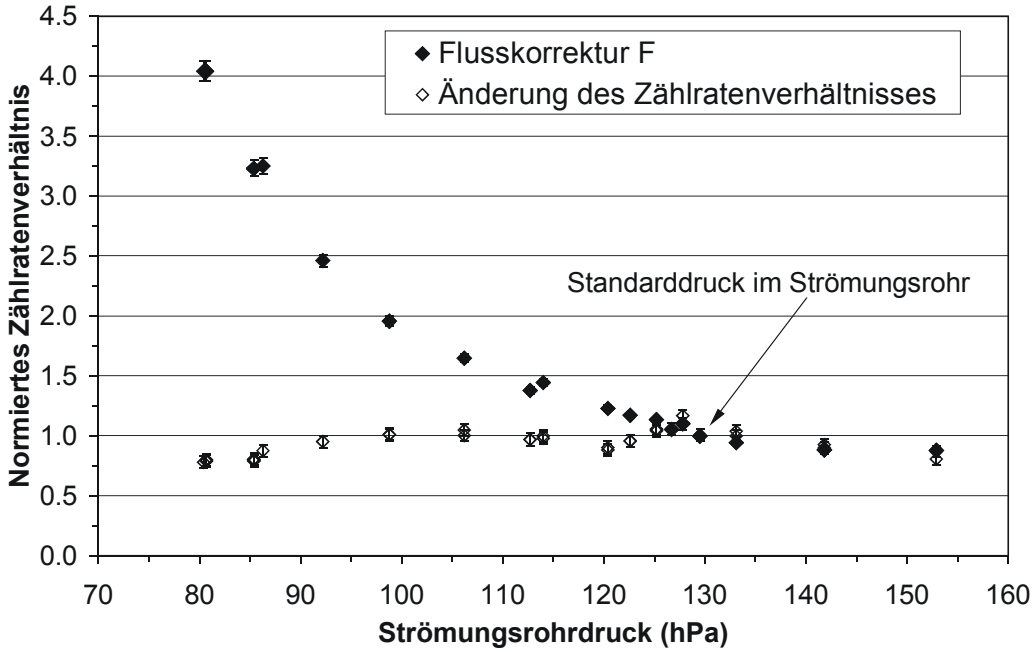

Abb. 4.7 Flusskorrekturfaktor und Änderung des Zählratenverhältnisses in Abhängigkeit vom Druck. Die Messungen erfolgten mit einem konstanten HNO_3-Fluss von 1,8 10^{12} Molek./s.

Innerhalb des bei den AIDA-Experimenten relevanten Druckbereichs des Strömungsrohres von 100 bis 135 hPa ist die druckabhängige Änderung der Zählratenverhältnisse nicht signifikant. Für die Auswertung der AIDA-Experimente wurde deshalb nur die druckabhängige Flusskorrektur F berücksichtigt.

4.2.5 Bestimmung der Kalibrationsfaktoren

Die quantitative Bestimmung der HNO_3-Konzentration kann über die absoluten Zählraten der Produkt-Ionen oder über die Verhältnisse von Produkt- zu Primär-Ionen erfolgen. Aufgrund der Probleme bei der zeitlichen Stabilität der Primär-Ionensignale durch Veränderungen der Detektionswahrscheinlichkeit (siehe 4.2.2) liegt es nahe, nur die absoluten Zählraten der Produkt-Ionen zur Kalibration auszunutzen und für kleine HNO_3-Konzentrationen einen empirischen, quadratischen Ansatz zu verwenden:

Gl. 4.3 $$[HNO_3] = A[\text{Produkt-Ionen}]^2 + B[\text{Produkt-Ionen}]$$

Dabei steht [Produkt-Ionen] für die Summe der Signale der einzelnen Produkt-Ionen, A und B sind Kalibrationsparameter. Ein Beispiel für eine derartige Kalibration ist in Abb. 4.8 gezeigt.

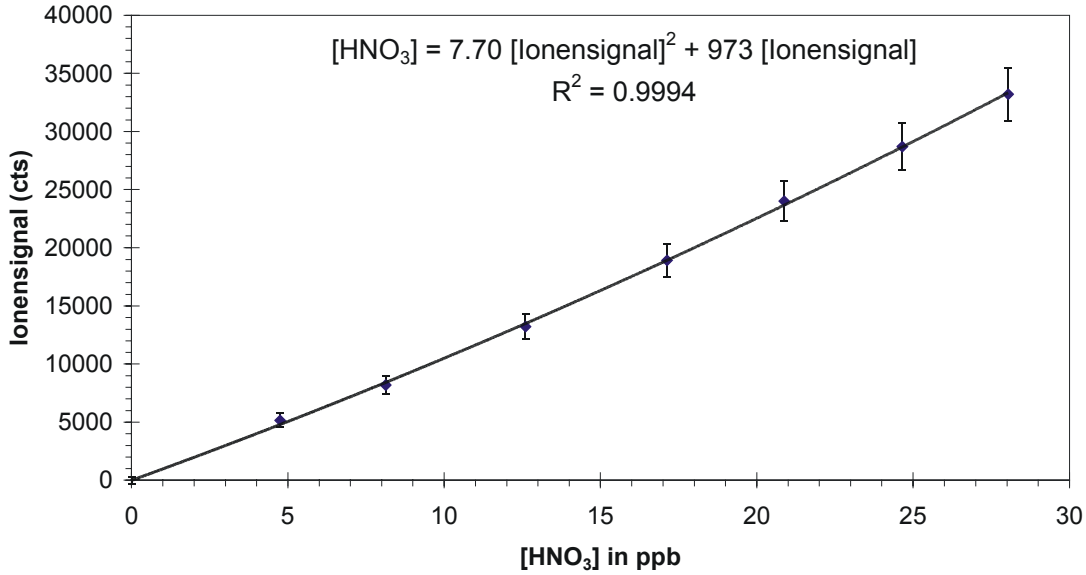

Abb. 4.8 Absolute Produkt-Ionen Signale gegen die HNO_3-Konzentration bei der Kalibration an der AIDA-Kammer.

Bei hohen Konzentrationen versagt der quadratische Ansatz, weil die zugrunde gelegte Annahme von nur geringer Abnahme der Primär-Ionenkonzentration nicht mehr gültig ist (siehe Kapitel 3). Innerhalb des HNO_3-Konzentrationsbereiches während der Kalibrationen bei der AIDA-Messkampagne sind diese nicht-linearen Effekte für die absoluten Ionen-Signale noch nicht sichtbar, ein quadratischer Fit in diesem Konzentrationsbereich also gerechtfertigt.

Kalibrationen mit höheren HNO_3-Konzentrationen konnten erst nach Abschluss der Messkampagne durchgeführt werden. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 4.9 gezeigt. Die absoluten Zählraten sind nicht vergleichbar, weil zwischen den Messungen etwa 6 Monate liegen, in denen die Empfindlichkeit des Detektors abgenommen hat. Die Abnahme der Strahlungsintensität des radioaktiven Präparats kann dafür nicht verantwortlich sein, da zwischenzeitlich die Po-Quelle erneuert wurde. Darin liegt auch die Schwäche dieses Ansatzes, da die Zählraten von der Empfindlichkeit des Ionendetektors abhängig sind, welche sich innerhalb von einigen Wochen Messdauer ändert.

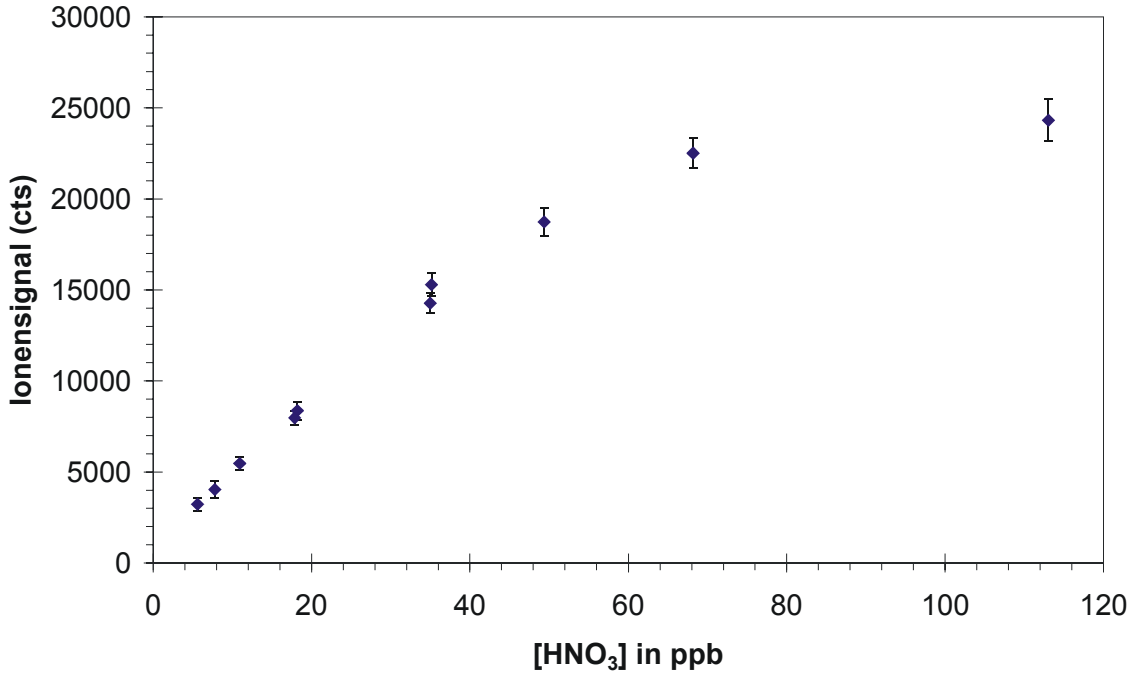

Abb. 4.9 Absolute Zählraten (Summe aller Produkt-Ionen) gegen HNO_3 Konzentrationen für den erweiterten Messbereich mit der zusätzlichen Permeationsquelle.

Die Nachmessungen ergaben, dass ab etwa 50 ppb HNO_3 statt der quadratischen Kalibration aus Gl. 4.3 eine andere nicht-lineare Kalibration angewendet werden muss. Bei höheren HNO_3-Konzentrationen streben die Zählraten der Produkt-Ionen einem Plateauwert zu. Kleine Abweichungen bei den Zählraten ergeben sehr große Fehler bei den errechneten Konzentrationen. Die Auswertung unter Einbeziehung der Ionenzählratenverhältnisse ist besser, da sie im Gegensatz zu den absoluten Ionenzählraten der Produkt-Ionen nicht gegen einen konstanten Wert strebt. Statt dessen steigt das Zählratenverhältnis aus Summe der Produkt-Ionen zu Primär-Ionen exponentiell mit der Konzentration an. Die Auswertung über dieses Zählratenverhältnis erfolgt unter Vernachlässigung von Reaktionen mit anderen Spurengasen mit folgendem funktionellen Zusammenhang (Herleitung in Kapitel 3):

Gl. 4.4
$$[HNO_3] = \frac{1}{k\tau} \ln\left(1 + \frac{[\text{Produkt-Ionen}]}{[SF_6^-]}\right)$$

Darin sind [Produkt-Ionen] und $[SF_6^-]$ die jeweiligen Ionensignale, k die Reaktionsgeschwindigkeit und τ die Aufenthaltsdauer im Strömungsrohr. Für die Verwendung als Fit-Funktion muss in Gl. 4.4 aufgrund der massenabhängigen Empfindlichkeit des Ionennachweises in der Ionenfalle noch ein zusätzlicher empirischer Parameter B eingeführt werden:

Gl. 4.5 $$[HNO_3] = A \cdot \ln\left(1+B\frac{[\text{Produkt-Ionen}]}{[SF_6^-]}\right)$$

Der Parameter A entspricht $A = 1/k\tau$, also dem Produkt aus effektiver Reaktionsgeschwindigkeit k und der effektiven Aufenthaltsdauer im Strömungsrohr τ, B berücksichtigt die unterschiedliche Empfindlichkeit des Ionenfallen-MS für SF_6^- und der Summe der Produkt-Ionen.

In Abb. 4.10 sind alle Kalibrationsmesswerte die im Laufe der Messkampagne gewonnen wurden eingezeichnet. Die gefüllten Symbole zeigen die um die Änderung der SF_6^--Nachweisempfindlichkeit korrigierten Werte. Zum Vergleich sind auch die unkorrigierten Werte dargestellt (offene Symbole). Aufgrund der Untersuchungen zum Kurzzeit-Verhalten der CIMS-Messungen an der AIDA-Kammer und am Kalibrationssystem können die systematisch erhöhten Messwerte bei HNO_3-Konzentrationen unterhalb von ca. 3 ppb einem Offset durch das Kalibrationssystem zugeordnet werden. Die Messungen bei diesen niedrigen Konzentrationen wurden daher bei der Berechnung der Kalibrationsparameter vernachlässigt. Die sich aus Abb. 4.10 ergebende Kalibrationsgleichung lautet:

Gl. 4.6 $$[HNO_3] = (19{,}07 \pm 1{,}18) \cdot \ln\left(1+(7{,}50 \pm 0{,}88)\frac{[\text{Produkt-Ionen}]}{[SF_6^-]}\right)$$

Der eingeschränkte Konzentrationsbereich, der in der Messkampagne kalibriert werden konnte, macht eine Extrapolation zu hohen Konzentrationen jedoch schwierig, da das Zählratenverhältnis noch nahezu linear verläuft. Begrenzt wird diese Auswertemethode ferner durch die Abnahme der SF_6^--Zählraten bei hohen Konzentrationen, wodurch die Bestimmung des Zählratenverhältnisses stark fehlerbehaftet wird.

In den Nachmessungen mit der stärkeren HNO_3-Permeationsquelle zeigte sich, dass im Gegensatz zum Zählratenverhältnis aus allen Produkt-Ionen das Zählratenverhältnis aus den Produkt-Ionen des ersten Reaktionsschrittes und dem Primär-Ion (also NO_3^-HF/SF_6^-) in einem weiten Bereich linear mit der HNO_3-Konzentration ansteigt (siehe Abb. 4.11). Dadurch konnte die für hohe HNO_3-Konzentrationen notwendige Extrapolation überprüft werden. Hierfür wurde für die NO_3^-HF/SF_6^--Zählraten-verhältnisse aus den Kalibrationen mit dem eingeschränkten Kalibrationsbereich während der Messkampagne ein linearer Fit bestimmt. Die mit diesem Fit berechneten HNO_3-Konzentrationen in der AIDA wurden verglichen mit den Konzentrationen die sich aus Gl. 4.6 ergeben. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung.

Bei der Konzentrationsbestimmung aus den NO_3^-HF/SF_6^--Zählratenverhältnisse wird die Messgenauigkeit zu hohen Konzentrationen durch die geringen Ionensignale begrenzt, denn bei hohen HNO_3-Konzentrationen nehmen die Intensitäten beider Ionen stark ab. Dies erhöht den statistischen Fehler gegenüber der nicht-linearen Auswertung deutlich. Daher wurde für die Auswertung schließlich nur die in Gl. 4.6 angegebene Kalibration verwendet.

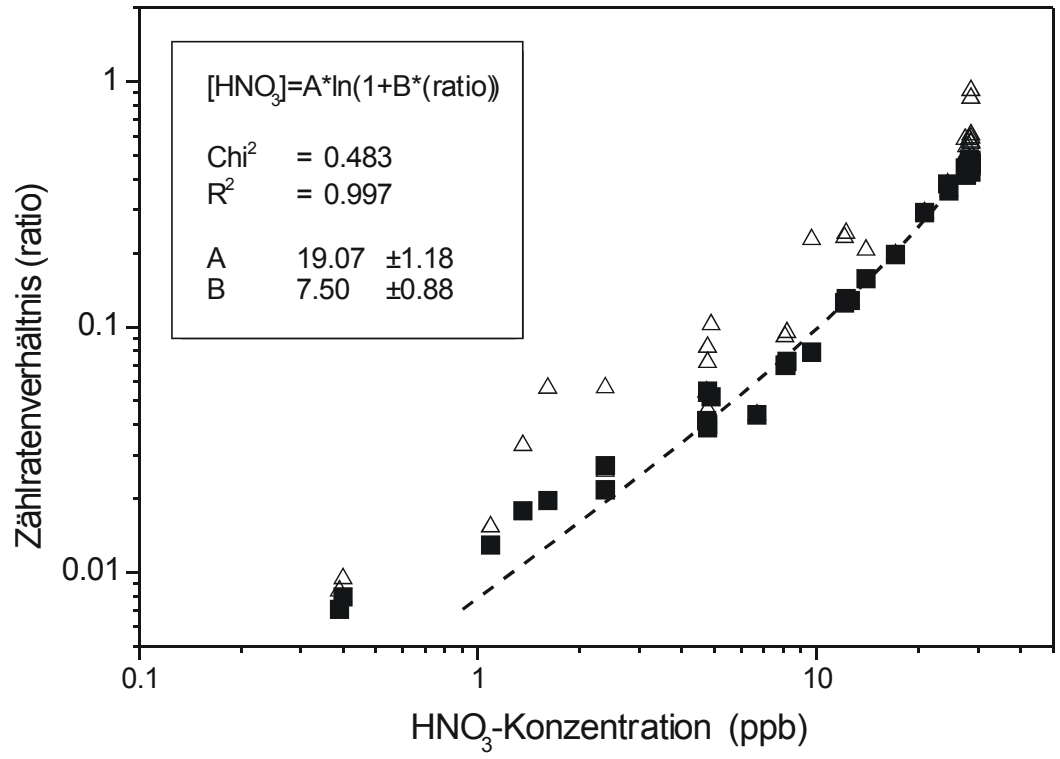

Abb. 4.10 Alle stabilen Kalibrationsmesswerte während der AIDA-Messkampagne, Rohdaten (unkorrigiert) und mit Korrekturfaktor aus Abb. 4.6 korrigierte Werte (korrigiert). Kurvenanpassung für korrigierte Kalibrationswerte nach Gl. 4.5.

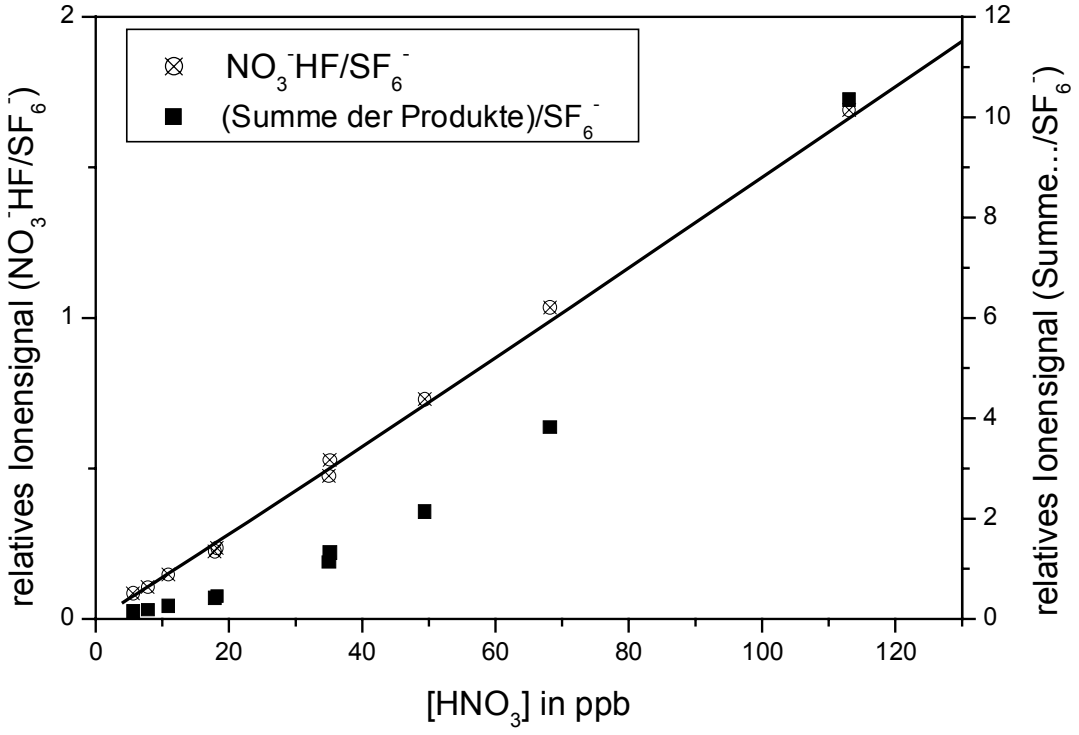

Abb. 4.11 Ionenverhältnisse von NO_3^-HF/SF_6^- und (Summe aller Produkt-Ionen)/SF_6^- gegen [HNO_3] für eine Nachmessung mit der stärkeren HNO_3-Permeationsquelle. Der eingezeichnete lineare Fit für NO_3^-HF/SF_6^- besitzt ein R^2 von 0,998.

4.2.6 Fehlerrechnung

Die Fehlerbetrachtung teilt sich in zwei Teile auf. Erstens die Fehler die während der Kalibration des Systems auftreten, zweitens Fehler die während der Probenahme an der AIDA zusätzlich auftreten. Eine Übersicht über diese Unsicherheiten ist in Tab. 4.2 aufgeführt.

Nr.	Fehlerquellen und Hauptursachen	Kalib.	AIDA
1	Permeationsrate des Permeationsröhrchens a) Ungenauigkeit der Ionenchromatographie b) Fehler durch die Probenahme mit der Waschflasche	X	X
2	Verdünnung des Kalibrationsstandards bei Mehrpunktkalibrationen a) Genauigkeit der Mass-Flow-Controller (MFC) b) Kalibration der MFC c) Memory Effekte, besonders bei kleinen Konzentrationen	X	X
3	Zählstatistik des Ionenfallen-MS	X	X
4	Abschätzung der Drift der SF_6^- Ionensignalstärke a) Verunreinigungen erniedrigen Nullzählrate von SF_6^-.	X	X
5	Kurvenanpassung in Abb. 4.10 a) Streuung der Kalibrationswerte	X	X
6	Druckkorrektur für Strömungsrohrdrücke ungleich 129 hPa a) Druckmessung b) Druckabhängigkeit des Zählratenverhältnisses bei konstanter Spurengas-Konzentration c) Bestimmung des Restdruckes ohne Probenahme		X
7	Zusätzliche Verdünnung der Probenahme bei hohen Konzentrationen a) Genauigkeit der Mass-Flow-Controller (MFC) b) Kalibration der MFC c) Berechnung des Gesamtflusses im Strömungsrohr aus der Druckmessung zur Bestimmung des Verdünnungsfaktors		X

Tab. 4.2 Übersicht über die berücksichtigten Fehlerquellen und deren Hauptursachen bei der Kalibration und den Messungen an der AIDA.

Für die Kalibrationsmessungen gehen die statistischen Fehler von Punkt 1, 2, 3 und 4 gemeinsam in den Fehler der Kurvenanpassung (Punkt 5) ein und wurden für die Auswertung durch diesen beschrieben. Die systematischen Fehler besonders bei der Bestimmung der eingestellten Konzentration während der Kalibration, in 1a-c, 2b und 4a, sind nicht exakt zu bestimmen: Die wichtigste Fehlerquelle ist die Unsicherheit der Permeationsratenbestimmung (1). Sie kann wegen der ungeklärten Ursache der Unterschiede zwischen IC, gravimetrischer Bestimmung vor Ort und Hersteller-Zertifikat der Permeationsrate bei bis zu 50% liegen und würde zu einer linearen Verschiebung der Messwerte um den entsprechenden Faktor führen. Die MFC's wurden mit einem Bubble-Flow-Meter kalibriert, ihr systematischer Fehler (2b) sollte deshalb im Vergleich zur Permeationsratenbestimmung zu vernachlässigen sein. Die Drift der Nullzählraten (4a) innerhalb eines Experimentes beträgt weniger als 5%, abgeschätzt aus dem Vergleich zwischen AIDA und Kalibrationsnullmessungen.

Weitere Fehlerquellen kommen für Messperioden hinzu, in denen der Probenahmefluss verdünnt war oder der Druck in der AIDA von 140 hPa abwich. Ersteres ist bei HNO_3-Konzentrationen über 50 ppb der Fall. Die Unsicherheiten von 6a und 6c wurden durch eine einfache Fehlerrechnung berücksichtigt. Bei einer Druckänderung im Bereich von 100 hPa bis 140 hPa ändert sich das Zählratenverhältnis nach Flusskorrektur und bei konstantem HNO_3-Mischungsverhältnis nicht signifikant. Es wurde für 6b pauschal ein Fehler von 10% verwendet, der aus der Unsicherheit der Messungen in Abb. 4.7 abgeschätzt wurde. Punkt 7 (zusätzliche Verdünnung) wurde schließlich ebenfalls im Rahmen einer Fehlerfortpflanzungsrechnung berücksichtigt.

Zusammenfassend gilt für die Gesamtfehler des CIMS: Der systematische Fehler wird durch die Unsicherheit bzgl. der Permeationsrate des Permeationsröhrchens dominiert und beträgt im ungünstigsten Fall 50%. Wegen der guten Übereinstimmung der wiederholten IC-Messungen ist er aber vermutlich deutlich geringer. Der statistische Fehler jedes Einzelmesswertes wurde mit Hilfe einer Fehlerfortpflanzungsrechnung berechnet und ist bei den Ergebnissen mit angegeben. Insgesamt ergibt sich für HNO_3-Konzentrationen über 2 ppb ein statistischer Fehler zwischen 10 und 20% für 1-min-Mittelwerte.

Die quantitative Auswertung von Konzentrationen unterhalb etwa 2 ppb HNO_3 wird erschwert durch Memory-Effekte bei den Kalibrationsmessungen. Weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil davon durch die Wände des Strömungsrohres bedingt ist, wurde daher für Konzentrationen <2 ppb ein größerer Fehler berücksichtigt.

5 EXPERIMENTE AN DER AIDA-AEROSOLKAMMER

Die Messungen an der AIDA-Aerosolkammer, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden bei der 4. AIDA Messkampagne zum Thema Kryoaerosole im Juli/August 1999 durchgeführt. In einer vorangegangenen Kampagne gab es erste Tests mit einem Prototyp des CIMS, allerdings mit einer anderen Ionenquelle (Primär-Ion CO_3^-) und unbeheizter Probenahmeleitung. Wegen der durch Wandeffekte stark gestörten HNO_3-Messung werden diese Experimente hier nicht weiter diskutiert.

Die nachfolgenden Unterkapitel geben zunächst einen Überblick über die technischen Gegebenheiten an der AIDA und über die experimentellen Randbedingungen für eine Simulation der Stratosphäre in dieser vergleichsweise großen Aerosolkammer.

5.1 Die AIDA Aerosolkammer

Zur Simulation von stratosphärisch relevanten Bedingungen in der AIDA Aerosolkammer sind neben der Anlagentechnik zur Kühlung, Evakuierung und Befüllung der Kammer eine Vielzahl von Messgeräten zur Kontrolle der einzelnen Parameter notwendig. Einen Überblick gibt Abb. 5.1. Drei Bereiche lassen sich unterscheiden: Anlagentechnik, Spurenstoffeinleitung und schließlich Analytik. Die drei Bereiche und die zugehörigen Geräte werden in den folgenden Absätzen näher erläutert. Eine allgemeine Beschreibung der Anlage wurde von Bunz et al. (1996) gegeben.

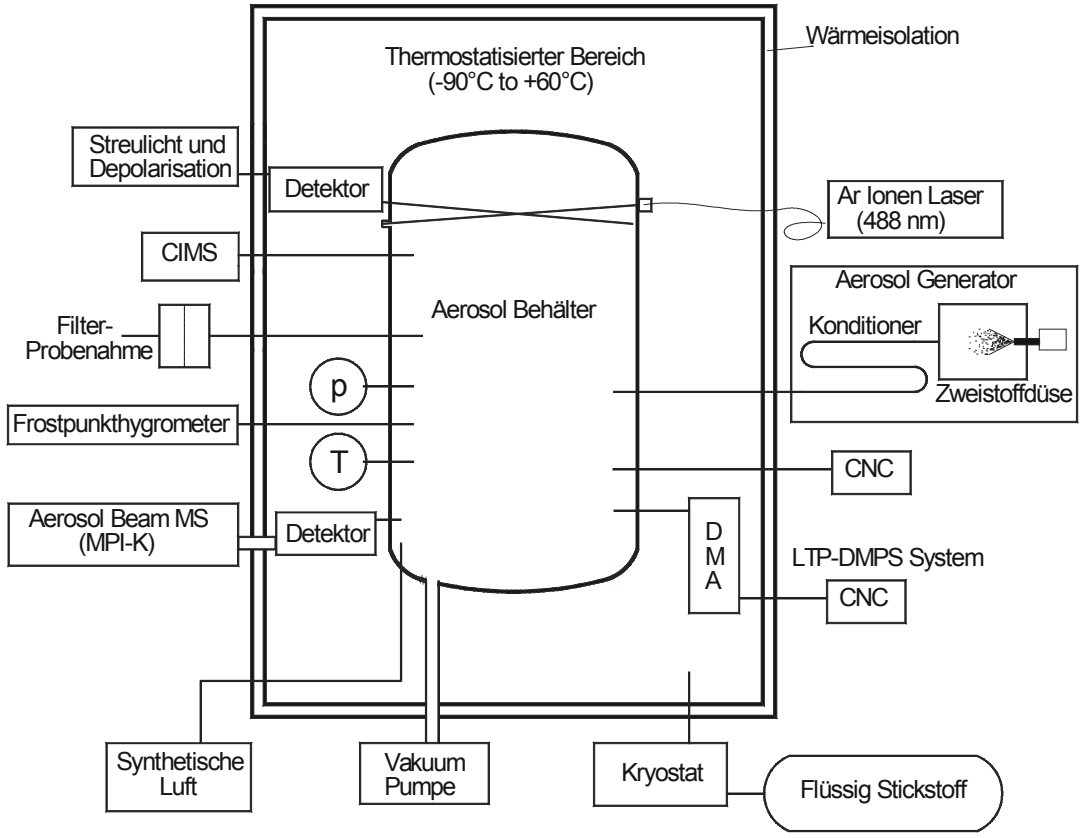

Abb. 5.1 Schematischer Überblick von den an der AIDA eingesetzten Geräten.

5.1.1 Anlagentechnik

Die AIDA Aerosolkammer hat ein inneres Volumen von 84,3 m^3 und ein Verhältnis von Volumen zur Oberfläche von etwa 0,8 (m). Messgeräte können um den Behälter, im Zwischenraum zwischen Wärmeisolation und Behälter, oder außerhalb in der Technikumshalle auf drei Ebenen betrieben werden. Der Behälter selbst, in dem Vakuumflansche zum Anschluss verschiedener Messgeräte eingeschweißt sind, hat einen Durchmesser von 4 m und eine Höhe von 7 m und ist aus Aluminium gefertigt. Durch Abpumpen des Behälters lässt sich ein Druck zwischen 0,01 und 1000 hPa einstellen.

Der gesamte Behälter kann im Bereich von +60 bis -90°C thermostatisiert werden, die räumliche und zeitliche Stabilität ist in Phasen konstanter Temperatur besser als 1 K, bezogen auf die Wandtemperaturen. Wenn Kühl- oder Heizraten von bis zu ±6 K/h vorgegeben werden, bilden sich vertikale Temperaturgradienten von bis zu 5 K an den Behälterwänden aus. Als Kühlmedium wird Luft verwendet, die in Wärmetauschern gekühlt wird. Bis -40°C erfolgt die Kühlung mit einer konventionellen Kältemaschine. Bei tieferen Temperaturen wird die Verdampfungswärme von Flüssigstickstoff zur Kühlung in den Wärmetauschern genutzt. Beim Betrieb mit Flüssigstickstoff ist aus Sicherheitsgründen eine permanente Betreuung der Anlage notwendig, weshalb diese

Experimente konzentriert in mehrwöchigen Kampagnen, typischerweise ein bis zweimal pro Jahr, durchgeführt werden.

Die Experimente zu PSC-Prozessen wurden bei einem Druck von 115 bis 140 hPa und Temperaturen zwischen -90 und -70°C (183 bzw. 203 K) durchgeführt. Der Anfangsdruck betrug grundsätzlich 140 hPa. Höhere Drücke sind für das ABMS des MPI-K ungeeignet (siehe 5.1.3.1). Bei niedrigeren Drücken ist die Zähleffizienz der CPC-Partikelzähler zu gering. In allen Experimenten wurde zunächst nachgetrocknete synthetische Luft in die Kammer geleitet, bis der gewünschte Druck erreicht war. Dieser künstlichen Atmosphäre wurden dann die verschiedenen Spurenstoffe beigemischt. Druckabsenkungen aus Probenahmen und anderen Störungen wurden während der Experimente durch Nachfüllen synthetischer Luft ausgeglichen, so dass der Druck innerhalb weniger Zehntel hPa konstant blieb. Temperaturveränderungen während der Experimente sind aufgrund der hohen Wärmekapazität des einige Tonnen schweren Behälters und zur Vermeidung von starken Temperaturgradienten in der Kammer nur mit etwa 2 K/h möglich. Während dieser Phase kommt es dann zu vertikalen Temperaturdifferenzen von maximal 3 K an den Kammerwänden. Die Temperaturgradienten innerhalb des Aerosols wurden durch den Einsatz eines Mischventilators sowohl in den Phasen konstanter Temperatur als auch bei Temperaturänderungen effektiv verringert und betrugen dann maximal 0,3 K.

In kurzen Messphasen während der Experimente wurde der Druck rasch erniedrigt und nach einer Zeit von typischerweise einer Stunde rasch wieder erhöht. Diese Phasen werden in dieser Arbeit in Analogie zur Atmosphäre Leewellen genannt. Ähnlich wie beim Anheben von Luftmassen in orographischen Leewellen verlaufen schnelle Druckänderungen wegen der Größe der AIDA-Kammer näherungsweise adiabatisch. Durch rasches Abpumpen der Kammer wird daher eine vorübergehende adiabatische Kühlung des Aerosols erreicht (Abb. 5.2). Beim Wiederbefüllen wird analog eine vorübergehende Erwärmung erzielt. Die Temperatur der massiven Behälterwand bleibt in dieser Periode nahezu unverändert.

Die derzeitige Pumpleistung reicht bei einem Anfangsdruck von 140 hPa für eine Temperaturabsenkung von 2 bis 4 K. Die konkrete Abkühlung richtet sich nach der Starttemperatur und der druckabhängigen Pumpleistung. Die Dauer der adiabatischen Abkühlung wird durch die maximal zulässige Druckabnahme im Behälter begrenzt. Beim Wiederbefüllen der Kammer wurde die Luftzufuhr i.d.R. so gedrosselt, dass die Temperaturamplitude und -dauer der Aufwärmphase spiegelbildlich der Abkühlphase entsprach. Wegen des eingeschränkten Arbeitsdruckbereiches einiger Messgeräte (s.o.) wurde die Kammer für die Leewellen nur von 140 auf 115 hPa abgepumpt, es resultieren daraus Abkühlphasen der Leewellen von etwa 15 Minuten Dauer.

Für die Temperaturmessungen standen insgesamt 27 Temperatursensoren zur Verfügung. Sie teilen sich auf in:

17 für die Gastemperaturen, davon:

- 5 langsame Pt100-Sensoren in 50 cm Entfernung von der Wand auf fünf verschiedenen Höhen (Boden ,1.,2.,3. Ebene, Deckel), 1/e-Ansprechzeitkonstante τ bei STP ca. 100 s.

- 5 schnelle Thermoelemente (Ni-Cr-Ni) horizontal auf der 3. Ebene im Abstand von 65 cm quer durch die Kammer, $\tau = 25$ s

- 1 schneller Pt-100-Sensor neben dem Einlass des ABMS, $\tau = 12$ s

- 1 Thermoelement (Ni-Cr-Ni) neben dem Einlass des CIMS, $\tau = 12$ s

- 5 schnelle Thermoelemente zur Bestimmung des Temperaturgradienten nahe der Wand auf Ebene 1 in Wandentfernungen von 0, 3, 10, 30, 100 mm, $\tau = 12$ s

5 Thermoelemente für die Wandtemperaturen auf verschiedenen vertikalen Ebenen (Boden, 1., 2., 3. Ebene, Deckel)

5 Thermoelemente für die Umlufttemperaturen im Zwischenraum zwischen dem Behälter und der Wärmeisolierung auf verschiedenen vertikalen Ebenen (Boden, 1. ,2. ,3. Ebene, Deckel)

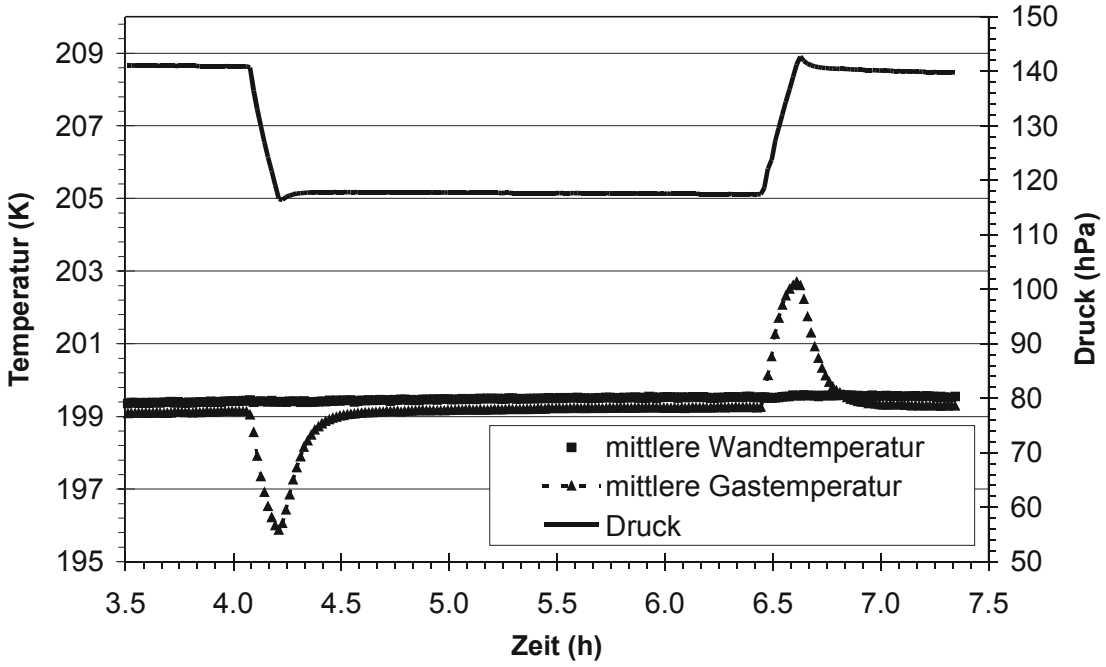

Abb. 5.2 Beispiel für den Druck- und Temperaturverlauf während einer Leewelle an der AIDA.

Die kalibrierten Temperatursensoren haben einen absoluten Fehler von 0,2 K. In den Leewellensimulationen treten horizontale Temperaturgradienten nur in unmittelbarer Nähe zur Wand auf. Die Annäherung an die mittlere Gastemperatur erfolgt dabei mit einer 1/e-Länge von ca. 1-2 cm. Die Sensoren neben ABMS und CIMS zeigten auch während der Leewellensimulationen gute Übereinstimmungen mit der mittleren Gastemperatur. Die Probenahme wurde daher während der quasi-adiabatischen Kühl- und Erwärmungsphasen nicht durch die von der mittleren Gastemperatur abweichende Wandtemperatur verfälscht. In den Abkühlphasen wurde jedoch ein erhöhter vertikaler Temperaturgradient von bis zu 1 K beobachtet, der konvektive Strömungen in der Kammer verursacht und mit dem Mischventilator nicht vollständig ausgeglichen werden konnte.

5.1.2 Spurenstoffeinleitung

5.1.2.1 Schwefelsäureaerosol

Die drei Spurenstoffe, deren Konzentrationen in der Kammer variiert wurden, sind Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure. Letztere wurde stets in Form von Aerosolpartikeln eingeleitet. Der hierfür verwendete Aufbau ist in Abb. 5.3 skizziert.

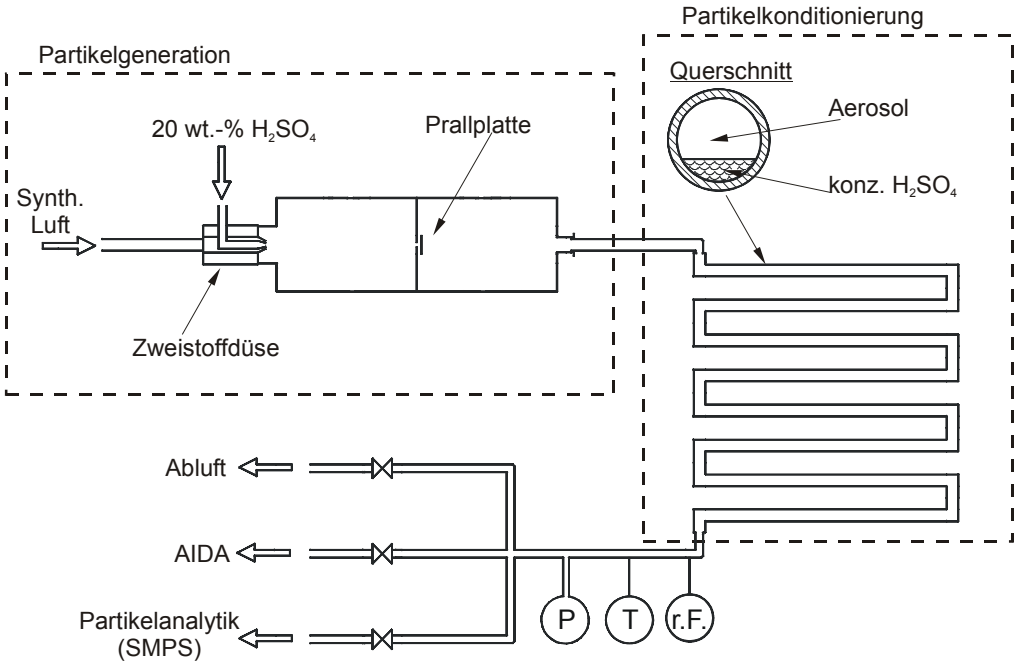

Abb. 5.3 Skizze des Schwefelsäure-Aerosolgenerators

Mit einer Zweistoffdüse wird eine 20 Gew.% H_2SO_4 Lösung mit einem Gasfluss von 10 slm synthetischer Luft in einen Glasbehälter zerstäubt. Mehrere Mikrometer große Partikel werden an einer Prallplatte abgeschieden, kleinere werden mit dem Gasstrom weitertransportiert. Anschließend wird das so erzeugte Aerosol zur Trocknung durch einen Konditionierer geleitet. Der Konditionierer besteht aus einem Glasrohr, welches zu etwa einem Drittel mit konzentrierter Schwefelsäure (96 Gew.%) gefüllt ist. Das Glasrohr hat einen Innendurchmesser von 2,8 cm und eine Länge von 560 cm. Der Gleichgewichts-Wasserdampfdruck über der konzentrierten Schwefelsäure ist deutlich geringer als über den geringer konzentrierten Partikeln. Dadurch diffundiert Wasser aus der Gasphase des Aerosol in das Schwefelsäurebad und die Partikel werden getrocknet. Der Konditionierer ist dabei so dimensioniert, dass die Partikel, wenn sie den Konditionierer verlassen, nahezu die gleiche Schwefelsäurekonzentration haben wie die Reservoirlösung.

Das Partikelspektrum wird vor dem Einleiten in den Aerosolbehälter mit einem Scanning Mobility Particle Sizer (TSI-SMPS bestehend aus DMA und CPC3022) analysiert. Ein typisches Partikelspektrum am Ausgang des Aerosolgenerators ist in Abb. 5.4 zusammen mit einem in der AIDA gemessenen (bei 223 K, 140 hPa) gezeigt. Die Größenverteilung der Schwefelsäurepartikel in der AIDA ist noch schmaler und zu kleineren Partikeln verschoben als die Verteilung am Generatorausgang. Es wird deutlich, dass die Partikel in der Kammer noch nachtrocknen. Der Konditionierer kann die Partikel also nicht vollständig trocknen. Die Störung der gemessenen Feuchte ist allerdings nur gering, so dass insgesamt die Trocknung für die Experimente ausreichend ist.

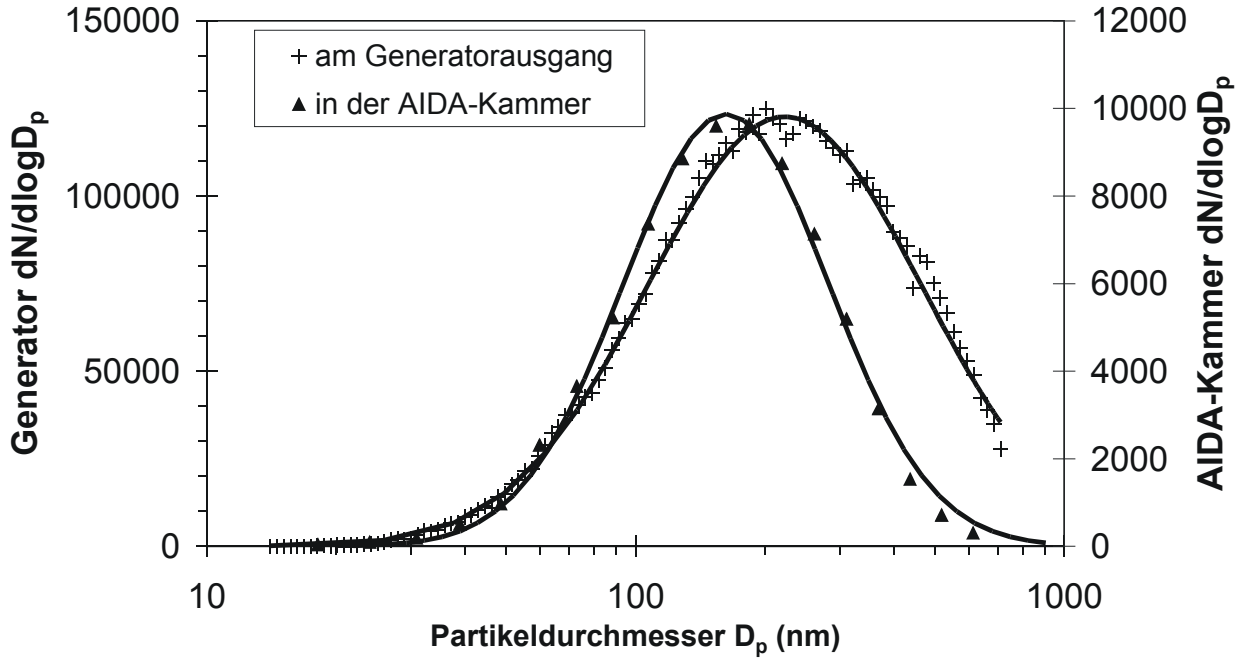

Abb. 5.4 Typisches Partikelspektrum des Schwefelsäure-Aerosolgenerators nach Trocknung im Konditionierer (am Generatorausgang: Log-Normal Fit: $\sigma = 2{,}2$; $D_{Mode} = 228$ nm) und nachdem die Partikel in die trockene AIDA eingeleitet wurden (in der AIDA-Kammer, Log-Normal Fit: $\sigma = 1{,}7$; $D_{Mode} = 163$ nm).

Die verwendete konzentrierte Schwefelsäure enthält etwas (< 5 ppm) gelöstes SO_2, das bei den CIMS Messungen stören kann. Zur Vermeidung der Kontamination des Schwefelsäure-Aerosols mit SO_2 wurde der Schwefelsäure im Konditionierer eine geringe Menge (< 1 Gew.-%) 70%-ige H_2O_2 zugesetzt, wodurch die eingeleitete SO_2 Menge deutlich vermindert werden konnte.

5.1.2.2 Salpetersäure

Gepulste Zugabe von HNO_3

Bei den Experimenten mit HNO_3/H_2O-Partikeln wurde eine größere Menge HNO_3 innerhalb weniger Minuten in die AIDA geleitet. Zur Dosierung der eingeleiteten HNO_3-Menge wurde ein evakuierter 5 Liter-Glaskolben mit einem HNO_3-Reservoir, welches mit konzentrierter HNO_3 (ca. 96 Gew-%) gefüllt war, verbunden. Die beiden Behälter blieben verbunden, bis sich ein konstanter Druck eingestellt hatte, der mit einem Druckmessgerät verfolgt wurde. Weil das System zuvor mehrfach evakuiert wurde, besteht das Gas darin ausschließlich aus HNO_3 und H_2O, welches vom Salpetersäurereservoir abdampft. Nach Einstellung eines konstanten Druckes wurde der Glaskolben mit synthetischer Luft auf einen Druck von ca. 1000 hPa aufgefüllt und verschlossen. Durch kurzzeitiges Öffnen des 5 Liter-Glaskolben wurden anschließend evakuierte 1 Liter-Glaskolben befüllt. Die abgefüllte Menge wurde wiederum durch den gemessenen Druck berechnet. Gegebenenfalls wurde der Inhalt des 1 Liter-Glaskolbens durch mehrmaliges Abpumpen und Auffüllen mit synthetischer Luft weiter verdünnt. Für die Einleitung von HNO_3 in die AIDA-Kammer wurde schließlich der Inhalt des 1 Liter-Glaskolbens mit synthetischer Luft durch beheizte Teflonleitungen in die AIDA gespült. Die aus dem HNO_3-Dampfdruck im 5 Liter-Glaskolben und den durchgeführten Verdünnungen berechneten Einleitemengen sollten zu anfänglichen HNO_3-Konzentrationen von etwa 1 ppm führen. Es wurden jedoch deutlich geringere Konzentrationen von nur einigen hundert ppb mit dem CIMS gemessen. Dabei wurde beobachtet, dass in der Zeit nach dem ersten Puls, in der die Leitungen weiterhin mit synthetischer Luft gespült wurden, die HNO_3-Konzentrationen in der Kammer noch zunahmen. Deshalb muss angenommen werden, dass Verluste im Teflon-Einleiterohr zumindest teilweise für die geringen HNO_3-Konzentrationen verantwortlich sind. Das Einleiterohr war beheizt, die Temperatur lag jedoch noch weit unterhalb von 0°C. Durch die gegenüber reiner synthetischer Luft erhöhten Wasserpartialdrücke in der eingeleiten Luft war die HNO_3-Transmission durch die Teflon-Leitung deshalb vermutlich vermindert (Neuman et al., 1999).

kontinuierliche Zugabe von HNO_3

Bei der Einleitung von Salpetersäure in die AIDA kommt es naturgemäß zu den gleichen Phänomenen wie schon bei der Probenahme für das CIMS: Die Salpetersäure adsorbiert schnell an den Behälterwänden. Wird, wie oben beschrieben, eine Portion HNO_3 in die Kammer geleitet, fällt die Konzentration abhängig von der Temperatur und der Vorbehandlung der Wand schnell wieder ab. In Vorexperimenten zeigte sich daher, dass mit einer gepulsten Zugabe von HNO_3 keine stabilen HNO_3-Anteile in den ternären Schwefelsäurepartikeln über mehrere Stunden zu erreichen waren. Für die

Experimente mit HNO_3, H_2SO_4 und H_2O musste deshalb eine Möglichkeit gefunden werden, um die HNO_3-Gasphasenkonzentration in der Kammer zu erhöhen.

Die Höhe des HNO_3-Gleichgewichtspartialdrucks könnte von den auf den Wänden sich bildenden Phasen abhängen. Diese Phasen sind jedoch unbekannt. Eis wird in den Experimenten in denen Eissättigung herrscht sicher vorhanden sein, aber auch NAT und andere Hydrate von HNO_3 sind unter bestimmten Bedingungen in der AIDA stabil und könnten sich auf den kalten Wänden bilden. Weitere Substrate für die Bindung von HNO_3 sind das Aluminium der Wände, die auf ihnen gebildete Aluminiumoxidschicht und Reste von Schwefelsäure oder anderen Aerosolen aus vorangegangenen Experimenten. Hinzu kommt, dass im allgemeinen weniger HNO_3 eingeleitet wurde, als zur Ausbildung einer Monolage auf der Kammerwand erforderlich gewesen wäre. Unter diesen Bedingungen können sich auf der Kammerwand auch keine wohl definierten HNO_3-H_2O-Phasen mit konstanten Gleichgewichtspartialdrücken bilden. Vielmehr wird Salpetersäure nur oberflächlich adsorbiert. Deshalb kann der HNO_3-Dampfdruck im Behälter sogar noch unter den Dampfdrücken der oben genannten Phasen liegen. Er ist nach Vorstudien jedenfalls so gering, dass im dynamischen Gleichgewicht mit der Wand die HNO_3 nach kurzer Zeit nahezu vollständig aus den Partikeln verschwindet. Um stabile und höhere HNO_3-Konzentrationen in der Gasphase und damit auch in den Partikeln zu erhalten, muss permanent gasförmige HNO_3 nachgeliefert werden. Bei einer zeitlich konstanten Wandsenke und konstanter HNO_3-Quellstärke kann eine konstante aber dynamisch erhöhte HNO_3-Konzentration in der Gasphase erreicht werden. Prinzipiell ist die Nachlieferung von HNO_3 entweder durch chemische Reaktionen in der Kammer oder durch Zugabe von gasförmiger HNO_3 von außen möglich.

Als chemische Reaktion kommt beispielsweise die Reaktion von NO_2 mit O_3 in Frage, die über das Zwischenprodukt N_2O_5 schließlich HNO_3 bildet:

Gl. 5.1 $$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$$

Gl. 5.2 $$NO_3 + NO_2 \underset{\longleftarrow}{\overset{M}{\rightleftharpoons}} N_2O_5$$

Gl. 5.3 $$N_2O_5 + H_2O(s) \longrightarrow 2\ HNO_3$$

Die Reaktion in Gl. 5.3 wird auf Oberflächen (Index s) katalytisch stark beschleunigt. Die Reaktion von N_2O_5 mit Wasser in der Gasphase ist zu langsam um eine signifikante Rolle zu spielen (z.B. Seinfeld 1998). Die heterogen auf der Wandoberfläche gebildete HNO_3 kann die Gasphasenkonzentration nicht erhöhen, weil sie sich nicht anders verhält als die übrige adsorbierte HNO_3. Die Hydrolyse des N_2O_5 nach Gl. 5.3 kann aber auch - wie in der Stratosphäre - am Schwefelsäure-Aerosol erfolgen, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht aus HNO_3-Bildung am Aerosol, Resorption ins Aerosol, Evaporation aus dem Aerosol und Adsorption an der Kammerwand einstellt. Mehrere Probleme treten dabei auf: Erstens ist die HNO_3-Konzentration in den Partikeln gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht der Partikel mit der Gasphase erhöht. Das Ausmaß des Ungleichgewichts hängt von der Kinetik der HNO_3-Moleküle

ab und ist damit u.a. auch temperaturabhängig. Außerdem ist die Bildungsrate von HNO_3 zeitabhängig, weil die zur Verfügung stehende Partikeloberfläche im Laufe der Experimente abnimmt. Die Gasphasenkonzentration kann dann nur mit Modellrechnungen abgeschätzt werden, weil das CIMS nur die HNO_3-Gesamtkonzentration bestimmen kann. Ferner könnte hierbei auch NO_2 in Lösung gehen. Dies ist mit dem ABMS jedoch nicht von HNO_3 unterscheidbar und würde somit ebenfalls zu einem Messartefakt führen. Diese Methode der HNO_3-Nachlieferung wurde für die hier diskutierten Experimente deshalb nicht verwendet.

Eine Alternative zur Bildung von HNO_3 durch chemische Reaktionen im Aerosolbehälter stellt die kontinuierliche Einleitung von gasförmiger HNO_3 dar. Um Verluste in dem für die Einleitung verwendeten Rohr zu verhindern, muss eine beheizte Teflonleitung verwendet werden. Die HNO_3 ist beim Austritt aus der warmen Teflonleitung in die kalte Kammer allerdings stark übersättigt, so dass es zur Nukleation von binären HNO_3/H_2O Partikeln kommen kann. Diese Nukleation kann bei Experimenten mit ausschließlich binären HNO_3/H_2O Partikeln als Partikelquelle erwünscht sein, bei Experimenten zur Aufnahme von HNO_3 in Schwefelsäurepartikel führt sie allerdings zu einer externen Mischung aus $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Partikeln und neu gebildeten HNO_3/H_2O-Partikeln. Externe Mischung bedeutet dabei, dass ein Gemisch aus mehreren Partikeln oder Partikelklassen vorliegt, welche unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, eine interne Mischung ist dann gegeben, wenn alle Partikel des Aerosols die gleiche innere Zusammensetzung besitzen. Mit dem ABMS lassen sich externe nicht von internen Mischungen unterscheiden. Für externe Mischungen kann also keine Aussage mehr über die Zusammensetzung der individuellen Partikel getroffen werden. Mit einer quantitativen Einzelpartikelanalyse wäre dieses Problem vermeidbar, eine solche steht jedoch nicht zur Verfügung.

Trotz der HNO_3-Übersättigung am Einlass war es möglich, durch kontinuierliche Zugabe von HNO_3 in der AIDA eine konstante, erhöhte HNO_3-Konzentration in der Gasphase ohne Partikelbildung zu erreichen. Geht man davon aus, dass der Fluss an die Wand (F_{wand}) 1. Ordnung in $[HNO_3]_g$, der Gasphasenkonzentration von HNO_3, ist, stellt sich bei konstanter Einleiterate F_{in} ein quasi-stationäres Gleichgewicht zwischen dem Fluss in die Kammer und dem Fluss zu den Wänden ein (Abb. 5.5).

Gl. 5.4
$$\frac{F_{in}}{V_{AIDA}} = -k_W [\mathrm{HNO_3}]_g$$

Mit V_{AIDA} dem AIDA-Volumen und k_w der Geschwindigkeitskonstanten für den HNO_3-Verlust zur Wand. Partikel in der Kammer wirken zunächst wie eine zusätzliche konzentrationsabhängige Senke ($F_{partikel}$) und reduzieren die Gleichgewichtskonzentration:

Gl. 5.5
$$\frac{F_{in}}{V_{AIDA}} = -(k_W + k_{Partikel}(t))[\mathrm{HNO_3}]_g$$

Diese zusätzliche Senke ist jedoch im Gegensatz zur Wandsenke zeitabhängig, denn die Aufnahmekapazität der Partikel für HNO_3 ist begrenzt. Befinden sich die Partikel

nach einer Zeit τ im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase, nehmen sie keine zusätzliche HNO_3 mehr auf :

Gl. 5.6
$$\frac{F_{in}}{V_{AIDA}} = -k_W [\mathrm{HNO_3}]_g \quad \textit{für } t > \tau$$

Unter der Annahme, dass sich k_W im Verlauf eines Experimentes nicht ändert, stellt sich dann die ursprüngliche Gasphasenkonzentration nach Gl. 5.4 wieder ein. Sind die Partikel groß genug, so dass der Kelvin-Effekt vernachlässigt werden kann, lässt sich Gl. 5.5 durch folgende Näherung ausdrücken.

Gl. 5.7
$$\frac{F_{in}}{V_{AIDA}} = -k_W [\mathrm{HNO_3}]_g - \alpha \frac{\langle c \rangle}{4} \frac{S}{V_{AIDA}} \left([\mathrm{HNO_3}]_g - \frac{[\mathrm{HNO_3}]_p}{H} \right.$$

Mit der mittleren HNO_3-Molekülgeschwindigkeit

Gl. 5.8
$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

der Partikeloberfläche S, der HNO_3-Konzentration in den Partikeln $[HNO_3]_p$, dem Akkomodationskoeffizienten α, der dimensionslosen Löslichkeit H von HNO_3 in den Partikeln, dem Molgewicht M von HNO_3, der universellen Gaskonstante R und der Temperatur T. Im allgemeinen sind $[HNO_3]_p$ und $[HNO_3]_g$ zeitabhängig. Nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts gilt dann:

Gl. 5.9
$$[\mathrm{HNO_3}]_g = \frac{[\mathrm{HNO_3}]_p}{H}$$

Durch numerische Integration der folgenden Differentialgleichungen kann mittels des Konzentrations-Zeit-Profils von $[HNO_3]_g$ in der AIDA-Kammer für gegebene Randbedingungen erhalten werden:

Gl. 5.10
$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HNO_3}]_g}{\mathrm{d}t} = \frac{F_{in}}{V_{AIDA}} - k_w [\mathrm{HNO_3}]_g - \alpha \frac{\langle c \rangle}{4} \frac{S}{V_{AIDA}} \left([\mathrm{HNO_3}]_g - \frac{[\mathrm{HNO_3}]_p}{H} \right.$$

Gl. 5.11
$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HNO_3}]_g}{\mathrm{d}t} = \alpha \frac{\langle c \rangle}{4} \frac{S}{V_p} \left([\mathrm{HNO_3}]_g - \frac{[\mathrm{HNO_3}]_p}{H} \right.$$

mit V_p dem integralen Volumen aller Partikel in der Kammer. Hiermit ist es dann möglich die zeitliche Änderung der HNO_3-Gasphasenkonzentrationen zu modellieren. Zur ersten Charakterisierung der AIDA-Wandeigenschaften bezüglich der Aufnahme von HNO_3, werden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nur Perioden mit konstanten HNO_3-Konzentrationen ausgewertet.

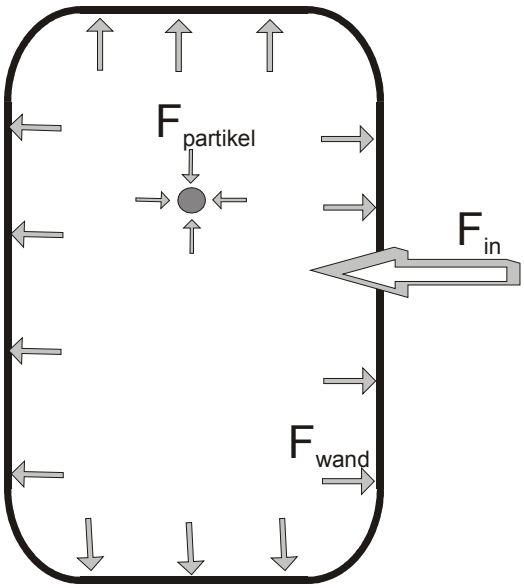

Abb. 5.5 Schema der Stoffflüsse bei der kontinuierlichen Einleitung von HNO_3.

Für die Experimente an der AIDA wurde eine HNO_3-Quelle aufgebaut, welche die Einleitung eines konstanten HNO_3-Flusses zulässt (Abb. 5.6). Dazu wurde ein Gasstrom aus synthetischer Luft von 0,5 slm über ein gekühltes HNO_3-Bad (HNO_3-Konzentration > 95 Gew.%) geleitet, anschließend verdünnt und nach einer Kapillare zur Druckreduktion mit einer beheizten Teflonleitung in die AIDA ebenfalls mit 0,5 slm eingeleitet.

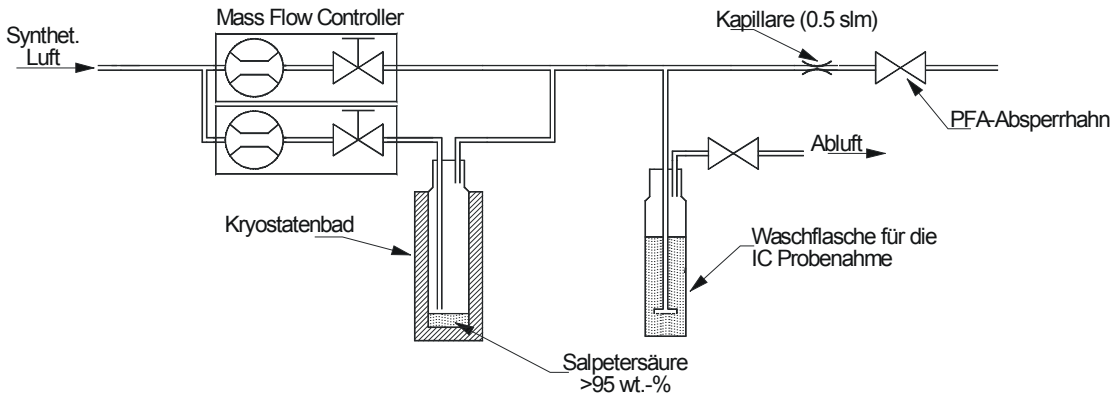

Abb. 5.6 Skizze der HNO_3-Quelle zur kontinuierlichen Einleitung an der AIDA.

Die Quellstärke wurde ionenchromatographisch bestimmt. Dafür wurde der Gasstrom, der über die Salpetersäure geleitet wurde, durch eine Waschflasche geleitet. Die Waschflasche war mit einer 0,1 Gew.% Na_2CO_3 Pufferlösung gefüllt. Zur Absicherung wurde eine zweite Waschflasche in Reihe mit der ersten Probenahme verwendet. Durch die zweite Waschflasche sollte ein möglicher Durchbruch von HNO_3 durch die erste Waschflasche nachgewiesen werden, der aber ausblieb. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 5.7 im Vergleich zur theoretisch möglichen Quellstärke gezeigt. Die maximale Quellstärke wurde bestimmt unter der Annahme, dass der Gasstrom über dem gekühlten HNO_3-Bad vollständig gesättigt wird (Näherung: Dampfdrücke für reine HNO_3 aus Clegg und Brimblecombe, 1990).

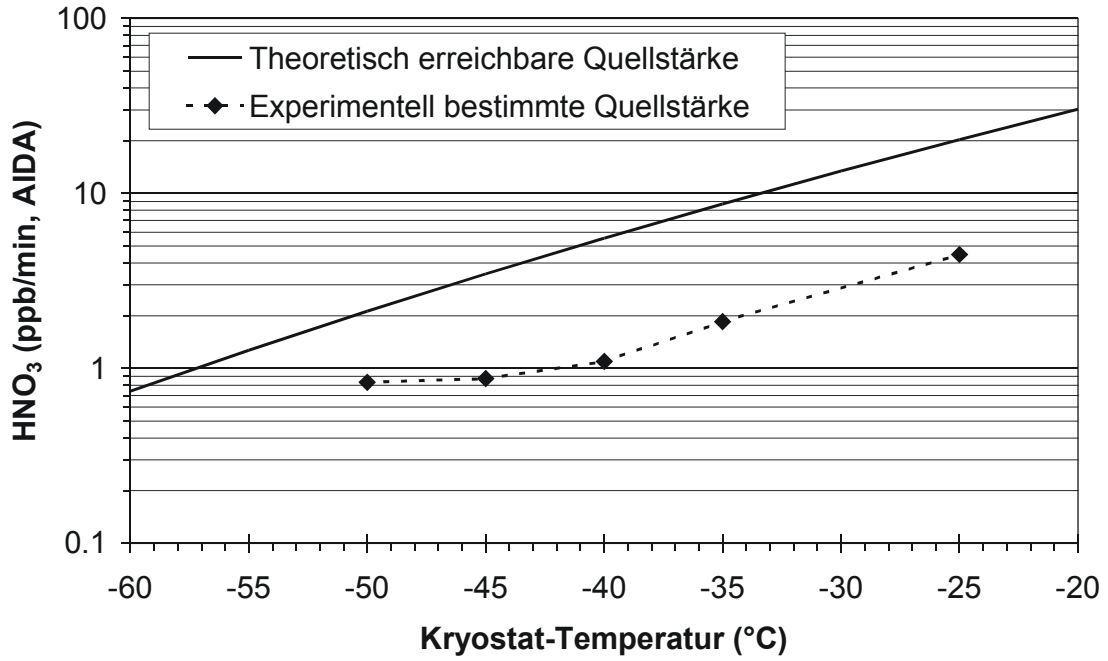

Abb. 5.7 Vergleich zwischen maximal möglicher und tatsächlich gemessener Quellstärke des Aufbaus aus Abb. 5.6 für eine AIDA Temperatur von 200 K und einen Druck von 140 hPa.

Die Messungen zeigen, dass der Gasstrom die theoretisch mögliche Konzentration nur zu etwa 20% erreicht. Dabei muss beachtet werden, dass der tatsächlich vorhandene HNO_3-Dampfdruck über Lösung niedriger gewesen ist, weil es sich nicht um reine, sondern um ca. 96-98 Gew.-% Salpetersäure handelte. Bei Kryostattemperaturen unter -40°C stellte sich eine konstante HNO_3-Quellstärke nur langsam (über Stunden) ein. Die Sättigung des Gasstromes sollte bei niedrigeren Temperaturen des Kryostaten wegen der langsameren Diffusion eher abnehmen. Der beobachtete Anstieg unterhalb -40°C beruht entweder auf langsam abdampfender HNO_3 aus den Leitungen bis zur Probenahme aufgrund von Ablagerungen von vorherigen höheren Quellstärken oder auf einem Messartefakt durch HNO_3-Kontaminationen an den Glasoberflächen der Waschflasche bzw. Glasfritte. Im ersten Fall kann es bei den Experimenten zu einer über einen Zeitraum von Stunden langsam abnehmenden Quellstärke kommen. Für die

Auswertung der Quellstärken wurde angenommen, dass der Gasstrom immer mit 20% der maximal möglichen HNO_3-Konzentration aus der Quelle gesättigt war. Wird die Quelle mit Temperaturen unter -40°C betrieben, muss allerdings mit einer Unterschätzung der Quellstärke durch nicht konstante Einleiteraten gerechnet werden. Die experimentellen Ergebnisse zur HNO_3-Einleiteproblematik an der AIDA finden sich im Ergebniskapitel zu den binären HNO_3/H_2O-Experimenten.

5.1.2.3 Wasser

Die Feuchte in der AIDA kann zwischen den Frostpunkten 188 K (Frostpunkt der nachgetrockneten synthetischen Luft bei 140 hPa) und der aktuellen niedrigsten Wandtemperatur variieren. Ist die niedrigste Wandtemperatur unterhalb von 188 K, wird die Feuchte durch die tiefste Wandtemperatur kontrolliert. Wasser wird dort solange abgeschieden, bis der Wasserpartialdruck in der AIDA gleich dem Gleichgewichtsdampfdruck über dem Bereich mit der niedrigsten Temperatur ist.

Es wurde beobachtet, dass die Feuchte in der Kammer nach einigen Experimenten mit hohen HNO_3-Konzentrationen, also zunehmender Salpetersäuremenge an den Wänden, abnahm. Salpetersäure friert möglicherweise als Hydrat an den Wänden aus und bindet dabei Wasser. Damit die relative Feuchte nicht unter 100% sinkt, muss also das Wasserreservoir innerhalb der Kammer bzw. an deren Wänden groß genug sein, damit immer wieder Wasser für die Gasphase von den Wänden abdampfen kann.

In der Vorbereitung einiger Experimente wurde die AIDA von 180 - 200 K auf eine Temperatur von 233 K geheizt. Bei dieser Temperatur wurde in die evakuierte Kammer (Restdruck 0,01 hPa) Wasser eingeleitet, indem außen ein Behälter mit bidestilliertem Wasser angeschlossen wurde. Der Dampfdruck des Wasser liegt bei Raumtemperatur um mehr als das hundertfache über dem Restdruck in der AIDA, deshalb verdampft das Wasser in die AIDA. Die anschließend gemessene Luftfeuchte betrug 100%, dies entspricht etwa 1000 ppm bei 140 hPa und 233 K. Durch diese starke Befeuchtung wurde für die folgenden Experimente sichergestellt, dass Wasser in ausreichender Menge zur Verfügung stand, um eine relative Feuchte von 100% zu halten, auch wenn im Verlauf eines Experimentes Wasser durch Salpetersäure- und/oder Schwefelsäure-Hydratbildung an den Wänden gebunden werden sollte. In einigen Fällen wurde dennoch zusätzlich Wasser über eine beheizte Teflonleitung in die Kammer eingeleitet. Dies erfolgte mit einem ähnlichen Aufbau wie in Abb. 5.6.

5.1.3 Analytik

5.1.3.1 Aerosolstrahl-Massenspektrometer (ABMS)

Das vom MPI für Kernphysik entwickelte und betriebene Massenspektrometer eignet sich zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln. Dazu werden Aerosolpartikel mit einer aerodynamischen Linse zu einem Partikelstrahl fokussiert. Nach Austritt aus der Linse werden die Partikel mittels zweier differentieller Pumpstufen, eines Skimmers und einer Kapillare vom überwiegenden Teil der Gasphase getrennt. Anschließend werden sie in einer beheizten Goldkugel aufgefangen und verdampft. Nach Elektronenstoß-Ionisation werden die Ionen der Molekülfragmente in einem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen (siehe Zink 2000).

Durch eine geeignete Kalibration werden aus den Massenspektren die relativen Anteile der einzelnen Komponenten ermitteln. Das ABMS misst die mittlere Zusammensetzung aller Partikel, die das Messvolumen in der Effusionszeit τ der Goldkugel erreichen. Es kann nicht zwischen unterschiedlichen Zusammensetzungen individueller Partikel unterscheiden. Diese treten bei externen Mischungen von verschiedenen Partikelarten auf, aber auch wenn die Partikel durch den Kelvin-Effekt oder aus dynamische Gründen eine größenabhängige Zusammensetzung aufweisen.

Die aerodynamische Linse des ABMS hat einen optimalen Arbeitsbereich zwischen etwa 70 und 160 hPa und wurde für Partikeldurchmesser von 0,3 bis 2,0 µm getestet (Schild, 1998). Damit bei Leewellen-Simulationen noch Messungen möglich waren, wurde für die Experimente an der AIDA ein Arbeitsdruck von 140 hPa gewählt.

Für die hier präsentierten Experimente liegen wegen eines Messartefaktes bei der Kalibration des ABMS für die Zusammensetzung der Schwefelsäurepartikel noch keine Ergebnisse für die Schwefelsäureanteile in den Partikeln vor (Zink 2000). Für die Partikel mit Schwefelsäure und Salpetersäureanteilen kann somit keine Gesamtzusammensetzung angegeben werden. Außerdem werden die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse, durch die nicht zu berücksichtigende Bildung von H_2O aus H_2SO_4 in der Ionenquelle, um bis zu 8% systematisch unterschätzt (Pers. Kommunikation mit P. Zink, MPI-K).

5.1.3.2 Fast In-situ Stratospheric Hygrometer (FISH)

Zur Kontrolle des Frostpunkthygrometers und um eine höhere zeitliche Auflösung der Messungen der Feuchte zu erhalten, wurde bei einigen Experimenten ein Lyman-α-Hygrometer (FISH) aus der Gruppe C. Schiller im Institut für Stratosphärische Chemie (ICG 1) des Forschungszentrums Jülich eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung des Messprinzips und des eingesetzten Gerätes finden sich bei Zöger et al., 1999a und 1999b. Es hat eine Präzision von < 0,2 ppm bei einer Integrationszeit von 1 s. Das FISH stand nur in den ersten Tagen der Messkampagne zur Verfügung und zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem Frostpunkthygrometer.

5.1.3.3 Frostpunkthygrometer

Das verwendete Frostpunkthygrometer der Firma General Eastern (Model: 1311DR-XP, Steuereinheit: Hygro M4) wurde für den Einsatz an der AIDA modifiziert. Das Frostpunkthygrometer besteht im wesentlichen aus einem thermostatisierten Spiegel, über den die Probenahmeluft geleitet wird. Der Spiegel wird zyklisch aufgewärmt und abgekühlt. Unterschreitet die Spiegeltemperatur den Frostpunkt kondensiert Wasser bzw. kristallisiert Eis auf der Spiegeloberfläche. Mittels einer Optik kann dies als "Trübung" des Spiegels detektiert werden. Die Temperatur, bei der das auf dem Spiegel gebildete Eis wieder verschwindet, entspricht gerade der Frostpunkttemperatur. Der Detektor wurde für die Messungen an der AIDA-Kammer in einen vakuumdichten Rezipienten eingebaut. Dieser musste, damit der Spiegel zu den niedrigen Temperaturen gekühlt werden konnte, außerdem auf -40°C gekühlt werden. Bei niedrigen Feuchten ist die absolute Wassermenge jedoch so gering, dass es eine gewisse Zeit dauert bis sich Eiskristalle in ausreichender Menge und Größe bilden. Die Zeitauflösung des Hygrometers wird dann schlechter und es kann vorkommen, dass keine Frostpunkttemperatur mehr ermittelt werden kann. Diese Probleme treten typischerweise bei Frostpunkten unterhalb von 198 K auf. Bei Experimenten mit sehr niedrigen Feuchten (Taupunkte unterhalb etwa 185K) konnte es außerdem dazu kommen, dass in den Partikeln vergleichbare Mengen Wasser vorhanden waren wie in der Gasphase, was zu einer Überschätzung der Feuchte führte, wodurch zeitweise relative Feuchten über 100% gemessen wurden.

Ein weiteres Artefakt bei den Messungen mit dem Taupunktspiegel tritt auf, wenn statt Eis Salpetersäurehydrate auf dem Spiegel ausfrieren (z.B. NAT). Dies ist möglich bei niedrigen Temperaturen, wenn bei den Experimenten vergleichbare Mengen Salpetersäure und Wasser im System vorhanden sind. Der Taupunktspiegel würde dann das Verschwinden der Hydratschicht als Frostpunkttemperatur interpretieren. Dieser Effekt würde ebenfalls eine zu hohe Taupunkttemperatur vortäuschen, weil diese Schicht bis zu höheren Temperaturen stabil bliebe.

Mit parallelen Messungen von FISH und Frostpunkthygrometer an der AIDA und einem unabhängigen Wasserstandard wurden beide Geräte interkalibriert. Dazu wurde der Wasserstandard bei einem höheren Druck mit einem zweiten Frostpunkthygromter gemessen und nach einer Druckreduktion dem FISH und AIDA-Frostpunkthygrometer

zugeführt. Die so gewonnenen Kalibrationsparameter wurden bei der Auswertung der gesamten Messkampagne eingesetzt.

5.1.3.4 Kondensations-Partikelzähler (CPC)

Die Anzahlkonzentration der Schwefelsäurepartikel in der Kammer wurde mit einem Kondensations-Partikelzähler (Condensation Particle Counter, TSI-CPC3010) bestimmt. Zur Detektion von Partikeln wird das Aerosol zunächst mit Butanoldampf gesättigt. Durch Abkühlung kondensiert Butanol auf vorhanden Aerosolpartikeln und die gewachsenen Partikel können in einer Laserlichtschranke gezählt werden. Das Gerät wurde für die Messungen bei 140 hPa modifiziert und kalibriert (Seifert, 1999).

Bei einem Druck unterhalb 300 hPa nimmt die Detektionseffizienz des CPC ab. Die Abnahme wurde durch Messungen mit monodispersen Latexpartikeln charakterisiert und in der Auswertung berücksichtigt. Unterhalb von 100 hPa ist die Zähleffizienz des CPC3010 so gering, dass keine quantitativen Ergebnisse mehr erzielt werden konnten.

Es war nicht möglich den CPC im thermostatisierten Bereich der Anlage zu betreiben. Deshalb wurde durch eine Probenahmelanze aus Edelstahl eine Probe für den CPC aus der AIDA entnommen. Im warmen Teil der Leitung und im Gerät verdampfen Salpetersäure und Wasser wegen ihres hohen Dampfdruckes schlagartig von den Partikeln. Reine Salpetersäure- oder Wasserpartikel können demnach nicht mit dem CPC nachgewiesen werden. Schwefelsäure dampft deutlich langsamer ab, weil der Dampfdruck von Schwefelsäure bei Raumtemperatur nur $2{,}5\ 10^{-5}$ hPa beträgt (Roedel, 1979). So verdampfen reine H_2SO_4-Partikel mit einem Durchmesser von nur 50 nm in etwa 10s. Die Aufenthaltszeit der Partikel in der Probenahmeleitung beträgt jedoch deutlich weniger als 1s. Ferner bestehen die Partikel nicht aus reiner Schwefelsäure wodurch der H_2SO_4-Dampfdruck nochmals niedriger ist und die Verdampfungszeiten noch länger sind. Deshalb gelangen die Schwefelsäure-Restkerne bis zum CPC und können dort nachgewiesen werden. Der Nachweis ist dabei möglich, solange die Partikel eine Restgröße von etwa 10 nm behalten. Diese Größe behalten bei einer Verdampfungszeit von einer Sekunde H_2SO_4-Partikel mit Durchmessern von 20 nm. Ein signifikanter Verlust von Schwefelsäurerestkernen in der Probenahmeleitung ist deshalb nicht zu erwarten.

5.1.3.5 Differential Mobility Particle Sizer (DMPS)

Die Größenverteilungen des Schwefelsäureaerosols wurden mit einem für die Tieftemperaturexperimente aufgebauten Differential Mobility Particle Sizer ermittelt (Seifert, 1999). Ein DMPS besteht im wesentlichen aus drei Teilen. Erstens einem Neutralisator, in dem mit Hilfe einer radioaktiven Quelle (hier: Am-241) eine statistisch beschreibbare Ladungsverteilung erzeugt wird. Zweitens einem Partikelanalysator (Differential Mobility Analyser, DMA TSI-3071) bestehend aus einem Zylinderkonden-

sator. Der Kondensator wird laminar von synthetischer Luft durchströmt. Am äußeren Rand des Zylinders wird die Probe mit den Partikeln eingeleitet. Im Feld des Kondensators werden die Partikel abhängig von ihrer elektrischen Mobilität abgelenkt und räumlich getrennt. Eine Fraktion dieser Partikel wird am Ende des Kondensators entnommen und in einem CPC (TSI-CPC3010) gezählt. Durch Variation des elektrischen Feldes des Kondensators lässt sich so eine Mobilitätsverteilung erhalten, die in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden kann.

Der DMA befindet sich bei diesem Aufbau innerhalb der thermostatisierten Anlage. Das Wasser verdampft erst auf dem Weg zum CPC. Ein mögliches Messartefakt resultiert jedoch aus der durch die Leitungen und den DMA gestörten Gasphase, denn es ist zu erwarten, dass HNO_3 an den Leitungswänden adsorbiert wird und andererseits im DMA durch die Verwendung von synthetischer Luft als Hüllluft die Feuchte gestört wird. So kann es zu systematischen Fehlern bei der Größenbestimmung kommen. Die hier näher untersuchten Experimente wurden bei Eissättigung durchgeführt und es gibt starke Hinweise darauf, dass im DMA genug Wasser vorhanden war, um die Feuchte der synthetischen Luft auf diesen Wert anzuheben. Eine Störung der Wassergasphase ist z.Zt. jedoch nicht auszuschließen. Es muss ferner davon ausgegangen werden, dass mit dem DMPS tatsächlich die Größe der Schwefelsäure/Wasser-Partikel und nicht die der ternären Partikel bestimmt wurde. Die Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Größenverteilung während eines Experimentes gibt das Verhalten dieser Schwefelsäurepartikel ohne deren Größenänderungen durch die Aufnahme von HNO_3 wieder.

5.1.3.6 Streulichtmessungen

Im Gegensatz zu sphärischen Partikeln kann polarisiertes Licht bei der Streuung an asphärischen Partikeln zum Teil depolarisiert werden (z.B. Toon et al. 1990, Bohren und Huffman 1998). Die Stärke der Depolarisation hängt dabei u.a. von Größe, Form und Beobachtungswinkel ab. Dieser Effekt kann dazu benutzt werden den Aggregatzustand (flüssig/fest) von Partikeln zu bestimmen, weil flüssige Partikel sphärisch sind, gefrorene, feste Partikel hingegen i.d.R. nicht.

In der AIDA-Kammer werden daher die Intensitäten der parallel und senkrecht zur Polarisationsebene eines Ar^+-Ionen Lasers (Wellenlänge 488 nm) rückwärts gerichteten Streusignals unter einem Winkel von 176° getrennt gemessen. Das Streuvolumen in der Kammer beträgt ca. 2 cm^3. Weil die Streuung von der Partikelanzahl und dem Partikelvolumen abhängt, können mit dem System Bildungs-, Wachstums- und Verlustprozesse sowie das Gefrieren flüssiger Partikel qualitativ beobachtet werden.

Diese in-situ-Methode wurde insbesondere bei der Präparation der Gasphase im Vorfeld der Experimente eingesetzt. Das Signal wurde überlagert von langsamen Fluktuationen der Polarisation. Verantwortlich dafür waren mechanische Spannungen auf die das Laserlicht übertragende Glasfaser, die zu einer unregelmäßigen Variation der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts führten. Deshalb war die Auswertung in Bezug auf Phasenwechsel nicht in allen Experimenten möglich. Teilweise konnte daher nur die Gesamtintensität des gestreuten Lichts ausgewertet werden.

5.1.3.7 Filterprobenahme

Zur Bestimmung der absoluten Sulfatkonzentration in der AIDA wurden Filterproben entnommen. Hierzu wurde ein Probenahmefluss von 1,7 slm (später nur 1,2 slm) durch einen Teflonfilter (Millipore Filter 47 mm Durchmesser, 0,2 µm Porenweite) geleitet. Die Teflonfilter befanden sich im nicht thermostatisierten Teil der Halle. Bei Raumtemperatur verdampft die Salpetersäure vollständig von den Partikeln. Die auf dem Filter verbleibende Schwefelsäure wurde anschließend mit 6 ml destilliertem und mit in einer Nanopur-Anlage gereinigtem destillierten Wasser eluiert. Die ionenchromatographische Quantifizierung erfolgte mit einem Dionex DX500 System bestehend aus einer IonPac AS14 Säule mit den Autosuppressoren CSRS-Ultra und ASRS-Ultra (Eluent: 0,5m Na_2CO_3/$NaHCO_3$) und einem CD20 Leitfähigkeitsdetektor. Das Detektionslimit lag bei 0,01 mg/l Sulfat.

Die an der AIDA-Kammer gewonnenen Messwerte wiesen eine unerwartet hohe Streuung auf. Die ermittelten Schwefelsäurekonzentrationen in der Kammer lagen deutlich unterhalb des Gleichgewichtsdampfdruckes von reiner Schwefelsäure von etwa 175 ppb (bei 140 hPa und +23°C, nach Roedel, 1979). Berücksichtigt man, dass es sich nicht um reine Schwefelsäure handelt und die Temperatur auf dem Filter möglicherweise geringer ist, ergeben sich Mischungsverhältnisse zwischen 7 und 150 ppb. Der große Bereich ergibt sich aus der Unsicherheit bezüglich der tatsächlichen Feuchte auf dem Filter. Die Abschätzung der Verdampfungszeiten ergibt für die vollständige Verdampfung von Schwefelsäurepartikeln mit einem Durchmesser von 1 µm 70 respektive 3 Minuten. Die Probenahmedauern betrugen i.d.R. über eine Stunde. Nur die jeweils erste Filterprobenahme eines Experimentes war kürzer. Es bestand dementsprechend ausreichend Zeit für ein partielles Abdampfen von H_2SO_4 vom Teflonfilter. Unklar ist, ob die Teflonoberfläche durch ihre porösen, allerdings auch hydrophoben, Eigenschaften die Verdampfung verlangsamen oder verhindern könnte. Ein Vergleich der Filtermessungen mit anderen Messmethoden war nur eingeschränkt möglich. Eine Abschätzung der erwarteten Konzentrationen aus den vom Generator eingeleiteten Mengen und der Vergleich mit aus den LTPDMPS-Daten abgeleiteten Schwefelsäuremengen ergab im Rahmen der Fehler keine signifikanten Abweichungen. Der Fehlerbereich ist jedoch noch zu groß, um das Abdampfen tatsächlich auszuschließen. Weitere Tests mit basischem Filtermaterial (z.B. Nylonfilter) konnten während der zurückliegenden Messkampagne noch nicht durchgeführt werden und stehen noch aus. Diese Unsicherheit muss also bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

5.1.3.8 CIMS Messungen

Ergänzend zu den bisher gezeigten Kalibrationen wird in diesem Abschnitt kurz auf die Besonderheiten der an der AIDA durchgeführten Messungen eingegangen.

In Abb. 5.8, einem typischen Massenspektrum bei Experimenten mit HNO_3/H_2O-Partikeln, sind hauptsächlich die Produkte der Reaktion von SF_6^- und HNO_3 zu erkennen. In geringem Ausmaß finden sich auch F_4SO^--Ionen (124 m/z). Diese Ionensignale machen weniger als 1% vom Primär-Ionensignal des SF_6^- aus. F_4SO^--Ionen entstehen bei der Reaktion von Wasser mit SF_6^--Ionen wie von Wickramanayake et al. (1986) gezeigt wurde. Die Geschwindigkeitskonstante k_{H2O} der Reaktion ist nicht bekannt. Unter der Voraussetzung, dass die in den AIDA-Messungen aufgetretene F_4SO^--Signalintensität ausschließlich auf Reaktionen von SF_6^- mit dem Wasser aus der Kammer beruht, kann eine Obergrenze für k_{H2O} mit $2x10^{-13}$ cm^3 $Molek.^{-1}$ s^{-1} berechnet werden. Die Ionen-Molekül-Reaktion von SF_6^- mit H_2O ist also um mindestens vier Größenordnungen langsamer als mit HNO_3. Die F_4SO^--Signalintensitäten korrelierten nicht mit der Feuchte in der Kammer. Deshalb muss angenommen werden, dass Wasser aus Leckagen und Verunreinigungen bei den für die Ionenquelle verwendeten Gasen die Hauptquelle für die F_4SO^--Ionen ist. Ferner diffundiert Wasser durch die Teflonwände der Probennahmeleitungen, welche außerhalb der Thermostatisierung nicht durch eine zusätzliche Edelstahl-Ummantelung geschützt sind. Dadurch muss die wahre Geschwindigkeit der Reaktion sogar noch geringer sein. Wegen der geringen Signalstärke der F_4SO^--Ionen, wurden sie bei der Auswertung der Messergebnisse vernachlässigt.

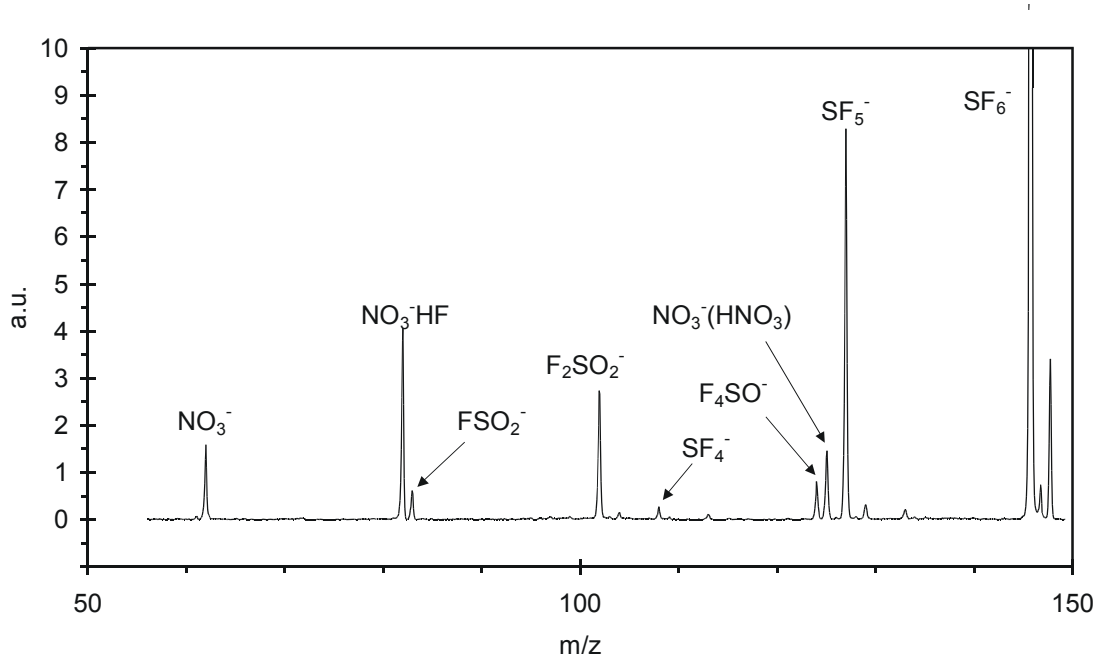

Abb. 5.8 Beispiel eines CIMS Massenspektrums bei den HNO_3/H_2O-Experimenten. Die Höhe des SF_6^--Peaks bei 146 m/z entspricht 100 a.u..

Im Unterschied zu den binären HNO_3/H_2O-Experimenten traten bei den ternären Experimenten im Massenspektrum des CIMS Produkt-Ionen von Reaktionen mit SO_2 auf, die mehrere Prozent des Gesamt-Ionensignals ausmachten (Abb. 5.9). Die $F_2SO_2^-$ und FSO_2^--Signale sind eindeutig korreliert mit der Einleitung des Schwefelsäureaerosol und nehmen nach Abschluss der Einleitung langsam wieder ab. Die Signale traten jedoch ebenfalls auf, wenn die Kammer im Verlauf von Experimentphasen oder -pausen über mehrere Tage nicht vollständig abgepumpt wurde. Es wurde dann ein langsamer aber stetiger Anstieg der FSO_2^- und $F_2SO_2^-$-Signale auch ohne Aerosolpartikel in der Kammer beobachtet. Innerhalb der typischen Experimentdauer von etwa 12 h ist dieser Anstieg jedoch nur knapp über der Nachweisgrenze des Ionenfallenmassenspektrometers.

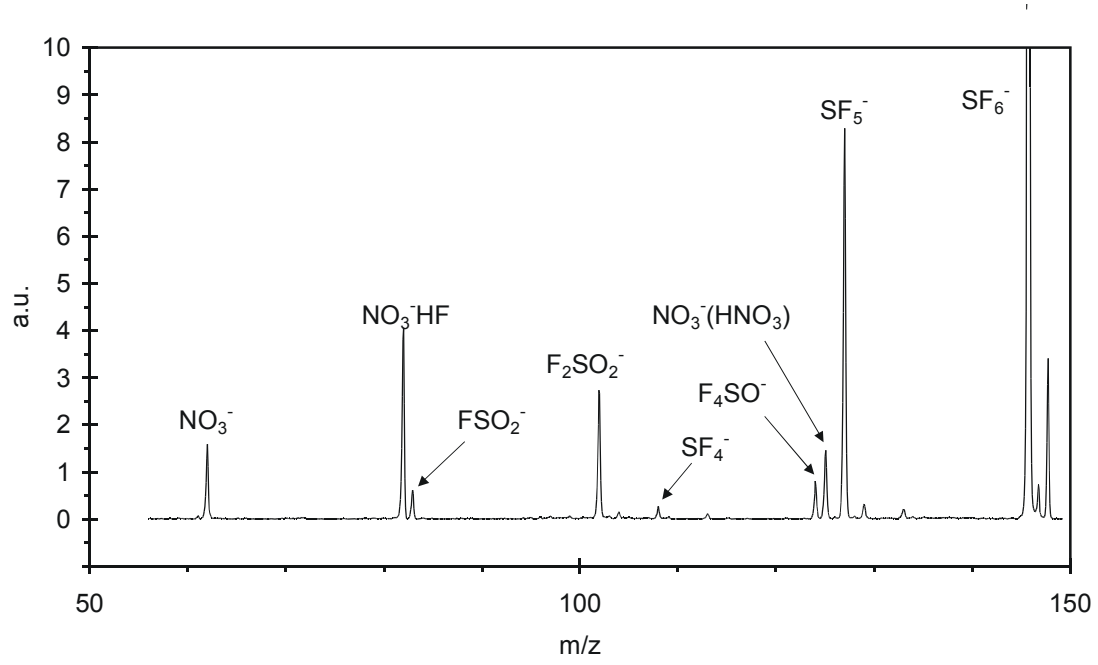

Abb. 5.9 Beispiel eines CIMS Massenspektrums bei den ternären Experimenten. Die Höhe des SF_6^--Peaks bei 146 m/z entspricht 100 a.u.. Neben den markierten SF_6^- und SF_5^--Peaks sind ebenfalls die durch das Isotop Schwefel-34 hervorgerufenen Peaks erkennbar.

Die Schwefelsäure im Konditionierer des Schwefelsäure-Aerosolgenerators wurde, wie in 5.1.2.1 beschrieben, vor dem Einleiten mit geringen Mengen H_2O_2 versetzt, um die aus der Schwefelsäure entweichende SO_2-Menge zu reduzieren. Dennoch wurde beim Einleiten der Schwefelsäure weiterhin ein Anstieg des SO_2-Signals beobachtet. Aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von HNO_3 und SO_2 mit SF_6^- wurden SO_2-Konzentrationen von wenigen ppb direkt nach dem Aerosoleinlass berechnet. Die Konzentrationen nahmen im Verlauf des Experimentes stetig ab. Die Ausgasung derart großer Mengen SO_2 aus den Schwefelsäurepartikeln, deren H_2SO_4-Gesamtkonzentrationen vergleichbar groß sind, ist nicht möglich. Die SO_2 muss deshalb zusammen mit dem Schwefelsäureaerosol eingeleitet worden sein und ging im

Laufe der Experimente an den Kammerwänden und durch die Probenahmen der unterschiedlichen Messgeräte verloren.

Bei der Berechnung der HNO_3-Konzentrationen aus den CIMS Messdaten mussten die SO_2 Signale berücksichtigt werden. Dies erfolgte mit dem im 3. Kapitel beschriebenen Ansatz:

Gl. 5.12
$$[HNO_3] = \frac{1}{k_{HNO3}\tau} \cdot \frac{[XNO_3^-]}{[XNO_3^-]+[XSO_2^-]} \cdot \ln\left(1+\frac{[XNO_3^-]+[XSO_2^-]}{[SF_6^-]}\right)$$

Wobei XNO_3 und XSO_2 die Produkt-Ionen der Reaktionen mit HNO_3 respektive SO_2 sind. k_{HNO3} ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von SF_6^- mit HNO_3. Die Kalibrationsparameter die ausschließlich mit HNO_3 ermittelt wurden, konnten deshalb auch in diesem Falle verwendet werden.

5.2 Modellrechnungen

In der Diskussion werden die Messergebnisse mit der analytischen Version des Gleichgewichtsmodell von Carslaw et al. (1995a) verglichen, welches im folgenden als Carslaw-Modell bezeichnet wird. Mit dem Carslaw-Modell ist es möglich, aus der Temperatur, dem Druck sowie den Gesamtmischungsverhältnissen von H_2SO_4, HNO_3 und H_2O die Zusammensetzung der kondensierten Phase im thermodynamischen Gleichgewicht zu berechnen. Für Wasser wird dabei angenommen, dass es hauptsächlich in der Gasphase vorhanden ist und der Wasserpartialdruck durch die Aufnahme von Wasser in die Partikel nicht verändert wird. Ferner wird der Partialdruck von H_2SO_4 vernachlässigt. Für HNO_3 wird allerdings die Absenkung des HNO_3-Partialdruckes durch die Aufnahme von HNO_3 in die kondensierte Phase berücksichtigt. Die verwendeten Modellparameter wurden von Carslaw et al. (1995a) an das genauere, aber rechnerisch aufwändigere Modell von Carslaw et al. (1995b) angepasst, welches den Ansatz von Pitzer, Simonson und Clegg (Pitzer et al. 1986, Clegg et al. 1994 und 1995) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizieneten in wässrigen Lösungen bei hohen Säurekonzentrationen verwendet.

Ferner wurde das sogenannte PSC-Modell von N. Larsen (2000c) für die qualitative Analyse von Prozessen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts und der größenabhängigen Zusammensetzung der Partikel angewandt. Das Modell verwendet die selbe Parametrisierung für das thermodynamische Gleichgewicht wie das Carslaw-Modell. Es wird im Gegensatz zu diesem jedoch berücksichtigt, dass es i.A. durch den Einfluss von Kelvin-Effekt und dem kinetisch begrenzten Austausch von HNO_3 zwischen der Gas- und Partikelphase zu einer größenabhängigen Partikelzusammensetzung kommt. Eine Beschreibung des Modells findet sich bei Larsen et al. (2000c). Auf einige Grundzüge und Beschränkungen des Modells bei der Nachmodellierung von

Aerosolkammerexperimenten wird im Zusammenhang mit der Diskussion der Ergebnisse der Experimente mit ternären $H_2O/HNO_3/H_2SO_4$-Aerosolen eingegangen.

Für den Vergleich von modellierten und gemessenen HNO_3/H_2O-Molverhältnissen bei den Experimenten mit ternären Aerosolpartikeln ist es notwendig, den Einfluss der Messunsicherheiten der Eingabeparameter auf die Modellergebnisse zu quantifizieren. Wegen der Einfachheit des Carslaw-Modells war es daher naheliegend, eine Methode zu entwickeln, mit der die Messunsicherheiten der Eingabedaten berücksichtigt werden können. Hierzu wurde ein C++-Programm entwickelt, welches im folgenden erläutert und an Hand von Beispielen illustriert wird.

Eine explizite Fehlerfortpflanzungsrechnung ist wegen der dem Carslaw-Modell zugrundeliegenden Formeln sehr aufwändig. Statt dessen wurde in dieser Arbeit eine Fehlerabschätzung mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen durchgeführt. Bei Monte-Carlo-Simulationen werden mathematische Probleme durch die Verwendung von Zufallsvariablen gelöst (z.B. Cowan, 1998). Hier erfolgte die Modellierung mit einem C++-Programm, welchem das in Abb. 5.10 gezeigte Schema zugrunde liegt.

Zusammengefasst werden zunächst für einen Messpunkt die fünf Eingabeparameter Druck, Temperatur sowie die Konzentrationen von H_2O, HNO_3 und H_2SO_4 eingelesen. Für jede Messgröße werden nun gaußverteilte Zufallszahlen erzeugt. Diese besitzen im Mittel den gleichen Mittelwert und Standardabweichung wie die Messwerte. Die dafür notwendige Transformation von gleichverteilten in gaußverteilte Zufallsvariable erfolgt dabei nach der BOX-MULLER Methode (siehe z.B. Brandt 1998). Diese pseudo-Messwerte werden dann als Eingabewerte für das parametrisierte Modell verwendet. Das Ergebnis wird auf gültige Werte überprüft. Ungültige Werte treten i.A. nur auf wenn der Gültigkeitsbereich des Modells verlassen wird, d.h. konkret, wenn die Unterkühlung bezüglich Eis 3 K überschreitet. Die gültigen Modellergebnisse werden zwischengespeichert, ungültige verworfen. Anschließend werden erneut 5 pseudo-Messwerte erzeugt. Nach maximal 5000 Carslaw-Modellläufen oder wenn 1000 gültige Ergebnisse errechnet wurden, wird angenommen, dass eine für die weitere Auswertung ausreichende statistische Genauigkeit erreicht wurde. Wie in Abb. 5.11 gezeigt, sind die Häufigkeitsverteilungen der Eingabeparameter dann annähernd gaußverteilt. Von diesen gültigen Modellergebnissen wird anschließend Mittelwert, Standardabweichung, Median und das 50%-Konfidenzintervall bestimmt und abgespeichert. Die untere Grenze des Konfidenzintervalls ist dabei durch den Wert gegeben, für den 25% aller Werte geringer sind. Entsprechend sind beim oberen Grenzewert 25% aller Werte größer. Nach der Speicherung der Daten werden die Messwerte und Standardabweichungen eines neuen Messpunktes eingelesen und die Berechnungen wiederholt, bis alle Messpunkte abgearbeitet sind.

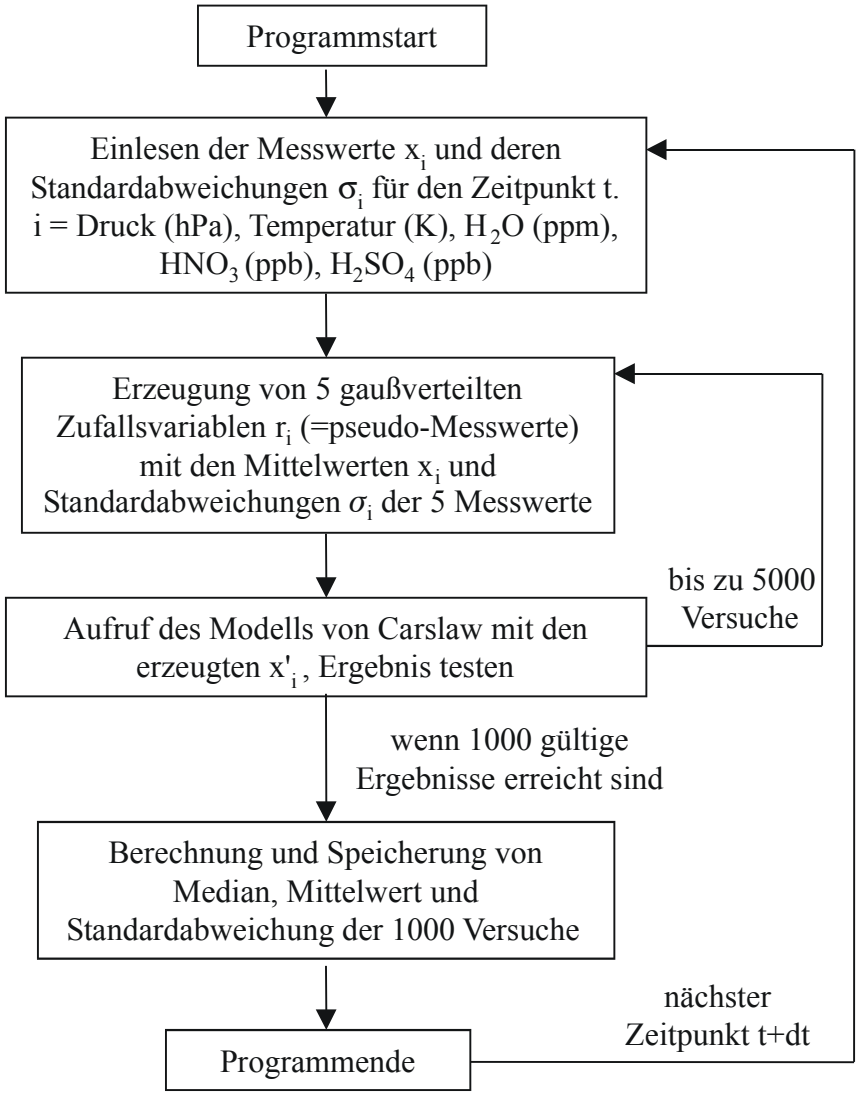

Abb. 5.10 Schema des C++-Programms zur Fehlerabschätzung der Modellergebnisse mit einem Monte-Carlo-Ansatz.

Zur Veranschaulichung der Rechnungen sind in Abb. 5.11 und Abb. 5.12 Beispiele für die Häufigkeitsverteilungen der Ein- und Ausgabewerte gezeigt, in die alle 1000 gültigen Ein- und Ausgabewerte für einen fiktiven Messzeitpunkt eingegangen sind.

An dem gezeigten Beispiel wird zunächst deutlich, dass im Gegensatz zu den gaußverteilten Eingabewerten die Häufigkeitsverteilungen der Ausgabewerte i.A. keiner Gaußverteilung mehr entsprechen. Für die Darstellung der Modellergebnisse ist deshalb der arithmetische Mittelwert kein sinnvolles Maß. Statt dessen wird bei den Ergebnissen der Wert angegeben, der sich aus den Mittelwerten der Eingabeparameter, also den beobachteten Messwerten, ergibt. Dieser Wert entspricht allerdings i.A. nicht exakt dem wahrscheinlichsten Wert, also der Mode der Häufigkeitsverteilungen. Im Ergebniskapitel wird diese Problematik gesondert diskutiert. Die Standardabweichung eignet sich wegen der Asymmetrie ebenfalls nicht zur Charakterisierung der Schwankungsbreite der Häufigkeitsverteilungen. Statt dessen wird im folgenden das 50%-

Konfidenzintervall angegeben. Damit lässt sich die Asymmetrie der Verteilung grob darstellen.

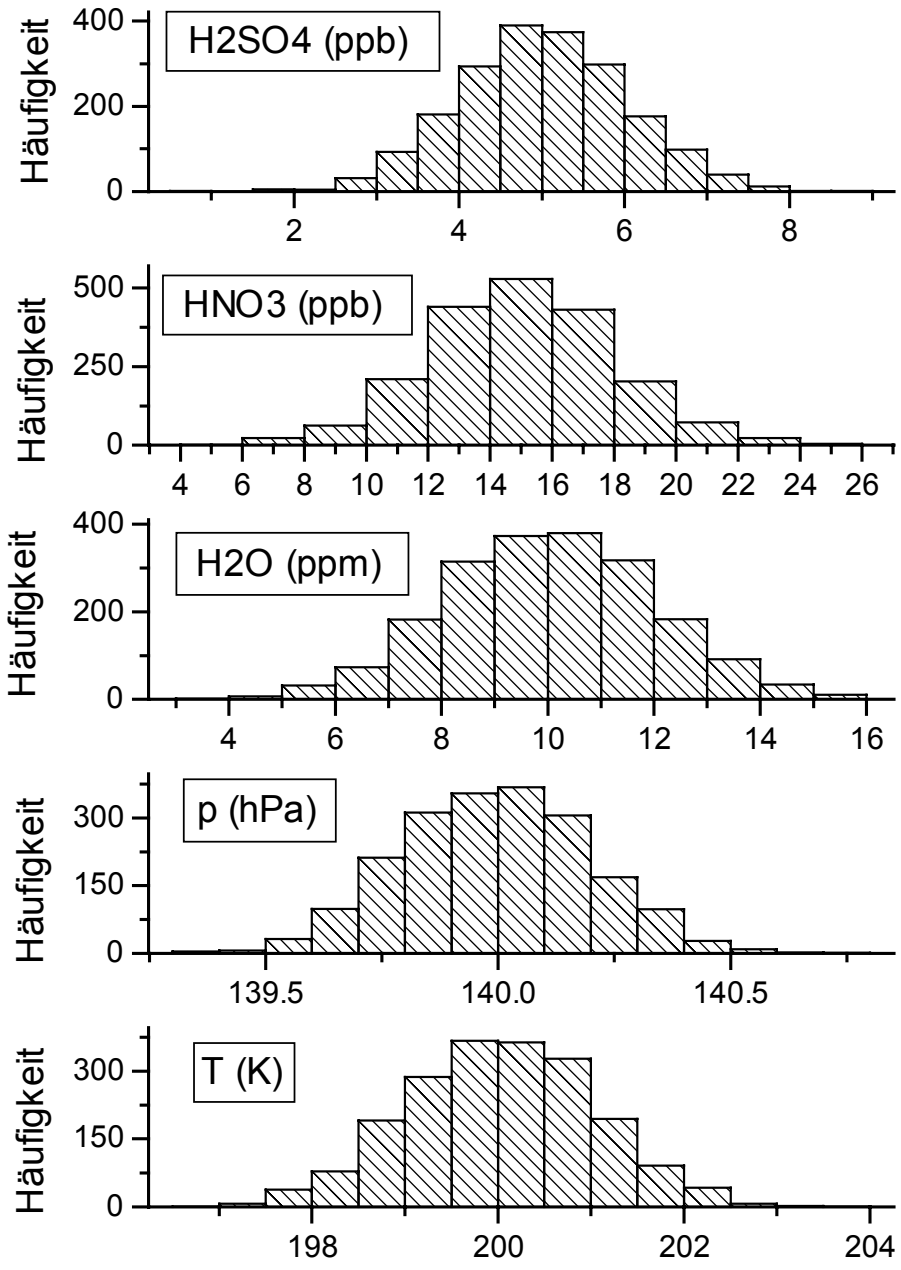

Abb. 5.11 Beispiel der annähernd gaußverteilten Eingabewerte für die Bestimmung der statistischen Fehler mit den Monte-Carlo-Rechnungen. Startmittelwerte: T = 200±1 K, p = 140±0,2 hPa, H_2O = 10±2 ppm, Gesamt-HNO_3 = 15±3 ppb, H_2SO_4 = 5±1 ppb.

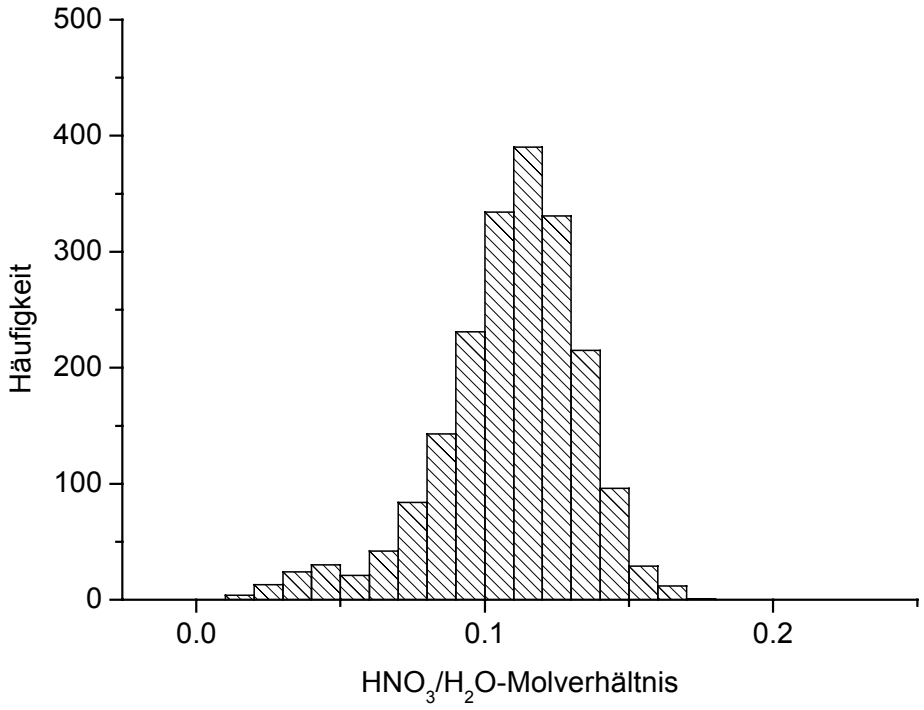

Abb. 5.12 Häufigkeitsverteilung der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse die sich für die Eingabewerte aus Abb. 5.11 ergeben.

Die oben beschriebene Vorgehensweise zur Fehlerabschätzung ist nur für statistische, gaußverteilte Fehler bei den Eingabemesswerten gültig. Diese Annahme ist für die angegebenen Messwerte realistisch, jedoch kann es wie beispielsweise bei der Kalibrationsunsicherheit des CIMS oder der Probenahmeunsicherheit bei den Filterprobenahmen zu systematischen Fehlern der Messwerte kommen, die nicht statistisch beschrieben werden können. Diese Fehlerquellen müssen dann separat untersucht werden.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Seit Inbetriebnahme der AIDA-Aerosolkammer im Mai 1997 wurden vier Messkampagnen zum stratosphärischen Aerosol durchgeführt (siehe Tab. 6.1). Im Rahmen der ersten Messkampagnen wurden nahezu ausschließlich H_2O/H_2SO_4-Aerosole untersucht. In diesen Experimenten wurden die Gleichgewichtszusammensetzung von H_2SO_4/H_2O-Teilchen bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten gemessen. Die gemessenen Partikelzusammensetzungen wurden anschließend mit Modellergebnissen der analytischen Version des Gleichgewichtsmodells von Carslaw et al. (1995a) verglichen, welches auch in dieser Arbeit verwendet wird. Es zeigte sich im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Partikelzusammensetzungen. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet sich bei Zink (2000).

Kampagne	Zeitraum	Schwerpunkte
PSC1	8. - 20.12.1997	H_2SO_4/H_2O-Aerosol
PSC2	6. - 28.5.1998	H_2SO_4/H_2O-Aerosol
PSC3	17.11. - 9.12.1999	H_2SO_4/H_2O-Aerosol,
		HNO_3/ H_2SO_4/H_2O-Aerosol
PSC4	29.6. - 10.8.1999	HNO_3/ H_2SO_4/H_2O-Aerosol
		HNO_3 /H_2O-Aerosol

Tab. 6.1 Messkampagnen zum stratosphärischen Aerosol an der AIDA

Im Rahmen der 3. Messkampagne im Nov./Dez. 1999 stand zunächst ein Testaufbau des CIMS für erste qualitative Tests zur Verfügung. Dabei wurde eine unbeheizte Edelstahl-Probenahmelanze und als Ionenquelle eine Gleichspannungs-Funkenentladung zur Erzeugung von CO_3^--Primär-Ionen verwendet. Durch starke

HNO_3-Verluste in der Probenahmelanze des CIMS war eine Auswertung der Messergebnisse jedoch nicht möglich.

Bei der 4. Messkampagne (PSC4) wurde schließlich eine beheizte Teflon-Probenahmelanze für das CIMS eingesetzt, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurde. Die zeitweise instabile Ionenquelle für CO_3^--Ionen wurde gegen die gleichfalls vorgestellte SF_6^--Ionenquelle ausgetauscht, die zeitlich sehr konstant ist. Wegen der geschilderten Einschränkungen bei der dritten Messkampagne werden hier ausschließlich Daten aus der vierten Messkampagne präsentiert.

Im ersten Unterkapitel werden Ergebnisse von Experimenten mit binären HNO_3/H_2O-Partikel gezeigt. Diese werden allerdings nur in Bezug auf die Verluste von gasförmiger HNO_3 an den AIDA-Behälterwänden ausgewertet. Für die Diskussion der in diesen Experimenten aufgetretenen Partikelzusammensetzungen und -phasen muss an dieser Stelle auf die Arbeit von Zink (2000) verwiesen werden. Der Einfluss der Wände auf die HNO_3-Gasphasenkonzentrationen in der Kammer ist für die im zweiten Unterkapitel gezeigten Experimente mit ternären $HNO_3/H_2O/H_2SO_4$-Partikeln besonders wichtig, weil durch die HNO_3-Verluste an der Wand die Aufnahme von HNO_3 in den Partikeln begrenzt wird.

6.1 Experimente mit HNO_3/H_2O-Teilchen

Nahe der Eissättigung begrenzt die bei hohen HNO_3-Einleiteraten einsetzende Partikelbildung die maximal erreichbare HNO_3-Gasphasenkonzentration auf Werte weit unterhalb denen, die für die polare Stratosphäre typisch sind. Es konnten daher in den Experimenten mit ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Partikeln keine Partikelzusammensetzungen erzielt werden, bei denen die Schwefelsäure nur noch in Spuren vorhanden gewesen wäre. Schon geringe H_2SO_4-Anteile erhöhen die zum Gefrieren ternärer Lösungen notwendige Eisübersättigung deutlich, während binäre HNO_3/H_2O-Lösungen schon bei geringer Eisübersättigung gefrieren (Koop et al. 1997a). Nahezu binäre HNO_3/H_2O Partikel können in der Stratosphäre unterhalb der Eisfrostpunkttemperatur oder auch durch Nicht-Gleichgewichtssituationen in Leewellen auftreten und können möglicherweise zur Bildung von PSC Typ1a-Partikeln führen (Meilinger et al. 1995). In einer Serie von Experimenten wurde deshalb die Bildung von binären HNO_3/H_2O-Teilchen bei der Zuleitung von HNO_3 gezielt genutzt, um diese Partikel und deren thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung, möglicherweise auch deren Phasenumwandlungen, systematisch zu untersuchen. Bevor das Gefrierverhalten stratosphärischer Partikel untersucht werden konnte, musste jedoch erst das Verhalten von eingeleiteter Salpetersäure in der Kammer studiert werden. Auf diesen Aspekt der Experimente wird nun vertieft eingegangen.

Die Partikelnukleation durch HNO_3-Zugabe wurde bei allen Experimenten mit hoher relativer Feuchte beobachtet. Bei dem Versuch, HNO_3 kontinuierlich in die Kammer einzuleiten ohne neue Partikel zu bilden, wurde deutlich, dass die Schwelle für die

Partikelbildung stark von der relativen Feuchte abhängt. Die Temperatur in der Kammer spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Daher werden hier exemplarisch Ergebnisse eines Experimentes bei 191 K und 20% relativer Eisfeuchte und eines Experimentes bei 183 K und ca. 100% relativer Eisfeuchte gezeigt.

6.1.1 Experiment bei 191 K und 20% relativer Eisfeuchte

Für das Experiment mit HNO_3-Zugabe unter trockenen Bedingungen wurde zur Konditionierung der Behälterwände vor Experimentbeginn mehrfach HNO_3 in die Kammer eingeleitet. Die nach der in 5.1.2.2 beschriebenen Methode eingeleitete HNO_3-Menge entsprach dabei jeweils ca. 1 ppm HNO_3 bezogen auf AIDA-Bedingungen. Nach der Konditionierung der Kammerwände wurde dann innerhalb von wenigen Minuten HNO_3 in einer etwas geringeren Menge eingeleitet (0,47 mmol, entspricht ca. 630 ppb, bezogen auf den Druck und die Temperatur in der AIDA). Es kam dabei nicht zur Partikelbildung.

Für den Nachweis von gebildeten HNO_3/H_2O-Partikeln eignet sich am besten die Streulichtmessung. CPC-Messungen kommen dafür nicht in Frage, da die HNO_3/H_2O-Partikel vor Erreichen des Instrumentes in der Probenahmeleitung verdampfen. Ein starker Signalanstieg beim ABMS während der HNO_3-Zugabe zeigt die Existenz von Partikeln ebenfalls an. Das Ausbleiben dieses Signals bedeutet aber nicht, dass keine Partikel gebildet werden, weil gerade zu Beginn eines Experimentes die aerodynamische Linse noch dejustiert sein kann. Deshalb kann die Abwesenheit von Partikeln in der Kammer nur mit der Streulichtapparatur sicher beurteilt werden. Bei den Vorexperimenten, in denen die Wände konditioniert werden sollten, wurden keine Streulichtmessungen durchgeführt. Außerdem wurden Experimente mit geringen relativen Feuchten nur im Zusammenhang mit Schwefelsäureaerosol durchgeführt. Bei dem hier gezeigten Experiment wurde allerdings vor der Einleitung der Schwefelsäurepartikel gepulst HNO_3 eingelassen. Die Messergebnisse von CIMS und Streulichtapparatur aus der Vorphase dieses Experimentes sind in Abb. 6.1 gezeigt, dabei wurde der Zeitpunkt der HNO_3-Einleitung willkürlich als Zeitnullpunkt festgelegt.

Das Experiment wurde bei einem Absolutdruck von 140 hPa begonnen. Die Streulichtmessungen wurden erst eine halbe Stunde nach Einleitung der HNO_3 gestartet und waren gegenüber dem typischerweise gefundenen Hintergrundsignal ohne Partikel nicht erhöht (pers. Mitteilung A. Nink). Das Streulichtsignal änderte sich auch während des Abpumpens auf 70 hPa (zwischen $t = 2{,}7$ und 3,2 h) nicht. Das ABMS zeigte ebenfalls bis zum Einlass der Schwefelsäure (bei $t = 4{,}6$ h) keine Partikelsignale. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Einleitung von HNO_3 in diesem Falle nicht mit einer Partikelbildung verbunden war.

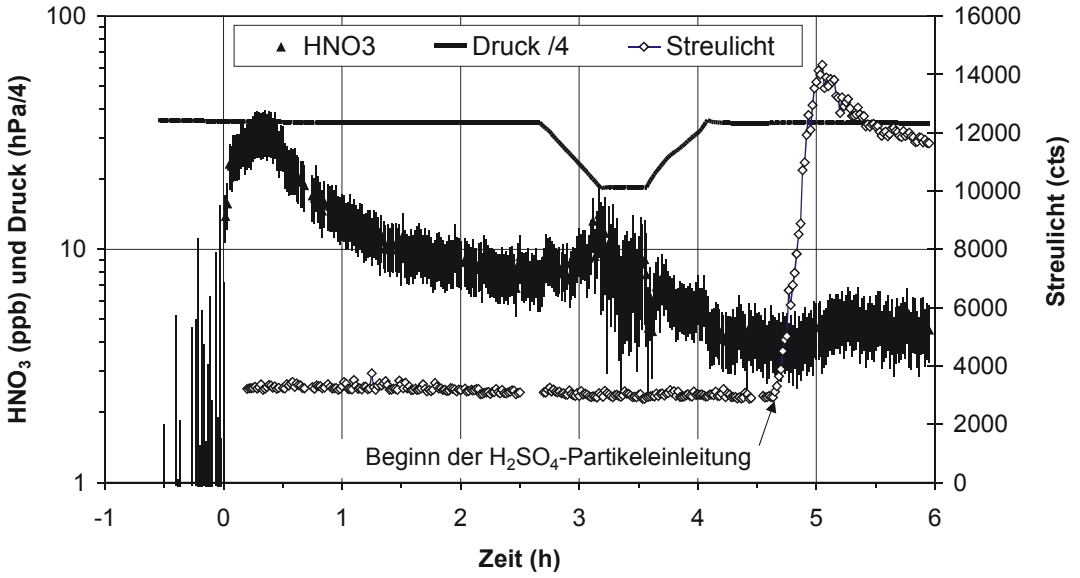

Abb. 6.1 Zeitlicher Verlauf von HNO_3-Konzentrationen, Streulichtintensität und Druck. Bei 0 h wurde innerhalb von 20 Minuten HNO_3 eingeleitet. Bei ca. t = 4,6 h wurde mit der Einleitung von H_2SO_4-Teilchen begonnen.

Das Maximum der HNO_3-Konzentrationen wurde mit dem Ende des Spülens des Einleiterohres erreicht. Daraufhin fielen die HNO_3-Konzentrationen schnell ab. Die Abnahme erfolgte nicht exponentiell und kann daher nicht als ein Prozess erster Ordnung mit einer konstanten Geschwindigkeitskonstanten beschrieben werden. Aus an die Abnahme in Abb. 6.1 angelegten Tangenten ergeben sich 1/e-Zeit zwischen ca. 0,7 h und 5 h. Dies entspricht Geschwindigkeitskonstanten k_w zwischen 1,4 h^{-1} und 0,2 h^{-1} für den Transport von HNO_3 an die Kammerwände.

Durch Abpumpen der AIDA auf 70 hPa und anschließendes Wiederbefüllen mit synthetischer Luft sank das HNO_3-Mischungsverhältnis von 8 auf 4 ppb (zwischen t = 2,7 und 4,1 h). Dies entspricht gerade der Verdünnung durch die beim Wiederbefüllen zugeführte synthetische Luft. Eine vergleichbare Abnahme der Konzentrationen ist allerdings ebenfalls bei einer Extrapolation der vor dem Abpumpen beobachteten Abnahmerate zu erwarten. Steigende HNO_3-Mischungsverhältnisse beim Abpumpen zeigen ferner, dass HNO_3 von den trockenen Wänden zur Erhaltung des HNO_3-Partialdruckes nachgeliefert wird. Die Messgenauigkeit des CIMS unterhalb von 100 hPa ist deutlich schlechter als bei höherem Druck. Systematisch höhere HNO_3-Messwerte bei einem AIDA-Druck unter 100 hPa sind nach den Ergebnissen der Kalibrationsmessungen jedoch gerade nicht zu erwarten. Nach dem erneuten Erreichen von 140 hPa nahmen die HNO_3-Konzentrationen bis zum Beginn der Schwefelsäureeinleitung wieder ab.

Die eingeleiteten Schwefelsäurepartikel (ab t = 4,6 h) führen zu einer drastischen Zunahme der Streulichtsignale. In den nun vom ABMS detektierten Partikeln wurde darüber hinaus ein geringer HNO_3-Anteil gefunden. Außerdem stiegen in dieser Zeit die HNO_3-Gesamtkonzentrationen erneut an. Die aus der Gasphase in die Partikel aufgenommene HNO_3 wird also von den trockenen Wänden zur Erhaltung des HNO_3-

Partialdruckes nachgeliefert. Nach Abschluss der Partikeleinleitung fällt die HNO_3-Gesamtkonzentration wieder, was vermutlich zum einen durch Partikelverluste und zum anderen durch das Absinken der HNO_3-Gleichgewichtskonzentration über den Wänden verursacht ist.

Bei trockenen Bedingungen kann das Verhalten der HNO_3-Gesamtkonzentrationen in An- und Abwesenheit von Schwefelsäurepartikeln daher insgesamt durch die Annahme erklärt werden, dass die gasförmige HNO_3 im Gleichgewicht mit den Behälterwänden stand und sich dieses Gleichgewicht im Verlaufe des Experimentes langsam veränderte.

6.1.2 Experiment bei 183 K und 100% relativer Eisfeuchte

Für die Untersuchung von Phasenwechseln ist es wichtig die Experimente nahe der Eissättigung durchzuführen. Bei relativen Eisfeuchten nahe 100% führte die Einleitung von HNO_3 zu neuen Effekten. Dass die Feuchte in dem hier gezeigten Experiment nahe von 100% relativer Eisfeuchte lag, konnte durch Messungen mit dem Frostpunkthygrometer vor Beginn der HNO_3-Einleitung bestätigt werden.

Der Absolutdruck in der Kammer während des Experimentes betrug wiederum 140 hPa. Der zeitliche Verlauf von HNO_3-Gesamtkonzentration und Streulichtintensität ist in Abb. 6.2 gezeigt. Der Beginn der gepulsten HNO_3-Einleitung wurde erneut willkürlich als Zeitnullpunkt gewählt. Bei t = -3 h wurde begonnen, mit dem in 5.1.2.2 beschriebenen Aufbau, kontinuierlich geringe Mengen HNO_3 in die Kammer einzuleiten. Es wurde mit einer geringen Einleiterate von etwa 0,5 ppb/h (bezogen auf die AIDA-Bedingungen) begonnen, die dann schrittweise auf 17 ppb/h gesteigert wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass durch die HNO_3-Einleitung keine Partikel gebildet wurden. Trotzdem zeigte die nachträgliche Analyse der Messdaten eine leichte Zunahme des Streulichtsignals, welche jedoch nahe der Nachweisgrenze der Streulichtapparatur liegt. Auf eine Partikelbildung deutet ferner auch, dass kurz vor dem HNO_3-Puls, als die kontinuierliche HNO_3-Einleitung unterbrochen wurde (bei t = -0,2 h), sowohl Streulichtsignal als auch HNO_3-Konzentration abnahmen. Gegen eine Partikelbildung spricht jedoch, dass im Vergleich zu anderen Experimenten, in denen eine Partikelbildung eindeutig auftrat, die Streulichtintensitäten und HNO_3-Gesamtkonzentrationen viel geringer sind. Unter der Annahme, dass keine Partikel gebildet werden, ergibt sich mit der vom CIMS gemessenen HNO_3-Konzentration von 1,2 ppb für dieses Experiment ein k_w von 14 h^{-1}. Zum Vergleich, der Verlust von stabilen Partikeln in der AIDA-Kammer erfolgt i.A. mit einer Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von 0,1 h^{-1}. Wäre es zu einer Partikelbildung gekommen, würde die berechnete Geschwindigkeitskonstante k_w also noch unterschätzt. In diesem Experiment wird daher gegenüber dem vorherigen ein deutlich schnellerer HNO_3-Transport zur Wand beobachtet.

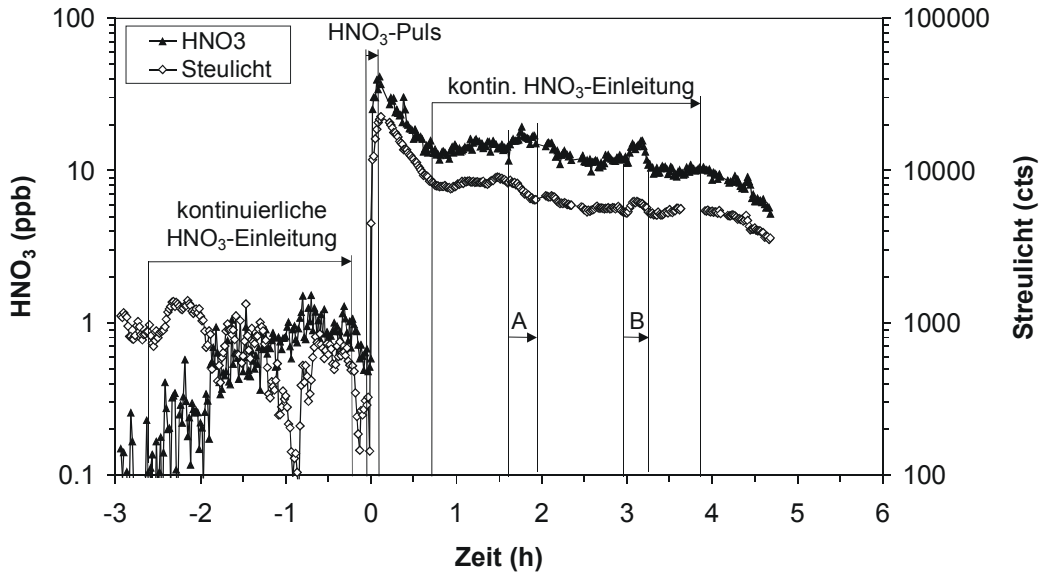

Abb. 6.2 Zeitlicher Verlauf von HNO_3-Konzentration und Streulichtintensität. Die Streulichtintensitäten sind um den Streulicht-Untergrund ohne Partikel korrigiert. Bei etwa 0 h wurde ein Puls von HNO_3 über einen Zeitraum von etwa 5 Minuten eingeleitet. Bei A wurde die Kammer von 140 hPa auf 120 hPa abgepumpt, bei B wieder auf 140 hPa befüllt. In den angegebenen Zeiten wurde in die Kammer kontinuierlich 17 ppb/h (bezogen auf die Bedingungen in der AIDA) HNO_3 eingeleitet.

Mit Beginn der gepulsten Zugabe von HNO_3 (t = 0) stiegen Streulicht- und CIMS-Signal schnell an. Auch im weiteren Verlauf des Experimentes waren beide Signale stark korreliert. Das bedeutet, dass die HNO_3-Gesamtkonzentrationen nach der gepulsten Einleitung von HNO_3 fast vollständig durch die in den Partikeln gebundene HNO_3 dominiert wurde. Die insgesamt eingeleitete HNO_3-Menge entsprach dabei etwa der im vorherigen Experiment eingeleiteten Menge von 0,5 mmol. Das unterschiedliche Verhalten ist also auf die tiefere Temperatur und die höhere relative Feuchte zurückzuführen. Man beachte ferner, dass die Reaktionszeiten der beiden Messgeräte in dieser Zeitauflösung von einer Minute nicht unterscheidbar sind. Ein Memory-Effekt der CIMS-Probenahme trat also nicht auf.

Die Partikelkonzentrationen nahmen in der ersten halben Stunde annähernd exponentiell mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_p von 1,6 h^{-1} ab. Nachdem die kontinuierliche Einleitung von HNO_3 nach etwa 45 Minuten wieder aufgenommen wurde, blieben die Partikelsignale auf einem niedrigen Niveau nahezu konstant. Die Einleitung von 17 ppb/h HNO_3 konnte also den Verlust der Partikel weitgehend stoppen. Weil bei der gewählten Einstellung möglicherweise auch neue Partikel gebildet wurden, bleibt unklar ob die Stabilisierung der Partikelsignale allein auf einer Erhöhung des HNO_3-Partialdruckes beruhte oder ob gleichzeitig auch neue Partikel gebildet wurden. Die Partikelsignale sind jedoch deutlich höher als vor Einleiten des HNO_3-Pulses und blieben innerhalb von 3 h nahezu konstant. Nach Unterbrechung der

HNO_3-Zuleitung bei t = 4 h fielen die Partikelsignale und die HNO_3-Konzentrationen wieder ab, allerdings mit einer etwas langsameren Geschwindigkeit von $k_p = 1{,}0\ h^{-1}$.

Bei etwa 1,6 h (Intervall A in Abb. 6.2) wurde das Aerosol durch rasches Absenken des Druckes auf 117 hPa adiabatisch um ca. 3 K gekühlt und bei 3,3 h (Intervall B in Abb. 6.2) durch erneutes Befüllen auf 140 hPa um ca. 3 K erwärmt. Die dadurch bewirkten Störungen des Aerosols sind jedoch gering. Die Streulichtsignale nahmen beim Abpumpen erwartungsgemäß ab. Die HNO_3-Gesamtkonzentration stieg in dieser Periode hingegen leicht an. Auch die mit dem ABMS gemessenen HNO_3/H_2O-Molverhältnisse steigen in dieser Zeit. Allerdings sind diese Messungen durch große Partikel im Aerosol gestört, so dass eine Aussage über die genaue Zusammensetzung der Partikel nicht möglich ist (pers. Mitteleilung P. Zink). Daher ist es nicht möglich Rückschlüsse auf die Phase der Partikel zu ziehen. Beim Erwärmen (Intervall B in Abb. 6.2) nahmen sowohl das Streulichtsignal als auch die HNO_3-Gesamtkonzentration kurzzeitig zu. Dies ist vermutlich auf eine kurzzeitige Störung des Wasserpartialdruckes durch die höhere Feuchte der von außen eingeleiteten synthetischen Luft zurückzuführen.

6.1.3 Zusammenfassung der Experimente mit HNO_3/H_2O-Teilchen

Die für trockene und eisfeuchte Kammerwände gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_w für den Verlust von HNO_3 an die Wände sind sehr unterschiedlich. Das Verhalten des HNO_3-Partialdruckes im Experiment mit geringerer relativer Eisfeuchte kann durch die Annahme eines sich langsam ändernden Gleichgewichts erklärt werden. Hingegen ist die charakteristische Zeit ($1/k_w$) des HNO_3-Wandverlustes mit etwa 4,5 Minuten im zweiten Experiment von der selben Größe wie sie etwa beim Temperaturausgleich nach einer adiabatischen Abkühlung in der Kammer beobachtet wird. In Übereinstimmung mit Laird und Sommerfeld (1995) konnte für die Adsorption von HNO_3 auf Eis keine Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden. Demnach wird der HNO_3-Verlust bei eisfeuchten Wänden nur von der Transportzeit der HNO_3-Moleküle zur Wand beschränkt. Die Wand kann daher bei hoher relativer Feuchte vereinfachend als perfekte Senke für HNO_3 angesehen werden.

Durch die kontinuierliche Einleitung von HNO_3 in die Gasphase kann deren Konzentration signifikant erhöht werden. Wie im Falle des hier gezeigten Experimentes mit hoher relativer Feuchte, konnte auch in anderen vergleichbaren Experimenten die Abnahme der Streulichtintensität und HNO_3-Gesamtkonzentration, welche auf einen Partikelverlust hindeuten, beobachtet werden. Problematisch ist es dabei die Schwelle zur Partikelbildung exakt zu bestimmen. Die geplante Verlegung der Streulichtmessung auf die selbe Ebene in der die HNO_3 eingeleitet wird, sowie die bessere Unterdrückung der durch die AIDA-Wände bedingten Hintergrundstreuung sollten zu einer deutlichen Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit der Streulichtapparatur gegenüber einer Partikelnukleation führen.

6.2 Experimente mit ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Teilchen

In der polaren Stratosphäre wird HNO_3 bei Temperaturen nahe des Eisfrostpunktes in das Hintergrundaerosol aus Schwefelsäurepartikeln aufgenommen. Die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktionen die zur Zerstörung des stratosphärischen Ozons führen sind stark von der Zusammensetzung und Phase der Partikel abhängig (z.B. Carslaw 1999b, Solomon 1999). Aus diesem Grunde wurden im letzten Jahrzehnt verstärkt Modelle entwickelt, welche die Zusammensetzung von unterkühlten Schwefelsäuretröpfchen unter den Bedingungen der Stratosphäre beschreiben (Carslaw et al. 1995b, Tabazadeh 1994b und 1997c). Bei den an der AIDA-Kammer durchgeführten Experimenten mit ternären $HNO_3/H_2O/H_2SO_4$-Partikeln stand daher die Überprüfung dieser thermodynamischen Modelle für die Gleichgewichtszusammensetzung von ternären Lösungströpfchen unter stratosphärischen Bedingungen im Vordergrund des Interesses. An einer großen Aerosolkammer lassen sich im Vergleich zu anderen Experimenten mit makroskopischen Proben stärkere Unterkühlungen erreichen, weil die Aerosolpartikel keinen direkten Kontakt zu den Behälterwänden haben. Die Verifizierung oder Falsifizierung der thermodynamischen Modelle wird dabei erst dadurch möglich, dass neben der Zusammensetzung der Partikel auch alle anderen thermodynamischen Parameter insbesondere die Konzentrationen von H_2O, H_2SO_4 und HNO_3 gemessen werden.

Aufgrund der schon zuvor geschilderten Wandproblematik können in der AIDA stratosphärische HNO_3-Gasphasenkonzentrationen nicht statisch vorgegeben werden, denn die Gleichgewichtskonzentration von HNO_3 über den Wänden bei hoher relativer Feuchte und tiefen Temperaturen war so niedrig, dass Partikel keine signifikanten Mengen HNO_3 aufgenommen haben. Durch permanente Zuleitung von HNO_3 konnte dessen Gasphasenkonzentration jedoch so weit erhöht werden, dass Salpetersäureanteile in den Partikel erreicht wurden, die mit denen in der Stratosphäre vergleichbar sind.

Im Rahmen der 4. Messkampagne an der AIDA wurden 8 Experimente mit ternären Aerosolpartikeln durchgeführt. Davon werden im folgenden zwei ausführlich gezeigt, für die der umfangreichste Datensatz zur Verfügung steht. Die Experimente erfolgten bei 199 K und 188 K. Beide Experimente wurden bei einem Druck von 140 hPa begonnen. Nachdem konstante Partikelzusammensetzungen erreicht waren, wurde der Druck jedoch zur Simulation einer Leewelle abgesenkt, wodurch die Gastemperatur, wie in Kapitel 5 beschrieben, zwischenzeitlich adiabatisch abnimmt. Nach erneuter Stabilisierung der Partikelzusammensetzungen wurde der Druck erhöht, was eine kurzzeitige Erwärmung des Aerosols bewirkt. Durch den Vergleich von Messung und Modellen vor, während und nach der durch das Abpumpen ausgelösten Kühlung wird untersucht, ob sich die Partikelzusammensetzungen im thermodynamischen Gleich-

gewicht befinden und welchen Einfluss die Größenverteilung der Partikel auf deren Zusammensetzung hat. Hierzu wird neben der analytischen Version des Gleichgewichtsmodells von Carslaw et al (1995a) auch ein Modell von Larsen (Larsen 2000c) verwendet, welches auf Basis der selben Gleichgewichts-Parametrisierung auch den Einfluss des Kelvineffektes und der kinetisch beschränkten Aufnahme von HNO_3 bei schnellen Temperaturänderungen berücksichtigt.

6.2.1 Experiment bei 199 K

6.2.1.1 Experimentverlauf und Messergebnisse

Zunächst wurde zur Vorbereitung des Experimentes die AIDA auf einen Restdruck von 0,1 hPa abgepumpt und anschließend mit nachgetrockneter synthetischer Luft auf 140 hPa befüllt. In der weiteren Vorbereitung zu diesem Experiment wurde die AIDA-Kammer auf eine Temperatur von 233 K geheizt. Bei dieser Temperatur wurde durch Wasserzugabe von außen die relative Feuchte auf 100% erhöht. Dies entspricht bei 140 hPa und 233 K einem Mischungverhältnis von ca. 900 ppm. Bei 199 K und einem Sättigungs-Eispartialdruck von 0,14 Pa (nach Marti und Mauersberger (1993), entsprechend 10 ppm bei AIDA-Bedingungen) war damit ausreichend Wasser an den Kammerwänden vorhanden, um eine relative Feuchte nahe 100% während des gesamten Experimentes zu gewährleisten. Dies konnte durch die Messungen mit dem Frostpunkthygrometer vor Einleitung der Schwefelsäurepartikel bestätigt werden (Abb. 6.6).

In der Zeit vor der Einleitung der Schwefelsäurepartikel wurde zunächst die kontinuierliche HNO_3-Einleitung so eingestellt, dass durch sie keine binären HNO_3/H_2O-Partikel gebildet wurden. Nachdem eine konstant erhöhte HNO_3-Gasphasenkonzentration erreicht war, wurde das Schwefelsäureaerosol mit 10 slm in die Kammer geleitet. Das Ende der Partikeleinleitung wurde willkürlich als Zeitnullpunkt des Experimentes festgelegt.

Der weitere zeitliche Verlauf von Druck, Wand- und Gastemperaturen ist in Abb. 6.5 gezeigt. Der Druck und die Gastemperatur werden zunächst kurzzeitig durch das Einleiten des Schwefelsäureaerosols gestört. Nachdem konstante Partikelzusammensetzungen erreicht waren, wurde bei etwa 4 h der Druck abgesenkt und damit ein adiabatisches Kühlen des Aerosols bewirkt. Das Abpumpen auf den Druck von 117 hPa dauerte ca. 8 Minuten und der nachfolgende Temperaturausgleich mit 12 Minuten etwas länger. Die Änderungsrate der Temperatur betrug während des Pumpens maximal ca. 24 K/h. Erneut wurde das System konstant gehalten, bis die Partikelzusammensetzungen wieder konstant waren. Durch Einleiten von trockener synthetischer Luft und der damit verbundenen Druck- und Temperaturerhöhung auf 140 hPa wurde das Aerosol bei ca. 6,5 Stunden erwärmt. Dabei wurde die Einleiterate so gewählt, dass sich eine dem Betrage nach ähnliche Temperaturstörung wie bei der Abkühlung ergab. Die maximale Differenz zwischen Gas- und Wandtemperatur betrug in beiden Fällen jeweils ca. 3 K.

Bedingt durch Schwankungen der Thermostatisierung, kam es im Experimentverlauf zu einer langsamen Temperaturdrift von +0,5 K. Die Wandtemperaturen wichen untereinander während des gesamten Experimentes maximal um etwa 1 K voneinander ab. Durch den Einsatz des Mischventilators waren die Differenzen zwischen den Gastemperaturen deutlich geringer und betrugen etwa 0,3 K. Bei den raschen Temperaturänderungen während des Abpumpens und Auffüllens der Kammer wurde diese Differenz zwischen einigen Gastemperatursensoren teilweise überschritten. Die Temperaturdifferenzen bei den Probenahmen von ABMS (Ebene 1) und CIMS (Ebene 3) waren demgegenüber zu keiner Zeit größer als maximal 0,3 K.

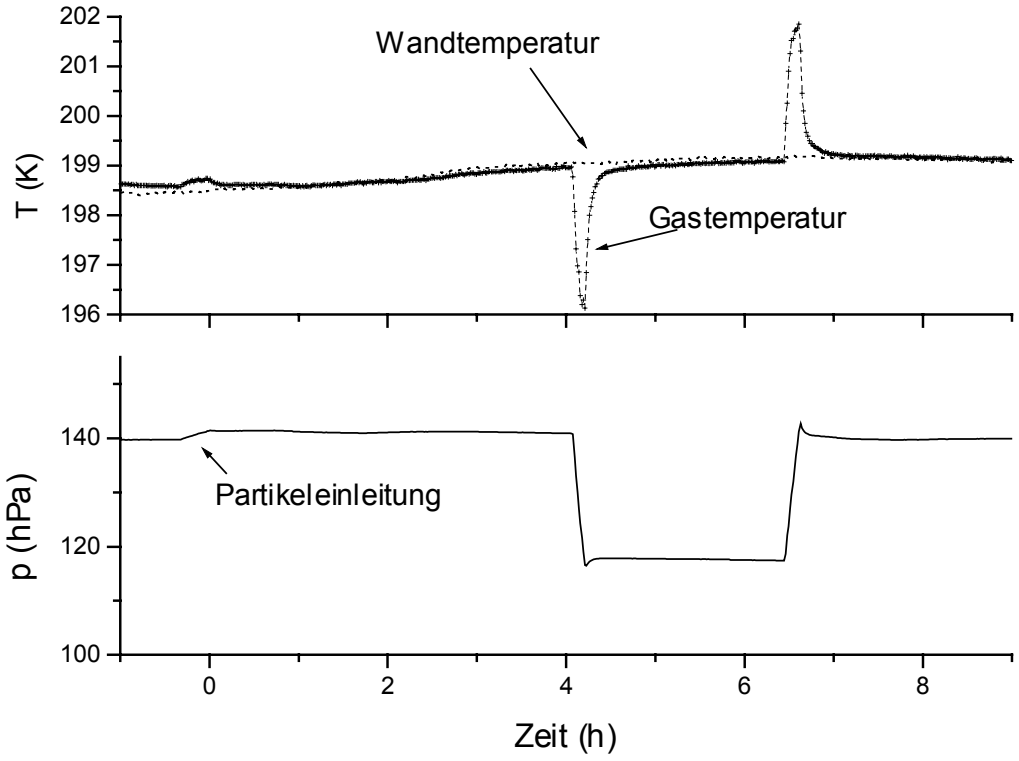

Abb. 6.5 Zeitlicher Verlauf von Druck (unten), Gastemperatur (oben, Kreuze) und Wandtemperatur (oben, gepunktet).

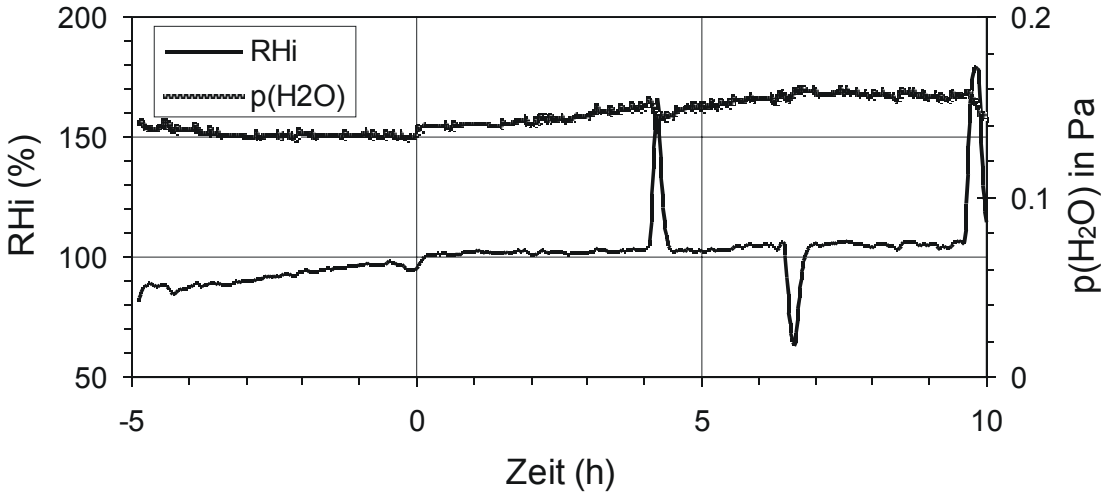

Abb. 6.6 Verlauf von Wasser-Mischungsverhältnis und relativer Feuchte gemessen mit dem Frostpunkthygrometer. Bezugstemperatur für die aus den Frostpunkttemperaturen berechnete relative Feuchte ist die niedrigste Wandtemperatur.

Es zeigte sich, dass das Frostpunkthygrometer durch die Einleitung der Schwefelsäure-Aerosolpartikel gestört wurde, wodurch aus den Frostpunktstemperaturen physikalisch nicht sinnvolle relative Feuchten über 100% berechnet werden. Die Messdaten des Frostpunkthygrometers konnten für die anschließenden Modellrechnungen daher nicht verwendet werden. Eine wichtige Fragestellung im Zusammenhang mit den Modellrechnungen ist es jedoch, ob sich während der Abkühlung der Wasserpartialdruck ändert. Tatsächlich nahm beim Kühlen bei ca. 4 h die gemessene Frostpunktstemperatur leicht ab. Die Zeitauflösung des Frostpunkthygrometers reicht jedoch für eine zuverlässige Bestimmung der Veränderung der Feuchte während des Kühlens nicht aus. Messungen im Rahmen eines anderen Experimentes bei 182 K mit dem FISH-Hygrometer des FZK Jülich zeigten, dass sich der Wasser-Partialdruck während des Abpumpens nur gering ändert und somit von einer schnellen Wassernachlieferung von den Wänden ausgegangen werden kann. Daher wurde für die Modellrechnungen der Wasserpartialdruck aus der Wandtemperatur berechnet, die mit einem Fehler von 0,5 K bestimmt werden konnte. Wegen der Eisbeschichtung durch das vor dem Experiment eingeleitete Wasser sollte diese Annahme zumindest in den Zeiten konstanter Temperatur gültig sein.

Die kontinuierliche Einleitung von HNO_3 begann 5 Stunden vor der Zugabe des Schwefelsäureaerosols mit der geringst möglichen Rate von weniger als 0,4 ppb/h (bezogen auf 200 K und 140 hPa). Diese wurde schrittweise erhöht und gegen t = -3,5 h abgebrochen, weil Partikel detektiert wurden. Gegen t = -2 h wurde die Einleitung wieder begonnen und ab etwa t = -1 h wurde die HNO_3-Quelle konstant betrieben, mit einer aus den Nachmessungen berechneten Quellstärke von etwa 6,6 ppb HNO_3/h bezogen auf 199 K und 140 hPa (Kryostat-Temperatur: -40°C, Verdünnung 1:10). Die gemessene HNO_3-Konzentration in der Kammer lag im Bereich der Nachweisgrenze des CIMS. In Abb. 6.7 ist der HNO_3 Konzentrations-verlauf vor der Einleitung der Schwefelsäurepartikel aufgetragen. Durch die

Unsicherheit bezüglich der aufgetretenen Memory-Effekte im Kalibrationssystem muss für die niedrigen Konzentrationen ein größerer Fehler angegeben werden als für HNO_3-Konzentrationen über ca. 2 ppb. Das HNO_3-Mischungsverhältnis vor Experimentbeginn beträgt unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Unsicherheit 0,6±0,3 ppb. Zusammen mit der berechneten HNO_3-Einleiterate ergibt sich für den HNO_3-Transport zur Wand eine Geschwindigkeitskonstante k_w von 11,0±5,5 h^{-1}.

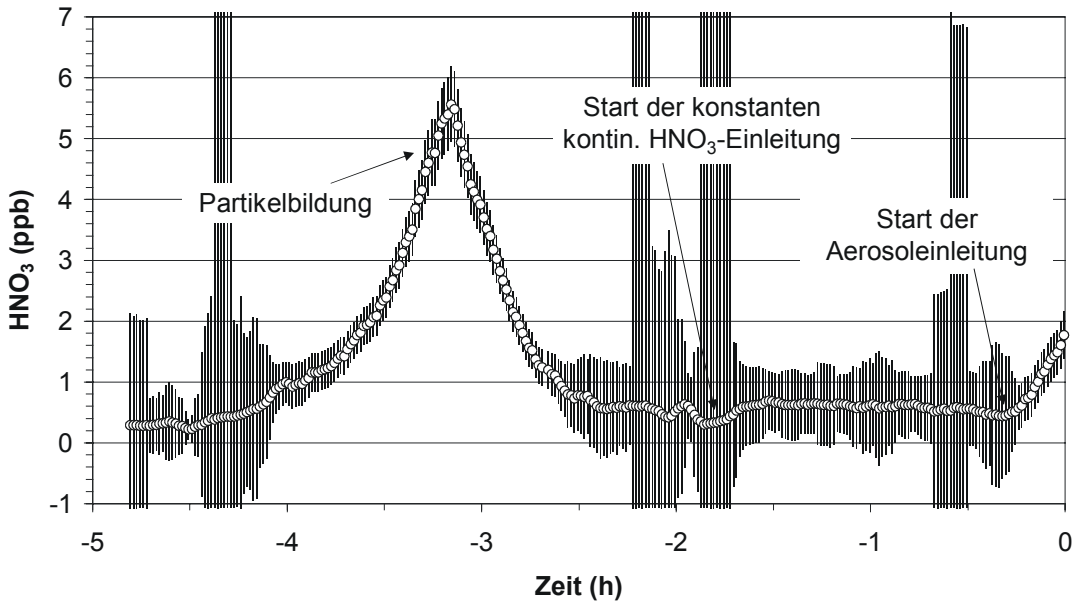

Abb. 6.7 HNO_3-Konzentrationen gemessen mit CIMS vor Experimentbeginn (5 Minuten gleitender Mittelwert).

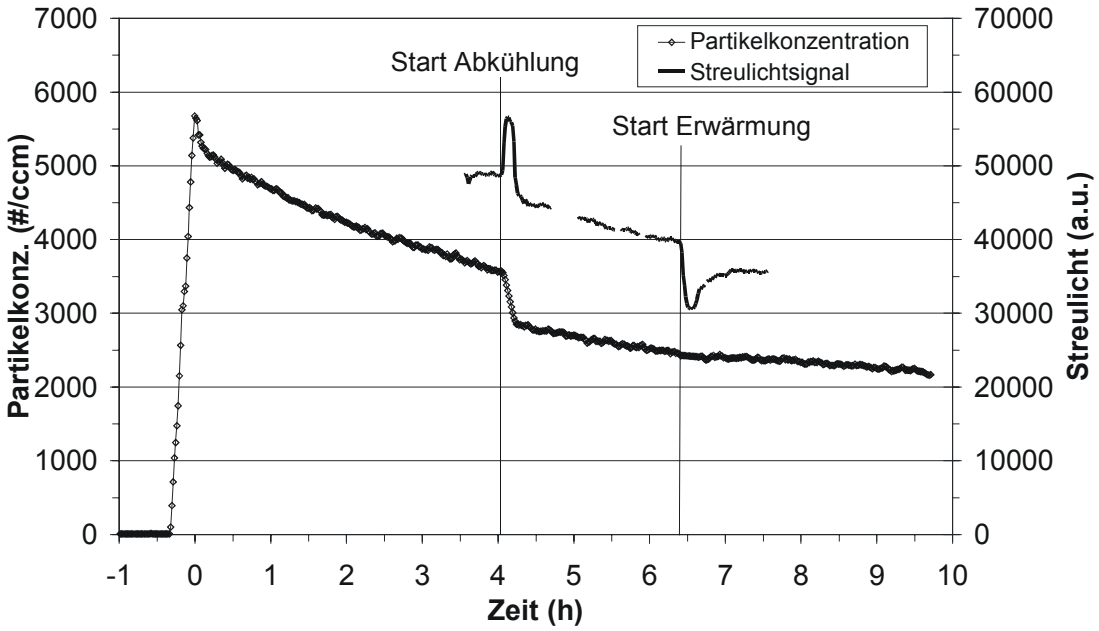

Abb. 6.8 Zeitlicher Verlauf von Partikelkonzentration und Streulichtsignal. Zur Orientierung sind die Zeitpunkte in denen die adiabatische Abkühlung bzw. Erwärmung gestartet wurden zusätzlich markiert.

Bei t = -20 min wurde mit dem Einleiten der Schwefelsäurepartikel begonnen und bei 0 h abgeschlossen. In Abb. 6.8 ist der zeitliche Verlauf der Partikelanzahl zusammen mit Auszügen von den Streulichtmessungen aufgetragen. Die Partikelkonzentration zu Beginn des Experimentes betrug 5500 Part./cm^{-3}. Der schnelle Abfall der Partikelkonzentrationen in den ersten Minuten nach Beendigung des Teilcheneinlasses ist auf eine inhomogene Partikelverteilung zu Beginn zurückzuführen (der CPC befindet sich in der Nähe des Partikeleinlasses). Beim Abpumpen nimmt die Partikelkonzentration proportional zur Druckabsenkung ab und bestätigt damit die Druckkorrektur des CPC. Für die Modellrechnungen wurde mit der relativen Teilchendichte, berechnet aus den CPC-Messdaten, die zeitliche Entwicklung der Sulfatmenge skaliert. Die absolute H_2SO_4-Konzentration zum Zeitpunkt t = 1 h wurde hierfür auf Basis der Filtermessungen mit 10,2 ppb festgelegt.

Der Verlauf der Streuintensität kann nur für einen eingeschränkten Experiment-zeitraum gezeigt werden, weil während des übrigen Experimentes starke Störungen das Messsignal überlagerten (pers. Mitteilung von A. Nink). In der adiabatischen Abkühlung steigt die Streulichtintensität stark an und erreicht erst nach dem Temperaturausgleich einen niedrigeren Wert. Die Streulichtintensität nimmt bei sub-µm Partikel mit der sechsten Potenz des Radius zu, wodurch das Partikelwachstum sehr empfindlich nachgewiesen werden kann. Die Zunahme ist daher durch das Partikelwachstum bedingt. Analog nimmt bei der adiabatischen Erwärmung die Streulichtintensität durch die schrumpfenden Partikel ab und nimmt danach nur langsam wieder zu.

Die Aufnahme von HNO_3 in die Schwefelsäurepartikel erhöht die im Aerosol vorhandene HNO_3-Menge erheblich, wie aus den gemessenen HNO_3-

Gesamtkonzentrationen hervorgeht (Abb. 6.9). Zu Beginn steigt die HNO_3-Gesamtkonzentration mit 5,3 ppb/h an. Mit der aus den Nachmessungen berechneten HNO_3-Einleiterate von 6,6 ppb/h folgt daraus, dass zu dieser Zeit die Partikel eine deutlich stärkere HNO_3-Senke sind als die Behälterwände. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die gasförmige HNO_3 mit der Zugabe von Schwefelsäureaerosol stark verarmt. Der Anstieg der HNO_3-Gesamtkonzentrationen verlangsamt sich nach 1 bis 2 Stunden. In dieser Zeit liegen allerdings wegen einer zeitgleichen Kalibration des CIMS keine HNO_3-Messwerte vor. Wenn die Eigenschaften der Wand sich bezüglich der HNO_3-Aufnahme nicht ändern, muss sobald eine stabile Partikelzusammensetzung erreicht ist, die gemessene HNO_3-Gesamtkonzentration proportional zur Aerosolpartikelkonzentration abnehmen. Dieser Punkt ist erst nach etwa 3 h erreicht.

Durch das Abpumpen steigt das HNO_3-Mischungsverhältnis kurzzeitig von 6,8 ppb auf 7,7 ppb und erreicht nach dem Temperaturausgleich wieder den alten Wert (vgl. "Abkühlung" in Abb. 6.9). Bei einer Druckreduktion wird keine Änderung des Mischungsverhältnisses erwartet, nur die absoluten Konzentrationen sollten abnehmen. Ein vergleichbarer Anstieg in der Abkühlphase trat auch in anderen hier nicht gezeigten Experimenten auf. Dies ist möglicherweise verursacht durch die zusätzliche HNO_3-Aufnahme beim Kühlen, wodurch die gasförmige HNO_3 wieder verarmt und die von außen zusätzlich eingeleitete HNO_3 stärker im Aerosol akkumuliert werden kann. In Übereinstimmung damit fallen die HNO_3-Gesamtkonzentrationen nach dem Kühlen sofort wieder ab. In der Periode zwischen Kühlen und Wärmen nehmen die HNO_3-Gesamtkonzentrationen im Vergleich zu den gemessenen Partikelkonzentrationen schneller ab. Die Ursache der beschleunigten Abnahme ist unklar, ihr Einfluss auf die nachfolgend diskutierten Modellrechnungen ist jedoch gering. Während der Aufwärmphase sinkt das HNO_3-Mischungsverhältnis von 4,4 auf unter 2 ppb. Durch den Verdünnungseffekt wird jedoch nur eine Abnahme von 20% erwartet. Verantwortlich für die starke Abnahme ist das Verdampfen von HNO_3 aus den Partikeln infolge der Temperaturerhöhung. Der Anstieg von HNO_3 in der Gasphase führt zu einem stärkeren HNO_3-Verlust an die Kammerwand.

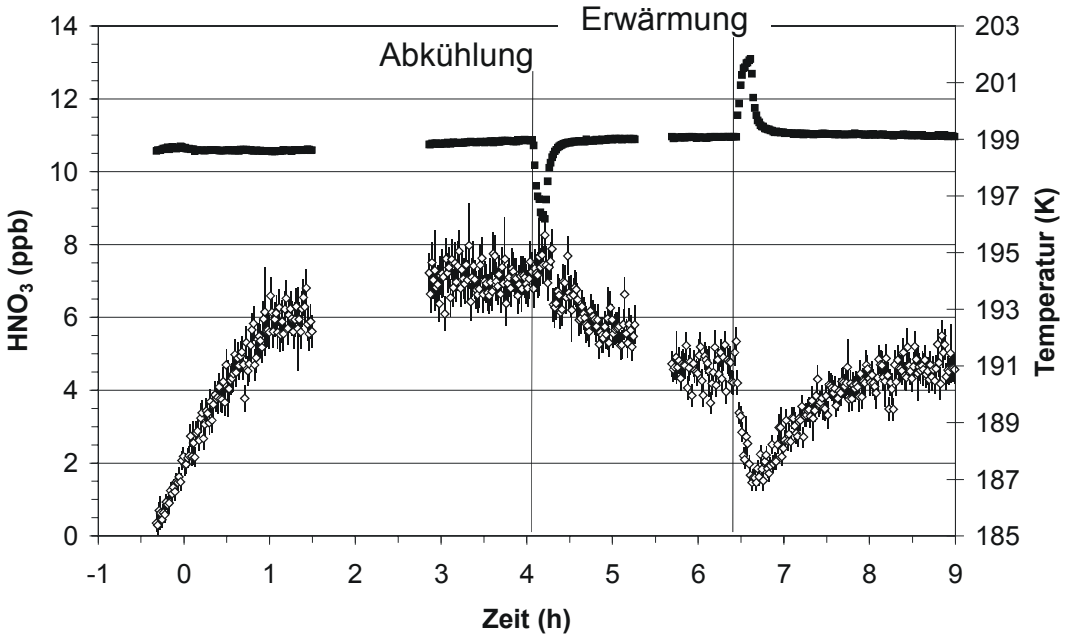

Abb. 6.9 Verlauf der HNO_3-Gesamtkonzentration. Zur Orientierung ist der Gastemperaturverlauf mit eingezeichnet.

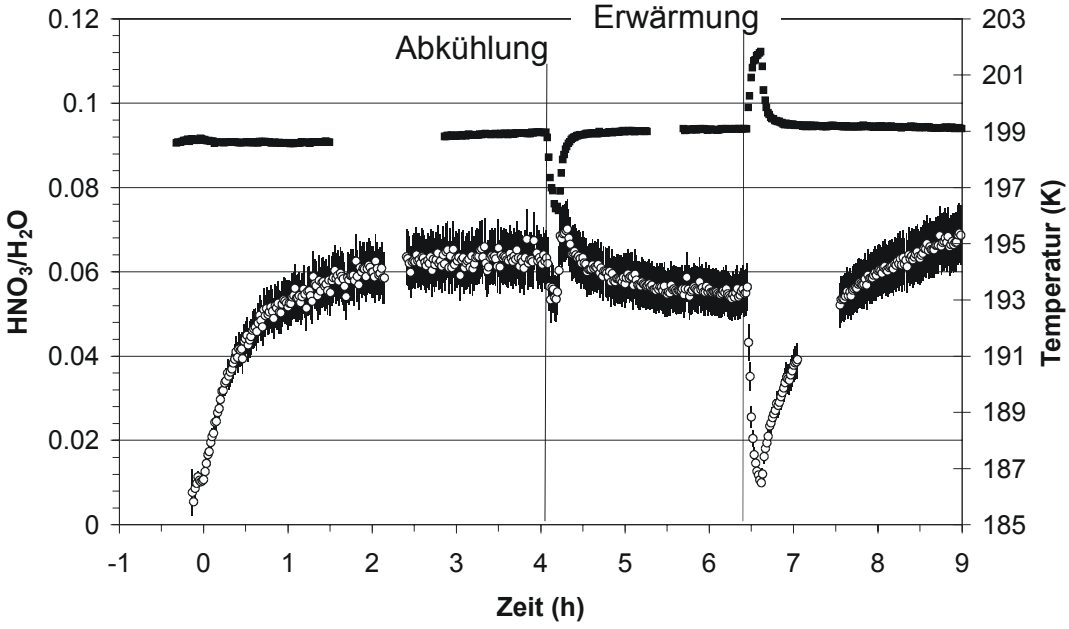

Abb. 6.10 HNO_3/H_2O-Molverhältnisse gemessen mit dem ABMS. Zur Orientierung ist wiederum der Gastemperaturverlauf eingezeichnet.

Die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse, die mit dem ABMS gemessen wurden, sind in Abb. 6.10 gezeigt. Zu den angegebenen Fehlern kommt noch ein systematischer Fehler durch die fehlende Berücksichtigung des Wassers hinzu, welches durch die

Dissoziation von Schwefelsäure in der Verdampferkugel des ABMS gebildet wird (Zink 2000). Der Schwefelsäureanteil kann zur Zeit wegen der fehlenden H_2SO_4-Kalibration des ABMS nur aufgrund der Modellierungen abgeschätzt werden. Es ergibt sich daraus eine systematische Unterschätzung der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse von bis zu 9 %.

Die gemessenen HNO_3/H_2O-Molverhältnisse zeigen, dass wasserreiche Partikel vorlagen. Nach etwa 2,5 h ist die HNO_3-Aufnahme abgeschlossen und das HNO_3/H_2O-Molverhältnis bleibt bei ca. 0,063 konstant. Die Abkühl- und Aufwärmereignisse werden in der Diskussion ausführlich behandelt. Nach dem Temperaturausgleich liegen die gemessenen Molverhältnisse, bei reduziertem Druck, auf einem niedrigeren Plateauwert von 0,055. Nach dem Erwärmen ist wiederum ein Ansteigen der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse zu verzeichnen, welches sich bis zum Ende des Experiment bei ca. 0,072 stabilisiert.

6.2.1.2 Modellvergleich und Diskussion

Die Diskussion der obigen Messergebnisse erfolgt auf Basis der analytischen Version des Gleichgewichtsmodells von Carslaw (Carslaw et al. 1995a) und des im folgenden PSC-Modell genannten Modells von Larsen (Larsen, 2000c). Letzteres beruht auf der selben Gleichgewichtsparametrisierung wie das Modell von Carslaw, berücksichtigt aber zusätzlich den Kelvineffekt und die kinetisch beschränkte Kondensation und Verdampfung von HNO_3. Im PSC-Modell können jedoch zur Zeit noch keine Änderungen der Gesamtmischungsverhältnisse von HNO_3, H_2O und H_2SO_4 berücksichtigt werden. Es konnte deshalb nur für die Nachrechnungen der Abkühlereignisse eingesetzt werden.

Für die Berechnungen mit dem Carslaw-Modell werden aus den gemessenen Zeitverläufen von Temperatur, Druck, HNO_3-, H_2O- und H_2SO_4-Gesamtkonzentration die zugehörigen HNO_3/H_2O-Molverhältnisse berechnet und mit den Messergebnissen des ABMS verglichen. Für die Gastemperatur wurde der Temperatursensor neben der aerodynamischen Linse des ABMS verwendet, der eine hohe zeitliche Auflösung gewährleistet. Die Feuchte wurde mit 100% bezüglich der Wandtemperatur festgelegt und aus dieser berechnet. Dadurch wird der Wasserpartialdruck beim Abkühlen überschätzt, weil das beim Abpumpen entfernte Wasser nicht zeitgleich durch die Wände nachgeliefert werden kann. Die Auswirkungen dieser Vereinfachung wird deshalb gesondert untersucht. Druck- und HNO_3-Messwerte können hingegen direkt in die Modellrechnungen übernommen werden. Das zeitliche Verhalten der Schwefelsäure-Konzentrationen wird durch die Abnahme der Partikelanzahldichte skaliert, wobei die absolute Sulfatmenge aus der Filterprobenahme bestimmt wurde. Die Unsicherheit der Modell-Ergebnisse, die sich aus den statistischen Messfehlern der einzelnen Eingabeparameter ergibt, wird mit Monte-Carlo-Rechnungen, wie sie in Kapitel 5 beschrieben sind, berechnet.

Messzeiten konstanter Temperatur

In Abb. 6.11 ist der Vergleich für die gemessenen mit den berechneten Gleichgewichts-HNO_3/H_2O-Molverhältnissen des Experimentes bei 199 K gezeigt. In den Perioden mit konstanten Molverhältnissen stimmen Modellergebnisse und Messungen innerhalb der mit den Monte-Carlo-Simulationen berechneten statistischen Fehler und der Messunsicherheit des ABMS überein. Die berechneten Werte sind jedoch systematisch um etwa 10 bis 15% niedriger als die gemessenen. Bei der Aufnahme von HNO_3 in die Partikel zu Beginn des Experimentes sind die Abweichungen zwischen Modell und Messung sogar größer als die experimentell bedingten Unsicherheiten.

Nach Ende der H_2SO_4-Einleitung nehmen die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse langsam durch die kontinuierliche HNO_3-Zuleitung und die dadurch bedingte HNO_3-Aufnahme der Partikel zu. Die schnelle Zunahme der Molverhältnisse ist mit dem Modell gut beschreibbar, wenn auch die gemessenen Molverhältnisse noch etwas schneller ansteigen. Wären die Partikel nicht mit der HNO_3-Gasphase im Gleichgewicht, müssten die berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse größer als die gemessenen sein. Die HNO_3-Aufnahme in die Partikel ist in dieser Zeit also nicht kinetisch beschränkt. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass in dieser Periode die Parametrisierung der H_2SO_4-Abnahme durch die Partikelanzahlkonzentrationen durch die Änderungen in der Partikelverteilung eine erhöhte Unsicherheit aufweist, weil besonders in der ersten Stunde des Experimentes die Partikelanzahl noch deutlich schneller abnimmt, als das Partikelvolumen. Wie in der nachfolgenden Fehleranalyse jedoch gezeigt wird, können die Molverhältnisse dadurch um maximal 5% systematisch unterschätzt werden (siehe Abb. 6.20). Die aufgetretenen Abweichungen sind jedoch größer. Zu Beginn des Experimentes können die Partikelzusammensetzungen daher nur unzureichend mit dem Carslaw-Modell beschrieben werden.

In Abb. 6.12 sind die mit dem Carslaw-Modell berechneten HNO_3-Gasphasenkonzentrationen dargestellt. In Zeiten konstanter Partikelzusammensetzungen werden ca. 0,8 ppb berechnet. Dieser Wert stimmt mit der vor dem Partikeleinlass gemessenen HNO_3-Gasphasenkonzentration (Abb. 6.7) von 0,6 ppb innerhalb der Fehlergrenzen der Messung überein. Die berechneten HNO_3-Gasphasenkonzentrationen ändern sich in Zeiten, in denen eine konstante Partikelzusammensetzung gemessen wurde, nur gering. Weil die in die Modellrechnungen eingehenden Messdaten sehr wohl zeitabhängig sind, zeigt dies, dass bei sich die Geschwindigkeitskonstante k_w für den HNO_3-Verlust an der Wand kaum ändert. Unter Berücksichtigung der berechneten Fehler ergibt sich: $k_w = (8{,}3\ {}^{+8{,}3}_{-3{,}5})\ h^{-1}$.

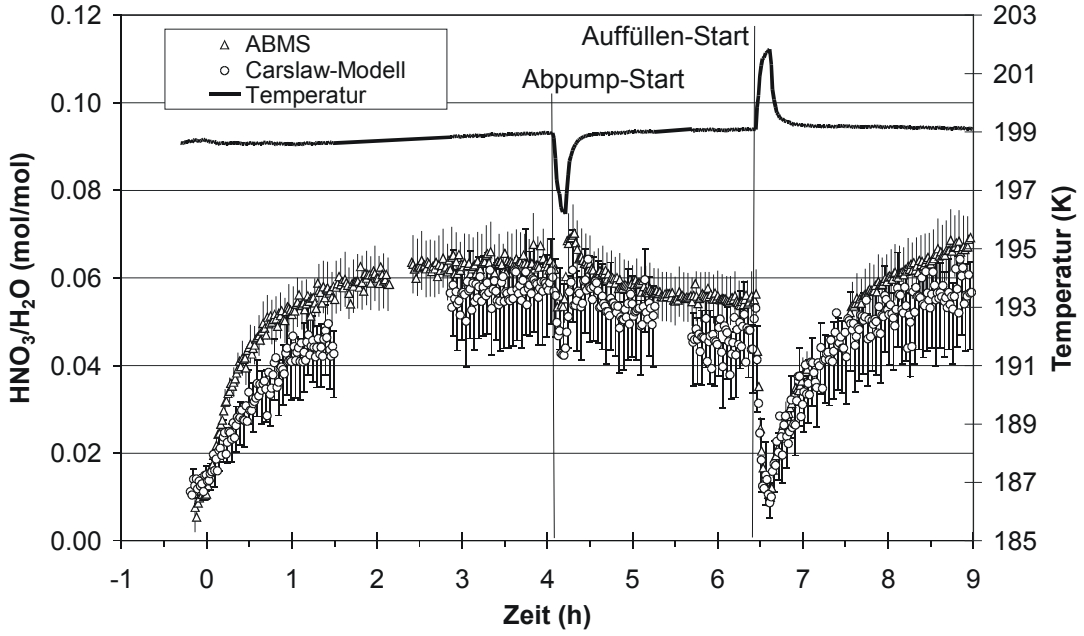

Abb. 6.11 Vergleich zwischen mit dem ABMS gemessenen und mit dem Modell von Carslaw aus den Messmittelwerten berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse. Angegeben sind neben den Fehlern des ABMS, die 50%-Konfidenzintervalle der mit den Monte-Carlo-Rechnungen bestimmten Fehlerverteilungen, sowie zur Orientierung die Gastemperatur.

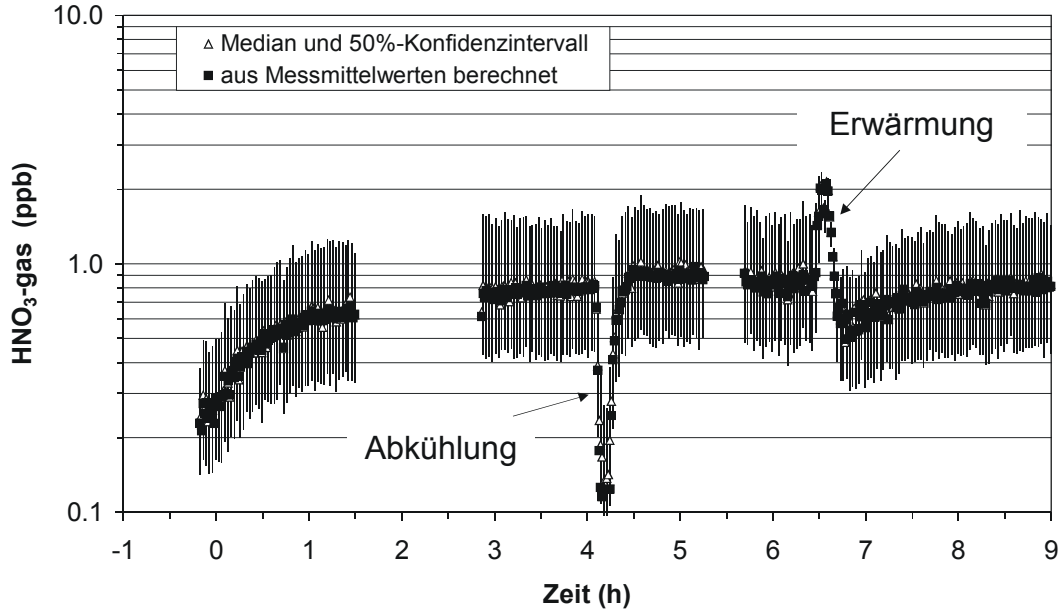

Abb. 6.12 Mit dem Gleichgewichtsmodell berechnete HNO_3-Gasphasenkonzentrationen. Angegeben sind neben den aus den Messmittelwerten berechneten Konzentrationen die 50%-Konfidenzintervalle und Mediane der modellierten Fehlerverteilungen.

Abkühlereignis

Neben dem Carslaw-Modell wurden für das Abkühlereignis auch das PSC-Modell eingesetzt. Das PSC-Modell wird u.a. für Trajektoriennachrechnungen von Ballonflügen eingesetzt (z.B. Larsen et al. 2000a und Rivière et al., 2000). Es handelt sich dabei um ein Box-Modell, in dem die Partikelevolution unter Vernachlässigung von Partikelverlusten modelliert wird. Dafür wird die Größenverteilung in 50 Bins eingeteilt und in jedem Bin wird ein repräsentatives Teilchen modelliert. Im Laufe der Modellzeit wird die Entwicklung dieser 50 repräsentativen Teilchen verfolgt (Lagrangescher Ansatz). Die Größenänderungen werden für jedes dieser Partikel separat berechnet, so dass sich auf diese Weise die Form der Verteilung ändern kann. Der Stofftransport wird für jedes repräsentative Partikel inklusive Kelvin-Effekt und kinetischer Transportbeschränkungen berechnet. Weil der Transport für verschiedene Stoffe mit verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt, kann es dabei zu Partikelzusammensetzungen kommen, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Auf diese Weise können Partikel gleicher Größe aber unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. Die dem Modell zugrunde liegende Gleichgewichts-Thermodynamik ist mit der bisher angewandten identisch. Der Vorteil des Modells ist, dass die Partikelzusammensetzungen größenaufgelöst und im Nicht-Gleichgewicht analysiert werden können.

Beim Einsatz für die AIDA-Experimente ergeben sich für das PSC-Modell jedoch Einschränkungen. Druck und Temperatur sind im Modell variabel. Die Gesamt-Mischungsverhältnisse von H_2O, HNO_3 und H_2SO_4 sind während des gesamten Modelllaufs konstant, eine Situation die an der AIDA nicht gegeben ist. Vor und nach dem adiabatischen Kühlen ist der Partialdruck von H_2O in der AIDA konstant. Das ist im Modell nur zu erreichen, wenn der Absolutdruck konstant gehalten wird. Dadurch bleibt als freier Parameter nur die Temperatur. Es lassen sich deshalb nur sehr eingeschränkt einzelne Situationen und nicht ganze Experimente mit dem Modell nachvollziehen.

Für die hier gezeigten Rechnungen wurde dem Modell die Gastemperatur in 10-Sekunden-Schritten vorgegeben und die HNO_3- und H_2O-Mischungsverhältnisse mit den vor dem Abkühlereignis gemessenen Werten initialisiert. Der Druck von 141,7 hPa blieb während der gesamten Modellierung konstant. Das Modell wird mit reinen Schwefelsäurepartikeln gestartet, die noch kein HNO_3 aufgenommen haben. Die Schwefelsäuremenge kann dem Modell nicht direkt vorgegeben werden, statt dessen wird eine log-normal Verteilung von binären H_2SO_4/H_2O-Partikeln spezifiziert und die Schwefelsäuremenge vom Modell errechnet. Deshalb müssen die Rechnungen bei Temperaturen gestartet werden, bei denen noch kein HNO_3 in den Partikeln aufgenommen wird, die Partikel also im Gleichgewicht mit der HNO_3-Gasphase sind. Andernfalls würde das Modell in den ersten Zeitschritten versuchen das gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen, was zu starken Ungleichgewichten und zum Teil zum Gefrieren der Partikel im Modell in dieser Initialisierungsphase führt. Die zur Initialisierung des Modells verwendete Größenverteilung unterscheidet sich deshalb von der in der AIDA auftretenden Größenverteilung. Sie wurde so angepasst, dass mit der aus den Messungen vorgegeben Partikelanzahlkonzentration und Breite der Partikelverteilung die vor der Leewelle bestimmten H_2SO_4-Mischungsverhältnisse erreicht wurden. Die Modelleingabeparameter zu Beginn der Rechnungen wurden

durch Mittelung der Messwerte in der Zeit mit konstanten Partikelzusammensetzungen vor der Abkühlung bestimmt.

Um den Einfluss der Wassernachlieferung von den Wänden zu untersuchen, wurden Rechnungen mit dem PSC-Modell bei zwei verschiedenen relativen Feuchten zu Beginn des Modelllaufs durchgeführt. Im ersten Fall wurde eine Startfeuchte von 100% bezüglich Eis angenommen. Dies ist die Näherung für die Situation, in der von den Behälterwänden Wasser so schnell nachgeliefert wird, dass der Wasserpartialdruck in der Kammer immer konstant bleibt. Diese Näherung liegt auch den Carslaw-Modellierungen zugrunde. Der zweite Extremfall tritt auf wenn kein Wasser von den Wänden nachgeliefert wird. Dann sinkt nach dem Temperaturausgleich die relative Feuchte bezüglich Eis in diesem Experiment auf 84%. Dieser Fall wurde daher durch die Vorgabe einer Startfeuchte von 84% simuliert. Dadurch ist diese Rechnung erst nach dem Ende des Abpumpens, also in der Zeit des Temperaturausgleiches, auswertbar. Die Beschränkungen des PSC-Modells lassen jedoch derzeit keine realistischere Vorgabe der Modellparameter zu.

In Abb. 6.13 sind für das Abkühlereignis die Messergebnisse zusammen mit den Modellergebnissen von Carslaw- und PSC-Modell dargestellt. Dabei wurde aus den größenaufgelösten PSC-Modellergebnissen eine integrale, über alle Partikel gemittelte, Zusammensetzung berechnet. Die PSC-Modellergebnisse für 100% Startfeuchte stimmen über den gesamten dargestellten Zeitraum mit den Carslaw-Modellergebnissen überein. Während des Abpumpens sinken die gemessen und modellierten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse ab. Beim anschließenden Temperatur-ausgleich steigen die gemessenen Molverhältnisse noch über den Ausgangswert hinaus an und fallen auf diesen nach weiteren 0,3 h wieder zurück. Dieser nur etwa 20 Minuten andauernde Überschwinger ist in beiden Modellrechnungen nicht zu erkennen.

In einem zweiten Modelllauf wurde, wegen der beschriebenen Unsicherheit bezüglich der Rate, mit der verdampfendes Wasser von der vereisten Kammerwand den Wasserdampf-Verlust durch Abpumpen zu kompensieren vermag, die relative Feuchte auf 84% bezüglich Eis gesetzt. Hierfür wurden für das Carslaw- und PSC-Modell identische Datensätze verwendet, indem die Ausgabewerte für Temperatur, Druck und Gesamtmischungsverhältnisse des PSC-Modells als Eingabeparameter für das Carslaw-Modell verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 6.14 gezeigt.

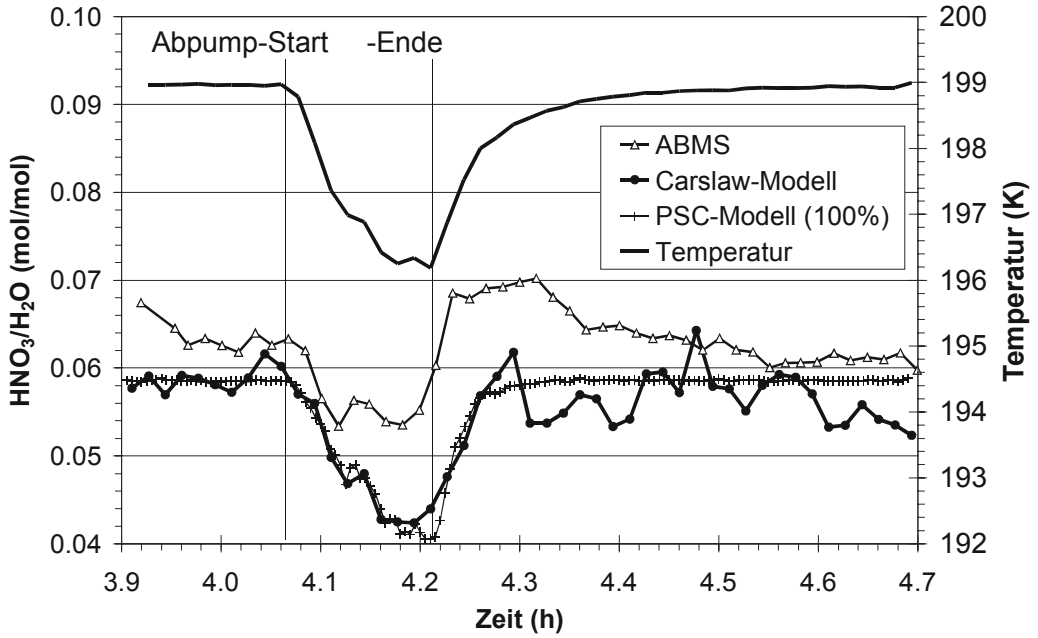

Abb. 6.13 HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beim Abkühlereignis. Gezeigt sind die ABMS-Messwerte, Carslaw- und PSC-Modellergebnisse, sowie zur Orientierung die Gastemperatur. Beide Modellrechnungen erfolgten unter der Annahme konstanter Wasser-Partialdrücke.

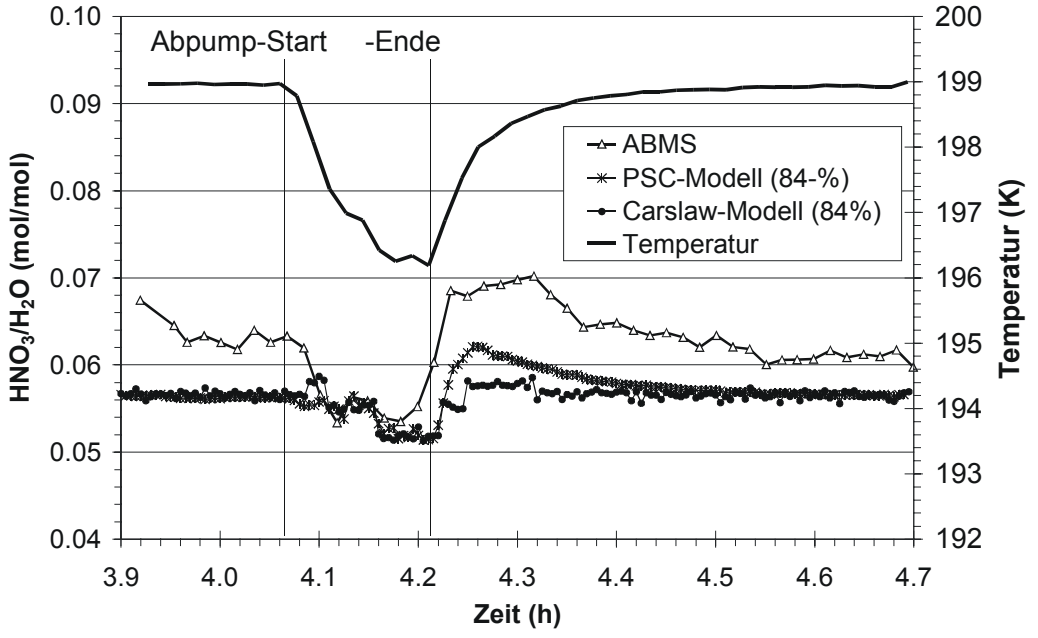

Abb. 6.14 HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beim Abkühlereignis. Gezeigt sind die ABMS-Messwerte, Carslaw- und PSC-Modellergebnisse, sowie zur Orientierung die Gastemperatur. Beide Modellrechnungen erfolgten mit einer relativen Feuchte von 84% zu Beginn des Experimentes.

Ein wichtiges Ergebnis in Abb. 6.14 ist, dass die mit PSC- und Carslaw-Modell berechneten Partikelzusammensetzungen bei konstanter Temperatur und identischen Summenkonzentrationen von HNO_3, H_2SO_4 und H_2O gleich sind. Weil beide Modelle die selbe Parametrisierung des Gleichgewichtes verwenden, folgt daraus, dass die durch den Kelvin-Effekt bedingte größenabhängige Zusammensetzung bei den an der AIDA-Kammer aufgetretenen Partikelverteilungen unter konstanten Bedingungen keine Rolle spielt. Der systematische Unterschied zwischen Carslaw-Modell und Messung ist somit nicht durch die Vernachlässigung des Kelvin-Effektes zu erklären.

Ferner ist, obwohl weniger Wasser dem System zur Verfügung steht, das berechnete HNO_3/H_2O-Molverhältnis in den Partikeln etwas geringer als bei einer Startfeuchte von 100%. Durch die geringere Feuchte wird weniger Wasser in die Partikel aufgenommen. Dadurch sinkt, bedingt durch die erhöhte Säurekonzentration der Lösung, die Löslichkeit von HNO_3. Diese Abhängigkeit ist stark nicht linear. Deshalb kann das HNO_3/H_2O-Molverhältnis insgesamt abnehmen. Der systematische Offset der Molverhältnisse zwischen Messung und Modell kann also auch nicht durch eine relative Eisfeuchte unter 100% erklärt werden.

Die Temperaturfluktuationen in den Eingabedaten führen nur beim Carslaw-Modell zu entsprechend unruhigen Verläufen der Molverhältnisse. Im PSC-Modell werden durch die kinetische Begrenzung des Transportes schnelle Änderungen der Zusammensetzung gedämpft.

Die Abnahme der Molverhältnisse ist in diesem Modelllauf geringer, weil die Eissättigungsfeuchte erst später erreicht wird. Dies ist ein durch die Modellbeschränkung nicht vermeidbarer Effekt. Grundsätzlich können deshalb in diesem Fall nur der relative Verlauf der Molverhältnisse, nicht aber die absoluten Werte mit den Messungen verglichen werden. Nach dem Ende des Abpumpens zeigt sich im relativen Verlauf jedoch, dass es in diesem Falle bei den Ergebnissen des PSC-Modells tatsächlich zu einem Anstieg der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse über den Gleichgewichtswert hinaus kommt, wie er in den Messungen beobachtet wurde. Dies bedeutet, dass die Transportgeschwindigkeit von HNO_3 von und zu den Partikeln hier einen messbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der Partikel gehabt hat. Zur weiteren Analyse wird daher in Abb. 6.15 und Abb. 6.16 der Verlauf der größenabhängigen HNO_3/H_2O-Molverhältnisse in den Partikeln, berechnet mit dem PSC-Modell, gezeigt.

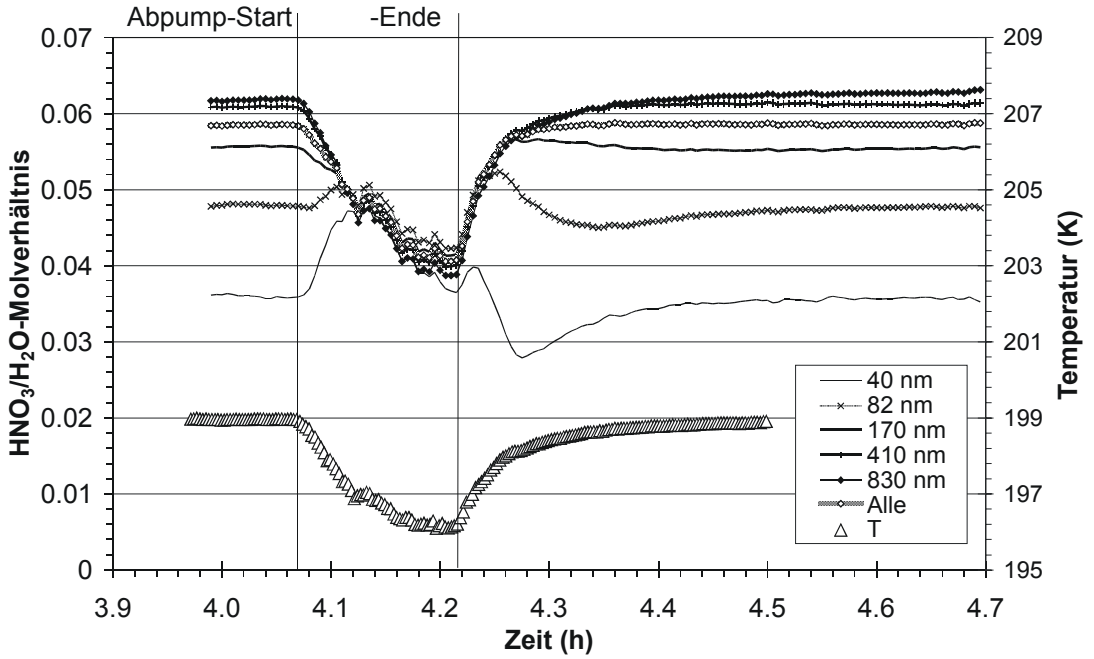

Abb. 6.15 Mit dem PSC-Modell berechneter Verlauf der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse für 6 exemplarische Partikeldurchmesser in der Leewelle. "Alle" bezeichnet den Verlauf des mittleren Molverhältnissen der gesamten kondensierten Phase. Die Rechnung erfolgte für eine Startfeuchte von 100% bezüglich Eis (sofortige Wassernachlieferung). Zur Orientierung ist ebenfalls die Gastemperatur eingezeichnet.

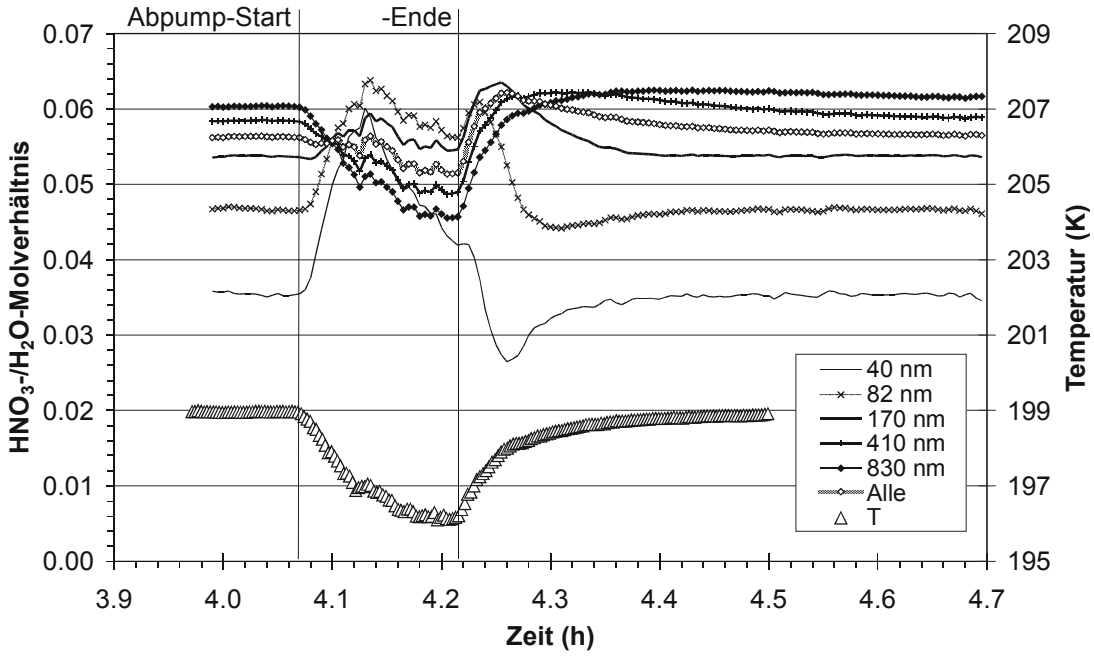

Abb. 6.16 Mit dem PSC-Modell berechneter Verlauf der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse für 6 exemplarische Partikeldurchmesser in der Leewelle. "Alle" bezeichnet den Verlauf des mittleren Molverhältnissen der gesamten kondensierten Phase. Die Rechnung erfolgte für eine Startfeuchte von 84% bezüglich Eis (keine Wassernachlieferung). Zur Orientierung ist ebenfalls die Gastemperatur eingezeichnet.

In beiden Fällen zeigt sich zunächst, dass die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse unterhalb von Partikeldurchmessern von ca. 100 nm stark von der Partikelgröße abhängen. Weil zur Partikelmasse jedoch hauptsächlich Partikel mit Durchmessern >200 nm beitragen, ist der Einfluss durch die größenabhängige Zusammensetzung auf die integrale Zusammensetzung ("Alle" in Abb. 6.15 und Abb. 6.16) bei konstanter Temperatur gering. Im thermodynamischen Gleichgewicht kommt es durch den Kelvin-Effekt zu einer Absenkung des Wasserdampfdruckes über den kleinen Partikeln. Der Kelvin-Effekt für HNO_3 ist ähnlich groß, weil in der Berechnung für HNO_3 nur das Molvolumen der Stoffe unterschiedlich ist. Wegen der in den Partikeln verbleibenden Schwefelsäure wird, wie im Falle erniedrigter relativer Feuchte, die Säurekonzentration erhöht und damit die Löslichkeit von HNO_3 stark herabgesetzt. Dies führt letztlich zu der gezeigten starken Größenabhängigkeit der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse in den Partikeln.

Beim Abkühlen gleichen sich die Zusammensetzungen der verschiedenen Partikelgrößen einander an. Für die Rechnungen mit einer Startfeuchte von 84% bezüglich Eis sind die kleinen Partikel sogar HNO_3-reicher als die großen Partikel. Dies ist auf eine Verarmung der HNO_3-Gasphase und die unterschiedlichen Einstellzeiten für die verschiedenen Partikelgrößen zurückzuführen. Im Falle von einer Startfeuchte von 100% nehmen zunächst die kleinen Partikel sehr schnell HNO_3 und Wasser auf. Die absolut aufzunehmende Wasser- und HNO_3-Menge ist gering und erfolgt deshalb sehr schnell, wodurch sich die Partikel permanent nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase befinden (Meilinger et al. 1995). Bei den größeren Partikeln ist die Wasseraufnahme weiterhin schnell, jedoch dauert die entsprechende Massenaufnahme der HNO_3 in die großen Partikel länger als bei den kleinen Partikeln. Wasser wird durch den um mehrere Größenordnungen höheren Partialdruck viel schneller aufgenommen. Daraufhin sinkt der HNO_3-Anteil in den großen Partikeln. Durch die HNO_3-Aufnahme der Partikel verarmt schließlich die HNO_3-Gasphase. Daraufhin sinken die HNO_3-Anteile auch in den kleinen Partikeln ab. Die Wassermenge in der Gasphase ist mit 10 ppm deutlich größer als die ca. 90 ppb Wasser die sich in den Partikeln befinden. Es kann daher nicht zu einer Verarmung des gasförmigen Wassers kommen. Beim Temperaturausgleich fällt der HNO_3-Anteil in den kleinsten Partikeln nicht sofort ab, sondern kann sogar steigen, denn die größeren Partikel, die sich noch nicht im Gleichgewicht befanden, geben ebenfalls HNO_3 ab. Dadurch wird die HNO_3-Konzentration in der Gasphase erhöht und die kleinen Partikel stellen sich sofort auf diese erhöhte Konzentration ein. Dies ist der entscheidende Schritt der zu einer Erhöhung der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beim Temperaturausgleich führt. Ist der Temperaturausgleich vollendet, dauert es schließlich noch einige Minuten bis alle Partikel wieder im thermodynamischen Gleichgewicht sind.

Bei einer Startfeuchte von nur 84% ist die zur Erreichung des Gleichgewichts notwendige Wasseraufnahme geringer. Die HNO_3-Aufnahme ist wieder kinetisch begrenzt, erfolgt also mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie zuvor. Dadurch kann nun auch für etwas größere Partikel noch das HNO_3/H_2O-Molverhältnis zunächst ansteigen. Während des Temperaturausgleiches verhalten sich auch die etwas größeren Partikel wiederum so, wie es zuvor nur bei den sehr kleinen Partikeln beobachtet werden konnte. Dadurch nimmt schließlich auch das integrale Molverhältnis in dieser Zeit leicht zu.

Aufwärmereignis

Bei der Erwärmung kann das PSC-Modell nicht zur Berechnung des zeitlichen Verhaltens der Zusammensetzung verwendet werden, denn in dieser Phase nimmt das HNO_3-Gesamtmischungsverhältnis deutlich ab. Dieses kann mit dem PSC-Modell nicht berücksichtigt werden. Daher erfolgt der Modellvergleich hier nur mit dem Carslaw-Modell.

Das Befüllen wird mit sehr trockener synthetischer Luft durchgeführt, wodurch der Wasserpartialdruck näherungsweise konstant bleibt. Die Modellrechnungen wurden deshalb wiederum unter der Annahme eines, durch die Wandtemperatur bestimmten, konstanten Wasserpartialdruck durchgeführt. In Abb. 6.17 sind die Carslaw-Modellergebnisse zusammen mit den gemessenen HNO_3/H_2O-Molverhältnissen und der Gastemperatur dargestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der zeitlichen Verläufe. Damit ist auch in dieser Periode der HNO_3-Transport zwischen Gas- und Partikelphase schnell genug, um zu jeder Zeit Partikelzusammensetzungen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht zu ermöglichen. Nimmt man an, dass der systematische Unterschied zwischen Modell und Messung bestehen bleiben sollte, werden in der Aufwärmphase die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse vom Modell allerdings geringfügig überschätzt. Ohne das PSC-Modell lässt sich jedoch nicht prüfen, ob dies durch eine kinetische beschränkte HNO_3-Verdampfung von den großen Partikeln bedingt ist.

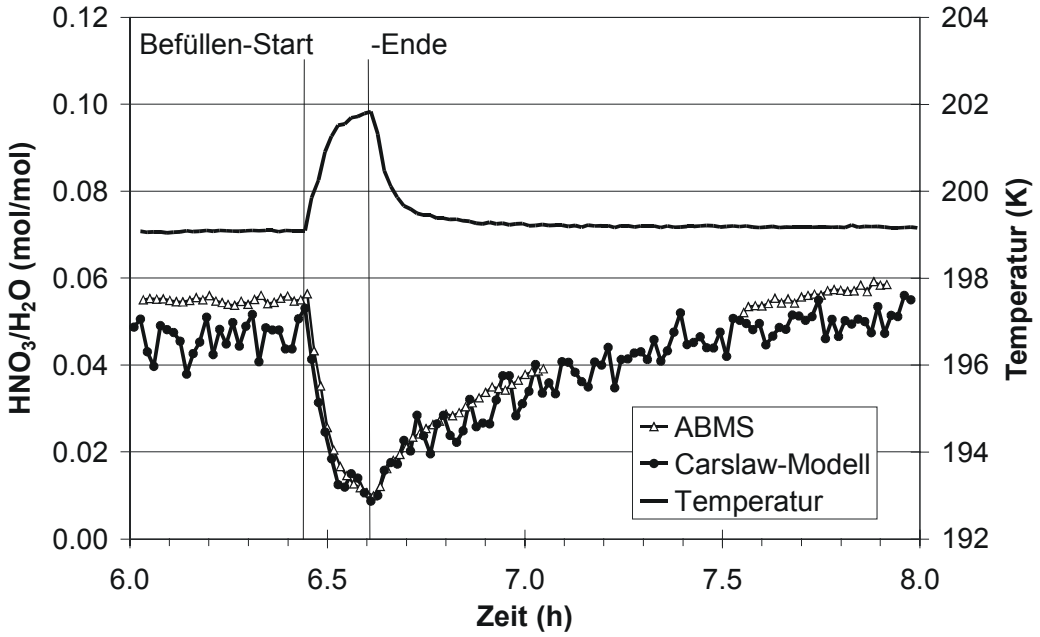

Abb. 6.17 HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beim Aufwärmereignis. Gezeigt sind die ABMS-Messwerte und Carslaw-Modellergebnisse, sowie zur Orientierung die Temperatur.

Erreichte Übersättigungen

Nach derzeitigem Wissen ist die homogene Eisnukleation durch Eisübersättigung der wahrscheinlichste Prozess zur Bildung fester Partikel in der Stratosphäre (Larsen 2000c). Nach Chang et al. (1999) ist für das Gefrieren von ternären Aerosolpartikeln unter stratosphärischen Bedingungen ein Eissättigungsverhältnis von 1,65 oder eine Unterkühlung um 3 K unter den Eisfrostpunkt notwendig.

Während der adiabatischen Abkühlung kommt es in der AIDA-Kammer zu einer Eisübersättigung. Aus der gemessenen Gastemperatur (in der Nähe des ABMS) und dem Eis-Sättigungspartialdruck (nach Marti und Mauersberger, 1993) wurde daher die Eissättigung berechnet (Abb. 6.18). Zusätzlich wurde ebenfalls die NAT-Sättigung bestimmt. Dies erfolgte aus den mit dem PSC-Modell berechneten HNO_3-Gasphasenkonzentrationen und dem NAT-Sättigungspartialdruck nach Hanson und Mauersberger (1988). Insgesamt muss bei der Interpretation der NAT-Sättigungsverhältnisse jedoch berücksichtigt werden, dass diese eine große Unsicherheit aufweisen, bedingt durch die Unsicherheiten bei der Berechnung der HNO_3-Gasphasenkonzentrationen.

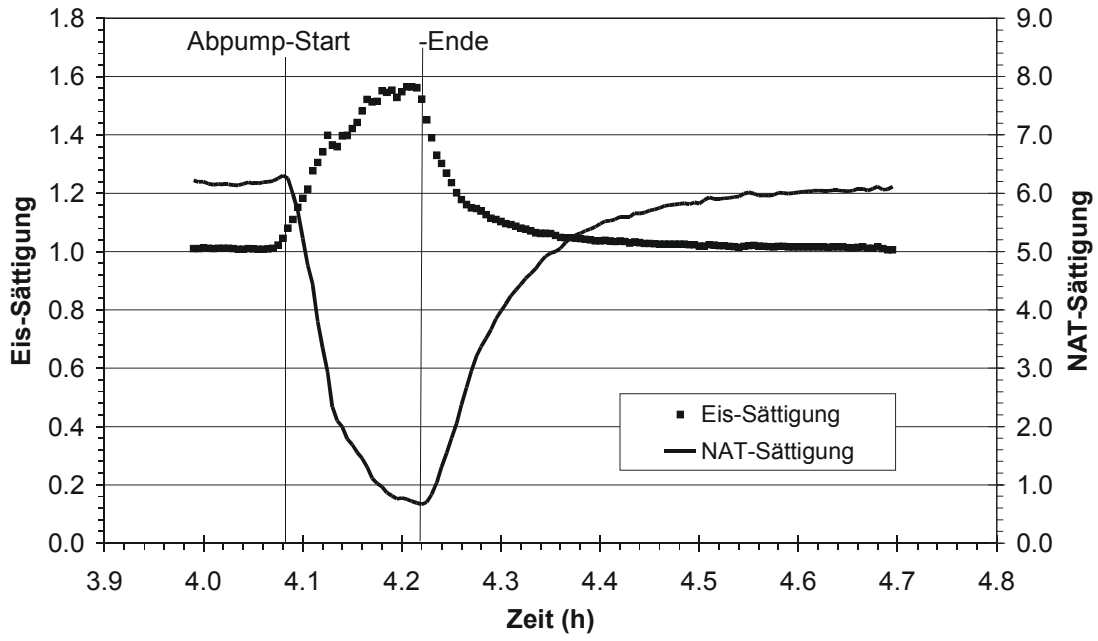

Abb. 6.18 Mit dem PSC-Modell berechneter Verlauf der Eis- und NAT-Sättigung in der Leewelle.

Das maximal erreichte Eissättigungsverhältnis betrug etwa 1,57. Dies setzt wegen der angenommenen, konstanten Partialdrücke unendlich schnelle Wassernachlieferung von den Wänden voraus. Nimmt man keine Nachlieferung von den Wänden an, erhält man hingegen eine maximale Eissättigung von nur etwa 1,3. Die Nachlieferung findet jedoch mit Sicherheit statt. Der wahre Wert dürfte also zwischen beiden Extremen liegen. Es lässt sich daher ein Eissättigungsverhältnis von 1,45±0,10 angeben. Das für

die Nukleation von Eis vorhergesagte Eissättigungsverhältnis wird daher mit der bisher an der AIDA-Kammer vorhandenen Pumpleistung noch nicht erreicht. In Übereinstimmung damit konnte bei den Messungen mit dem ABMS vor und nach der Abkühlung keine Änderung der Partikelzusammensetzungen beobachtet werden, die indirekt auf einen Phasenwechsel hingedeutet hätte. Die hier nicht gezeigten gemessenen Depolarisationverhältnisse waren nur eingeschränkt auswertbar, zeigten aber innerhalb der Fehler ebenfalls keinen Hinweis auf einen Phasenwechsel (A. Nink, pers. Mitteilung).

Das Sättigungsverhältnis von HNO_3 bezüglich NAT betrug vor der Abkühlung über 6 (Abb. 6.18). Die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse der Partikel konnten bis auf geringe Abweichungen immer durch flüssige Partikel, die sich mit der Gasphase im Gleichgewicht befinden, beschreiben werden. Das NAT-Sättigungsverhältnis von 6 reichte in Übereinstimmung mit anderen Experimenten (z.B. Koop et al., 1997a) daher ebenfalls nicht aus, um eine NAT-Nukleation auszulösen.

Während der Abkühlung wird die Gasphase durch die HNO_3-Aufnahme in die Partikel entleert. Dadurch sinkt das NAT-Sättigungsverhältnis unter 1. Ist auf der Wand durch die HNO_3-Adsorption NAT gebildet worden, so würde es der Gasphase gegenüber instabil und von der Wand abdampfen. Die sich einstellende NAT-Sättigung ist jedoch ebenfalls abhängig von der Nachlieferung des Wassers von den Wänden. Ist diese Nachlieferung begrenzt oder findet sie im Extremfall gar nicht statt, so sinkt das Sättigungsverhältnis gegenüber NAT nur auf etwa 2,5. Zusätzlich wird HNO_3 auch noch von außen zugeführt, so ist es eher unwahrscheinlich, dass die Wände als HNO_3-Quelle beim Kühlen in Frage kommen. Es muss jedoch damit gerechnet werden, dass die Stärke der HNO_3-Wandsenke in dieser Periode erheblich abnimmt.

Analyse der Messfehler

Die systematischen Unterschiede in den HNO_3-H_2O-Molverhältnissen liegen innerhalb der mit den Monte-Carlo-Rechnungen ermittelten statistischen Fehler der Carslaw-Modellrechnung. Mit den Monte-Carlo-Rechnungen ist es außerdem möglich den Einfluss der einzelnen statistischen Fehler auf den Gesamtfehler zu bestimmen. Es wurden deshalb Rechnungen durchgeführt, bei denen jeweils nur eine Fehlerquelle berücksichtigt wurde. Als Eingabewerte wurden bei diesen Rechnungen Mittelwerte von Messdaten aus der Periode mit konstanten Partikelzusammensetzungen vor der Abkühlung verwendet. Die sich daraus ergebenden Häufigkeitsverteilungen sind in Abb. 6.19 dargestellt.

Es zeigt sich, dass der Fehler durch Ungenauigkeiten der Druckmessung zu vernachlässigen ist. Die Hauptfehlerquellen sind die Bestimmung der H_2SO_4-, H_2O- und HNO_3-Gesamtkonzentrationen. Der Fehler durch die Ungenauigkeit der Temperaturmessung ist deutlich geringer. Wie aus dem Vergleich der Maxima der Fehlerverteilungen von AlleFehler und dp ersichtlich, führt die Berücksichtigung der statistischen Fehler dazu, dass sich der wahrscheinlichste Wert für das Molverhältnis von dem aus den Messmittelwerten berechneten unterscheidet. Die Abweichung beträgt in diesem Fall etwa 10% und würde im Vergleich zu den auf den Messmittelwerten beruhenden Berechnungen zu noch niedrigeren Molverhältnissen führen und daher die systematische Differenz zwischen Modell und Messung

vergrößern. Die Asymmetrien der berechneten Fehlerverteilungen beruhen dabei nicht auf Artefakten durch asymmetrische Eingabeverteilungen. Dies wurde anhand der gültigen Eingabewerte kontrolliert.

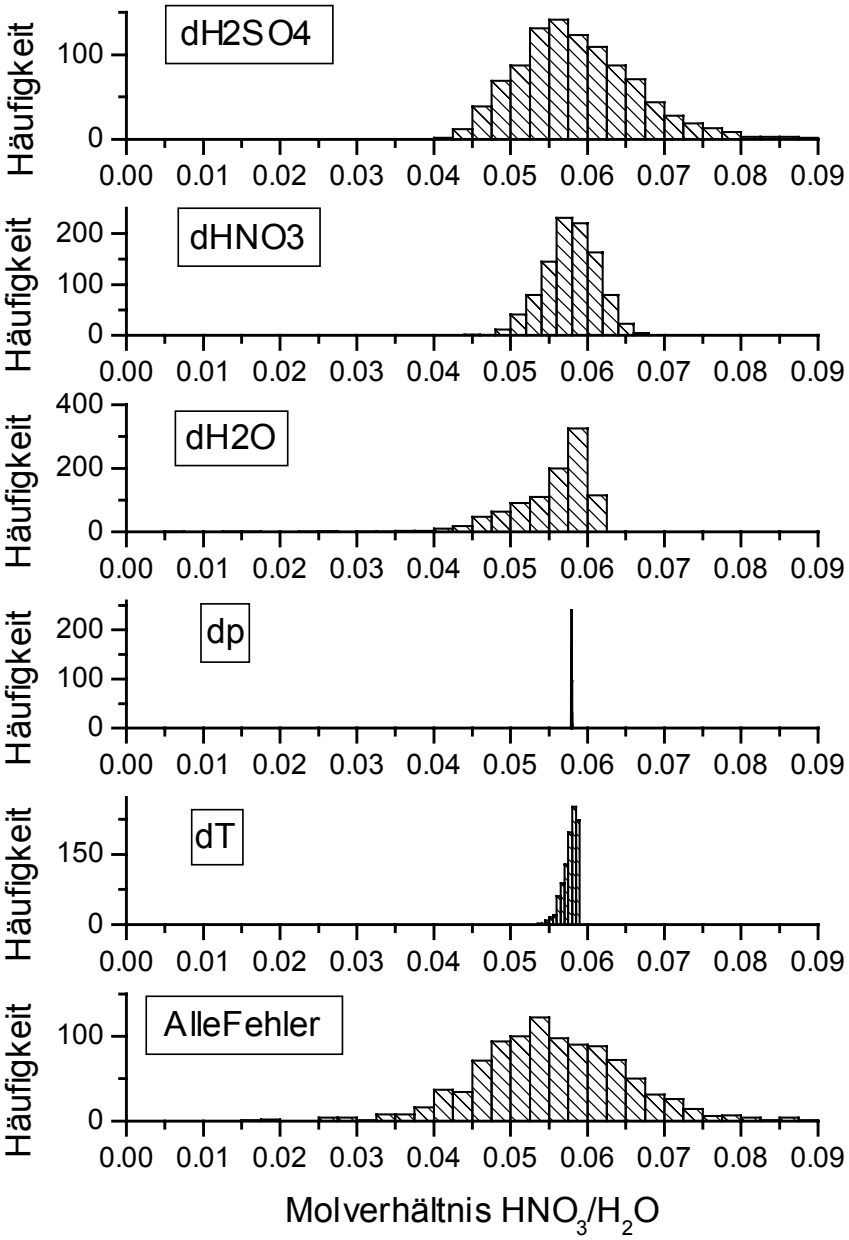

Abb. 6.19 Monte-Carlo-Rechnungen mit nur je einer Fehlerquelle. Dabei sind die Fehlerquellen wie folgt bezeichnet: dH2SO4: Schwefelsäure, dHNO3: Gesamt-Salpetersäure, dH2O: Wasser, dp: Druck, dT: Temperatur, AlleFehler: Rechnung mit allen Fehlerquellen.

Für das gezeigte Experimente liegt wegen eines technischen Defekts am LTPDMPS keine Partikelgrößenverteilungen vor. Die Partikelanzahlkonzentration, mit denen die

Abnahme der H_2SO_4-Mischungsverhältnisse skaliert wurde, nahm über weite Teile des Experimentes mit einer e-Werts Zeit von ca. 13,4 h ab. In vergleichbaren Experimenten für die LTPDMPS-Daten vorliegen, nahmen die Partikelvolumina in ca. 21 h um 1/e ab. Es gab jedoch auch Experimente in denen die Volumenabnahme schneller erfolgte. Die Abnahme war dabei jeweils annähernd exponentiell. Nimmt man an, dass in diesem Experiment eine zeitliche Abnahme der Partikelvolumina mit einer e-Werts-Zeit von 21 h erfolgte, kann damit der maximale systematische Fehler, der durch die Verwendung der Anzahlkonzentrationen eingeführt wurde, berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb. 6.20 gezeigt.

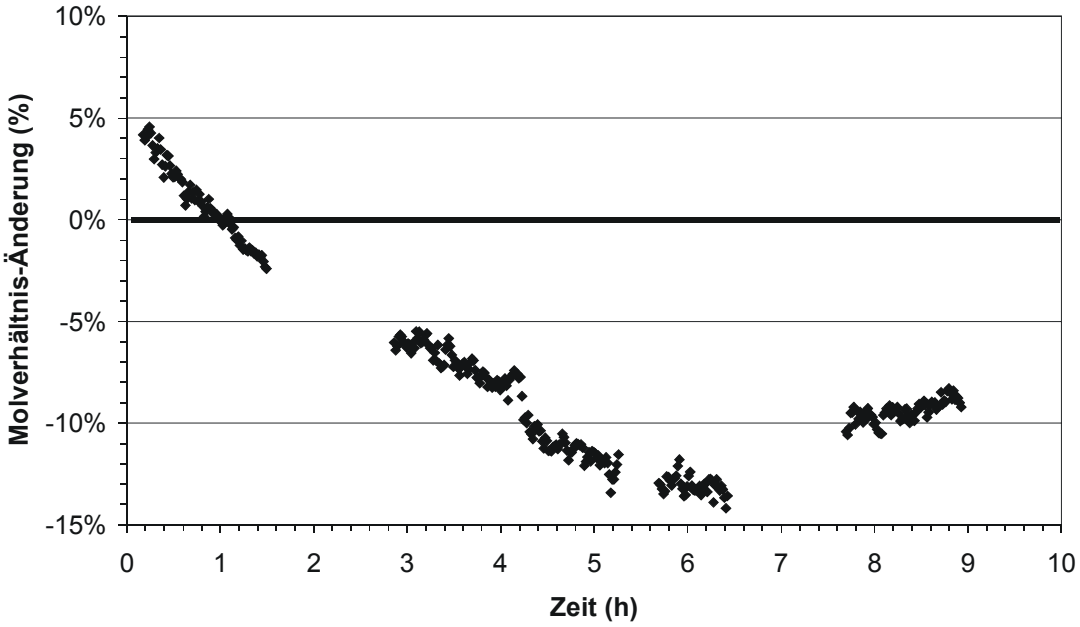

Abb. 6.20 Änderung des modellierten HNO_3/H_2O-Molverhältnisses unter der Annahme, dass die H_2SO_4-Konzentrationen nicht mit der Abnahme der Anzahl der Partikel skalieren, sondern mit einer fixen exponentiellen Abnahme von 21 h (1/e-Zeit). Negative Werte bedeuten, dass die mit den CPC-Daten modellierten Ergebnisse zu groß sind.

Die Normierung der Partikelsignale auf die Sulfatmessungen mit den Filterprobenahmen erfolgte für den Zeitpunkt 1 h. Die Abbildung zeigt die prozentuale Abweichung der mit dem Modell berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse, die sich ergibt, wenn statt der Anzahlkonzentration eine konstante Massenabnahme mit einer 1/e-Zeit von 21 h verwendet wird. Die Massenabnahme durch das Abpumpen wurde ebenfalls berücksichtigt. Mit Ausnahme der Zeit vor der Normierung sind die auf Basis der Anzahlkonzentrationen modellierten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse zu groß. Es ergibt sich ein maximaler systematischer Fehler von 14%.

6.2.2 Experiment bei 188 K

6.2.2.1 Experimentverlauf und Messergebnisse

Der Ablauf bei diesem Experiment entspricht im wesentlichen dem vorangegangen Experiment bei 199 K. Die Verläufe von Druck, Wand- und Gastemperaturen sind in Abb. 6.21 gezeigt. Das Ende der Partikeleinleitung wurde wiederum willkürlich als Zeitnullpunkt des Experimentes festgelegt. Die Einstellung von konstanten Partikelzusammensetzungen wurde, wie noch gezeigt wird, in diesem Experiment nie vollständig erreicht. Trotzdem wurde ca. 6 Stunden nach Partikeleinlass eine Abkühlung durch Druckabsenkung ausgelöst. Gut 2,5 Stunden später wurde zum adiabatischen Erwärmen der Druck wieder auf 140 hPa angehoben. Dabei wurde die Einleiterate bei der Wiederbefüllung der Kammer erneut so gewählt, dass sich eine dem Betrage nach ähnliche Temperaturstörung wie bei der Abkühlung ergab. Die maximale Temperaturdifferenz betrug dabei jeweils ca. 3 K. Auch in diesem Experiment kam es zu wiederum zu einer leichten Temperaturerhöhung um wenige Zehntel Grad durch die Drift der Temperatursteuerung der Kammer. Außerdem wird die Wandtemperatur systematisch über der Gastemperatur gemessen, was auf einen Kalibrationsfehler schließen lässt.

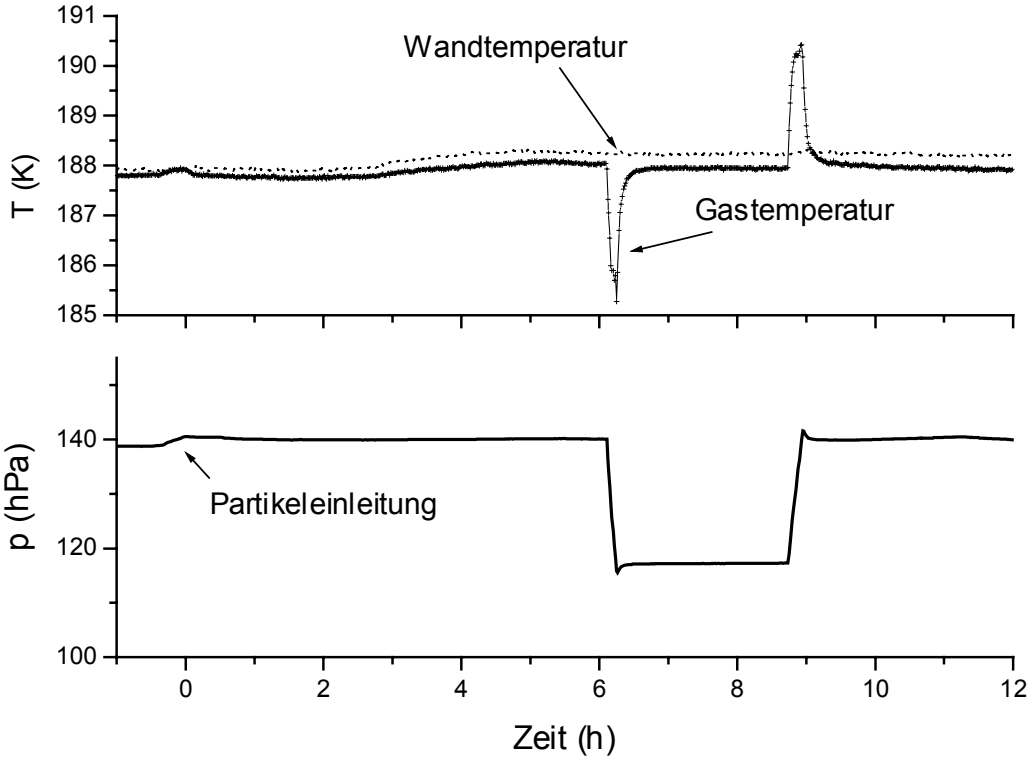

Abb. 6.21 Zeitlicher Verlauf von Druck (unten), Gastemperatur (oben, Kreuze) und Wandtemperatur (oben, gepunktet).

Die H_2O-Messungen (Abb. 6.22) waren durch die um etwa einen Faktor 5 niedrigeren Wasser-Mischungsverhältnisse nochmals erschwert. Bei dem hier erwarteten Taupunkt von 188 K braucht der Taupunktsensor bis zu einer Stunde, um stabile Messwerte zu liefern. Bezogen auf den Druck und die Temperatur in der AIDA entspricht der nach Marti und Mauersberger (1993) erwartete Sättigungspartialdruck einem Mischungsverhältnis von 1,7 ppm. Der Anteil von Wasser im Aerosol (bis zu 0,3 ppm) ist nicht zu vernachlässigen, weil er zum größten Teil in der beheizten Probenahmeleitung verdampft. Dies erklärt den Anstieg der Feuchte bei der Zugabe des Schwefelsäureaerosols jedoch nicht annähernd. Im weiteren Verlauf wurden die Messartefakte noch größer, so dass auch in diesem Fall die Frostpunktmessungen nicht für die Modellrechnungen eingesetzt werden konnten.

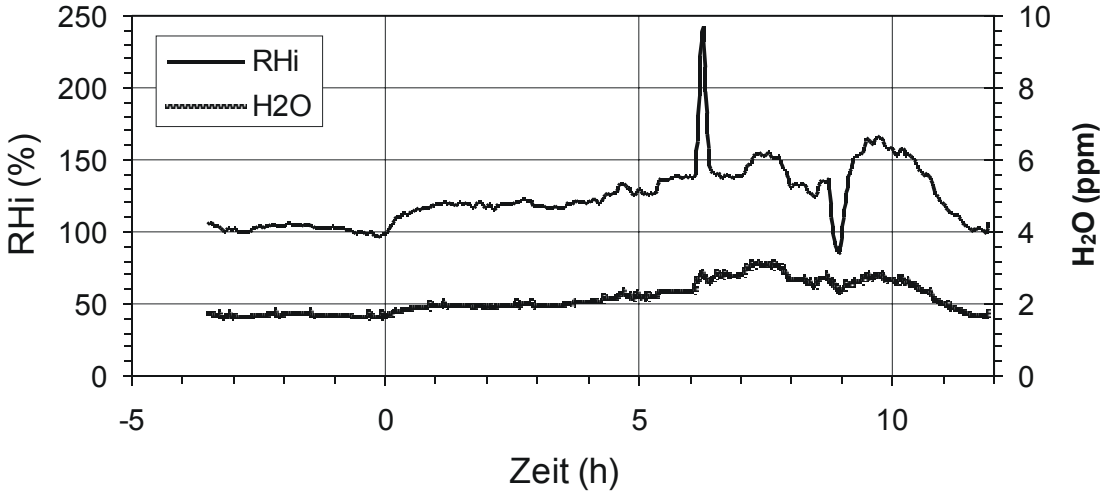

Abb. 6.22 Scheinbarer Verlauf von Wasser-Mischungsverhältnis und relativer Feuchte bei Experiment 13, gemessen mit dem Frostpunkthygrometer. Bezugstemperatur für die relative Feuchte ist die mittlere Gastemperatur.

Die kontinuierliche Einleitung von gasförmiger HNO_3 ohne Partikelbildung erwies sich in diesem Experiment als besonders schwierig. Die maximale HNO_3-Einleiterate bei der keine Partikelbildung beobachtet wurde betrug schließlich ca. 1,8 ppb/h bezogen auf das AIDA-Volumen beim Druck und Temperatur des Experimentes (Kryostattemperatur: -50°C, Verdünnung 1:14). Entsprechend niedrig war die Konzentration gasförmiger HNO_3. Daher konnte aus den CIMS Messungen mit 0,4 ppb nur eine Obergrenze für die HNO_3-Gasphasenkonzentration vor dem Experiment ermittelt werden. Die daraus berechnete Untergrenze für die Geschwindigkeitskonstante für den Verlust von HNO_3 an der Wand ergab: $k_w > 4{,}5\ h^{-1}$.

Nach vollständiger Durchmischung der Kammer betrug die Partikelanzahl-konzentrationen (Abb. 6.23) zu Beginn des Experimentes 5000 Part./cm^3. Aus der ionenchromatographischen Analyse der Filterprobenahme wurde eine H_2SO_4-

Konzentration von 9,7 ppb für t = 1 h bestimmt. Auf Basis dieser Konzentration wurden die aus den CPC-Messdaten berechneten Partikelanzahldichten für die Skalierung der zeitlichen Abnahme der H_2SO_4-Mischungsverhältnisse verwendet.

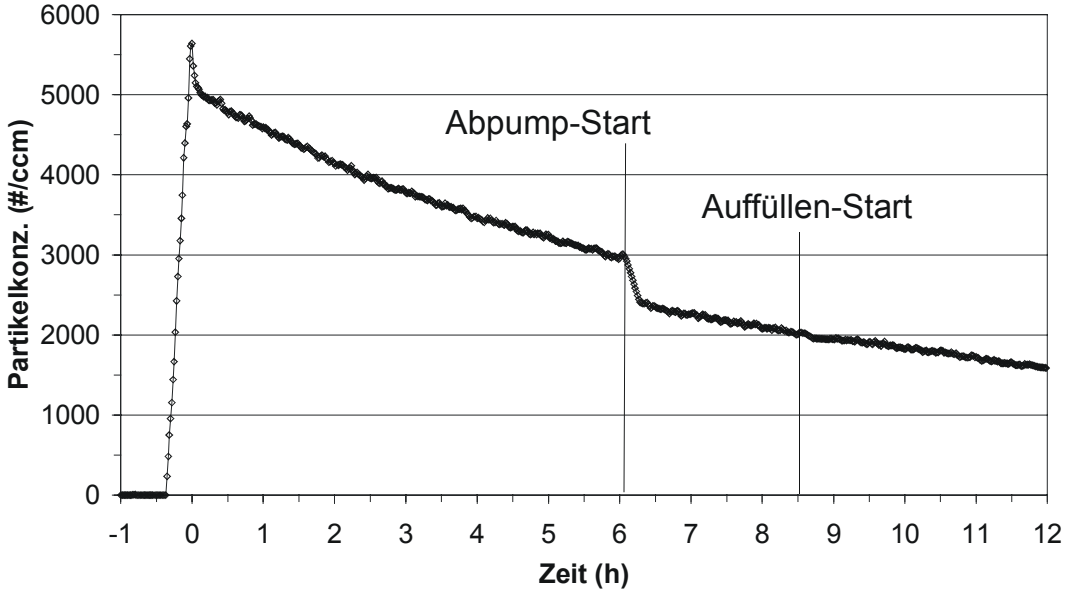

Abb. 6.23 Partikelkonzentrationen und Streulichtsignal bei Experiment 14.

Die HNO_3-Gesamtkonzentration (Abb. 6.24) steigt direkt nach dem Partikeleinlass mit 2,6 ppb/h schneller als die durch die Nachmessung der Quellstärke der HNO_3-Einleitung berechnete Rate von 1,8 ppb/h. Weil eine HNO_3-Nachlieferung von den Wänden bei hoher relativer Feuchte nicht erwartet wird, ist davon auszugehen, dass die Quellstärke tatsächlich höher gewesen ist. Für die korrigierte Untergrenze der Geschwindigkeitskonstanten für den Wandverlust ergibt sich daraus: $k_w > 6{,}5\ h^{-1}$.

Durch die geringe Konzentration von gasförmiger HNO_3 in diesem Experiment entspricht die mit dem CIMS bestimmte HNO_3-Konzentration mit einer geringen Abweichung der HNO_3-Konzentration in den Partikeln. Die Messergebnisse von CIMS und ABMS (Abb. 6.24 und Abb. 6.25) zeigen daher beide einen stetigen Anstieg der HNO_3-Anteile im Aerosol bis zur Abkühlung bei t = 6 h. Innerhalb dieser Zeit wird also keine konstante Partikelzusammensetzung erreicht. Verantwortlich dafür ist die geringe Rate der kontinuierlichen HNO_3-Einleitung. Nach der Abkühlung ist das HNO_3-Mischungsverhältnis geringer als vor dem Abpumpen. Ein Fehler der Druckkorrektur des CIMS von etwa 20% ist, nach den Kalibrationen und den in anderen Experimenten aufgetretenen Variationen mit dem Druck, nicht zu erwarten.

Beim Aufwärmereignis (t = 8,7 h) sinken die HNO_3-Gesamtkonzentrationen um 60%, also stärker als durch die Verdünnung zu erwarten ist. Wie im vorherigen Experiment ist dies durch den erhöhten HNO_3-Fluss zur Wand verursacht, der aus der in der Erwärmung ansteigenden HNO_3-Gasphasenkonzentration resultiert. Nachdem die Gastemperatur wieder die Wandtemperatur erreicht hat, stiegen die dadurch

abgesenkten HNO_3-Gesamtkonzentrationen und HNO_3/H_2O-Molverhältnisse erneut an.

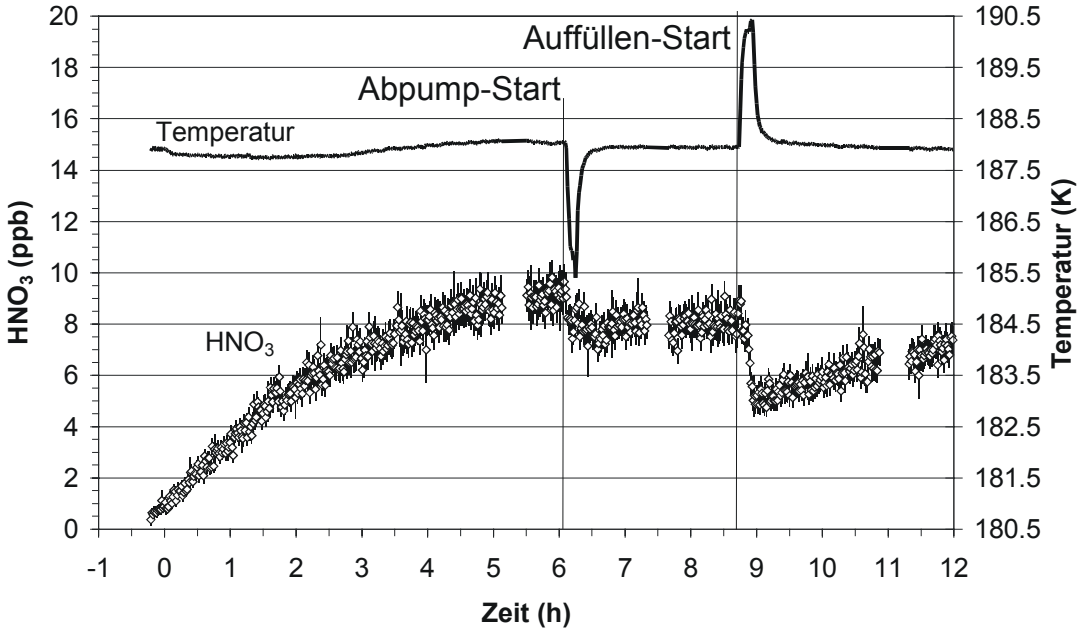

Abb. 6.24 HNO_3-Konzentrationen im Experiment 14.

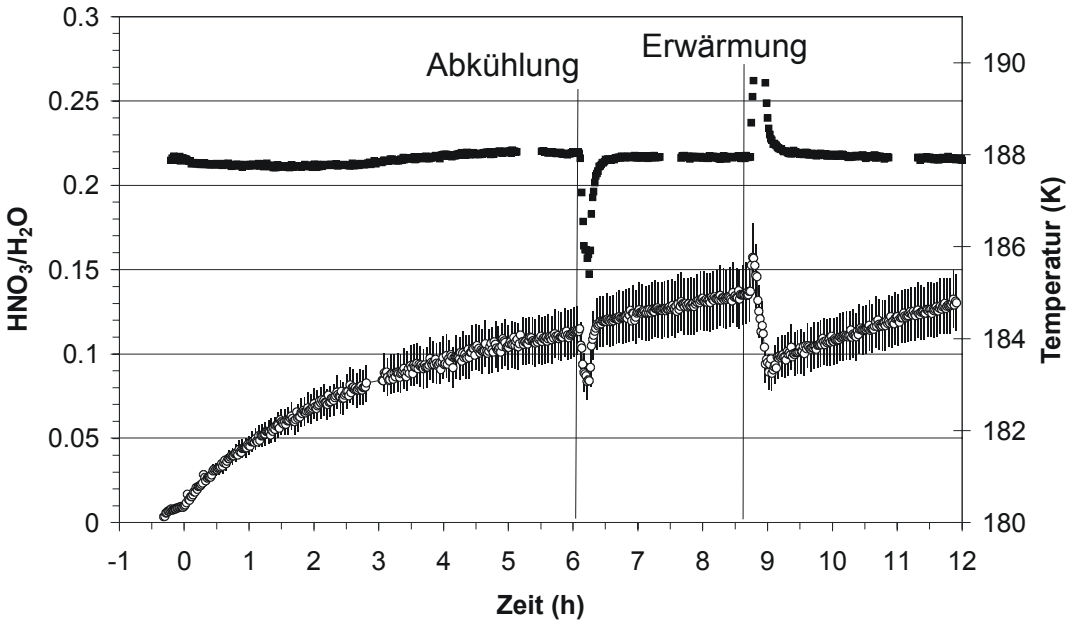

Abb. 6.25 HNO_3/H_2O Molverhältnisse gemessen mit dem ABMS.

6.2.2.2 Modellvergleich und Diskussion

Messzeiten konstanter Temperatur

Auch für dieses Experiment wurden Modellrechnungen mit der analytischen Form des Modells von Carslaw (Carslaw, 1995a) durchgeführt. Die Eingabeparameter Druck, Temperatur und HNO_3-Gesamtkonzentration wurden direkt den Messdaten entnommen. Die Feuchte konnte nur aus der Wandtemperatur berechnet werden und wie zuvor wurde die zeitliche Abnahme der H_2SO_4-Konzentration mit den Partikelanzahldichten skaliert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für den gesamten Verlauf des Experimentes sind in Abb. 6.26 gezeigt.

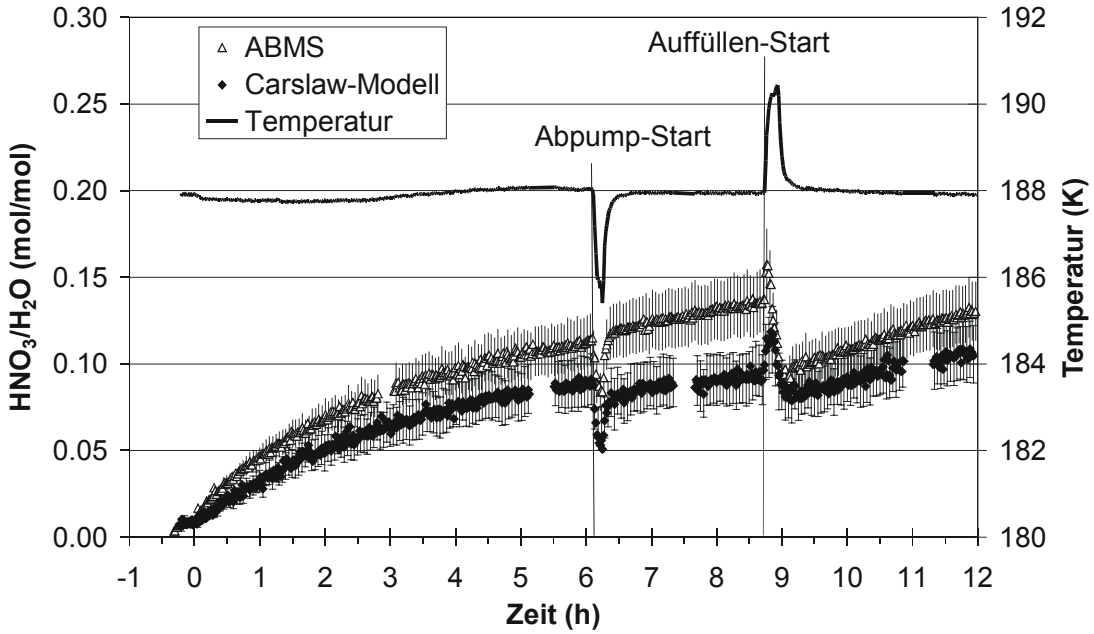

Abb. 6.26 Vergleich zwischen mit dem ABMS gemessenen und mit dem Modell von Carslaw aus den Messmittelwerten berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse. Angegeben sind neben den Fehlern des ABMS, die 50%-Konfidenzintervalle der mit den Monte-Carlo-Rechnungen bestimmten Fehlerverteilungen, sowie zur Orientierung die Gastemperatur.

Die berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse sind erneut systematisch niedriger als die gemessenen. Während der HNO_3-Aufnahme direkt nach H_2O/H_2SO_4-Partikelzugabe (bei t = 0) überlappen sich die Fehlerbalken von Messung und Rechnung, im Ggensatz zur entsprechenden Periode des Experimentes bei 199 K, vgl. Abb. 6.11. In der Zeit zwischen adiabatischen Kühlen und Wärmen sind die Abweichungen zwischen Modell und Messung jedoch größer als die berechneten Unsicherheiten beider. Durch die Abkühlung kann sich möglicherweise das HNO_3-Einleiteverhalten ändern, so könnte bei tieferer Temperatur die Schwelle zur Partikelbildung im HNO_3-Einlassbereich überschritten werden. Die dann neu gebildeten Partikel aus HNO_3 und Wasser müssten nach dem Temperaturausgleich über einen Zeitraum von Stunden stabil bleiben. Die

Partikel würden erst in der Aufwärmphase der Leewelle verschwinden. Das Zeitfenster für eine Partikelbildung ist recht kurz, so dass bei der geringen HNO_3-Nachfüllrate bei diesem Experiment nur maximal 0,5 ppb HNO_3 in Partikel umgesetzt werden könnten. Je nach Phase, Größe und Anzahl dieser Partikel würde die integrale Messung der Partikelzusammensetzung gestört werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Aufgrund der bestehenden Unsicherheiten bezüglich der Druckkorrektur von CPC und CIMS, kann die beobachtete Differenz letztlich jedoch nicht eindeutig interpretiert werden. In zukünftigen Experimenten sollte daher nach Einstellung einer konstanten HNO_3-Einleiterate ein Zyklus von adiabatischem Kühlen und Erwärmen durchgeführt werden, um an Hand der Streulichtmessung zu überprüfen, ob es in dieser Periode zu einer Partikelbildung durch die HNO_3-Zufuhr kommt.

Nach der Erwärmung überlappen sich die Fehlerbalken von Messung und Modell wieder. Die Partikelzusammensetzungen lassen sich also vor der Abkühlung und nach der Erwärmung als flüssige ternäre Lösungströpfchen beschreiben, die sich im Gleichgewicht mit der Gasphase befinden. Über die Ursache der zwischenzeitlichen Abweichung kann nur spekuliert werden. Da sich die Zeit zwischen Abpumpen und Wiederauffüllen nur durch den von 140 hPa auf 117 hPa erniedrigten Totaldruck von den Zeiten davor und danach unterschied, könnte die Abweichung auch auf eine falsche Druckkorrektur des CIMS-, CPC- und/oder ABMS-Gerätes zurückzuführen sein.

Die Modellergebnisse zur Konzentration der gasförmigen HNO_3 sind in Abb. 6.27 gezeigt. Die vor dem Partikeleinlass gemessene HNO_3-Konzentration war für eine genaue Quantifizierung zu niedrig, als obere Grenze wurde 0,4 ppb bestimmt. In den ersten Stunden des Experimentes ist die Konzentration von gasförmiger HNO_3 durch die frisch eingeleiteten Schwefelsäurepartikel gestört. Obwohl die Partikel keine vollständige Sättigung erreichen, ändert sich die Konzentration gasförmiger HNO_3 nach 4 Stunden nur noch sehr langsam. Die modellierten HNO_3-Konzentrationen erreichen (0,13 +0,12 -0,06) ppb. Wiederum lässt sich die Wandrate abschätzen. Es ergibt sich mit der korrigierten HNO_3-Einlassrate von 2,6 ppb/h: $k_w = (20 +17 -10)\ h^{-1}$. Die Unsicherheit ist sehr groß, dennoch sind die Wandverlustraten in beiden hier betrachteten Experimenten von ähnlicher Größe, wobei sich die Verlustrate bei tieferen Temperaturen möglicherweise noch etwas erhöht.

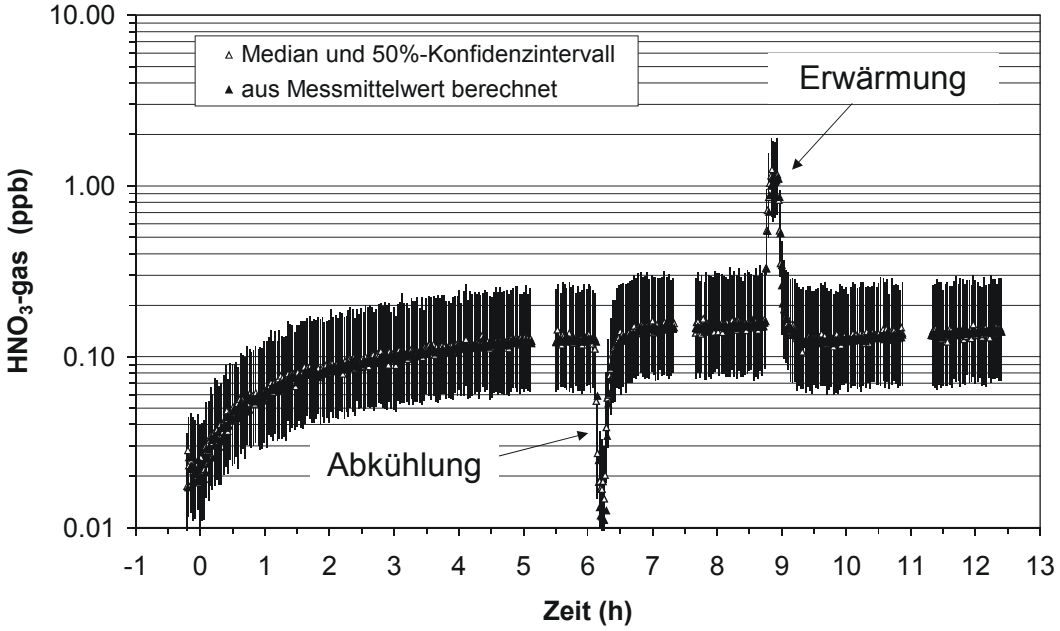

Abb. 6.27 Mit dem Gleichgewichtsmodell berechnete HNO_3-Gasphasenkonzentrationen. Angegeben sind neben den aus den Messmittelwerten berechneten Konzentrationen die 50%-Konfidenzintervalle und Mediane der modellierten Fehlerverteilungen.

Abkühlereignis

Neben dem Carslaw- Modell wird erneut das PSC-Modell für die Periode der adiabatischen Abkühlung herangezogen. Beim Temperaturausgleich nach dem Kühlen kommt es diesmal nicht zu einem, gegenüber der Zeit vor der Abkühlung, erhöhten HNO_3/H_2O-Molverhältnis beim Temperaturausgleich (Abb. 6.28). Wiederum wurde das Molverhältnis zunächst unter der Annahme konstanter Wasserpartialdrücke berechnet. Die Rechnungen mit niedriger Startfeuchte, wie sie für das vorherige Experiment gezeigt wurden, ergaben keine Unterschiede im relativen Verlauf der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse und werden hier nicht gezeigt. Abgesehen von der auch außerhalb des Abkühlereignisses aufgetretenen systematischen Differenz stimmen Modelle und Messung überein.

Bei den durch das PSC-Modell berechneten größenaufgelösten HNO_3/H_2O-Molverhältnissen in den Partikeln (Abb. 6.29) zeigte sich, dass es in diesem Fall zu einem drastisch unterschiedlichen Verhalten der großen und kleine Partikel kommt als bei 199 K, vg. Abb. 6.16. Die Konzentration von gasförmiger HNO_3 ist demnach so gering, dass in sämtlichen betrachteten Partikeln das HNO_3/H_2O-Molverhältnis mit dem Beginn der Kühlung abnimmt. Nur für die kleinsten Partikel mit 40 nm Durchmesser ist noch eine schwache Abweichung von diesem Verhalten erkennbar, die sich aufgrund der geringen Masse in dieser Größenklasse nicht auf die integrale Messung der Molverhältnisse auswirken kann. Insgesamt können die Partikel also erneut als flüssige Lösungströpfchen im thermodynamischen Gleichgewicht beschrieben werden.

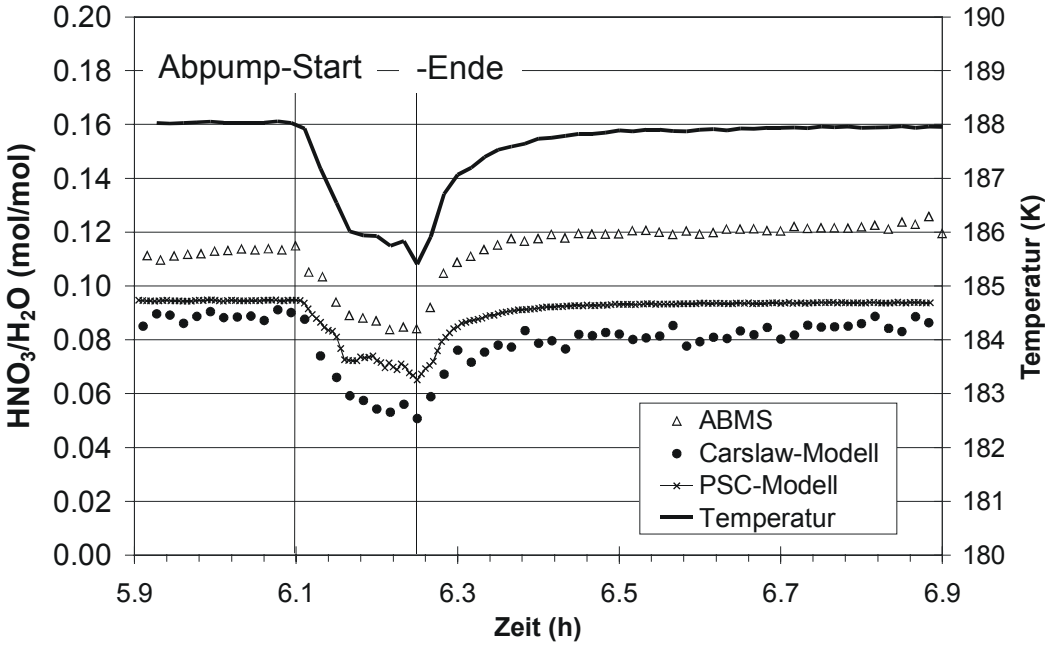

Abb. 6.28 HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beim Abkühlereignis. Gezeigt sind die ABMS-Messwerte, Carslaw- und PSC-Modellergebnisse, sowie zur Orientierung die Gastemperatur. Beide Modellrechnungen erfolgten unter der Annahme konstanter Wasser-Partialdrücke.

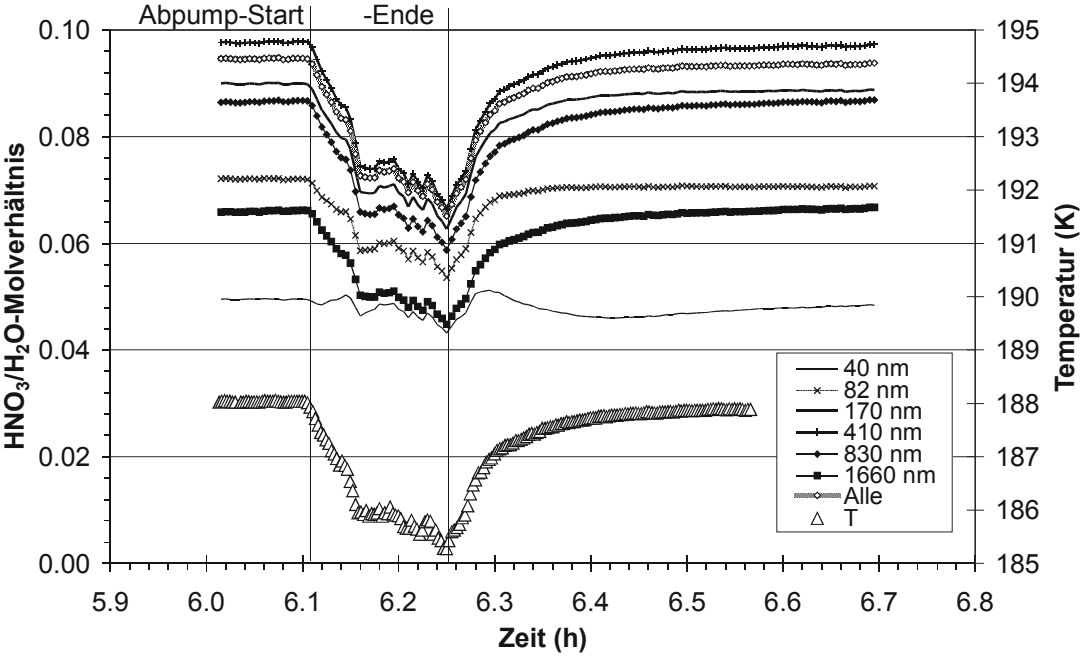

Abb. 6.29 Mit dem PSC-Modell berechneter Verlauf der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse für 6 exemplarische Partikeldurchmesser in der Leewelle. "Alle" bezeichnet den Verlauf des mittleren Molverhältnisses der gesamten kondensierten Phase. Die Rechnung erfolgte für einen konstanten Wasserpartialdruck (sofortige Wassernachlieferung). Zur Orientierung ist ebenfalls die Gastemperatur eingezeichnet.

Im Gegensatz zum vorherigen Experiment können die größeren Partikel während der im Modell zur Verfügung stehenden Zeit nicht vollständig wieder zum thermodynamischen Gleichgewicht zurückkehren. Für den in den Messungen beobachteten langsamen Anstieg der Molverhältnisse reicht diese langsame Drift jedoch nicht aus. Daraus folgt, dass die beobachtete Zunahme allein auf der langsamen HNO_3-Nachlieferung von außen beruht. Dafür spricht auch, dass der Anstieg der gemessenen und berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnisse nach dem Abkühlereignis mit gleicher Steigung fortgesetzt wird, wenn auch mit einem konstanten Versatz.

Aufwärmphase

Der Vergleich zwischen Carslaw-Modellrechnung und ABMS-Messungen ist vergrößert in Abb. 6.30 gezeigt. Übereinstimmend zwischen Modell und Messung kommt es, bedingt durch die kurzzeitige Erhöhung der Konzentration gasförmiger HNO_3 durch ausgasende Partikel, zunächst zu einer Erhöhung der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse. Durch den Verlust der HNO_3 an den Wänden wird dann jedoch die HNO_3-Gesamtmenge verringert, wodurch das Molverhältnis schließlich abnimmt.

Die in der Periode zwischen Abkühl- und Aufwärmereignis beobachtete stärkere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten HNO_3/H_2O-Molverhältnissen verschwindet vollständig beim Erwärmen. Allerdings verlaufen Messung und Modell erst 0,2 h nach Druckausgleich wieder mit einem ähnlichen Offset wie vor der Druckabsenkung. Ob dies auf der kinetisch begrenzten Aufnahme und Abgabe von HNO_3 beruht, lässt sich ohne die Rechnungen mit dem PSC-Modell nicht klären.

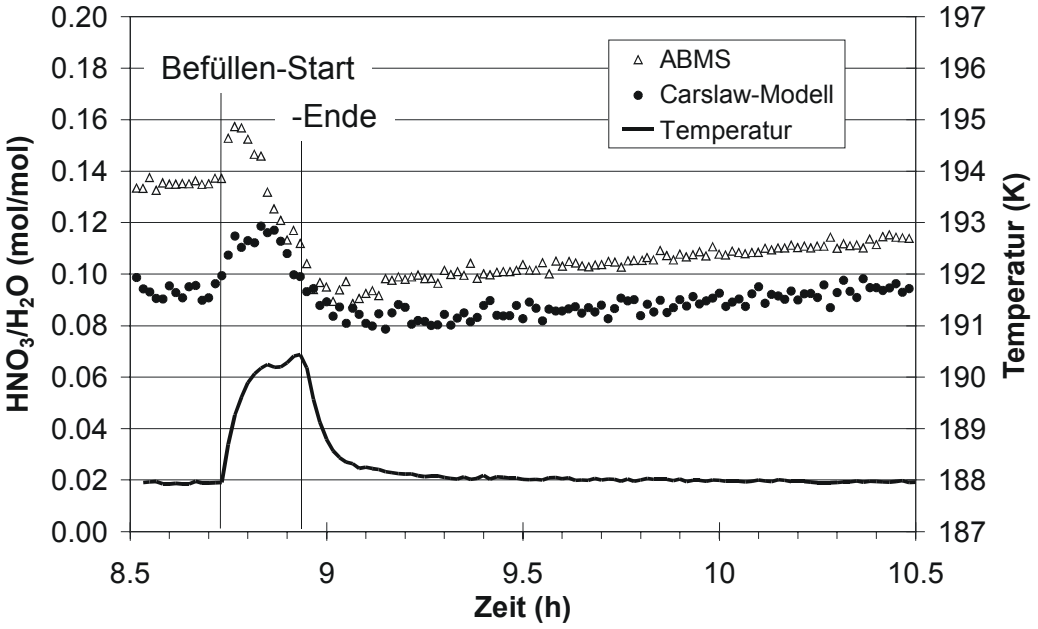

Abb. 6.30 HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beim Aufwärmereignis. Gezeigt sind die ABMS-Messwerte und Carslaw-Modellergebnisse, sowie zur Orientierung die Temperatur.

Erreichte Übersättigungen

Die für dieses Experiment berechneten Eissättigungsverhältnisse erreichten ca. 1,55 unter der Annahme, dass der Wasserpartialdruck beim Abpumpen konstant gehalten wird. Würde kein Wasser von den Wänden nachgeliefert werden, ergäbe sich nur ein Verhältnis von 1,3 (Abb. 6.31). Ähnlich wie beim Experiment bei höherer Temperatur konnte nach der Abkühlung kein Hinweis auf einen Phasenwechsel gefunden werden. Die Streulichtmessungen in diesem Experiment waren allerdings durch starke, technisch bedingte Artefakte gestört, im Rahmen der dadurch großen Messunsicherheit wurde jedoch kein Phasenwechsel beobachtet (pers. Mitteilung von A. Nink). Auch in diesem Experiment konnte daher die Vorhersage von Modellrechnungen und Messungen bestätigt werden, die bei diesen Eisübersättigungen kein Gefrieren voraussagen bzw. gefunden haben (Tabazadeh et al. 1997a und Chang et al. 1999).

Das NAT-Sättigungsverhältnis war gegenüber dem vorherigen Experiment noch einmal deutlich erhöht und erreichte in den Perioden konstanter Temperatur Werte über 20. Während des Abkühlereignisses fiel es dann auf etwa 4, bzw. 10 wenn keine Wassernachlieferung berücksichtigt wird. Die Zunahme der NAT-Übersättigung beim Beginn der Abkühlung in Abb. 6.31 ist darauf zurückzuführen, dass in den PSC-Modellrechnungen die relative Feuchte im thermodynamischen Gleichgewicht knapp unter 100% lag. Eine Nachlieferung von HNO_3 von den Wänden kann in der Abkühlphase dieses Experimentes, unter der Voraussetzung dass sich dort NAT befindet, ausgeschlossen werden.

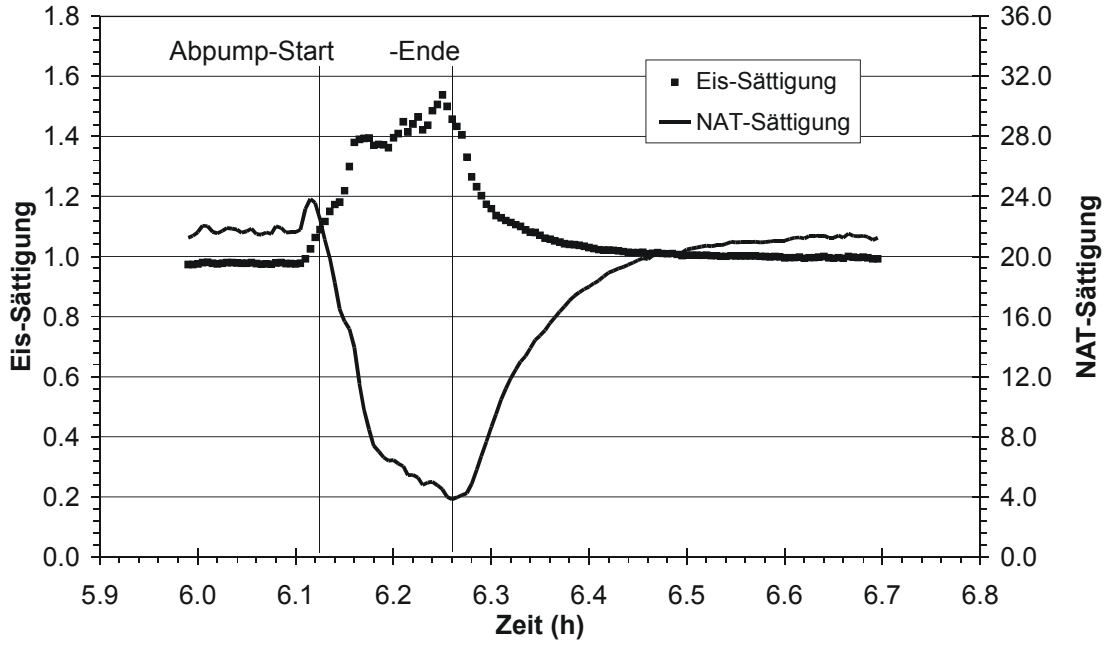

Abb. 6.31 Mit dem PSC-Modell berechneter Verlauf der Eis- und NAT-Sättigung in der Leewelle.

Analyse der Messfehler

Die genauere Untersuchung der einzelnen Fehlerquellen zeigte erneut, dass die Fehler der Bestimmung von Schwefelsäure- und Wassermessungen am stärksten zum Gesamtfehler der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse beitragen. Der Unsicherheit durch die HNO_3-Bestimmungen mittels CIMS hatte jedoch einen deutlich geringeren Einfluss als im Experiment bei höherer Temperatur. Anders als dort stimmt das wahrscheinlichste Molverhältnis, also das Maximum der Fehlerverteilung AlleFehler in Abb. 6.32, mit dem aus den Messmittelwerten berechneten Wert gut überein.

Die Variation der Eingabewerte hat für die HNO_3-Gasphasenkonzentration eine andere Wirkung als für die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse (Abb. 6.33). Besonders auffällig ist, dass die Unsicherheit der H_2O-Messung den Gesamtfehler nahezu vollständig dominiert. Die Schwefelsäurebestimmung ist hier weit weniger kritisch. Statt dessen ist die Unsicherheit der Temperaturmessung die zweitwichtigste Fehlerquelle. Nur unwesentlich trägt die Unsicherheit in der Bestimmung der HNO_3-Gesamtkonzentration bei. Die statistische Unsicherheit des Druckes ist wiederum zu vernachlässigen. Bei Verwendung der Messmittelwerte liegen die ermittelten wahrscheinlichsten HNO_3-Werte oberhalb von 0,1 ppb. Bei Einbeziehung der Unsicherheit in der Wasserbestimmung (dH2O) verschiebt sich das Maximum der Verteilung zu Konzentrationen deutlich unter 0,1 ppb. Die Verwendung der Messmittelwerte führt dabei zu einer Überschätzung der HNO_3-Gasphasen-konzentration von über 100% gegenüber dem wahrscheinlichsten Wert aus den Monte-Carlo-Rechnungen.

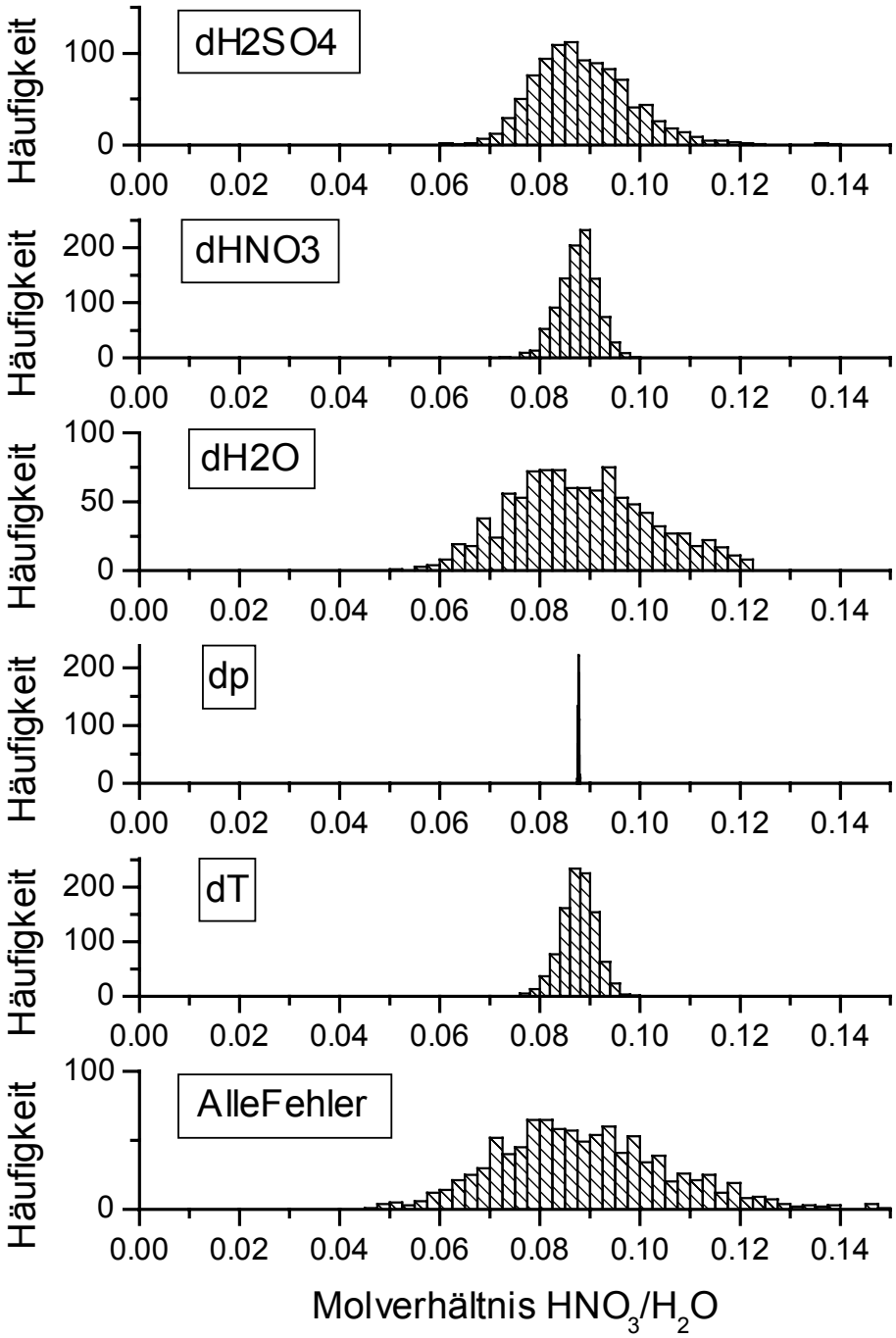

Abb. 6.32 Sensitivität der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse auf Variationen der Eingabeparameter. Die jeweiligen Mittelwerte der Eingabeparameter entsprechen der Situation vor dem Abkkühlereignis. Bei den einzelnen Rechnungen wurde jeweils nur eine Fehlerquelle zugelassen. Dabei sind die Fehlerquellen wie folgt bezeichnet: dH2SO4: Schwefelsäure, dHNO3: Salpetersäure, dH2O: Wasser, dp: Druck, dT: Temperatur, AlleFehler: Rechnung mit allen Fehlerquellen.

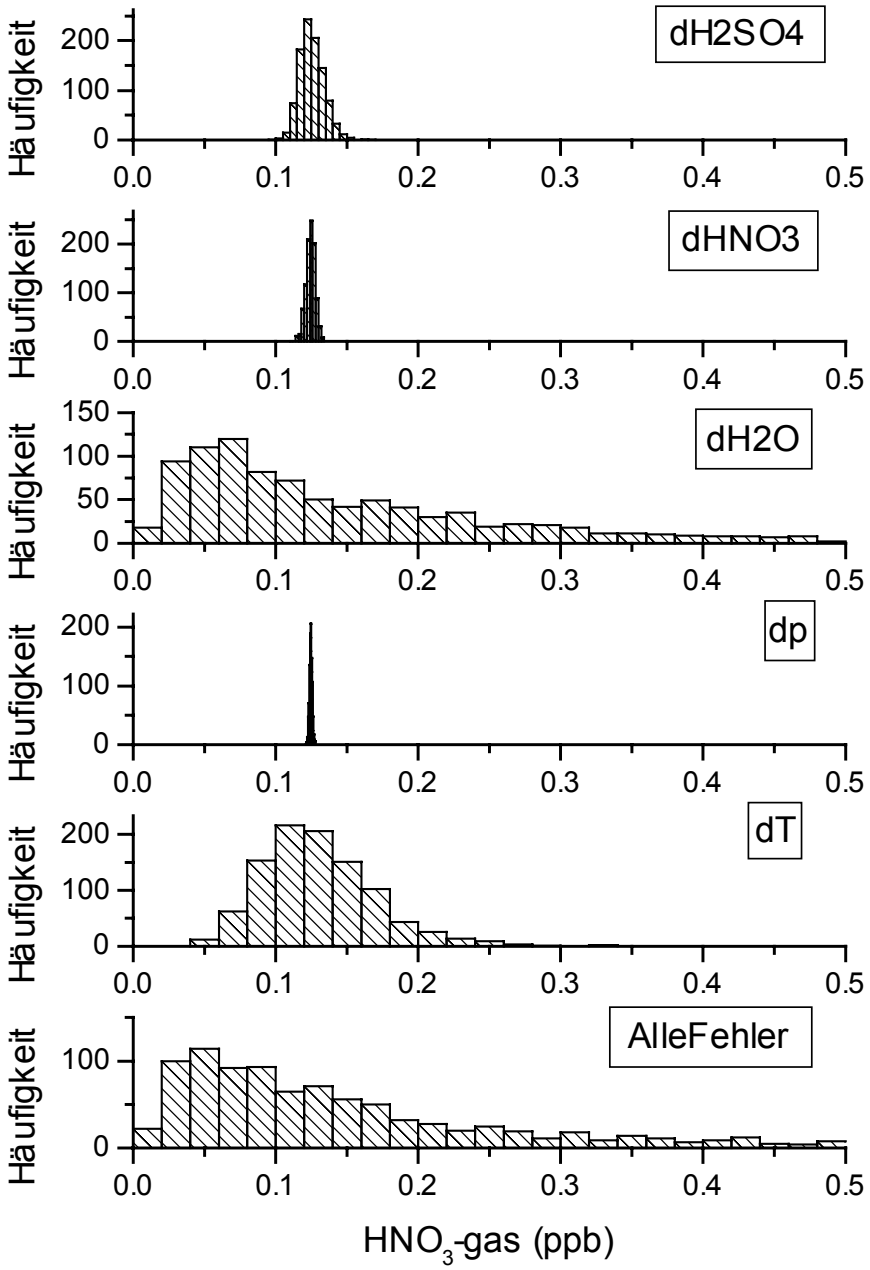

Abb. 6.33 Sensitivität der errechneten HNO_3-Gasphasenkonzentrationen auf Variationen in den Eingabeparametern. Modellläufe mit gemittelten Eingabewerten (5,5 bis 6 h). Bei den einzelnen Rechnungen wurde jeweils nur eine Fehlerquelle zugelassen. Die Fehlerquellen sind wie in Abb. 6.32 bezeichnet.

6.2.3 Zusammenfassung der Experimente mit $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Teilchen

Die Partikel können in beiden Experimenten über den gesamten Verlauf als flüssige Lösungstropfen beschrieben werden. In beiden Experimenten wurden die HNO_3/H_2O-Molverhältnisse von den Modellen um etwa 10 bis 20% unterschätzt. Die relativen Abweichungen waren bei 188 K größer als bei 199 K. Innerhalb der systematischen Messunsicherheiten ist dieser Unterschied jedoch noch nicht signifikant. Die Parametrisierung des Gleichgewichtsmodells von Carslaw et al. (1995a) ist daher auch bei den tiefen Temperaturen im Einklang mit den Messungen.

Beim adiabatischen Kühlen wurden im Experiment bei 199 K geringe Unterschiede im relativen Verlauf der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse zwischen Carslaw-Modell (Carslaw, 1995a) und ABMS-Messungen beobachtet. Die Auswertung mit dem PSC-Modell (Larsen, 2000c) zeigten, dass dies vermutlich durch den kinetisch beschränkten HNO_3-Transport von und zu den Teilchen erklärt werden kann. Der Einfluss dieses Effektes auf die mittleren Molverhältnisse aller Partikel wurde dabei durch die gleichzeitige Abnahme des Wasserpartialdruckes beim Abpumpen begünstigt. Für genauere Modellrechnungen in diesen Perioden ist in Zukunft eine zeitlich hochaufgelöste Messung des Wasserpartialdruckes notwendig. Außerdem muss das PSC-Modell erweitert werden, damit auch sich ändernde Mischungsverhältnisse von H_2O, HNO_3 und H_2SO_4 berücksichtigt werden können.

Die bei 199 K vor der Partikeleinleitung gemessene HNO_3-Gasphasenkonzentration von (0,6±0,3) ppb stimmt mit der modellierten von (0,8 +0,6 -0,4) ppb innerhalb der Fehlergrenzen von Modell und Messung überein. Die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_w für den Transport von HNO_3 zur Wand betragen: $k_w = (11{,}0 \pm 5{,}5)\ h^{-1}$ und $(8{,}3\ +8{,}3\ -3{,}5)\ h^{-1}$. Übereinstimmend mit dem Experiment bei 188 K und den Experimenten mit binären HNO_3/H_2O-Aersosolsystemen ist die Geschwindigkeit des HNO_3-Verlustes bei hoher relativer Feuchte von der selben Größe wie die Geschwindigkeit des Temperaturausgleich in der Kammer, wie sie nach dem adiabatischen Abkühlen und Erwärmen gefunden wird. Es kann daher angenommen werden, dass bei relativer Feuchte der HNO_3-Verlust zur Wand durch den molekularen Transport durch die laminare Grenzschicht über der Behälterwand-Oberfläche begrenzt wird. Zusammen mit gemessenen Wärmeaustauschraten nach einer adiabatischen Erwärmung oder Abkühlung lässt sich diese Grenzschicht weiter charakterisieren. Mit Hilfe dieser Informationen sollte es dann in Zukunft möglich sein, den Wärme-, HNO_3- und H_2O-Austausch mit den Wänden bei der Prozessmodellierung in Abhängigkeit zu berücksichtigen.

In Übereinstimmung mit der Literatur (z.B. Chang et al. 1999, Anthony et al. 1997) konnte weder durch ein NAT-Sättigungsverhältnis von 6 (bei 199 K) oder 20 (bei 188 K) ein Gefrieren der ternären Partikel ausgelöst werden. Noch wurde bei Eissättigungsverhältnissen von maximal 1,45±0,10 in der Abkühlphase beider Experimente ein Phasenwechsel ausgelöst. Mit einer erhöhten Pumpleistung sollten in der AIDA-Kammer aber Eissättigungen über der für homogene Eisnukleation vorhergesagten Schwelle von ca. 1,65 (Chang et al., 1999) erreichbar sein.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Für Experimente an der AIDA-Aerosolkammer wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Chemiionisations-Massenspektrometer-System zur Detektion von HNO_3-Konzentrationen im unteren ppb-Bereich aufgebaut. Die gemessene Konzentration entspricht dabei der Summe aus Gas- und Partikelanteil, weil die Salpetersäure in der beheizten Teflon-Probenahmeleitung vollständig von den Partikeln verdampft. Der HNO_3-Nachweis erfolgt über chemische Ionisation durch SF_6^--Ionen in einem Strömungsrohr. Die Ionen werden anschließend in einem Ionenfallenmassenspektrometer detektiert. Die Kalibrationsmessungen vor, während und nach der AIDA-Messkampagne haben gezeigt, dass das CIMS für einen HNO_3-Konzentrationsbereich von ≤1 bis 300 ppb (bezogen auf 140 hPa und 200 K) an der AIDA einsetzbar ist. Bei HNO_3-Konzentrationen über etwa 75 ppb tritt eine größere Unsicherheit auf, weil die Probe verdünnt werden muss. Die untere Messgrenze ergibt sich durch die bei der Kalibration in diesem Konzentrationsbereich auftretenden langen Einstellzeiten und Memory-Effekte des Kalibrationssystems. Hinzu kommen bei niedrigen Konzentrationen statistische Unsicherheiten durch die geringen Zählraten des Massenspektrometers. Diese sind durch entsprechende zeitliche Mittelungen jedoch zu reduzieren. Ohne zusätzliche Flussbegrenzungen am Einlass sind Messungen in einem Druckbereich von 90 bis 150 hPa (Druck in der AIDA-Kammer) möglich.

Der Vergleich des zeitlichen Verhaltens von Messungen an der AIDA mit denen am Kalibrationssystem zeigte, dass die bei Kalibrationen beobachteten langen Einstellzeiten bei Messungen an der Aerosolkammer nicht auftreten. In der AIDA ist es daher möglich, auch kurzzeitige Konzentrationsänderungen mit dem CIMS zu verfolgen. Die Änderung der Nachweisempfindlichkeit des Ionenfallen-MS für SF_6^--Ionen über den Zeitraum der Messkampagne wurde durch periodisch wiederholte Kalibrationen berücksichtigt. Abgesehen davon konnten einheitliche Kalibrationsparameter für die gesamte Messkampagne verwendet werden.

Um die Nachweisgrenze und Genauigkeit des CIMS für HNO_3 zu verbessern, müssen in Zukunft Memory-Effekte bei der Kalibration z.B. durch Verminderung der Totvolumina minimiert und der dynamische Bereich des Kalibrationssystems unter 1 ppb HNO_3 erweitert werden. Ferner sollte die Bestimmung der HNO_3-Permeationsrate durch kontinuierliche pH-Messung während der Absorption der Säure in einer

Waschflasche erfolgen, und nicht wie bisher ausschließlich diskontinuierlich mittels Ionenchromatographie.

Das CIMS wurde im Rahmen der 4. AIDA-Messkampagne zur Untersuchung von stratosphärischen Aerosolsystemen eingesetzt. Die Messungen der HNO_3-Gesamtkonzentrationen zeigten, dass die bei tiefen Temperaturen erreichbaren gasförmigen HNO_3-Konzentrationen in der Kammer stark durch die HNO_3-Wandaufnahme eingeschränkt sind. Bei relativen Eisfeuchten nahe 100% betrug die aus verschiedenen Experimenten ermittelte Geschwindigkeitskonstante k_w für den Verlust von HNO_3 zur Wand ca. 12 h^{-1}. Dies entspricht etwa der Geschwindigkeit mit der sich in der Kammer eine durch Druckvariation induzierte Temperaturänderung wieder ausgleicht. Es konnte daher geschlossen werden, dass der Wandverlust vom molekularen Transport der HNO_3 durch die laminare Grenzschicht über den Behälterwänden begrenzt ist. Wegen der Unsicherheiten bei der Bestimmung von k_w ist es derzeit nicht möglich, Aussagen über eine Temperaturabhängigkeit des Wandverlustes zu machen.

Die HNO_3-Gasphasenkonzentrationen konnten durch kontinuierliche Zugabe von HNO_3 erhöht und stabilisiert werden. Nahe der Eissättigung führten die am HNO_3-Einlass auftretenden Übersättigungen allerdings sehr leicht zur Partikelnukleation. Die dabei gebildeten Partikel bestehen nach der Auswertung von Zink (2000) vermutlich aus NAT. Um Partikelbildung zu vermeiden, musste die eingeleitete HNO_3-Menge reduziert werden, so dass im dynamischen Gleichgewicht letztlich nur HNO_3-Gasphasenkonzentrationen im sub-ppb-Bereich erzielt werden konnten.

In Experimenten mit stabilisierten HNO_3-Konzentrationen in der Gasphase wurden die Partikelzusammensetzungen mit einem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell (Carslaw et al. 1995a) verglichen. Innerhalb der Messunsicherheiten konnten die Modellvorhersagen bei 199 und 188 K in Perioden konstanter Temperatur und Partikelzusammensetzung bestätigt werden. Die Rechnungen mit dem PSC-Modell von Larsen (2000c) zeigten, dass im thermodynamischen Gleichgewicht für Partikel erst unter 200 nm Durchmesser eine starke Abhängigkeit der HNO_3/H_2O-Molverhältnisse von der Partikelgröße durch den Kelvineffekt zu erwarten ist. Bei den in der AIDA auftretenden Größenverteilung ist der Kelvin-Effekt, zumindest bei zeitlich konstanten Partikelzusammensetzungen, zu vernachlässigen.

Durch Druckreduktion konnte das Aerosol in der Kammer über mehrere Minuten um bis zu 3 K abgekühlt werden. Bei einer Temperatur von 199 K gab es dabei Hinweise auf den Einfluss von Nicht-Gleichgewichtseffekten durch die kinetisch beschränkte Aufnahme von HNO_3. Qualitativ konnte das Partikelverhalten in diesen Perioden mit dem PSC-Modell von Larsen (2000c), welches ebenfalls Nicht-Gleichgewichtseffekte berücksichtigt, beschrieben werden. Die Unsicherheit in den Messdaten, insbesondere der Wasser- und Schwefelsäurebestimmung, und Beschränkungen des Modells machen eine quantitative Analyse derzeit nicht möglich. Hierfür muss im Modell die Möglichkeit geschaffen werden die Gesamtmischungsverhältnisse von HNO_3, H_2O und H_2SO_4 zeitlich zu variieren. Ferner muss an der AIDA eine zeitlich hochaufgelöste Messung des Wasserpartialdruckes erfolgen, um die Wassernachlieferung von den eisbefeuchteten Wänden während des Abpumpens zu quantifizieren.

Die in den ternären Experimenten erreichten HNO_3-Mischungsverhältnisse waren mit denen von H_2SO_4 vergleichbar. Dadurch kam es zu einer starken Verarmung der

HNO_3-Gasphase, wie sie unter stratosphärischen Bedingungen wegen der wesentlich geringeren H_2SO_4-Mischungsverhältnisse erst bei tieferen Temperaturen auftreten (vgl. Kap. 3.4.2) Um das dynamische Verhalten bei schnellen Temperaturänderungen unter annähernd stratosphärischen Bedingungen zu verfolgen, wäre es deshalb wünschenswert, die H_2SO_4-Konzentrationen weiter zu senken, bei gleichzeitiger Erhöhung der HNO_3-Gasphasenkonzentrationen unter Vermeidung von Partikelneubildung. Letzteres könnte durch das Einleiten von HNO_3 über mehrere Einleiterohre erreicht werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass das Einleiten zu einer Temperatur- und Druckstörung in der Kammer führt. Diese sind unvermeidlich, da die eingeleitete Luft einerseits erwärmt werden muss, um HNO_3-Verluste in den Leitungen zu minimieren, andererseits sich die eingeleite Luftmenge proportional mit der Zahl der Einleiterohre erhöht. Die Erhöhung der HNO_3-Einleiterate ist deshalb nur in einem begrenzten Maße möglich. Die Absenkung der H_2SO_4-Konzentrationen ist durch die Verringerung der Partikelanzahl und -größe möglich. Diese müssen jedoch an die Nachweisgrenzen von ABMS und Streulichtapparatur angepasst werden.

Die in den Abkühlphasen der Leewellen erreichten Eis-Sättigungsverhältnisse von $1{,}45 \pm 0{,}10$ reichten nicht aus um eine Eisnukleation der $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Partikel zu induzieren. Mit einer größeren Pumpleistung sollte es jedoch möglich sein, in den für die homogene Eisnukleation vorhergesagten Bereich von Sättigungsverhältnissen über 1,65 vorzudringen (Chang et al. 1999). Damit könnte es dann erstmals gelingen in Aerosolexperimenten zu überprüfen, ob beim Erwärmen von gefrorenen ternären Partikeln NAT-Restkerne zurückbleiben und damit den am stärksten favorisierten Bildungsmechanismus der PSC-Typ 1a-Partikel experimentell zu überprüfen.

8 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ABMS	Aerosol Beam Mass Spectrometer
AIDA	Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere
CIMS	Chemische Ionisations-Massenspektrometrie
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMPS	Differential Mobility Particle Sizer
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FISH	Fast in-situ Stratospheric Hygrometer
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
IC	Ionenchromatograph
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung
IMR	Ionen-Molekül-Reaktionen
LTPDMPS	Low Temperature and Pressure DMPS
MFC	Mass Flow Controller
MPI-K	Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg
MS	Massenspektrometer
NAD	Nitric Acid Dihydrate
NAM	Nitric Acid Monohydrate
NAT	Nitric Acid Trihydrate
ppb	parts per billion by molar ratio (10^{-9})
ppm	parts per million by molar ratio (10^{-6})
PSC	Polar Stratospheric Clouds
RF	Radio Frequency
SAT	Sulfuric Acid Tetrahydrate
slm	Standard Liter pro Minute
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
STP	Standard Druck und Temperatur (1 atm, 273 K)
TIC	Total Ion Count

9 LITERATUR

Amelynck C, D Fussen, E Arijs, 1994, Reactions of nitric acid with di- and trichloride ions, di- and triiodide ions and with CO_4^- in the gas phase, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process., **133**, 13

Amelynck C, E Arijs, N Schoon, AM van Bavel, 1998, Gas phase reactions of HNO_3 with Cl^-, Cl^-H_2O, and Cl^-HCl, of Cl_2 with Cl^-H_2O and Cl^-HCl, and of HCl with Cl^-H_2O, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process., **181**, 113

Amelynck C, 1998, Bijdrage tot de ontwikkeling en toepassing van een chemische-ionistiemethode voor de bepaling in situ van stratosferische HNO_3-concentraties, Aeronomica Acta, **402**, Belgisch Instituut voor Ruimte-Aeronomie, Brussel

Anthony SE, RT Tisdale, RS Disselkamp, MA Tolbert, JC Wilson, 1995, FTIR studies of low temperature sulfuric acid aerosols, Geophys. Res. Lett., **22**, 1105

Anthony SE, TB Onasch, RT Tisdale, RS Disselkamp, MA Tolbert, JC Wilson, 1997, Laboratory studies of ternary $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ particles: implications for polar stratospheric cloud formation, J. Geophys. Res. D, **102**, 10777

Arijs E, A Barassin, E Kopp, C Amelynck, V Catoire, HP Fink, C Guimbaud, U Jenzer, D Labonette, W Luithardt, E Neefs, D Nevejans, N Schoon, AM van Bavel, 1998, Stratospheric chemical ionization mass spectrometry: nitric acid detection by different ion molecule reaction schemes, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process., **181**, 99

Arnold F, G Hauck, 1985, Lower stratosphere trace gas detection using active chemical ionization mass spectrometry, Nature, **315**, 307

Barrow GM, 1974, Physikalische Chemie Teil I bis III, Vieweg, Braunschweig

Benson SW, 1976, Thermochemical Kinetics (2^{nd} Edition), Wiley, New York

Bertram AK, JJ Sloan, 1998a, The nucleation rate constants and freezing mechanism of nitric acid trihydrate aerosol under stratospheric conditions, J. Geophys. Res. D, **103**, 13261

Bertram AK, JJ Sloan, 1998b, Temperature dependent nucleation rate constants and freezing behaviour of submicron nitric acid dihydrate aerosol particles under stratospheric conditions, Geophys. Res. Lett., **21**, 871

Bohren CF, DR Huffman, 1998, Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley & Sons, Canada

Brandt S, 1998, Data Analysis: Statistical and Computational Methods for Scientists and Engineers, Springer Verlag, New York

Browell EV, CF Butler, S Ismail, PA Robinette, AF Carter, NS Higdon, OB Toon, MR Schoeberl, AF Tuck, 1990, Airborne lidar observations in the wintertime Arctic stratosphere: Polar stratospheric clouds, Geophys. Res. Lett., **17**, 385

Bruker Daltonik, 1997, Esquire-LC Operations Manual, Bremen

Bunz H, O Möhler, KH Naumann, H Saathoff, W Schöck, U Schurath, 1996, The novel aerosol chamber facility AIDA: status and first results, in Proc: of th 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: The Oxidizing Capacity of the Troposphere, B Larsen, B Versino, G Angeletti (Ed.), EUR 17482, pp673-677, Venice, Italy

Carslaw KS, Luo B, Clegg SL, Peter T, P Brimblecombe, PJ Crutzen, 1994, Stratospheric aerosol growth and HNO_3 gas phase depletion from coupled HNO_3 and water uptake by liquid particles, Geophys. Res. Lett., **21**, 2479

Carslaw KS, B Luo, T Peter, 1995a, An analytical expression for the composition of aqueous HNO_3-H_2SO_4 stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO_3, Geophys. Res. Lett., **22**, 1877

Carslaw KS, SL Clegg, P Brimblecombe, 1995b, A Thermodynamic Model of the System HCl-HNO_3-H_2SO_4-H_2O, Including Solubilities of HBr, from <200 to 328K, J. Phys. Chem. A, **99**, 11557

Carslaw KS, T Peter, SL Clegg, 1997, Modelling the composition of liquid stratospheric aerosols, Rev. Geophys., **35**, 125

Carslaw KS, M Wirth, A Tsias, BP Luo, A Dörnbrack, M Leutbecher, H Volkert, W Renger, JT Bacmeister, T Peter, 1998, Particle microphysics and chemistry in remotely observed mountain polar startospheric clouds, J. Geophys. Res. D, **103**, 5785

Carslaw KS, T Peter, JT Bacmeister, SD Eckermann, 1999a, Widespread solid particle formation by mountain waves in the Arctic stratosphere, J. Geophys. Res. D, 104, 1827

Carslaw KS, H Volkert, P Hynes, NRP Harris, N Larsen, G Amanatidis, T Peter, 1999b, The European Workshop on Mesoscale Processes in the Stratosphere - Overview and outcomes, in KS Carslaw and GT Amanatidis (ed), Mesoscale processes in the stratospher, Their effect on stratospheric chemistry and microphysics, Proc. of the European workshop 8 to 11

November 1998, Bad Tölz, Bavaria, Germany, Air Pollution Research report no. 69, European Commission, 1-6

Chang J, 1998, Table of Nuclides at the Korean Atomic Energy Research Institute. http://www.dne.bnl.gov/CoN/

Chang HYA, T Koop, LT Molina, MJ Molina, 1999, Phase transitions in emulsified HNO_3/H_2O and $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ solutions, J. Phys. Chem. A, **103**, 2673

Cicerone RJ, RS Stolarski, S Walters, 1974, Stratospheric Ozone Destruction by Man-made Chlorofluoromethanes, Science, **185**, 1165

Clarmann T von, G Wetzel, H Oelhaf, F Friedl-Vallon, A Linden, G Maucher, M Seefeldner, O Trieschmann, 1997, $ClONO_2$ vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in winter Arctic stratosphere from Michelson interferometer for passive atmospheric sounding limb emission spectra, J. Geophys. Res. D, **102**, 16157

Clegg SL, P Brimblecombe, 1990, Equillibrium Partial Pressures and Mean Activity and Osmotic Coefficients of 0-100% Nitric Acid as a Function of Temperature, J. Phys. Chem. A, **94**, 5369

Clegg SL, KS Pitzer, P Brimblecombe, 1992, Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions. 2. Mixtures including unsymmetrical electrolytes, J. Phys. Chem. A, **96**, 9470

Clegg SL, KS Pitzer, 1994, Thermodynamics of multicomponent, miscible ionic solutions: Generalized equations for symmetrical electrolytes, J. Phys. chem., **96**, 3513, (Correction: 1994, J. Phys. Chem., **98**, 1368)

Clegg SL, P Brimblecombe, 1995, Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol kg^{-1} aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K, J. Eng. Data, **40**, 43

Cowan G, 1998, Data Analysis - Statistical and Computational Methods for Scientists and Engineers, 3rd Edition, Springer, New York

Crutzen PJ, 1970, The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, Q. J. Roy. Meteorol. Soc., **96**, 320

Crutzen PJ, 1971, Ozone Production Rates in a Oxygen-Hydrogen-Nitrogen Oxide Atmosphere, J. Geophys. Res., **76**, 7311

Davies CN, 1978, Evaporation of Airborne Droplets. In: Fundamentals of Aerosol Science, Shaw DT (Ed.), Wiley, New York

Disselkamp RS, SE Anthony, AJ Prenni, TB Onasch, MA Tolbert, 1996, Crystallization kinetics of nitric acid dihydrate aerosols, J. Phys. Chem., **100**, 9127

Drdla KA, A Tabazadeh, RP Turco, MZ Jacobsen, JE Dye, C Twohy, D Baumgardner, KK Kelly, RP Chan, M Loewenstein, 1994, Analysis of the physical state

of one Arctic polar stratospheric cloud based of observations, Geophys. Res. Lett., **21**, 2473

Dye JE, D Baumgardner, BW Gandrud, SR Kawa, KK Kelly, M Loewenstein, GV Ferry, KR Chan, BL Gary, Particle size distributions in arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation, J. Geophys. Res. D, **97**, 8015

Farman JC, BG Gardiner, JD Shanklin, 1985, Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClO_x/NO_x Interactions, Nature, **315**, 207

Farrar JM, WH Saunders Jr., 1988, Techniques for the study of ion-molecule reactions, Wiley Interscience, New York

Fehsenfeld FC, CJ Howard, AL Schmeltekopf, 1975, Gas phase ion chemistry of HNO_3, J. Chem. Phys., **63**, 2835

Fehsenfeld FC, LG Huey, DT Sueper, RB Norton, EJ Williams, FL Eisele, RL Mauldin III, DJ Tanner, 1998, Ground-based intercomparison of nitric acid measurement techniques, J. Geophys. Res. D, **103**, 3343

Feigl C, 1998, Aufbau und Einsatz eines Meßsystems für NO, NO_2 und NO_y: Laboruntersuchungen und Einsatz in der arktischen Stratosphäre, Dissertation Ludwig-Maximilians Universität München, DLR-Forschungsbericht 98-21, DLR, Oberpfaffenhofen

Fiocco G, N Larsen, S Bekki, C David, AR MacKenzie, T Peter, A die Sarra, S Spreng, 1997, Particles in the Stratosphere, In: European Research in the Stratosphere: The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer, European Commission, Luxemburg

Fuchs NA, 1959, Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media, Pergamon, Oxford

Fussen D, C Amelynck, E Arijs, 1992, Rate constant measurements for the ion/molecule reactions of I^-, F^-, Br^-, and $HFBr^-$ with Cl_2, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process., **116**, 13

Gable CM, HF Betz, SH Maron, 1950, Phase equillibria of the system sulfur trioxide - water, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1445

Hanson D, K Mauersberger, 1988, Vapor Pressures of HNO_3/H_2O Solutions at Low Temperatures, J. Phys. Chem. A, **92**, 6167

Hanson DR, 1990, The vapor pressures of supercooled HNO_3/H_2O solutions, Geophys. Res. Lett., **17**, 421

Hanson DR, AR Ravishankara, 1991, The reaction probabilities of $ClONO_2$ and N_2O_5 on 40% to 70% sulfuric acid solutions, J. Geophys. Res. D, **96**, 17307

Hanson DR, AR Ravishankara, 1993, Uptake of HCl and HOCl onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction, J. Phys. Chem., **97**, 12309

Hofman DJ, 1990, Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years, Science, **248**, 996

Huey LG, DR Hanson, CJ Howard, 1995, Reactions of SF_6^- and I^- with Atmospheric Trace Gases. J. Phys. Chem. A, **99**, 5001

Huey LG, ER Lovejoy, 1996, Reactions of SiF_5^- with atmospheric trace gases: ion chemistry for chemical ionization detction of HNO_3 in the troposphere, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process., **155**, 133

Huey LG, EJ Dunlea, ER Lovejoy, DR Hanson, RB Norton, FC Fehsenfeld, CJ Howard, 1998, Fast time response measurements of HNO_3 in air with a chemical ionization mass spectrometer, J. Geophys. Res. D, **103**, 3355

Imre DG, J Xu, AC Tridico, 1997, Phase transformations in sulfuric acid aerosol: implications for stratospheric ozone depletion, Geophys. Res. Lett., **24**, 69

Koop T, UM Biermann, W Raber, BP Luo, PJ Crutzen, T Peter, 1995, Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point?, Geophys. Res. Lett., **22**, 917

Koop T, B Luo, UM Biermann, PJ Crutzen, T Peter, 1997a, Freezing of $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ Solutions at Stratospheric Temperatures: Nucleation Statistics and Experiments, J. Phys. Chem. A, **101**, 1117

Koop T, KS Carslaw, T Peter, 1997b, Thermodynamic stability and phase transitions of PSC particles, Geophys. Res. Lett., **24**, 2199

Koop T, HP Ng, LT Molina, MJ Molina, 1998, A New Optical Technique to Study Phase Transitions: The Nucleation of Ice from H_2SO_4 Aerosols, J. Phys. Chem. A, **102**, 8924

Kuster FW, RZ Kremann, 1904, Über die Hydrate der Salpetersäure, Z. Anorg. Chem. **41**, 1

Laird SK, RA Sommerfeld, 1995, Nitric acid adsorption on ice: a preliminary study, Geophys. Res. Lett., **22**, 921

Larsen N, IS Mikkelsen, BM Knudsen, J Schreiner, C Voigt, K Mauersberger, JM Rosen , NT Kjome, 2000a, Comparison of chemical and optical in-situ measurements of polar stratospheric clouds, J. Geophys. Res. D, **105**, 1491

Larsen N, 2000b, Chemical Ozone Loss,: Microphysical Understanding and Outstanding Issues, In: Polar Stratospheric Ozone 1999, Proc. of the 4th European symposium, St. Jean de Luz, France, (in press)

Larsen N, 2000c, Polar stratospheric Clouds microphysical and optical models, Scientific Report 00-06, Danish Meteorological Institute, Copenhagen, Denmark

Lovejoy ER, RR Wilson, 1998, Kinetic studies of negative ion reactions in a quadrupole ion trap: Absolute rate coefficients and ion energies, J Phys. Chem. A, **102**, 2309

Lovejoy ER, 1999, Ion trap studies of $H^+(H_2SO_4)_m(H_2O)_n$ reactions with water, ammonia, and a variety of organic compounds, Int. J. Mass Spectrom., **190/191**, 231

Luo B, KS Carslaw, T Peter, SL Clegg, 1995, Vapour pressures of $H_2SO_4/HNO_3/HCl/HBr/H_2O$ solutions to low stratospheric temperatures, Geophys. Res. Lett., **22**, 247

March RE, Todd JFJ (Ed.), 1995, Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry - Volume I-III, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA

Marti J, K Mauersberger, 1993, A Survey and New Measurements of Ice Vapor Pressure at Temperatures between 170 and 250 K, Geophys. Res. Lett., **20**, 363

Martin ST, D Salcedo, LT Molina, MJ Molina, 1998, Deliquescence of Sulfuric Acid Tetrahydrate Following Volcanic Eruptions or Denitrification, Geophys. Res. Lett., **25**, 31

Massucci M, SL Clegg, P Brimblecombe, 1999, Equilibrium partial pressures, thermodynamic properties of aqueous and solid phases, and Cl_2 production from aqueous HCl and HNO_3 and their mixtures, J. Phys. Chem. A, **103**, 4209

Mauldin III RL, DJ Tanner, FL Eisele, 1998, A new chemical ionization mass spectrometer technique for the fast measurement of gas phase nitric acid in the atmosphere, J. Geophys. Res. D, **103**, 3361

McLuckey SA, GL Glish, KG Asano, 1989, Coupling of an atmospheric-sampling ion source with an ion-trap mass spectrometer, Anal. Chimica Acta, **225**, 25

McLuckey SA, GL Glish, KG Asano, JE Bartmess, 1991, Protonated water and protonated methanol cluster decompositions in a quadrupole ion trap , Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, **109**, 171

Meilinger SK, T Koop, BP Luo, T Huthwelker, KS Carslaw, U Krieger, PJ Crutzen, T Peter, 1995, Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing, Geophys. Res. Lett., **22**, 3031

Miller, TM, JO Ballenthin, RF Meads, DE Hunton, WF, Thorn, AA Viggiano, Y Kondo, M Koike, Y Zhao, 2000, Chemical ionization mass spectrometer technique for the measurement of HNO_3 in air traffic corridors in the upper troposphere during the SONEX campaign, J. Geophys. Res. D, **105**, 3701

Möhler O, F Arnold, 1991, Flow reactor and triple quadrupole mass spectrometer investigations of negative ion reactions involving nitric acid: Implications

for atmospheric HNO_3 detction by chemical ionization mass spectrometry, J. Atmos. Chem., **13**, 33

Möhler O, T Reiner, F Arnold, 1993, A novel aircraft-based tandem mass spectrometer for atmospheric ion and trace gas measurements, Rev. Sci. Instrum., 64, 1199

Molina MJ, FS Rowland, 1974, Stratospheric Sink for Chlorofuoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone, Nature, **249**, 810

Molina LT, Molina MJ,1987, Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical, J. Phys. Chem., **91**, 433

Molina MJ, JR Zhang, PJ Woolridge, JR McMahon, JE Kim, HY Chang, KD Beyer, 1993, Physical chemistry of the $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ system: Implications for polar stratospheric clouds, Science, **261**, 1418

Neuman JA, LG Huey, TB Ryerson, DW Fahey, 1999, Study of Inlet Materials for Sampling Atmospheric Nitric Acid. Environ. Sci. Technol., **33**, 1133

Paul W, O Osbergerhaus, E Fischer, 1958, Ein Ionenkäfig, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 415, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen

Paul W, H Steinwedel, U.S. Patent 1960, 2.939.952

Pitzer KS, JM Simonson, 1986, Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations, J. Phys. Chem. A, **90**, 3005

Pitzer KS, 1991, Ion interaction approach: Theory and data correlation, In: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Ed. KS Pitzer, CRC Press, Boca Raton, Fla., 75-153

Pruppacher HR, JD Klett, 1997, Microphysics of clouds and precipitation, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht, The Netherlands

Reiner T, 1994, Labor- und Feldmessungen zur atmosphärischen Bildung gasförmiger Schwefelsäure, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg

Reiner T, O Möhler, F Arnold, 1999, Measurements of acetone, acetic acid, and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere, J. Geophys. Res. D, **104**, 13943

Rivière ED, N Huret, FG Taupin, JB Renard, M Pirre, SD Eckermann, N Larsen, T Deshler, F Lefèfre, S Payan, C Camy-Peyret, 2000, Role of lee waves in the formation of solid polar stratospheric clouds: case studies from February 1997, J. Geophys. Res. D, **105**, 6845

Roedel W, 1979, Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure; implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation, J. Aerosol Sci., **10**, 375

Ryerson TB, LG Huey, K Knapp, JA Neuman, DD Parrish, DT Sueper, FC Fehsenfeld, 1999, Design and initial characterization of an inlet for gas-phase NO_y measurements from aircraft, J Geophys. Res. D, **104**, 5483

Schild U, 1998, Eigenschaften aerodynamischer Linsen zur Fokussierung von Aerosolteilchen, Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Schreiner J, C Voigt, A Kohlmann, F Arnold, K Mauersberger, N Larsen, 1999, Chemical Analysis of Polar Stratospheric Cloud Particles, Science, **283**, 968

Seeley JV, JT Jayne, MJ Molina, 1993, High Pressure Fast-Flow Technique for Gas Phase Kinetics Studies, Int. J. of Chem. Kinetics, **25**, 571

Seeley JV, RA Morris, AA Viggiano, 1997, Rate constants for the reactions of $CO_3^-(H_2O)_{n=0-5}$ + SO_2: Implications for CIMS detection of SO_2, Geophys. Res. Lett., **24**, 1379

Seifert M, 1999, Messung der Größenverteilung von PSC Partikeln in der AIDA Aerosolkammer bei stratosphärischen Drücken und Temperaturen, Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Heidelberg

Shen, TL, Wooridge PJ, Molina MJ, 1995, Stratospheric pollution and ozone depletion, In: Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere, Singh HB (Ed.), Van Nostrand Rheinhold, New York

Solomon S, 1999, Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history, Rev. of Geophys., **37**, 275

Squires RR, 1997, Atmospheric Chemistry and the Flowing Afterglow Technique, J. Mass Spectrom., **32**, 1271

Tabazadeh A, RP Turco, K Drdla, MZ Jacobson, 1994a, A study of Type 1 polar stratospheric cloud formation, Geophys. Res. Lett., **21**, 1619

Tabazadeh A, RP Turco, MZ Jacobson, 1994b, A model for studying the composition and chemical effects of stratospheric aerosols, J. Geophys. Res. D, **99**, 12897

Tabazadeh A, EJ Jensen, OB Toon, 1997a, A model description for cirrus cloud nucleation from homogeneous freezing of sulfate aerosols, J. Geophys. res. D, **102**, 23845

Tabazadeh A, OB Toon, EJ Jensen, 1997b, Formation and implications of ice particle nucleation in the stratosphere, Geophys. Res. Lett., **24**, 2007

Tabazadeh A, OB Toon, SL Clegg, P Hamill, 1997c, A new parameterization of H_2SO_4/H_2O aerosol composition: atmospheric implications, Geophys. Res. Lett., **24**, 1931

Toon OB, EV Browell, S Kinne, J Jordan, 1990, An Analysis of LIDAR Observations of Polar Stratospheric Clouds, Geophys. Res. Lett., **17**, 393

Tsias A, AJ Prenni, KS Carslaw, TP Onasch, BP Luo, MA Tolbert, T Peter, 1997, Freezing of polar stratospheric clouds in orographically induced strong warming events, Geophys. Res. Lett., **24**, 2303

Turco RP, RC Whitten, OB Toon, 1982, Stratospheric aerosols: Observations and theory, Rev. Geophys. Space Phys., **20**, 233

Vici Metronics, Generating calibration gas standards with Dynacal Permeation Devices, Technical Note 1001, Vici Valco Instruments Co. Inc., Houston, USA

Waibel AE, T Peter, KS Carslaw, H Oelhaf, G Wetzel, PJ Crutzen, U Pöschl, A Tsias, E Reimer, H Fischer, 1999, Arctic Ozone Loss Due to Denitrification, Science, 283, 2064

Wedel G, 1997, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland

Wetzel G, H Oelhaf, T von Clarmann, H Fischer, F Friedl-Vallon, G Maucher, M Seefeldner, O Trieschmann, 1997, Vertical profiles of N_2O_5, HO_2NO_2, and NO_2 inside the Arctic vortex, retrieved from nocturnal MIPAS-B2 infrared limb emission measurements in February 1995, J. Geophys. Res. D, **102**, 19177

Wirth M, V Weiß, W Renger, A Dörnbrack, M Leutbecher, H Volkert, A Tsias, KS Carslaw, T Peter, 1999, Model guided lagrangian observation and simulation of mountain polar stratospheric clouds, J. Geophys. Res. D, **104**, 23971

World Meteorological Organization (WMO), Scientific assessment of ozone depletion: 1994, Rep. 37, Global Ozone Res. and Monit. Proj., Geneva, 1995

World Meteorological Organization (WMO), Scientific assesment of ozone depletion: 1998, Rep. 44, Global Ozone Res. and Monit. Proj., Geneva, 1999

Zhang R, Leu MT, Keyser LF, 1997, Heterogeneous chemistry of HO_2NO_2 in liquid sulfuric acid, J. Phys. Chem A, **101**, 3324

Zink P, 2000, Zusammensetzung polarer stratosphärischer Wolkenteilchen simuliert in einer Aerosolkammer, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland

Zöger M, A Afchine, N Eicke, MT Gerhards, E Klein, DS McKenna, U Mörschel, U Schmidt, V Tan, F Tuitjer, T Woiyke, C Schiller, 1999a, Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman α photofragment fluorescence hygrometers, J. Geophys. Res. D, 104, 1807

Zöger M, A Engel, DS McKenna, C Schiller, U Schmidt, T Woyke, 1999b, Ballon-borne in situ measurements of stratospheric H_2O, CH_4 and H_2 at midlatitudes, j. Geophys. Res. D, 104, 1817