

Laboruntersuchungen zur Aufnahme von NH_3
durch Eiskristalle
bei Gleichgewicht und beim Wachstum

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg - Universität
in Mainz

Ines Hoog
geb. in Wiesbaden

Mainz 2008

Laboruntersuchungen zur Aufnahme von NH_3 durch Eiskristalle bei Gleichgewicht und beim Wachstum

In dieser Arbeit wurde in Laborexperimenten die Aufnahme von NH_3 durch wachsende Eiskristalle und Eiskristalle, die in eisgesättigter Umgebung mit ihrer mittleren Fallgeschwindigkeit angeströmt wurden, untersucht. So sollten die Verhältnisse innerhalb der Wolke beim Wachstum der Eiskristalle "in cloud scavenging" und unterhalb der Wolke beim Anströmen mit einem eisgesättigten NH_3 - Luftgemisch simuliert werden. Die Experimente wurden in einer begehbaren Kältekammer durchgeführt. Dabei wurde eine sehr geringe Aufnahme von NH_3 bei der Exposition der Eiskristalle mit einem eisgesättigten NH_3 - Luft Gemisch im Vergleich zu HNO_3 , HCl und SO_2 beobachtet. Eine genauere Betrachtung der attraktiven Kräfte bei der Adsorption des NH_3 an einer Eisoberfläche zeigte, dass die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung von NH_3 an die freien OH - Gruppen auf der Eisoberfläche verantwortlich ist für die Bedeckung der Eisoberfläche mit dem NH_3 aus der Gasphase. Bei längerer Exposition dendritischer Eiskristalle mit NH_3 ist die Diffusion des gebildeten NH_4^+ in den Eiskristall hinein, entscheidend für den Anteil an NH_3 , der aus der Gasphase nach der Adsorption als NH_4^+ im Eis zurückbleibt. Die Aufnahme von NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle ist für typische atmosphärische NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse nicht relevant. Für die Aufnahme von NH_3 während des Wachstums von Eiskristallen ist der NH_4^+ - Gehalt mit 200 bis 300 $\mu g/l$ schon bei atmosphärischen NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen von 6 bis 10 *ppbv* deutlich gegenüber den Blindwerten mit 40 bis 80 $\mu g/l$ NH_4^+ angestiegen. Die Wechselwirkung von NH_3 mit wachsenden Eiskristallen kann also bei der Spurengasaufnahme in der Atmosphäre nicht vernachlässigt werden. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Aufnahme des NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle von anderen Spurenstoffen im Eis beeinflusst wird. Eiskristalle, die im Vorfeld des Strömungsadsorptionsexperiments mit NH_3 , mit SO_2 exponiert wurden, zeigten eine deutliche Zunahme der NH_3 - Aufnahme aus der Gasphase, abhängig vom Gehalt an $S(IV)$ bzw. $S(VI)$ durch die vorausgegangene Exposition mit SO_2 . Anhand eines Modells zur Diffusion in einen halbbunendlichen Festkörper konnte die NH_3 - Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle für lange Expositionszeiten zwischen 20 und 60 *min.* beschrieben werden. Mit dem Modell ließ sich auch eine Oberflächenbedeckung bei gegebenem NH_3 - Partialdruck ermitteln, so dass die Größenordnung der Adsorptionenthalpie für Akkommodationskoeffizienten $\alpha_c \leq 1$ mit $\Delta H \leq (-42.8 \pm 1, 64) kJ/mol$ bei $-7^\circ C$ und $\Delta H \leq (-39.3 \pm 0.4) kJ/mol$ bei $-20^\circ C$ angegeben werden konnte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Bedeutung von NH_3 für die Atmosphäre	6
1.2	Auswaschen von NH_3 , Laboruntersuchungen und Modelle für Wassertropfen und Eis	7
2	Die Oberflächenphysik des NH_3 * H_2O Systems	9
2.1	Das binäre NH_3 * H_2O für Temperaturen $< 0\text{ }^\circ\text{C}$	10
2.2	Thermodynamik an Grenzflächen	13
2.2.1	Beispiel: Die Oberfläche der NH_3 * H_2O - Lösung	13
2.2.2	Die Bildung einer quasiflüssigen Schicht (QLL) auf Eisoberflächen	15
2.3	Adsorption von Gasen an Oberflächen	20
2.4	NH_3 Adsorption an Eisoberflächen	23
2.4.1	Die Van der Waals - Wechselwirkung	23
2.4.2	Die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen	27
2.5	Anwendung semiempirischer Methoden zur Abschätzung der Bildungsenthalpien verschiedener Strukturen von NH_3 mit H_2O , S(IV) und S(VI)	33
3	Laborexperimente in einer begehbaren Kältekammer	41
3.1	Messgeräte und Analytik	42
3.1.1	Messtechnik zur Bestimmung von NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen zwischen 0.5 und 10 ppmv	42
3.1.2	Ionenchromatographie, quantitative Analyse	50
3.1.3	Quantitative Kationen Analyse mit den Trennsäulen CS3 und CS12	53
3.2	Das Wachstumsexperiment	68
3.2.1	Experimenteller Aufbau	68
3.2.2	Experimentvorbereitungen	70
3.2.3	Die durchgeführten Experimente	71
3.3	Sammeln von Naturschneeproben	77

3.4	Das Strömungsadsorptionsexperiment	78
3.4.1	Experimenteller Aufbau des Strömungsadsorptionsexperiments	78
3.4.2	Die Durchführung der Experimente	82
3.5	Das Verdampfungsexperiment	86
3.5.1	Herstellung der Eispellets	86
3.5.2	erste Experimente	87
4	Präsentation und Interpretation der Ergebnisse	89
4.1	Ergebnisse aus der NH_3 - Aufnahme durch wachsende Eiskristalle	89
4.2	Ergebnisse aus dem Strömungsadsorptionsexperiment	94
4.3	Einfluss einer kontaminierten Oberfläche	98
4.4	Ergebnisse aus dem Verdampfungsexperiment und Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von NH_4^+ in Eis	103
5	Parameterisierung der Ergebnisse aus den Strömungsadsorptionsexperimenten	111
5.1	Modell zu Adsorptionsexperimenten mit NH_3 und reinem Eis	111
5.2	Modell zu Adsorptionsexperimenten mit NH_3 und kontaminiertem Eis	118
5.3	Anwendung der Modelle, χ^2 - Minimierung nach Levenberg - Marquardt	120
5.4	Abschätzung einer Adsorptionseenthalpie für NH_3 auf purem Eis	140
6	Zusammenfassung	147
A	Parameterisierung und Levenberg - Marquardt Verfahren	151
B	experimentelle Daten	157

1 Einleitung

Ammoniak ist das einzige Basengas in der Atmosphäre und spielt eine wesentliche Rolle bei der Säure - Base Wechselwirkung in Wolken und Regenwasser.

Hierzu gibt es bereits umfassende Laborexperimente an einzelnen Regentropfen, die im Vertikalwindkanal des Instituts für Physik der Atmosphäre an der Universität Mainz durchgeführt wurden (Hannemann 1995), (Hannemann *et al.* 1995).

Da ein Großteil der meist hochreichenden Cumulus - Nimbuswolken in Nord und Mitteleuropa zu allen Jahreszeiten neben der flüssigen Phase auch Eis enthalten, soll in dieser Arbeit speziell die Wechselwirkung von NH_3 mit der Eisphase in Wolken an einzelnen Eiskristallen untersucht werden. Ebenso wichtig ist das Verständnis über die Mechanismen der Spurengasaufnahme durch Schneeflocken. Dabei soll sowohl der Prozess des Auswaschens von Spurengas über die Eisphase innerhalb der Wolke als auch über den fallenden Niederschlag unterhalb der Wolke untersucht werden.

Die Experimente werden bei relativ warmen Temperaturen $> -20\text{ }^\circ\text{C}$ und Druckverhältnissen, die dem aktuellen Luftdruck im Labor entsprechen, durchgeführt. Diese Bedingungen findet man in der unteren Troposphäre vor. Die Experimente sind in einer begehbaren Kältekammer aufgebaut worden.

In einer ersten Serie von Experimenten sollen die Bedingungen innerhalb einer Wolke simuliert werden, indem in einer mit Wasserdampf übersättigten Umgebung Eiskristalle mit Zusatz von verschiedenen NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen gezüchtet werden. Der Massentransport von NH_3 und H_2O - Dampf zur Eisoberfläche der wachsenden Kristalle innerhalb der Wachstumskammer ist dabei diffusiv und konvektiv (Ventilation). Dies kann näherungsweise mit den Verhältnissen innerhalb einer Wolke ohne flüssige Phase (Wassertropfen) verglichen werden.

Des Weiteren wird die Fähigkeit von fallenden Schneeflocken, NH_3 als Gas in der Atmosphäre auszuwaschen, untersucht. Dazu werden in einer horizontalen Strömungsröhre einzelne Eiskristalle dendritischer Struktur mit einer eisgesättigten NH_3 - Luft - Mischung exponiert, wobei die Strömungsgeschwindigkeit ungefähr der mittleren Fallgeschwindigkeit der Eiskristalle entspricht. Diese Experimente sollen fallende Schneeflocken unterhalb der Wolke simulieren. Die Wechselwirkung des Basengases NH_3 mit Eiskristallen, die nach vo-

riger Exposition mit SO_2 , SO_3^{2-} und SO_4^{2-} - Ionen der schwefeligen und der Schwefelsäure auf Ihrer Oberfläche gebildet haben, wird ebenfalls untersucht.

Wesentlicher Teil dieser Arbeit ist auch, einen Einblick in die Oberflächenprozesse bei der Adsorption von NH_3 an Eis zu bekommen. Des Weiteren soll versucht werden, die Aufnahmeprozesse durch nicht wachsende Eiskristalle mit einem Modell zur Diffusion von einer Oberfläche in den Eiskern zu beschreiben, um eine Basis für theoretische Vorhersagen zu schaffen.

1.1 Bedeutung von NH_3 für die Atmosphäre

In Abb.(1.1) ist die Verteilung über Europa von gasförmigem NH_3 (Abb.(1.1) links) und Aerosol + NH_3 in der Gasphase (Abb.(1.1) rechts) mit der Höhe zu sehen.

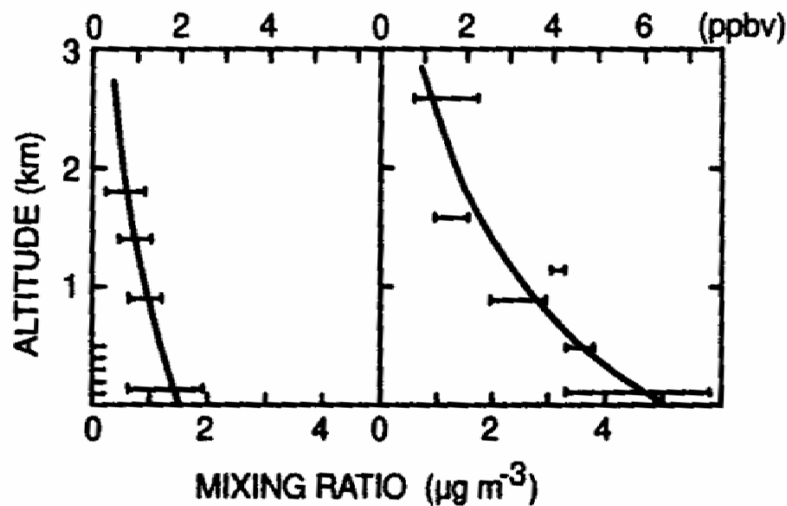


Abbildung 1.1: Verteilung von NH_3 in der Gasphase (linker Plot) und NH_3 Gasphase + Aerosol (rechter Plot) mit der Höhe aus Messungen von (Lenhard 1977) und (Georgii and Lenhard 1978), Quelle:(Pruppacher and Klett 2000)

Die besondere Bedeutung von Ammoniak als einziges Basengas in der Atmosphäre, ist die Fähigkeit zur Neutralisation von sauren Bestandteilen wie z.B. $SO_2(aq)$, H_2SO_3 , HNO_3 oder HCl .

Die typischen Volumenmischungsverhältnisse von NH_3 , angegeben in einer Übersicht bei (Pruppacher and Klett 2000), liegen zwischen 0.02 *ppbv* in der Antarktis und maximal (22.4 ± 13.1) *ppmv*, gemessen im Sommer in Deutschland, bzw. (7.9 ± 5.3) *ppmv* gemessen im Winter in Deutschland (Georgii and Müller 1974). Quellen für NH_3 in der Atmosphäre

sind Biomasseverbrennung, bakterielle Aktivität im Boden (Nitrifikationsprozess), Emissionen aus der Landwirtschaft, z.B. Dünger und Vulkane. Senken für NH_3 ist die Reaktion mit SO_2 oder die Bildung von Nitraten (Pruppacher *and* Klett 2000). Des Weiteren liegt das NH_3 in der Atmosphäre nicht nur als reines Spurengas vor. Es kommt zu Bildung von Aerosol durch $NH_4^+ XX^-$ Verbindungen, am häufigsten Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat.

Wesentliche Bedeutung für den Stoffkreislauf in der Atmosphäre kommt dem Auswaschen von Spurenstoffen über die flüssige bzw. Eisphase in Wolken und Niederschlag zu. In Niederschlagsproben von verschiedenen Meßstellen in Europa sind Ammonium - Ionen mit Konzentrationen bis $100 \mu mol/l$ gemessen worden. Das atmosphärische NH_3 wird also über den Niederschlag effizient ausgewaschen. Der Nassdepositionsfluß in Europa beträgt nach (Buijsman *et al.* 1988) bis $2.4 Mt NH_4^+ y^{-1}$. Dagegen steht eine Produktion von NH_3 von 22 bis $83 Mty^{-1}$ (Pruppacher *and* Klett 2000).

In Abb.(1.2) sind interpolierte Werte als Isolinien für die Nassdeposition von NH_4^+ über Europa aus Daten von (Buijsman *et al.* 1988) zu sehen.

1.2 Auswaschen von NH_3 , Laboruntersuchungen und Modelle für Wassertropfen und Eis

Die Aufnahme von NH_3 und NH_3 in Kombination mit den anderen Spurengasen SO_2 und CO_2 ist im Rahmen einer Dissertation (Hannemann 1995) an einzelnen Wassertropfen, die im Vertikalwindkanal des Instituts für Physik der Atmosphäre der Universität Mainz in einem laminaren Luftstrom in der Schwebelage gehalten werden können, untersucht worden. Sowohl die chemische Kinetik bei der Aufnahme der Spurengase als auch der Transport des Spurengases innerhalb des ventilierten Tropfens konnten mit Modellen erfolgreich (Hannemann *et al.* 1995) (Hannemann 1995) beschrieben werden. Es kamen die Modelle zur instantanen Mischung und das Kronik - Brink Modell zur Anwendung.

Bei den in dieser Arbeit geplanten Laborstudien, der Wechselwirkung von NH_3 mit Eisoberflächen, liegen die Schwerpunkte anders. Der Transport innerhalb des Eiskerns wird nur durch die Diffusion des entsprechenden Spurenstoffs im Festkörper Eis bestimmt. Die Fähigkeit von Eis, Spurenstoffe aufzunehmen, hängt im wesentlichen von den Adsorptionsprozessen an der Eisoberfläche ab. Diese sind von Spurenstoff zu Spurenstoff verschieden. Dabei spielt die Ausprägung der quasiflüssigen Schicht (Quasi - Liquid Layer QLL) eine unterschiedliche Rolle bei der Spurengasaufnahme, wie die Ergebnisse dieser Arbeit noch zeigen werden. Auf Grund der komplexen Struktur von Eis, ist man bei der Entwicklung von Modellen auf Vereinfachungen angewiesen.

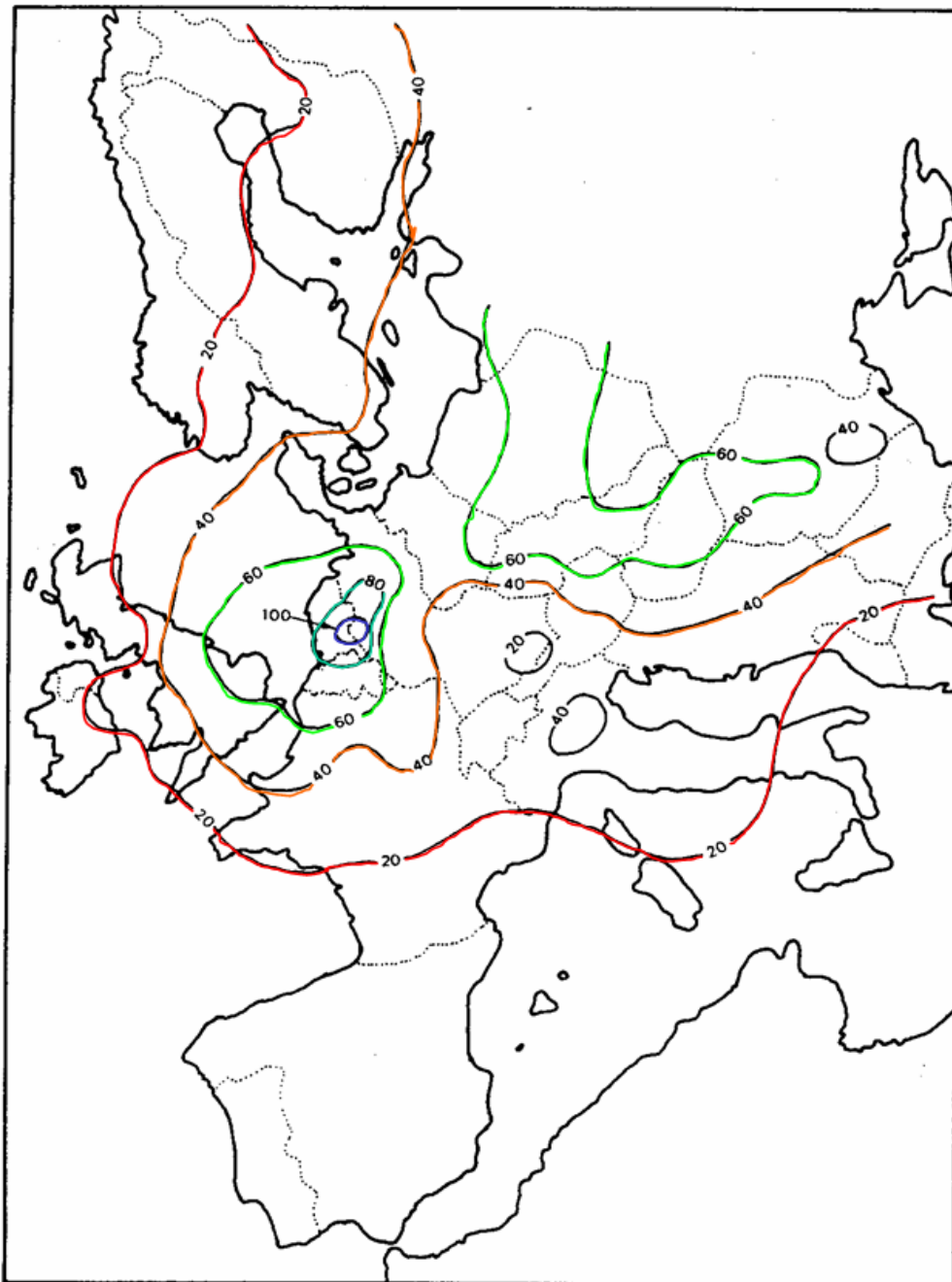


Fig. 2. Iso-line pattern for ammonium concentrations in precipitation. Data in $\mu\text{mol l}^{-1}$.

Abbildung 1.2: Nassdeposition von NH_3 als NH_4^+ im Niederschlag über Europa, Dargestellt sind die Isolinien der NH_4^+ Ionenkonzentration von 20, 40, 60, 80 bis 100 $\mu\text{mol/l}$. Quelle: (Buijsman *et al.* 1988)

2 Die Oberflächenphysik des $NH_3 * H_2O$ Systems

In diesem Teil der Arbeit wird das binäre System $NH_3 * H_2O$ genauer betrachtet.

In Kapitel (2.1) sind die Gleichgewichtsbedingungen für Temperaturen $< 0\text{ }^\circ\text{C}$ zwischen flüssiger und fester Phase in einem Gefrierpunktsdiagramm in Abb.(2.1) erklärt. Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gasphase, flüssiger Phase und fester Phase findet man im Phasendiagramm des $NH_3 * H_2O$ - Systems in Abb.(2.2). Die Daten der Phasendiagramme in Abb.(2.1) und in Abb.(2.2) stammen aus einer Arbeit von (Kracek 1930). Aktuellere Daten sind für Temperaturen $< 0\text{ }^\circ\text{C}$ nicht verfügbar.

In Kapitel(2.2) werden die Bedingungen an der Grenzfläche zwischen flüssiger $NH_3 * H_2O$ - Lösung unter Standardbedingungen ($T = 298\text{ K}$) und Luft näher betrachtet. Aus Oberflächenspannungsmessungen bei (Donaldson 1999) sind die Werte für eine Monolage und die Langmuir - Isotherme hergeleitet worden. Erste Oberflächenspannungsmessungen an der Grenzfläche einer $NH_3 * H_2O$ - Lösung zur Luft werden bereits in einer Arbeit von (Rice 1928) vorgestellt. Die Adsorption von NH_3 über die flüssige Phase läßt sich mit der festen Phase vergleichen.

In Kapitel(2.3) und Kapitel(2.4) wird dann die Adsorption von NH_3 an Eisoberflächen auf molekularer Basis betrachtet (Uras *et al.* 2000 No. 39). Das IRAS - Spektrum bei (Ogasawara *et al.* 2000) zeigt die Aufnahme von NH_3 durch die freien OH - Gruppen an der Eisoberfläche. Des Weiteren wird die Bedeutung der wirkenden attraktiven Kräfte und der Bindungsstärken bei Adsorptionsprozessen herausgestellt.

In Kapitel (2.5) sind mit Hilfe des Austin Modells (Dewar *et al.* 1985) (Thompson 1997 - 2004) die Standardbildungsenthalpien bei (298 K) zur Wechselwirkung bei der Bildung der Wasserstoffbrückenbindung von NH_3 mit H_2O und NH_3 mit $(H_2O)_2$ berechnet und mit Literaturwerten bei (Donaldson 1999) und (Dewar *et al.* 1985) verglichen worden. Ergänzend ist die Wechselwirkung von NH_3 mit S(IV) und S(VI) in verschiedenen Konfigurationen mit Hilfe der freien Software ArgusLab (Thompson 1997 - 2004) simuliert worden.

2.1 Das binäre $NH_3 * H_2O$ für Temperaturen $< 0\text{ }^\circ C$

Zur Vorbereitung auf die Experimente wird hier das Phasendiagramm für die flüssige Phase, die feste Phase und die Gasphase im Gleichgewicht mit flüssiger und fester Phase vorgestellt. Es konnten keine aktuelleren Daten recherchiert werden.

In Abb.(2.1) ist für Temperaturen zwischen 0 und $-100\text{ }^\circ C$ die Existenz von flüssiger und fester Phase für die jeweiligen Anteile von NH_3 in der $NH_3 * H_2O$ - Lösung in Mol Prozent aufgeführt. Der Plot zeigt die Bedingungen, bei denen flüssige und feste Phase koexistieren. Ab Temperaturen von $-80\text{ }^\circ C$ und Lösungskonzentrationen von etwa 35 bis 40 Mol\% können sich in der festen Phase so genannte Hydrate der Form $NH_3 * H_2O$ und $2NH_3 * H_2O$ bilden. Diese sind für unsere Experimente nicht relevant. Für tiefere Temperaturen müssen sie allerdings in Betracht gezogen werden, da sie die Oberflächeneigenschaften des Eises verändern. Die feste Phase wird im Gmelin ($Gmelin\ NH_4^+$) im allgemeinen mit Bodenkörper bezeichnet. Der relevante Temperaturbereich bei den Experimenten dieser Arbeit liegt zwischen $-7\text{ }^\circ C$ und $-20\text{ }^\circ C$.

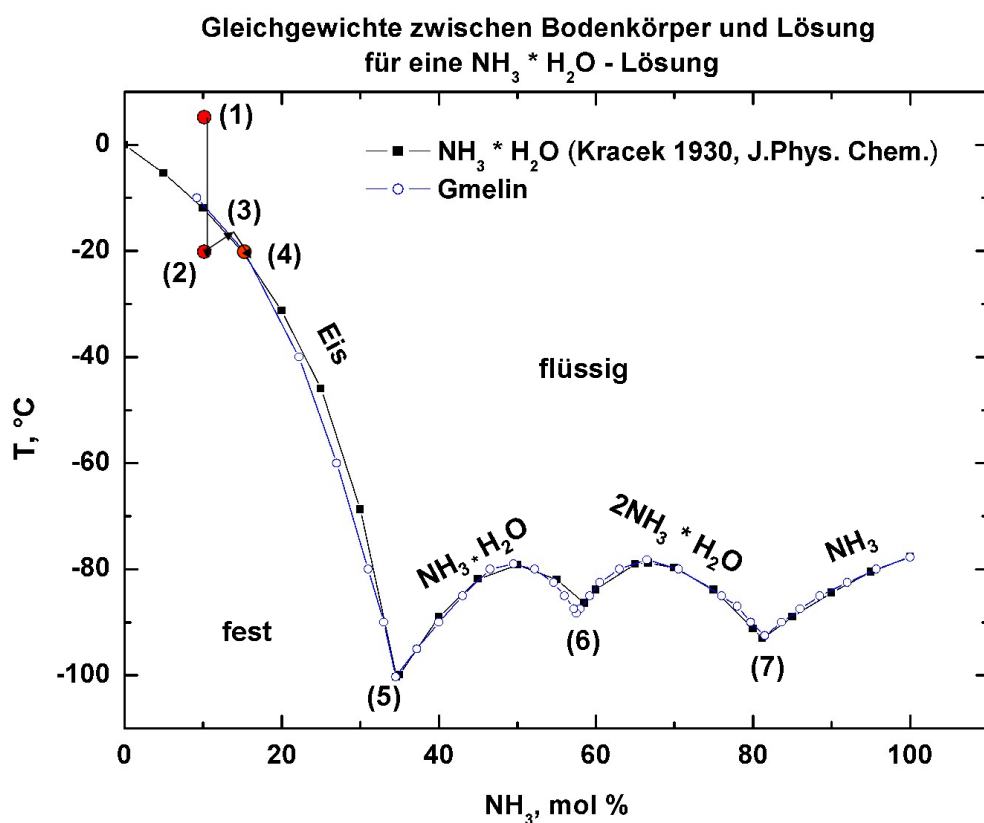


Abbildung 2.1: Gleichgewichte zwischen Bodenkörper und Lösung im System $NH_3 * H_2O$. Die Daten stammen aus (Kracek 1930) und (Gmelin NH_4^+)

Zur Erklärung des Phasendiagramms in Abb.(2.1) betrachtet man für den genannten Temperaturbereich nun eine 10 Mol % $NH_3 * H_2O$ - Lösung bei der Temperatur von $5\text{ }^\circ C$, Punkt (1) im Phasendiagramm Abb.(2.1). In diesem Punkt ist nur eine Phase, die flüssige Phase, vorhanden. Kühlt man diese Lösung nun auf $-20\text{ }^\circ C$ ab, Punkt (2) in Abb.(2.1), so kommt es zur Eisbildung, d.h. das gelöste H_2O geht in die feste Phase über. Dabei wird durch den Gefrierprozess latente Wärme frei. Die Temperatur und die NH_3 - Konzentration der restlichen Lösung steigen bis zum Punkt (3) in Abb.(2.1) an, dh. bis zum Erreichen des Gleichgewichts zwischen flüssiger und fester Phase. Das Ausfrieren von H_2O aus der Lösung und damit der Anstieg der NH_3 - Konzentration der $NH_3 * H_2O$ - Lösung dauert solange an, bis das Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase bei der gegebenen Temperatur, hier $-20\text{ }^\circ C$, erreicht ist, Punkt(4) in Abb.(2.1). Der x-Wert von Punkt (4) beträgt dann etwa 15 Mol%, welcher der Gleichgewichtskonzentration von NH_3 in der Lösung bei $-20\text{ }^\circ C$ entspricht. Diesen Zustand bezeichnet man als eine gesättigte $NH_3 * H_2O$ - Lösung mit Bodenkörper.

Die Punkte (5), (6) und (7) markieren die eutektischen Punkte an denen neben der flüssigen Phase zwei Formen der festen Phase vorkommen. In Punkt (5) bei $-100.3\text{ }^\circ C$ enthält die feste Phase $H_2O(Eis) + (NH_3 * H_2O)$, in Punkt (6) bei $-86.4\text{ }^\circ C$ besteht die feste Phase aus $(NH_3 * H_2O) + (2NH_3 * H_2O)$ und in Punkt (7) bei $-93\text{ }^\circ C$ aus $(2NH_3 * H_2O)$ und festem NH_3 (Kracek 1930).

Betrachtet man nun das Gleichgewicht zwischen fester Phase (Bodenkörper) und flüssiger Phase, entsprechend der $NH_3 * H_2O$ Lösung gegebener Konzentration, so ist in Abb.(2.2) der Gleichgewichtsdampfdruck über diesem System aufgezeigt. Dieser setzt sich aus den Partialdrücken von H_2O und NH_3 über der betrachteten Lösung, die mit ihrer festen Phase als Bodenkörper koexistiert, zusammen.

Das Phasendiagramm in Abb.(2.2) zeigt nach Definition aus (Gmelin NH_4^+) und bei (Kracek 1930) die Gesamtdampfdrücke über der mit Bodenkörper gesättigten Lösung zwischen 0 und $-100\text{ }^\circ C$. Zur Orientierung ist der Wasserdampfdruck über reinem Eis ebenfalls angegeben.

Bei der Planung der Experimente muß jetzt berücksichtigt werden, dass die gewählten NH_3 Partialdrücke entsprechend den Volumenmischungsverhältnissen bei den Adsorptionsexperimenten keinen Phasenübergang bewirken. Das bedeutet, dass die gewählten Partialdrücke bei den gegebenen Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtslinie aller koexistierenden Phasen liegen müssen. Wie man leicht erkennen kann, ist das für die Experimente auch mit relativ hohen NH_3 Volumenmischungsverhältnissen kein Problem im Gegensatz zu HNO_3 und HCl (Diehl 1995). Ein NH_3 Volumenmischungsverhältnis von 100 ppmv entspricht mit der Beziehung:

$$P_{NH_3} = \frac{V_{NH_3}}{V_{ges}} P_{ges} = \frac{n_{NH_3}}{n_{ges}} P_{ges} \quad (2.1)$$

bei 760 Torr bzw. 1013.25 hPa Gesamtdruck einem Partialdruck von: $10.1325 \cdot 10^{-2} \text{ hPa}$.

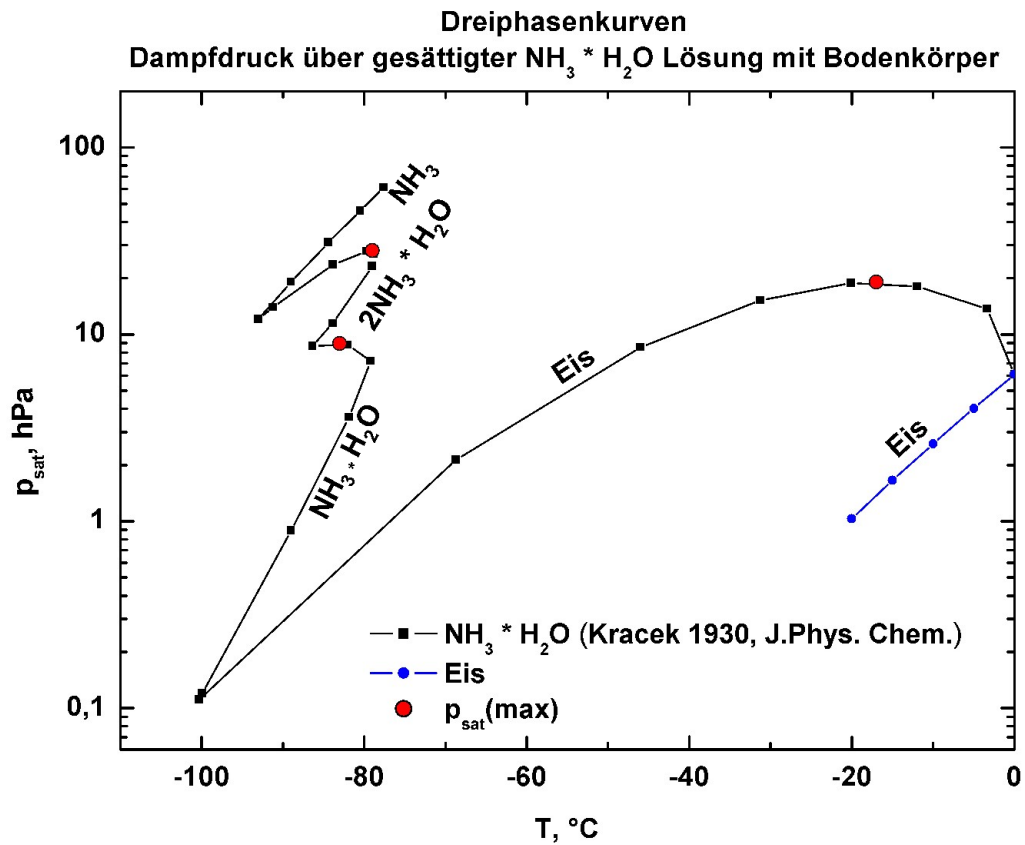


Abbildung 2.2: Gesamtdampfdrücke über einer mit Bodenkörper gesättigten Lösung. Die Daten stammen aus (Kracek 1930)

2.2 Thermodynamik an Grenzflächen

2.2.1 Beispiel: Die Oberfläche der $NH_3 * H_2O$ - Lösung

Entscheidend für das Verständnis der Adsorptionsprozesse von NH_3 an einer Eisoberfläche sind die Verhältnisse an der Schnittstelle zwischen Eis und Luft. Eine gängige Methode, die Wechselwirkung von Spurengas mit einer Oberfläche zu verstehen, ist die Untersuchung zur Oberflächenspannung an der Schnittstelle Gasphase - flüssige Phase. Messungen zur Oberflächenspannung an $NH_3 * H_2O$ - Lösungen verschiedener Aktivitäten wurden bereits bei (Rice 1928) vorgestellt. Für das System Luft, Wasser, NH_3 sind bei (Donaldson 1999) für die Temperaturen 298 K und 278 K Oberflächenspannungen einer $NH_3 * H_2O$ - Lösung verschiedener Aktivitäten unter Gleichgewichtsbedingungen zwischen flüssiger Phase und Gasphase gemessen worden. Aus der Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenbedeckung ist für 298 K die Adsorptionsisotherme ermittelt worden.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenbedeckung Γ , welche der Anreicherung (surface excess) der gelösten Komponente an der Schnittstelle Flüssigkeit / Luft entspricht, ist für Flüssigkeiten durch die Gibbs - Adsorptionsisotherme beschrieben. Bei konstanter Temperatur ist das totale Differential der Oberflächenspannung $d\sigma$, mit σ in Einheiten N/m , resultierend aus den Komponenten i in einer Lösung nach (Butt 2003) gegeben durch:

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.2)$$

Dabei entspricht μ_i dem chemischen Potential in J/mol der einzelnen Komponente i der Lösung und Γ_i der Oberflächenbedeckung in mol/m^2 . Das chemische Potential ist über die freie Gibbs' sche Energie des Systems definiert. Die Gibbs' sche Energie eines Systems von n chemischen Komponenten ergibt sich aus der Summe der chemischen Potentiale μ_i multipliziert mit dem Molenbruch n_i der jeweiligen Spezies i .

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i n_i \quad (2.3)$$

Die Beziehung in Gl.(2.2) wird auch Gibbs' sche Adsorptionsisotherme genannt. Betrachtet man nun ein Lösemittel (1), in unserem Fall Wasser und einen gelösten Teil in diesem Fall Ammoniak (2), so ergibt sich $d\sigma$ für die beiden Komponenten nach Gl.(2.2)

$$d\sigma = -\Gamma_{(1)} d\mu_{(1)} - \Gamma_{(2)} d\mu_{(2)} \quad (2.4)$$

An einer idealen Schnittstelle ist der "surface - excess " $\Gamma_{(1)}$ für das Lösemittel gleich 0 (Butt 2003), so dass sich die Gl.(2.4) wie folgt reduziert:

$$d\sigma = -\Gamma_{(2)} d\mu_{(2)} \quad (2.5)$$

Das chemische Potential einer Lösung mit der Aktivität a_i in mol/kg und der Standardaktivität a_0 von $1mol/kg$ definiert sich wie folgt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{a_i}{a_0}\right) \quad (2.6)$$

Dabei ist μ_i^0 das chemische Potential der reinen Komponente i unter Standardbedingungen, gekennzeichnet durch ⁰. Die Aktivität a_i der Lösung entspricht dem Produkt aus einem Aktivitätskoeffizienten γ_i und der Lösungskonzentration x_i in mol/kg (Molal). Das chemische Potential der $NH_3 * H_2O$ - Lösung mit der Aktivität a_{NH_3} in mol/kg kann dann wie folgt beschrieben werden:

$$\mu_{(NH_3)} = \mu_{(NH_3)}^0 + RT \ln\left(\frac{a_{(NH_3)}}{a_0}\right) = \mu_{(NH_3)}^0 + RT \ln\left(\frac{\gamma_{(NH_3)} x_{(NH_3)}}{a_0}\right) \quad (2.7)$$

Aus dem Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenbedeckung mit Gl.(2.5) folgt:

$$\frac{d\sigma}{d\mu_{(NH_3)}} = -\Gamma_{(NH_3)} \quad (2.8)$$

Differenzieren von Gl.(2.7) ergibt:

$$d\mu_{(NH_3)} = \frac{d\mu_{(NH_3)}}{da_{(NH_3)}} da_{(NH_3)} = RT \frac{da_{(NH_3)}}{a_{(NH_3)}} \quad (2.9)$$

Einsetzen von Gl.(2.9) in Gleichung (2.8) ergibt die Beziehung zwischen Oberflächenspannung σ und Bedeckung $\Gamma_{(NH_3)}$.

Bei gegebener Temperatur T , allgemein formuliert für den gelösten Stoff (2) (NH_3) und das Lösemittel (1) (H_2O), (Butt 2003) (Donaldson 1999) ergibt sich die bekannte Beziehung:

$$\Gamma_{(NH_3)} = -\frac{a_{(NH_3)}}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial a_{(NH_3)}} \quad (2.10)$$

Aus den Messungen zur Oberflächenspannung von $NH_3 * H_2O$ - Lösungen verschiedener Konzentrationen $x_{(NH_3)}$ wurde bei (Donaldson 1999) die Adsorptionsisotherme für $T = 298K$ ermittelt. Die Adsorptionsisotherme läßt sich mit den Aktivitäten $a_{(NH_3)} = \gamma_{(NH_3)} x_{(NH_3)}$ der jeweiligen $NH_3 * H_2O$ - Lösungen durch das Langmuir - Gesetz beschreiben:

$$\Theta = \frac{\Gamma_{(NH_3)}}{\Gamma_{(NH_3)}^{sat}} = \frac{a_{(NH_3)}}{a_{(NH_3)} + b} \quad (2.11)$$

b ist dabei die ermittelte Langmuir - Konstante in mol/kg und $\Gamma_{(NH_3)}^{sat}$ entspricht einer Monolage NH_3 auf der Wasseroberfläche. Nach Donaldson (Donaldson 1999) ergibt sich für b und $\Gamma_{(NH_3)}^{sat}$:

$$\begin{aligned} \Gamma_{(NH_3)}^{sat} &= (1.19 \pm 0.05) \cdot 10^{14} \text{ Moleküle}/cm^2 \\ b &= (1.43 \pm 0.22) \text{ Molal} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Diese Größen sind relevant zum besseren Verständnis der Ergebnisse aus den Experimenten dieser Arbeit.

Der Wert $\Gamma_{NH_3}^{sat}$ liegt nah an der Oberflächendichte der freien OH Gruppen welche bei (Superfine *et al.* 1993) mit $2.7 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle}/cm^2$ aus Untersuchungen mittels Vibrationspektroskopie von Wasser an der Grenzfläche Dampf/Wasser angegeben werden. Dieser Wert entspricht etwa 20 % der Oberflächendichte einer kompletten Monolage von Wassermolekülen. Dabei zeigen die OH - Vibrationspektren an der reinen Dampf/Wasser Grenzfläche keine wesentliche Abhängigkeit von der Temperatur für einen Temperaturbereich zwischen $10^\circ C$ und $80^\circ C$. Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, dass die Bindung des NH_3 an eine Wasseroberfläche durch Wasserstoffbrückenbindung an die freien OH - Gruppen auf der Wasseroberfläche erfolgt.

Bei Betrachtung zur Aufnahme von Spurengasen durch Eis sind die Prozesse, die direkt an der Grenzfläche zwischen Eisoberfläche und Atmosphäre, d. h. Spurengas und Luft ablaufen bestimmend. Die Resultate aus den Oberflächenspannungsmessungen der $NH_3 * H_2O$ - Lösung konnten hier wesentlich zum Verständnis dieser Prozesse beitragen. Es stellt sich nun die Frage, ob sich die Oberflächenbedingungen für das System Wasser/ NH_3 auf das System Eis NH_3 übertragen lassen und die Adsorptionsprozesse an Eisoberflächen in ähnlicher Weise ablaufen.

2.2.2 Die Bildung einer quasiflüssigen Schicht (QLL) auf Eisoberflächen

Dabei ist die Grenzfläche zwischen Eis und Luft durch die Existenz einer quasi flüssigen Schicht wesentlich komplexer. Die Struktur dieser quasi flüssigen Schicht (Quasi - Liquid - Layer, QLL) ist bis heute nicht vollständig verstanden, und es gibt eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten aus denen hier einige wichtige Resultate vorgestellt werden sollen. Die Existenz einer quasiflüssigen Schicht beim Eis wurde als erstes von Faraday 1859 beschrieben. Die QLL prägt sich an der Schnittstelle zwischen Eis und einem

Festkörper anderer Struktur, z.B. Si , oder zwischen Eis und der Gasphase, z.B. Luft, aus. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass sich auf der Eisoberfläche ein Schmelzen unterhalb des Schmelzpunktes von Eis einstellt. Die Dicke der QLL hängt dabei von der Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes $T_m = 273.15 K$ von Eis ab.

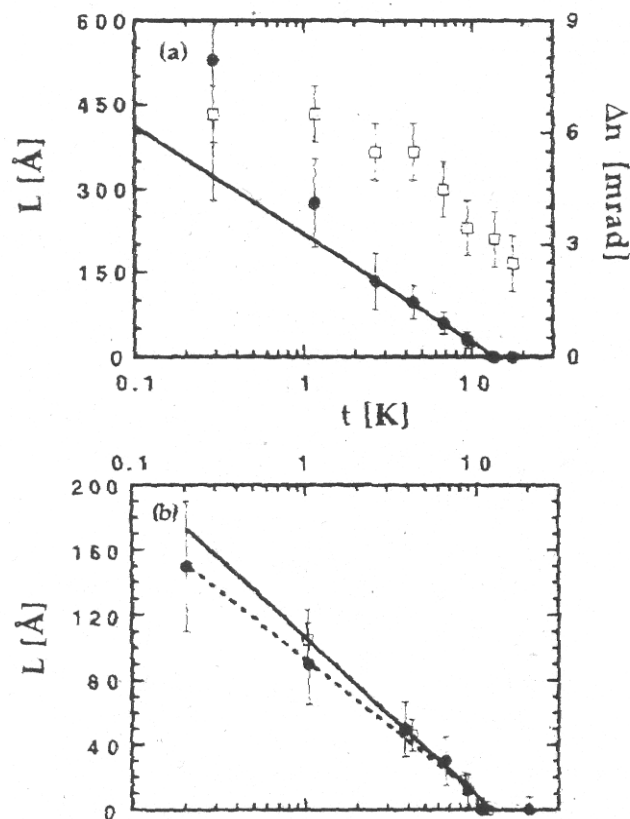


Abbildung 2.3: Dicke L der quasiflüssigen Schicht (QLL) in Å an I_h Eiskristallen aus Röntgenstreuexperimenten bei Temperaturen zwischen $T = 0$ und $-20^\circ C$. Oben ist die Dicke der QLL auf der Basisfläche 0001 (●), die Fit Gerade (–) aus Gl.(2.13) und die Peakverbreiterung (□) gegen $(t = T_m - T)$ in K aufgetragen. Unten ist die Dicke der QLL an den Prismenflächen 1010 (●) und 1011 (□) mit Fit - Gerade (–), (– –), Gl.(2.13) gegen t aufgetragen. Quelle: (Lied *et al.* 1994)

Bei (Lied *et al.* 1994) wurden hierzu Untersuchungen mittels oberflächenempfindlicher Bragg - Streuung mit gut kollimierter monochromatischer Röntgenstrahlung (glancing angle x-ray scattering) an einzelnen I_h Eiskristallen (Pruppacher *and* Klett 2000) für die Basisfläche (0001) und die Prismenflächen (1010) und (1011) in einem Temperaturbereich zwischen $-20^\circ C$ und $0^\circ C$ durchgeführt. Die QLL ist auf allen untersuchten Flächen ausgeprägt.

Die aus den Messungen resultierende Temperatur für das beginnende Oberflächenschmelzen, lag bei $T_s = (-13.5 \pm 2.5^\circ C)$. Bei dieser Temperatur wurde das Einsetzen einer ungeordneten Oberflächenstruktur beobachtet, deren Dicke dann mit zunehmender Temperatur anwuchs und bei $-0.3^\circ C$ etwa 500 \AA betrug.

In Abb.(2.3) sind die Ergebnisse aus den Röntgenstreuexperimenten an einzelnen I_h - Eiskristallen dargestellt. Oben sind die Ergebnisse der Ausprägung der QLL an der Basisfläche 0001 des I_h - Eiskristalls zu sehen, unten sind die Ergebnisse aus den Messungen an den Prismenflächen dargestellt. Man sieht in Abb.(2.3) oben, dass sich die Dicke der QLL im Temperaturbereich zwischen $-1^\circ C$ ($t = 1K$) und $-10^\circ C$ ($t = 10K$) gut durch die folgende Beziehung darstellen lässt.

$$L \sim \ln\left(\frac{1}{t}\right) \quad \text{mit } t = T_m - T \text{ in } K \quad (2.13)$$

Dabei ist T_m der Schmelzpunkt von Eis und T die jeweilige Temperatur, bei der das Experiment durchgeführt wurde.

Die Strömungsadsorptionsexperimente in dieser Arbeit wurden bei $-7^\circ C$ und $-20^\circ C$ durchgeführt. Bei $-7^\circ C$ würde sich an der Basisfläche aus einem Fit der Beziehung in Gl.(2.13) an die experimentellen Daten in Abb.(2.3) oben eine Dicke der QLL von ca. 48 \AA ergeben.

Bei (Voss *et al.* 2005) wurde ein theoretisches Modell zur Abschätzung der Dicke der QLL in Abhängigkeit von der Temperatur vorgeschlagen und mit den Ergebnissen von (Lied *et al.* 1994) und AFM (Atomic Force Microscopy) - Messungen von (Döppenschmidt *and* Butt 2000) verglichen Abb.(2.4). Die Dicke in Anzahl von Monolagen θ wird als Funktion der Aktivität der QLL angegeben, wobei eine QLL - Aktivität a mit den Dampfdrücken der Flüssigkeit, P_{liquid} , und des Festkörpers, P_{solid} , definiert wird.

$$\theta = \frac{a}{1 - a} \quad \text{mit } a = \frac{P_{solid}}{P_{liquid}} \quad (2.14)$$

Die Dicke der QLL ist dann durch Multiplikation des Moleküldurchmessers von Wasser mit der Anzahl θ der Monolagen ermittelt worden. In Abb.(2.4) zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten, insbesondere derjenigen aus den AFM Messungen (Döppenschmidt *and* Butt 2000), mit dem theoretischen Modell in Gl.(2.14). Bei den tieferen Temperaturen zwischen $-10^\circ C$ und $-20^\circ C$ ergeben die Ergebnisse aus den Röntgenstreuexperimenten deutlich niedrigere Werte im Vergleich zur theoretischen Annahme in Gl.(2.14)

Aus den Daten in Abb.(2.4) würde sich für die in dieser Arbeit relevanten Temperaturen von $-7^\circ C$ und $-20^\circ C$ eine QLL Dicke von ca. 65 \AA und 25 \AA ergeben. Auf Grund der

Temperaturschwankungen von $\pm 3^\circ C$ in der begehbaren Kältekammer resultiert bei $-4^\circ C$ der maximal vorkommenden Temperatur während eines Strömungsadsorptionsexperiments bei $-7^\circ C$ eine Dicke der QLL von maximal 120 Å.

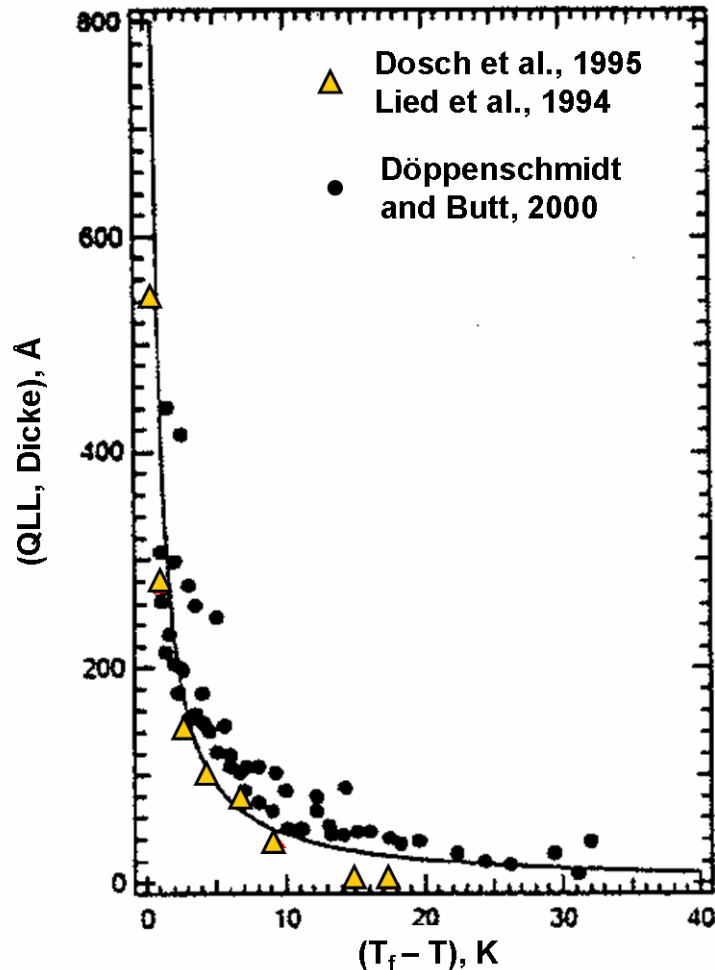


Abbildung 2.4: Dicke der QLL in Å in Abhängigkeit von $T_f - T$, K, mit $T_f = 273.15 K$. (•) - Experimentelle Daten aus AFM Messungen (Döppenschmidt and Butt 2000), (Δ) - Daten aus Röntgenstreuexperimenten (Lied et al. 1994), (Dosch et al. 1995), (—) - theoretische Qll - Dicke Gl.(2.14) (Voss et al. 2005), Quelle: (Voss et al. 2005)

Bei (Sadtschenko and Ewing 2003) wurde die Ausprägung der der QLL an 15 und 30 nm dicken Eisfilmen bei Temperaturen zwischen 0 und $-28^\circ C$ mittels der ATR (attenuated total reflection) - Methode in der Infrarotspektroskopie untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass der Unterschied in der Dicke der QLL unabhängig ist von der Dicke des untersuchten Eisfilms.

Daraus konnte geschlossen werden, dass das beginnende Oberflächenschmelzen nicht entlang der Korngrenzen abläuft, da die Zahl der Korngrenzen mit wachsender Schichtdicke zunimmt, welches sich dann in einer Zunahme der QLL Dicke widerspiegeln müßte.

In Abb.(2.5) sind die Ergebnisse der resultierenden QLL - Dicken aus den ATR - Messungen von (Sadtschenko *and* Ewing 2003) für Temperaturen von 0.03°C bis -28°C zu sehen. Die Messungen ergaben, dass der Flüssigkeitsfilm bei etwa -10°C verschwindet, welches bedeutet, dass die Dicke der flüssigen Schicht mit $0.3\text{ nm} = 3\text{ \AA}$ kleiner als eine Monolage von H_2O - Molekülen ist. Bei einer Temperatur von -0.03°C wurde eine Dicke der Qll von 15 nm gemessen, welche etwa 50 Monolagen von H_2O - Molekülen entspricht.

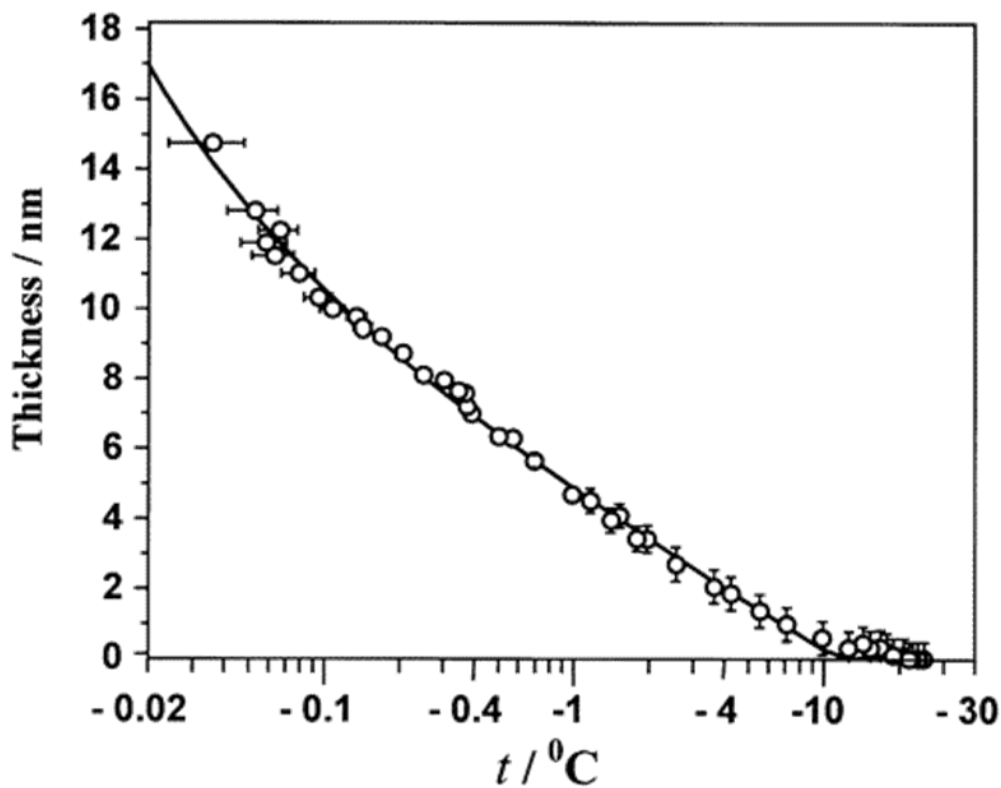


Abbildung 2.5: Aufgetragen ist die Dicke der Qll in nm aus Infrarotspektroskopie Messungen (infrared attenuated total reflection spectroscopy (ATR)) an einem 15nm dicken Eisfilm (\circ) über einen Temperaturbereich von -0.02°C bis -30°C Quelle: (Sadtschenko *and* Ewing 2003)

Zusammenfassend bedeutet das für die Experimente dieser Arbeit, dass die QLL bei -7°C nur schwach ausgeprägt ist und sich bei -20°C weniger als eine Monolage flüssiges Wasser auf

der Eisoberfläche befindet. Die Temperaturschwankungen in der begehbaren Kältekammer betragen $\pm 3^\circ C$, so dass sich bei einer eingestellten Kältekammertemperatur von $-7^\circ C$ eine maximale Temperatur von $-4^\circ C$ ergeben würde, aus der nach den Ergebnissen in Abb. (2.5) eine maximale Dicke der QLL von 20 Å folgen würde. Bei der mittleren Temperatur von $-7^\circ C$ beträgt die Dicke der Qll in Abb.(2.5) etwa 10 Å.

Es zeigt sich, dass die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der QLL auf Eisoberflächen bei Anwendung der verschiedenen experimentellen Methoden sehr unterschiedlich sind. Für die in dieser Arbeit relevanten Temperaturen von $(-7 \pm 3)^\circ C$ und $(-20 \pm 3)^\circ C$ kann für die Dicke der QLL ein Bereich von < 3 Å bis maximal 120 Å angegeben werden.

Zum Verständnis der Adsorptionsprozesse von NH_3 auf Eisoberflächen soll nun unabhängig von der Kenntnis über die Ausprägung der QLL, bei gegebener Temperatur, die Wechselwirkung des NH_3 mit der Eisoberfläche auf molekularer Basis betrachtet werden. Moleküldynamik Studien der Oberfläche von Ih - Eiskristallen haben gezeigt, dass die Bewegung der freien OH -Gruppen auf der Eisoberfläche das Oberflächenschmelzen wesentlich beeinflussen (Fukazawa *and* Kawamura 2004).

2.3 Adsorption von Gasen an Oberflächen

Bei der Beschreibung von Adsorptionsprozessen wird zunächst der Transport des Spurengases aus der Gasphase zur Oberfläche des Festkörpers betrachtet. Die Zahl der Gasmoleküle, die aus der Gasphase auf die Oberfläche eines Festkörpers treffen, ist nach (Pruppacher *and* Klett 2000) ausgedrückt durch:

$$\downarrow w = \dot{c} \frac{\bar{v}}{4} \quad (2.15)$$

Dabei ist \dot{c} die Zahl der Moleküle in der Gasphase pro Volumen V in m^3 . Nach Maxwell Boltzmann ist \bar{v} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.16)$$

mit der Boltzmannkonstante k , der Temperatur T in Kelvin und der Masse m des Gasmoleküls.

Ist p der Partialdruck des Gases so gilt unter Annahme der idealen Gasgleichung nach (Pruppacher *and* Klett 2000)

$$pV = nRT \longrightarrow p = \frac{nRT}{V} = \dot{c}kT, \quad \text{mit} \quad \dot{c} = \frac{nN_A}{V} \quad (2.17)$$

Der Fluss der Gasmoleküle zur Oberfläche leitet sich dann aus den Beziehungen Gl.(2.15) bis Gl.(2.17) zu

$$\downarrow w = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.18)$$

ab.

Mit der molaren Masse M_{mol} und der Avogadrozahl $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ gilt für m :

$$m = \frac{M_{mol}}{N_A} \quad (2.19)$$

Zunächst wird angenommen, dass die Gasmoleküle an der Oberfläche elastisch gestreut werden, das heißt, dass keine Kräfte in der Nähe der Oberfläche wirken. Daraus ergibt sich die Dauer τ_0 , die ein Gasmolekül innerhalb Δx in der Nähe der Oberfläche bleibt, direkt aus der Temperatur des Gases entsprechend seiner mittleren Geschwindigkeit v_x in x - Richtung (Butt 2003), die die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche definiert.

$$\tau_0 = \frac{2\Delta x}{\bar{v}_x} = \frac{2\Delta x}{\sqrt{kT/m}} \quad (2.20)$$

Bei einer Temperatur von 265 K und 253 K ergibt sich über eine Distanz von $\Delta x = 1\text{Å}$ für das NH_3 Molekül:

$$\tau_0(253K) = 5.686 \cdot 10^{-14} \text{sec} \quad (2.21)$$

$$\tau_0(265K) = 5.556 \cdot 10^{-14} \text{sec}$$

Wesentlich sind nun die attraktiven Kräfte, die in der Nähe der Oberfläche ins Spiel kommen. Das Gasmolekül tauscht Energie mit der Festkörperoberfläche aus, und die Zeit τ_{res} , die das Molekül auf der Oberfläche bleibt, verlängert sich entsprechend der wirkenden attraktiven Kräfte. Hierbei gilt nach (Butt 2003)

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{\frac{Q}{kT}} \quad (2.22)$$

Q entspricht dabei der gesamten Adsorptionswärme, die bei dem betrachteten Adsorptionsprozess frei wurde. Bei idealen Gasen besteht folgender Zusammenhang zwischen Adsorptionswärme und Adsorptionsenthalpie, wobei der Unterschied für die in dieser Arbeit betrachteten Temperaturen sehr klein ist.

$$Q = \Delta_{ad}U_m^{int} N^\sigma = (\Delta_{ad}H_m^{int} + RT) N^\sigma \approx \Delta_{ad}H_m^{int} N^\sigma = \Delta H \quad (2.23)$$

Dabei ist N^σ die Zahl der adsorbierten Moleküle in *mol* und $\Delta_{ad}U_m^{int}$ die integrale molare Adsorptionsenergie. Diese ergibt sich nach (Butt 2003) aus der Energiedifferenz zwischen der Energie U_m^σ von N^σ adsorbierten Molekülen und der Energie U_m^g , die sich ergeben würde, wenn sich die N^σ Moleküle in der Gasphase befinden würden.

$$\Delta_{ad}U_m^{int} = U_m^\sigma - U_m^g \quad (2.24)$$

Mit der Annahme in Gl.(2.23) kann die Adsorptionsenergie der Adsorptionsenthalpie gleich gesetzt werden so dass man Gl.(2.22) auch wie folgt schreiben kann:

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{kT}} \quad (2.25)$$

Die Residenzzeit τ_{res} hängt direkt von den attraktiven Kräften in der Nähe der Oberfläche ab, die jetzt näher betrachtet werden sollen.

Wesentlich bei den Adsorptionsprozessen sind die jeweiligen Bindungsstärken. Bei der Van der Waals - Wechselwirkung sind diese am schwächsten 0.4 - 0.8 *kJ/mol*, gefolgt von den Wasserstoffbrücken mit 8.5 bis 21 *kJ/mol*. Die Bindungsstärken für eine Molekülbindung liegen typischerweise zwischen 250 und 460 *kJ/mol* (Jensen 1999).

Bei tiefen Temperaturen spielt die Van der Waals - Wechselwirkung eine wesentliche Rolle. Sie ist auch Grundlage bei der theoretischen Beschreibung von Adsorptionsprozessen. Besonders zu erwähnen sei hier das Langmuir - Modell und das BET - Modell (Butt 2003). Bei typischen Adsorptionsexperimenten werden Temperaturen um die 70 bis 100 *K* verwendet. Das sind Temperaturen die in der Nähe des Siedepunkts der meisten Gase liegen. Dabei werden die Adsorptionsisothermen gemessen, d.h. die Oberflächenbedeckung Γ des Adsorbenten gegen verschiedene Partialdrücke des adsorbierten Gases bei konstanter Temperatur. Als Beispiel sei hier die BET Adsorptionsisotherme von N_2 an Eiskristallen (Pruppacher *and* Klett 2000) zu nennen. Das BET Modell ermöglicht die Bestimmung einer spezifischen Oberfläche der Eiskristalle ($SSA = \underline{S}$ pecific \underline{S} urface \underline{A} rea) aus der gemessenen Adsorptionsisotherme.

Bei der Untersuchung von Adsorptionsprozessen wird im allgemeinen zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei Adsorptionsenthalpien zwischen 20 und 40 *kJ/mol* spricht man von Physisorption (Levine 2003). Im Gegenzug zur Physisorption spricht man von Chemisorption, wenn die Aktivierungsenergie für eine chemische Reaktion auf der Oberfläche erreicht wird. Das Molekül ist dann praktisch fest an die Oberfläche gebunden. Die Adsorptionsenthalpien sind hier immer größer als 100 *kJ/mol*. Die Adsorptions -

und Desorptionsprozesse hängen also im wesentlichen von den chemischen und physikalischen Bedingungen auf der Oberfläche des Adsorbenten und der Beschaffenheit des Adsorbats ab.

2.4 NH_3 Adsorption an Eisoberflächen

2.4.1 Die Van der Waals - Wechselwirkung

Nach (Butt 2003) werden hier die intermolekularen Kräfte, die zur Van der Waals - Wechselwirkung beitragen im einzelnen erklärt. Der erste Beitrag zur Wechselwirkung zweier Moleküle untereinander ist die Dipol - Dipol - Wechselwirkung und wird nach (Butt 2003) (Keesdom Energie) wie folgt angesetzt:

$$W_{Keesdom} = -\frac{C_{orient}}{D^6} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^6} \quad (2.26)$$

Dabei ist D der Abstand der beiden Moleküle in \AA , μ_1 und μ_2 in *Debye* mit ($1D = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) sind die beiden Dipolmomente, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur in K . Der zweite Beitrag resultiert daraus, dass bei Annäherung der Moleküle ein Dipolmoment induziert wird. Dieser Beitrag wird wie folgt beschrieben (Butt 2003):

$$W_{Debye} = -\frac{C_{ind}}{D^6} = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \quad (2.27)$$

Dabei beschreibt α die Polarisierbarkeit eines Moleküls, wenn es in die Nähe eines zweiten Moleküls mit dem Dipolmoment μ gelangt. Meistens wird $\alpha/(4\pi\epsilon_0)$ in Einheiten von \AA^{-3} angegeben. Als letzter Beitrag wird die Dispersionswechselwirkung, auch London Dispersionswechselwirkung genannt, eingeführt. Die Wechselwirkung zweier Moleküle mit den Ionisationsenergien $h\nu_1$ und $h\nu_2$ und den Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 ergibt sich zu:

$$W_{London} = -\frac{C_{disp}}{D^6} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \quad (2.28)$$

Die Van der Waals - Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen A und B untereinander setzt sich aus der Summe der Einzelwechselwirkungen Gl.(2.26), Gl.(2.27) und Gl.(2.28) zusammen.

$$W_{van\ der\ Waals} = -\frac{(C_{orient} + C_{ind} + C_{disp})}{D^6} = -\frac{C_{total}}{D^6} = -\frac{C_{AB}}{D^6} \quad (2.29)$$

Die Van der Waals - Wechselwirkung eines Gasmoleküls A mit einem Festkörper B ergibt sich aus der Integration in Gl.(2.30) über die Einzelbeiträge in Gl.(2.29) und der Moleküldichte ρ_B des Festkörpers. Dabei ist D der Abstand senkrecht zur Oberfläche des Adsorbenten Abb.(2.6). Für die Moleküldichte ρ_B wird angenommen, dass sie über den

gesamten Festkörper konstant ist. Deshalb kann sie vor das Integral gezogen werden, und es wird nur noch über die einzelnen Volumenelemente integriert. Zur Lösung des Integrals werden Zylinderkoordinaten eingeführt und es wird das Integral von 0 bis ∞ in z -Richtung senkrecht zur Festkörperoberfläche bei $z = 0$ und von $r = 0$ bis ∞ in radialer Richtung, wie in Abb.(2.6) skizziert, gelöst. Die detaillierte Herleitung ist bei (Butt 2003) aufgeführt. Mit Zylinderkoordinate ergibt sich das Integral wie folgt:

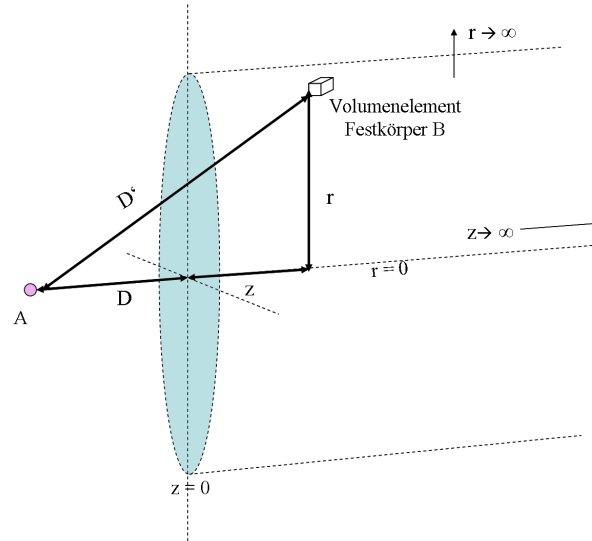


Abbildung 2.6: Skizze zur Lösung des Integrals in Gl.(2.30) nach (Butt 2003)

$$W_{\text{Molekül/Festkörper}} = - \int \int \int_V \frac{\rho_B C_{AB}}{(D')^6} dV \quad (2.30)$$

$$\text{mit } (D')^2 = (D + z)^2 + r^2$$

$$= -C_{AB} \rho_B \int_{z=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \frac{2\pi r dr dz}{((D + z)^2 + r^2)^3}$$

$$= -\pi C_{AB} \rho_B \int_{z=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \frac{d(r^2) dz}{((D + z)^2 + r^2)^3}$$

$$= - \left[\frac{\pi \rho_B C_{AB}}{6} \right] \frac{1}{D^3}$$

Nun wird die van der Waals - Wechselwirkung für ein NH_3 - Molekül mit einem H_2O - Molekül für die Temperatur $T = -7^\circ C$ und $T = -20^\circ C$ mit Gl.(2.26) bis Gl.(2.28) und Gl.(2.29) berechnet. Zum Vergleich wird die gleiche Berechnung mit HCl und H_2O angestellt. Mit Kenntnis der Wechselwirkung der Einzelmoleküle untereinander kann nun mit Gl.(2.30) die Van der Waals - Wechselwirkung eines NH_3 und zum Vergleich eines HCl Moleküls mit einer Eisoberfläche berechnet werden.

Van der Waals - WW NH_3 mit H_2O							
Molekül	μ	$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$	$h\nu$	C_{orient}	C_{ind}	C_{disp}	$C_{total} = C_{AB}$
	D	$10^{-30} m$	eV	$10^{-79} Jm^6$			
NH_3	1.46	2.3	10.2				
H_2O	1.85	1.46	12.6				
$T = -7^\circ C$				66.22	11	45.42	122.64
$T = -20^\circ C$				69.62	11	45.42	126.04
Van der Waals - WW eines NH_3 Moleküls mit Eis							
$W_{NH_3,Eis}$ nach Gl.(2.30) bei einem Abstand $D = 1 \text{ \AA}$							
$T = -7^\circ C$	$\rho_B = 3.071 \cdot 10^{28} \frac{Moek\ddot{u}le}{m^3}$			$W_{NH_3,Eis} = 1.23 eV$			
$T = -20^\circ C$	$\rho_B = 3.078 \cdot 10^{28} \frac{Moek\ddot{u}le}{m^3}$			$W_{NH_3,Eis} = 1.27 eV$			

Van der Waals - WW HCl mit H_2O							
Molekül	μ	$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$	$h\nu$	C_{orient}	C_{ind}	C_{disp}	$C_{total} = C_{AB}$
	D	$10^{-30} m$	eV	$10^{-79} Jm^6$			
HCl	1.04	2.7	12.8				
H_2O	1.85	1.46	12.6				
$T = -7^\circ C$				33.8	10.8	60.07	104.5
$T = -20^\circ C$				35.33	10.8	60.07	106.22
Van der Waals WW eines HCl Moleküls mit Eis							
$W_{HCl,Eis}$ nach Gl.(2.30) bei einem Abstand $D = 1 \text{ \AA}$							
$T = -7^\circ C$	$\rho_B = 3.071 \cdot 10^{28} \frac{Moek\ddot{u}le}{m^3}$			$W_{HCl,Eis} = 1.05 eV$			
$T = -20^\circ C$	$\rho_B = 3.078 \cdot 10^{28} \frac{Moek\ddot{u}le}{m^3}$			$W_{HCl,Eis} = 1.07 eV$			

Tabelle 2.1: Zur van der Waals - Wechselwirkung von NH_3 und HCl mit einer Eisoberfläche. Die Werte für die Dipolmomente μ , die Polarisierbarkeit $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ und die Ionisationsenergie $h\nu$ stammen aus (Butt 2003)

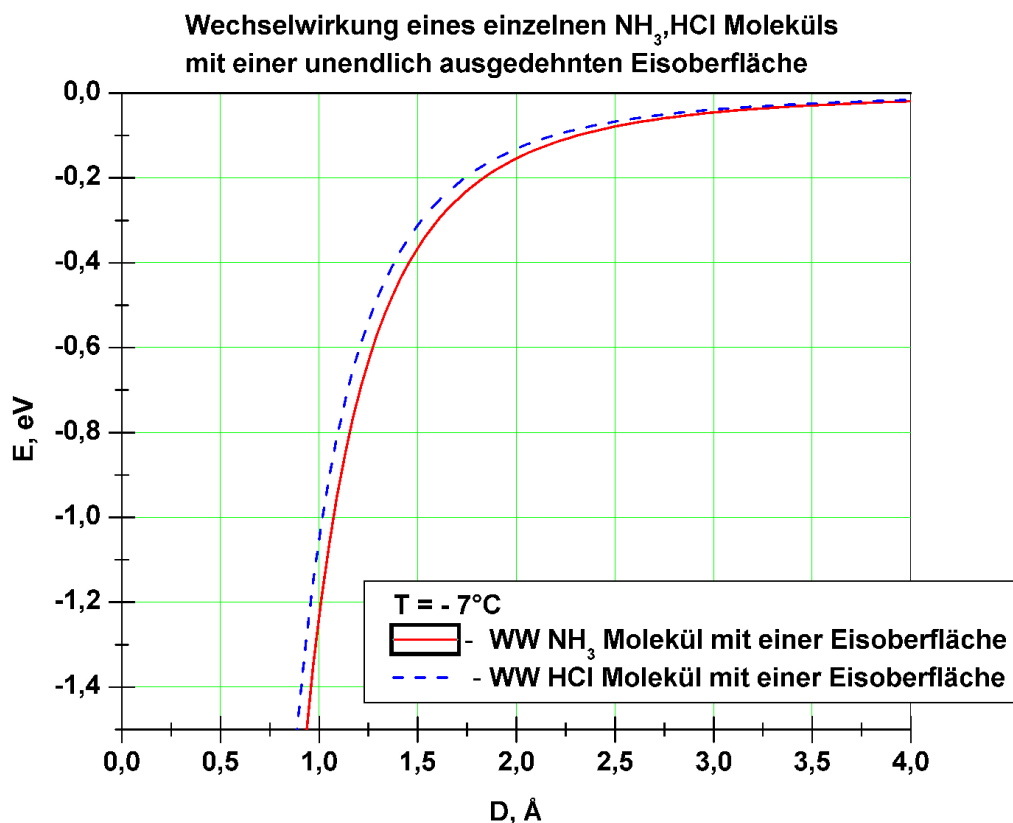


Abbildung 2.7: Van der Waals - Wechselwirkung eines NH_3 und HCl Moleküls in der Nähe einer Eisoberfläche

Der Vergleich der in Tab.(2.1) resultierenden Werte für die van der Waals - Wechselwirkung von einem NH_3 - Molekül mit einer Eisoberfläche und einem HCl Molekül mit einer Eisoberfläche zeigt keinen wesentlichen Unterschied. In Abb.(2.7) sind die beiden Potentiale für HCl und NH_3 mit einer Eisoberfläche nocheinmal graphisch dargestellt. Es zeigt sich also, dass die Van der Waals - Wechselwirkung bei der Aufnahme von Spurengasen durch Eisoberflächen, gerade bei den betrachteten Temperaturen von $-7^\circ C$ und $-20^\circ C$, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der große Unterschied in der in den Aufnahmeraten von HCl durch Eis in der Arbeit von (Diehl 1995) und denen von NH_3 aus den Experimenten der hier vorliegenden Arbeit kann mit den oben beschriebenen Überlegungen nicht erklärt werden. Die Aufnahmerate muß also durch andere Faktoren beeinflusst werden. Dabei spielt die Beschaffenheit der Eisoberfläche und das Spurengas selbst eine wesentliche Rolle. Später kommt dann die quasiflüssige Schicht (QLL = Quasi - Liquid - Layer) auf der Eisoberfläche, deren Dicke von der Temperatur abhängt, ins Spiel (Diehl 1995), (Pruppacher and Klett 2000), (Lied *et al.* 1994).

2.4.2 Die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen

Im folgenden werden drei Arbeiten (Uras *et al.* 2000 No. 39), (Ogasawara *et al.* 2000) und (Donaldson 1999), die wesentlich zum Verständnis der Prozesse bei der Adsorption von NH_3 auf Eisoberflächen beigetragen haben, vorgestellt. Zusammenfassend geht aus den oben genannten Arbeiten hervor, dass die Adsorption von NH_3 über die Wasserstoffbrückenbindung des NH_3 an die freien OH - Gruppen auf der Eisoberfläche erfolgt. Die Untersuchungen bei (Donaldson 1999) an einer NH_3 , Luft - Wasser Grenzfläche zeigen eine große Ähnlichkeit bei der Bindung des NH_3 an eine Wasseroberfläche gegenüber den Bindungen des NH_3 an eine Eisoberfläche.

In einer theoretischen Arbeit bei (Uras *et al.* 2000 No. 39) sind wesentliche Beiträge zum Verständnis des System NH_3 - Eis geleistet worden. Zur Simulation einer starren Eisoberfläche ist ein $(H_2O)_{293}$ - Cluster berechnet worden. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Wassermolekülen untereinander wurde durch das TIP4 - Potential festgelegt. Das Dipolmoment von Wasser mit 2.18 D beim TIP4 - Potential liegt gegenüber dem experimentellen Dipolmoment eines H_2O Moleküls in der Gasphase von 1.85 D Tabelle(2.1) wesentlich näher an dem effektiven Dipolmoment von 2.6 D für Flüssigwasser. Man sieht, dass hier schon die erste Fehlerquelle bei der Abschätzung in Tabelle(2.1) liegt. Die Ladungsverteilung von H_2O zur Beschreibung des TIP4 - Potentials (Leach 2001) wird mit $q(H) = +0.52$ an der Stelle der beiden H - Atome und $q(O) = -1.04$ in Richtung der Winkelhalbierenden des Bindungswinkels im Abstand von 0.15 Å zum O - Atom festgelegt. Der Bindungswinkel beträgt 104 °.

Zunächst ist ein Cluster aus 293 H_2O - Molekülen berechnet worden. Da das Cluster noch zahlreiche "gebrochene" Bindungen hat, ist es so für die Adsorptionsuntersuchungen noch nicht geeignet. Um eine stabile Struktur zu erhalten, ist das erzeugte $(H_2O)_{293}$ Cluster mittels Moleküldynamik zunächst auf 180K aufgeheizt worden. Diese Struktur wurde dann wieder auf 70 K abgekühlt. Zu den genauen Verfahren dieser Berechnungen sei auf die Literatur verwiesen (Uras *et al.* 2000 No. 39), (Leach 2001).

Zur Untersuchung der Adsorption von NH_3 an dem erzeugten Eiscluster, welches nun eine begrenzte Oberfläche liefert, ist eine Monte Carlo - Simulation bei 110K mit 16, 76 und 143 NH_3 - Molekülen durchgeführt worden. Die MC - Schritte wurden dabei sowohl auf die NH_3 als auch die H_2O - Moleküle angewendet. Auf diese Weise sollte herausgefunden werden, welche Bindungen bei der Adsorption des NH_3 an die Eisoberfläche beteiligt sind, und in welcher Häufigkeit sie auftreten. Dabei gehen alle Potentiale der einzelnen möglichen Bindungen in die Berechnung mit ein.

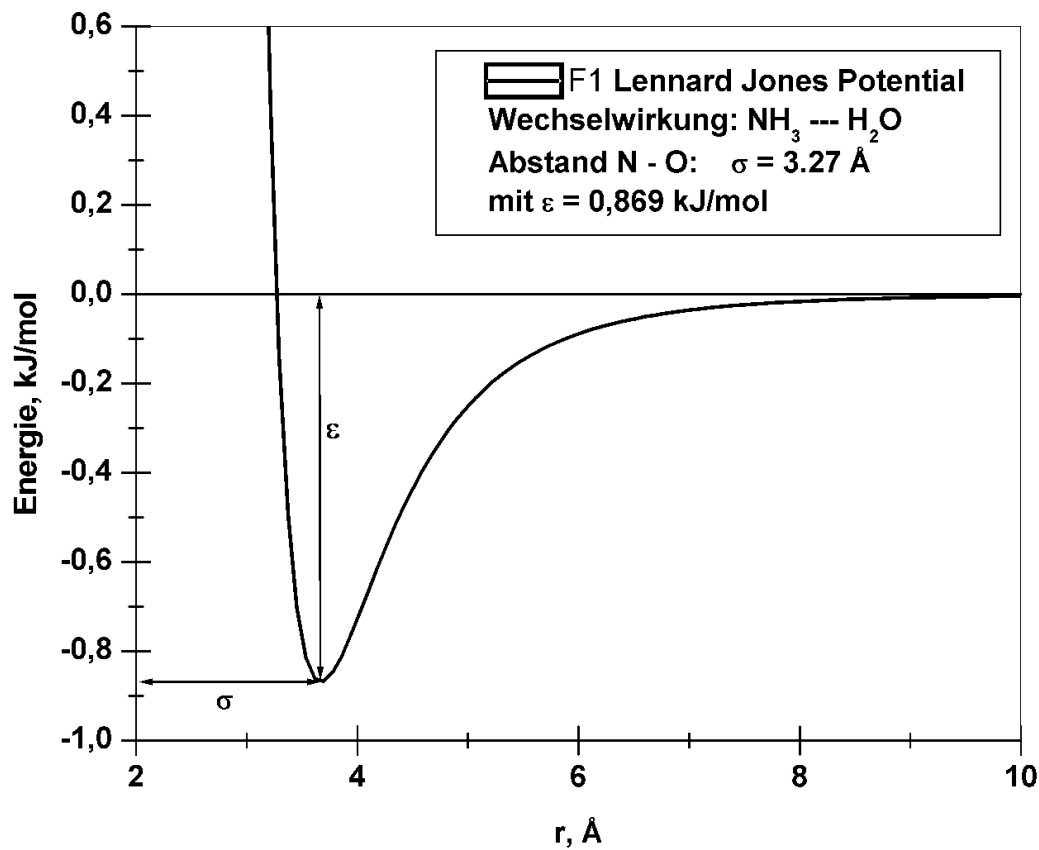


Abbildung 2.8: Lennard Jones Potential für die Van der Waals - Wechselwirkung von NH_3 mit H_2O nach (Uras *et al.* 2000 No. 39)

Als erste wird wieder die Van der Waals - Wechselwirkung berücksichtigt, die durch das Lennard Jones - Potential in (2.31) beschrieben wird.

$$W = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.31)$$

Zur Beschreibung der Van der Waals - Wechselwirkung von NH_3 mit H_2O ist bei (Uras *et al.* 2000 No. 39) mit N und O als Zentralatome folgendes angenommen worden.

$$\epsilon = 0.869 \frac{kJ}{mol} \quad \sigma = 3.27 \text{Å} \quad (2.32)$$

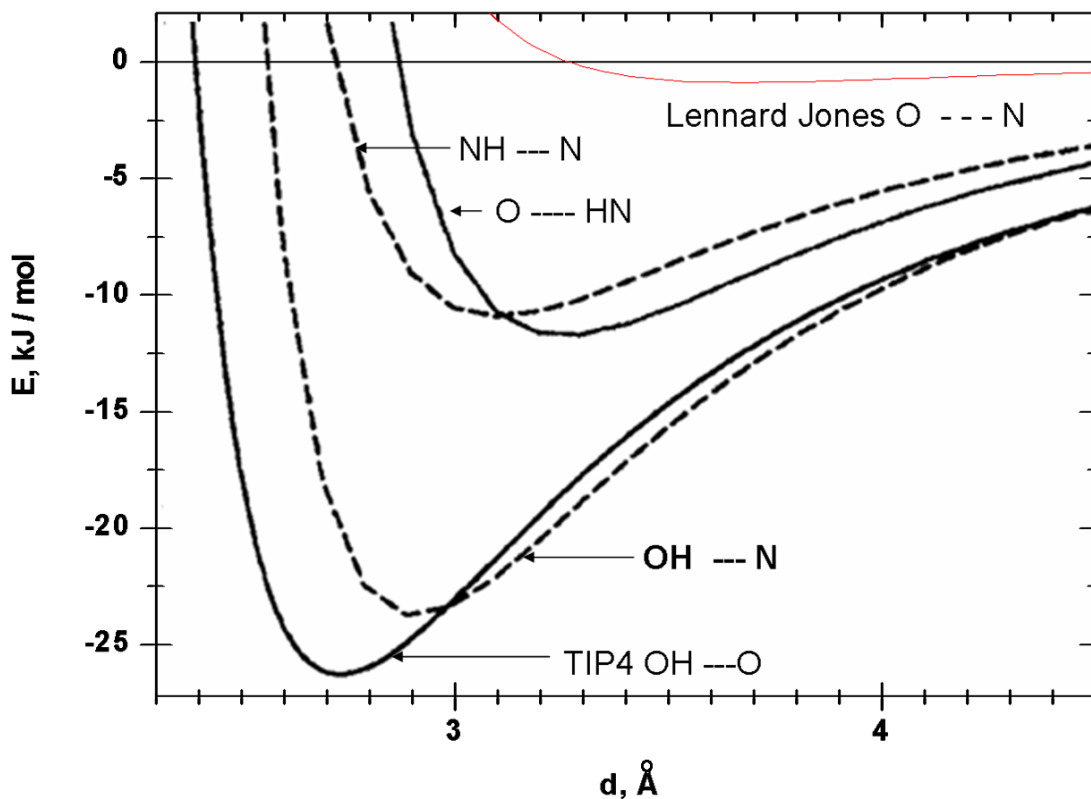


Abbildung 2.9: Dargestellt sind die Potentiale für die möglichen Bindungen im NH_3 , H_2O (Eis) System nach (Uras *et al.* 2000 No. 39), Die stärkste Bindung für das NH_3 an eine Eisoberfläche ist die $OH - -N$ Bindung, Diese beeinflusst die Bedeckung der Eisoberfläche mit NH_3 entscheidend und ist deshalb bei den in dieser Arbeit vorgestellten Strömungsadsorptionsexperimenten relevant. Quelle: (Uras *et al.* 2000 No. 39)

Die Potentiale für die möglichen Bindungstypen sind nach (Uras *et al.* 2000 No. 39) in Abb.(2.9) dargestellt. Dabei beschreibt das TIP4 - Potential die Wechselwirkung von H_2O mit H_2O wie oben schon beschrieben. Das in Abb.(2.9) dargestellte Potential für die stärkste Bindung $OH - -N$, liefert die entscheidende Wechselwirkung, die in erster Linie zur Bindung des NH_3 an die Eisoberfläche führt. Diese ist besonders bei den Temperaturen und NH_3 Partialdrücken in dieser Arbeit relevant.

Die Existenz der freien OH auf der Eisoberfläche und die Bindung des NH_3 als $OH - - -N$ korrespondiert mit den IRAS - TDS - Experimenten von (Ogasawara *et al.* 2000) wie später beschrieben wird. Die anderen möglichen Bindungsformen haben in unserem Adsorptionsexperiment bei den verwendeten Temperaturen sicher keine so große Bedeutung,

da die resultierenden attraktiven Kräfte hier wesentlich kleiner sind. Die van der Waals - Wechselwirkung ist bei den erwähnten Temperaturen nicht entscheidend für die Bedeckung der Oberfläche durch die Adsorption der Gasmoleküle.

Es konnte mittels IRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) und TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) bei (Ogasawara *et al.* 2000) gezeigt werden, dass das NH_3 an die nicht besetzten OH - Gruppen auf der Eisoberfläche gebunden wird. Diese freien OH - Gruppen schwingen bei einer Resonanzfrequenz von $1.108 \cdot 10^{14} Hz$, das entspricht der Linie im Infrarotspektrum bei $3695 cm^{-1}$ siehe Abb.(2.10). Dies ist sowohl bei einer Wasseroberfläche als auch bei einer Eisoberfläche beobachtet worden. Der erste Schritt, nämlich die Bindung des NH_3 an eine Eisoberfläche oder eine Wasseroberfläche erfolgt also in gleicher Weise über die freien OH - Gruppen auf der Oberfläche. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bindung des NH_3 an eine Eisoberfläche unabhängig davon ist, wie stark die quasiflüssige Schicht (QLL), wie in Kap.(2.2.2) beschrieben, ausgeprägt ist. Die IRAS - Experimente bei (Ogasawara *et al.* 2000) sind bei einer Temperatur von $38 K$, bei der überhaupt keine QLL existieren kann, durchgeführt worden. In (Donaldson 1999) wird bestätigt, dass die Zahl der NH_3 Moleküle einer Monolage in etwa der Zahl der freie OH - Gruppen auf der Eis oder Wasseroberfläche (Superfine *et al.* 1993) entsprechen.

In Abb.(2.10) sieht man IRAS - Spektren aus den Untersuchungen bei (Ogasawara *et al.* 2000) an ultradünnen Eisfilmen auf Ru(001) bei $38K$ mit NH_3 Oberflächenbedeckungen von 0.11 Monolagen (Spektrum (b)), 0.22 Monolagen (Spektrum (c)) und 0.33 Monolagen (Spektrum (d)). Das Spektrum für pures Eis (Spektrum (a)) zeigt im linken Bereich den charakteristischen Peak bei $3695 cm^{-1}$ der Resonanzfrequenz der nicht besetzten OH - Gruppen auf der Eisoberfläche. Dieser verschwindet allmählich, abhängig von der Bedeckung mit NH_3 . Zur Verdeutlichung ist im oberen Spektrum (e) in Abb.(2.10) das Differenzspektrum zwischen purem Eis und mit 0.33 Monolagen NH_3 bedecktem Eis zu sehen. Dabei hängt die Adsorption des NH_3 nicht von der Dicke des Eisfilms ab und erfolgt über die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung der Form $HOH - -NH_3$.

Beim Aufheizen der Probe wird das adsorbierte NH_3 in NH_4^+ umgewandelt und gelangt dann als NH_4^+ in den Eiskern. Zusammenfassend liefern die Ergebnisse der IRAS - TDS - Experimente bei (Ogasawara *et al.* 2000), dass das NH_3 bei der Adsorption auf der Eisoberfläche als NH_3 und beim Transport in den Eiskern als NH_4^+ vorliegt. Diese Aussage ist sehr wesentlich zum Verständnis der Ergebnisse der in dieser Arbeit später vorgestellten Strömungsadsorptionsexperimente.

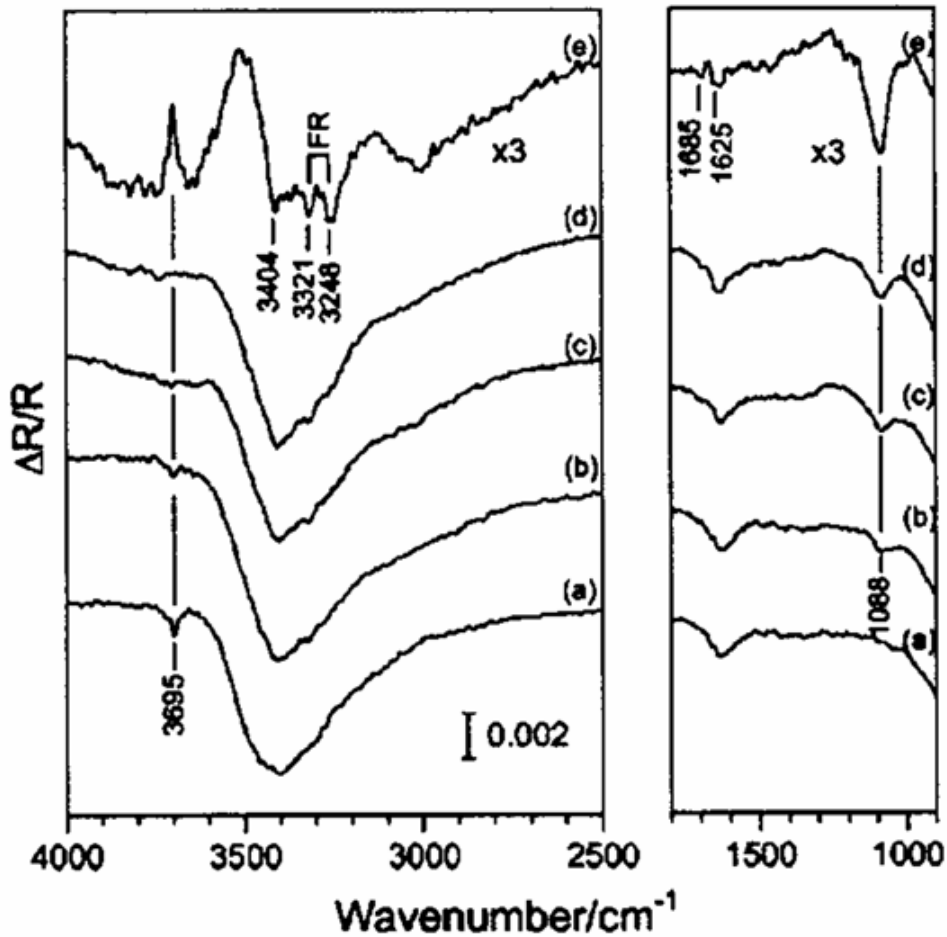


Abbildung 2.10: Hier sind die IRAS Spektren für (a) pure Eis (38K) mit der charakteristischen Resonanzfrequenz der freien OH bei 3695 cm^{-1} und (b),(c),(d) entsprechend 0.11, 0.22, 0.33 Monolagen adsorbiertes NH_3 zu sehen. In (e) ist das Differenzspektrum von (d) – (a) zu sehen. Aufgetragen ist die Wellenzahl in cm^{-1} gegen eine relative Reflektivität $\Delta R/R$ des an der Eisoberfläche reflektierten Infrarotstrahls. Quelle: (Ogasawara *et al.* 2000)

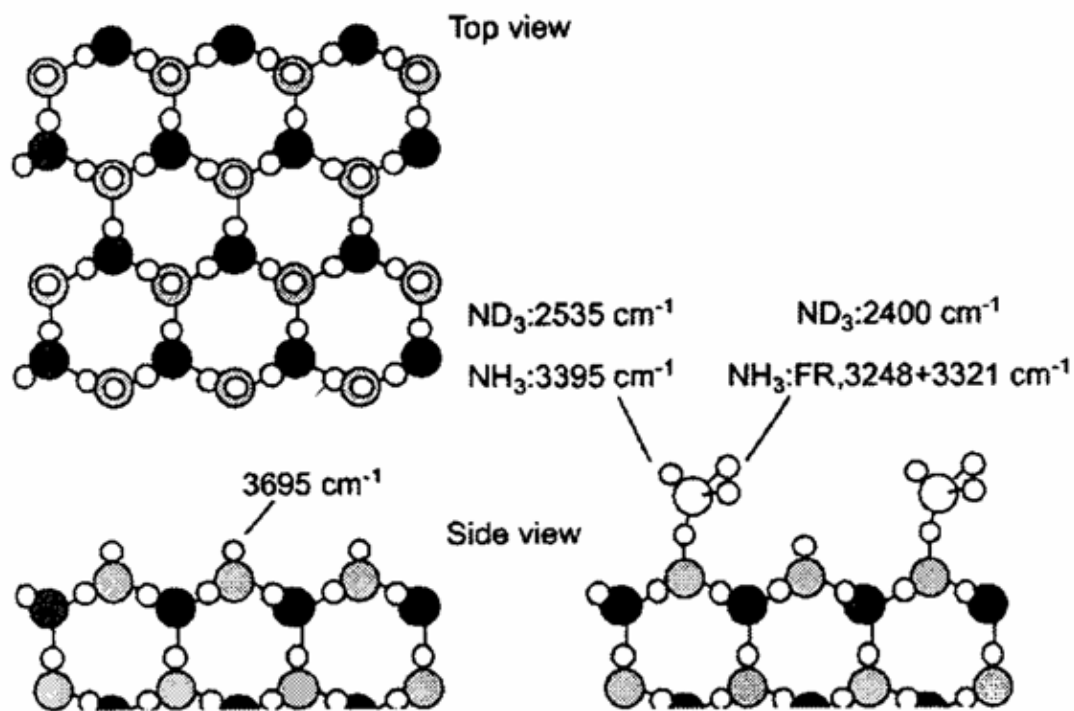


Abbildung 2.11: Dargestellt ist die Molekülstruktur einer Eisoberfläche zur Erklärung der IRAS - Spektren in Abb.(2.10) bei der Adsorption von NH_3 auf Eis. Quelle: (Ogasawara *et al.* 2000)

Zur Erklärung der IRAS - Spektren in Abb.(2.10) ist in Abb.(2.11) die Struktur des Eises mit den nicht besetzten OH Gruppen auf der Oberfläche dargestellt. Jedes Sauerstoffatom ist von 4 H_2O - Molekülen umgeben die tetraedisch angeordnet und über die Wasserstoffbrücken gebunden sind. Zwei H-Atome sind kovalent und zwei über die Wasserstoffbrücken an das betrachtete Sauerstoffatom gebunden. Die benachbarten Sauerstoffatome sind ebenfalls tetraedisch um dieses O - Atom angeordnet. Der Bindungswinkel zwischen dem O -Atom und den H -Atomen beträgt beim H_2O 105° Die Seitenansicht unten zeigt die freien OH - Gruppen auf der Oberfläche mit der charakteristischen Resonanzfrequenz entsprechend der Linie im Infrarotspektrum bei 3695 cm^{-1}

2.5 Anwendung semiempirischer Methoden zur Abschätzung der Bildungsenthalpien verschiedener Strukturen von NH_3 mit H_2O , S(IV) und S(VI)

Die modernen Methoden zur theoretischen Berechnung von komplexen Molekülen ist mit der Entwicklung der Hochleistungsrechner ein umfassendes eigenes Forschungsgebiet. Das hier verwendete Programm wurde von (Thompson 1997 - 2004) entwickelt und steht unter www.planaria-software.com als freeware zur Verfügung (Levine 2003). Dieses Programm "ArgusLab" stellt die Parametrisierung des AM1 - Modells für die Elemente H , C , N , O , S , und Cl bereit. Die Parametrisierung H , C , N , und O ist bei (Dewar *et al.* 1985) und für S bei (Dewar *et al.* 1990) hergeleitet worden.

Für eine zu ermittelnde Molekülstruktur interessiert im allgemeinen die quantenmechanische Berechnung der Elektronenkonfiguration, das heißt die Bestimmung einer Wellenfunktion aus der Lösung der Schrödingergleichung. Beim Versuch, die Wellenfunktion für Moleküle auszurechnen, ist man mangels exakter Lösungen aber auf Näherungen angewiesen. Der meist verwendete Standard von Näherungen und Annahmen ist die Hartree Fock (HF) - Theorie, deren Anwendung die Hauptaufgabe in der Quantenchemie darstellt (Smith 1994). Um Rechnerkapazität und Rechenzeit zu sparen wird die Hartree Fock - Theorie durch verschiedene Parameterisierungen modifiziert. Wesentliche Parameterisierungen sind die "ab - initio" und die semiempirische Hartree Fock - Methode ("semiempirical HF - method"). Dabei ist die "ab - initio" - Methode wesentlich genauer, erfordert aber auch wesentlich mehr Rechnerkapazität. Für die Lösung ein und desselben Problems ist die Rechenzeit bei Anwendung der "ab - initio" - Methode 1000 mal größer gegenüber der semiempirischen Methode (Smith 1994). Die Einführung der quantenmechanischen Berechnung von Molekülen ist als Unterstützung für die Vorhersagbarkeit chemischer Prozesse entwickelt worden, wobei die Parametrisierung auf experimentellen Daten basiert.

Zur Planung der Experimente ist es nützlich, mittels Anwendung der semi - empirischen Methode zur Berechnung auf einem normalen PC eine Abschätzung der zu erwartenden Ergebnisse oder eine Bestätigung der vorliegenden experimentellen Ergebnisse zu erhalten. Deshalb wurden die anschließenden Berechnungen mit dem "freeware"- Programm "ArgusLab" durchgeführt. Das Programm hat eine graphische Benutzeroberfläche zur Konstruktion des Molekülsystems und ist sehr klar strukturiert, so dass eine rasche Einarbeitung möglich ist. Angewendet wird das AM1 (Austin1 - Modell), welches von (Dewar *et al.* 1985) formuliert wurde. Dieses Modell baut auf den bei (Dewar *and* Thiel 1977a) und (Dewar *and* Thiel 1977b) entwickelten MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) - Methoden auf. Eine übersichtliche Herleitung ist im Lehrbuch bei (Leach 2001) zu finden.

Das AM1 - Modell ist auch im Hinblick auf die Verbesserung zur Vorhersage der Wasserstoffbrücken (Dewar *et al.* 1985) (Smith 1994) entwickelt worden.

Eine wesentliche Absicht bei der Anwendung von Molekülmodellen ist die Ermittlung einer Standardbildungsenthalpie ΔH_f eines chemischen Systems zur Vorhersage von chemischen Reaktionsabläufen. Für das AM1 Modell definiert sich die Standardbildungsenthalpie ΔH_f eines Moleküls wie folgt:

$$\Delta H_f(\text{Molekül}) = E_{elec}(\text{Molekül}) - \sum_{\text{Atome}} E_{elec}(\text{Atome}) + \sum_{\text{Atome}} \Delta H_f(\text{Atome}) \quad (2.33)$$

Dabei ist $\Delta H_f(\text{Atome})$ die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie der einzelnen Atome. ΔH_f ist definiert als die frei werdende oder absorbierte Wärme bei der Bildung des Moleküls aus seinen einzelnen Elementen in ihren Standardzuständen. Der Standardzustand beschreibt den stabilsten Zustand eines Elements unter den Standardbedingungen bei einer Temperatur von $T = 298,15 \text{ K}$ und einem Druck von $1013,25 \text{ hPa}$. Es muß allerdings erwähnt werden, dass bei Anwendung des AM1 Modells der Fehler für die Standardbildungsenthalpie ΔH_f der einzelnen beteiligten Atome bis zu 48 kJ/mol groß werden kann.

Die Anwendung der "ab - initio" - Methode für dieses spezielle Problem wäre wesentlich genauer, ist aber im Rahmen dieser Arbeit zu aufwendig. Die Erfahrung zeigt, dass bei Anwendung der semiempirischen Methoden die Trends bei der Vorhersage von Experimenten zuverlässig reproduziert werden (Smith 1994). Ergänzend zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie aus den Oberflächenspannungsmessungen bei (Donaldson 1999) wurden dort "high level ab - initio" - Berechnungen zur Bestimmung von ΔH_f für die die Formationen von $(NH_3) - (H_2O)$ und $(NH_3) - (H_2O)_2$ durchgeführt.

Bei der hier folgenden Berechnung wurde zunächst die Konfiguration NH_3/H_2O , wie in Abb.(2.12) links zu sehen, mit "ArgusLab" untersucht, um einen direkten Vergleich zu den Ergebnissen bei (Dewar *et al.* 1985) für die Bildung der Wasserstoffbrückenbindung NH_3/H_2O zu haben, siehe auch Tabelle(2.2). Desweiteren wurden die Standardbildungsenthalpien ΔH_f der einzelnen Moleküle NH_3 und H_2O mittels "ArgusLab" berechnet und mit Literaturwerten von (Dewar *et al.* 1985) und experimentellen Werten in (Lide 1993 - 1994) verglichen, um zu prüfen ob die resultierenden Werte realistisch sind und das Programm durch den Benutzer richtig eingesetzt wurde. Die durch das Programm berechneten Werte sind in Tabelle(2.2) in der mittleren Spalte eingetragen, die zugehörigen Literaturwerte sind in der rechten Spalte aufgeführt. Zur Ermittlung der Bildungsenthalpie bei der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH_3 und H_2O wurden zunächst die einzelnen Bildungsenthalpien $\Delta H_f(H_2O)$ und $\Delta H_f(NH_3)$ aufsummiert. Die mittels "ArgusLab" errechnete Gesamtenthalpie der Konfiguration (1) in Abb.(2.12) minus der Summe der beiden Einzelenthalpien ergibt die Bildungsenthalpie für die Wasserstoffbrückenbindung zwischen

dem NH_3 und dem H_2O Molekül.

Bei der Berechnung der Bildungsenthalpie eines Gesamtsystems mit hier zwei oder drei beteiligten Molekülen führt das Programm eine Geometrieoptimierung durch. Das bedeutet, dass die Position der beteiligten Moleküle, die Bindungswinkel und Bindungslängen während der Berechnung durch das AM1 Modell solange angepasst werden, bis der energetisch günstigste Zustand erreicht wird. Die errechnete Standardbildungsenthalpie von -12.15 kJ/mol für die Wasserstoffbrückenbindung des Systems NH_3/H_2O in der Konfiguration (1) in Abb.(2.12) stimmt mit dem Literaturwert von -11.28 kJ/mol bei (Dewar *et al.* 1985) sehr gut überein, so dass man davon ausgehen kann, dass die Berechnungen mit "ArgusLab" für eine Abschätzung geeignet sind. Das Ergebnis von -18.4 kJ/mol aus den "ab - initio" Berechnungen bei (Donaldson 1999) liegt etwas unter den oben genannten Werten.

In einer zweiten Konfiguration wurde die Wechselwirkung von NH_3 mit dem $(H_2O)_2$ - Dimer untersucht. Dazu wurde zunächst die Standardbildungsenthalpie in der Konfiguration (2) in Abb.(2.12) für den $(H_2O)_2$ Dimer ermittelt. Nach der Geometrieoptimierung ergab sich bei der Bildung des $(H_2O)_2$ Dimers für die Standardbildungsenthalpie ein Wert von -22.57 kJ/mol , der deutlich unter dem bei (Dewar *et al.* 1985) ermittelten Wert von -13.8 kJ/mol liegt, aber wesentlich besser mit experimentellen Ergebnissen von $(-21.73 \pm 6.27) \text{ kJ/mol}$ (Smith 1994) vereinbar ist. Aus der Konfiguration (2) in Abb.(2.12) zur Wechselwirkung eines NH_3 Moleküls mit einem $(H_2O)_2$ Dimer resultierte eine Standardbildungsenthalpie von -23.28 kJ/mol , welche innerhalb der Fehlertoleranz bei Anwendung semiempirischer Methoden gut vereinbar ist mit dem Ergebnis von -29.8 kJ/mol aus den genaueren "ab - initio"- Berechnungen bei (Donaldson 1999).

Bei den später in Kapitel(3.4) vorgestellten Strömungsadsorptionsexperimenten wird auch die Wechselwirkung von NH_3 mit Eiskristallen untersucht, die im Vorfeld des Experiments mit NH_3 , mit SO_2 exponiert wurden. Dabei wird bei Aufnahme des SO_2 durch die Eiskristalle nach (Mitra *et al.* 1990) $S(IV)$ und $S(VI)$ gebildet.

Nun soll mittels "ArgusLab" die Wechselwirkung der beteiligten Verbindungen von $S(IV) = SO_2(aq) + HSO_3^- + SO_3^{2-}$ und von $S(VI) = HSO_4^- + SO_4^{2-}$ mit NH_3 anhand von Modellrechnungen unter Anwendung des AM1 - Modells mit Geometrieoptimierung abgeschätzt werden. Die errechneten Bildungsenthalpien liefern einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der wirkenden attraktiven Kräfte bei der Adsorption von NH_3 an einer Eisoberfläche mit Anteilen von S(IV) und S(VI).

Es wird dabei vorausgesetzt, dass die berechneten Bildungsenthalpien in der Größenordnung der Adsorptionenthalpien bei den Strömungsadsorptionsexperimenten liegen, so dass auf diese Weise eine gewisse Vorhersage bezüglich der Experimente getroffen werden kann.

Bei dieser Herangehensweise handelt es sich im wesentlichen um eine mehr qualitative Abschätzung zur Vorhersage der experimentellen Abläufe. Die AM1 - Berechnungen sind alle für eine Temperatur von 298 K und bei einem Druck von 1013.25 hPa durchgeführt worden. Eine Korrektur auf die im Experiment herrschenden Temperaturen von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $-7\text{ }^\circ\text{C}$ ist nicht möglich.

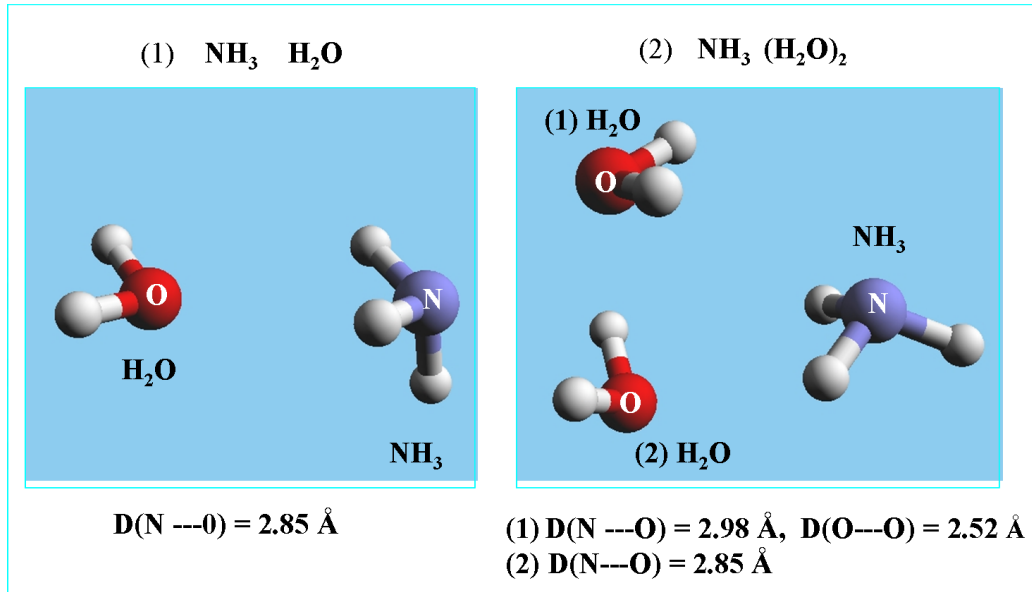
Ist die Dicke der QLL mit 20 und 100 Å wie das bei $-7\text{ }^\circ\text{C}$ der Fall ist, siehe Kap.(2.2.2), groß gegen die Molekülgröße so kann die Eisoberfläche als ungeordnet angesehen werden und Ergebnisse aus der Wechselwirkung einzelner Moleküle untereinander sind in erster Näherung repräsentativ. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich hier nur um eine Abschätzung handelt, die als Erleichterung zur Vorbereitung der Strömungsadsorptionsexperimente dienen sollte. Wesentlich ist hier zu erwähnen, dass es eine sehr komplexe Aufgabe ist, die Struktur der QLL mittels Modellierung darzustellen und eine Adsorptionseenthalpien von Spurengasen an Eisoberflächen zu berechnen. Eine theoretische Arbeit zur Struktur der QLL ist bei (Fukazawa and Kawamura 2004) zu finden.

Die Ergebnisse zur Wechselwirkung von NH_3 mit $S(IV)$ sind in Abb.(2.13) mit Tabelle(2.3) und in Abb.(2.14) mit Tabelle (2.4) aufgeführt.

Die Ergebnisse zur Wechselwirkung von NH_3 mit $S(VI)$ sind in Abb.(2.15) mit Tabelle(2.5) zu sehen.

Die Berechnungen lassen erkennen, dass die Bildungsenthalpien für die Wechselwirkung von NH_3 mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} mit -88.74 kJ/mol (siehe Tabelle (2.4)) und -74.06 kJ/mol (siehe Tabelle (2.5)) am stärksten sind.

Die resultierenden attraktiven Kräfte bei der Adsorption und damit die Residenzzeiten τ_{res} , Gl.(2.25) sind hier gegenüber der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung von NH_3 mit H_2O mit -12.14 kJ/mol um einen Faktor 7.3 und 6.1 höher. Dies bestätigt sich später bei den Strömungsadsorptionsexperimenten in den erhöhten Aufnahmezeiten von NH_3 aus der Gasphase bei Eiskristallen mit Sulfatanteil (siehe Kapitel(4.3)).

Abbildung 2.12: $\text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3 (\text{H}_2\text{O})_2$

Molekül	$\Delta H_f(\text{Molekül})^a$ <i>kcal mol⁻¹ (kJ mol⁻¹)</i>	$\Delta H_f(\text{Molekül})^{b,c}$ <i>kcal mol⁻¹ (kJ mol⁻¹)</i>
NH_3	-6,64 (-27,77)	10,98 (-45,9) ^b -7.3 (-30,51) ^c
H_2O	-58,30 (-243,70)	57,85 (-241,8) ^b -59.2 (-247,46) ^c
$(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	-64,95 (-271,48)	-
Abb. (2.12): Konf. (1)	-67,85 (-283,62)	-
Konf(1) - $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	-2,91 (-12,15)	-
Donator/Acceptor ^b $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	-2,91 (-12,15)	-2,7 (11,28)^c
$((\text{H}_2\text{O})_2 - 2\text{H}_2\text{O})$	-5.4 (-22,57)	-3.3 (-13,79) ^c
$(\text{NH}_3 + (\text{H}_2\text{O})_2)$	-128.64 (-537,7)	-
Abb. (2.12): Konf. (2)	-134,21 (-560,98)	-
Konf(2) - $(\text{NH}_3 + (\text{H}_2\text{O})_2)$	-5,57 (-23,28)	-

Tabelle 2.2: Berechnung der Bildungsenthalpie: ^a ΔH_f mit ArgusLab, ^b $\Delta H_f(\text{Experiment})$ (Lide 1993 - 1994), ^c (Dewar *et al.* 1985)

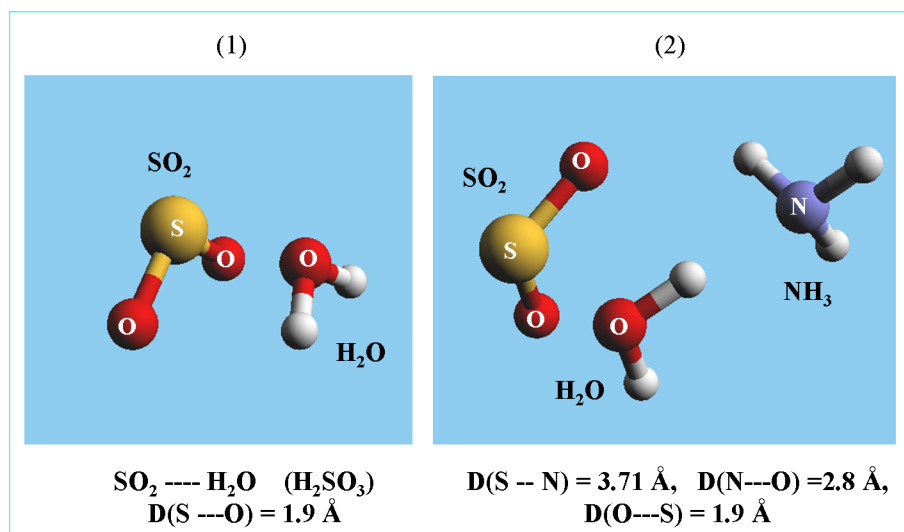


Abbildung 2.13: Konfiguration(1): SO_2 und $H_2O = SO_2(aq)$, Konfiguration(2): $SO_2(aq)$ und NH_3 , Geometrieoptimierung mit AM1 Parameterisierung

Molekül	$\Delta H_f(\text{Molekül})^a$ $kcal\ mol^{-1} (kJ\ mol^{-1})$	$\Delta H_f(\text{Molekül})^{b\ c\ d}$ $kcal\ mol^{-1} (kJ\ mol^{-1})$
NH_3	-6,64 (-27,77)	10,98 (-45,9) ^b -7.3 (-30,51) ^c
H_2O	-58,30 (-243,70)	57,85 (-241,8) ^b -59.2 (-247.46) ^c
SO_2	-46,05 (-192,48)	-71,00 (-296,8) ^b -47,0 (-196,46) ^d
$(H_2O + SO_2)$	-104,3 (-435,9)	-
Abb. (2.13): Konf. (1) = $SO_2(aq)$	-121,27 (-506,90)	-
Konf(1) - $(H_2O + SO_2)$	-16,97 (-70,93)	-
$(NH_3 + \text{Konf}(1))$	-127,91 (-534,66)	-
Abb. (2.13): Konf. (2)	-135,4 (-565,9)	-
Konf(2) - $(NH_3 + \text{Konf}(1))$	-7,49 (-31,3)	-

Tabelle 2.3: Berechnung der Bildungsenthalpie: ^a ΔH_f mit ArgusLab, ^b $\Delta H_f(\text{Experiment})$ (Lide 1993 - 1994), ^c(Dewar *et al.* 1985), ^dAM1 Parametrisierung von Schwefel (Dewar *et al.* 1990)

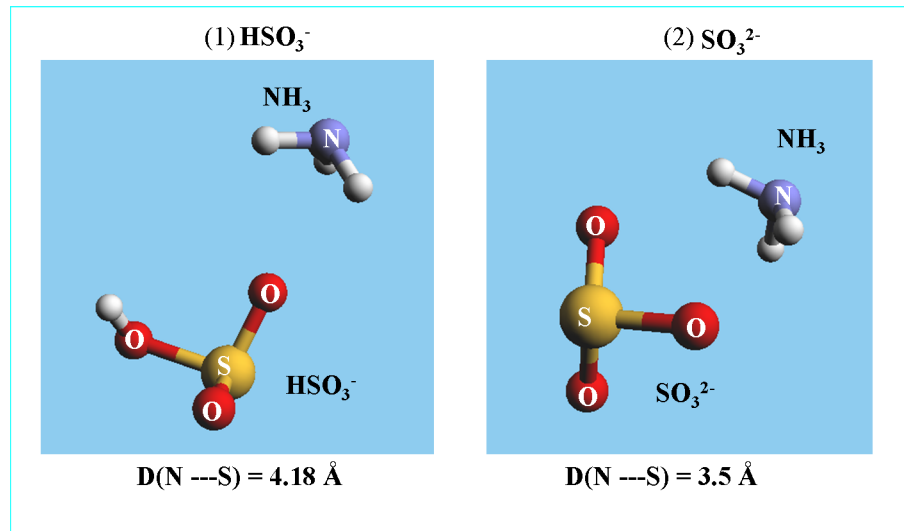


Abbildung 2.14: Konfiguration (1): HSO_3^- und NH_3 , Konfiguration (2): SO_3^{2-} und NH_3 , Geometrieoptimierung mit AM1 Parameterisierung

Molekül	$\Delta H_f(\text{Molekül})^a$ kcal mol^{-1} (kJ mol^{-1})	$\Delta H_f(\text{Molekül})^{b c d}$ kcal mol^{-1} (kJ mol^{-1})
NH_3	-6,64 (-27,77)	10,98 (-45,9) ^b -7,3 (-30,51) ^c
H_2O	-58,30 (-243,70)	57,85 (-241,8) ^b -59,2 (-247,46) ^c
SO_3	-97,20 (-406,30)	-94,67 (-395,7) ^b -97,2 (-406,3) ^d
(HSO_3^-)	-163,81 (-684,72)	-
Abb.(2.14): Konf. (1)	-180,55 (-754,69)	-
Konf(1) - $(\text{HSO}_3^- + \text{NH}_3)$	-10,1 (-42,2)	-
(SO_3^{2-})	-28,81 (-120,38)	-
Abb.(2.14): Konf. (2)	-56,68 (-236,92)	-
Konf(2) - $(\text{NH}_3 + \text{SO}_3^{2-})$	-21,23 (-88,74)	-

Tabelle 2.4: Berechnung der Bildungsenthalpie: ^a ΔH_f mit ArgusLab, ^b $\Delta H_f(\text{Experiment})$ (Lide 1993 - 1994), ^c(Dewar *et al.* 1985), ^dAM1 Parameterisierung von Schwefel (Dewar *et al.* 1990)

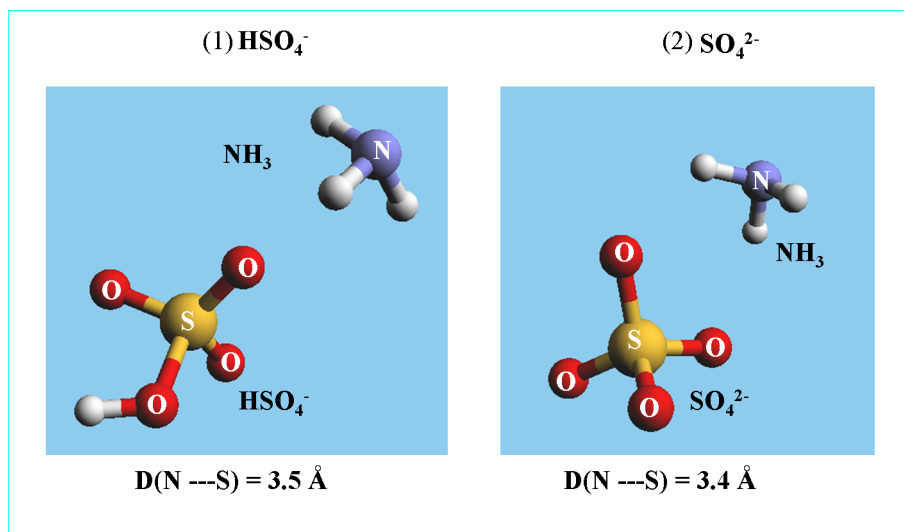


Abbildung 2.15: Konfiguration (1): HSO_4^- und NH_3 , Konfiguration (2) SO_4^{2-} und NH_3 , Geometrieoptimierung mit AM1 Parameterisierung

Molekül	$\Delta H_f(\text{Molekül})^a$ $kcal\ mol^{-1}$ ($kJ\ mol^{-1}$)	$\Delta H_f(\text{Molekül})^{b\ c\ d}$ $kcal\ mol^{-1}$ ($kJ\ mol^{-1}$)
NH_3	-6,64 (-27,77)	10,98 (-45,9) ^b -7.3 (-30.51) ^c
H_2O	-58,30 (-243,70)	57,85 (-241,8) ^b -59.2 (-247.46) ^b
H_2SO_4	-185.2 (-774.13)	-186.3 (-778.73) ^d -175.6 (-734)(exp) ^d
(HSO_4^-)	-234,26 (-979.2)	-
Abb.(2.15): Konf. (1)	-249,83 (-1044,29)	-
Konf(1)(H_2SO_4) - ($NH_3 + HSO_4^-$)	- 8,93 (-37,32)	-
(SO_4^{2-})	-134.28 (-561,29)	-
Abb. (2.15): Konf. (2)	-158,64 (-663,11)	-
Konf(2) - ($NH_3 + SO_4^{2-}$)	- 17,72 (-74,06)	-

Tabelle 2.5: Berechnung der Bildungsenthalpie: ^a ΔH_f mit ArgusLab, ^b ΔH_f (*Experiment*) (Lide 1993 - 1994), ^c(Dewar *et al.* 1985), ^dAM1 Parameterisierung von Schwefel (Dewar *et al.* 1990)

3 Laborexperimente in einer begehbaren Kältekammer

In diesem Teil sind die einzelnen Experimente zur Aufnahme von NH_3 durch Eiskristalle aufgeführt. Die durchgeführten Experimente gliedern sich in 4 Teile.

1. Im ersten Teil wird die Aufnahme von NH_3 durch wachsende Kristalle untersucht. In einer Wachstumskammer erfolgt ein diffusiver und konvektiver Massentransport von Wasserdampf und NH_3 zur Eisoberfläche. Dabei werden sowohl NH_3 Volumenmischungsverhältnisse, die im atmosphärischen Bereich liegen, verwendet als auch höhere Volumenmischungsverhältnisse in der Laborluft. Die experimentellen Details zur Messung und Erzeugung der NH_3 - Luft Mischungen im Labor und die Wachstumskammer sind in Kapitel(3.2)beschrieben.
2. Des Weiteren wird die Fähigkeit von thermodynamisch stabilen, nicht wachsenden Eiskristallen, NH_3 aus der Umgebungsluft aufzunehmen, untersucht. Dabei werden vor dem Experiment gezüchtete Eiskristalle in einem Teflon - Strömungskanal deponiert und eine bestimmte Zeit einem NH_3 Luft - Gemisch mit definiertem Volumenmischungsverhältnis ausgesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Teflonröhre entspricht in etwa der mittleren Fallgeschwindigkeit von dendritischen Eiskristallen in der Atmosphäre. Die dazu benötigten Eiskristalle sind in einer Wachstumskammer vor Start des Experiments gezüchtet worden. Die Details zur Probenvorbereitung sind in Kapitel (3.2.2) aufgeführt. Die hier beschriebene experimentelle Methode wird in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit kurz mit Strömungsadsorptionsexperiment bezeichnet.
3. Im dritten Teil dieser Arbeit sind auch umfassende Strömungsadsorptionsexperimente mit Eiskristallen, die einen gewissen Anteil an SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Ionen enthalten, durchgeführt worden. Die verwendeten Kristalle wurden vor Start des Experiments in einer Umgebung mit SO_2 aufbewahrt. Das Experiment wurde vorgeschlagen, um den Einfluß der Fremdionen auf die Adsorption detailliert zu untersuchen. Man verspricht sich so ein besseres Verständnis über die Mechanismen der Spurengasaufnahme durch

Eis in realer atmosphärischer Luft, die 99 % anthropogen verunreinigt ist, vor allem im Hinblick auf die Adsorptionsprozesse, die direkt auf der Eisoberfläche ablaufen.

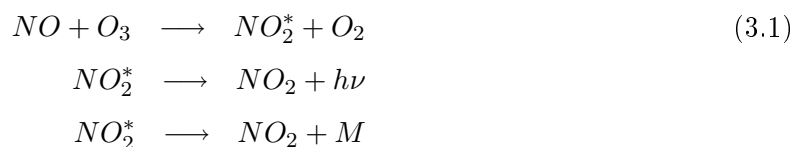
4. Im letzten Teil soll untersucht werden, ob durch Eis aufgenommenes NH_3 die Verdampfungsrates beeinflusst, wie das ja bei HNO_3 (Diehl 1995) der Fall war. In dieser Arbeit werden erste Versuche, Methoden und Resultate vorgestellt. Weitere umfassende Experimente dazu sind in einer Diplomarbeit (Pechura 2007) vorgesehen.

Die Aufnahme von NH_3 der gewachsenen oder exponierten Eiskristalle wird mittels einer ionenchromatographischen Analyse des Schmelzwassers der jeweiligen Eisproben quantifiziert. Da teilweise sehr geringe Aufnahme-raten gerade bei den Strömungsadsorptionsexperimenten resultieren, müssen einige Details bei der Analytik, die hier im Bereich der Nachweisgrenze betrieben wird, berücksichtigt werden. Neben NH_4^+ ist immer ein Anteil von Na^+ und K^+ in den Proben vorhanden. Da die Retentionszeit von NH_4^+ zwischen der von Na^+ und K^+ liegt, sind Einflüsse durch überlappende Peaks bei der Auswertung der Proben als mögliche systematische Fehler in Betracht zu ziehen. Dies wird in Kapitel(3.1.2) diskutiert.

3.1 Messgeräte und Analytik

3.1.1 Messtechnik zur Bestimmung von NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen zwischen 0.5 und 10 ppmv

Die Messung der NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse erfolgt mit dem Gasanalysegerät "Environment SA NH30M" der Fa. ANSYCO, Abb.(3.1), welches auf der Basis der folgenden Chemilumineszenzreaktion arbeitet.



Dabei ist die Lichtausbeute direkt proportional zur Menge NO Gas in der Reaktionskammer. Zur Produktion des Ozons wird die Umgebungsluft verwendet, die über einen Trockner in den Ozonator geleitet wird. Dort wird dann mittels Bogenentladung das Ozon erzeugt, welches nun in die Reaktionskammer gelangt und dort mit dem NO reagieren kann. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, muß der Durchfluß der reagierenden Komponenten durch die Reaktionskammer möglichst konstant bleiben. Das wird durch zwei kritische Düsen für den Probegasfluß und den Ozongasfluß am Eingang der Reaktionskammer gewährleistet

Abb.(3.1). Die Lichtausbeute aus der Reaktion (3.1) wird mit einem Photomultiplier gemessen.

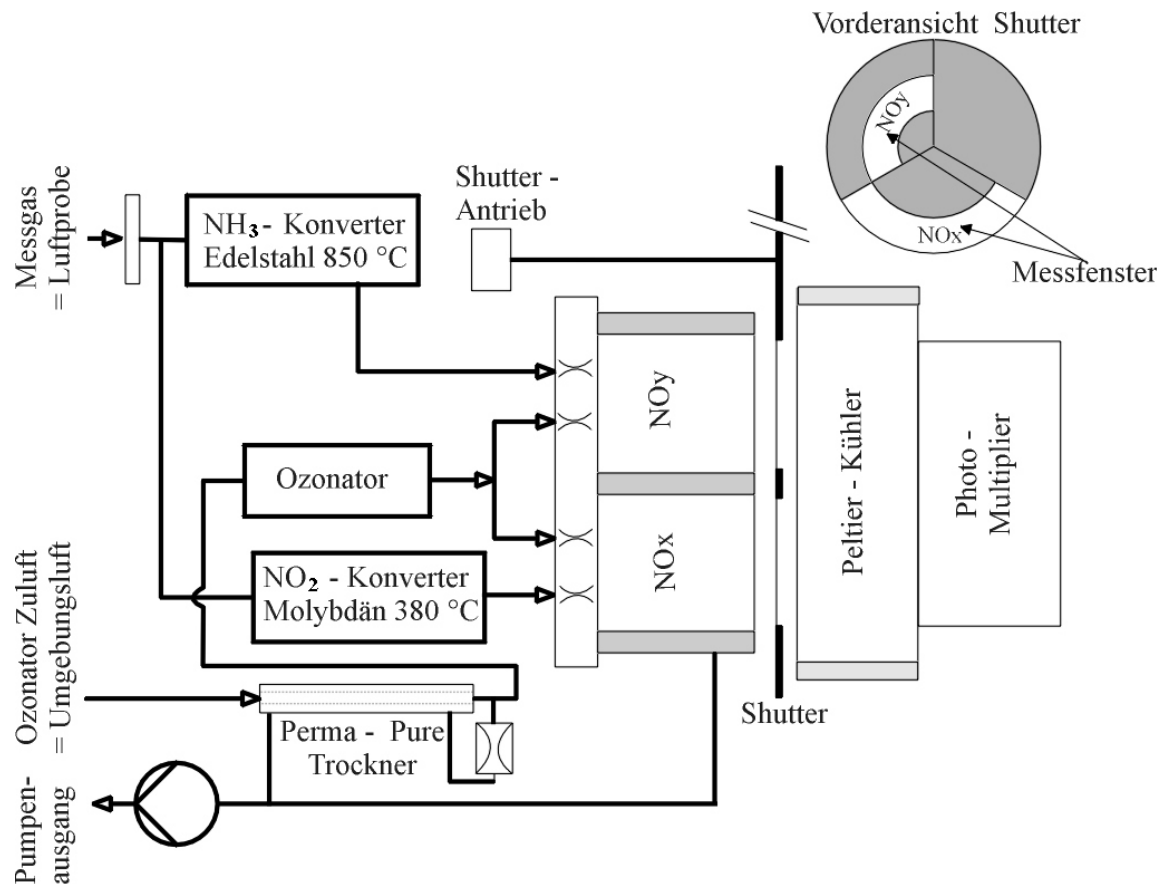


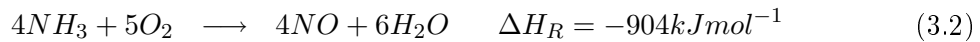
Abbildung 3.1: Zu sehen ist das Funktionsschema des Chemilumineszenzanalysators mit vorgeschalteten Konverteröfen. In den Reaktionskammern, bezeichnet mit NO_x und NO_y , läuft die Chemilumineszenzreaktion ab.

Quelle: Homepage ANSYCO

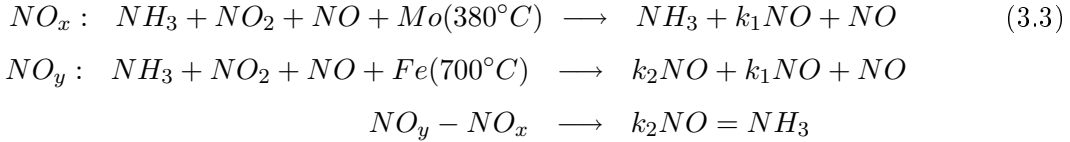
Wie in Abb.(3.1) schematisch dargestellt, sind zwei Reaktionskammern vorhanden, wobei in der einen nur $NO = NO_y$ und in der anderen $NO + NO_2 = NO_x$ ermittelt werden soll. Der NO_x - Kammer ist ein Molybdänkonverterofen vorgeschaltet, der bei $380^\circ C$ das NO_2 in NO umwandelt. Das Fluoreszenzlicht der NO_y - Kammer liefert dann das NO - Volumenmischungsverhältnis der Luftprobe, das Fluoreszenzlicht der NO_x - Kammer das Gesamtvolumenmischungsverhältnis von $NO_2 + NO$. Aus der Differenz der beiden Fluoreszenzsignale NO_x und NO_y resultiert dann der NO_2 Gehalt der Luftprobe, angegeben als Volumenmischungsverhältnis in *ppmv*.

Zur Messung von NH_3 ist der NO_y - Kammer ein Konverterofen aus einer Edelstahlwenn-

del vorgeschaltet. Die Stahlwendel ist so konstruiert, dass bei gegebenem Durchfluss die Kontaktzeit des Gases mit der Oberfläche auf etwa 0.8 *sec* optimiert ist. Nach (Gmelin *N*) wird bei einer optimalen Berührungsdauer von 0.8 *sec* und Oberflächentemperaturen von 650 °C bis 700 °C etwa 90 % NH_3 an der Oberfläche von oxidiertem Eisendrahtnetz in Stickoxide umgesetzt. Der Konverterofen des verwendeten NH_3 - Analysators setzt für die gewählten NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse bei einer Oberflächentemperatur von 700 °C etwa 75 bis 80 % des NH_3 in NO um. Die Oxidation von NH_3 zu NO an Platin - Rhodium Netzen ist auch als der erste Schritt bei der Salpetersäureherstellung (Ostwaldverfahren) (Swister 2001) bekannt.



Die Verhältnisse stellen sich nun so dar, dass ein Teil einer Luftprobe, mit Spuren von $NH_3 + NO_2 + NO$ nach Passieren des Edelstahlkonverterofens, mit der oben genannten Rate in NO umgewandelt, die Reaktionskammer NO_y erreicht. Der andere Teil derselben Luftprobe passiert den Molybdänkonverterofen, so dass hier nur das NO_2 in NO umgewandelt wird und gelangt in die NO_x Kammer Abb.(3.1). Aus der Differenz der gemessenen Fluoreszenzausbeute zwischen NO_y - Kammer und NO_x - Kammer resultiert dann direkt das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis der Luftprobe.



k_1 und k_2 bezeichnen hier die jeweiligen Umwandlungsraten in den Konverteröfen wobei vorausgesetzt wird, dass die Umwandlungsrate k_1 von NO_2 in NO in beiden Konverteröfen gleich ist.

Die Kalibration des NH_3 Analysators erfolgt mit einer Gasmischeinheit zur Kalibration von Gasanalysatoren. Der Analysator wird für NO kalibriert, da hierbei nur das eigentliche Messverfahren, die Chemilumineszenz - Reaktion, eine Rolle spielt. Der Analysator misst also nur NO . Die Konverteröfen für NO_2 und NH_3 haben keinen Einfluss.

Aus Druckflaschen wird ein Prüfgas, hier 9.79 *ppmv* NO , mit einem Trägergas, hier synthetische Luft, verdünnt. Für das Trägergas kann der Durchflussregler für Flüsse bis 5 *l/min* betrieben werden, für das Prüfgas bis 20 *ml/min*. So lassen sich reproduzierbar entsprechende Verdünnungen des Prüfgases erzeugen, mit denen der Gasanalysator dann

kalibriert werden kann. Die Genauigkeit der Regler beträgt etwa 1% des maximal einstellbaren Volumenstroms, das bedeutet also 0.2 ml/min für den Prüfgasfluss und 50 ml/min für den Trägergasfluss. Die gewünschten Flüsse von Prüfgas und Trägergas werden mit einem Potentiometer an dem jeweiligen Durchflussregler eingestellt.

Die resultierenden *NO* - Volumenmischungsverhältnisse aus der Verdünnung des verwendeten Prüfgesetzes ergeben sich nun rechnerisch aus den eingestellten Volumenströmen von Prüfgas und synthetischer Luft wie folgt.

$$c_{soll}(NO) = \frac{\dot{V}_{Prüfgas}}{\dot{V}_{Luft} + \dot{V}_{Prüfgas}} c_{Prüfgas}(NO) \quad (3.4)$$

Dabei definiert \dot{V}_{index} den Volumenstrom $\frac{dV}{dt}$ in m^3/sec . Aus Gründen der einfacheren Handhabung wurde im Labor die im technischen Bereich gängige Einheit *ml/min* verwendet. Dabei bezieht sich die Volumenanzeige am Durchflußregler auf Standardbedingungen also 1013.25 *hPa* und 0 °C. Bei der Fehlerbetrachtung müßte also noch eine Korrektur der Durchflußanzeige bezüglich der Laborbedingungen angebracht werden. Da diese Abweichung aber klein ist gegenüber den anderen Fehlern kann hier darauf verzichtet werden. Die Genauigkeit der erzeugten *NO* - Volumenmischungsverhältnisse hängt, wie oben beschrieben von der Genauigkeit der Durchflussregler und möglichen Abweichungen der Prüfgasmischung von etwa $\pm 3\%$ ab und muss in einer Fehlerbetrachtung erfasst werden.

Der Gesamtfehler für die erzeugten Prüfgasmischungen setzt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt zusammen:

$$\Delta c_{soll}(NO) = \left[\left(\frac{\partial c_{soll}(NO)}{\partial \dot{V}_{Luft}} \Delta \dot{V}_{Luft} \right)^2 + \left(\frac{\partial c_{soll}(NO)}{\partial \dot{V}_{Prüfgas}} \Delta \dot{V}_{Prüfgas} \right)^2 + \left(\frac{\partial c_{soll}(NO)}{\partial c_{Prüfgas}(NO)} \Delta c_{Prüfgas}(NO) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

In Tabelle (3.1) sind die zur Kalibration des ANSYCO *NH₃* - Analysators erzeugten *NO* - Mischungen mit Fehlerbetrachtung aufgeführt.

Diese erzeugten *NO* - Volumenmischungsverhältnisse werden nun mit dem Chemilumineszenz - Analysator gemessen. Dabei werden die Werte für die *NO_x* und *NO_y* - Kammer ausgelesen. Diese sollten möglichst übereinstimmen. In Abb.(3.2) sind die Ergebnisse in einer Kalibrationsgeraden dargestellt. Aus der Steigung *m* der Geraden resultiert eine mittlere Abweichung von $\pm 1\%$ vom Sollwert.

NO - Prüfgas = 9.79 ± 0.3 ppmv $\dot{V}_{Luft} = 2$ l/min		
$\dot{V}_{Prüfgas}$ ml/min	NO ppbv	ΔNO ppbv
2	10	1.05
4	20	1.24
6	29	1.5
8	39	1.8
10	49	2.1
12	58	2.5
14	68	2.8
16	78	3.2
18	87	3.5

Tabelle 3.1: Zur Kalibration des NH_3 - Analysators erzeugte NO - Volumenmischungsverhältnisse in ppbv mit betrachtetem Fehler nach Gl.(3.5)

Nach Durchführung der Kalibration mit NO wird das Meßgerät mit NH_3 getestet. Die NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse aus der Gasmischanlage ergeben sich analog zu Gl(3.4).

$$c_{soll}(NH_3) = \frac{\dot{V}_{Prüfgas}}{\dot{V}_{Luft} + \dot{V}_{Prüfgas}} c_{Prüfgas}(NH_3) \quad (3.6)$$

In Tabelle(3.2) sind die NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse, die mit 1001 ppmv NH_3 Prüfgas erzeugt wurden, aufgeführt. Die Ermittlung des Fehlers für die erzeugten Prüfgasmischungen ergeben sich analog zu Gl(3.5)

Diese Prüfgasmischungen werden anschließend mit dem Chemilumineszenzanalysator gemessen. Dabei hängen die Messwerte für die NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse von der Umwandlungsrate k_2 von NH_3 in NO im Konverterofen ab Gl.(3.3), da der Analysator nur das NO aus der vorherigen Umwandlung sieht. Der resultierende Messwert für NH_3 entspricht also dem prozentualen Anteil von NH_3 , welches in NO umgewandelt werden konnte.

$$c_{gemessen}(NH_3) = k_2 c_{soll}(NH_3) \quad (3.7)$$

Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, sollte die Umwandlungsrate k_2 für die gewählten NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse möglichst konstant sein.

NH_3 - Prüfgas = 1001 ± 300 ppmv		
$\dot{V}_{Luft} = 4l/min$		
$\dot{V}_{Prüfgas}$ ml/min	NH_3 ppbv	ΔNH_3 ppbv
2	500	30
4	999	41
6	1498	55
8	1996	70
10	2494	85
12	2991	100
14	3488	116
16	3984	132
18	4480	148

Tabelle 3.2: Zum Test des kalibrierten NH_3 - Analysators erzeugte NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse in ppbv mit betrachtetem Fehler nach Gl.(3.5)

In Abb.(3.3) sind die Resultate für die in Tabelle(3.2) aufgeführten NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse bis ca. 4 ppmv zu sehen. Aus der Steigung der Geraden erhält man direkt die prozentuale Umwandlungsrate im Konverterofen, die bei diesem Analysator bei ca. 77 % liegt. Bei Angabe der Messfehler für das gemessene NH_3 - Volumenmischungsverhältnis geht man davon aus, dass die Umwandlungsrate im Konverterofen um ± 5 % schwanken kann.

Im wesentlichen wurde in den vorgestellten Experimenten für das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis ein Messbereich von 0 bis ca. 3 ppmv benötigt. Die Kalibrationsgerade in Abb.(3.2) zeigt, dass der Analysator für diese Anwendung hinreichend genau ist. Der wesentliche Fehler des Messgeräts resultiert aus der Umwandlungsrate des Konverterofens für NH_3 . Die Nachweisgrenze des Analysators liegt bei 1 ppbv, die Stabilität wird mit weniger als 2 ppbv Drift innerhalb zweier Tage angegeben. Für die beiden Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei 10 ppmv NH_3 - Volumenmischungsverhältnis wurde eine Unsicherheit von ± 0.5 ppmv angesetzt. Der Analysator wird auch für Industrieanwendungen genutzt und ist somit nach einer Kalibration über einen längeren Zeitraum stabil. Für die hier durchgeführten Experimente wurde die Kalibration vor Start des jeweiligen Experiments nur an Hand von ein bis zwei Stichproben überprüft.

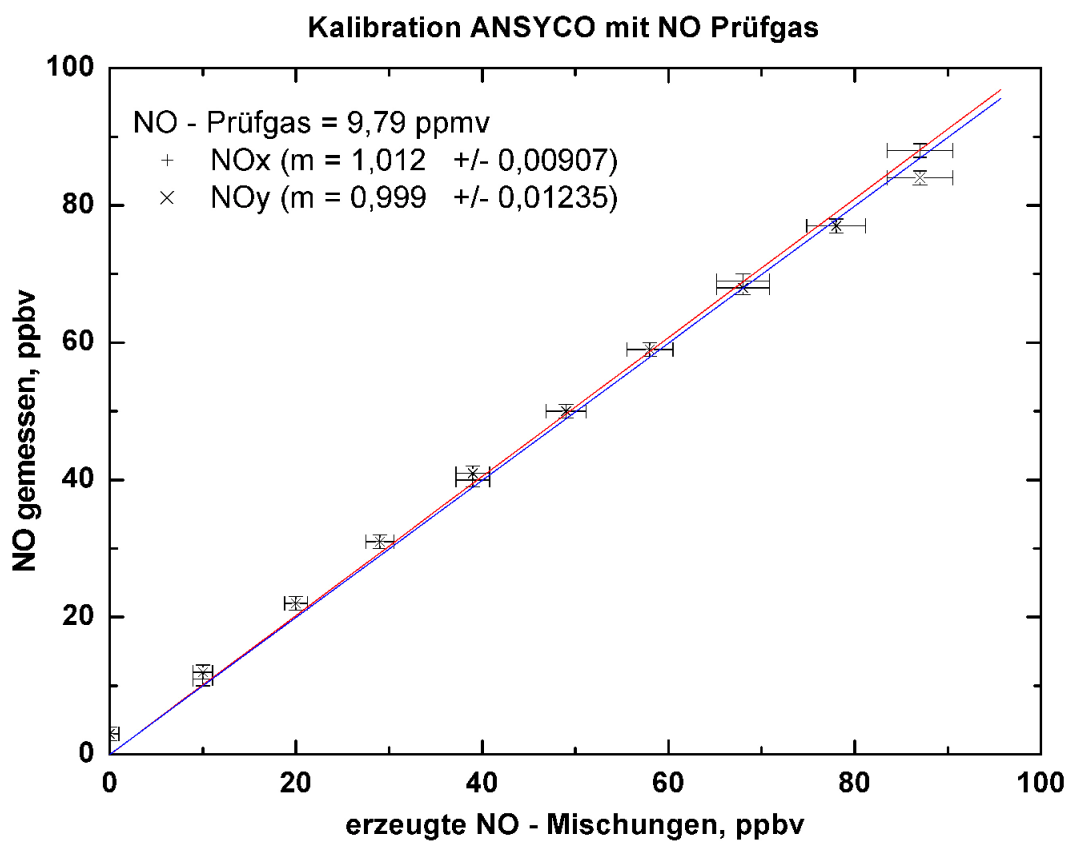


Abbildung 3.2: Kalibration des Chemilumineszenzanalysators mit NO

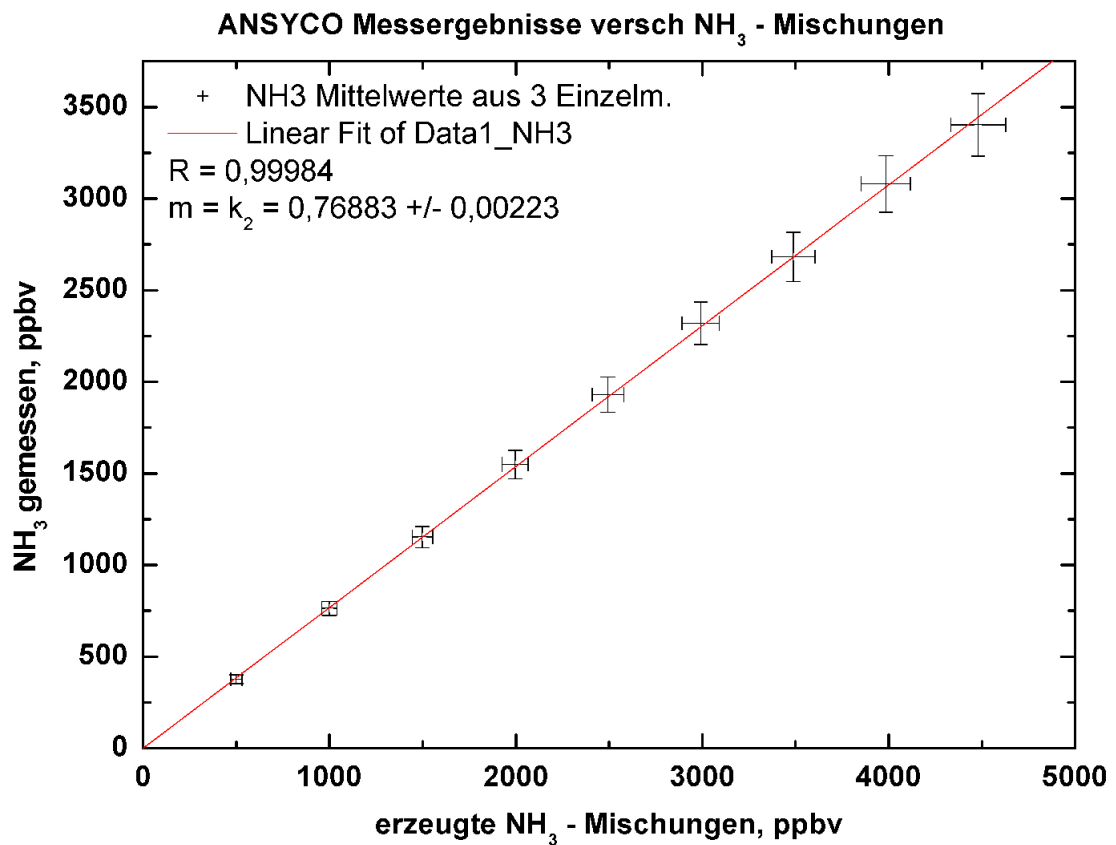


Abbildung 3.3: Zu sehen ist die Messung definierter NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse mit dem ANSYCO NH_3 - Analysator. Die Steigung der Geraden entspricht der Umwandlungsrate k_2 von NH_3 in NO im Konverterofen Gl.(3.3)

3.1.2 Ionenchromatographie, quantitative Analyse

Zur Analyse der Schmelzwasserproben ist zur Bestimmung der Anionen ein DX 2000i und der Kationen ein DX 300 der Fa. DIONEX verwendet worden. Das Verfahren beruhte auf der Ionenaustauschchromatographie (HPIC) mit chemischer Suppression. HPIC steht für High Performance Ion Chromatography.

In Abb.(3.4) ist der schematische Aufbau eines DIONEX DX 300 - Systems zur Kationenanalyse zu sehen. Dieses System kam in dieser Arbeit zur Quantifizierung des Ammonium Gehalts im Schmelzwasser der Eisproben am häufigsten zum Einsatz.

Die mobile Phase, der Eluent, wurde mit der Pumpe (2) aus dem Eluentreservoir (1) durch das gesamte chromatographische System gefördert. Bei einem Druck von 120 bar flossen 1 ml/min Eluent durch das Säulensystem, bestehend aus einer Vorsäule (4) und der Trennsäule (feste Phase) (5). Die Vorsäule diente dem Schutz der Trennsäule. Danach gelangte der Eluent zur chemischen Unterdrückung seines Restleitwerts durch ein Mikromembransuppressorsystem (7) und passierte die Leitwertzelle (8). Aus dem Reservoir (6) ist die Mikromembransuppressoreinheit mit 10 ml/min Suppressor versorgt worden. Die chemische Suppression bewirkte eine höhere Empfindlichkeit des chromatographischen Systems.

In Kombination mit einer Trennsäule IonPac CS3 zur Kationenanalyse wurde als Eluent eine Mischung aus 0.5 mM 2,3 - Diamino - Propionsäure - Monohydrochlorid (DAP-HCl) und 12 mM HCl verwendet Abb.(3.4). Eine basislinien aufgelöste Trennung von Na^+ , NH_4^+ und K^+ ermöglichte die Trennsäule IonPac CS12, die mit 22 mM Methansulfonsäure (MSA) als mobile Phase betrieben wurde Abb.(3.4). Zur chemischen Suppression diente eine 100 mM Tetrabutylammoniumhydroxid - Lösung (TBAOH) Abb.(3.4). Zur Analyse sind mindestens 500 μ l einer Schmelzwasserprobe in den Schleifeninjektor (3), Abb.(3.4) eingebracht worden.

Der Schleifeninjektor bestand aus einem Zweiwegventil, welches in Abb.(3.5) verdeutlicht ist. Punkt 2 und 6 waren durch die Probenschleife, die eine genau definierte Probenmenge aufnehmen konnte, hier 50 μ l, verbunden. Der Eluent floss in der Injektionseinheit über die Punkte 1, 4, 8, 5 (erster Weg) zur Trennsäule. Die Probe wurde über die Punkte 3, 2, 6, 7 (zweiter Weg) in die Probenschleife eingebracht. Nach Schalten des Injektionsventils wurde der Weg zwischen 6 und 5 geschlossen so dass der Inhalt der Probenschleife mit dem Hauptstrom des Eluenten in die Trennsäule gelangen konnte. In der Hauptsäule erfolgte die Trennung der unterschiedlichen Kationen bzw. Anionen der Probe. Nach der chemischen Suppression wurde der Leitwert der getrennten Komponenten einer Probe im Leitfähigkeitsdetektor gemessen und mit einem $x-t$ Schreiber als Chromatogramm erfasst. Die elektronische Integration der Chromatogramme ermöglichte eine quantitative Analyse der Probe. Genaueres zu diesem Verfahren und zur Signalförmigkeit im hier anschließenden Abschnitt.

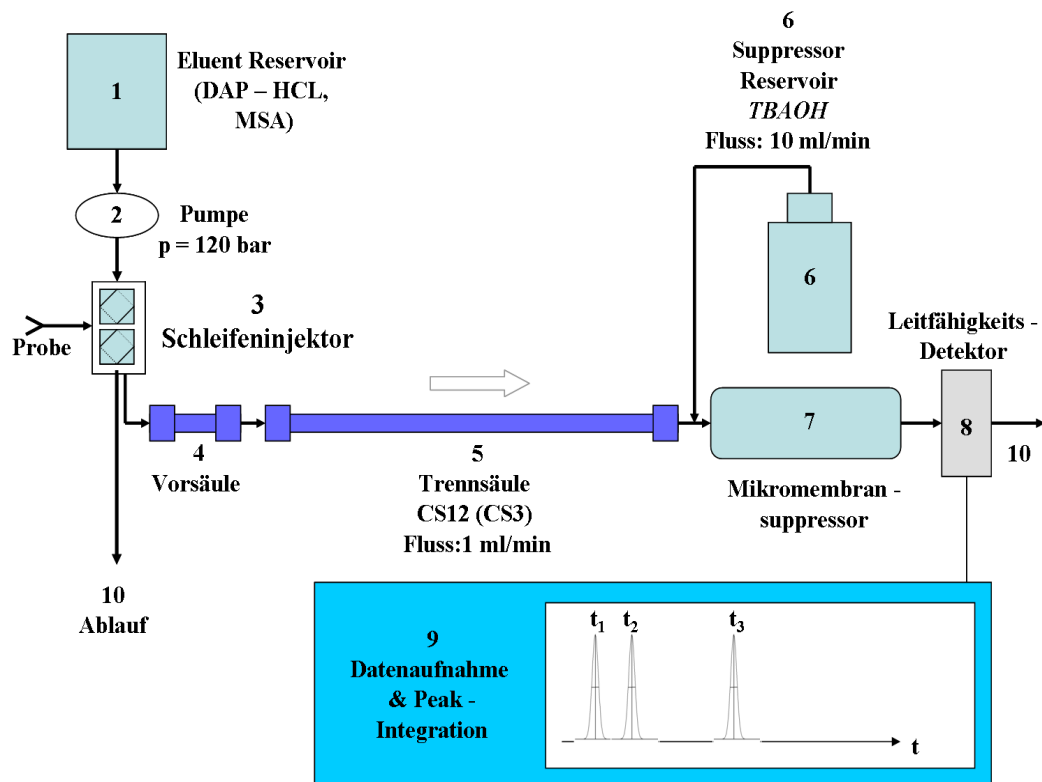


Abbildung 3.4: schematischer Aufbau des verwendeten Ionenchromatographen, Typ DX300 der Fa DIONEX

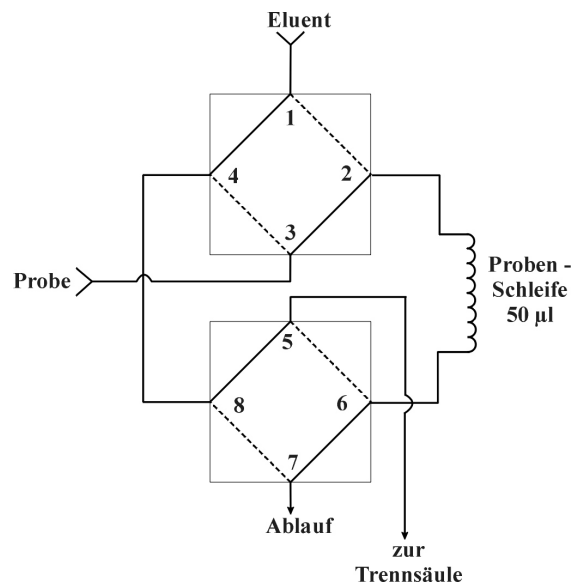


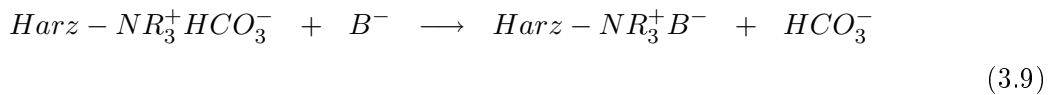
Abbildung 3.5: Prinzipieller Aufbau eines Schleifeninjektors nach (Weiss 1991)

Wegen der sehr speziellen Anwendungsweise für diese Arbeit sollen hier grundlegende Prinzipien der Ionenchromatographie, insbesondere die Prozesse in der Trennsäule, genauer betrachtet werden. Zu umfassenden Details zur HPIC sei auf die Literatur verwiesen (Weiss 1991), (Jensen 2000), (Meyer 1998).

Da insbesondere bei den Strömungsadsorptionsexperimenten mit purem Eis und 1.5 ppmv NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen Kap.(3.4) sehr kleine Unterschiede zwischen den exponierten Eisproben und den Blindproben bestanden, musste die HPIC - Analyse der Schmelzwasserproben möglichst genau sein. Daher waren alle möglichen Fehlerquellen bei der ionenchromatographischen Analyse der Proben mit zu berücksichtigen.

Das Kernstück eines Ionenchromatographen ist die Trennsäule, die der stationären Phase entspricht. Durch die Trennsäule fließt eine Lösung, der Eluent (mobile Phase). Für die Analyse ist die Beschaffenheit der Säule und die Konzentration des Eluenten wesentlich. Die Trennung der einzelnen Komponenten in der Lösung resultiert daraus, dass die Komponenten abhängig von den chemischen Eigenschaften verschieden stark in der Säule zurückgehalten werden. Das Prinzip soll nun anhand eines Latex - Anionenaustauschers erklärt werden (Jensen 2000).

Ein Austausch der Anionen A^- und B^- in einem System mit stationärer Phase *Harz* - NR_3^+ und mobiler Phase, d.h. Eluent, HCO_3^- kann wie folgt beschrieben werden.



A^- und B^- haben verschiedene Affinitäten zu der stationären Phase der Trennsäule. Dies wird durch einen Selektivitätskoeffizienten K wie folgt ausgedrückt (Jensen 2000).

$$K = \frac{[X^-]_s [HCO_3^-]_m}{[HCO_3^-]_s [X^-]_m} \quad (3.10)$$

$[X^-]_{s,m}$ - Konzentration des Probeions X^- in der stationären (Index s)
und mobilen (Index m) Phase

$[HCO_3^-]_{s,m}$ - Konzentration des HCO_3^- des Eluenten in der stationären (Index s)
und mobilen (Index m) Phase

Die Trennung der Komponenten hängt davon ab, wie deutlich sich die Selektivitätskoeffizienten voneinander unterscheiden (Jensen 2000). Die unterschiedlichen Zeiten, die die

Komponenten benötigen um die Säule zu passieren, nennt man Bruttoretentionszeiten. Die Retentionszeit entspricht der Bruttoretentionszeit minus einer Totzeit.

$$t = t_B - t_{tot} \quad (3.11)$$

Die Totzeit ist die Zeit, die eine Probe zum Passieren der Säule benötigen würde, wenn sie nicht mit der stationären Phase wechselwirken würde. Eine Änderung der Eluentkonzentration beeinflusst die Retentionszeit, indem das Gleichgewicht Gl.(3.10) bei Erhöhung in Richtung mobiler Phase und bei Erniedrigung in Richtung stationärer Phase verschoben wird. Ersteres wird bei der sogenannten Gradientchromatographie genutzt. Dabei wird die Konzentration des Eluenten während des Analyselaufes kontinuierlich erhöht, so dass Komponenten mit langen Retentionszeiten früher eluiert werden. Dieses Verfahren kam in dieser Arbeit nicht zur Anwendung. Die Analyse der Schmelzwasserproben erfolgte isochratisch, d.h. mit konstanter Eluentkonzentration.

3.1.3 Quantitative Kationen Analyse mit den Trennsäulen CS3 und CS12

Zur Bestimmung des NH_4^+ im Schmelzwasser der exponierten Schneeproben und der Blindproben war es wichtig, Na^+ , NH_4^+ und K^+ gut zu trennen, da alle Proben diese Kationen neben NH_4^+ enthielten. Da aus der Zunahme von NH_4^+ einer exponierten Probe gegenüber einer Blindprobe auf die Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase geschlossen werden sollte, musste der Einfluss von Na^+ und K^+ bei der Analyse mit berücksichtigt werden. Dies galt insbesondere für die sehr kleinen Aufnahmezeiten von NH_3 bei den oben erwähnten Strömungsadsorptionsexperimenten. Zur Analyse der Schmelzwasserproben ist der Ionenchromatograph *DX 300*, Abb.(3.4), mit der Trennsäule *IonPaC Cs3* und später, zur besseren Trennung von Na^+ , NH_4^+ und K^+ , mit einer Trennsäule *IonPac Cs12* betrieben worden. Der Einfluss der beiden Trennsäulen auf die Analyseergebnisse, insbesondere auf die Trennung und die Signalform, soll in diesem Kapitel näher erläutert werden. Zunächst definiert man das Auflösungsvermögen einer Trennsäule wie folgt:

$$R = \frac{t_{m1} - t_{m2}}{w_1 - w_2} = \frac{t_{m1} - t_{m2}}{4\sigma} \quad (3.12)$$

Dabei bezeichnen t_{m1} und t_{m2} die Bruttoretentionszeiten der jeweiligen Stoffe. Die Breite der Peaks w_1 und w_2 ergibt sich aus dem Abstand der beiden Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Basislinie wie in Abb.(3.6) dargestellt. Bei symmetrischen Peaks entspricht dieser Abstand viermal der Halbwertsbreite σ_G einer Gauß'schen Glockenkurve.

Für die Peakform wird eine Gauß - Funktion mit A_G der Fläche unter der Gauß - Kurve

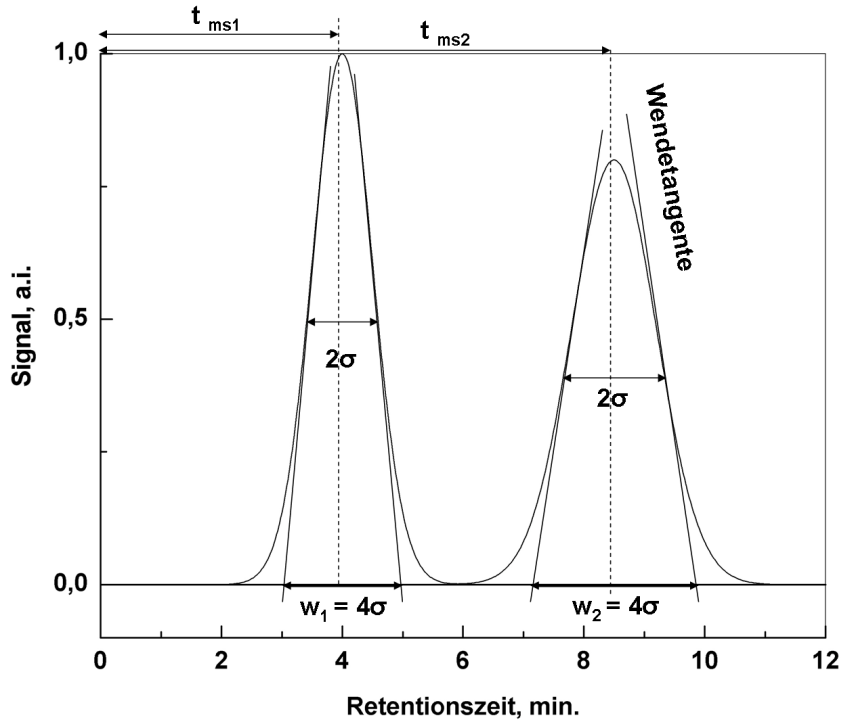


Abbildung 3.6: Zur Definition des Auflösungsvermögens einer Trennsäule

und $2\sigma_G$ der Halbwertsbreite angenommen:

$$G(t) = \frac{A_G}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(t - t_G)^2}{2\sigma_G^2} \right] \quad (3.13)$$

Es wird dabei von einer symmetrischen idealisierten Peakform ausgegangen. Das ist in der Praxis aber meistens nicht der Fall, was sich besonders bei kleinen Ionenkonzentrationen einer Probe signifikant auswirkt. Die Peaks der Chromatogramme weisen meistens eine gewisse Asymmetrie auf. Beginnt der Peak mit einem steilen Anstieg und einem langsamen Abfall so spricht man von "tailing". Ein langsamer Anstieg und rascher Abfall wird mit "fronting" bezeichnet. Eine Möglichkeit, einen asymmetrischen Peak mit "tailing" zu beschreiben, liefert die EMG - Funktion (Foley *et al.* 1984). EMG steht für Exponentially Modified Gaussian Function und wird wie folgt hergeleitet:

Im allgemeinen wird das Faltungsintegral einer Gauß - funktion Gl.(3.13) und einer abfallenden Funktion der Form $f(t)$ mit der Zeitkonstante τ gebildet.

$$f(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \quad (3.14)$$

$$EMG(t) = G(t) * f(t) = \int_0^\infty G(t') f(t - t') dt' \quad (3.15)$$

Für die Anwendung auf die Signalform in der Ionenchromatographie wird die EMG - Funktion nach (Jeansonne 1991) wie folgt angesetzt.

$$EMG(t) = \frac{A_{EMG}}{\tau} \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_G}{\tau} \right)^2 - \frac{t - t_G}{\tau} \right] \int_{-\infty}^{z\sqrt{2}} \exp(-x^2) dx \quad (3.16)$$

$$\text{mit } z = \frac{t - t_G}{\sigma_G} - \frac{\sigma_G}{\tau}$$

Dabei entspricht A_{EMG} der Peakfläche des "EMG - Peaks", σ_G der Halbwertsbreite der Gauß - Funktion Gl.(3.13), Gl.(3.15) und τ der Zeitkonstante Gl.(3.14). Das Verhältnis σ_G/τ ist ein Maß für die Peakasymmetrie und wird auch allgemein als "tailing" - Faktor bezeichnet.

Mit Auswertung des Integrals aus Gl.(3.16) unter der Bedingung $t_G/\sigma_G > 5$, welche bei der Signalform von Chromatogrammen immer erfüllt ist, ergibt sich nach (Jeansonne 1991) die EMG - Funktion nun wie folgt:

$$EMG(t) = \frac{A_{EMG}}{\tau} \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_G}{\tau} \right)^2 - \frac{t - t_G}{\tau} \right] \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{t - t_G}{\sigma_G} - \frac{\sigma_G}{\tau} \right) \right) \right] \quad (3.17)$$

Die Signalparameter sind in Abb.(3.7) verdeutlicht.

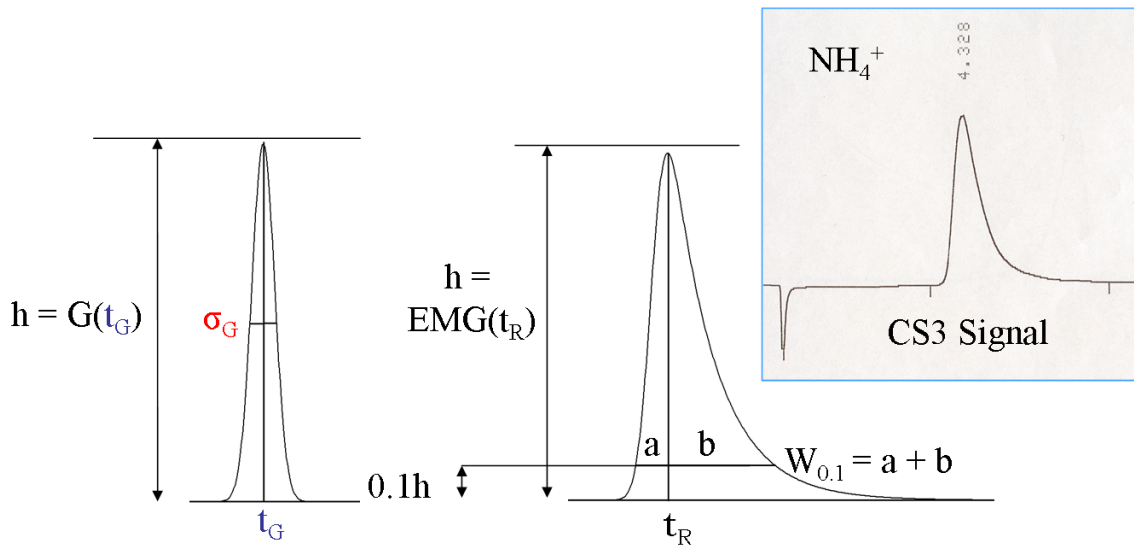


Abbildung 3.7: Dargestellt ist die Signalform eines Chromatogramms der Trennsäule IonPac Cs3 mit dem Beispiel einer $100 \mu g/l - NH_4Cl$ Standardlösung. Links ist zum Vergleich der idealisierte Gauß-Peak zu sehen

Zur Auswertung der Chromatogramme wurde der Ausdruck in Gl.(3.17) in dieser Form als Fit-Funktion in dem kommerziellen Datenauswerteprogramm ORIGIN eingesetzt. Zur Demonstration sind in Abb.(3.8) eine Gauß - Funktion und die EMG - Funktion mit Hilfe des Datenauswerteprogramms ORIGIN für 'tailing' - Faktoren 0.5, 2.5 und 4 dargestellt worden. Bei gleicher Peakfläche zeigt sich eine deutliche Abnahme der Signalhöhe mit zunehmendem τ/σ_G . In Abb.(3.9) ist die relative Abnahme der Signalhöhe eines EMG - Peaks gleicher Fläche A_{EMG} mit zunehmendem "tailing"- Faktor σ_G/τ zu sehen. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Asymmetrie der Peaks die Nachweisgrenze des Ionenchromatographen abnehmen muß.

Zur Spezifizierung der beiden Säulen *Cs3* und *Cs12* wurden σ , τ , $\frac{b}{a}$, W_{01} und die Zahl der theoretischen Böden N_{sys} nach (Foley *et al.* 1983) bestimmt. Dabei entspricht W_{01} der Breite des Peaks bei 10% der gesamten Peakhöhe mit a und b als Maß für die Asymmetrie Abb.(3.7). Diese Werte können direkt aus dem Chromatogramm abgelesen werden, so dass sich dann nach (Foley *et al.* 1983) die Parameter der Trennsäulen direkt aus dem Chromatogramm ermitteln lassen. Die Zahl der theoretischen Böden N_{sys} ergibt sich aus dem Chromatogramm wie folgt:

$$N_{sys} = \frac{41.7 (t_R/W_{01})^2}{b/a + 1.25}$$

$$\text{mit } t_R = t_G + \tau \tag{3.18}$$

Dabei entspricht t_R der abgelesenen Retentionszeit des Peaks und t_G der Retentionszeit eines Gauß - Peaks Abb. (3.7). N_{sys} gibt direkt Aufschluß über die Qualität der verwendeten Trennsäule. Der Wert ist dimensionslos und ist ein Maß für die tatsächliche Effizienz der Trennsäule und wird meistens vom Hersteller bei der Spezifizierung der jeweiligen Trennsäule mit angegeben. Laut DIONEX sollte N_{sys} bei den hier verwendeten Säulen zwischen 1500 und 2500 liegen.

Nach (Foley *et al.* 1983) wird eine relative System Effizienz (RSE) angegeben, die einen direkten Vergleich zum idealisierten Chromatogramm mit einer symmetrischen Peakform zulässt.

$$RSE = \frac{N_{sys}}{N_{max}} \left(\frac{t_G}{t_R} \right)^2 \text{ mit } N_{max} = \left(\frac{t_G}{\sigma_G} \right)^2 \tag{3.19}$$

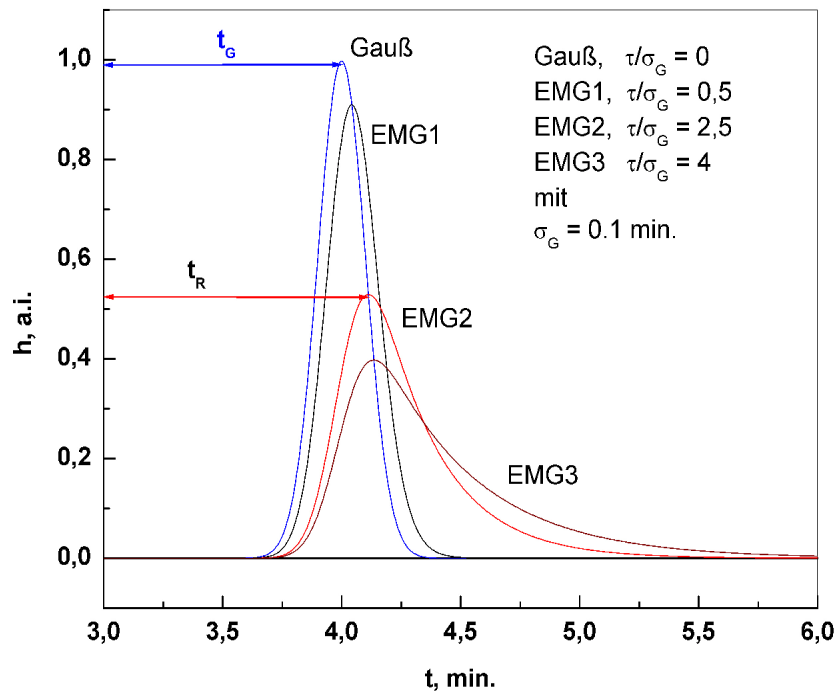


Abbildung 3.8: Einfluß des "tailing" auf die Signalhöhe und die Retentionszeit bei konstanter Peakfläche

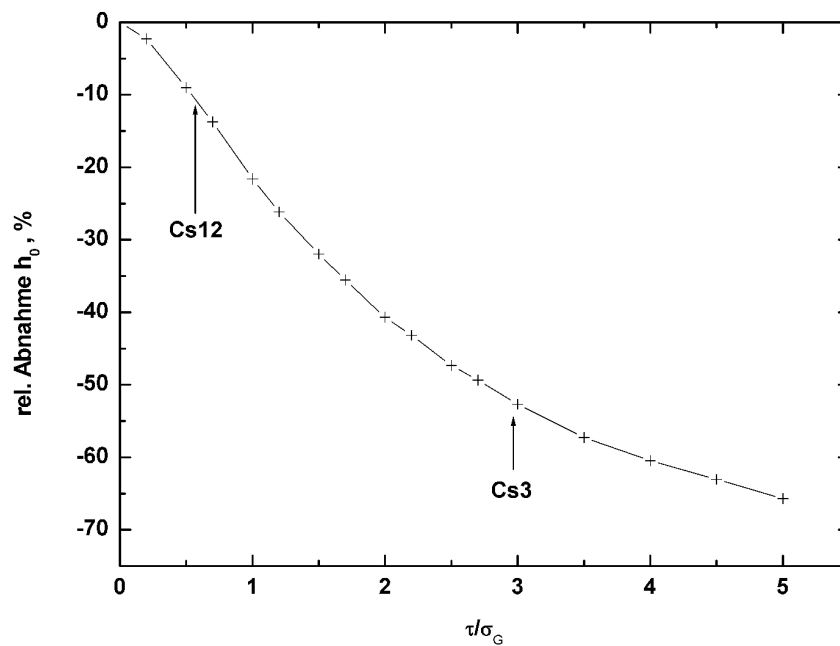


Abbildung 3.9: Relative Abnahme der Signalhöhe mit zunehmendem "tailing"-Faktor τ/σ_G

Da schwerpunktmäßig NH_4^+ interessiert ist das Chromatogramm einer $100 \mu\text{g/l}$ - NH_4Cl Standardlösung zur Bestimmung der Trennsäulenparameter ausgewertet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle.(3.3) für die beiden Trennsäulen $Cs3$ und $Cs12$ aufgeführt.

Die Werte lassen erkennen, dass die $Cs3$, mit einer relativen System Effizienz (RSE) von nur noch 10 %, nur bedingt für eine genaue Analyse geeignet ist. Aus Zeit - und Kostengründen wurde diese Säule jedoch für die ersten Strömungsadsorptionsexperimente verwendet, bevor sie durch die wesentlich besser geeignete $Cs12$ ersetzt werden konnte. Mit den entsprechenden Korrekturen für die Peak - Integration, wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben, konnten dennoch brauchbare Analyseergebnisse erzielt werden.

Säulenparameter: $Cs3$ und $Cs12$ Chromatogramm einer $100 \mu\text{g/l}$ NH_4Cl Standardlösung		
Parameter	$Cs3$	$Cs12$
$\frac{b}{a}$	2.7	1.11
$W_{01}, \text{min.}$	0.56	0.45
$t_R, \text{min.}$	4.33	5.2
$\tau, \text{min.}$	0.161	0.052
$t_G, \text{min.}$	4.262	5.153
$\sigma_G, \text{min.}$	0.056	0.093
$\frac{\tau}{\sigma_G}$ "tailing"- Faktor	2,89	0.56
N_{sys}	630	2360
N_{max}	5825	3058
$RSE, \%$	10.7	76.3

Tabelle 3.3: Parameter der verwendeten Trennsäulen $Cs3$ und $Cs12$ bestimmt nach der Methode von (Foley *et al.* 1983)

Zur Quantifizierung verschiedener Anionen oder Kationengehalte einer Probe werden Standardlösungen mit bekannten Kationen oder Anionengehalten im Bereich der vermuteten Konzentration der zu untersuchenden Probe hergestellt. Diese werden zusätzlich zur Probe mit dem Ionenchromatographen analysiert. Dabei sollten die Konzentrationen der Standardlösungen einmal etwas niedriger und einmal etwas höher als die erwartete Probenkonzentration liegen.

In der Regel werden mindestens drei verschiedene Standards des gewünschten Stoffes, z.B.

NH_4^+ , mit bekannten Konzentrationen hergestellt und anschließend analysiert. Aus den resultierenden Chromatogrammen dieser Standardlösungen werden die Peakflächen bestimmt, deren Wert A_{std} proportional zu der bekannten Stoffmengenkonzentration C_{std} des hergestellten Standards ist Gl.(3.20). Die Stoffmengenkonzentration C_{std} liegt bei den Analysen aus dieser Arbeit im Bereich $\mu g/l$, die Peakfläche A_{std} ergibt sich aus der elektronischen Integration als eine Zahl in willkürlichen Einheiten (arbitrary units, a.i.). Aus den Peakflächen der Standardlösungen bekannter Konzentrationen erhält man folgende Kalibrationsgerade durch Null (Methode des externen Standards).

$$A_{std} = B_0 C_{std} \quad (3.20)$$

Die Proportionalitätskonstante B_0 entspricht einem stoffspezifischen Kalibrationsfaktor in (a.i.)/($\mu g/l$). Die unbekannte Konzentration eines Stoffes i mit der Peakfläche A_i ergibt sich dann mit bekanntem B_0 zu:

$$C_i = \frac{A_i}{B_0} \quad (3.21)$$

Das Verfahren der elektronischen Integration ist sehr genau und für die normale Analytik völlig ausreichend. Außerdem erlaubt es einen hohen Probendurchsatz durch die Möglichkeit einer schnellen automatisierten Auswertung der Chromatogramme. Bei mehreren nicht aufgelösten Peaks wird durch den Integrator von den jeweiligen Minima des Chromatogramms das Lot auf die Grundlinie gefällt ("perpendicular drop method"). Die Fläche in diesem Bereich ist dann die errechnete Peakfläche.

In Abb.(3.12) ist dieses Verfahren für drei nicht aufgelöste Peaks dargestellt. Es wird klar, dass eine grosse Peak - Asymmetrie eine wesentliche Fehlerquelle bei der elektronischen Integration sein kann, insbesondere wenn die einzelnen Peaks nicht aufgelöst werden können. Die elektronische Integration wird dann ungenau.

Zusätzlich bewirkt eine zunehmende Peakasymmetrie, wie in Abb.(3.8) zu sehen, eine deutliche Verschlechterung der Empfindlichkeit und des Auflösungsvermögens durch die Abnahme der Signalhöhe bei zunehmender Peakverbreiterung.

Die Schmelzwasserproben aus den Experimenten, die mit einer Trennsäule $Cs3$ analysiert wurden, zeigen Chromatogramme, bei denen Na^+ , NH_4^+ und K^+ nicht vollständig getrennt werden konnten Abb.(3.10). Zum anderen wies die $Cs3$, wie in oben erwähnter Spezifizierung, eine deutlich asymmetrische Signalform auf. Neben Vermeidung einer Kontamination der Proben mit Na^+ und K^+ im Experiment, ist eine Abschätzung eines systematischen Fehlers der analysierten Proben notwendig.

Adsorptionsexperiment bei -7°C
 1.5 ppmv NH_3
 HPIC – Analyse CS3

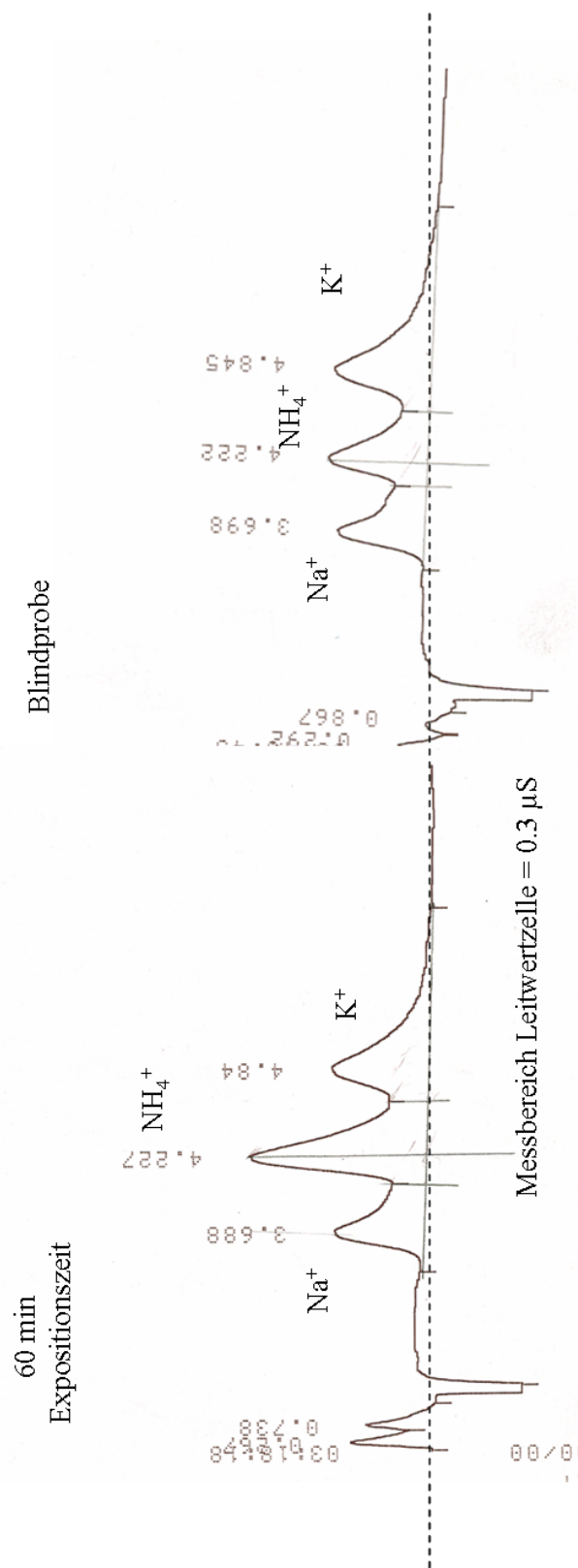


Abbildung 3.10: Beispiel einer Analyse mit der Trennsäule Cs3 aus dem Strömungsadsorptionsexperiment bei $T = -7^{\circ}\text{C}$ und 1.5 ppmv NH_3

Zur Abschätzung des systematischen Fehlers durch den Peaküberlapp der Na^+ , NH_4^+ , K^+ - Signale bei der chromatographischen Analyse mit der verwendete Trennsäule $Cs3$ wurde nun wie folgt vorgegangen.

Zunächst wurde ein $100 \mu g/l$ - Na^+ , NH_4^+ , K^+ - Standard analysiert.

Das resultierende Chromatogramm ist durch Kurvenanpassung an eine Überlagerung von drei EMG - Funktionen gemäß Gl.(3.17) beschrieben worden.

$$f(t) = \sum_{i=1}^3 EMG_i(t, t_i, A_{EMG}(i), \tau, \sigma_G) \quad (3.22)$$

Dabei ist t die abhängige Variable und σ_G , τ , $A_{EMG}(i)$, t_i für ($i = 1, 2, 3$) sind die Fit - Parameter in Abb.(3.11) der überlagerten EMG - Funktionen. Die nichtlineare Kurvenanpassung wurde mit dem Levenberg - Marquardt - Verfahren durchgeführt, welches in dem kommerziellen Datenauswerteprogramm ORIGIN zur Datenanalyse zur Verfügung steht. Näheres zu den mathematischen Details ist in Kapitel(5.3) aufgeführt.

Mit Kenntnis der Parameter τ , σ_G , t_i und $A_{EMG}(i)$ mit ($i = 1, 2, 3$) können jetzt verschiedene Chromatogramme aus der Überlagerung der EMG - Funktionen simuliert werden. Dazu werden die Na^+ und K^+ - Konzentrationen relativ zu NH_4^+ variiert. Der erste Peak im Chromatogramm entspricht dabei Na^+ , der mittlere NH_4^+ und der letzte dem K^+ . So wird die Auswirkung von Peaküberlapp und Asymmetrie auf das Integral des mittleren Peaks untersucht Abb.(3.12 oben).

Die Peakflächen des Ammoniumsignals $A(NH_4^+)$ in Abb.(3.12 unten) werden in den simulierten Chromatogrammen mittels numerischer Integration analog zur Funktionsweise der elektronischen Integration ("perpendicular - drop - method") bestimmt. Das Integral eines reinen NH_4^+ - Peaks definiert die Fläche A_0 , Abb.(3.12 oben), auf die alle anderen errechneten NH_4^+ - Peakflächen der simulierten Chromatogramme bezogen werden. In Abb.(3.13) ist die relative Änderung der Peakflächen ΔA gegenüber A_0 bei unterschiedlichen Na^+ und K^+ - Konzentrationen zu sehen. Dabei entspricht ΔA dem systematischen Fehler bei der Bestimmung der NH_4^+ - Konzentration gemäß Gl.(3.20) und Gl.(3.21)

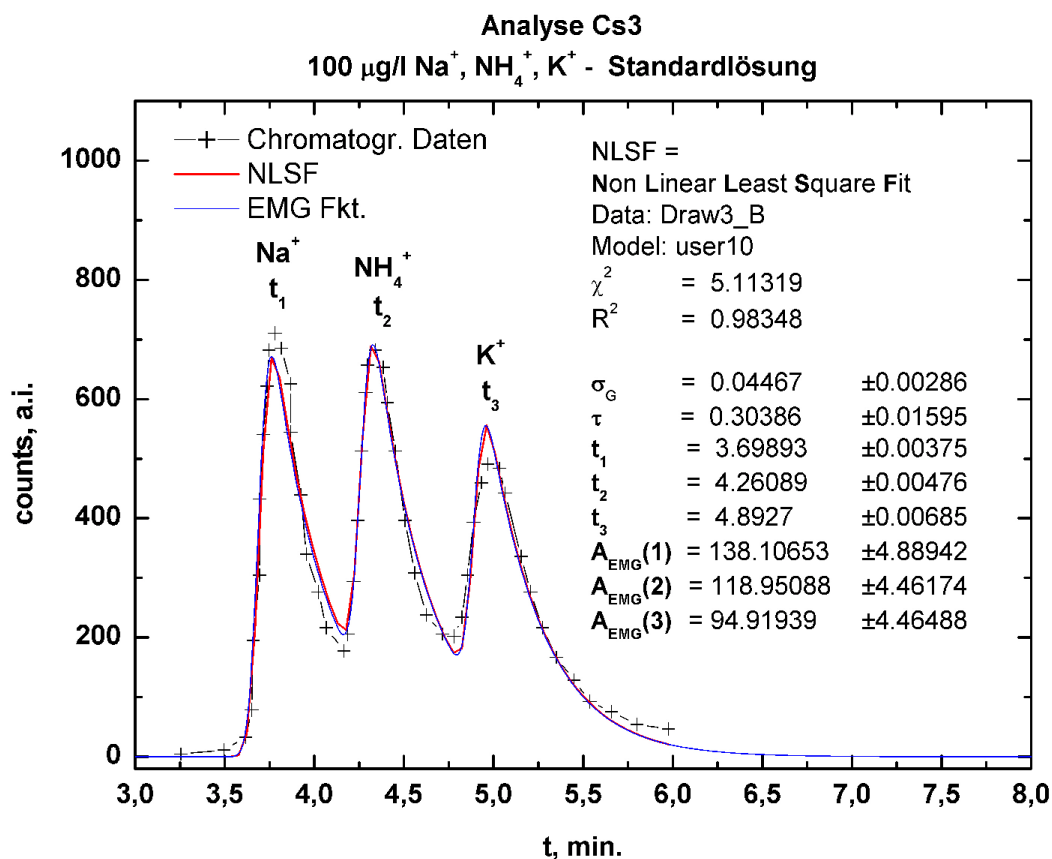


Abbildung 3.11: Dargestellt ist die Kurvenanpassung einer EMG - Funktion nach G.(3.17) und Gl.(3.22) an ein Chromatogramm eines 100 $\mu\text{g/l}$ - Na^+ , NH_4^+ , K^+ Standards, der mit der Trennsäule CS3 analysiert wurde. Mit den resultierenden Parametern τ , σ_G , t_i und $A_{EMG}(i)$ mit ($i = 1, 2, 3$) lassen sich verschiedene Chromatogramme simulieren.

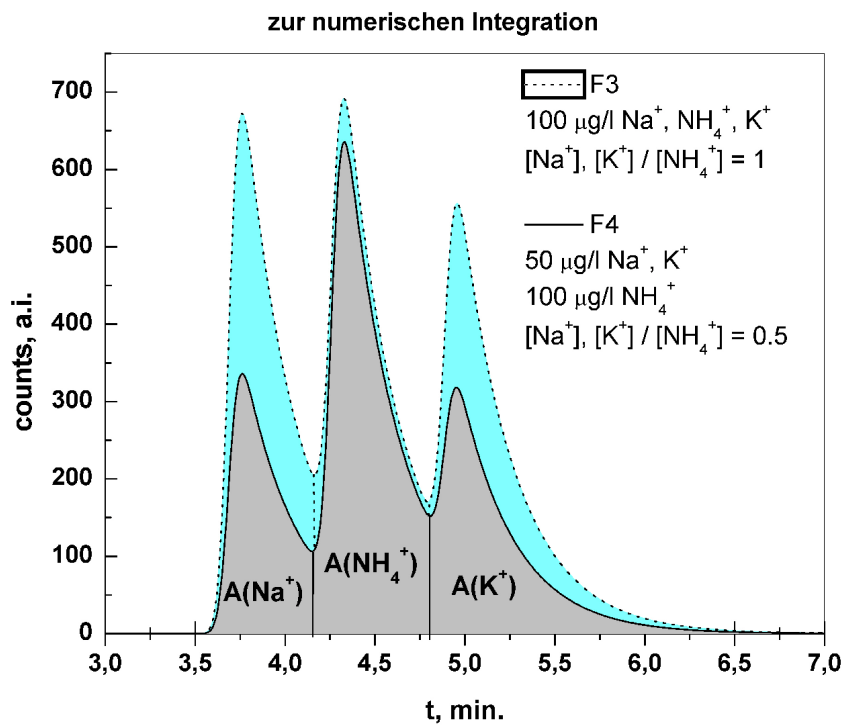
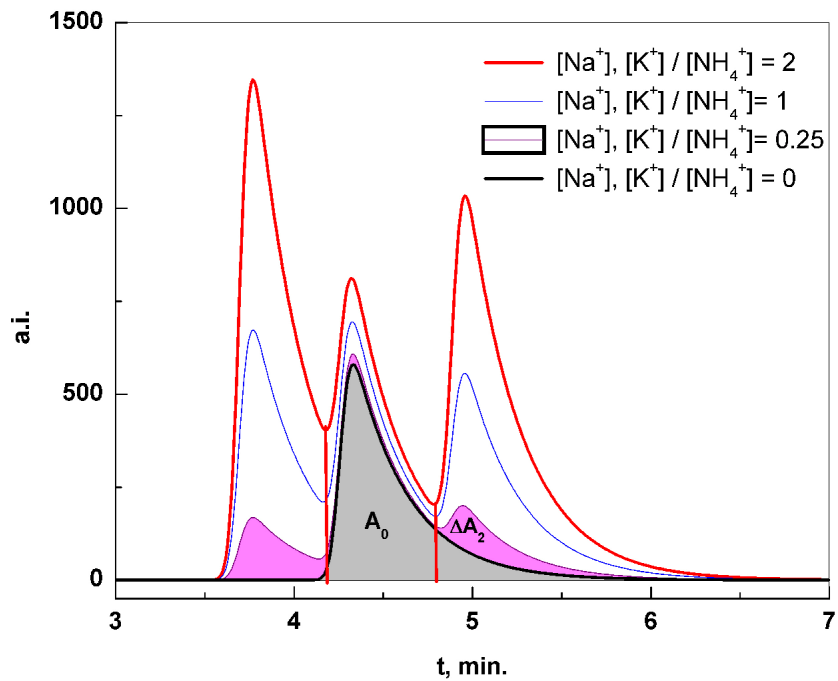


Abbildung 3.12: Beeinflussung der Ergebnisse bei elektronischer Integration nach der "perpendicular drop" - Methode durch Peaküberlapp und Peakasymmetrie

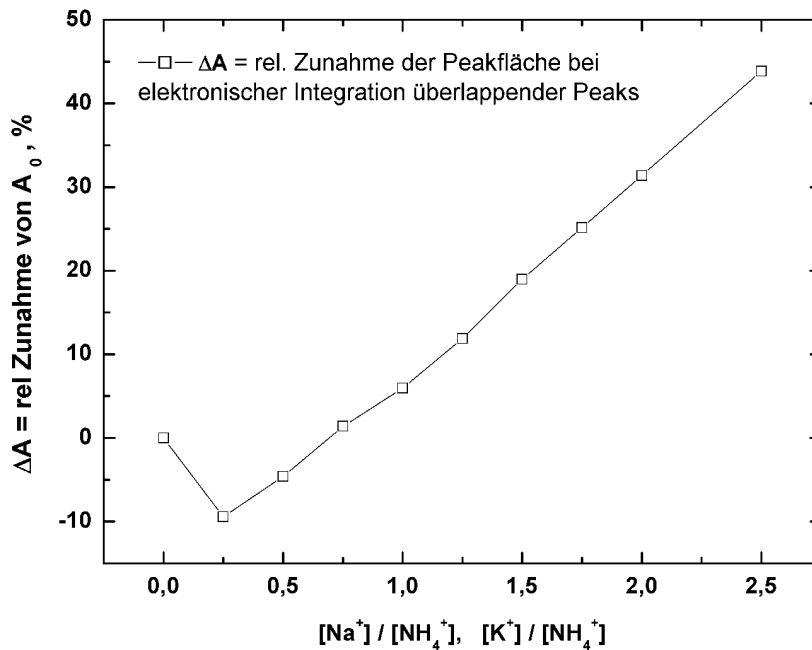


Abbildung 3.13: Hier ist die relative Zunahme der Peakfläche des mittleren NH_4^+ -Peaks durch überlappende Peaks bei Anwesenheit von Na^+ und K^+ in der Probe zu sehen. Auf der x - Achse ist das Verhältnis der Konzentrationen von Na^+ und K^+ zu NH_4^+ aufgetragen, ausgehend von einer $100 \mu g/l$ Na^+ , NH_4^+ , K^+ - Standardlösung ($[Na^+]/[NH_4^+]$ und $[K^+]/[NH_4^+] = 1$), auf der y-Achse ist die relative Zunahme der Peakfläche des NH_4^+ Peaks zu sehen

Zur Abschätzung des systematischen Fehlers der Schmelzwasserproben werden die relativen Peakhöhen $h_{Na^+}/h_{NH_4^+}$, $h_{K^+}/h_{NH_4^+}$ der Na^+ , K^+ Peaks gleicher Na^+ und K^+ - Konzentration gegenüber dem Ammonium Peak ermittelt. Die Peakhöhen können direkt aus den Chromatogrammen abgelesen werden. Daraus werden jeweils Mittelwert und Standardabweichung bestimmt. Nun wird $h_{Na^+}/h_{NH_4^+}$ und $h_{K^+}/h_{NH_4^+}$ aus den simulierten Chromatogrammen gewonnen und gegen die relative Änderung ΔA der Peakfläche A_0 aus Abb. (3.13) aufgetragen. Dies wird dann mit den experimentellen Daten verglichen.

In Abb.(3.14) sind die resultierenden systematischen Fehler der experimentellen Daten aus den Strömungsadsorptionsexperimenten bei $-7^\circ C$ und $0.6 ppmv NH_3$, und in Abb.(3.15) aus den Strömungsadsorptionsexperimenten bei $-7^\circ C$ und $1.5 ppmv NH_3$ zu sehen. Sie liegen bei 2 bis 5 % bei den gegebenen Na^+ , K^+ Konzentrationen in den Schmelzwasserproben.

Es ist aber zu bemerken, dass es sehr rasch zu einem systematischen Fehler über 20 % kommen kann, wenn die Schmelzwasserproben mit Na^+ und K^+ kontaminiert sind und die Na^+ und K^+ - Konzentrationen einen Faktor 1.5 höher liegen als die Ammonium - Konzentrationen Abb.(3.13). Der systematische Fehler erhöht sich signifikant mit zunehmender Na^+ und K^+ - Konzentration. Ist gegenüber NH_4^+ doppelt soviel Na^+ und K^+ in den Proben enthalten, so liegt der Fehler bereits bei 30 %. Das liegt über der Menge NH_4^+ , die durch Exposition mit NH_3 aus der Gasphase aufgenommen wurde. Bei verschiedenen kontaminierten Proben lagen die Na^+ und K^+ Konzentrationen in diesem Bereich, so dass die Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase bei diesen Proben nicht mehr eindeutig erkennbar war. Diese experimentellen Daten waren so unbrauchbar.

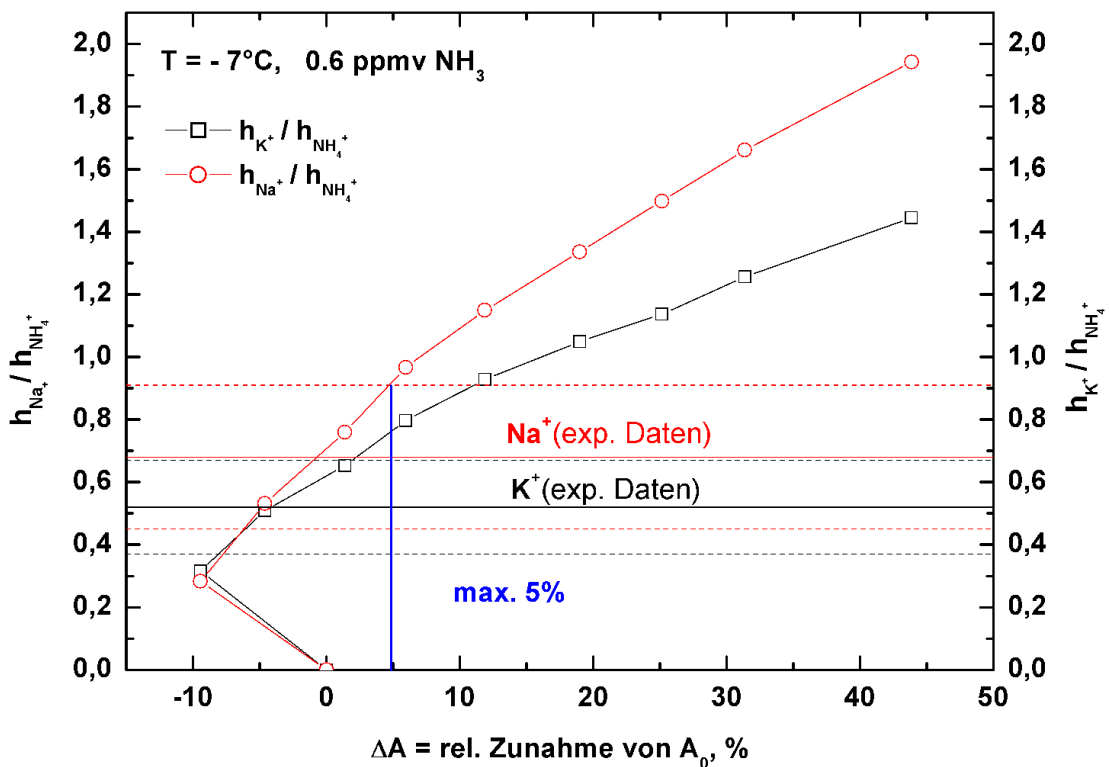


Abbildung 3.14: Dargestellt ist der Bereich des möglichen systematischen Fehler bei den Chromatogrammen der mit der Trennsäule $Cs3$ analysierte Schmelzwasserproben aus den Strömungsadsorptionsexperimenten bei einer Temperatur von $-7^\circ C$ und $0.6\text{ ppmv } NH_3$ in der Gasphase. Der systematische Fehler liegt bei maximal 5 %

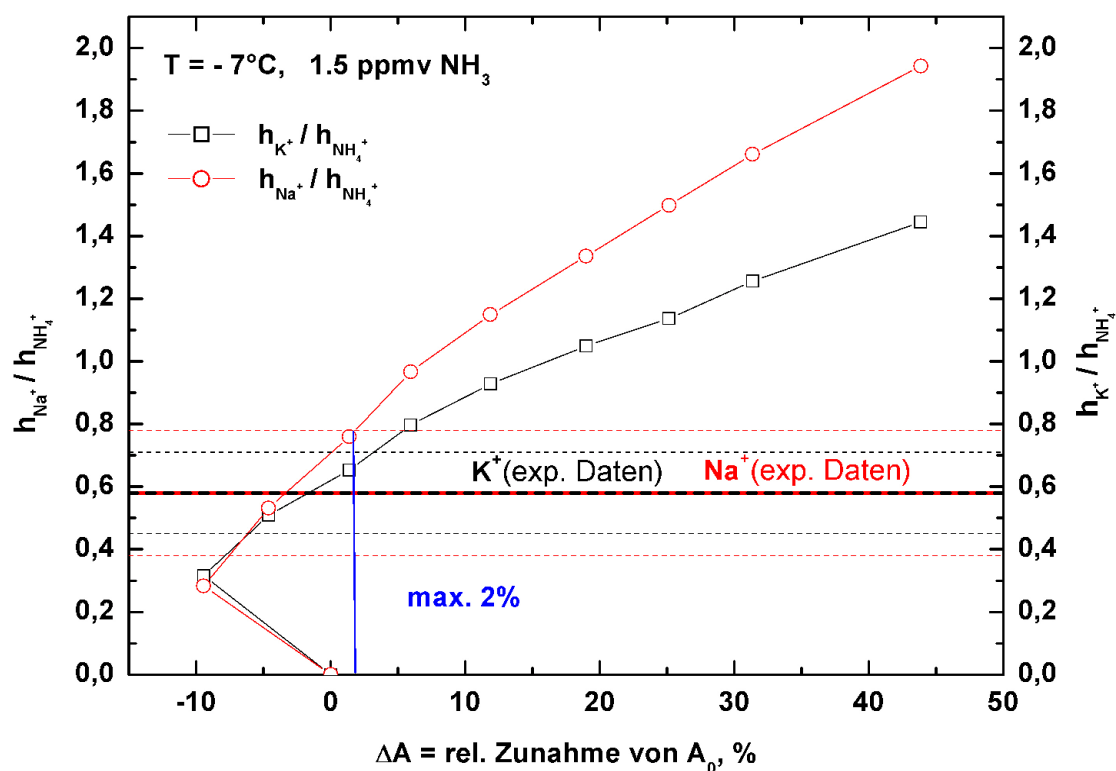


Abbildung 3.15: Dargestellt ist der Bereich des möglichen systematischen Fehler bei den Chromatogrammen der mit der Trennsäule *Cs3* analysierte Schmelzwasserproben aus den Strömungsadsorptionsexperimenten bei einer Temperatur von -7°C und $1.5 \text{ ppmv } \text{NH}_3$ in der Gasphase. Der systematische Fehler liegt bei maximal 2 %

Alle übrigen Experimente wurden mit der Trennsäule *Cs12* durchgeführt. Bessere Säulenparameter und eine gute Trennung von Na^+ , NH_4^+ und K^+ haben die Analytik wesentlich erleichtert. Abb.(3.16) zeigt ein Beispiel. Die Analysezeiten haben sich von 5 auf 7 min. erhöht. Die beschriebene Korrekturmethode kann für niedrige Konzentrationen und nicht vollständig trennbare Komponenten einer Probe für jedes chromatographische System angewendet werden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die HPIC in der eingesetzten Konfiguration mit Hilfe der beschriebenen Korrektur bei der Schmelzwasseranalyse der exponierten Eisproben hinreichend genau ist.

Adsorptionsexperiment bei -20°C
 1.5 ppmv NH_3
 HPIC – Analyse CS12

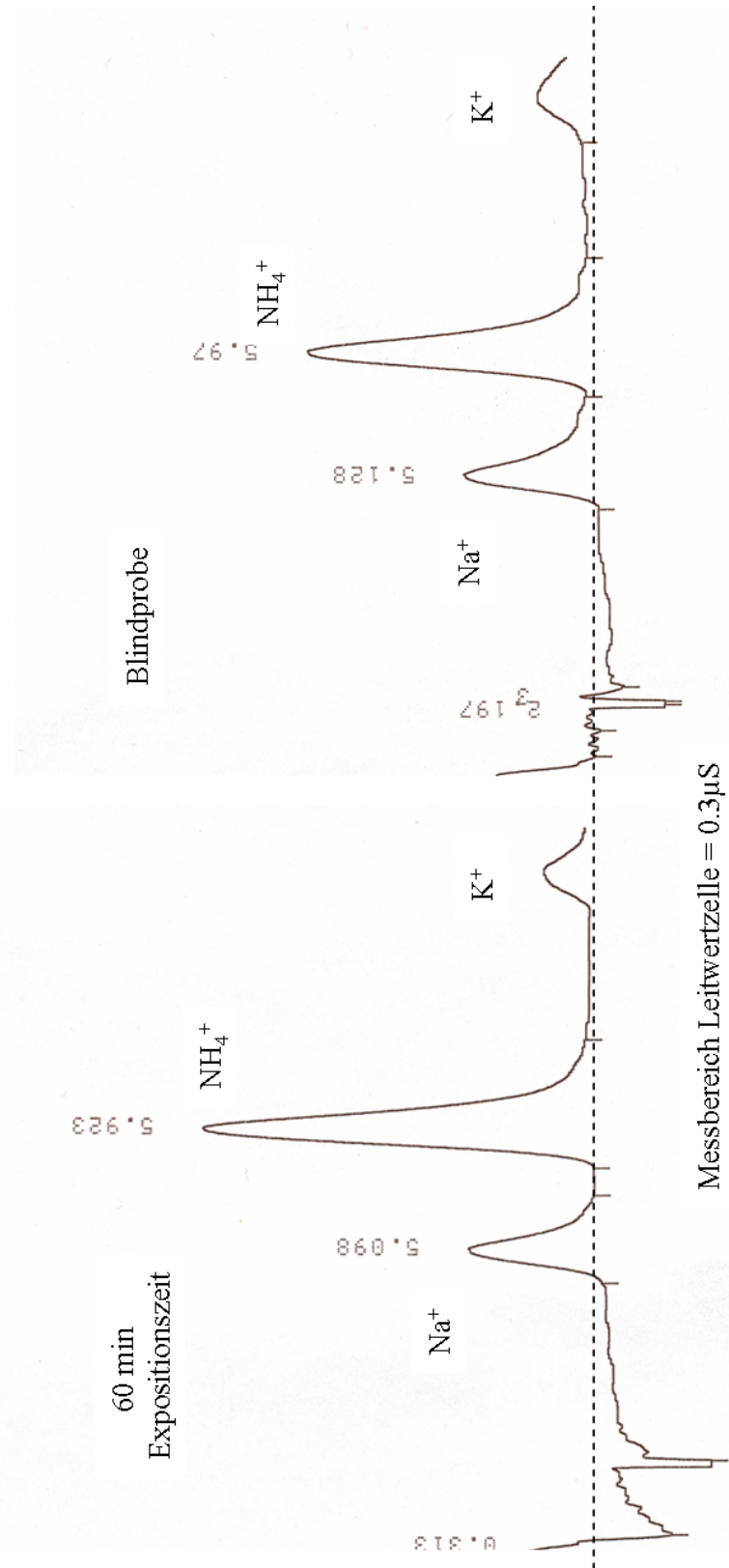


Abbildung 3.16: Beispiel einer Analyse mit der Trennsäule Cs12 aus dem Strömungsadsorptionsexperiment bei $T = -20^{\circ}\text{C}$ und 1.5 ppmv NH_3

3.2 Das Wachstumsexperiment

3.2.1 Experimenteller Aufbau

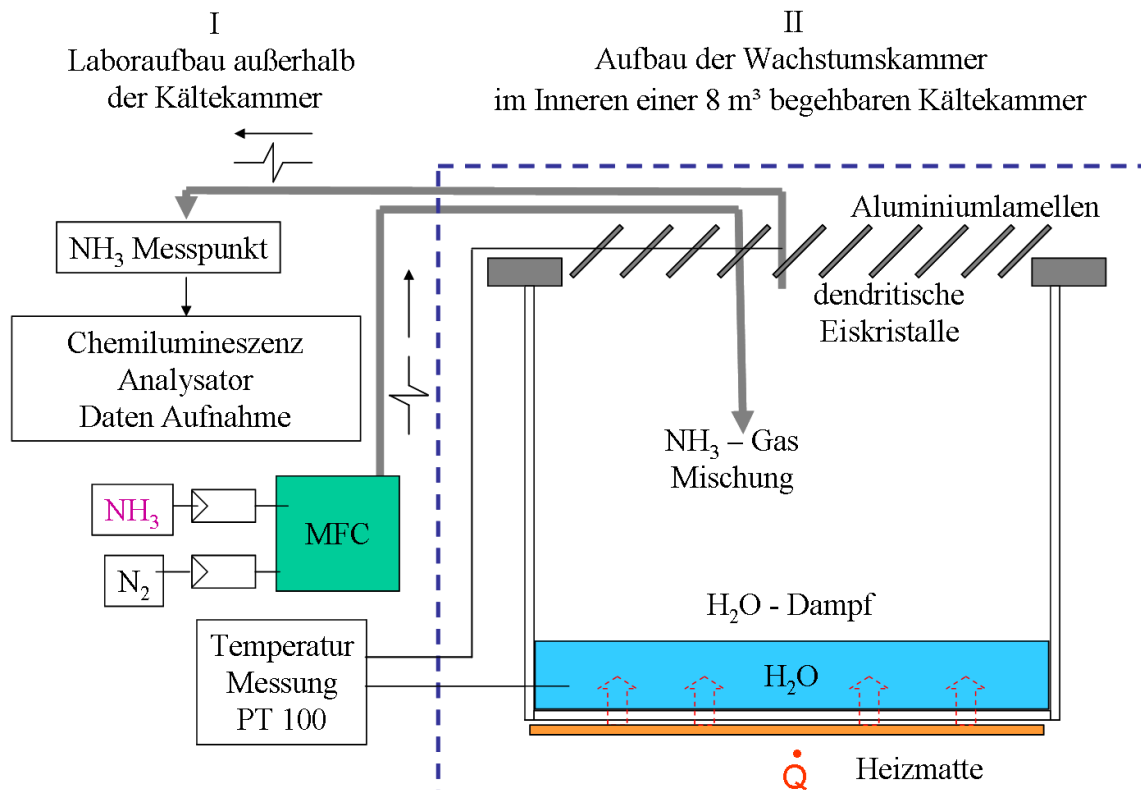


Abbildung 3.17: Anordnung Wachstumskammer und Peripherie für die NH_3 - Aufnahme durch wachsende Eiskristalle

In einer begehbaren Kältekammer 8 m^3 wurde die Wachstumskammer installiert. Der experimentelle Aufbau der Wachstumskammer mit Peripherie ist in Abb.(3.17) schematisch dargestellt. Die Wachstumskammer bestand aus einem $(L = 300) * (B = 200) * (H = 150)\text{ mm}^3$ - Glasbehälter, der mit 1 l deionisiertem Wasser gefüllt war. Der Boden des Glasbehälters wurde kontinuierlich beheizt. Die verwendete Heizmatte wurde über einen Stelltrafo betrieben, der einen konstanten Heizstrom lieferte. Bei eingestellter Sekundärspannung von 85 V betrug die Wassertemperatur $(6 \pm 2)^\circ\text{C}$. Zur Messung der Wassertemperatur wurde ein PT 100, eingebettet in eine Glasküvette, verwendet. Der Deckel des Glasbehälters bestand aus einem Kunststoffrahmen, in den in Längsrichtung 2 cm breite Lamellen aus Aluminium unter einem Winkel von 45° montiert waren. Auf diesen Lamellen wuchsen die Eiskristalle abhängig von Wasserdampfübersättigung und Temperatur. Die Temperatur im Bereich der Aluminiumlamellen wurde ebenfalls mit einem PT 100

gemessen und während des laufenden Experiments außerhalb der begehbaren Kältekammer aufgezeichnet. Die Wachstumskammer war offen, so dass ein konvektiver Massentransport möglich war.

Die NH_3 - Luft Mischungen wurden außerhalb der begehbaren Kältekammer erzeugt und über eine beheizte Teflonleitung mit einem Querschnitt von 4 mm und einer Länge von ca. 2 m zur Wachstumskammer geführt. Die gewünschten NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse wurden durch Mischen von 1000 ppmv NH_3/N_2 - Prüfgas aus einem Gaszylinder mit Stickstoff aus einem zweiten Gaszylinder gewonnen. Die dazu verwendeten Durchflußregler arbeiteten mit einer Genauigkeit von 0.1%, so dass ein konstanter Fluss der NH_3 - Gasmischung gewährleistet war. Die NH_3 - Gasmischung wurde in den Bereich der Aluminiumlamellen der Wachstumskammer geführt und vermischte sich dort mit der Umgebungsluft. Mit dem Chemilumineszenz - Analysator (Kapitel(3.1) Environment SA NH30M) wurden die dort resultierenden NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse gemessen und für die Dauer eines Experiments aufgezeichnet. Näheres zur Funktionsweise des Chemilumineszenzanalysators ist im vorigen Kapitel (3.1.1) ausführlich erläutert worden. Die Nachweisgrenze lag laut Spezifizierung des Herstellers bei 1 ppbv.

Die Wasserdampfübersättigung im Bereich der Aluminiumlamellen konnte aus technischen Gründen mit einem Taupunktspiegel nur vor der Exposition mit NH_3 gemessen werden.

Die Luftprobe gelangte durch eine zweite beheizte Teflon - Leitung mit 4 mm Querschnitt aus der Kältekammer zum Chemilumineszenz - Analysator. Die Verbindungsleitungen von Labor in die Kältekammer und umgekehrt waren beheizt, um eine möglichst große Differenz zwischen Temperatur und den Taupunkten der Gasproben zu erreichen und eine reproduzierbare Temperatur in den Leitungen zu haben. So konnten Fehler durch Tropfenbildung in den Leitungen aufgrund von Temperaturdifferenzen oder durch Adsorption von NH_3 auf den Wänden der Messleitung vermieden werden.

In einem modifizierten Aufbau wurde die Wachstumskammer anstelle mit deionisiertem H_2O mit einer $NH_3 * H_2O$ - Lösung befüllt. Die NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse im Bereich des Eiskristallwachstums ergaben sich dann direkt als NH_3 - Partialdruck über der verdampfenden $NH_3 * H_2O$ - Lösung. Man erhielt so insgesamt im Durchschnitt ein höheres NH_3 - Volumenmischungsverhältnis über die Zeit. Es ließen sich allerdings keine näherungsweise über die Zeit konstanten NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse erreichen. Der NH_3 Partialdruck über der $NH_3 * H_2O$ - Lösung nahm mit der Zeit exponentiell ab (Kapitel(3.2.3)), da durch die Wärmezufuhr \dot{Q} von unten, ständig Wasserdampf und das flüchtigere NH_3 aus der Lösung verdampfte.

3.2.2 Experimentvorbereitungen

Zunächst wurden in der Wachstumskammer Eiskristalle ohne das Spurengas NH_3 gezüchtet. Die Solltemperatur in der begehbaren Kältekammer wurde auf $-20^\circ C$ eingestellt. Daraus folgte eine Temperatur im Bereich der Alulamellen von $(-16 \pm 4)^\circ C$. Die Heizmatte wurde mit einer Spannung von $85V$ betrieben, so dass die Temperatur des deionisierten Wassers $(6 \pm 2)^\circ C$ betrug. Im Bereich der Alulamellen wurde auf diese Weise eine Wasserdampf-übersättigung von 10 bis 15% über Eis erreicht.

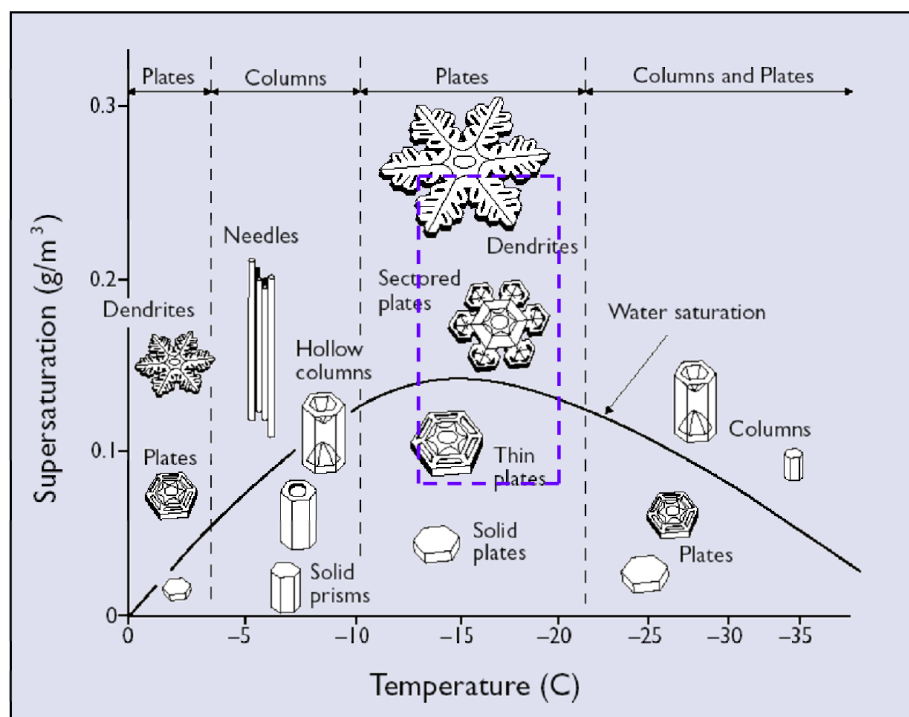


Abbildung 3.18: Dargestellt sind die möglichen Eiskristallformen abhängig von verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfübersättigungen über Eis (Libbrecht (2001)). Die gestrichelte Box markiert den Temperaturbereich und die Wasserdampfübersättigungen während des Eiskristallwachstums in den Experimenten dieser Arbeit.

In Abb.(3.18) sind Eiskristallformen, die bei den unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfübersättigungen über Eis gebildet werden, dargestellt. Dabei markiert die gestrichelte Box den Bereich für die Bedingungen, unter denen die in dieser Arbeit verwendeten Eiskristalle gewachsen sind. Diese Eiskristalle hatten überwiegend eine dendritische Form.

Nach (Pruppacher and Klett 2000) ist die Differenz zwischen Sättigungsdampfdruck über Wasser - $e_{sat,w}$ - und Sättigungsdampfdruck über Eis - $e_{sat,i}$ - im gewählten Temperaturbe-

reich am größten, wobei das Maximum bei $11.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Die dendritische Form hat durch die vielen Verzweigungen eine große Oberfläche, welche vor allen Dingen bei den später vorgestellten Strömungsadsorptionsexperimenten von Vorteil ist.

In den Schmelzwasserproben ist die Restkonzentration von NH_4^+ mittels Ionenchromatographie bestimmt worden. Es zeigte sich, dass die Anwesenheit von Na^+ , NH_4^+ , K^+ auf der Oberfläche der Alulamellen zu einer Erhöhung von Na^+ , NH_4^+ und K^+ Ionen im Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle führte. Alternativ ist ein Teflonnetz verwendet worden, bei dem der selbe Effekt zu beobachten war. Sind die Oberflächen der Alulamellen bzw. des Teflonnetzes mit deionisiertem H_2O gespült worden, konnte der Restuntergrund an NH_4^+ - Ionen im Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle bis auf $40\text{ }\mu\text{g/l}$ reduziert werden. Eine kontaminierte Oberfläche zeigte dagegen Restkonzentrationen von NH_4^+ bis $400\text{ }\mu\text{g/l}$ und Na^+ und K^+ bis in den $1000\text{ }\mu\text{g/l}$ - Bereich.

Für das Wachstumsexperiment war ein weiteres Detail zu berücksichtigen. Die Anwesenheit von Flüssigwasser auf den Lamellen mußte unbedingt vermieden werden, da NH_3 in Wasser sehr gut löslich ist. Reste von Flüssigwasser auf der Oberfläche der Alulamellen verfälschten die Messung, weil das NH_3 dort sofort in Lösung ging und so in den Eiskristall hinein gelangen konnte. Deshalb wurde der Rahmen mit den Lamellen in einem Laborofen bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und anschließend in der Kältekammer so lange gelagert, bis die Lamellen die Umgebungstemperatur von -20°C . angenommen hatten.

Alle verwendeten Eiskristalle auch diejenigen für die später in Kapitel (3.4) vorgestellten Strömungsadsorptionsexperimente, sind nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt worden. Die für das Strömungsadsorptionsexperiment verwendeten Eiskristalle sind in einem Exsikkator in eisgesättigter Umgebung vorübergehend gelagert worden. Alle in den Experimenten verwendeten Eiskristalle sind nie länger als 2 Tage aufbewahrt worden.

3.2.3 Die durchgeführten Experimente

In der Wachstumskammer (Abb.(3.17)) sind dendritische Eiskristalle in Gegenwart von verschiedenen NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen zwischen 4 und 80 ppbv gezüchtet worden. Das gewünschte Volumenmischungsverhältnis wurde mittels Massendurchflussreglern erzeugt, alle 100 sec gemessen und aufgezeichnet. Zur Ermittlung des durchschnittlichen NH_3 - Volumenmischungsverhältnisses während des gesamten Experiments wurde aus allen Messwerten, die während der Wachstumszeit aufgezeichnet wurden, der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt. Die Wachstumszeit lag zwischen 17 und 25 Stunden. Nach Ende der Wachstumszeit wurde von verschiedenen Stellen, der auf den Alulamellen gewachsenen Kristalle, Proben entnommen und das Schmelzwasser der Schneeproben mittels Ionenchromatographie analysiert. Es wurden aus jedem Experiment 5 Proben analysiert.

Der resultierende Gehalt an NH_4^+ war ein Maß für den Anteil NH_3 , der beim Eiskristallwachstum bei einer Wasserdampfübersättigung zwischen 10 und 15 % und einer Temperatur von $(-16 \pm 4) ^\circ C$ aufgenommen wurde (Abb.(3.18)).

Des Weiteren sollte untersucht werden, wieviel NH_3 durch Eiskristallwachstum bei höheren NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen aufgenommen werden konnte. Hierzu ist eine $NH_3 * H_2O$ Lösung verschiedener Konzentrationen verdampft worden. Das resultierende NH_3 in der Gasphase ist wieder mit dem Chemilumineszenzanalysator gemessen und während des Experiments alle 100 *sec* aufgezeichnet worden. Das Volumenmischungsverhältnis war nicht über die Zeit konstant, sondern folgte einer fallenden Exponentialfunktion. Die aufgezeichneten Messwerte für das Volumenmischungsverhältnis wurden durch die folgende Fit - Funktion angepasst. Die Fit - Variablen waren A , entsprechend einem Startwert in *ppbv* zur Zeit $t = 0$, d.h. am Beginn des Experiments, und b , die zeitliche Abnahme des NH_3 - Volumenmischungsverhältnisses während des gesamten Experiments.

$$\ln(c_{NH_3}(t)) = A + bt \quad \Longleftrightarrow \quad c_{NH_3}(t) = e^{A+bt} \quad (3.23)$$

Für das mittlere NH_3 - Volumenmischungsverhältnis über die gesamte Dauer des Experiments folgte dann:

$$\begin{aligned} \bar{c}_{NH_3} &= \frac{1}{t_{max}} \int_{t=0}^{t_{max}} c_{NH_3}(t) dt \\ \bar{c}_{NH_3} &= \frac{1}{t_{max}} \frac{e^A}{b} (e^{bt_{max}} - 1) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Wie in Abb.(3.19) zu sehen, schwanken die gemessenen Werte für das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis um die mittleren Werte, der Fit-Funktion Gl.(3.23) .

Diese Abweichungen der Messwerte von der Fit - Funktion in Gl.(3.23) wurden mit der Angabe der Fehler ΔA und Δb der jeweiligen Fit - Parameter A und b berücksichtigt.

Der Fehler für das mittlere NH_3 - Volumenmischungsverhältnis \bar{c}_{NH_3} in Gl.(3.24) für die gesamte Dauer t_{max} eines Experiments ergab sich dann mit ΔA und Δb aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt:

$$\Delta \bar{c}_{NH_3} = \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{c}_{NH_3}}{\partial A}\right)^2 \Delta A^2 + \left(\frac{\partial \bar{c}_{NH_3}}{\partial b}\right)^2 \Delta b^2}$$

$$\text{mit } \frac{\partial \bar{c}_{NH_3}}{\partial A} = \frac{1}{t_{max}} \frac{e^A}{b} (1 - e^{bt_{max}})$$

$$\text{und } \frac{\partial \bar{c}_{NH_3}}{\partial b} = \frac{e^A}{t_{max}} \frac{1}{b^2} [e^{bt_{max}}(bt_{max} - 1) + 1]$$
(3.25)

In folgender Tabelle sind die mittleren NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse, die sich während der Wachstumsexperimente beim Verdampfen der $NH_3 * H_2O$ Lösungen verschiedener Ausgangskonzentrationen ergaben, aufgeführt.

mittlere Volumenmischungsverhältnisse beim Verdampfen von $NH_3 * H_2O$ Lösung Wachstumsexperimente bei $T = -16 \pm 4^\circ C$							
Exp. Nr.	t_{max} min.	\bar{c}_{NH_3} ppbv	$\Delta \bar{c}_{NH_3}$ ppbv	A	ΔA	b	Δb
1	1045	25,5	$\pm 0,6$	4,2	$\pm 0,02$	-1,76E-3	$\pm 3,57E-5$
2	1545	55,5	$\pm 5,5$	5,13	$\pm 0,08$	-1,85E-3	$\pm 1,13E-4$
3	1620	150	$\pm 9,2$	6,2	$\pm 0,04$	-1,93E-3	$\pm 9,94E-5$
4	1413	167,7	$\pm 10,5$	5,99	$\pm 0,05$	-1,48E-3	$\pm 7,7E-5$
5	1200	346,7	$\pm 9,2$	6,72	$\pm 0,02$	-1,76E-3	$\pm 3,3E-5$
6	1500	376	$\pm 21,3$	6,98	$\pm 0,05$	-1,79E-3	$\pm 7,76E-5$

Tabelle 3.4: mittlere NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse \bar{c}_{NH_3} nach Gl. (3.24) mit Fehler $\Delta \bar{c}_{NH_3}$ nach Gl. (3.25) beim Verdampfen einer $NH_3 * H_2O$ - Lösung

Der NH_3 - Anteil in der Gasphase zu Beginn des Experiments hing von der verwendeten Lösungskonzentration ab. Die Änderung des NH_3 - Volumenmischungsverhältnisses über die Zeit hängt im allgemeinen auch vom PH - Wert einer Lösung ab. Um den PH - Wert möglichst basisch zu halten, wurde KOH ergänzt. Die Wachstumszeiten lagen zwischen 17 und 25 Stunden. Das Schmelzwasser dieser gewachsenen Eiskristalle wurde ebenfalls mittels Ionenchromatographie analysiert. Es zeigte sich, dass trotz erhöhtem NH_3 - Volumenmischungsverhältnis beim Eiskristallwachstum durch Verdampfen der $NH_3 * H_2O$ Lösung keine signifikante Erhöhung von NH_4^+ in den Eisproben zu beobachten war. Näheres dazu ist in

Kapitel(4) aufgeführt. In Abb.(3.19) sind zwei Beispiele für den Verlauf des NH_3 - Volumenmischungsverhältnisses für die Dauer eines Wachstumsexperiments einmal beim Verdampfen einer $NH_3 \cdot H_2O$ Lösung mit niedriger und höherer Lösungskonzentration von NH_3 zu sehen. Die periodischen Schwankungen der Messwerte, wie im Ausschnitt in Abb.(3.19) unten verdeutlicht, sind auf die Ventilation beim Schalten des Lüfters, der Teil eines Wärmetauschers innerhalb der begehbaren Kältekammer ist, zurückzuführen. In Abb.(3.20) ist ein Beispiel für die Aufzeichnungen von NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen, die durch Mischung von Stickstoff und NH_3 - Prüfgas aus Gaszylindern mit Massendurchflussreglern erzeugt wurden zu sehen. Die untere Grafik von Abb.(3.20) zeigt wieder einen Ausschnitt über die ersten drei Stunden der Experimente.

Dabei kämen die Bedingungen, unter denen Eiskristalle bei einem erzeugten NH_3 - Volumenmischungsverhältnis von 7 *ppbv* gewachsen sind, den Bedingungen in der Natur am nächsten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Gehalt an Ammonium Ionen im Schmelzwasser der in Gegenwart von NH_3 gewachsenen Eiskristalle keine signifikanten Änderungen im Zusammenhang mit den im Experiment erzeugten NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen in der Gasphase zeigt.

Einerseits konnte man im Experiment beobachten, dass schon NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse im atmosphärischen Bereich bis 10 *ppbv* ausreichen, um einen NH_4^+ - Gehalt im Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle zwischen 200 $\mu g/l$ und 300 $\mu g/l$ zu finden, der sich deutlich vom Untergrund mit 40 $\mu g/l$ unterscheidet, andererseits stieg dieser Wert mit zunehmendem NH_3 - Volumenmischungsverhältnis nicht mehr signifikant an. Ähnliches ist auch in Experimenten bei (Santachiara *et al.* 1998) beobachtet worden. Damit unterscheidet sich die Aufnahme von NH_3 durch wachsende Eiskristalle deutlich von anderen Spurengasen. Näheres dazu in Kapitel (4)

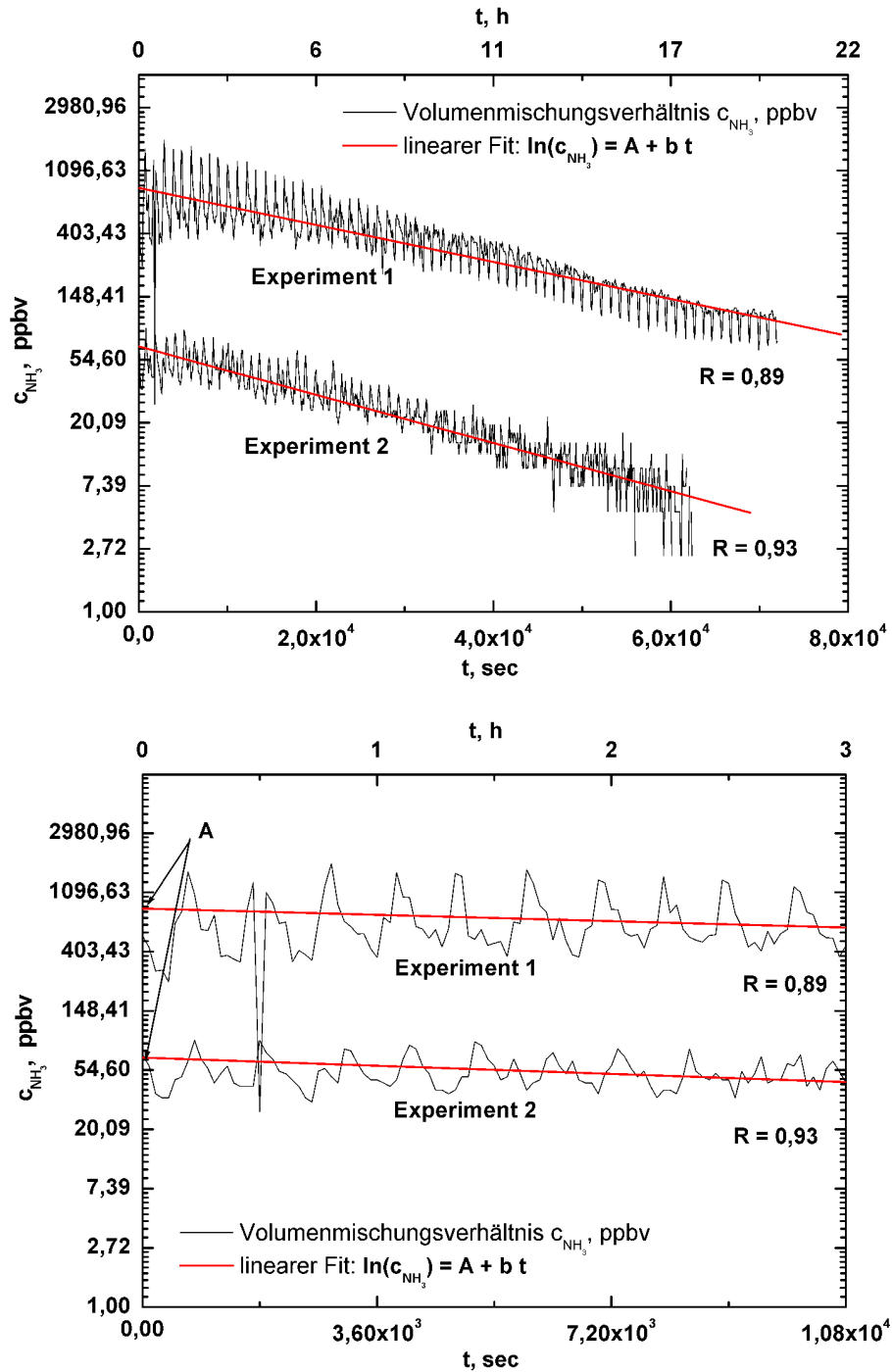


Abbildung 3.19: Aufzeichnungen der NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse während des Wachstums von Eiskristallen in Gegenwart einer verdampfenden $\text{NH}_3 * \text{H}_2\text{O}$ Lösung. Die obere Grafik zeigt den Verlauf während der gesamten Dauer bei zwei Experimenten. Unten ist ein Ausschnitt der ersten drei Stunden mit Fit - Funktion zu sehen

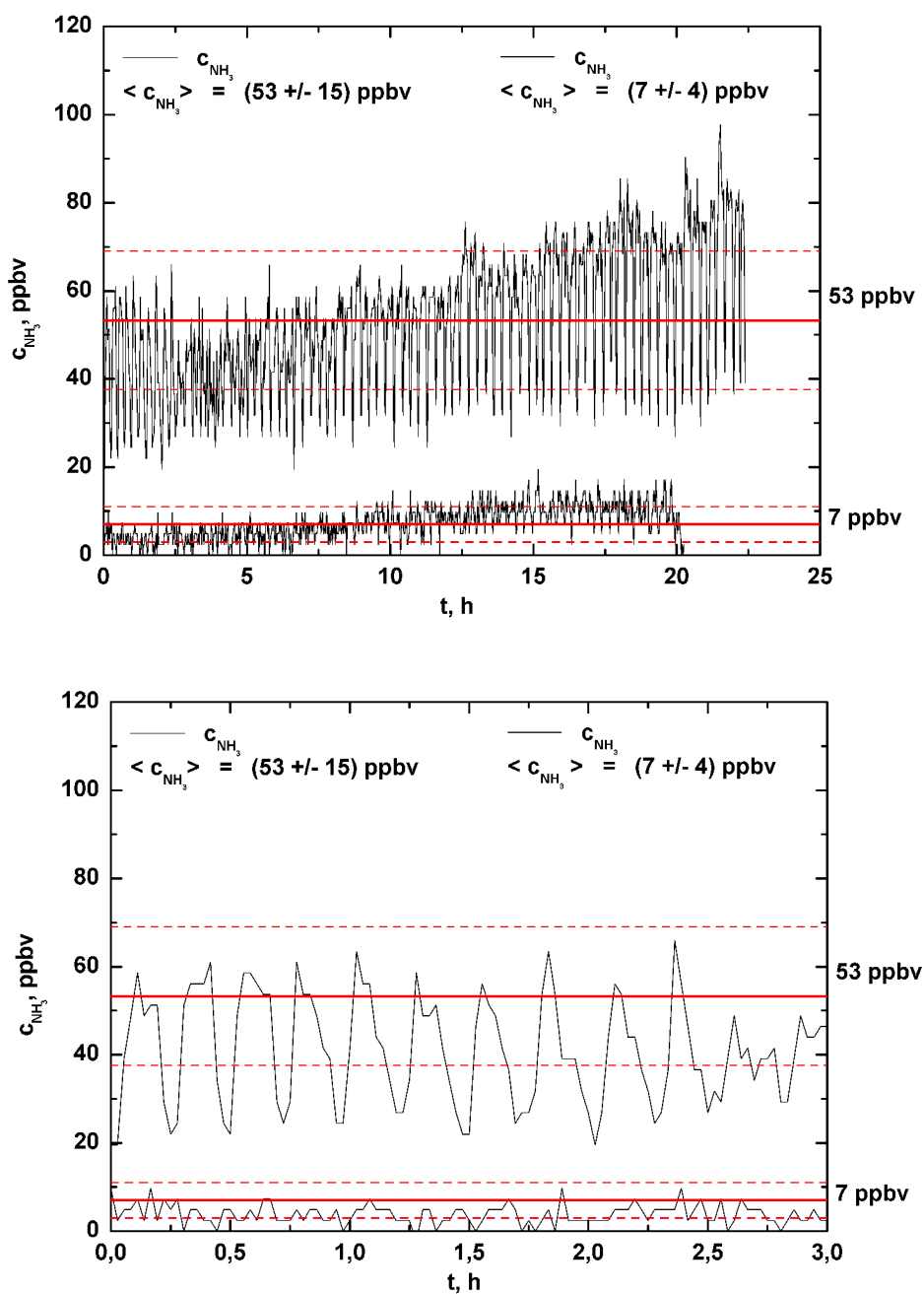


Abbildung 3.20: Aufzeichnungen der NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse während des Wachstums von Eiskristallen in Gegenwart von NH_3 in der Gasphase. Die Volumenmischungsverhältnisse wurden durch Mischen von Prüfgas und Stickstoff aus Gaszylindern erzeugt. Oben sind die aufgezeichneten Messwerte über die gesamte Dauer zweier Experimente, unten für einen Ausschnitt von 3 h zu sehen.

3.3 Sammeln von Naturschneeproben

Um einen Vergleich zu den Laborexperimenten, insbesondere den in Kapitel (3.2.3) vorgestellten Wachstumsexperimenten zu haben, sind im Taunus einige Schneeproben gesammelt worden. Im Schmelzwasser der gesammelten Schneeproben wurden dann neben dem NH_4^+ - Gehalt die Kationengehalte Na^+ und K^+ sowie die Anionengehalte Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} bestimmt. Als Probenbehälter sind Weithalsdosen aus Hart - PVC verwendet worden, die vorher mit deionisiertem Wasser gespült wurden. So sollte eine mögliche Verfälschung der Messergebnisse durch Fremdionen bei der Ionenchromatographischen Analyse vermieden werden. Am 31.12.2005 wurde der frisch gefallene Schnee direkt in den Weithalsdosen aufgefangen. Es standen 2 Proben zur Verfügung. Die übrigen Proben wurden am 29.12.2005 von frisch gefallenem Schnee auf der Vegetation oder vom Boden genommen. Bei den Bodenschneeproben wurde eine Schicht direkt unter der Schneeoberfläche entnommen.

3.4 Das Strömungsadsorptionsexperiment

3.4.1 Experimenteller Aufbau des Strömungsadsorptionsexperiments

Um die Aufnahme des NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle zu untersuchen, wurden die Eiskristalle in einem horizontalen Strömungskanal, dargestellt in Abb.(3.22) mit einem befeuchteten NH_3 - Luft Gemisch angeströmt. Der Strömungskanal in Abb.(3.22) bestand aus Teflon.

Im vorderen Teil des Strömungskanals befand sich die Mischkammer Abb.(3.21), in der das NH_3 - Prüfgas mit dem befeuchteten Hauptluftstrom gemischt wurde. Das NH_3 - Luft - Gemisch gelangte durch den Laminarisierer in den Teil des Teflonrohres in dem sich der Probenträger mit den Eiskristallen befand.

Als Probenträger für die Eiskristalle wurde ein Teflonnetz, eingespannt in einen Rahmen, ebenfalls aus Teflon, verwendet. Der Strömungskanal befand sich in einer begehbaren Kältekammer, die für die Experimente bei Temperaturen von -7 und -20 °C betrieben wurde. Der Volumenstrom im Teflonströmungskanal war so gewählt, dass die Strömungsgeschwindigkeit ungefähr der mittleren Fallgeschwindigkeit von 10 bis 20 *cm/sec* von dendritischen Eiskristallen in der Atmosphäre entsprach (Pruppacher *and* Klett 2000).

In Abb.(3.23) ist ein schematischer Überblick zum Aufbau des gesamten Strömungsadsorptionsexperiments zu sehen. Innerhalb der begehbaren Kältekammer befand sich ein Gaszylinder mit Pressluft, so dass der Hauptluftstroms die jeweilige Umgebungstemperatur von -7 oder -20 °C in der begehbaren Kältekammer hatte. Der Hauptluftstrom wurde aus dem Gaszylinder über einen Druckminderer und ein Rotameter, zur Messung des Volumenstroms, zu einem Befeuchter geleitet. Dieser bestand aus 2 Plexiglasröhren, die sehr dicht mit Eisstücken gefüllt waren, so dass die trockene Luft aus dem Gaszylinder bis zur Eissättigung befeuchtet wurde. Die Messung des Taupunkts nach Passieren des Eisbetts und vor Eintritt in den Teflon - Strömungskanal ergab für die Kältekammertemperaturen von -7 und -20 °C eine relative Feuchte von 98 %. Aus einem zweiten Gaszylinder mit einer 1000 *ppmv* NH_3 - Prüfgasmischung, der sich außerhalb der Kältekammer befand, wurde der gewünschte Anteil NH_3 mit einem Massendurchflussregler vor Eintritt in den Teflon Strömungskanal zum Hauptluftstrom addiert. So wurden NH_3 - Luft Volumenmischungsverhältnisse von 0.6, 1.5 und 10 *ppmv* erzeugt. Das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis in der Gasphase wurde wieder mit dem in Kapitel(3.1.1) beschriebenen Chemilumineszenzanalysator gemessen und während des gesamten Experiments aufgezeichnet.

Die Kalibriereinheit dargestellt in in Abb.(3.23) diente zur Kalibration und Überprüfung des NH_3 - Gasanalysators "Environment SA NH30M". Vor jedem Experiment wurden die Funktionsweise und die Kalibration des Chemilumineszenzanalysators mit 3 bis 4 bekannten

NO und NH_3 - Mischungen überprüft und das Gerät gegebenenfalls mit NO - Prüfgas und anschließend mit NH_3 gemäß Kapitel(3.1.1) für NH_3 neu kalibriert. Zum Test sind über ein Dreiwegventil Gasproben im vorderen Teil des Strömungskanals - in der Mischkammer - und vor dem Ausgang des Strömungskanals genommen worden. Es zeigte sich kein Unterschied zwischen den beiden Messwerten, so dass von einem konstanten NH_3 - Volumenmischungsverhältnis über die gesamte Strecke im Strömungskanal ausgegangen werden konnte.

Während des laufenden Experiments wurde das Dreiwegventil so geschaltet, dass es wie ein T - Stück funktionierte und so die Luftprobe von beiden Punkten genommen wurde. Des Weiteren ist die Temperatur im Strömungskanal mit einem PT - 100 gemessen worden.

Der Taupunkt konnte aus technischen Gründen nur vor einem Strömungsadsorptionsexperiment mit NH_3 gemessen werden, da sich kein NH_3 in der Apparatur befinden durfte, welches den Taupunktspiegel beschädigt hätte.

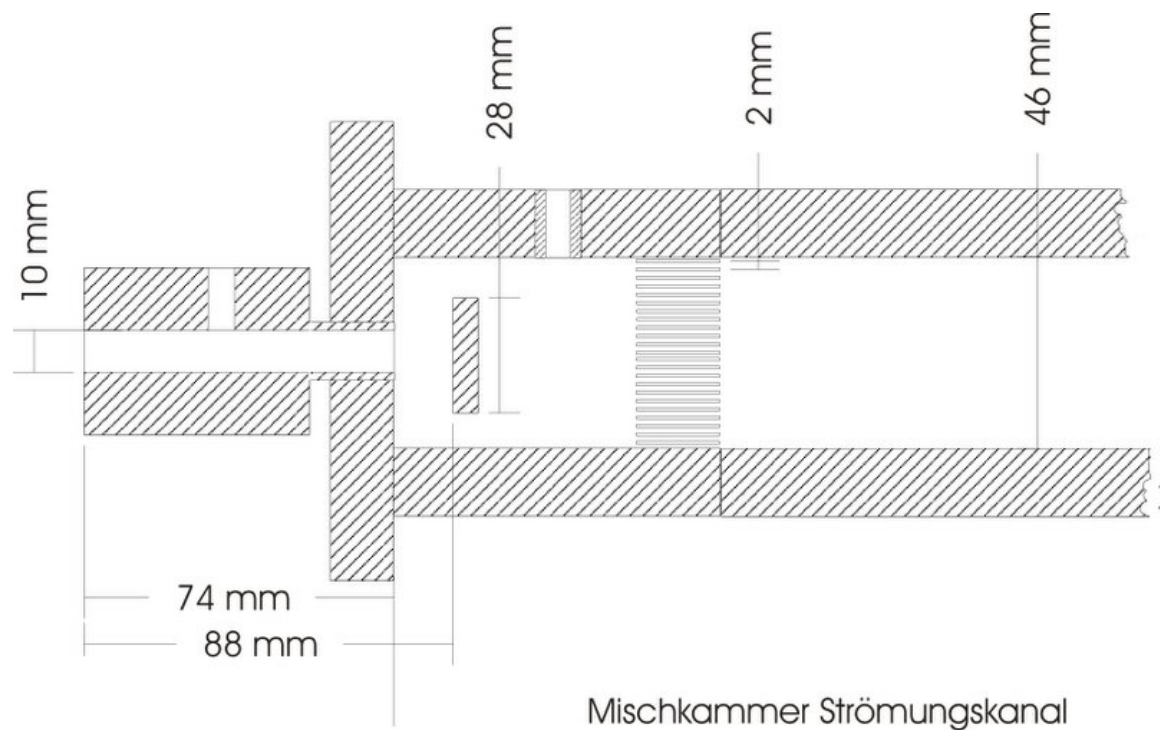


Abbildung 3.21: Die Mischkammer des Teflonströmungskanals

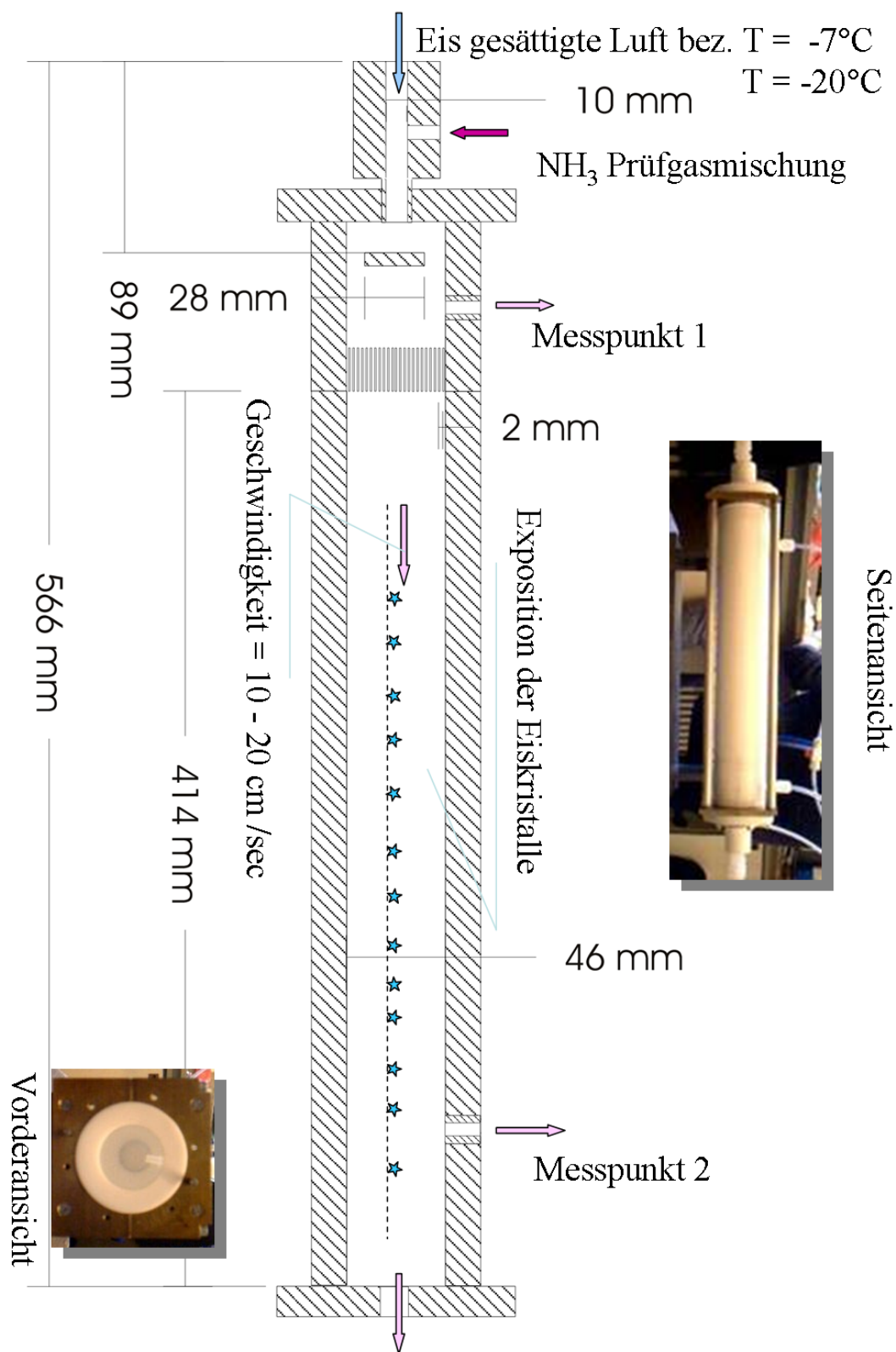


Abbildung 3.22: Anordnung des Teflonströmungskanals für das Strömungsadsorptionsexperiment

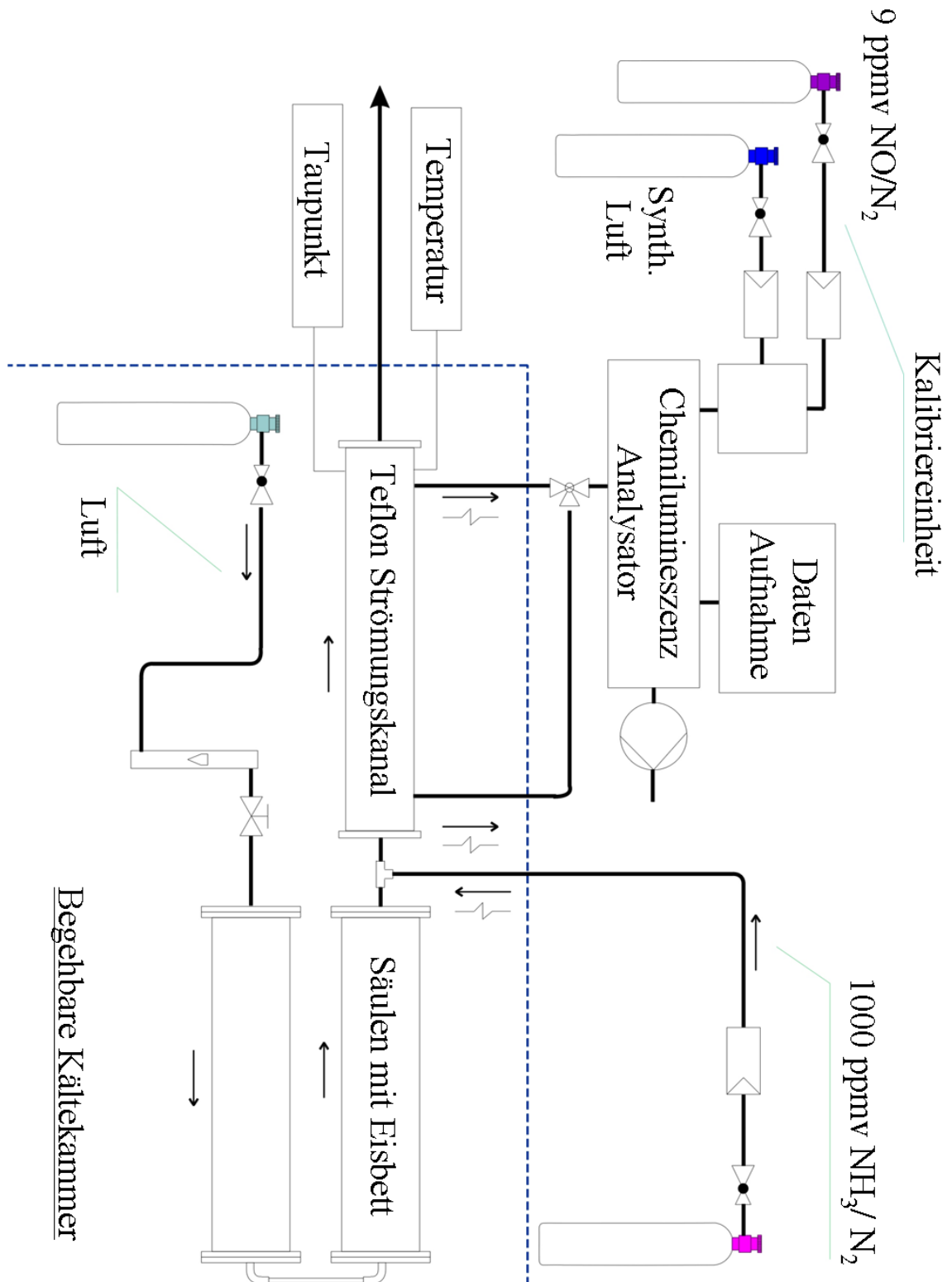


Abbildung 3.23: Anordnung des Strömungsadsorptionsexperiments

3.4.2 Die Durchführung der Experimente

Wie in Kapitel(3.2.2) beschrieben, wurden zunächst Eiskristalle gezüchtet. Weil eine größere Menge benötigt wurde, sind drei Aufbauten der in Kapitel(3.2) in Abb.(3.17) als Wachstumskammer beschriebenen Form, verwendet worden. Die Eiskristalle sind ohne NH_3 - Zufuhr in der Umgebungsluft der Kältekammer gewachsen.

Nach 2 Tagen stand so eine ausreichende Menge an Eiskristallen für die Experimente zur Verfügung. Die Eiskristalle wurden auf Uhrglasschalen aus PP (Polypropylen) gesammelt und vorübergehend in einem Exsikkator gelagert. Im Exsikkator war zur Befeuchtung zusätzlich eine größere Menge Eisstücke deponiert.

Ein Hauptproblem war, beim Transport der Proben eine Kontamination der Eiskristalle mit Fremdionen, insbesondere Na^+ , K^+ und NH_4^+ zu vermeiden. Diese würden eine Messung zur Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase gravierend verfälschen. Deshalb wurden alle Probenbehälter, Zubehör zum Probensammeln und der Probenträger aus dem Teflonströmungskanal mit deionisiertem Wasser gespült. Der Probenträger und das Zubehör zum Probensammeln wurden am Abend vor einem geplanten Experiment in einem Laborofen bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend über Nacht in einer geschlossenen Folie innerhalb der Kältekammer aufbewahrt.

Vor Start des Experiments ist die Zuleitung für das NH_3 - Prüfgas eine halbe Stunde mit trockenem Stickstoff gespült worden. Anschließend wurde der Hauptluftstrom auf den gewünschten Volumendurchfluss 380 bis 450 l/h eingestellt und gewartet bis er sich stabilisiert hatte. Zum Hauptstrom wurde jetzt das NH_3 Prüfgas addiert. Das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis im Strömungskanal wurde gemessen und aufgezeichnet. Vor Einbringen der Proben wurde gewartet, bis sich das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis im Strömungskanal stabilisiert hatte.

Zum Beladen des Strömungskanals wurde das NH_3 - Luft Gemisch mit einem Dreiwegeventil am Strömungskanal vorbei in den Abzug geleitet und nach Beladen wieder in den Strömungskanal geführt. Die jeweilige Probe wurde von einer der Uhrglasschalen aus dem Exsikkator genommen.

Ein Teil der Eiskristalle wurde in einen separaten Probenbehälter gefüllt, der andere Teil auf dem Teflon - Probenträger deponiert, der dann in den Strömungskanal eingebracht wurde. Die Eiskristalle im Probenbehälter dienen zur Bestimmung des Blindwertes, die Eiskristalle auf dem Probenträger wurden im Strömungskanal eine bestimmte Zeit, der Expositionszeit t_{exp} , dem eisgesättigten NH_3 - Luftgemisch ausgesetzt. Danach wurden die exponierten Eiskristalle dem Strömungskanal wieder entnommen und ebenfalls vorsichtig in einen weiteren Probenbehälter gefüllt.

Das Schmelzwasser der Blindprobe und der exponierten Probe wurde mittels Ionenchro-

matographie analysiert. Die Differenz der NH_4^+ - Ionenkonzentration von exponierter Probe und Blindprobe war dann ein Maß für das vom Eiskristall aus der Gasphase aufgenommene NH_3 .

Auf diese Weise wurden eine Reihe von Experimenten mit NH_3 Volumenmischungsverhältnissen von 0.6, 1.5 und 10 *ppmv* durchgeführt. Die Expositionszeiten betragen 20, 30, 40, 45 und 60 *min.*, bei den beiden Temperaturen -7 - und $-20^\circ C$. Zu jeder Expositionszeit t_{exp} sind bei gegebener Temperatur und gegebenem NH_3 - Volumenmischungsverhältnis jeweils 3 bis 4 Proben im Strömungskanal exponiert worden.

Adsorptionsexperimente reines Eis			
$T = -7^\circ C$			
	NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse		
	0.6 <i>ppmv</i>	1.5 <i>ppmv</i>	10 <i>ppmv</i>
$t_{exp}, min.$	n_{exp}, n_b	n_{exp}, n_b	n_{exp}, n_b
15			4, 4
20	3, 3	3, 3	
30			5, 5
40	3, 3	3, 3	
45			4, 4
60	3, 3	3, 3	3, 3
$t_{exp}(ges), min.$	360	360	570
Trennsäule	<i>Cs3</i>	<i>Cs3</i>	<i>Cs12</i>
$t_{HPIC}(ges), min.$	378	378	864

Tabelle 3.5: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -7^\circ C$

In Tabelle(3.5) und Tabelle(3.6) sind die Strömungsadsorptionsexperimente mit den dendritischen Eiskristallen, die wie in Kapitel(3.2.2) beschrieben in der reinen Laborluft der Kältekammer gewachsen sind, aufgeführt. Dabei bezeichnet n_{exp} die Zahl der mit NH_3 exponierten Proben und n_b die Zahl der zugehörigen Blindproben. Die Expositionsdauer des jeweiligen Experiments wird mit t_{exp} in *min.* angegeben. Die gesamte Expositionszeit für ein Experiment unter gleichen Bedingungen, z.B. $T = -7^\circ C$ und NH_3 - Volumenmischungsverhältnis = 1.5 *ppmv*, ist mit $t_{exp}(ges)$ in *min.* angegeben. Die benötigte Zeit zur ionenchromatographischen Analyse der Blindproben und der exponierten Probe zur Bestimmung des Ammoniumgehalts im Schmelzwasser ist mit $t_{HPIC}(ges)$ in *min.* angegeben. Um Schwankungen der Basislinie und der Peakfläche bei der HPIC - Analyse (Kapitel(3.1.2))

mit zu berücksichtigen wurden pro Blind - und exponierter Probe jeweils drei Analyseläufe, d. h. insgesamt sechs Analyseläufe, durchgeführt.

Adsorptionsexperimente reines Eis			
$T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$			
	NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse		
	0.6 ppmv	1.5 ppmv	10 ppmv
$t_{exp}, \text{min.}$	n_{exp}, n_b	n_{exp}, n_b	n_{exp}, n_b
15			4, 4
20		3, 3	
30			5, 5
40		3, 3	
45			3, 3
60		3, 3	
$t_{exp}(ges), \text{min.}$		360	345
Trennsäule		Cs12	Cs12
$t_{HPIC}(ges), \text{min.}$		486	648

Tabelle 3.6: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$

In einer weiteren Serie von Experimenten sind die in den Uhrglasschalen gesammelten Eiskristalle zunächst etwa 20 Stunden in einem geschlossenen Behälter zusammen mit einer verdünnten Schwefeldioxid - Lösung H_2SO_3 mit einer Konzentration von 75 mM oder 240 mM aufbewahrt worden. Dabei wurde die Temperatur in der Kältekammer so gewählt, dass sie der Temperatur des anschließend geplanten Strömungsadsorptionsexperiments mit NH_3 entsprach. Die Eiskristalle waren so ca. 20 h dem SO_2 - Partialdruck über der gefrorenen Lösung ausgesetzt. Die Aufnahme des SO_2 durch die Eiskristalle führte zur Bildung von SO_3^{2-} und SO_4^{2-} - Ionen auf der Eisoberfläche (Mitra *et al.* 1990).

Das Schmelzwasser von einem Teil der so exponierten Eiskristalle wurde mittels Ionenchromatographie zur quantitativen Bestimmung des SO_3^{2-} - und SO_4^{2-} - Gehalts analysiert.

Nun wurden die oben beschriebenen Strömungsadsorptionsexperimente mit den so präparierten Eiskristallen durchgeführt. Das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis betrug dabei 1.5 ppmv und die beiden gewählten Temperaturen waren wieder $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ um einen direkten Vergleich zu den Adsorptionsexperimenten mit purem Eis zu haben.

In Tabelle(3.7) und Tabelle(3.8) ist eine Übersicht über alle Strömungsadsorptionsexperimente mit den Eiskristallen, die Sulfit - und Sulfationen auf ihrer Oberfläche aufwiesen,

zu sehen. Neben dem NH_4^+ Gehalt von Blindproben und exponierten Proben ist auch deren SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Gehalt ermittelt worden. Zur genaueren quantitativen Bestimmung des gesamten aufgenommenen SO_2 ist aus analysetechnischen Gründen das vorhandene SO_3^{2-} mit H_2O_2 in SO_4^{2-} umgewandelt worden.

Adsorptionsexperimente mit Sulfat		
NH_3 - Volumenmischungsverhältnis = 1.5 ppmv		
$T = -7\text{ }^\circ C$		
	SO_4^{2-} , mg/l	
	(0.4 ± 0.1)	(1.3 ± 0.4)
t_{exp} , min.	n_{exp} , n_b	n_{exp} , n_b
5	4, 4	5, 5
10	4, 4	4, 4
20	4, 4	4, 4
30		1, 1
40	4, 4	2, 2
60	4, 4	
65		1, 1
$t_{exp}(ges)$, min.	540	320
Trennsäule	Cs12	Cs12
$t_{HPIC}(ges)$, min.	1080	918

Tabelle 3.7: Strömungsadsorptionsexperimente mit Sulfat bei $T = -7^\circ C$ und 1.5 ppmv NH_3 - Volumenmischungsverhältnis

Bei der Präsentation der Ergebnisse in Kapitel(4) aus den hier vorgestellten Experimenten wurde dann der Mittelwert aus allen Sulfatkonzentrationen der im jeweiligen Experiment verwendeten Proben angegeben. Für die Proben, die zusammen mit der 75 mM H_2SO_3 - Lösung aufbewahrt wurden ergab sich der totale Sulfatanteil aus allen analysierten Proben zu (0.4 ± 0.1) mg/l. Aus der Analyse der Eisproben, die dem SO_2 Partialdruck über der gefrorenen 240 mM H_2SO_3 Lösung ausgesetzt waren, resultierte eine mittlere Sulfatkonzentration von (1.3 ± 0.4) mg/l

Es konnte durch die veränderten Bedingungen auf der Oberfläche des Eises ein direkter Einfluss auf die Adsorption von NH_3 durch das Eis beobachtet werden. Deshalb wurden mit den präparierten Eiskristallen auch vier bis fünf Einzelexperimente mit kürzeren Expositionszeiten von $t_{exp} = 5$ min. und $t_{exp} = 10$ min. bei sonst gleichen Bedingungen bezüglich

Temperatur und NH_3 - Volumenmischungsverhältnis durchgeführt.

Adsorptionsexperimente mit Sulfat		
NH_3 - Volumenmischungsverhältnis = 1.5 ppmv		
$T = -20\text{ }^\circ C$		
	SO_4^{2-} , mg/l	
	(0.4 ± 0.1)	(1.3 ± 0.4)
t_{exp} , min.	n_{exp} , nb	n_{exp} , nb
5		
10		
20	4, 4	
30		
40	4, 4	
60	4, 4	
65		
$t_{exp}(ges)$, min.	480	
Trennsäule	Cs12	
$t_{HPIC}(ges)$, min.	648	

Tabelle 3.8: Strömungsadsorptionsexperimente mit Sulfat $T = -20^\circ C$ und 1.5 ppmv NH_3 - Volumenmischungsverhältnis

3.5 Das Verdampfungsexperiment

3.5.1 Herstellung der Eispellets

Aus einer sehr feinen Pipettenspitze, montiert auf eine Bürette, wurden Tropfen aus deionisiertem Wasser mit einem Durchmesser von etwa 2 mm produziert. Diese fielen über eine Strecke von ca. 40 cm in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewar - Isoliergefäß. Dort wurden die gefrorenen Pellets in einem Kunststoffnetz aufgefangen und anschließend, nach Größe selektiert, in einer begehbaren Kältekammer aufbewahrt.

Zur Größenselektion wurde ein Sieb für zwei Korngößen, 3 und 2 mm verwendet. Es wurden nur die Pellets für das weitere Experiment ausgewählt, die einen Durchmesser von $2 \leq d \leq 3$ mm hatten.

Ein Teil der Pellets wurde über eine Zeit von 12 h in einem geschlossenen Behälter dem Dampfdruck einer 5 % $NH_3 * H_2O$ - Lösung ausgesetzt. Dies erfolgte in der begehbaren

Kältekammer bei einer Temperatur von -20°C . Unter diesen Bedingungen ist das NH_3 in der Gasphase mit der festen Phase im Gleichgewicht (Gmelin NH_4^+), (Kracek 1930). Das war zu berücksichtigen, damit sich kein dickerer Flüssigkeitsfilm auf der Eisoberfläche bilden konnte. Die so präparierten Eispellets wurden dann für das Verdampfungsexperiment verwendet.

Die Verdampfungsraten von Pellets aus reinem Eis und den dotierten Eispellets wurden miteinander verglichen. Weitergehende Experimente hierzu werden zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt (Pechura 2007).

3.5.2 erste Experimente

Erste Testmessungen, deren Ergebnisse in Kapitel (4.4) vorgestellt werden, sind in ähnlicher Weise wie bei den vorgestellten Verdampfungsexperimenten mit HNO_3 in der Arbeit von (Diehl 1995) durchgeführt worden.

Bei den Experimenten dieser Arbeit wurden die Eispellets innerhalb einer vertikalen Strömungsröhre, jeweils 30 *min.* lang, einem trockenen Stickstoffstrom ($T_{\text{aupunkt}} = -50^{\circ}\text{C}$) ausgesetzt.

Als Probenträger in dem Strömungskanal wurde ein feinmaschiges Teflonnetz verwendet um die Strömung so wenig wie möglich zu stören.

Die Gesamtverdampfungszeit betrug 180 *min.* Die Massenabnahme wurde alle 30 *min.* mit einer Feinwaage gemessen. Um Einflüsse von Feuchteänderung außerhalb des Strömungskanals klein zu halten, wurde der Probenträger während der Wägebeprozedur in einem isolierten Styrodurbehälter aufbewahrt.

Der NH_4^+ Gehalt von einem Teil der dotierten Eispellets ist vor Start des Verdampfungsexperiments mittels ionenchromatographischer Analyse des Schmelzwassers bestimmt worden. Nach Abschluss des Verdampfungsexperiments hat sich die Masse der Eispellets auf ungefähr 40% der Ausgangsmasse reduziert. Um den verbliebenen NH_4^+ Gehalt dieser Pellets zu bestimmen, wurde deren Schmelzwasser ebenfalls analysiert.

4 Präsentation und Interpretation der Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit sind alle experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der NH_3 - Aufnahme durch wachsende Eiskristalle. Eine Erklärung zu den Unterschieden der NH_3 - Aufnahme durch wachsende Eiskristalle verglichen mit den anderen Spurengasen speziell HCl und HNO_3 wird versucht. Die Experimente zeigen, dass die Gegenwart von atmosphärischen NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen während des Eiskristallwachstums, eine Erhöhung der NH_4^+ - Ionenkonzentration im Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle bewirkt. Das bedeutet, dass die Aufnahme von NH_3 durch wachsende Eiskristalle atmosphärisch relevant ist.

Dies ist bei der Exposition nicht wachsender Eiskristallen, deponiert in einem horizontalen Teflon - Strömungskanal, nicht zu beobachten. Eine geringfügige Erhöhung der NH_4^+ - Ionenkonzentration mit zunehmender Expositionszeit zeigt sich erst ab NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen von 0.6 bis 1 *ppmv*.

Entscheidend für die Aufnahme des Spurengases sind hier die Adsorptionsmechanismen auf der Eisoberfläche und die Möglichkeit der Diffusion in den Eiskristall hinein. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Ergebnisse aus der Exposition von Eisoberflächen mit einem gewissen Anteil an Fremdionen, in diesem Fall SO_3^{2-} und SO_4^{2-} , mit denen aus reinem Eis vergleicht. Dies ist an Hand der Ergebnisse in Kapitel(4.3) detailliert diskutiert.

In Kapitel(4.4) sind die Ergebnisse aus den Verdampfungsexperimenten vorgestellt. Da die Diffusion eine wesentliche Rolle spielt, ist der Diffusionskoeffizient für NH_4^+ in polykristallinem Eis aus den Ergebnissen der Verdampfungsexperimente abgeschätzt worden.

4.1 Ergebnisse aus der NH_3 - Aufnahme durch wachsende Eiskristalle

Die in Abb.(4.1) dargestellten Ergebnisse liefern eine nahezu konstante NH_4^+ - Ionenkonzentration im analysierten Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle. Es zeigt sich, dass schon atmosphärisch relevante NH_3 Volumenmischungsverhältnisse zu NH_4^+ - Ionenkonzentrationen führen.

trationen von 200 bis 300 $\mu\text{g}/\text{l}$ führen. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Erhöhung des NH_3 - Volumenmischungsverhältnisses um einen Faktor 1000 keinen signifikanten Anstieg von NH_4^+ im Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle.

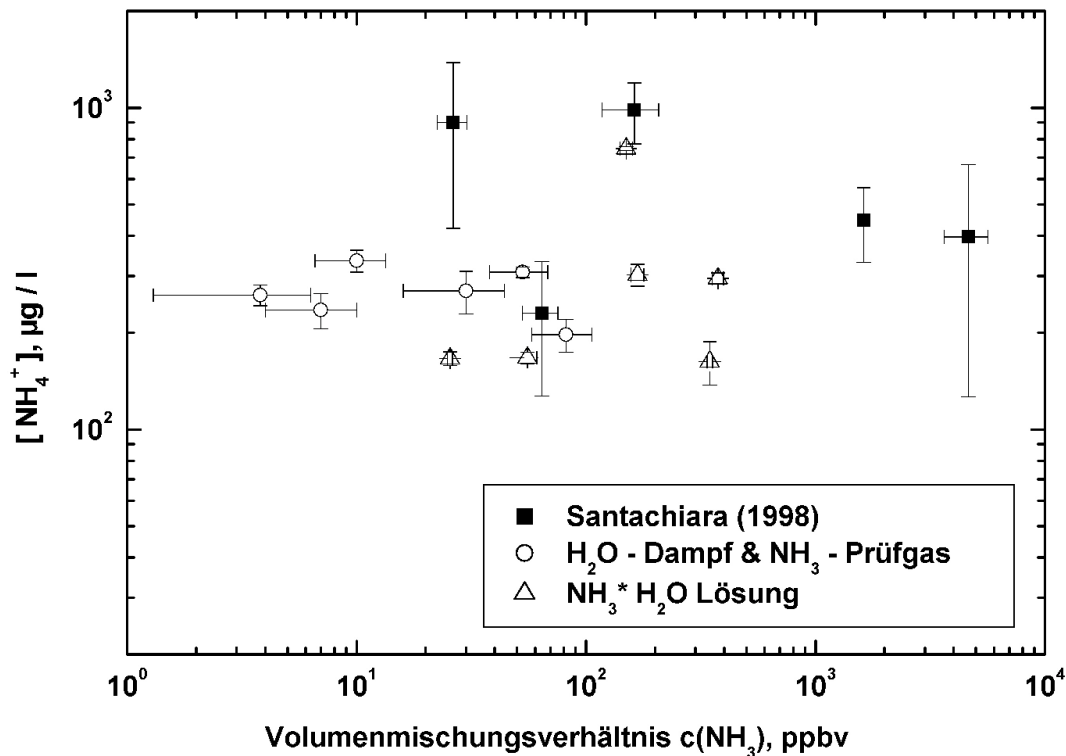


Abbildung 4.1: Dargestellt sind die Ergebnisse aus dem Eiskristallwachstum durch Wasserdampfdiffusion in Gegenwart von NH_3 in der Gasphase. Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus ähnlichen Experimenten bei (Santachiara *et al.* 1998) mit aufgeführt.

Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von anderen Spurengasen. Experimente mit HCl und HNO_3 unter gleichen Bedingungen - d.h., Wachstum von dendritischen Eiskristallen - zeigen einen Anstieg der NO_3^- und Cl^- Ionenkonzentration im Schmelzwasser mit zunehmendem Volumenmischungsverhältnis der Spurengase (Diehl *et al.* 1995). Die verwendeten Volumenmischungsverhältnisse der genannten Spurengase lagen zwischen 10 und 350 *ppbv*.

Allerdings muss man hier bemerken, dass ab Volumenmischungsverhältnissen von etwa 200 *ppbv* HNO_3 und 200 *ppbv* HCl (Diehl 1995) das Gleichgewicht zwischen Eis und Gas in die flüssige Phase

verschoben wird (Hanson *and* Mauersberger 1988a), (Hanson *and* Mauersberger 1988b).

Deshalb lassen sich die Resultate nur für die kleinen Volumenmischungsverhältnisse der Spurengase direkt miteinander vergleichen. In diesem Bereich ist ein linearer Anstieg in der NO_3^- , Cl^- Ionenkonzentration im Schmelzwasser der Eiskristalle bei zunehmendem HNO_3 und HCl - Volumenmischungsverhältnis in der Gasphase zu verzeichnen.

Dies ist beim NH_3 , wie in Abb.(4.1) zu sehen nicht der Fall. Wesentlich hierbei ist, dass schon bei atmosphärisch relevanten NH_3 Volumenmischungsverhältnissen zwischen 1 und 10 *ppbv* ein Sättigungswert erreicht wird. Der Mechanismus zur Wechselwirkung von NH_3 mit Eisoberflächen muß sich also von den Adsorptionsmechanismen der anderen betrachteten Spurengase unterscheiden.

In Abb.(4.1) ist auf der x-Achse das NH_3 Volumenmischungsverhältnis, bezeichnet mit c_{NH_3} gegen die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration im Schmelzwasser der in Gegenwart des NH_3 gewachsenen Eiskristalle zu sehen. Die Temperatur betrug $T = (-16 \pm 4)^\circ C$ und die Wasserdampfübersättigung 10 – 15 %. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse aus Experimenten von (Santachiara *et al.* 1998) aufgeführt.

Die Werte für die experimentellen Daten aus den Wachstumsexperimenten dieser Arbeit befinden sich im Anhang(B) in den Tabellen(B.9) und (B.10).

Die dargestellten Fehlerbalken in y - Richtung entsprechen dem Fehler für die NH_4^+ - Ionenkonzentration aus der ionenchromatographischen Analyse (Kapitel(3.1.2)). Die Fehler für die NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse resultieren aus den Messungen und Aufzeichnungen mit dem NH_3 - Analysator wie in Kapitel(3.1.1) und Kapitel(3.2) ausführlich beschrieben.

Diese experimentellen Resultate zeigen, dass auf Grund der komplexen Struktur von Eis, dessen Wechselwirkung mit Spurengasen auf molekularer Basis betrachtet werden sollte. Zu Ammoniak gibt es bereits theoretische Arbeiten bei (Uras *et al.* 2000 No. 39). Mittels Monte - Carlo - Simulation sind die beteiligten Bindungen abhängig von der Bedeckung eines Eisclusters $(H_2O)_{293}$ mit dem Adsorbat NH_3 bei einer Temperatur von 110 *K* ermittelt worden. Diese Methoden der Molekülmodellierung können wesentlich zum Verständnis beitragen.

Für das Experiment kann man nun folgende Überlegungen anstellen. Die Eiskristalle sind bei einer Umgebungstemperatur von $T = (-16 \pm 4)^\circ C$ mit einer Wasserdampfübersättigung von 10 bis 15% gewachsen. Dabei ist der Nettofluss der Wassermoleküle des Wasserdampfs zur Eisoberfläche bestimmend für das Kristallwachstum. Dieser kann für die gegebenen Bedingungen durch die Hertz Knudsen Gleichung nach (Pruppacher *and* Klett 2000) abgeschätzt werden.

$$w_{net,i} = \frac{\alpha_d(e - e_{sat,i})}{\sqrt{2\pi\dot{m}_w kT}} \quad (4.1)$$

α_d ist der Depositionskoeffizient für Wassermoleküle auf einer reinen Eisoberfläche.

Bei (Pruppacher *and* Klett 2000) sind bisher bekannte Angaben für α_d von Wasser auf Eis zitiert: Für $-10, -11$ °C (Vulfson *and* Levin 1965) wird $\alpha_d = 0.7$, für -25 °C ist $\alpha_d = 0.12$ (Fukuta *and* Armstrong 1974), bei (Delaney *et al.* 1964) zwischen -2 und -13 °C wird $\alpha_d = 0.014$.

Wertet man Gl.(4.1) für eine Temperatur von -15 °C und eine Wasserdampfübersättigung von 15% aus, so erhält man für den Nettofluss des H_2O - Dampfes zur Eisoberfläche einen Wert von $6.7 \cdot 10^{19}$ Molekülen pro cm^2 und *sec*. Dabei ist $e_{sat,i} = 1.652$ hPa nach (Kraus 2000). Für den Depositionskoeffizienten wurde $\alpha_d = 0.7$ (s.o.) gewählt.

Die gefundene NH_4^+ Ionenkonzentration im Schmelzwasser der Eiskristalle liegt zwischen 200 und 300 $\mu g/l$.

Wenn man das auf die Zahl der pro cm^2 und *sec* deponierten H_2O Moleküle bezieht, so heisst das, dass mit $6.7 \cdot 10^{19}$ deponierten Wassermolekülen $1.4 \cdot 10^{13}$ bzw. $2.13 \cdot 10^{13}$ NH_3 Moleküle pro cm^2 und *sec* mit eingebaut werden.

Das Erstaunliche ist, dass beim Eiskristallwachstum, unter sonst konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Wasserdampfübersättigung, in Gegenwart von NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen von 1 *ppbv* bis 1 *ppmv* offensichtlich immer die gleiche Menge NH_3 als NH_4^+ im Eis deponiert wird. Die gezeigten Resultate lassen vermuten, dass der relevante Prozess zur NH_3 - Aufnahme in der Atmosphäre über die Eisphase beim Wachstum der Eiskristalle erfolgt, da das NH_3 beim Wachstum dendritischer Eiskristalle schon bei atmosphärisch relevanten NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen bis ca. 10 *ppbv* sehr effizient eingebaut wird.

Zum Vergleich sind im Folgenden einige analysierte Schneeproben aus der Natur aufgeführt. Wie in Kapitel(3.2) beschrieben, wurde hierbei unter sehr sauberen Bedingungen gearbeitet.

Bei der Analyse des Schmelzwassers der gesammelten Naturschneeproben erhielt man ähnliche Resultate wie bei den Analysen aus dem Wachstumsexperimenten.

Dies untermauert die Behauptung, dass das atmosphärische NH_3 mit Volumenmischungsverhältnissen zwischen 1 und 6 *ppbv* (Pruppacher *and* Klett 2000) welches über die Eisphase ausgewaschen wird, im wesentlichen beim Wachsen der Eiskristalle aufgenommen wird. Allerdings gilt dies nur für die untere Troposphäre, da alle Experimente bei Temperaturen um 253 K und bei Bodendruck durchgeführt wurden.

In Abb.(4.2) ist eine Übersicht über die Verteilung der Anionen und Kationen der jeweiligen Schneeproben zu sehen.

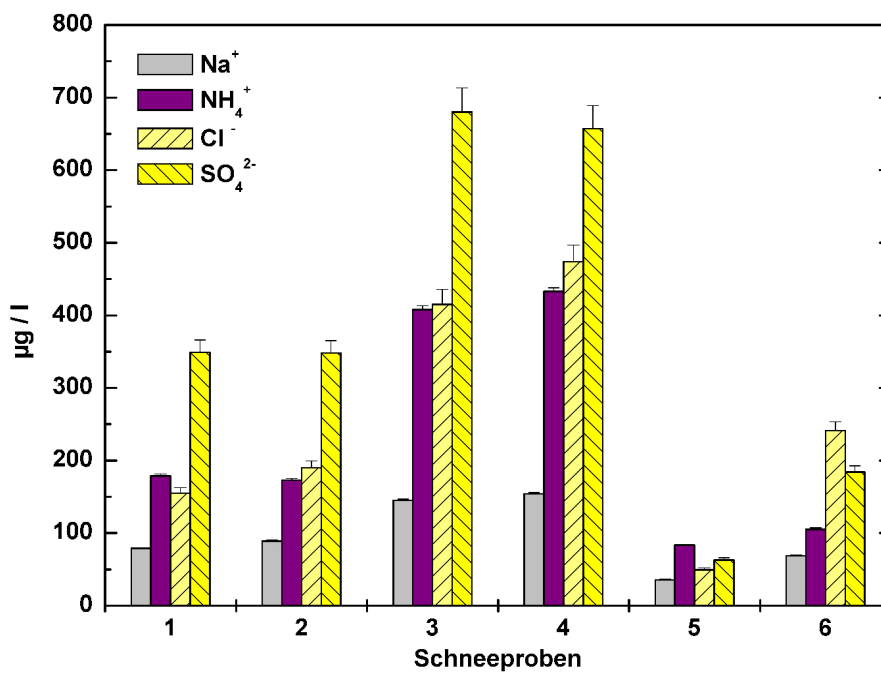
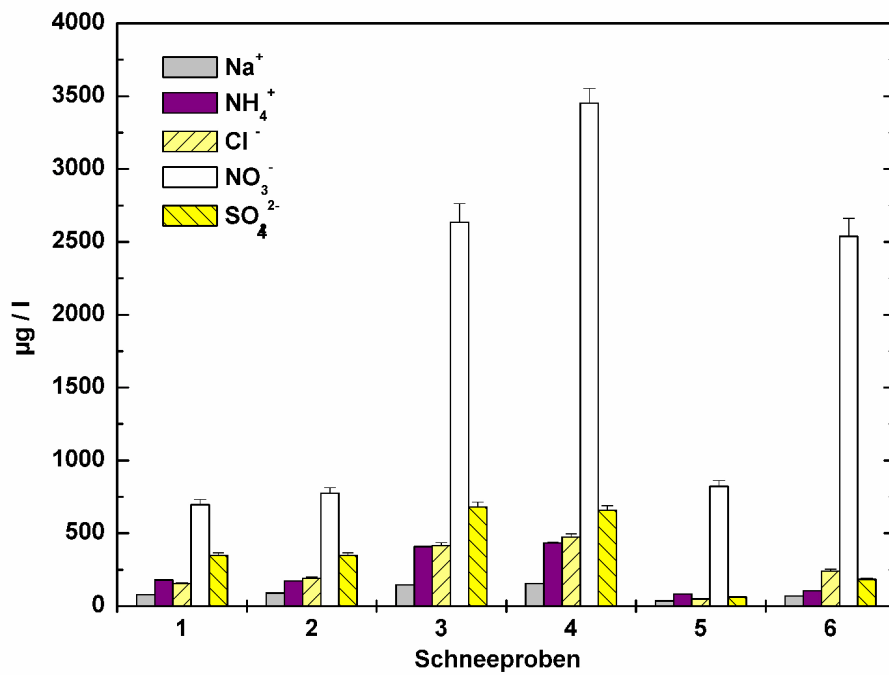


Abbildung 4.2: Hier ist die Verteilung der Kationenkonzentrationen von Na^+ , NH_4^+ und der Anionenkonzentrationen SO_4^{2-} , Cl^- und NO_3^- in $\mu g/l$ der in Tabelle (4.1) aufgeführten Naturschneeproben zu sehen.

In Abb.(4.2) oben fällt der hohe Nitratanteil auf, der in den Laborschneeproben so nicht zu beobachten war.

Die Ergebnisse für die Ammoniumionen im den Naturschneeproben sind im Einzelnen in Tabelle(4.1)aufgeführt.

Schneeproben aus dem westlichen Taunus		
Datum	Schneeprobe	NH_4^+ im Schmelzwasser, $\mu g/l$
29.12.2005	Boden (1)	$408,41 \pm 5.2$
31.12.2005	frisch (1)	179.6 ± 2.3
31.12.2005	frisch (2)	173.2 ± 2.2
29.12.2005	Tannen (1)	83.4 ± 1
29.12.2005	Boden (2)	432.8 ± 5.5
29.12.2005	Tannen (2)	105 ± 1.3

Tabelle 4.1: Gesammelte Naturschneeproben: In Klammern steht die Anzahl der genommenen Proben. Die Fehlerabschätzung ergibt sich aus der ionenchromatographischen Analyse des Schmelzwassers

4.2 Ergebnisse aus dem Strömungsadsorptionsexperiment

Hier sind die Resultate zur Aufnahme von NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle zusammengefasst. Es wurde bei 2 verschiedenen Temperaturen experimentiert, um einen möglichen Einfluss der "Quasi Liquid Layer", siehe Kapitel (2.2.2), auf die NH_3 - Aufnahme zu untersuchen. Es zeigte sich, dass mit sehr hohen NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen experimentiert werden musste, um überhaupt einen Effekt messen zu können.

Man kann davon ausgehen, dass bei den gegebenen Temperaturen sehr wenig NH_3 auf der Oberfläche adsorbiert werden kann. Das was man als NH_4^+ im Schmelzwasser findet, ist nur der Anteil des adsorbierten NH_3 der anschließend als NH_4^+ in den Eiskern diffundiert ist. Ausführliche Überlegungen und ein Ansatz eines theoretischen Modells werden in den folgenden Kapiteln umfassend diskutiert. Der bestimmende Prozess ist also die Adsorption auf der Eisoberfläche und die Diffusion in den Eiskristall hinein. Dieser Effekt ist so klein, dass er nicht atmosphärisch relevant ist. Die Ergebnisse geben aber prinzipiell Aufschluss über die Mechanismen zur NH_3 - Aufnahme durch die Eisoberfläche.

Die gewählten Expositionszeiten lagen zwischen 15 und 60 *min*. Die Volumenmischungsverhältnisse des NH_3 - Luftgemischs betragen 0.6, 1.5 und 10 *ppmv*. Da bei der Schmelzwasser Analytik der exponierten Kristalle bei den kleinen Volumenmischungsverhältnissen

0.6 und 1.5 *ppmv* die Nachweisgrenze erreicht wurde, ist das Experiment auch mit 10 *ppmv* NH_3 in der Gasphase durchgeführt worden.

Es zeigt sich für beide Temperaturen, sowohl für $T = -20^\circ C$ (253 K) als auch für $T = -7^\circ C$ (266 K) ein sehr langsamer Anstieg in der resultierenden NH_4^+ - Ionenkonzentration, wobei die Unterschiede zwischen beiden Temperaturen nicht signifikant sind.

Man findet bei den Experimenten mit einer Temperatur von $-7^\circ C$ und Volumenmischungsverhältnissen von 0.6 und 1.5 *ppmv*, eine Zunahme von 10 bis 40 $\mu g/l$ NH_4^+ im Schmelzwasser der exponierten Kristalle gegenüber den Blinswerten und bei Volumenmischungsverhältnissen von 10 *ppmv*, eine Zunahme von 20 bis 100 $\mu g/l$ je nach Expositionszeit, siehe Abb.(4.3). Das ist deutlich weniger als die NH_3 - Aufnahme während des Eiskristallwachstums (siehe Kap. (4.1)) bei atmosphärischen NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen.

Die Ergebnisse der Exposition von dendritischen Eiskristallen bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ mit NH_3 - Volumenmischungsverhältnissen von 1.5 und 10 *ppmv* sind in Abb.(4.4) aufgeführt. Die Eiskristalle wurden 10, 30 und 45 *min.* mit 10 *ppmv* NH_3 exponiert. Die Zunahme der NH_4^+ - Ionenkonzentrationen nach der Exposition lag zwischen 40 und 100 $\mu g/l$. Bei der Exposition mit 1.5 *ppmv* NH_3 für die Dauer von 20, 40 und 60 *min.* ergab sich eine Zunahme in der NH_4^+ Ionenkonzentration relativ zum Blindwert zwischen 5 und 12 $\mu g/l$, wobei die Streuung der Ergebnisse sehr groß ist, da hier an der Nachweisgrenze experimentiert wurde.

Vergleicht man nun die Ergebnisse in Abb.(4.4) aus den Experimenten bei $-20^\circ C$ (253 K) mit den Ergebnissen in Abb.(4.3) aus den Experimenten bei $-7^\circ C$ (266 K), so zeigt sich bei dem jeweils gegebenen NH_3 - Volumenmischungsverhältnis kein wesentlicher Unterschied in den nach der Exposition resultierenden NH_4^+ - Ionenkonzentrationen. Offensichtlich ist der Einfluss der quasiflüssigen Schicht für die NH_3 - Aufnahme nicht so deutlich, wie bei HCl oder HNO_3 (Diehl 1995). Sowohl die Experimente an der Nachweisgrenze bei 1.5 *ppmv* NH_3 - Volumenmischungsverhältnis, als auch diejenigen bei 10 *ppmv* bestätigen dies.

Der limitierende Prozess bei der Adsorption ist nach (Ogasawara *et al.* 2000) die Bildung der Wasserstoffbrückenbindung der Form $HOH - NH_3$ und die anschließende Diffusion des adsorbierten NH_3 als NH_4^+ in den Eiskristall hinein. Dabei bestimmt die jeweilige Oberflächenbedeckung mit NH_3 den Anteil, der später als NH_4^+ im Schmelzwasser zu finden ist.

Eine detaillierte Übersicht über die experimentellen Daten, dargestellt in Abb.(4.3), befindet sich im Anhang (B) in den Tabellen (B.1),(B.2) und (B.3).

Eine detaillierte Übersicht über die experimentellen Daten, dargestellt in Abb.(4.4), befindet sich im Anhang (B) in den Tabellen (B.4) und (B.5).

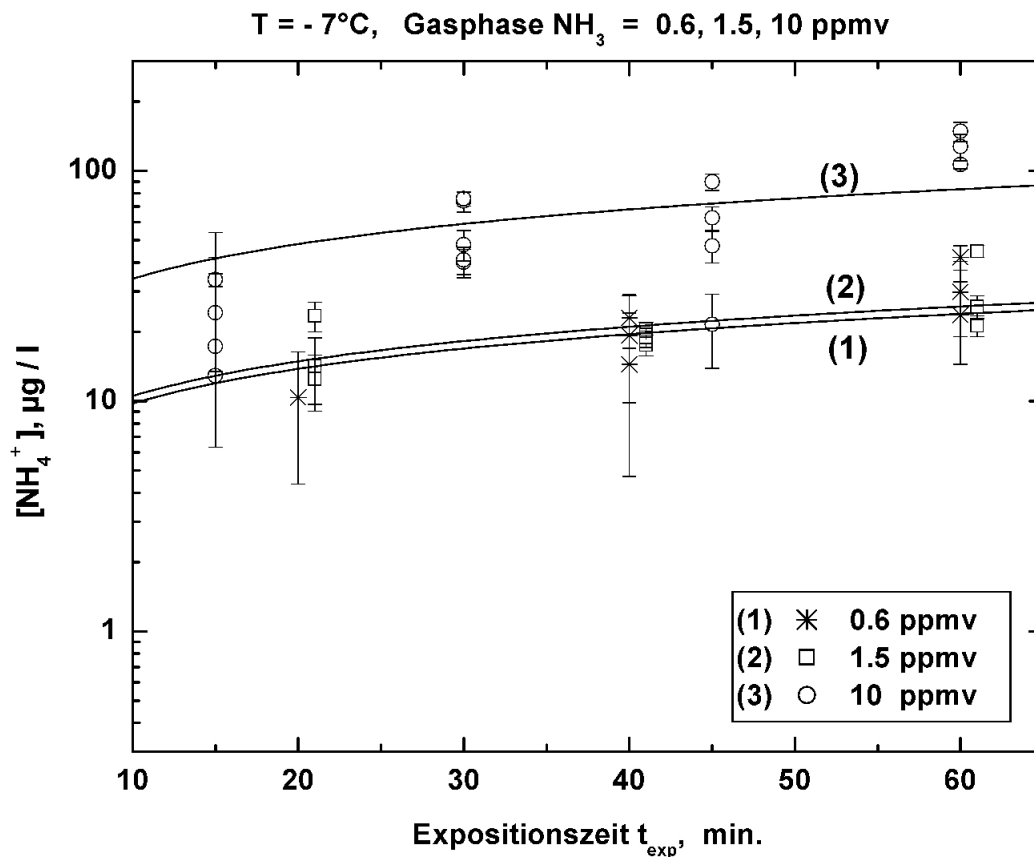


Abbildung 4.3: NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle bei $T = -7^\circ\text{C}$

In Abb.(4.3) ist die Expositionszeit t in *min.* gegen die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration in $\mu\text{g/l}$ im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle aufgetragen. Dabei entspricht die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration der Differenz zwischen der Gesamt NH_4^+ - Ionenkonzentration der exponierten Probe minus der NH_4^+ - Ionenkonzentration der zugehörigen Blindprobe. Die Exposition erfolgte mit einem eisgesättigten NH_3 / Luft Gemisch mit Volumenmischungsverhältnissen von 0.6 (Kurve (1), Datenpunkte (*)), 1.5 (Kurve(2), Datenpunkte(□)) und 10 *ppmv* (Kurve (3), Datenpunkte(○)) bei einer Temperatur von -7°C (266 K). Die dargestellten Messfehler ergeben sich, wie in Kapitel(3.1.2) beschrieben, aus der ionenchromatographischen Analyse. Der Gesamtfehler des resultierenden Datenpunktes setzt sich aus dem Fehler der exponierten Probe und dem Fehler der Blindprobe (siehe Kapitel (3.4)) zusammen. Die in Kapitel(5.1) hergeleiteten Parameter für die nichtlineare Kurvenanpassung lauten: (1) $A^2 = (9.5 \pm 3.6)\mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min.}$, (2) $A^2 = (11.1 \pm 2)\mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min.}$, (3) $A^2 = (116 \pm 21)\mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min.}$

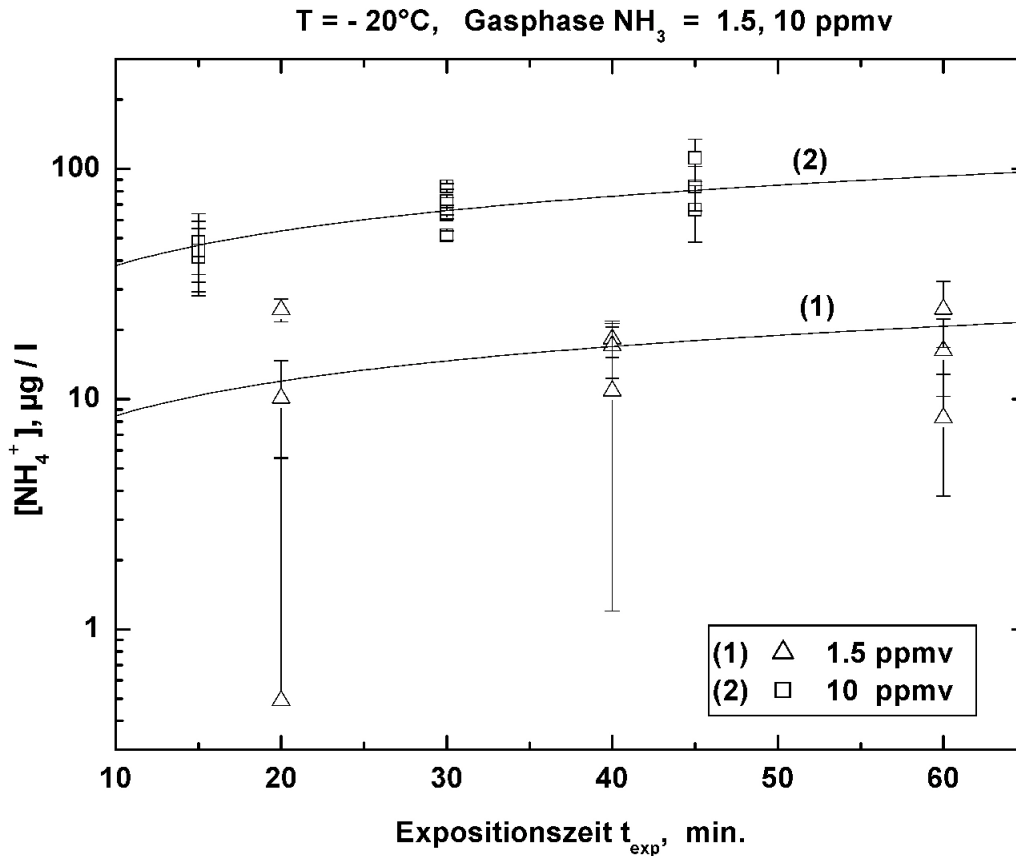


Abbildung 4.4: NH_3 - Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle bei $T = -20^\circ C$

In Abb.(4.4) ist die Expositionszeit t in $min.$ gegen die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration in $\mu g/l$ im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle aufgetragen. Dabei entspricht die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration der Differenz zwischen der Gesamt NH_4^+ - Ionenkonzentration der exponierten Probe minus der NH_4^+ - Ionenkonzentration der zugehörigen Blindprobe. Die Exposition erfolgte mit einem eisgesättigten NH_3 / Luft Gemisch mit Volumenmischungsverhältnissen von 1.5 (Kurve(1), Datenpunkte(Δ)) und 10 $ppmv$ (Kurve (2), Datenpunkte(\square)) bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ (253 K). Die dargestellten Messfehler ergeben sich, wie in Kapitel(3.1.2) beschrieben, aus der ionenchromatographischen Analyse. Der Gesamtfehler des resultierenden Datenpunktes setzt sich aus dem Fehler der exponierten Probe und dem Fehler der Blindprobe (siehe Kapitel (3.4)) zusammen. Die in Kapitel Kapitel(5.1) hergeleiteten Parameter für die nichtlineare Kurvenanpassung lauten:

$$(1) A^2 = (7.2 \pm 2.6)\mu g^2/l^2 min., (2) A^2 = (144.8 \pm 1.4)\mu g^2/l^2 min.$$

4.3 Einfluss einer kontaminierten Oberfläche

Zunächst soll folgendes definiert werden: Eiskristalle die durch Wasserdampfdiffusion aus reinem deionisiertem Wasser gewachsen sind, werden als pures Eis bezeichnet. Sind die gewachsenen Eiskristalle anschließend in SO_2 - haltigem Dampf exponiert worden, so dass sie einen gewissen Anteil an Fremdionen SO_3^{2-} bzw. SO_4^{2-} enthalten, so werden diese kurz als kontaminiertes Eis bezeichnet.

In diesem Abschnitt wird besonders deutlich, wie sich unterschiedliche Bedingungen auf der Eisoberfläche auf die Aufnahme von Spurengasen auswirken. Die Wechselwirkung des Gasmoleküls mit der Eisoberfläche wird durch die attraktiven Kräfte bestimmt (s. Kapitel(2.3)). Bei Adsorption von NH_3 auf Eisoberflächen ohne Kontamination durch Fremdionen spielen die Wasserstoffbrücken die wesentliche Rolle. Sind dagegen Fremdionen auf der Oberfläche, erhöhen sich die attraktiven Kräfte.

Das bedeutet, dass mehr NH_3 adsorbiert werden kann. Die Physisorption geht über in eine Chemisorption. Die Fremdionen bewirken, dass das NH_3 eine chemische Reaktion mit der Oberfläche eingehen kann. Das NH_3 welches reagieren konnte, bleibt also auf der Oberfläche. Wieviel NH_3 letzten Endes aufgenommen werden kann, hängt von der Oberflächenkonzentration der anwesenden SO_3^{2-} und SO_4^{2-} - Ionen ab. Es läuft wohl zunächst eine chemische Reaktion mit dem anwesenden SO_3^{2-} und SO_4^{2-} auf der Oberfläche ab.

Die Ammoniumsulfid bzw. Ammoniumsulfatverbindung diffundiert dann langsam in den Eiskristall. Der rasche Anstieg in der NH_4^+ Ionenkonzentration am Anfang, das heißt für kurze Expositionszeiten zwischen 5 und 20 Minuten, indiziert die Reaktion mit den Sulfid bzw. Sulfationen bis zum Erreichen eines Sättigungswerts ab Expositionszeiten größer 20 Minuten. Der Sättigungswert hängt direkt von der Dichte der anwesenden Fremdionen auf der Oberfläche ab.

Das zeigen die Resultate in Abb.(4.5) sehr deutlich. Zur Veranschaulichung sind in Abb.(4.6) die Mittelwerte aus den jeweiligen Einzelerperimenten mit Standardabweichung aufgeführt.

Weiterhin nimmt man an, dass sich die Dicke der quasiflüssigen Schicht durch die Anwesenheit von Fremdionen ändert, so dass der Einfluß der Temperatur deutlicher ausgeprägt ist, als bei den Experimenten mit purem Eis.

Vergleicht man die Ergebnisse aus den Adsorptionsexperimenten mit kontaminierter Eisoberfläche bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (253 K) mit denen bei einer Temperatur von $-7\text{ }^\circ\text{C}$ (266 K), so zeigt sich in der NH_3 - Aufnahme bei gleichem Sulfat bzw. Sulfitgehalt im Eiskristall, gemessen als 0.4 mg/l Gesamt - SO_4^{2-} im Schmelzwasser, ein deutlicherer Unterschied bei den beiden Temperaturen als bei der NH_3 - Exposition von purem Eis (siehe

Abb.(4.7) und Abb.(4.8)). Dies ist möglicherweise auf die Veränderung der Qll durch den Sulfat und Sulfitgehalt im Eis zurückzuführen. Eine detaillierte Übersicht über die experimentellen Daten, dargestellt in Abb.(4.5) und Abb.(4.7) befindet sich im Anhang(B) in den Tabellen (B.6), (B.7), (B.8).

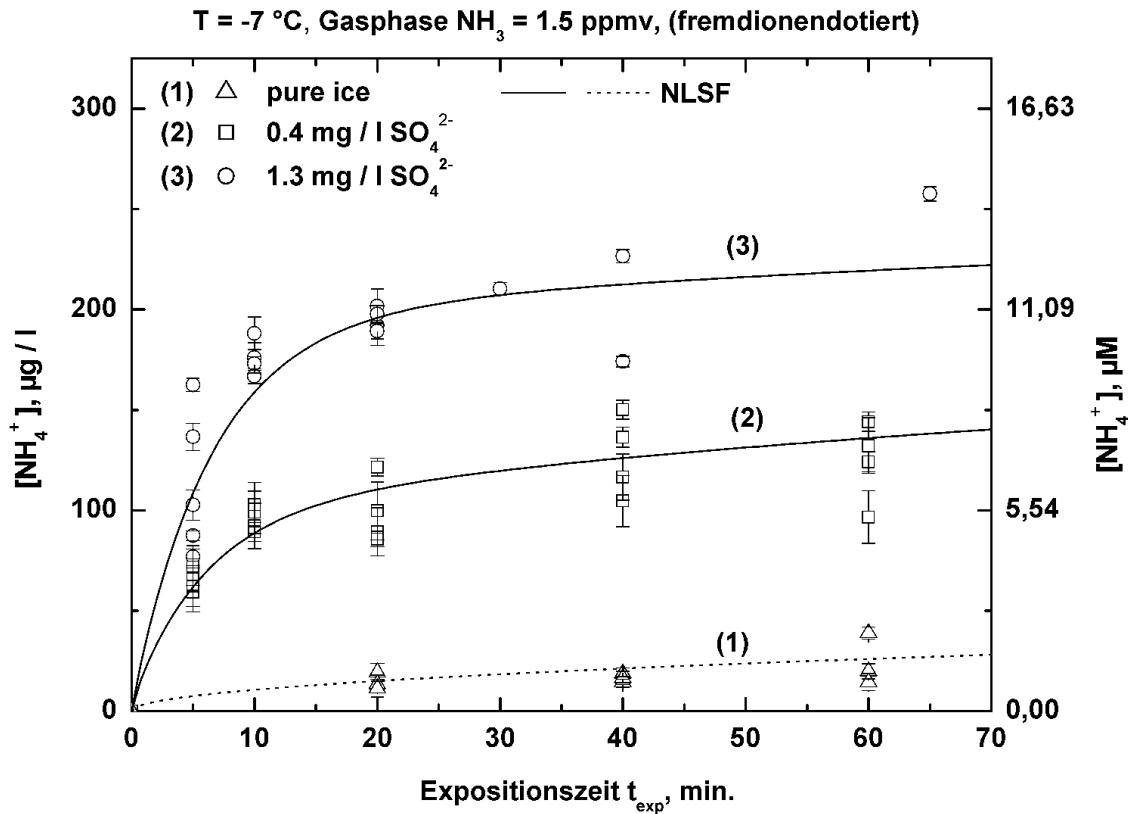


Abbildung 4.5: NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Fremdionen auf der Eisoberfläche bei $T = -7\text{ °C}$ und einem NH_3 - Volummischungsverhältnis von 1.5 ppmv

In Abb.(4.5) ist die Expositionszeit t in *min.* gegen die die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration in $\mu\text{g/l}$ (μM) im Schmelzwasser der exponierten Kristalle aufgetragen. Die Exposition erfolgte mit einem eisgesättigten NH_3 /Luft Gemisch von 1.5 ppmv bei einer Temperatur von -7 °C . Es wurden Eiskristalle mit 1.3 mg/l (\circ) und 0.4 mg/l (\square) Gesamtsulfat im Schmelzwasser exponiert. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus der Exposition von purem Eis (\triangle) zeigt einen signifikanten Anstieg in der NH_4^+ - Ionenkonzentration bei den Eiskristallen mit Sulfat, wobei dieser vom Sulfatgehalt abhängt. Der Gesamtfehler des resultierenden Datenpunktes setzt sich aus dem Fehler der exponierten Probe und dem Fehler der Blindprobe (siehe Kapitel (3.4)) bei der ionenchromatographischen Analyse zusammen.

Die Parameter für die nichtlinearen Kurvenanpassung (NLSF) in Abb.(4.5), hergeleitet in Kapitel(5.1) mit Gl.(5.19) und Gl.(5.5) lauten wie folgt:

- (1) $A^2 = (11.1 \pm 2) \mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min}$,
- (2) $A^2 = (11.1 \pm 2) \mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min}$, $C_{\text{sat}} = (108 \pm 6) \mu\text{g}/\text{l}$, $b = (8.2 \pm 1.7) \text{min}$,
- (3) $A^2 = (11.1 \pm 2) \mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min}$, $C_{\text{sat}} = (193 \pm 12) \mu\text{g}/\text{l}$, $b = (6.6 \pm 1.1) \text{min}$

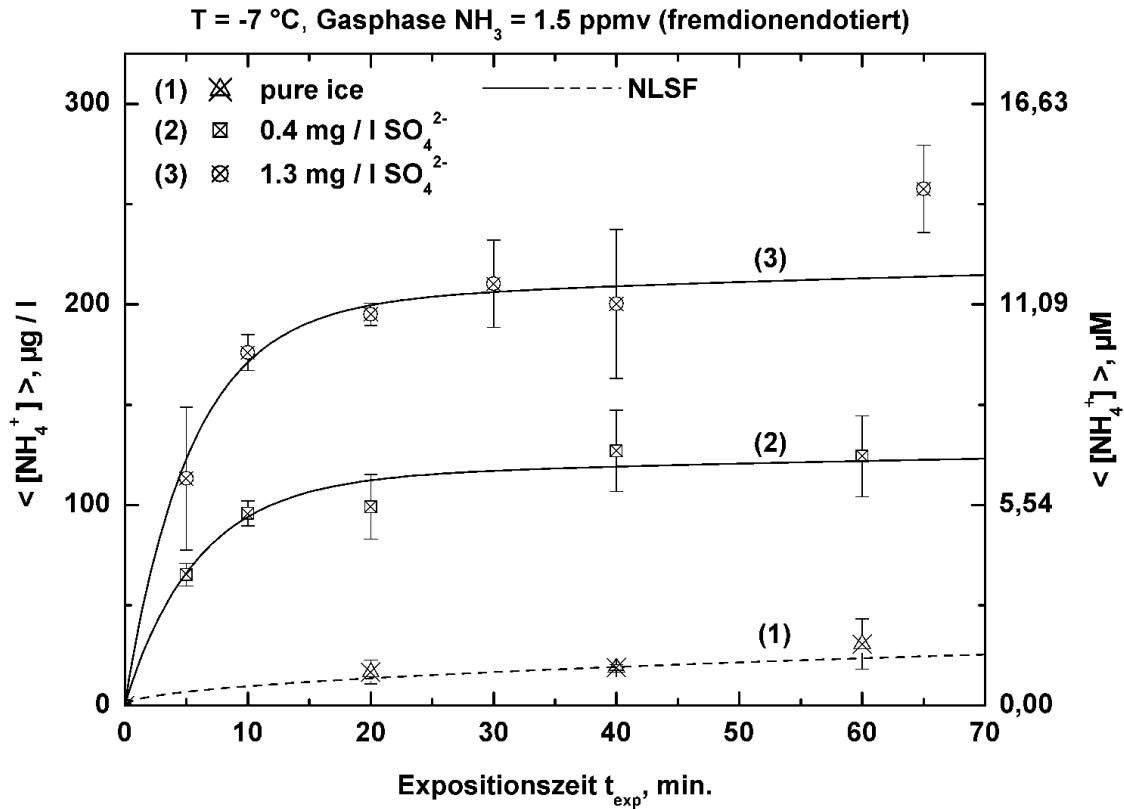


Abbildung 4.6: NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle, Mittelwerte aus den resultierenden NH_4^+ Ionenkonzentrationen der Einzelmessungen in Abb.(4.5)

In Abb.(4.6) sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen in Abb.(4.5) zur Veranschaulichung zusammengefasst. Der Fehler bezeichnet die größte und kleinste Abweichung vom Mittelwert. Hier wird der Einfluß der SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Fremdionen auf der Eisoberfläche besonders deutlich. Die Parameter für die nichtlinearen Kurvenanpassung (NLSF) in Abb.(4.6), hergeleitet in Kapitel(5.1) mit Gl.(5.19) und Gl.(5.5) lauten wie folgt:

- (1) $A^2 = (9.3 \pm 1) \mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min}$,
- (2) $A^2 = (9.3 \pm 1) \mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min}$, $C_{\text{sat}} = (101 \pm 6) \mu\text{g}/\text{l}$, $b = (5.6 \pm 0.75) \text{min}$,
- (3) $A^2 = (9.3 \pm 1) \mu\text{g}^2/\text{l}^2\text{min}$, $C_{\text{sat}} = (190 \pm 8) \mu\text{g}/\text{l}$, $b = (5.3 \pm 1.4) \text{min}$

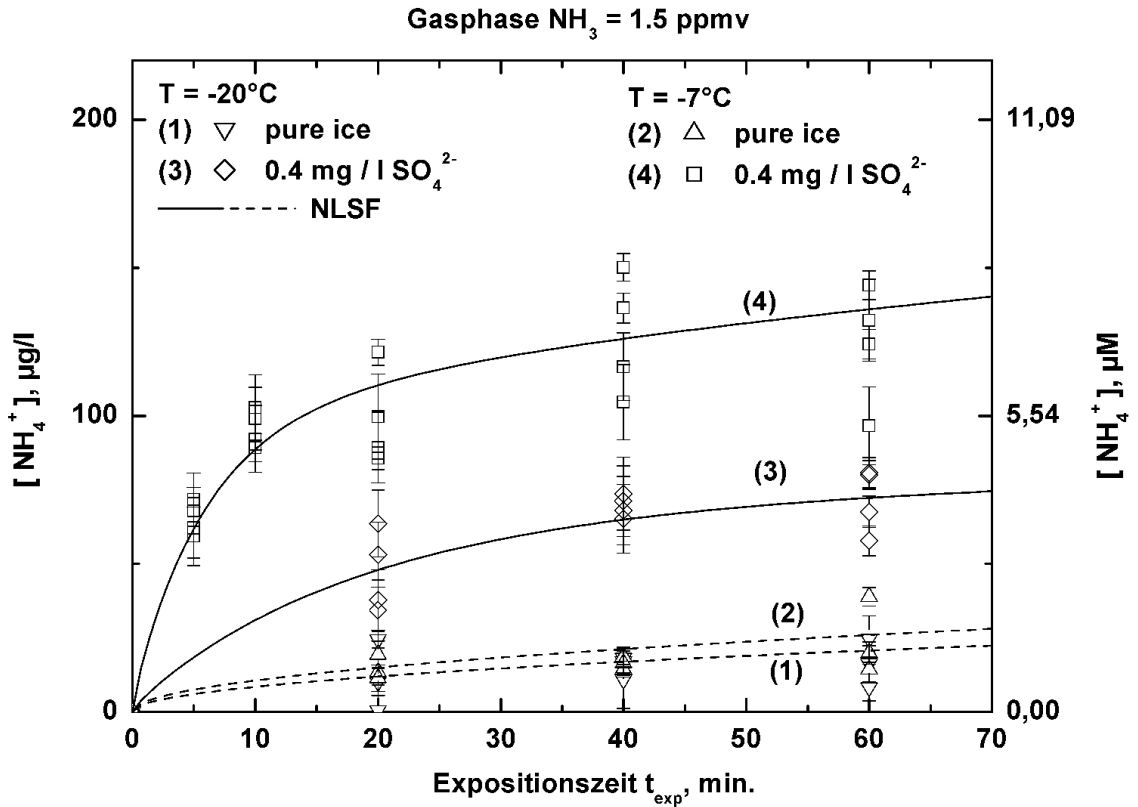


Abbildung 4.7: NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Fremdionen auf der Eisoberfläche. Vergleich der NH_3 - Adsorptionsexperimente bei den Temperaturen von $-7^\circ C$ und $-20^\circ C$

In Abb.(4.7) ist die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration in $\mu g/l$, (μM) nach der Exposition mit $1.5 \text{ ppmv } NH_3$ von Eiskristallen mit 0.4 mg/l Gesamtsulfatgehalt im Schmelzwasser bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ (\diamond) und einer Temperatur von $-7^\circ C$ (\square) gegen die Expositionszeit t in $min.$ aufgetragen. Zum Vergleich sind die beiden Strömungsadsorptionsexperimente mit $1.5 \text{ ppmv } NH_3$ mit purem Eis bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ (∇) und $-7^\circ C$ (\triangle) gegenübergestellt. Bei den Eiskristallen mit 0.4 mg/l Gesamtsulfat hat die Temperatur einen deutlicheren Einfluss auf die Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase, welches auf eine Veränderung der Struktur der QLL des Eises durch die Sulfit und Sulfationen zurückgeführt werden kann. Die Parameter für die nichtlinearen Kurvenanpassung (NLSF) in Abb.(4.7), hergeleitet in Kapitel(5.1) mit Gl.(5.19) und Gl.(5.5) lauten wie folgt:

- (1) $A^2 = (7.2 \pm 2.6) \mu g^2/l^2 min$, (2) $A^2 = (11.1 \pm 2) \mu g^2/l^2 min$
 (3) $A^2 = (7.2 \pm 2.6) \mu g^2/l^2 min$, $C_{sat} = (53 \pm 6) \mu g/l$, $b = (18 \pm 9) min$,
 (4) $A^2 = (11.1 \pm 2) \mu g^2/l^2 min$, $C_{sat} = (108 \pm 6) \mu g/l$, $b = (8.2 \pm 1.7) min$.

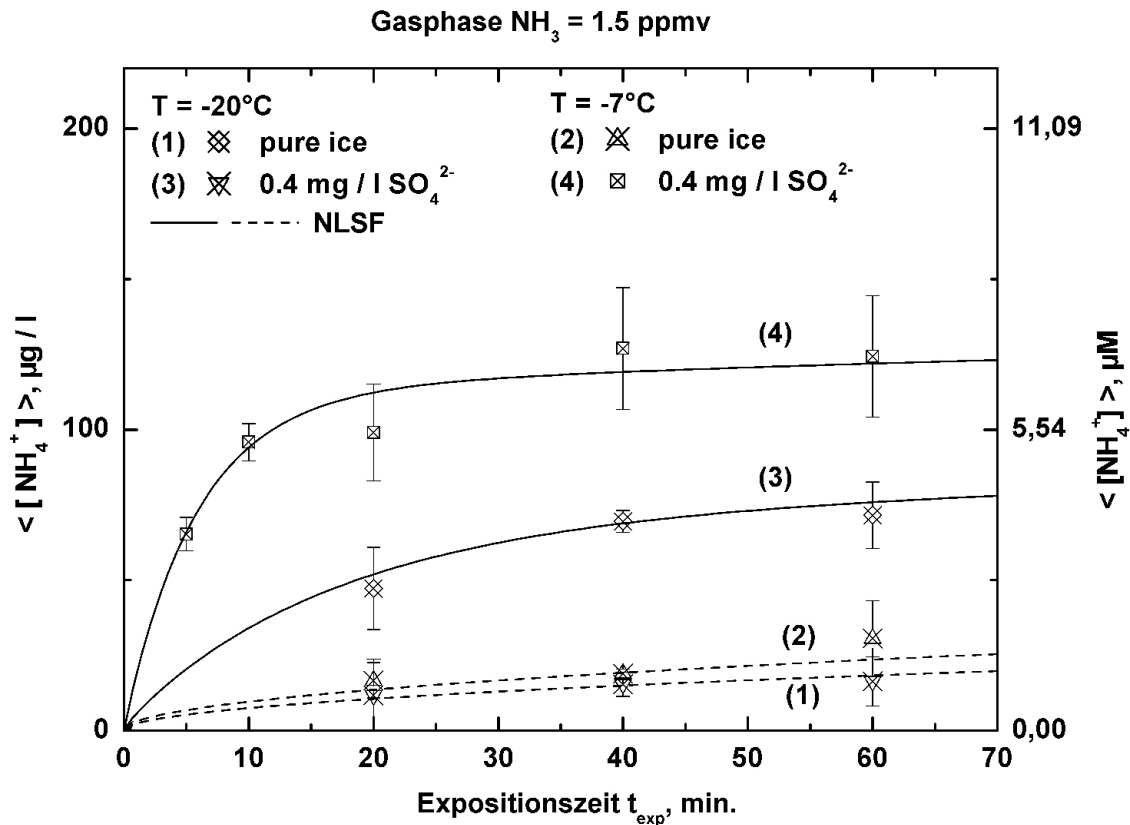


Abbildung 4.8: NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle, Mittelwerte aus den resultierenden NH_4^+ Ionenkonzentrationen der Einzelmessungen in Abb.(4.7)

In Abb.(4.8) sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen in Abb.(4.7) zur Veranschaulichung zusammengefasst. Der Fehler bezeichnet die größte und kleinste Abweichung vom Mittelwert. Hier wird der Einfluß der Temperatur bei der Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase bei Eiskristallen mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Fremdionen auf der Eisoberfläche gegenüber purem Eis deutlich. Die Parameter für die nichtlinearen Kurvenanpassung (NLSF) in Abb.(4.8), hergeleitet in Kapitel(5.1) mit Gl.(5.19) und Gl.(5.5) lauten wie folgt:

- (1) $A^2 = (5.6 \pm 1) \mu g^2 / l^2 min$ (2) $A^2 = (9.3 \pm 1) \mu g^2 / l^2 min$,
 (3) $A^2 = (5.6 \pm 1) \mu g^2 / l^2 min$, $C_{sat} = (59 \pm 5) \mu g / l$, $b = (16.7 \pm 6) min$,
 (4) $A^2 = (9.3 \pm 1) \mu g^2 / l^2 min$, $C_{sat} = (101 \pm 6) \mu g / l$, $b = (5.6 \pm 0.75) min$

4.4 Ergebnisse aus dem Verdampfungsexperiment und Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von NH_4^+ in Eis

Der Einfluß von NH_3 auf die Verdampfungsrate von Eispartikeln ist in einer Serie von jeweils 3 Einzelexperimenten mit Eis, das NH_4^+ enthält, und reinem Eis untersucht worden.

In Abb.(4.9) sind Resultate aus ersten Messungen mit einer NH_3 bez. NH_4^+ dotierten Eisoberfläche im Vergleich zu reinen Eispellets vorgestellt. Des Weiteren wird auch das Ergebnis eines einzelnen Experiments mit Pellets, hergestellt aus einer 400 mg/l $NH_3 * H_2O$ - Lösung, mit herangezogen.

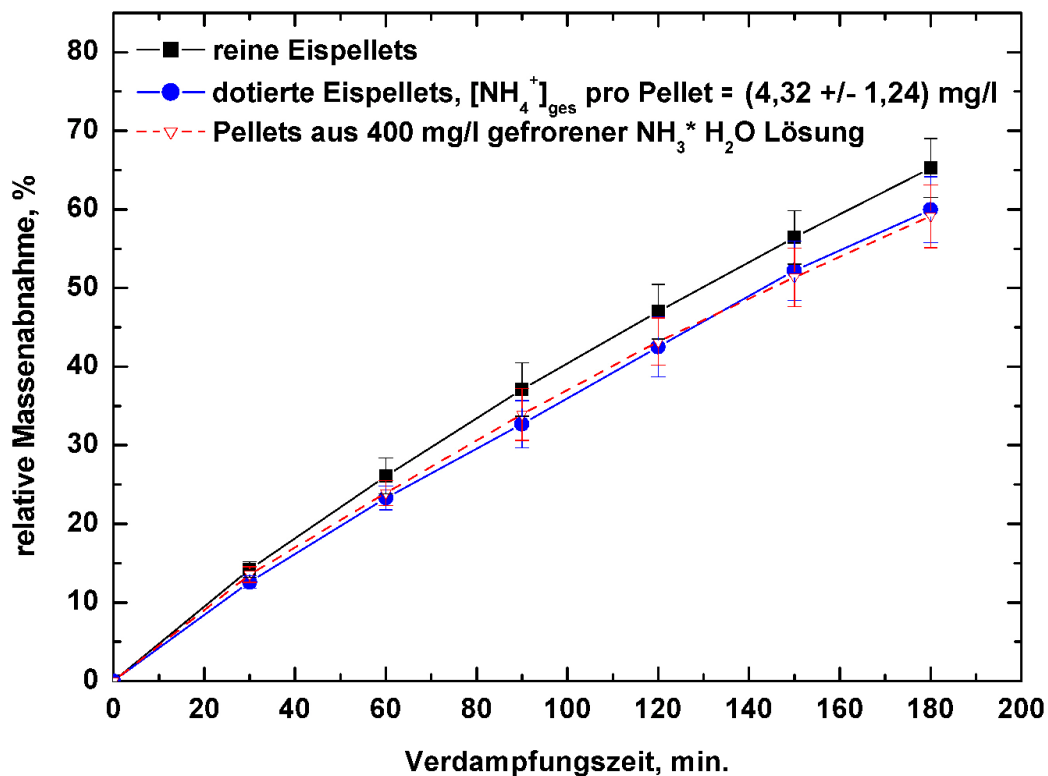


Abbildung 4.9: Ergebnisse aus dem Verdampfungsexperiment. Aufgetragen ist die relative Massenabnahme in % der Eispellets gegenüber einer Verdampfungszeit t , min.

Nach 180 Minuten betrug die relative Massenabnahme von Reineis ca. 65 %, die vom kontaminierten Eis 60 %, wobei dieser Unterschied noch im Bereich des Messfehlers lag. Die ermittelten Massenabnahmen ergaben sich aus den Mittelwerten von jeweils 3 Einzelmessungen mit dotierten Eispellets und Reineispellets. Die Fehlerbalken entsprechen dem

maximalen und minimalen Wert der 3 Einzelmessungen.

Weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung werden im Rahmen einer Diplomarbeit (Pechura 2007) angestellt.

In Abb.(4.9) ist die relative Massenabnahme von Eispellets mit $(4.32 \pm 1.24) \text{ mg/l } NH_4^+$ und Pellets aus Reinsteis gegen die Verdampfungszeit in *min.* dargestellt.

Die $(4.32 \pm 1.24) \text{ mg/l}$ entsprechen einer mittleren Gesamtkonzentration von NH_4^+ im Eispellet, nachdem die Eispellets innerhalb der begehbaren Kältekammer bei $-20^\circ C$ über die Dauer von 12 h dem NH_3 Partialdruck über einer gefrorenen 5 % $NH_3 * H_2O$ Lösung ausgesetzt waren (siehe auch Kapitel(3.5)).

Zum Vergleich ist auch die Verdampfungsrate von Pellets, die direkt aus einer gefrorenen 400 mg/l $NH_3 * H_2O$ Lösung hergestellt wurden, dargestellt.

Es zeigt sich nach 180 *min.* Verdampfungszeit eine leicht reduzierte Verdampfungsrate von etwa 5 % gegenüber der Verdampfungsrate von reinen Eispellets. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Eispellets aus einer 400 mg/l gefrorenen $NH_3 * H_2O$ - Lösung bestanden oder ob das NH_3 über die Gasphase durch die Eispellets aufgenommen wurde und als NH_4^+ von außen in die Eispellets hineindiffundiert ist.

Letzteres wird im folgenden dazu genutzt, einen Diffusionskoeffizienten von NH_4^+ in polykristallinem Eis abzuschätzen.

Die Verdampfungsraten von reinen und mit NH_4^+ dotierten Eispellets zeigen einen geringen Unterschied. Es gibt beim Verdampfungsprozess deshalb keine deutlich Veränderung der Oberflächenkonzentration des NH_4^+ etwa durch Anreicherung aufgrund von unterschiedlichen Verdampfungsraten. Die Effekte sind klein (Abb.(4.9)), so dass beim Verdampfungsprozess im wesentlichen von einer gleichmäßigen Abnahme von NH_3 und H_2O ausgegangen werden kann.

Deshalb eignet sich das Verdampfungsexperiment in diesem speziellen Fall für eine erste Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von NH_4^+ in Eis.

Die Verformung der Pellets aufgrund der Ventilation wird außer Acht gelassen, da auch dieser Effekt bei den hier herrschenden Strömungsgeschwindigkeiten klein ist (Pruppacher *and* Klett 2000). Außerdem wird die NH_4^+ Restkonzentration eines ganzen Ensembles von Eispellets betrachtet, so dass sich Unterschiede in der Pelletform herausmitteln.

Aus der Massenabnahme der Eispellets erhält man die Information über die Radialabnahme der Pellets. Aus der Ausgangskonzentration der frisch dotierten Pellets und der verbliebenen NH_4^+ Restkonzentration in den bis zu ca. 60 % ihrer Ausgangsmasse verdampften Eispellets kann die Information über das Konzentrationsgefälle entlang des Eiskugelradius δr von außen (R_0) nach innen ($R_0 - \delta r$) gewonnen werden. Zu betrachten ist die Zeitdauer

$t = t_0$, innerhalb der sich ein bestimmtes Konzentrationsgefälle von der Pelletoberfläche in das Pelletinnere aufbauen konnte.

Für das gegebene Problem wird die kugelsymmetrische Diffusionsgleichung mit den Randbedingungen für die Konzentration $C(r, t)$,
 $C(R_0, t) = C_0$, $C(r, 0) = 0$, $(\frac{\partial C}{\partial r})_{r=0} = 0$ angesetzt (Seinfeld 1998).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{NH_4^+} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (4.2)$$

Die Lösung von Gleichung Gl.(4.2) mit den gegebenen Randbedingungen wird durch die folgende Reihe beschrieben.

$$\frac{C(r, t)}{C_0} = 1 + \frac{R_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{n\pi} \sin \frac{n\pi r}{R_0} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{NH_4^+} t}{R_0^2}\right) \quad (4.3)$$

Die Gleichung Gl.(4.3) wird nun für $R_0 = 1 \text{ mm}$ entsprechend dem Pelletradius und für $r = 0.01$ bis 0.05 mm in Schritten von 0.01 mm und $r = 0.1$ bis 0.95 mm in Schritten von 0.05 mm ausgewertet. Der letzte Wert für r beträgt 0.99 mm .

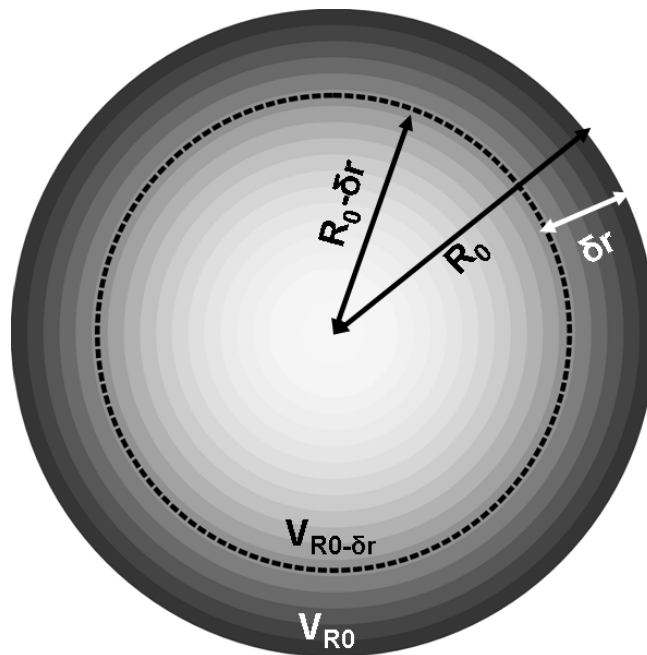


Abbildung 4.10: Geometrie zur Diffusion von NH_4^+ in ein Eispellet. Zur Veranschaulichung ist jeder Konzentration ausgehend von C_0 auf der Kugeloberfläche eine bestimmte Graustufe zugeordnet. Die Konzentration nimmt vom Kugeläußeren nach innen hin ab.

Da die präparierten Eispellets über 12 h einem NH_3 Dampfdruck aus einer 5% NH_3 * H_2O Lösung ausgesetzt waren, wird für t in Gl.(4.3) $t = t_0 = 12 h = 43200 sec$ festgelegt. Das ist Gesamtzeit, in der das NH_4^+ in das Eispellet hineindiffundieren konnte.

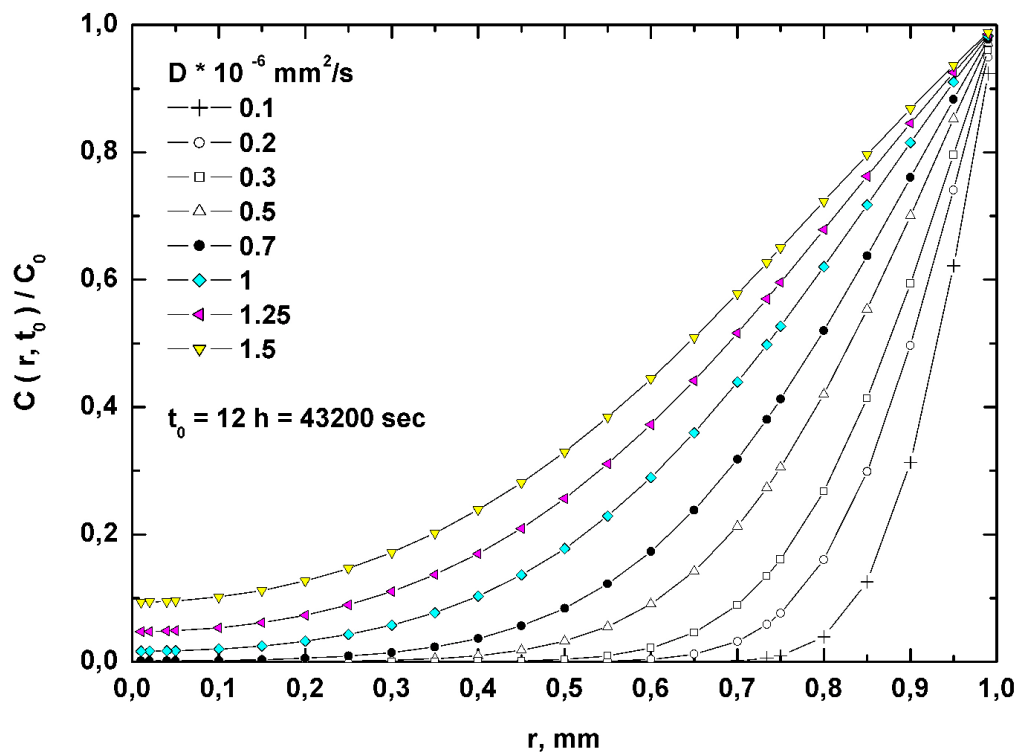


Abbildung 4.11: Dargestellt ist die Abnahme der NH_4^+ - Konzentration im Eispellet nach einer Zeit $t = t_0 = 12 h = 43200 sec$ in radialer Richtung relativ zu einer Oberflächenkonzentration C_0 für die angenommenen Diffusionskoeffizienten $D = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.25,$ und $1.5 \cdot 10^{-6} mm^2/sec$

Es genügt, die Reihe bis zum 10-ten Glied auszuwerten, da sie bei diesem großen t rasch konvergiert. Man erhält so den Konzentrationsverlauf $C(r, t_0)$ innerhalb des Eispellets relativ zur Ausgangskonzentration C_0 auf der Oberfläche.

Zur Berechnung der Reihe wird das Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL eingesetzt (Bloch 1999). Zur Verdeutlichung ist in Abb.(4.11) die relative Änderung der NH_4^+ Konzentration in radialer Richtung eines kugelsymmetrischen Eispellets für 8 verschiedene Diffusionskoeffizienten zwischen 0.1 und $1.6 \cdot 10^{-6} mm^2/sec$ ermittelt worden.

Um aber von der Startkonzentration und der Restkonzentration ausgehen zu können, muß über das gesamte Kugelvolumen integriert werden. Daraus ergibt sich die NH_4^+ Gesamtkon-

zentration der Eiskugel mit dem Radius $R_0 = 1 \text{ mm}$ und der Resteiskugel mit dem Radius $r = R_0 - \delta r$ aus der Integration über das jeweilige Kugelvolumen.

$$C(V_{R_0}, t_0) = 4\pi \int_{r=0}^{r=R_0} C(r, t_0) r^2 dr \quad (4.4)$$

Dies ist die Startkonzentration oder Gesamtkonzentration an NH_4^+ , die das Eispellet mit dem Radius R_0 vor Start des Verdampfungsexperiments, d.h. einer Verdampfungszeit $t = 0 \text{ min.}$ hatte (siehe auch Abb.(4.10)).

$$C(V_{R_0-\delta r}, t_0) = 4\pi \int_{r=0}^{r=R_0-\delta r} C(r, t_0) r^2 dr \quad (4.5)$$

Dies ist die Restkonzentration an NH_4^+ des Pelletrestes mit dem Radius $R_0 - \delta r$ nach Abschluß des Verdampfungsexperiments, d. h. der maximalen Verdampfungszeit von $t = 180 \text{ min.}$ (siehe auch Abb.(4.10)).

Dabei stellt $C(r, t_0)$ die resultierende Verteilung des NH_4^+ innerhalb der Eiskugel zum Zeitpunkt $t_0 = 12 \text{ h}$ bei gegebenem Diffusionskoeffizienten (Abb.(4.11)) dar.

Das Verhältnis aus den resultierenden Gesamtkonzentrationen $C(V_{R_0-\delta r}, t_0)$ und $C(V_{R_0}, t_0)$ hängt dann direkt vom Diffusionskoeffizienten ab. Da nur der relative Konzentrationsunterschied interessiert, wird für alle theoretischen Berechnungen C_0 willkürlich gleich 1 gesetzt. Für R_0 wird der Pelletradius 1 mm angenommen δr wird aus dem relativen Massenverlust $\delta m = 60\% m_0$ der Pellets nach Durchführung des Verdampfungsexperiments ermittelt.

$$m_0 = \rho V_0, \quad m_0 - \delta m = 0.4m_0 = 0.4\rho V_0 = \rho V_1 \quad (4.6)$$

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi(R_0 - \delta r)^3 = 0.4\frac{4}{3}\pi R_0^3 = 0.4V_0 \quad (4.7)$$

$$(R_0 - \delta r) = \sqrt[3]{\frac{1.2V_0}{4\pi}} = R_0 \sqrt[3]{0.4} = 0.737 \text{ mm} \quad (4.8)$$

Die experimentellen Werte für die NH_4^+ Ionenkonzentrationen $C(V_{R_0}, t_0)(NH_4^+)$ und $C(V_{R_0-\delta r}, t_0)(NH_4^+)$ erhält man aus der Analyse des Schmelzwassers eines Pelletensembles mittels Ionenchromatographie vor und nach Durchführung des Verdampfungsexperiments. Das Verhältnis beider Konzentrationen hängt direkt vom Diffusionskoeffizienten ab.

$$\frac{C(V_{R_0-\delta r}, t_0)(NH_4^+)}{C(V_{R_0}, t_0)(NH_4^+)} = f(D_{NH_4^+}) \quad (4.9)$$

Nun wird das Integral (4.4) bzw. (4.5) für $(R_0 - \delta r) = 0.737 \text{ mm}$ und $R_0 = 1 \text{ mm}$ für 8 verschiedene Diffusionskoeffizienten zwischen 0.1 und $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ ermittelt. Zur Auswertung des Integrals werden die aus (4.3) errechneten Werte für $C(r, t_0)$ zunächst mit $4\pi r^2$ multipliziert, um die Kugelsymmetrie bei der Integration zu berücksichtigen. Anschließend wird die numerische Integration über r durchgeführt. Dazu steht eine graphische Routine im Datenauswerteprogramm

ORIGIN (ORIGIN User's Manual Vers. 5), (Press *et al.* 1992) zur Verfügung. Zunächst werden alle Werte für $4\pi r^2 C(r, t_0)$ gegen r aufgetragen. Das ist nötig, da bei der numerischen Integration kartesische Koordinaten verwendet werden. Die Koordinatenpaare $(r, 4\pi r^2 C(r, t_0))$ werden mittels einer "Smooth" - Prozedur verbunden. Der resultierende "Smooth - Plot" wird dann von $r = 0$ bis 0.737 mm und von $r = 0$ bis 1 mm numerisch integriert, siehe Abb.(4.12).

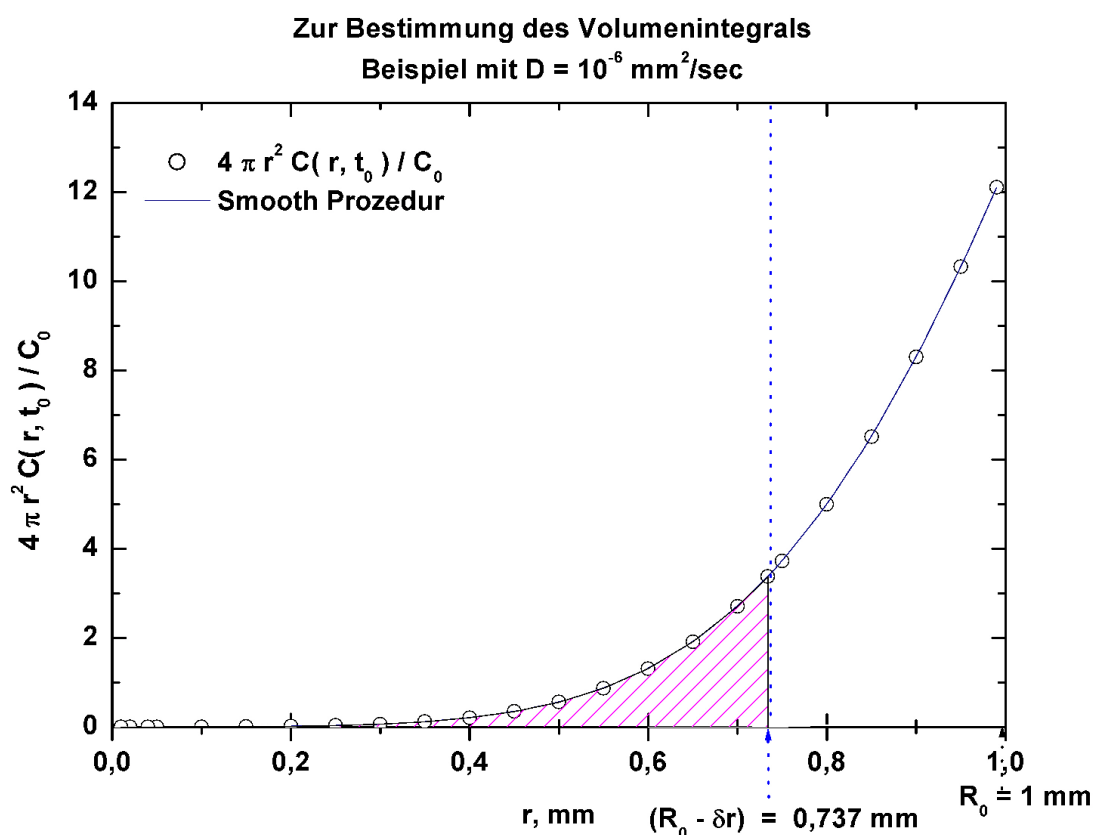


Abbildung 4.12: Zur Lösung des Integrals 4.4 und 4.5 mittels numerischer Integration

Aus der numerischen Integration über die 8 NH_4^+ - Konzentrationsverläufe nach 12 h bei gegebenem Diffusionskoeffizienten, aufgeführt in Abb.(4.11), ergibt sich der direkte Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten und den zugehörigen Gesamtkonzentrationen

in den Pellets mit $R = R_0 = 1 \text{ mm}$ und $r = R_0 - \delta r = 0.737 \text{ mm}$ wie folgt:

$$\frac{C(V_{R_0-\delta r}=0,737 \text{ mm}, t_0)(theo)}{C(V_{R_0=1 \text{ mm}}, t_0)(theo)} = f(D_{theo}) \quad (4.10)$$

Für jeden Diffusionskoeffizienten ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis von $C(V_{R_0-\delta r})/C(V_{R_0}, t_0)$. Die theoretisch berechneten Werte werden mit dem Verhältnis der beiden ermittelten Schmelzwasserkonzentrationen aus dem Experiment in Gl.(4.9) $C(V_{R_0-\delta r})(NH_4^+)/C(V_{R_0}, t_0)(NH_4^+)$ verglichen. Die mittleren Konzentrationen aus den oben beschriebenen 3 Einzelexperimenten in Abb.(4.9) liefern folgendes Resultat.

$$\hat{C} = \frac{C(V_{R_0-\delta r})(NH_4^+)}{C(V_{R_0}, t_0)(NH_4^+)} = \frac{0.8065 \pm 0.047 \text{ mg/l}}{4.32 \pm 1.24 \text{ mg/l}} \hat{=} (18.6 \pm 6.7)\% \quad (4.11)$$

Mit diesem Ergebnis für \hat{C} kann der Bereich für den Diffusionskoeffizienten auf der x -Achse in Abb.(4.13) direkt abgelesen werden.

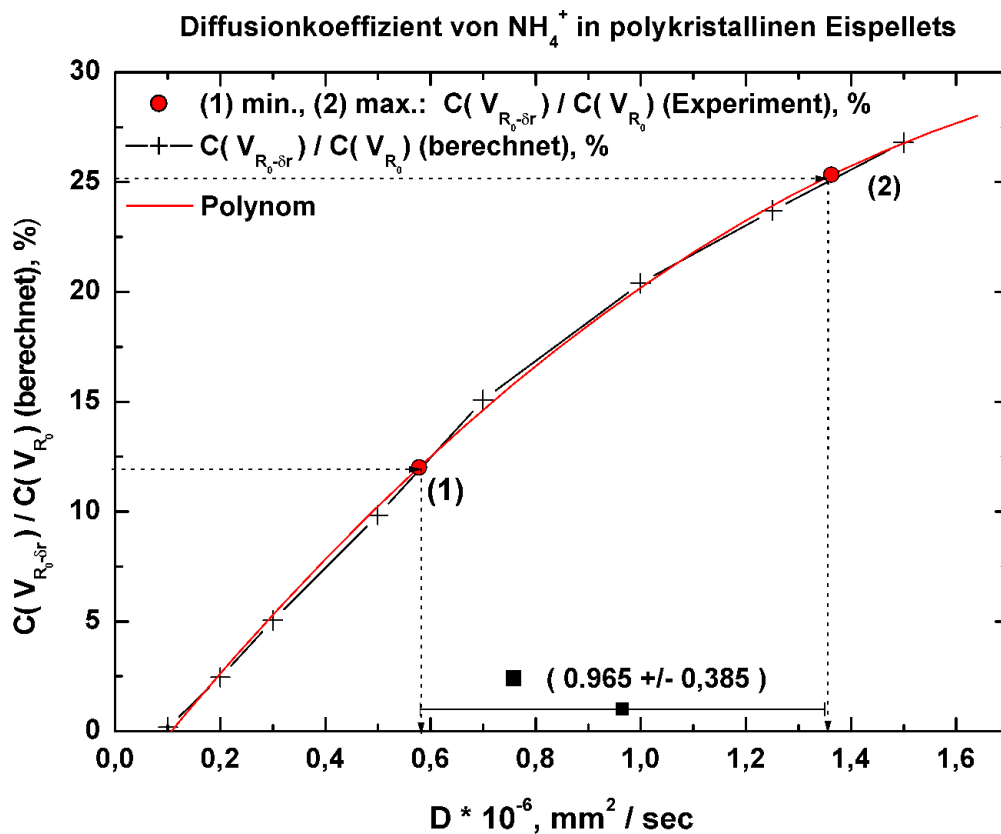


Abbildung 4.13: Berechnete Werte (+) aus Gl.(4.10) für verschiedene Diffusionskoeffizienten

Man findet für den Punkt (2) mit dem y -Wert von $(18.6 + 6.7) = 25.3 \%$ in Abb.(4.13) einen zugehörigen x -Wert von $1.35 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ und für den Punkt (1) mit dem y -Wert

von $(18.6 - 6.7) = 11.9$ % einen zugehörigen x - Wert von $0.58 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$. Daraus ergibt sich der abgeschätzte mittlere Diffusionskoeffizient von NH_4^+ in den Eispellets zu:

$$D_{(NH_4^+)} = (0.965 \pm 0.385) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.12)$$

Da die verwendeten Eispellets (siehe Abb.(4.10)) polykristallin sind, ist die vorgestellte Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von NH_4^+ im Eis nicht sehr präzise. Als Abschätzung zur weiteren Verwendung in der Auswertung der Daten aus den Strömungsadsorptionsexperimenten ist diese sicher ausreichend und geeignet. Präzise Experimente zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Eis sind sehr aufwendig und beispielsweise für *HCl* bei (Dominé *et al.* 1994) beschrieben.

5 Parameterisierung der Ergebnisse aus den Strömungsadsorptionsexperimenten

Im folgenden Kapitel(5.1) wird versucht, die Ergebnisse aus den Strömungsadsorptionsexperimenten in Kapitel(4.2) durch ein Modell zu beschreiben. Zu Grunde gelegt wird die mathematische Formulierung der Diffusion in einen halbunendlichen Festkörper.

Ein modifiziertes Modell wird für die Adsorption an Eisoberflächen mit den Fremdionen SO_3^{2-} und SO_4^{2-} angesetzt. Der langsamen Diffusion wird eine chemische Reaktion mit der Oberfläche überlagert (Kapitel(5.2)).

In Kapitel(5.3) sind die experimentellen Daten mittels Levenberg - Marquardt - Algorithmus an das jeweilige Modell angepasst worden. Auf diese Weise wird die Brauchbarkeit des eingeführten Modells zur Beschreibung der vorliegenden experimentellen Daten getestet. Die Werte für die Parameter des jeweiligen Modells resultieren aus der Kurvenanpassung an die experimentellen Daten.

Aus den Ergebnissen des Modells und der Kenntnis der spezifischen Oberfläche (Specific Surface Area = SSA) bei (Fassnacht *et al.* 1999) für dendritische Eiskristalle, kann die jeweilige Oberflächenbedeckung von NH_3 auf dem Eiskristall bestimmt werden (Kapitel(5.4)). Daraus läßt sich die Residenzzeit τ_{res} , eingeführt in Kapitel(2.3) mit Gl.(2.22), des adsorbierten NH_3 ermitteln. Unter der Voraussetzung dass der Akkomodationskoeffizient α_c immer < 1 ist, kann mit der Kenntnis von τ_{res} auch der Bereich für die Adsorptionenthalpie von NH_3 an Eisoberflächen bei den gegebenen Temperaturen eingegrenzt werden.

5.1 Modell zu Adsorptionsexperimenten mit NH_3 und reinem Eis

Die Ergebnisse aus dem Strömungsadsorptionsexperiment mit dendritischen Eiskristallen sollen hier durch ein Modell beschrieben werden. Die gefundene NH_4^+ - Ionenkonzentration im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle kann als der Anteil gesehen werden, der durch reine Diffusion von der Eisoberfläche in den Eiskristall gelangt ist.

Da die Diffusionskoeffizienten in Festkörpern klein sind gegenüber denen in Flüssigkei-

ten und Gasen, kann dieser Prozess näherungsweise als Diffusion in einen Eiskern mit der Grenzfläche bei $x = x_0 = 0$ und unendlicher Ausdehnung in der $y - z$ Ebene sowie in x Richtung betrachtet werden. Mit dieser sehr starken Vereinfachung zur Diffusion in einen per definitionem halbumendlichen Festkörper (semi infinite solid) bleibt die komplexe Struktur der Eiskristalle unberücksichtigt.

Trotzdem lassen sich die experimentellen Daten aus den Strömungsadsorptionsexperimenten, wie im folgenden Kapitel(5.3) zu sehen, relativ gut beschreiben. Dies ist sicher auch darauf zurückzuführen, dass die Diffusionsprozesse im Eis sehr langsam sind und sich im wesentlichen alles an der Oberfläche abspielt.

Dabei ist die Eindringtiefe x_{exp} aus Gl.(5.3) bei der Diffusion des NH_4^+ in den Eiskristall über die Dauer der Expositionszeit t_{exp} im Experiment also klein gegenüber der Dimension der Eiskristalle. Die Diffusionskonstanten liegen nach Dominé (Dominé *et al.* 1994) und (Hobbs 1974) zwischen 10^{-5} und $10^{-8} \text{ mm}^2/\text{sec}$.

Für die Diffusion von NH_4^+ in Eis ist $D_{NH_4^+}$ in Kapitel(4.4) zu $(0.965 \pm 0.385) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ abgeschätzt worden. Für $D = 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ aus dem im folgenden errechneten Beispiel, zu sehen in Abb.(5.2), folgt für die Expositionszeiten 25 bis 3600 sec ein x_{exp} von 25 bis 200 μm . Die im Experiment verwendeten Eiskristalle liegen im Bereich von 1 bis 3 mm , wobei die Verzweigungen unberücksichtigt bleiben. Die Eindringtiefe x_{exp} von NH_4^+ in den Eiskristall nach der Expositionsdauer von t_{exp} , ist also ein Faktor 10 bis 20 kleiner als die Eiskristallgröße.

Im Vergleich zur Dicke der quasiflüssigen Schicht, für die Temperaturen der Experimente dieser Arbeit, angegeben mit < 3 bis 120 Å nach Kapitel(2.2.2), ist x_{exp} etwa ein Faktor 10^4 größer, so dass die Dicke der QLL mathematisch als unendlich dünn gegenüber der Eindringtiefe x_{exp} betrachtet werden kann.

Die Diffusion durch einen konstanten Querschnitt q in x - Richtung in einen halbumendlichen Festkörper wird durch die eindimensionale partielle Differentialgleichung, bekannt als Fick'sches Diffusionsgesetz, (Dominé *et al.* 1994), (Jost 1960) ausgedrückt.

Dabei ist bei der Festlegung der Randbedingungen C_0 die Konzentration an NH_4^+ in einer "unendlich dünnen Schicht", welche hier der QLL (Quasi Liquid Layer) gleichgesetzt werden kann.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (5.1)$$

mit

$$C(x, t) = \text{Konzentration in } \mu\text{g/l, } t = \text{Zeit in sec}$$

$$\text{und } D = \text{Diffusionskonstante in } \text{mm}^2/\text{sec}$$

und den Randbedingungen:

$$C(x, t) = C_0 \text{ für } x < 0 \text{ und } C(x, t) = 0 \text{ für } x > 0 \text{ zum Zeitpunkt } t = 0$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung Gl.(5.1) ist nach (Jost 1960) dann gegeben durch:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} [1 - \operatorname{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})] \quad (5.2)$$

Für das Strömungsadsorptionsexperiment mit NH_3 an dendritischen Eiskristallen wird nun folgendes festgelegt:

Die NH_3 - Moleküle treffen aus der Gasphase die Eisoberfläche und bleiben dort für eine bestimmte Zeit τ_{res} , der Residenzzeit Gl.(2.25) in Kapitel(2.3), bevor sie die Oberfläche wieder verlassen.

Detaillierte Untersuchungen, genauer beschrieben in Kapitel(2.4.2), zur Wechselwirkung von NH_3 mit Eis sind bei Experimenten mit IRAS (Infrared Absorption Spectroscopy) in Kombination mit TDS (Thermo Desorption Spectroscopy) an ultradünnen Eisfilmen, auf Ru(001) bei (Ogasawara *et al.* 2000) durchgeführt worden. Diese IRAS Spektren, aufgenommen bei 38 K bestätigen, dass das NH_3 als Adsorbat über die freien OH Gruppen in der Form $HOH - NH_3$ an die Eisoberfläche gebunden wird und alles NH_3 welches sich innerhalb der ersten Monolage befindet, nach Aufheizen der Probe auf 110 K als NH_4^+ in das Eis hinein diffundiert. Das heißt, dass das NH_3 bei Existenz einer quasi - flüssigen Schicht (Quasi Liquid Layer) innerhalb dieser als NH_4^+ gebunden wird.

Wieviel NH_4^+ innerhalb der QLL gebildet wird, hängt vom Anteil des adsorbierten NH_3 aus der Gasphase auf der Eisoberfläche und damit vom jeweiligen NH_3 Partialdruck und von der Temperatur ab.

Man setzt für das Diffusionsmodell nun voraus, dass durch einen konstanten NH_3 Partialdruck innerhalb der Strömungsröhre eine konstante NH_4^+ - Ionenkonzentration C_0 innerhalb der QLL aufrecht erhalten wird.

Man könnte die Aufnahme des NH_3 aus der Gasphase durch die QLL in erster Näherung auch über das Henry - Gesetz beschreiben und so - bei bekannter Henry - Konstante die $NH_3(aq)$ - Konzentration innerhalb der QLL mit dem Partialdruck in der Gasphase verbinden. Da die Henry - Konstante nur für Temperaturen größer 0 °C bekannt ist (Pruppacher *and* Klett 2000) und für die Dicke der QLL sehr unterschiedliche Werte in der Literatur angegeben werden, wäre diese Methode allerdings nur für eine Abschätzung geeignet.

Man nimmt weiterhin an, dass sich das System im Gleichgewicht befindet, da der Transport von NH_3 aus der Gasphase zur Eisoberfläche und die Lösung des NH_3 innerhalb der

dünnen Quasiflüssigen Schicht (QLL) der Eisoberfläche schnell ist, im Vergleich zur langsamen Diffusion in den Eiskristall hinein. In Abb.(5.1) sind die Annahmen zur Erklärung der Ergebnisse zur NH_3 - Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle schematisch dargestellt.

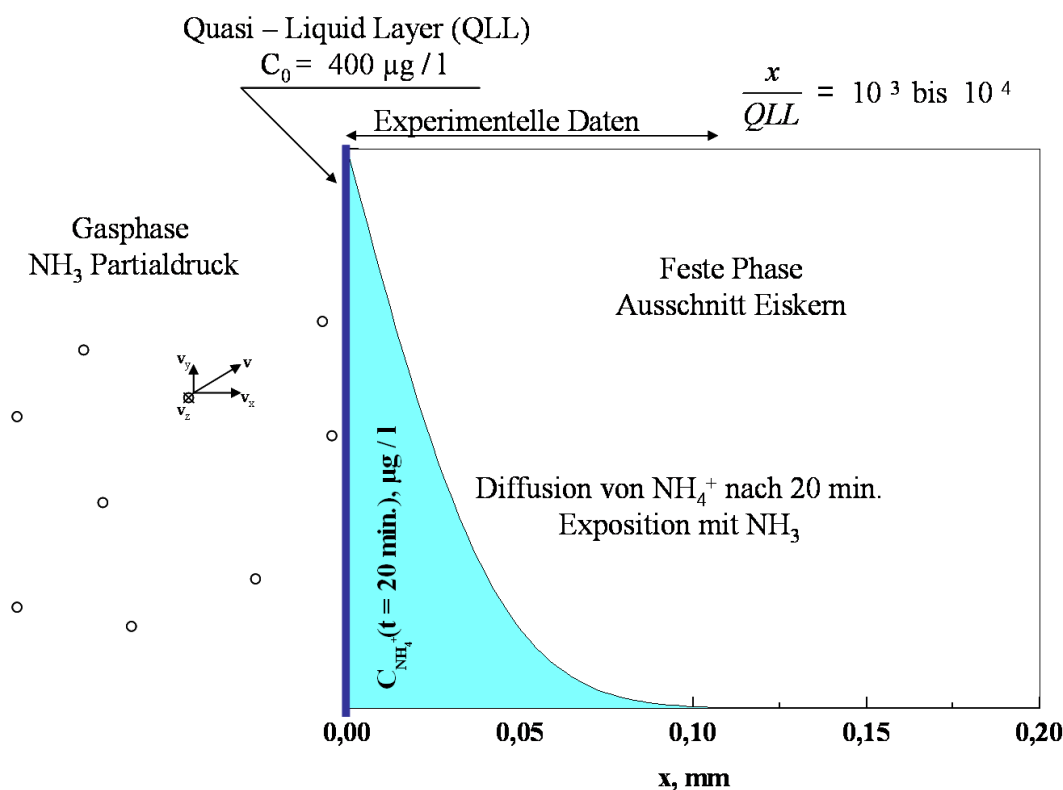


Abbildung 5.1: Veranschaulichung des Modells zur Aufnahme von NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle unter vereinfachter Annahme der Diffusion in einen halb-unendlichen Festkörper

In Abb.(5.1) links ist die Gasphase, entsprechend einem NH_3 - Partialdruck, angedeutet.

Trifft nun ein NH_3 Molekül auf die Eisoberfläche, so wird es dort adsorbiert und bleibt für die Zeit τ_{res} (Gl.(2.22)) auf der Oberfläche und desorbiert wieder. Für diesen Prozess sind die attraktiven Kräfte für die Wasserstoffbrückenbindung des NH_3 an die freien OH Gruppen auf der Eisoberfläche gemäß Kapitel(2.4.2) verantwortlich.

Während der Residenzzeit τ_{res} kann sich nun innerhalb der QLL, in Abb.(5.1) angedeutet als dicke dunkle Linie, NH_4^+ bilden, welches dann durch Diffusion in den Eiskristall hinein gelangt.

Man geht davon aus, dass bei konstantem NH_3 - Partialdruck in der Gasphase während

der Exposition der Eiskristalle, die Rate des innerhalb der QLL gebildeten NH_4^+ ebenfalls konstant bleibt.

Die NH_4^+ - Ionenkonzentration, die man nach der Exposition der Eiskristalle mit NH_3 im Schmelzwasser findet, entspricht dem Anteil, des auf der Oberfläche gebildeten NH_4^+ , welches innerhalb der Expositionszeit t_{exp} in den Eiskristall hinein diffundiert ist. Die Schmelzwasserkonzentration ließe sich dann mathematisch wie folgt ausdrücken:

$$C_{NH_4^+}(x_{exp}, t_{exp}) = C_0 \int_{x=0}^{x_{exp}} \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{NH_4^+} t_{exp}}}\right) \right] dx \quad (5.3)$$

Dabei entspricht t_{exp} der Expositionszeit, x_{exp} der Eindringtiefe des NH_4^+ in den Eiskristall bei gegebenem Diffusionskoeffizienten $D_{(NH_4^+)}$.

Die Größe C_0 ausgedrückt als Schmelzwasserkonzentration in $\mu g/l$ entspricht einer konstanten Oberflächenbedeckung von NH_4^+ , welche, abhängig vom jeweiligen NH_3 Partialdruck, innerhalb der QLL gebildet wird und legt die Randbedingungen gemäß Gl.(5.1) fest. Die Konzentration C_0 würde man erhalten, wenn sich bei gegebenem NH_3 Partialdruck alle auf der Oberfläche der QLL gebildeten NH_4^+ - Ionen in einem Liter Lösung befinden würden.

$C_{NH_4^+}(x_{exp}, t_{exp})$ ist die Konzentration, die man nach der Exposition der Eiskristalle mit NH_3 über einer bestimmte Zeit t_{exp} tatsächlich im Schmelzwasser findet. Das ist der Anteil, der ausgehend von einer konstanten Oberflächenbedeckung mit NH_4^+ innerhalb der QLL, ausgedrückt durch die Startkonzentration C_0 in $\mu g/l$, durch reine Diffusion in das Eis gelangt ist.

Die Auswertung des Integrals in Gl.(5.3) für verschiedene Expositionszeiten ergibt allgemein eine Wurzelfunktion. Für die NH_4^+ - Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der Expositionszeit t_{exp} gilt:

$$C_{NH_4^+}(x_{exp}, t_{exp}) = a\sqrt{t_{exp}} = \sqrt{a^2 t_{exp}} \quad (5.4)$$

Dabei hängt a implizit vom Diffusionskoeffizienten $D_{NH_4^+}$ und der Oberflächenbedeckung entsprechend einer Konzentration C_0 ab. Daher ist es zur Auswertung der Daten durch das Modell nicht nötig, den Diffusionskoeffizienten $D_{NH_4^+}$ oder C_0 explizit zu kennen. Für eine beliebige Expositionszeit t kann der Zusammenhang in Gl.(5.4) allgemein wie folgt ausgedrückt werden:

$$C_{NH_4^+}(t) = a(x(D_{NH_4^+}, C_0))\sqrt{t} = \sqrt{a^2(x(D_{NH_4^+}, C_0)) \cdot t} \quad (5.5)$$

Zur Bestätigung des Zusammenhangs in Gl.(5.5) zwischen Expositionszeit, t_{exp} , und der resultierenden NH_4^+ - Ionenkonzentration, $C_{NH_4^+}(t)$, ist das Integral in Gl.(5.3) hier mit $D =$

$10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ und einem $C_0 = 390 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$ für Expositionszeiten von $t_{exp} = 25 \text{ sec}$ bis 3600 sec numerisch ausgewertet worden (ORIGIN User's Manual Vers. 5), (Press *et al.* 1992). Dabei entspricht die Ausgangskonzentration C_0 von $390 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$ etwa der Bedeckung mit NH_4^+ aus dem Strömungsadsorptionsexperiment mit purem Eis bei einer Temperatur von $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1.5 ppmv NH_3 in der Gasphase.

Die Werte der numerischen Auswertung des Integrals Gl.(5.3) in Abb.(5.2) sind daher direkt mit den Resultaten in Abb.(5.7) und Abb.(5.8) aus den Strömungsadsorptionsexperimenten bei -7°C und 1.5 ppmv NH_3 - Volumenmischungsverhältnis vergleichbar.

In Abb.(5.2) oben ist, ausgehend von einer bestimmten Oberflächenkonzentration $C_0 = 390 \mu\text{g}/\text{l}$, der Verlauf der theoretisch berechneten NH_4^+ - Ionenkonzentration in x -Richtung in den Eiskristall hinein, nach einer bestimmten Expositionszeit t_{exp}^i dargestellt. Der Index i steht für eine feste Expositionszeit t_{exp}^i für die die Funktion analog zu Gl.(5.2), hier bezeichnet mit $C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i)$, ausgewertet worden ist. In Abb.(5.2) ist der Konzentrationsverlauf $C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i)$ für ($i = 1 \dots 11$) Expositionszeiten zu sehen. Dabei wird der Konzentrationsverlauf $C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i)$, bei gegebener Expositionszeit t_{exp}^i und gegebener Oberflächenkonzentration C_0 , in x Richtung in den Eiskristall hinein, wie folgt ausgedrückt:

$$C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i) = C_0 \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{\text{NH}_4^+} t_{exp}^i}} \right) \right] \quad (5.6)$$

Die dicke schwarze Linie in Abb.(5.2) zeigt den Konzentrationsverlauf für die angenommene Expositionszeit $t_{exp}^7 = 1200 \text{ sec}$. Die numerische Integration von $x = 0$ bis zur maximalen Eindringtiefe x_{exp}^i über den Funktionsverlauf $C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i)$, in Abb.(5.2) oben als graue Fläche dargestellt, ergibt dann die Gesamtkonzentration $C_{\text{NH}_4^+}(abs)$ an NH_4^+ , welches nach einer bestimmten Expositionszeit t_{exp}^i durch Diffusion in den Eiskristall gelangt ist und als resultierende NH_4^+ - Schmelzwasserkonzentration aus der Analyse der exponierten Eiskristalle hervorgeht. Die Datenpunkte (\circ) in Abb.(5.2) unten ergeben sich aus der Integration von $C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i)$ wie folgt:

$$C_{\text{NH}_4^+}(abs) = \int_{x=0}^{x=x_{exp}^i} C_{\text{NH}_4^+}(x, t_{exp}^i) dx = a(x_{exp}^i(D_{\text{NH}_4^+}, C_0)) \sqrt{t_{exp}^i} \quad (5.7)$$

Die Beispielrechnung in Abb.(5.2) bestätigt also allgemein den Zusammenhang in Gl.(5.5) für die resultierende NH_4^+ - Ionenkonzentration im Schmelzwasser der Eiskristalle nach der Exposition über eine Zeit t .

Diese Funktion in Gl.(5.5) wird, wie im folgenden Kapitel(5.3) beschrieben, mittels Levenberg - Marquardt - Algorithmus (Press *et al.* 1992) (ORIGIN User's Manual Vers. 5) an die experimentellen Daten angepasst, wobei a der Fit - Parameter ist. Es besteht nur eine

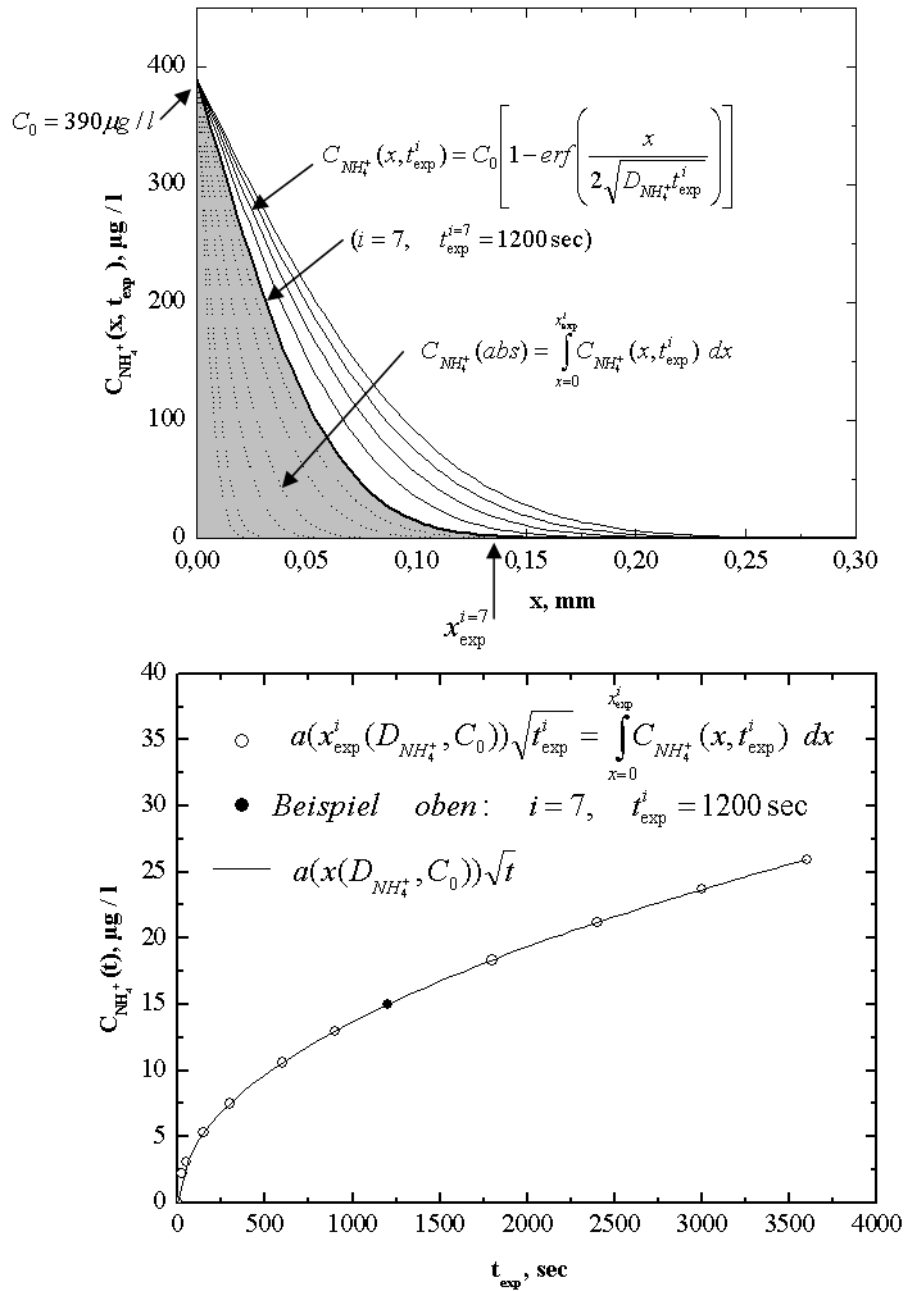


Abbildung 5.2: Auswertung von Gl.(5.2) für 11 verschiedene Expositionszeiten $t_{exp}^i = 25, 50, 150, 300, 600, 900, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 \text{ sec}$, bei einer Konzentration $C_0 = 390 \mu\text{g/l}$ und einem Diffusionskoeffizienten von $D = 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$

Abhängigkeit von der Expositionszeit t_{exp} . Die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten ist für die Kurvenanpassung also nicht notwendig.

Der Algorithmus zeigt, ob die getroffenen Annahmen mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sind. Zur Festlegung der Einheiten für den Parameter a bei der Parameterisierung der experimentellen Daten $\mu g^2/l^2 sec$ oder $\mu g^2/l^2 min$ wird der Fit - Parameter a quadriert und unter die Wurzel in Gl.(5.5) geschrieben.

5.2 Modell zu Adsorptionsexperimenten mit NH_3 und kontaminiertem Eis

Bei den Eiskristallen auf deren Oberfläche nach der Exposition mit SO_2 , SO_3^{2-} bzw SO_4^{2-} Ionen gebildet wurden, verhält sich die NH_3 - Aufnahme etwas anders als bei reinen Eiskristallen. Man geht davon aus, dass es innerhalb der QLL zu einer Ammoniumsulfid - bzw. Ammoniumsulfatbildung kommt.

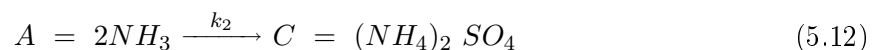
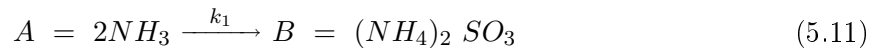
In wässriger Lösung wird die Reaktion in schwefeliger Säure H_2SO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4 zu Ammoniumsulfid bzw. Ammoniumsulfat durch folgende Reaktionsgleichungen ausgedrückt:



Allgemeiner formuliert mit den Ratenkonstanten k_1 und k_2 werden nach (Levine 2003) zwei miteinander konkurrierende irreversible Reaktionen erster Ordnung angesetzt.



Für die beiden konkurrierenden Reaktionen wird in Anlehnung an die Ergebnisse aus der Molekülmodellierung in Kapitel(2.5), Abb.(2.14) mit Tabelle (2.4) und Abb.(2.15) mit Tabelle(2.5) nur die Bildung von Ammoniumsulfid mit der Ratenkonstante k_1 und Ammoniumsulfat mit der Ratenkonstante k_2 auf der Eisoberfläche angenommen. Man nimmt außerdem an, dass die Reaktionen bei der Adsorption auf der Eisoberfläche im Gegensatz zur wässrigen Lösung, beschrieben durch die Reaktionsgleichungen Gl.(5.8) und Gl.(5.9), irreversibel sind.



Dabei ist die Abnahme der Substanz A , hier NH_3 , durch die folgende Ratengleichung nach (Levine 2003) beschrieben:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2) [A] \quad \text{mit} \quad [A] = [A_0] e^{-(k_1+k_2)t} \quad (5.13)$$

Dabei bezeichnet $[A_0]$ die Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Zunahme der Substanz B und C ist durch die folgenden Ratengleichungen beschrieben:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A_0] e^{-(k_1+k_2)t} \quad (5.14)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2[A_0] e^{-(k_1+k_2)t} \quad (5.15)$$

Die Integration von Gl.(5.14) und Gl.(5.15) ergibt die Gesamtkonzentration $[B]$ der Substanz B , hier Ammoniumsulfid, und die Gesamtkonzentration $[C]$ der Substanz C , hier Ammoniumsulfat, nach einer Zeit t :

$$[B] = \frac{k_1[A_0]}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (5.16)$$

$$[C] = \frac{k_2[A_0]}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Die Summe der beiden Konzentrationen $[B]$ und $[C]$ ergibt dann das gesamte NH_3 welches nach einer Zeit t auf der Eisoberfläche als Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfat gebunden wurde. Es gilt:

$$[B] + [C] = [A_0](1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (5.17)$$

oder allgemein mit $(k_1 + k_2) = k_{ges} = 1/b$ und $[A_0] = C_{sat}$:

$$C_{NH_4^+}(Reaktion) = C_{sat}(1 - \exp(-\frac{t}{b})) \quad (5.18)$$

Die NH_4^+ Bildung bei der NH_3 Exposition der Eiskristalle mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} auf der Eisoberfläche, wird nun durch die Überlagerung der Funktion zur Beschreibung der Diffusion in den Eiskristall in Gl.(5.5) und der Reaktion zu Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfat auf der Eisoberfläche in Gl.(5.18) beschrieben.

$$C_{NH_4^+} = C_{sat}(1 - \exp(-\frac{t}{b})) + a\sqrt{t} \quad (5.19)$$

Dabei ist:

$C_{NH_4^+}$ = gemessene NH_4^+ Ionenkonzentration in $\mu g/l$ im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle

C_{sat} = Sättigungskonzentration in $\mu g/l$, b = Zeitkonstante, sec

a = Parameter für die Diffusion, t = Expositionszeit, sec

C_{sat} kann als eine Sättigungskonzentration auf der Oberfläche betrachtet werden, b ist die zugehörige Zeitkonstante, a wieder der Parameter für die langsame Diffusion in den Festkörper. Der erste Term in Gl.(5.19) kann als Dissoziationsreaktion des NH_3 mit SO_3^{2-} bzw SO_4^{2-} auf der Eisoberfläche gesehen werden.

Die Anionen beeinflussen die Bereitschaft des NH_3 mit der Eisoberfläche zu reagieren. Nach einer Zeit t ist die Sättigungskonzentration C_{sat} erreicht und die Diffusion von NH_4^+ ist wieder der dominierende Prozess.

Die Experimente zeigten auch, dass der Wert für die Sättigungskonzentration C_{sat} durch den Anteil der SO_3^{2-} bzw SO_4^{2-} Ionen auf der Eisoberfläche beeinflusst wird.

Es konnte außerdem beobachtet werden, dass die Zeitkonstante b von der Temperatur abhängt. Aus den Experimenten bei $-20^\circ C$ ergibt sich im Vergleich zu denen bei $-7^\circ C$ ein etwa doppelt so großer Wert für b .

Das kann auf die unterschiedliche Ausprägung der quasiflüssigen Schicht (QLL) auf der Eisoberfläche bei den beiden Temperaturen zurückgeführt werden. Bei den Experimenten zur Aufnahme von NH_3 durch reines Eis ist das so nicht beobachtet worden.

5.3 Anwendung der Modelle, χ^2 - Minimierung nach Levenberg - Marquardt

Für die Daten aus dem Strömungsadsorptionsexperiment wurde eine χ^2 Minimierung nach Levenberg - Marquardt durchgeführt. Diese ist besonders gut geeignet für die Anpassung experimenteller Daten an nichtlineare Funktionen. Dazu kam die kommerzielle Software Origin60 (ORIGIN User's Manual Vers. 5) zum Einsatz. Der Datensatz y_i soll dabei an eine geeignete Funktion $f(x_i)$ angepasst werden, wobei x_i die unabhängige Variable darstellt. Man nimmt an, dass jedes y_i mit einem Fehler σ_i behaftet ist. Die Streuung der Messwerte um deren Mittelwert ist normalverteilt. Für χ^2 gilt (Barlow 1995) (Press *et al.* 1992):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - f(x_i)]^2}{\sigma_i^2} \quad (5.20)$$

N = Zahl der Messwerte

Wird der Datensatz gut durch die gewählte Funktion $f(x_i)$ beschrieben, muss die Abweichung der Datenpunkte im Bereich der Fehler σ_i liegen. Die Güte der Kurvenanpassung wird durch die Auswertung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\chi^2, f)$ beurteilt. f bezeichnet die Zahl der Freiheitsgrade, welche der Zahl der Datenpunkte N minus der Zahl der Parameter p der verwendeten Fit - Funktion $f(x_i)$ entspricht. Die Daten aus der NH_3 - Exposition von dendritischen Eiskristallen ohne einen größeren Anteil an Fremdionen auf der Eisoberfläche wurden durch die Wurzelfunktion analog zu Gleichung (5.5) angepasst.

$$C_{NH_4^+}(t) = a\sqrt{t} \quad (5.21)$$

Dabei ist a der Fit Parameter, die Expositionszeit t die unabhängige Variable, $C_{NH_4^+}(t)$ die gemessene NH_4^+ Ionenkonzentration in $\mu g/l$ im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle die abhängige Variable.

Zu Grunde gelegt wurde das in Kapitel(5.1) eingeführte Diffusionsmodell. Das heißt, der wesentliche Prozess, der gemessen wurde, ist die Diffusion von NH_4^+ von der Eisoberfläche in den Eiskristall hinein.

Die Daten aus den NH_3 Adsorptionsexperimenten an Eisoberflächen mit Fremdionenanteil SO_3^{2-} bzw. SO_4^{2-} werden durch die Beziehung in Gl.(5.19) beschrieben.

$$C_{NH_4^+}(t) = C_{sat}(1 - \exp(-\frac{t}{b})) + a\sqrt{t} \quad (5.22)$$

Dabei sind die Fit Parameter C_{sat} , die Sättigungskonzentration, b eine Zeitkonstante, a der Parameter für die langsame Diffusion. Die Expositionszeit t ist wieder die unabhängige Variable und $C_{NH_4^+}(t)$, analog zu Gl.(5.21), die abhängige Variable. Bei der späteren Parameterisierung dieser Daten ist a während der Kurvenanpassung konstant gehalten worden. Für a ist der Wert aus den Adsorptionsexperimenten mit reinem Eis, durchgeführt beim NH_3 Volumenmischungsverhältnis von 1.5 *ppmv* und der jeweils gegebenen Temperatur, angenommen worden.

Zum Test der Modelle (5.21), (5.22) wird die χ^2 Minimierung mit folgenden Annahmen durchgeführt. Zunächst wird für σ_i nur der reine Messfehler jeder einzelnen Messung berücksichtigt. Diese Fehler ergeben sich direkt aus der Analytik der Proben. Jeder Datenpunkt resultiert aus der Differenz der exponierten Probe und seinem zugehörigen Blindwert. Die Fehler aus der Analytik des jeweiligen Blindwerts und der exponierten Probe tragen zum Gesamtfehler Δy_A^i bei. ORIGIN 60 stellt dazu verschiedene Routinen zur Verfügung (ORIGIN User's Manual Vers. 5), (Press *et al.* 1992). Im allgemeinen wird für χ^2 folgender Ansatz definiert. Für eine abhängige Variable y_i mit der Fit-funktion $f(x_i, p_1, p_2, \dots)$ und den unabhängigen Variablen x_i folgt.

$$\chi^2 = \frac{1}{(n_{eff} - p)} \sum_{i=1}^N w_i [y_i - f(x_i, p_1, p_2, \dots)]^2 \quad (5.23)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (5.24)$$

Dabei ist p die Zahl der Parameter (hier $p = 1$ in Gl.(5.5) und 3 in Gl.(5.19)) der FIT - Funktion $f(x_i, p_1, p_2, \dots)$, und n_{eff} die Zahl der Datenpunkte (hier zwischen 9 und 20 Datenpunkte). Die Differenz $(n_{eff} - p) = f$ bezeichnet die Zahl der Freiheitsgrade. Wird für w_i der Ausdruck in Gl.(5.24) angesetzt, bezeichnet die Wichtung den Messfehler der einzelnen Messung. Dies wird in der FIT - Prozedur im Programm ORIGIN mit "instrument" deklariert (ORIGIN User's Manual Vers. 5).

In einer zweiten Analyse der Daten wird die Streuung der einzelnen Messwerte $y_A^i(t_j)$ zu jeder Expositionszeit t_j berücksichtigt. Diese beruht auf Abweichungen bei der Probenträgerbelegung und Unterschieden in den Blindwerten aus den jeweiligen Einzelexperimenten. Zu jeder Expositionszeit t_j wurden mehrere Einzelexperimente durchgeführt. Für die Gewichtung w_j wird folgende Annahme getroffen.

$$w_j = \frac{1}{y_j} \quad (5.25)$$

Diese Routine wird in Origin mit "statistisch" bezeichnet (ORIGIN User's Manual Vers. 5) und bezieht sich auf die Streuung der Datenpunkte. Um die Güte der Kurvenanpassung zu beurteilen, wurde zu jedem χ^2 der Wert für $P(\chi^2)$ ermittelt.

In einem dritten Schritt wurden beide Verfahren auch für die Mittelwerte von $y_A^i(t_j)$ angewendet. Aus den Werten der Einzelexperimente zu jeder Expositionszeit t_j wurde der Mittelwert \bar{y}_j

$$\bar{y}_A(t_j) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_A^i(t_j) \quad (5.26)$$

$n =$ Zahl der Meßwerte, $y_A^i(t_j) =$ Messwert zur Expositionszeit t_j

und die Standardabweichung $\Delta y(t_j)$ ermittelt.

$$\Delta y_A(t_j) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_A^i(t_j) - \bar{y}_A(t_j))^2} \quad (5.27)$$

In den Abbildungen Abb.(5.3) bis Abb.(5.10) sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung für die Experimente zur NH_3 Aufnahme durch reine Eiskristalle zu sehen. Im wesentlichen zeigt sich eine gute Beschreibung der experimentellen Daten durch das angenommene Modell.

Die Durchführung der Kurvenanpassungen an die experimentellen Daten mit unterschiedlichen Annahmen für die Gewichtung w_i erstens als Maß für die Streuung der Datenpunkte (5.25) und zweitens mit dem eigentlichen Messfehler des Einzelerperiments w_i aus Beziehung in Gl.(5.24) soll Aufschluß über die Tauglichkeit der Fit - Funktionen (5.21) und (5.22) zur Parameterisierung der experimentellen Resultate geben. Sehr deutlich zeigen sich die Unterschiede zwischen den beiden Verfahren (5.25) und (5.24) bei den Messungen an der Nachweisgrenze wie in Abb.(5.5) zu sehen. Diese Ergebnisse aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit reinem Eis bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und der Exposition mit 1.5 ppmv NH_3 weisen eine große Streuung bei den Einzelmessungen auf. Entsprechend wirkt sich das auf das FIT - Verfahren aus Abb.(5.5). Für die Mittelwerte aus den Einzelmessungen, zu sehen in Abb.(5.6), wird die NH_3 Aufnahme hingegen wieder gut durch das Modell beschrieben. Die Standardabweichung ist allerdings aufgrund der Streuung der Einzelmessungen groß, so daß σ_i für die χ^2 - Minimierung überschätzt wird, welches zu einem zu kleinen χ^2 führt (Barlow 1995). Auf die Mittelwerte der Einzelmessungen wird ebenfalls das Verfahren (5.25) zur Kurvenanpassung angewendet.

Trotz der starken Vereinfachung der Diffusion in einen halbunendlichen Festkörper wird klar, dass dieses Modell zur Beschreibung der experimentellen Daten wesentlich besser geeignet ist, als beispielsweise ein linearer Fit durch 0.

Dies ist in den Abbildungen (5.3) bis (5.12) dargestellt. Für die Ergebnisse aus den Experimenten bei $-7\text{ }^\circ\text{C}$ und 1.5 ppmv NH_3 , zu sehen in Abb.(5.7), stimmen die Kurvenanpassungen aus beiden Verfahren (5.25) und (5.24) sehr gut überein. Die beiden zu großen Werte bei Expositionszeiten von 20 min. und 60 min. werden durch die Gewichtung w_i als Ausreißer berücksichtigt. Bei der Bildung des Mittelwertes ist das nicht so günstig Abb.(5.8), so daß hier die direkte Anpassung an die Daten das bessere Verfahren ist.

Betrachtet man die Datenauswertung in Abb.(5.3) und in Abb.(5.7) so wird klar, dass die Ergebnisse der Messungen bei den langen Expositionszeiten im Experiment von 20 bis 60 min. möglichst genau sein sollten. Dies ist entscheidend dafür, welche Fit - Funktion bei der Extrapolation auf O am besten geeignet ist. Die Ergebnisse in Abb.(5.3) und in Abb.(5.7) zeigen dass die Fit - Funktion in Gl.(5.5) des Diffusionsmodells besser zu den experimentellen Daten passt als ein linearer Fit.

Die Ergebnisse der χ^2 - Minimierung für die experimentellen Daten der Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis sind in den Tabellen (A.1) bis (A.5) zusammengefasst. Die Ergebnisse der χ^2 - Minimierung für die experimentellen Daten der Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit Sulfat sind in den Tabellen (A.6) bis (A.8) zusammengefasst.

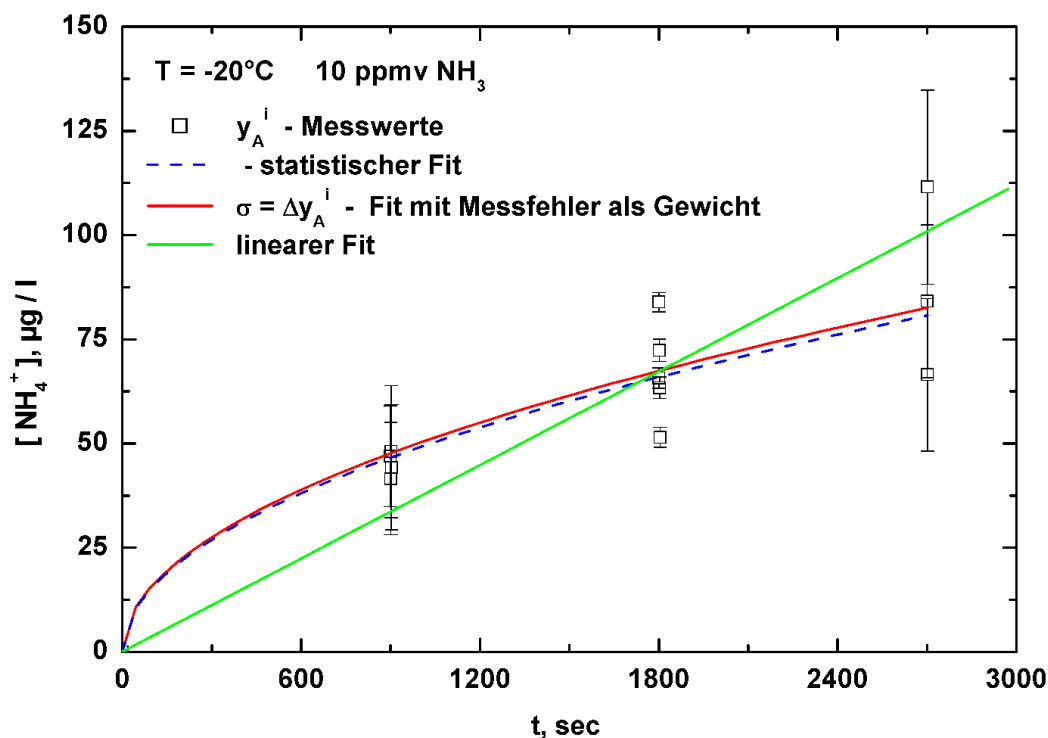


Abbildung 5.3: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit purem Eis bei einer Temperatur von $T = -20^\circ\text{C}$ und 10 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis. Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung mit σ dem Fehler der Einzelmessung ("instrument" Gl.(5.24)). Beide Anpassungen stimmen gut überein. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.1) in den beiden Spalten für die Einzeldaten. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die experimentellen Daten dargestellt

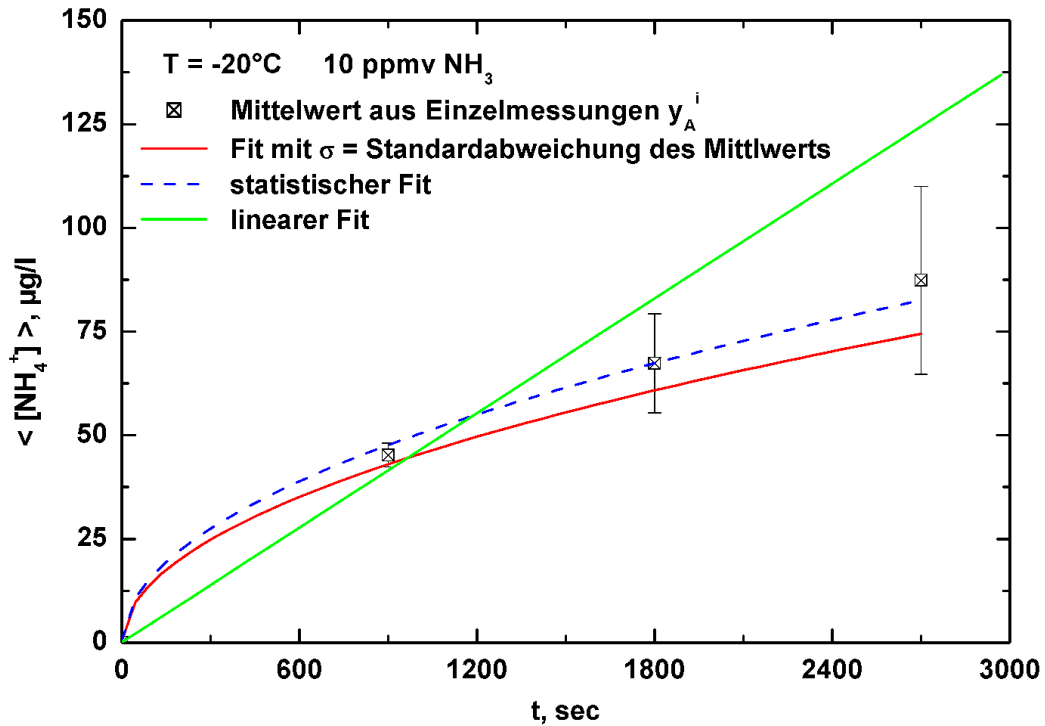


Abbildung 5.4: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.3). Die χ^2 - Minimierung erfolgte wieder mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung mit σ der Standardabweichung vom Mittelwert ("instrument"Gl.(5.24)). Beide Anpassungen stimmen gut überein. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.1) in den beiden Spalten für die Mittelwerte. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die Mittelwerte der experimentellen Daten dargestellt.

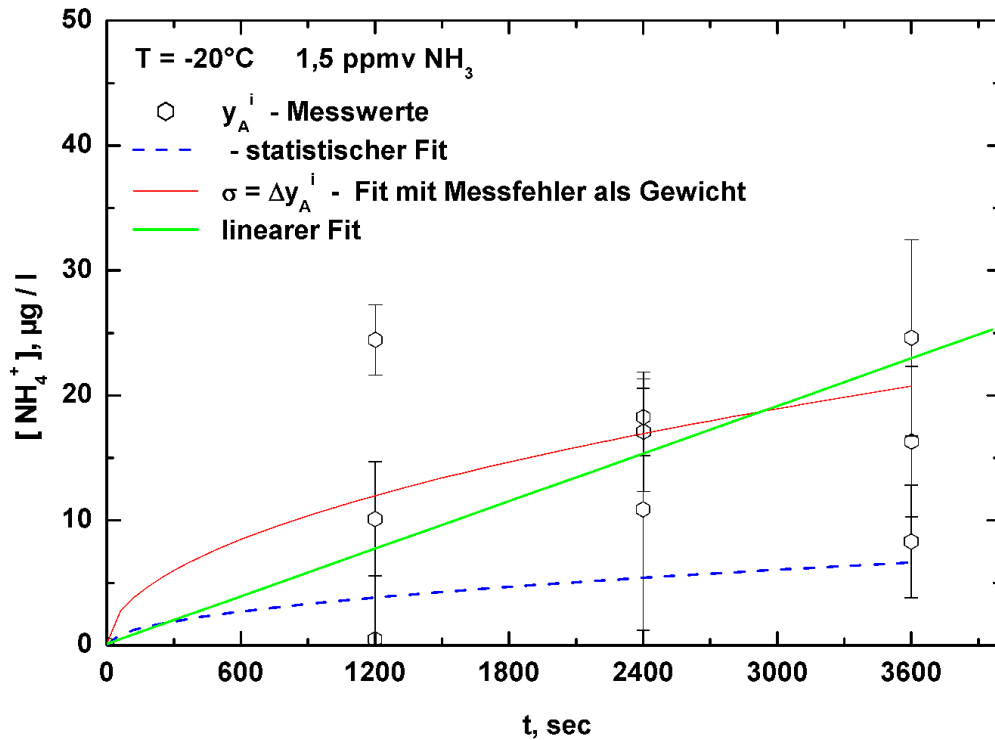


Abbildung 5.5: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit purem Eis bei einer Temperatur von $T = -20^\circ\text{C}$ und $1.5 \text{ ppmv } \text{NH}_3$ Volumenmischungsverhältnis. Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument" Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Man sieht, dass sich beim statischen Fit die große Streuung der Messergebnisse, aufgrund der Messungen an der Nachweisgrenze besonders auswirken. Deshalb unterscheidet sich der statistische Fit deutlich gegenüber dem Fit mit Berücksichtigung des Fehlers jeder Einzelmessung. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.2) in den beiden Spalten für die Einzeldaten. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die experimentellen Daten dargestellt

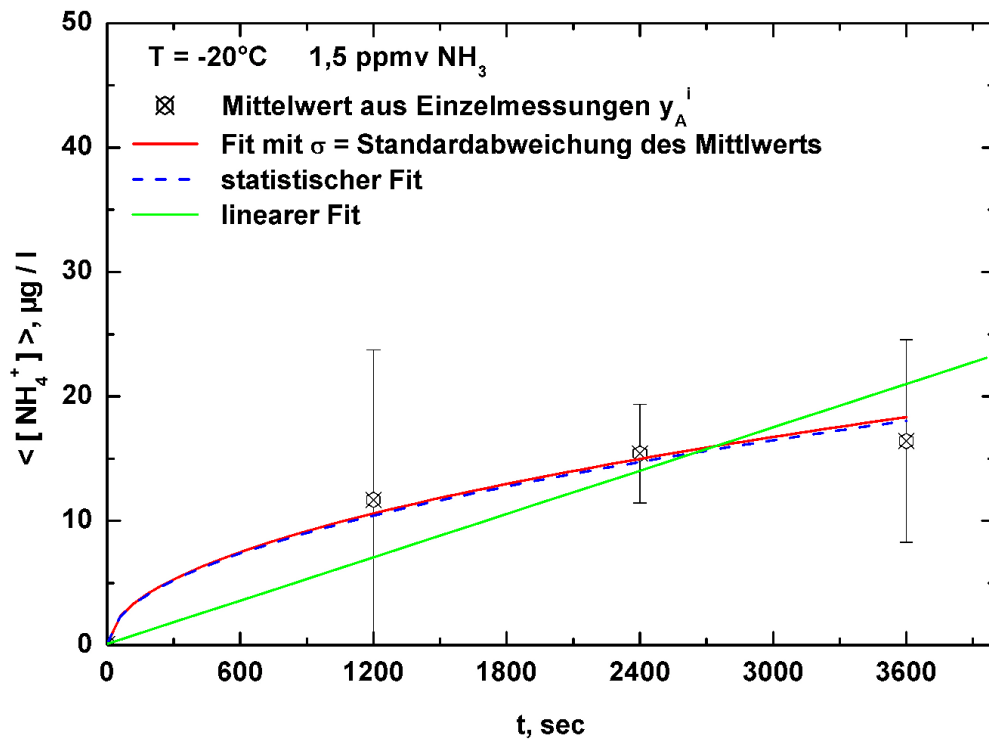


Abbildung 5.6: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.5). Die χ^2 - Minimierung erfolgte wieder mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung mit σ der Standardabweichung vom Mittelwert ("instrument" Gl.(5.24)). Hier stimmen beide Verfahren gut überein. Aufgrund der Streuung der Einzelmessungen ist die Standardabweichung σ um den Mittelwert der Einzelmessungen groß, so dass bei der Kurvenanpassung ein zu kleines χ^2 resultiert (Barlow 1995). Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.2) in den beiden Spalten für die Mittelwerte. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die Mittelwerte der experimentellen Daten dargestellt.

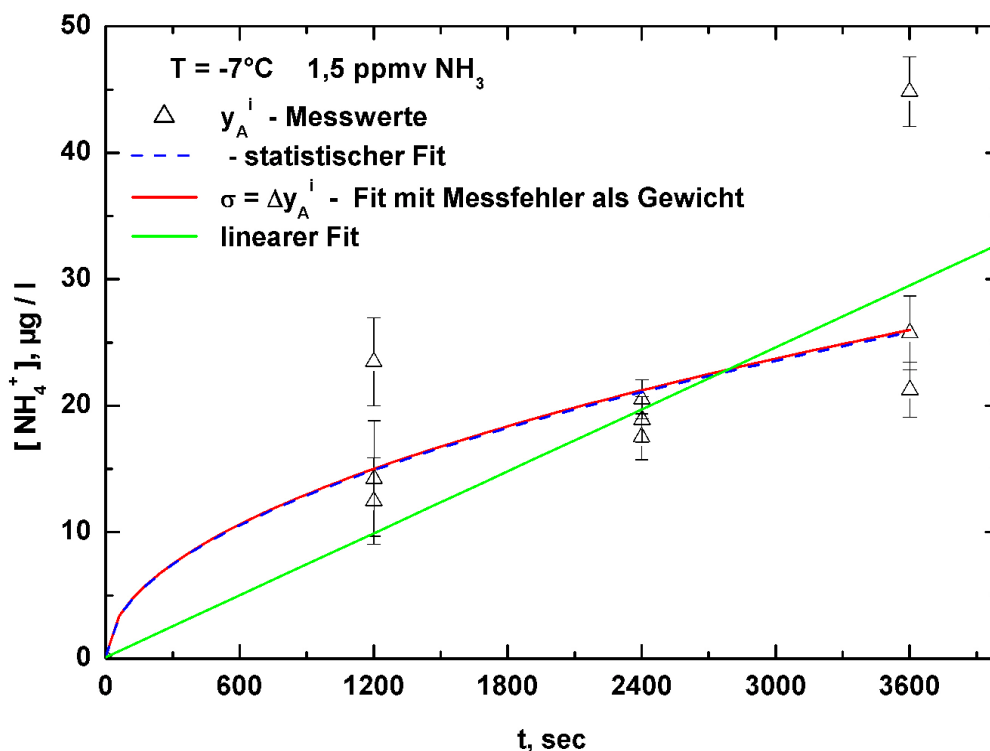


Abbildung 5.7: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit purem Eis bei einer Temperatur von $T = -7^{\circ}\text{C}$ und $1.5 \text{ ppmv } \text{NH}_3$ Volumenmischungsverhältnis. Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument"Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Die Resultate beider Fit-Verfahren stimmen wieder gut überein und die beiden Ausreißer bei den Expositionszeiten von $t_{exp} = 20 \text{ min.}$ und $t_{exp} = 60 \text{ min.}$ werden bei der Kurvenanpassung durch das Levenberg - Marquardt Verfahren auch als solche betrachtet. Dies verdeutlicht die Qualität des angewendeten Fit - Verfahrens. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.3) in den beiden Spalten für die Einzeldaten. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die experimentellen Daten dargestellt.

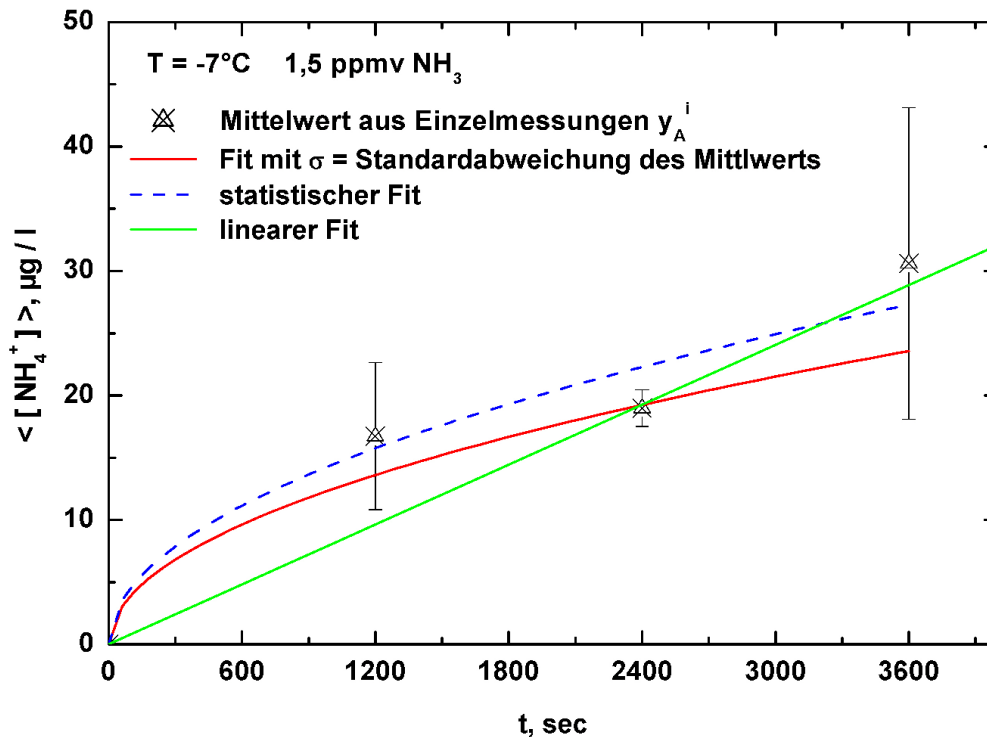


Abbildung 5.8: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.7). Die χ^2 - Minimierung erfolgte wieder mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung mit σ der Standardabweichung vom Mittelwert ("instrument"Gl.(5.24)). Die nichtlineare Kurvenanpassung an die Mittelwerte ist für diese Daten wegen der beiden Ausreißer, zu sehen in Abb.(5.7) nicht so gut geeignet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.3) in den beiden Spalten für die Mittelwerte. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die Mittelwerte der experimentellen Daten dargestellt

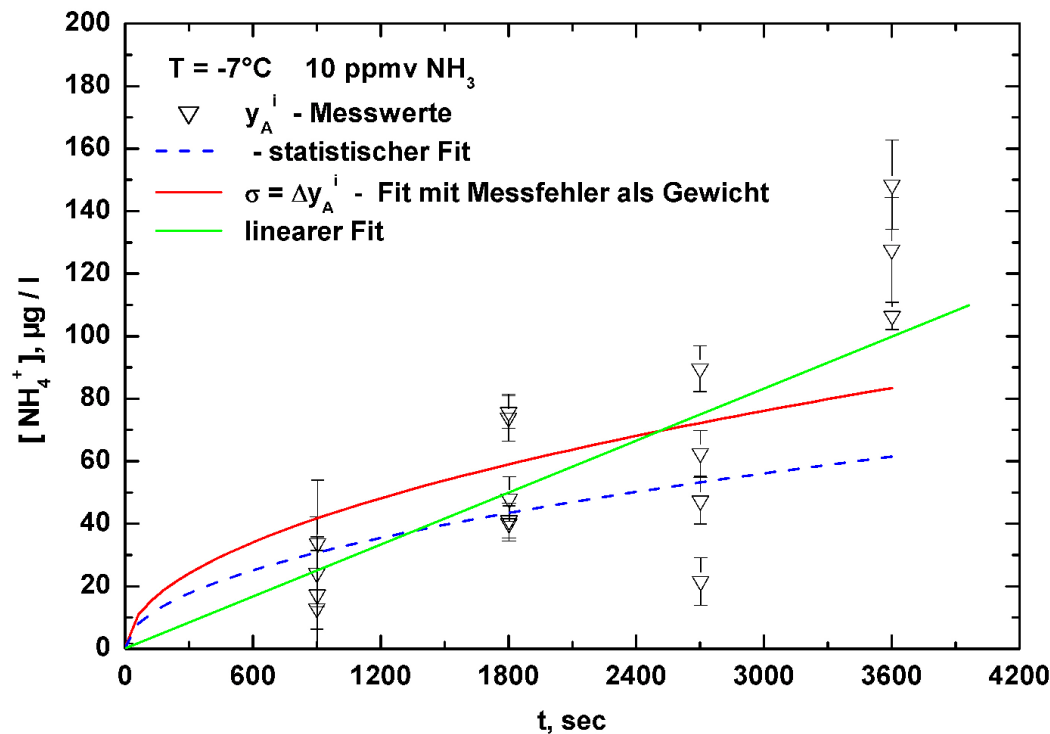


Abbildung 5.9: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptions-experimenten mit purem Eis bei einer Temperatur von $T = -7^{\circ}\text{C}$ und $10 \text{ ppmv } \text{NH}_3$ Volumenmischungsverhältnis. Die χ^2 -Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument" Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Die große Streuung der Einzelergebnisse führt zu einem kleineren Wert für den Fit-Parameter a beim statistischen Fit gegenüber dem instrumentellen Fit. Die Ausreißer bei der Expositionszeit von $t_{exp} = 60 \text{ min.}$ könnten darauf zurückzuführen sein, dass die Annahmen zur Diffusion in den halb-unendlichen Festkörper unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht mehr zutreffen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.4) in den beiden Spalten für die Einzeldaten. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die experimentellen Daten dargestellt.

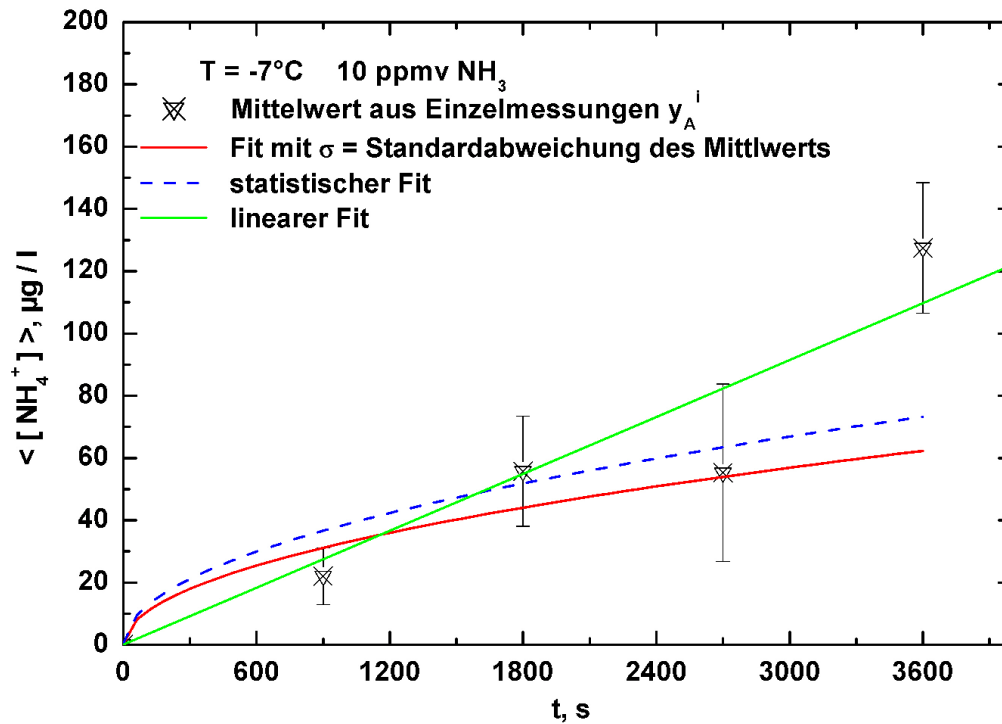


Abbildung 5.10: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.9). Die χ^2 - Minimierung erfolgte wieder mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung mit σ der Standardabweichung vom Mittelwert ("instrument" Gl.(5.24)). Der Ausreißer bei der Expositionszeit von $t_{exp} = 60 \text{ min.}$ könnte wieder auf die nicht mehr zutreffenden Annahmen zur Diffusion in einen halbunendlichen Festkörper zurückzuführen sein. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.4) in den beiden Spalten für die Mittelwerte. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die Mittelwerte der experimentellen Daten dargestellt

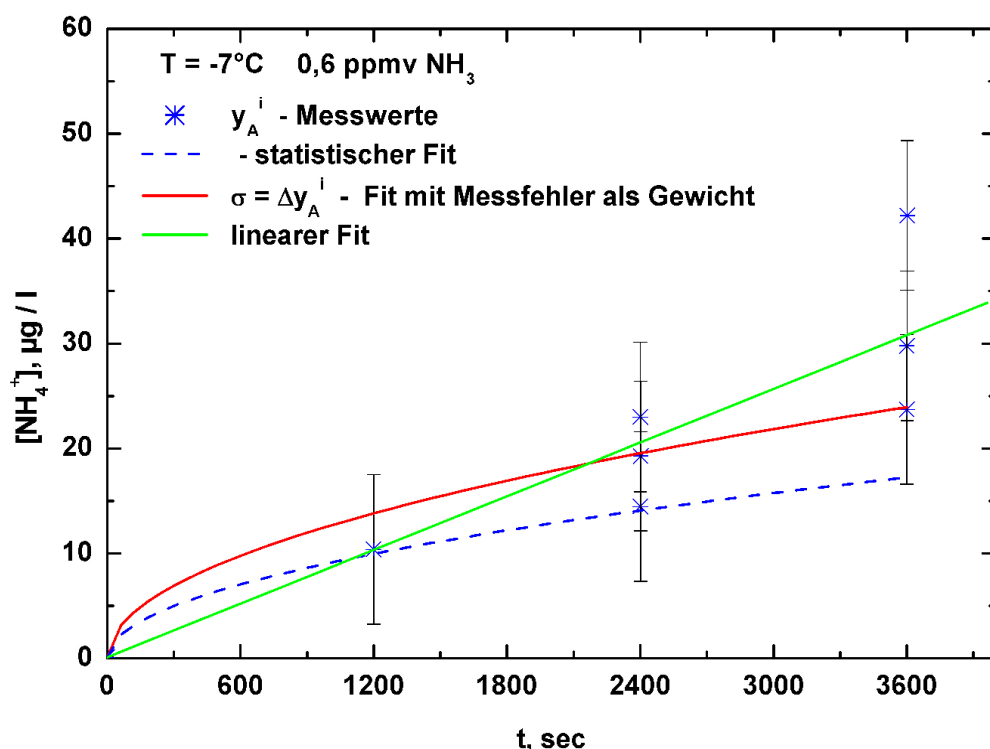


Abbildung 5.11: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit purem Eis bei einer Temperatur von $T = -7^\circ\text{C}$ und $0,6 \text{ ppmv NH}_3$ Volumenmischungsverhältnis. Die χ^2 -Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument"Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Diese Messungen berührten die Nachweisgrenze des Experiments und sind deshalb wenig repräsentativ. Die Daten könnten auch durch einen linearen Fit angepasst werden. Im Vergleich passen die Werte für den Fitparameter a aus der nichtlinearen Kurvenanpassung allerdings gut zu den übrigen Resultaten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.5) in den beiden Spalten für die Einzeldaten. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die experimentellen Daten dargestellt.

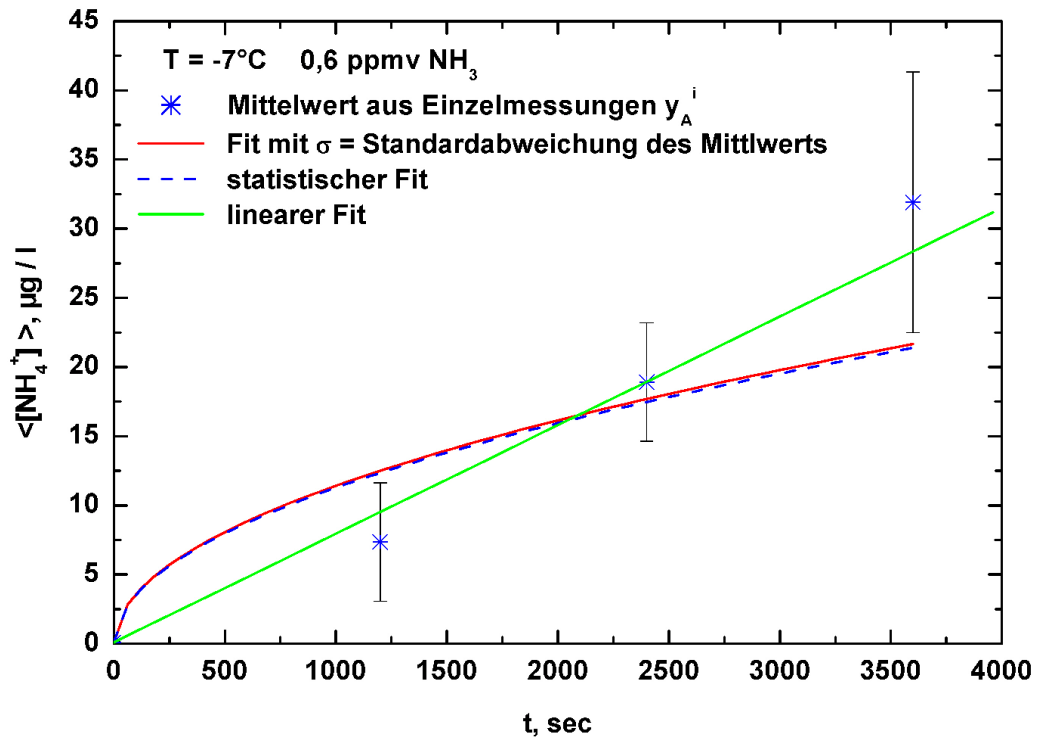


Abbildung 5.12: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.11). Die χ^2 - Minimierung erfolgte wieder mit dem Modell in Gl.(5.5) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung mit σ der Standardabweichung vom Mittelwert ("instrument"Gl.(5.24)). Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.5) in den beiden Spalten für die Mittelwerte. Zum Vergleich ist auch ein linearer Fit an die Mittelwerte der experimentellen Daten dargestellt.

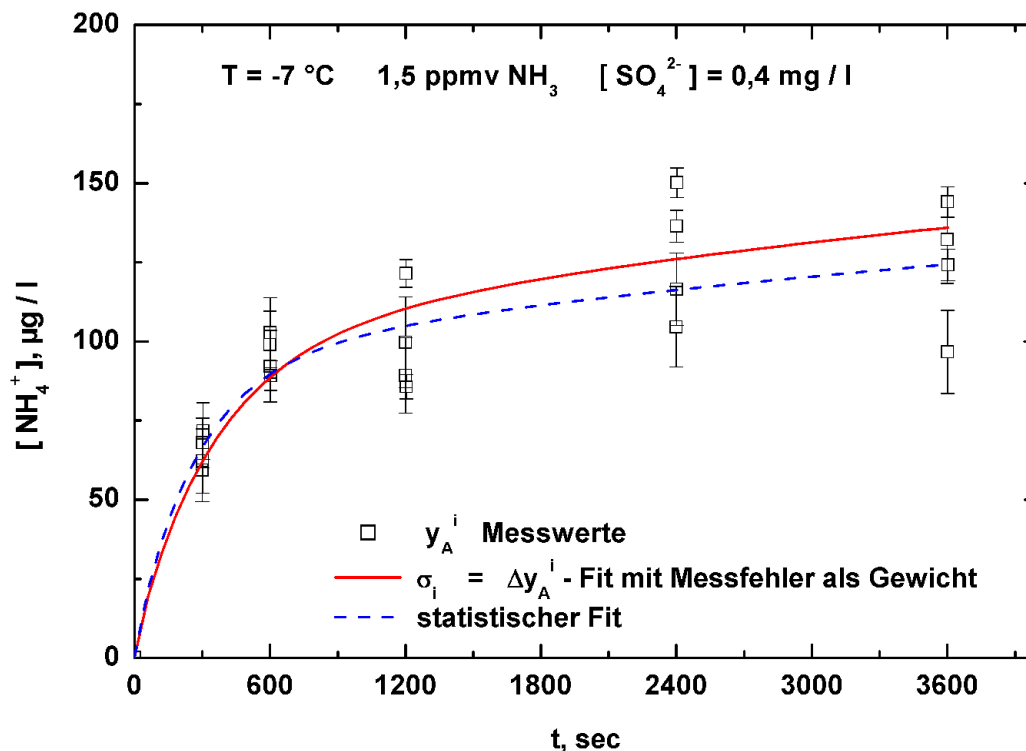


Abbildung 5.13: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit SO_3^{2-} , SO_4^{2-} Ionen auf den Eiskristallen gemessen als Gesamtsulfat von 0.4 mg/l im Schmelzwasser bei einer Temperatur von $T = -7^{\circ}\text{C}$ und einem NH_3 Volumenmischungsverhältnis von 1.5 ppmv . Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.19) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument"Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Die Qualität der Messergebnisse ist durch die erhöhte Aufnahme rate gegenüber purem Eis wesentlich besser, welches sich in den beiden Kurvenanpassungen widerspiegelt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.6) in den beiden Spalten für die Einzeldaten.

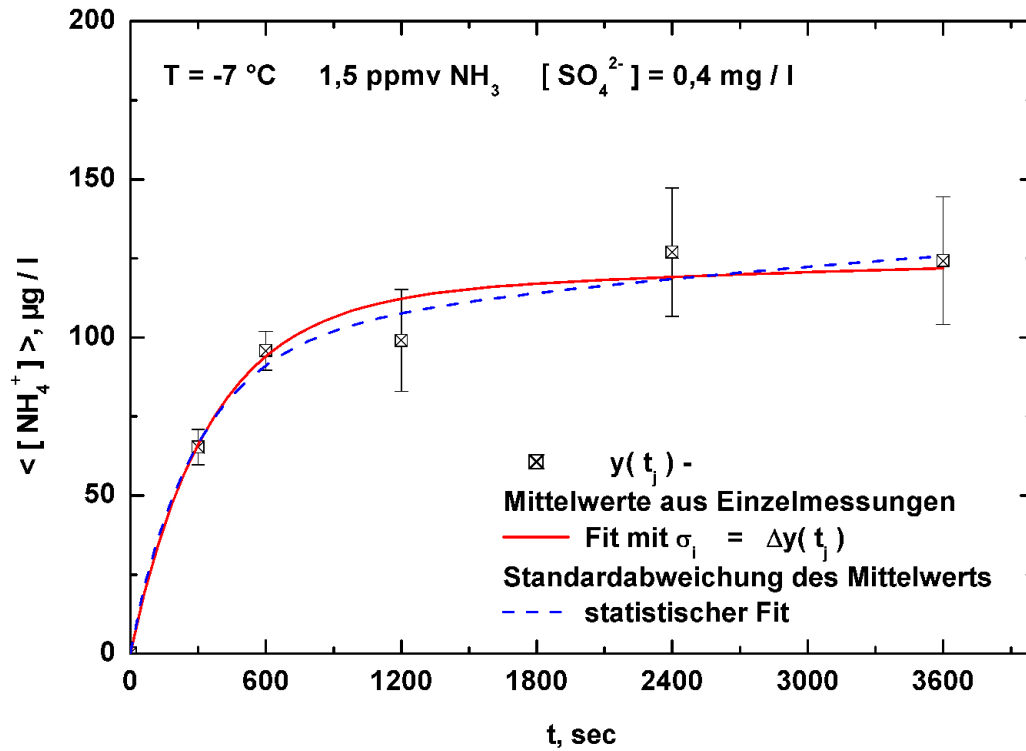


Abbildung 5.14: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.13). Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.19) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument" Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Die beiden Kurvenanpassungen stimmen sehr gut überein, was auf die bessere Qualität der Messergebnisse aufgrund höherer NH_3 - Aufnahme zurückzuführen ist. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.6) in den beiden Spalten für die Mittelwerte.

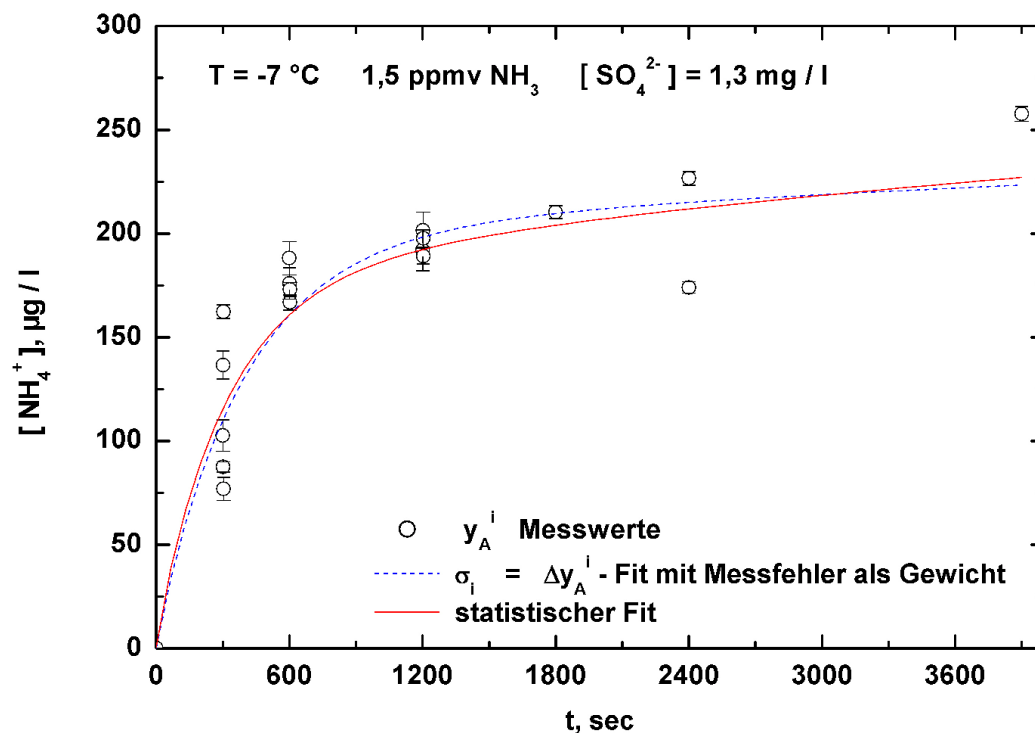


Abbildung 5.15: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit SO_3^{2-} , SO_4^{2-} Ionen auf den Eiskristallen, gemessen als Gesamtsulfat von $1,3\text{ mg/l}$ im Schmelzwasser bei einer Temperatur von $T = -7\text{ °C}$ und einem NH_3 Volumenmischungsverhältnis von $1,5\text{ ppmv}$. Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.19) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument"Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Beide Fit - Resultate stimmen wieder gut überein, wobei die Streuung der Messwerte etwas größer ist als in Abb.(5.13). Die Messfehler für die Einzelmessungen sind relativ zum Signal deutlich kleiner geworden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.7) in den beiden Spalten für die Einzeldaten

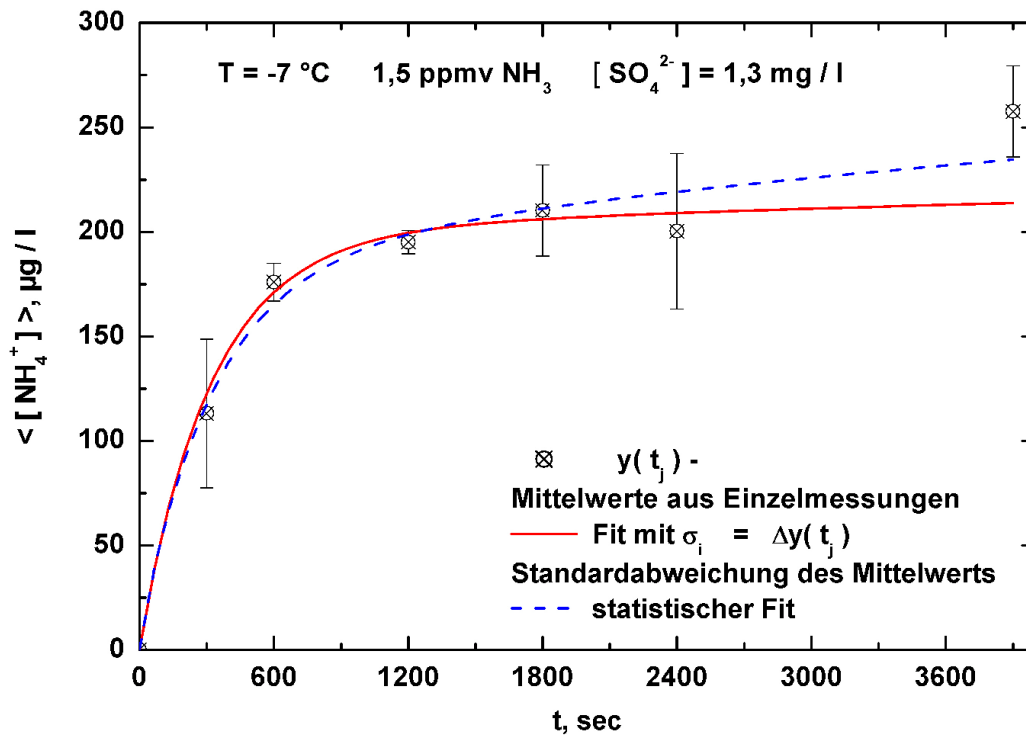


Abbildung 5.16: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.15). Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.19) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument" Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Die beiden Kurvenanpassungen stimmen sehr gut überein. Man sieht, dass der Mittelwert aus den Einzelmessungen bei einer Expositionszeit von $t_{exp} = 5 \text{ min.}$ trotz größerer Streuung der Einzelergebnisse wieder gut in den Datensatz passt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.7) in den beiden Spalten für die Mittelwerte.

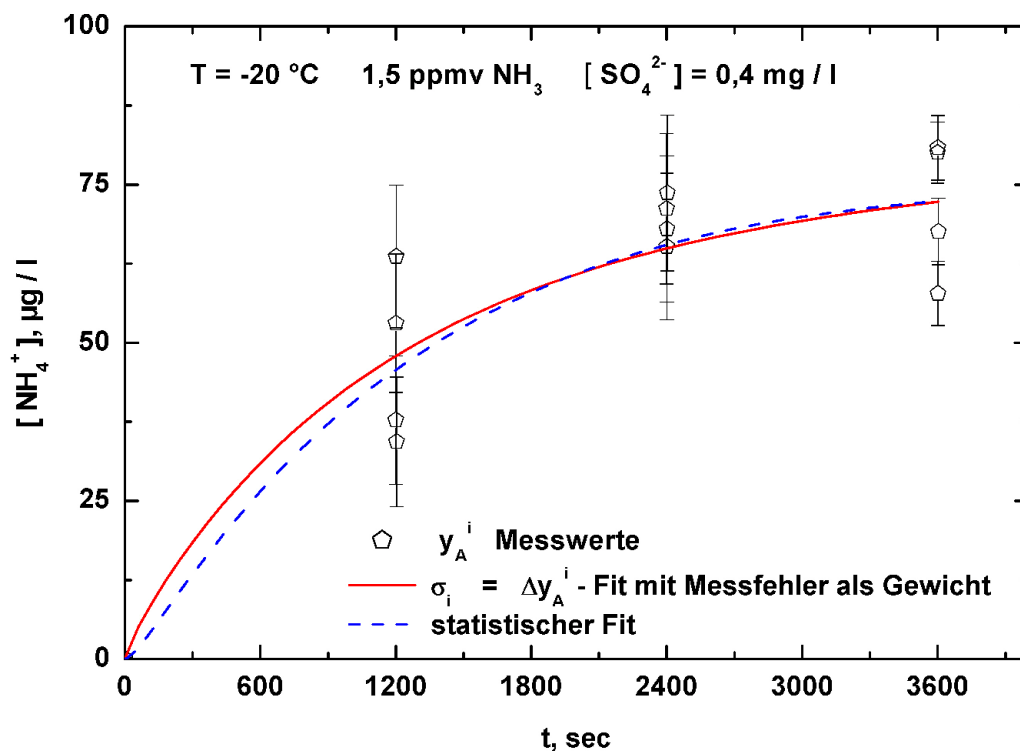


Abbildung 5.17: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten jeder Einzelmessung aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit SO_3^{2-} , SO_4^{2-} Ionen auf den Eiskristallen gemessen als Gesamtsulfat von $0,4\text{ mg/l}$ im Schmelzwasser bei einer Temperatur von $T = -20\text{ °C}$ und einem NH_3 Volumenmischungsverhältnis von $1,5\text{ ppmv}$. Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.19) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument" Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Beide Fit - Resultate stimmen trotz größerer Streuung der Messergebnisse wieder gut überein. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.8) in den beiden Spalten für die Einzeldaten

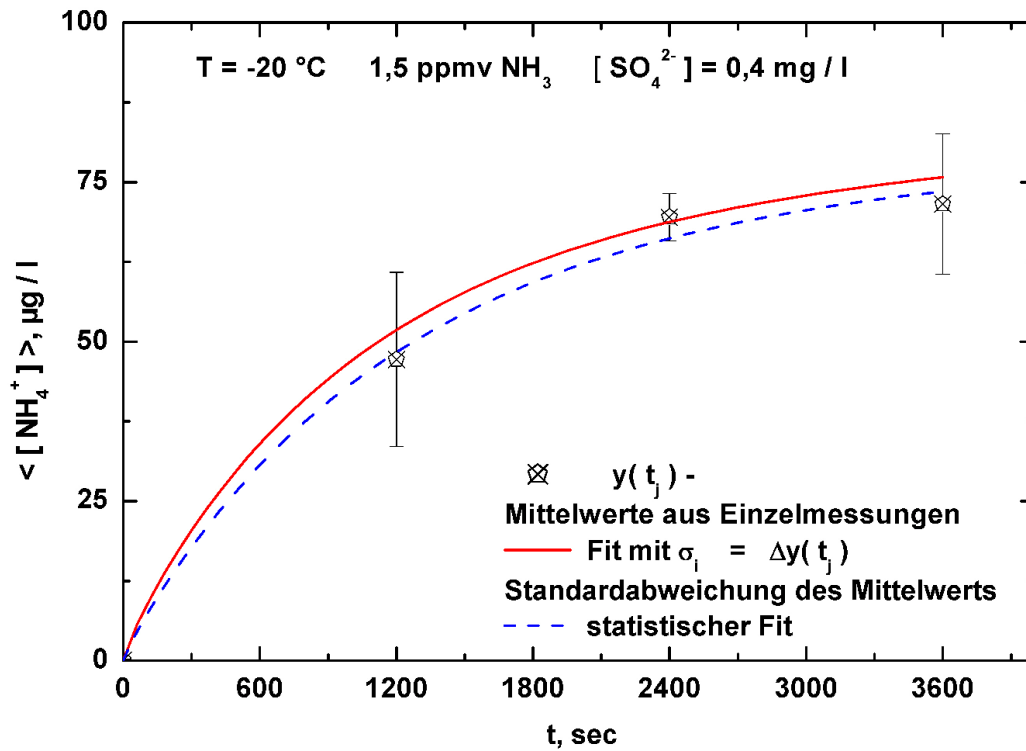


Abbildung 5.18: Dargestellt sind die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung an die Mittelwerte der Einzelmessungen zu gegebener Expositionszeit t_{exp} in Abb.(5.17) Die χ^2 - Minimierung erfolgte mit dem Modell in Gl.(5.19) als (1) statistische Auswertung Gl.(5.25) und (2) als Auswertung ("instrument"Gl.(5.24)) mit σ dem Fehler der Einzelmessung. Die beiden Kurvenanpassungen stimmen wieder gut überein. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle(A.8) in den beiden Spalten für die Mittelwerte

5.4 Abschätzung einer Adsorptionseenthalpie für NH_3 auf purem Eis

Aus Gl.(5.3) ist leicht einzusehen, dass mit bekanntem Diffusionskoeffizienten D und verschiedenen gemessenen Konzentrationen $C_{NH_4^+}(x_{exp}, t_{exp})$, C_0 und damit eine Oberflächenbedeckung Γ_{NH_3} ermittelt werden kann. Dabei sind der Diffusionskoeffizient und die SSA (Specific Surface Area in cm^2/g) der Eiskristalle, Werte, die bisher nicht präzise bekannt sind. In dieser Arbeit konnte D nur, wie in Kapitel (4.4) beschrieben, mit den erwähnten Unsicherheiten abgeschätzt werden.

$$D_{(NH_4^+)} = (0.965 \pm 0.385) \cdot 10^{-6} mm^2 s^{-1} \quad (5.28)$$

Für die SSA ist hier zunächst der Mittelwert aus Fassnacht et al. (Fassnacht *et al.* 1999) mit $1820 cm^2/g$ innerhalb eines Bereiches von $900 cm^2/g$ bis $3300 cm^2/g$ angenommen worden.

Die Oberflächenbedeckung Γ_{NH_3} auf dem Eiskristall ist über die Startkonzentration C_0 definiert, indem man von der Konzentration C_0 auf die Zahl der NH_4^+ Ionen in einem Liter Schmelzwasser schließt. Dabei entspricht diese der Zahl der adsorbierten NH_3 - Moleküle, die innerhalb der Residenzzeit τ_{tes} Gl.(2.25) auf der Eisoberfläche, wie in Kapitel(5.1) beschrieben, in NH_4^+ umgewandelt wurden und durch Diffusion in den Eiskristall hineingelangen konnten.

Die Zahl der NH_4^+ - Ionen und damit die Zahl der durch das Eis aus der Gasphase aufgenommenen NH_3 - Moleküle ergibt sich aus der Konzentration C_0 wie folgt:

$$N_V(NH_3) \hat{=} N_{NH_4^+}/l(\text{Lösung}) = \frac{C_0}{M_{NH_4^+}} \cdot N_A \quad (5.29)$$

Dabei ist $N_A = 6.02257 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol die Avogadro - Konstante, $M_{NH_4^+}$ in g die Masse von 1 mol NH_4^+ oder Molmasse von NH_4^+ , C_0 ist die NH_4^+ Ionenkonzentration in $\mu g/l$ Lösung.

Daraus ergibt sich die Zahl der pro g Eis adsorbierten NH_3 Moleküle aus der Zahl der NH_4^+ - Ionen pro g Lösung mit der Annahme, dass die Dichte ρ_{H_2O} von Wasser bei dieser Verdünnung ungefähr der Dichte der Lösung entspricht, zu:

$$N_m(NH_3) \hat{=} N_{NH_4^+}/g(\text{Lösung}) = \frac{C_0}{M_{NH_4^+}} \cdot N_A \cdot \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad (5.30)$$

Mit diesen Annahmen kann dann die Oberflächenbedeckung mit NH_3 aus dem Oberflächen zu Massenverhältnis, der SSA (Specific Surface Area in cm^2/g), der Eiskristalle und

einer bestimmten Startkonzentration C_0 , zur Zeit $t = 0$, entsprechend der Randbedingung in Gleichung (5.1) wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Gamma_{NH_3} = \frac{C_0 N_A}{\rho_{H_2O} M_{NH_4^+} SSA(Eiskristall)} = \frac{N_m(NH_3)}{SSA} \quad (5.31)$$

Dabei bezeichnet $N_m(NH_3)$ nach Gl.(5.30) die Zahl der NH_3 Moleküle pro g Eis. $N_m(NH_3)$ ist also bezogen auf die Masse Eis, was durch den Index m ausgedrückt wird. Würde man mit $N_V(NH_3)$ nach Gl.(5.29) auf die Zahl der NH_3 Moleküle pro l Eis schließen, so müßte der Dichteunterschied zwischen Eis und Lösung mit berücksichtigt werden. Der Bezug zum Volumen in $N_V(NH_3)$ ist durch den Index V gekennzeichnet.

In Kapitel 5.3 konnten die Werte für den Fitparameter a für die verschiedenen Experimente gewonnen werden. Zur Ermittlung der NH_4^+ Konzentration C_0 innerhalb der dünnen quasi flüssigen Schicht (QLL) auf der Eisoberfläche wird mit der Beziehung (5.3) und (5.4) folgendes angesetzt. Die NH_4^+ Ionenkonzentration in einer Schmelzwasserprobe nach Exposition über eine bestimmte Zeit t_{exp} wird mit dem aus den experimentellen Daten gewonnenen Fit Parameter a_{Fit} durch die folgende Beziehung ausgedrückt.

$$a_{Fit} \sqrt{t_{exp}} = C_0 \int_{x=0}^{x_{exp}} \left[1 - erf\left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{(NH_4^+)t_{exp}}}}\right) \right] dx \quad (5.32)$$

Willkürlich wird $C_0 = 1$ gesetzt und das Integral (5.3) für diesen Startwert zur Zeit $t = 0$ für verschiedene Expositionszeiten t_{exp} numerisch analog zu dem Beispiel in Abb.(5.2) in Kapitel(5.1) ausgewertet. Die Kurvenanpassung an diese Resultate ergeben wieder eine Wurzelfunktion mit dem Proportionalitätsfaktor a_0 . Für den Diffusionskoeffizienten wird wieder der Wert aus (5.28) angenommen.

$$a_0 \sqrt{t_{exp}} = \int_{x=0}^{x_{exp}} \left[1 - erf\left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{(NH_4^+)t_{exp}}}}\right) \right] dx \quad (5.33)$$

Aus dem Quotienten der beiden Wurzelfunktionen in Gl.(5.32) und Gl.(5.33) läßt sich C_0 wie folgt ableiten.

$$C_0 = \frac{a_{Fit} \sqrt{t_{exp}}}{a_0 \sqrt{t_{exp}}} = \frac{a_{Fit}}{a_0} \quad (5.34)$$

Nach Gl.(5.31) folgt daraus direkt die Oberflächenbedeckung Γ_{NH_3} . Aus dem Verhältnis von Γ_{NH_3} und der Zahl der Moleküle, die aus der Gasphase auf die Oberfläche treffen, kann man das Produkt aus Residenzzeit τ_{res} (Gl.(2.25)) und dem Akkomodationskoeffizienten α_c ermitteln.

$$\frac{\Gamma_{NH_4^+}}{w_{NH_3}} = \alpha_c \tau_{res} \quad (5.35)$$

Da die Akkomodationskonstante $\alpha_c < 1$ sein muß; läßt sich für $\alpha_c = 1$ eine minimale Residenzzeit τ_{res} , die das NH_3 auf der Eisoberfläche bleibt, herleiten. Aus der minimalen Residenzzeit τ_{res} kann direkt auf eine minimale Adsorptionseenthalpie geschlossen werden, denn zwischen Adsorptionseenthalpie, die gemäß Gl.(2.23) bei den gegebenen Temperaturen und konstantem Druck der Adsorptionswärme Q entspricht, und der Residenzzeit des Moleküls τ_{res} auf der Oberfläche; besteht folgende Beziehung (Butt 2003):

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{\frac{Q}{k_b T}} \quad (5.36)$$

τ_0 entspricht dem Inversen der Vibrationsfrequenz für die Bindung auf der Oberfläche und liegt typischerweise zwischen 10^{-13} und 10^{-12} sec. Für diese Abschätzung findet man mit Gl.(2.20) ein τ_0 für die beiden Temperaturen $T = 253K$ und $T = 265K$ mit $\Delta x = 1 \text{ \AA}$ $\tau_0(265K) = 5.556 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ und $\tau_0(253K) = 5.686 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$.

Das sind die Aufenthaltszeiten der NH_3 Moleküle innerhalb eines \AA in der Nähe der Oberfläche, wenn sie elastisch gestreut würden. Die Resonanzfrequenz der freien OH Bindungen auf der Oberfläche (siehe Kapitel(2.4.2) bei (Ogasawara *et al.* 2000)) liegt bei $1.1085 \cdot 10^{14} Hz$ das einem τ_0 von $0.9 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ entspricht.

Aus der ermittelten minimalen Residenzzeit τ_{res} und den Annahmen für τ_0 aus der Beziehung in Gl.(2.20) kann nun für die experimentellen Daten aus dem Adsorptionsexperiment ein Bereich der Adsorptionseenthalpie angegeben werden. In den Tabellen (5.1) und (5.2) sind die Adsorptionseenthalpien für $\alpha_c = 1$ aufgeführt.

Da der Akkomodationskoeffizient α_c kleiner 1 ist, sind die Adsorptionseenthalpien für NH_3 auf purem Eis vom Betrag größer als die in Tabelle (5.1) und (5.2) angegebenen Werte.

In Abb.(5.19) sind die möglichen resultierenden Adsorptionseenthalpien aus den einzelnen Experimenten für einen Bereich eines Akkomodationskoeffizienten zwischen 10^{-4} und 1 aufgezeigt.

Abb.(5.20) zeigt die Mittelwerte aus den Einzelexperimenten bei $-20 \text{ }^\circ C$ und $-7 \text{ }^\circ C$.

Zur Fehlerabschätzung wird folgendes angenommen. Zunächst sind die Koeffizienten a_{Fit} und a_0 zu betrachten. Die obere Grenze des relativen Fehlers für a_{Fit} liegt bei 10 % und ergibt sich direkt aus der Kurvenanpassung an die experimentellen Daten.

Der maximale relative Fehler für a_0 wird durch den abgeschätzten Diffusionskoeffizienten $D = (0,965 \pm 0,385) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ aus Kapitel(4.4) bestimmt und beträgt 18 %.

T = - 7 °C, $\alpha_c = 1$			
NH_3 ppmv	(10 ± 2)	(1.5 ± 0.3)	(0.6 ± 0.12)
C_0 $\mu g/l$	(1253 ± 263)	(387 ± 81)	(360 ± 75)
Γ_{NH_3} $10^{12} \frac{Moleküle}{cm^2}$	(23 ± 4.85)	(7.13 ± 1.5)	(6.61 ± 1.4)
$\tau_{res},$ $10^{-6} sec$	(5.79 ± 1.68)	(11.94 ± 3.47)	(27.69 ± 8.05)
ΔH kJ/mol	$(- 40.68 \pm 0.64)$	$(- 42.27 \pm 0.64)$	$(- 44.1 \pm 0.64)$

Tabelle 5.1: Adsorption von NH_3 bei $- 7^\circ C$, errechnet ist die minimale Adsorptionsenthalpie für $\alpha_c = 1$

T = - 20 °C, $\alpha_c = 1$		
NH_3 ppmv	(10 ± 2)	(1.5 ± 0.3)
C_0 $\mu g/l$	(1401 ± 294)	(275 ± 58)
Γ_{NH_3} $10^{12} \frac{Moleküle}{cm^2}$	(25.8 ± 5.42)	(5.06 ± 1.07)
$\tau_{res},$ $10^{-6} sec$	(6.33 ± 1.84)	(8.29 ± 4.41)
ΔH kJ/mol	$(- 38.97 \pm 0.61)$	$(- 39.5 \pm 0.61)$

Tabelle 5.2: Adsorption von NH_3 bei $- 20^\circ C$, errechnet ist die minimale Adsorptionsenthalpie für $\alpha_c = 1$

Der daraus ermittelte relative Fehler für die Konzentration C_0 , die die Oberflächenbedeckung Γ_{NH_3} festlegt, beträgt 21 %.

Als weitere Fehlerquelle im Experiment wird für die NH_3 Konzentration in der Gasphase eine relative Schwankung von ebenfalls 20 % um das gemessene NH_3 Volumenmischungsverhältnis angesetzt. Daraus ergibt sich der Fehler für $\downarrow w_{NH_3}$ in Gl.(2.15) die Zahl der NH_3 Moleküle, die aus der Gasphase auf die Eisoberfläche treffen. Man sieht, dass die angenommenen Fehler aus den experimentellen Daten eine geringe Auswirkung auf die ermittelte Adsorptionseenthalpie haben, da die Residenzzeit oder die Bedeckung innerhalb einer Größenordnung bleiben.

Wird der relative Fehler für ΔC_0 mit 50 % und für das NH_3 - Volumenmischungsverhältnis mit 30 % angesetzt, so ergibt sich der Fehler für die Enthalpie zu 1.23 kJ/mol für $T = 253K$ und $1.28 = \text{kJ/mol}$ für $T = 265K$, was bei einer Adsorptionseenthalpie von ca. 40 kJ/mol einem relativen Fehler von etwa 3 % entsprechen würde.

Die hier ermittelten Resultate für die Adsorptionseenthalpie sind mit dem Ergebnis, das bei (Donaldson 1999) aus Oberflächenspannungsmessungen einer $NH_3 * H_2O$ Lösung bei 298 K mit $(41 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ angegeben wird gut vereinbar.

Zur Berechnung der Adsorptionseenthalpie ist die SSA der Eiskristalle wesentlich. Die Information über die SSA von dendritischen Eiskristallen steht bei (Fassnacht *et al.* 1999) zur Verfügung. Die mittlere SSA von 50 dendritischen Schneekristallen, die bei einer Temperatur zwischen $-13^\circ C$ und $-17^\circ C$ gewachsen sind, (Bentley and Humphries 1931) ist mit $1820 \text{ cm}^2/g$ dort angegeben. Die Kristalle sind nicht bereift.

Dieser Wert wird zur Berechnung der Oberflächenbedeckung Γ_{NH_3} herangezogen. Der Bereich für die SSA liegt zwischen 900 bis $3300 \text{ cm}^2/g$. Wird für die SSA der untere Wert $900 \text{ cm}^2/g$ angenommen, so erhöht sich der Wert für die Adsorptionseenthalpie bei $T = 253 \text{ K}$ um 1.48 kJ/mol bei $T = 265 \text{ K}$ um 1.55 kJ/mol . Für den oberen Wert der SSA $3300 \text{ cm}^2/g$ wird die Oberflächenbedeckung Γ_{NH_3} kleiner und folglich erniedrigt sich auch der Wert für die Enthalpie nämlich bei $T = 253K$ um 1.25 kJ/mol und bei $T = 265 \text{ K}$ um 1.31 kJ/mol .

Man sieht, dass alle betrachteten Effekte die Resultate für die Adsorptionseenthalpie nicht wesentlich beeinflussen und die Größenordnung immer noch gut mit den Literaturwerten vereinbar ist. Das zeigt auch, dass das eingeführte Modell trotz seiner physikalischen Limitierungen und starker mathematischer Vereinfachungen zur Beschreibung der NH_3 - Aufnahme durch reines Eis geeignet ist.

Im folgenden werden die ermittelten Residenzzeiten τ_{res} aus den Experimenten bei den jeweiligen Temperaturen $T = 253 \text{ K}$ und $T = 265 \text{ K}$ zusammengefasst.

Jedes resultierende $\tau_{res}(T)$ gehört nämlich zu der jeweiligen Adsorptionisotherme bei

$T = 253\text{ K}$ und $T = 265\text{ K}$. Deshalb wird für $T = 253\text{ K}$ der Mittelwert der τ_{res} aus den Experimenten mit 1.5 und 10 *ppmv* und für $T = 265\text{ K}$, der Mittelwert der τ_{res} aus den Experimenten mit 0.6, 1.5 und 10 *ppmv* NH_3 Volumenmischungsverhältnis gebildet.

Aus den mittleren Residenzzeiten $\tau_{res}(253K)$, $\tau_{res}(265K)$ ergibt sich sofort die Adsorptionseenthalpie von NH_3 auf Eis bei den beiden Temperaturen 253K und 265K (siehe Abb.(5.20)).

Als kritischer Parameter erweist sich hier, wie bei vielen Studien der Parameter α . Wenn dieser nicht genau bekannt ist, läßt sich die Adsorptionseenthalpie ΔH nicht bestimmen.

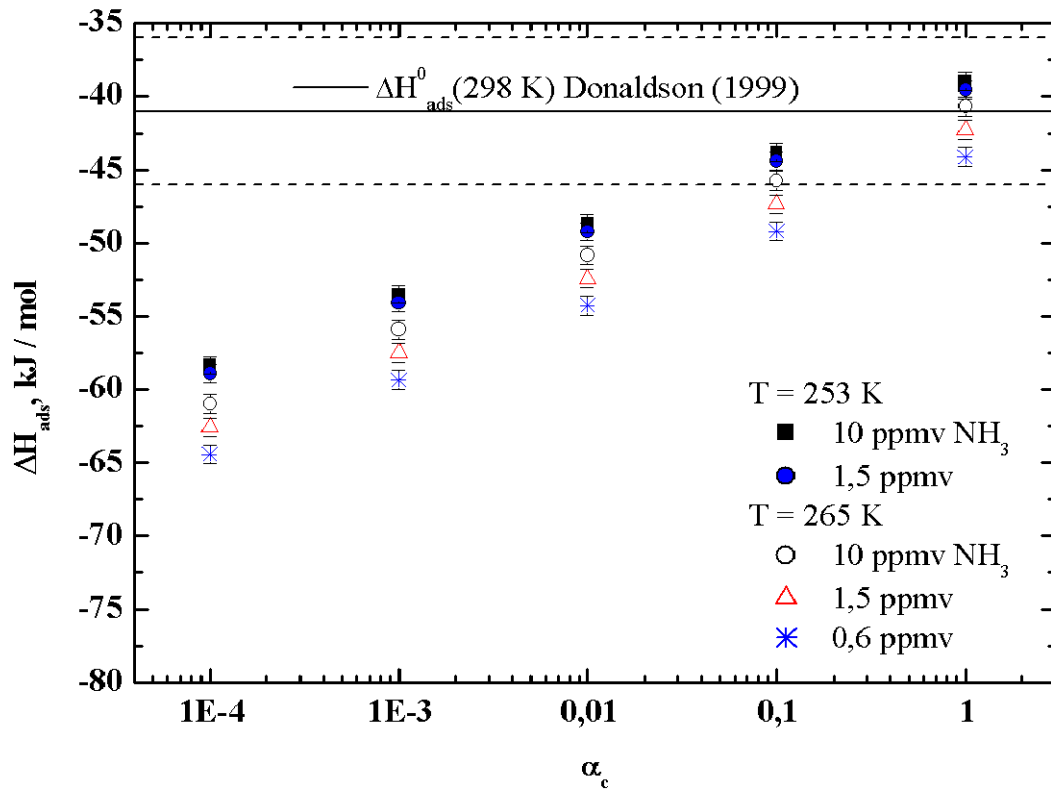


Abbildung 5.19: Aufgetragen ist die Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} , ermittelt aus dem Strömungsadsorptionsexperimenten bei $T = 253K$ und NH_3 Volumenmischungsverhältnissen von 1.5 und 10 *ppmv* und bei $T = 265\text{ K}$ mit NH_3 Volumenmischungsverhältnissen von 0.6, 1.5 und 10 *ppmv* gegen angenommene Akkomodationskoeffizienten α_c zwischen 10^{-4} und 1

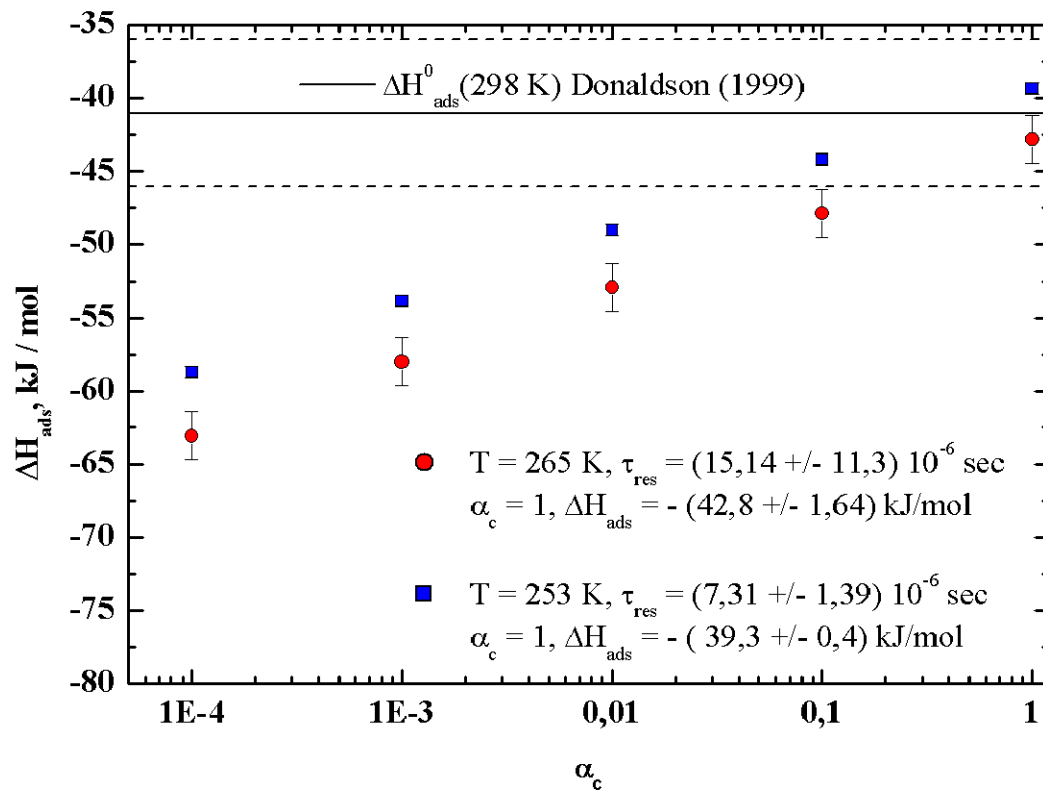


Abbildung 5.20: Hier ist die Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} bestimmt mit der mittleren Residenzzeit τ_{res} aus den Resultaten der Adsorptionsexperimente bei $T = 253$ K und $T = 265$ K aufgetragen gegen die angenommenen Akkommodationskoeffizienten α_c zwischen 10^{-4} und 1. (siehe Gl.(5.35) und Gl.(5.36))

6 Zusammenfassung

In den gezeigten Experimenten sollte das Auswaschen des Spurengases NH_3 über die Eisphase in der unteren Troposphäre bei Temperaturen zwischen 0 und $-20^\circ C$ und dem im Labor herrschenden Luftdruck studiert werden.

Bei den Experimenten zum Eiskristallwachstum in einer Umgebung von 10 bis 15 % Wasserdampfübersättigung und einer Temperatur von $(-16 \pm 4)^\circ C$ mit Zusatz von verschiedenen NH_3 Mischungsverhältnissen (beschrieben in Kapitel(4.1)) sollte das Auswaschen von NH_3 - Spurengas innerhalb einer Wolke, sog. "in cloud scavenging" simuliert werden.

Bei der Exposition von einzelnen Eiskristallen innerhalb einer Teflon - Strömungsröhre mit einer eisgesättigten NH_3 - Luft - Mischung sollte die Aufnahme von NH_3 durch frei fallende Eiskristalle "below cloud scavenging" simuliert werden.

Es wurde gezeigt, dass beim Wachstum dendritischer Eiskristalle, atmosphärisch relevante NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse zwischen 1 und 10 *ppbv* einen klaren Anstieg in der NH_4^+ - Ionenkonzentration zwischen $200\mu g/l$ und $300\mu g/l$ im Schmelzwasser der gewachsenen Eiskristalle bewirkten. Das Spurengas NH_3 wird also beim Wachstum von Eiskristallen in wasserdampfübersättigter Umgebung, das heißt also innerhalb der Wolke, sehr effizient aufgenommen.

Dagegen zeigen die Strömungsadsorptionsexperimente, beschrieben in Kapitel (4.2), dass die Aufnahme von NH_3 durch frei fallende Eiskristalle sehr klein ist. Zur Durchführung der Experimente waren NH_3 - Mischungsverhältnisse nötig, die mit 0.6, 1.5 und 10 *ppmv* weit oberhalb der für die Atmosphäre typischen Volumenmischungsverhältnissen lagen.

Es konnte durch Einführung eines einfachen Modells herausgefunden werden, dass der bestimmende Prozess auf der Diffusion von NH_4^+ - Ionen in den Eiskern basiert, die innerhalb der Quasi - Liquid Layer nach der Adsorption des NH_3 auf der Eisoberfläche, gebildet wurden. Dabei beeinflusst der Temperaturunterschied zwischen $-20^\circ C$ und $-7^\circ C$ bei den Experimenten mit gegebenem NH_3 - Partialdruck die Resultate nicht wesentlich.

Die experimentellen Daten zu den Adsorptionsexperimenten wurden in Kapitel(5.1) mit dem sehr einfachen Modell der Diffusion in einen "halb unendlichen Festkörper" parameterisiert. Die Anwendung des Levenberg - Marquardt - Algorithmus zur Kurvenanpassung mit genanntem Modell zeigte eine gute Beschreibung der experimentellen Daten, trotz starker

Vereinfachung (Kapitel (5.3)). Mit einer Abschätzung für den Diffusionskoeffizienten von NH_4^+ in Eis (Kapitel (4.4)) und die spezifische Oberfläche (SSA) für dendritische Eiskristalle (Fassnacht *et al.* 1999) konnte mit Hilfe des einfachen Modells eine Oberflächenbedeckung Γ und daraus resultierend eine Residenzzeit τ_{res} ermittelt werden. Für angenommene Akkommodationskoeffizienten α_c zwischen 10^{-4} und 1 ließ sich dann auch ein Bereich für die Adsorptionenthalpie von NH_3 auf Eis bei den Temperaturen $T = -20^\circ C$ und $T = -7^\circ C$ angeben (Abb.(5.19) und Abb.(5.20)).

Weitere Adsorptionsexperimente mit dendritischen Eiskristallen, die nach Exposition mit SO_2 einen gewissen Fremdionenanteil von SO_3^{2-} und SO_4^{2-} auf der Oberfläche aufwiesen, zeigten eine größere Aufnahme von NH_3 aus der Gasphase, welche sich in einer Erhöhung der NH_4^+ Ionenkonzentration im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle ausdrückte. Bei den Experimenten mit 1.5 *ppmv* NH_3 - Volumenmischungsverhältnis und einer Temperatur von $-7^\circ C$ zeigte sich, abhängig vom SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Anteil auf der Eisoberfläche eine um den Faktor 5 bis 10 erhöhte NH_4^+ - Ionenkonzentration im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle im Vergleich zu den Dendriten aus purem Eis.

Außerdem konnte ein deutlicherer Einfluß bei den Experimenten mit unterschiedlicher Temperatur von $-7^\circ C$ und $-20^\circ C$ bei Eiskristallen mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Anteil auf der Eisoberfläche beobachtet werden. Mit zunehmender Expositionszeit konnte im Bereich zwischen 5 und 10 *min.* zunächst ein rascher Anstieg in der NH_4^+ Ionenkonzentration beobachtet werden, während ab 20 *min.* Expositionszeit ein gewisser Sättigungswert erreicht wird.

Zur Parameterisierung der Ergebnisse wurde die chemische Reaktion von NH_3 mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} auf der kontaminierten Eisoberfläche und die langsame Diffusion in den Eiskern in einem Modell berücksichtigt (Kapitel (5.2)).

Die beiden vorgeschlagenen Modelle, sowohl für pures Eis als auch für kontaminiertes Eis, gehen von einfachen Annahmen aus und sind deshalb nur sehr bedingt geeignet, die komplexen Prozesse bei der Wechselwirkung von Spurengasen mit Eisoberflächen zu beschreiben.

Vergleicht man die Resultate der hier präsentierten Experimente mit früheren Experimenten mit anderen Spurengasen z.B. HNO_3 , HCl und SO_2 (Diehl 1995) (Mitra *et al.* 1990), so zeigen sich deutliche Unterschiede beim Auswaschen von Spurengasen über die Eisphase. HCl wird beispielsweise wesentlich besser aufgenommen.

Neben den Experimenten bieten die Methoden quantenmechanischen Berechnung von Molekülen eine weitere Möglichkeit Vorhersagen bezüglich der Wechselwirkung von Spurengasen mit Eis anzustellen. Als Beispiel sei hier die Arbeit von (Uras *et al.* 2000 No. 39) zu nennen. Ein Versuch in dieser Richtung wurde in Kapitel(2.5) unternommen, indem die Standardbildungsenthalpien (ΔH^0 bei 298 K) verschiedener Konfigurationen eines NH_3 - Moleküls mit einem H_2O - Molekül oder mit dem Dimer $(H_2O)_2$ berechnet wurden. Analog

wurden die Standardbildungsenthalpien (ΔH^0 bei 298 K) eines NH_3 - Moleküls mit den einzelnen Komponenten von S(IV) und S(VI) ermittelt.

Einige Vorschläge zu weiter führenden Experimenten wären Strömungsadsorptionsexperimente mit NH_3 in Kombination mit Eiskristallen, die im Vorfeld der Exposition mit NH_3 mit HNO_3 oder HCl exponiert wurden analog zu den hier vorgestellten Experimenten mit den sulfathaltigen Eiskristallen. So könnte die Auswirkung von anderen Spurengasen im Eiskristall auf die Ammoniakaufnahme aus der Umgebungsluft untersucht werden. Zum Vergleich könnte man mehr Naturschneeproben sammeln und analysieren.

Bei den Wachstumsexperimenten könnten man das Wachstum von Eiskristallen in Gegenwart von NH_3 bei anderen Temperaturen und Wasserdampfübersättigungen untersuchen.

Die Auswirkung von Spurenstoffen auf der Eisoberfläche auf die Ausprägung der QLL gegenüber "Reinsteis" könnte z.B. mit den in Kapitel(2.2.2) vorgestellten Methoden der AFM, ATR oder den Röntgenstreuexperimenten untersucht werden.

Eine genaue Messung der Akkommodationskoeffizienten α_c wäre wünschenswert, da nur mit Kenntnis dieser Koeffizienten der Adsorptionsprozess auf der Eisoberfläche vollständig beschrieben werden kann.

Die Wechselwirkung der Eisphase mit NH_3 ist in jedem Fall atmosphärisch relevant. Dies zeigen insbesondere die hier in dieser Arbeit vorgestellten Wachstumsexperimente. Die Aufnahme von NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle aus "Reinsteis" kann durch die geringe Adsorption auf der Eisoberfläche vernachlässigt werden. Dies ist aber nur unter Laborbedingungen richtig, da die Eisproben aus der Natur auch andere Spurenstoffe enthalten, wie in Abb.(4.2) zu sehen. Bei den Eiskristallen mit Sulfatanteil wurde bei den Strömungsadsorptionsexperimenten eine erhöhte Aufnahme von NH_3 beobachtet, allerdings bei einem NH_3 - Volumenmischungsverhältnis von 1.5 *ppmv*, welches ein Faktor 200 bis 1000 über den atmosphärisch relevanten Volumenmischungsverhältnissen liegt. Das bedeutet, dass man die Aufnahme von NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle in diesem Fall vernachlässigen kann. Das gilt aber nur für nicht bereifte Eiskristalle.

Völlig offen sind die Fragen, inwieweit sich Bereifung, Abweichungen der Umgebungsbedingungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, wie das ja in Wolken die Regel ist, auf die Spurengasaufnahme von NH_3 durch die Eisphase auswirken.

A Parameterisierung und Levenberg - Marquardt Verfahren

In folgenden Tabellen sind die Resultate der nichtlinearen Kurvenanpassung mittels dem in Kapitel(5.3) vorgestellten Levenberg Marquardt Verfahren einschließlich der Ergebnisse für χ^2 und $P(\chi^2)$ zusammengefasst. Die zugehörige graphische Darstellung der nichtlinearen Kurvenanpassung an die experimentellen Daten aus den Strömungsadsorptionsexperimenten mit NH_3 und purem Eis sind in den Abbildungen Abb.(5.3) bis Abb.(5.12) dargestellt.

zu Abb.: 5.3 und 5.4				
T = - 20 °C, $NH_3 = 10$ ppmv				
$C_{NH_4^+}(t) = a \cdot \sqrt{t} = \sqrt{a^2 \cdot t}$				
mit a^2 in $\mu g^2/l^2 sec$ und t in sec				
	Einzelmessungen, Abb.(5.3)		Mittelwerte, Abb.(5.4)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
a	1.58803	1.5537	1.43329	1.58787
Δa	0.07581	0.0748	0.18392	0.09249
f	10	10	2	2
χ^2	8.65049	1.75813	4.56250	0.67188
$P(\chi^2)$	0.56556	0.99788	0.10216	0.71466
R^2	0.97316	0.81267	0.95251	0.95251

Tabelle A.1: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -20^\circ C$ und 10 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis

zu Abb.: 5.5 und 5.6 T = - 20 °C, NH₃ = 1.5 ppmv $C_{NH_4^+}(t) = a \cdot \sqrt{t} = \sqrt{a^2 \cdot t}$ mit a^2 in $\mu g^2/l^2 sec$ und t in sec				
	Einzelmessungen, Abb.(5.5)		Mittelwerte, Abb.(5.6)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
a	0.34568	0.11028	0.30557	0.30062
Δa	0.06181	0.04875	0.01071	0.01515
f	8	8	2	2
χ^2	3.76122	9.22716	0.02583	0.10991
$P(\chi^2)$	0.87799	0.32349	0.98717	0.94653
R^2	0.77187	0.32307	0.99609	0.99216

Tabelle A.2: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -20^\circ C$ und 1.5 ppmv NH₃ Volumenmischungsverhältnis

zu Abb.: 5.7 und 5.8 T = - 7 °C, NH₃ = 1.5 ppmv $C_{NH_4^+}(t) = a \cdot \sqrt{t} = \sqrt{a^2 \cdot t}$ mit a^2 in $\mu g^2/l^2 sec$ und t in sec				
	Einzelmessungen, Abb.(5.7)		Mittelwerte, Abb.(5.8)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
a	0.43298	0.42988	0.39283	0.45492
Δa	0.04037	0.03893	0.01352	0.03237
f	8	8	2	2
χ^2	7.14029	1.52095	0.20899	0.33075
$P(\chi^2)$	0.52157	0.99235	0.90078	0.84757
R^2	0.92563	0.92778	0.99644	0.93682

Tabelle A.3: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -7^\circ C$ und 1.5 ppmv NH₃ Volumenmischungsverhältnis

zu Abb.: 5.9 und 5.10 $T = -7\text{ °C}$, $NH_3 = 10\text{ ppmv}$ $C_{NH_4^+}(t) = a \cdot \sqrt{t} = \sqrt{a^2 \cdot t}$ mit a^2 in $\mu g^2/l^2 sec$ und t in sec				
	Einzelmessungen, Abb.(5.9)		Mittelwerte, Abb.(5.10)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
a	1.02376	1.3897	1.03855	1.22124
Δa	0.14372	0.1261	0.32682	0.24067
f	8	8	2	2
χ^2	14.58233	10.83271	4.07669	8.76054
$P(\chi^2)$	0.48516	0.76436	0.25330	0.03265
R^2	0.75322	0.88295	0.7104	0.86425

Tabelle A.4: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -7\text{ °C}$ und 10 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis

zu Abb.: 5.11 und 5.12 $T = -7\text{ °C}$, $NH_3 = 0.6\text{ ppmv}$ $C_{NH_4^+}(t) = a \cdot \sqrt{t} = \sqrt{a^2 \cdot t}$ mit a^2 in $\mu g^2/l^2 sec$ und t in sec				
	Einzelmessungen, Abb.(5.11)		Mittelwerte, Abb.(5.12)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
a	0.39892	0.28751	0.36104	0.35645
Δa	0.07482	0.08077	0.07482	0.07584
f	8	8	2	2
χ^2	2.43538	8.21362	0.91087	2.32248
$P(\chi^2)$	0.96467	0.41287	0.63417	0.31309
R^2	0.75496	0.57024	0.91844	0.87714

Tabelle A.5: Strömungsadsorptionsexperimente mit purem Eis bei $T = -7\text{ °C}$ und 0.6 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis

zu Abb.: 5.13 und 5.14 $\mathbf{T = -7^\circ C, NH_3 = 1.5 ppmv}$ SO_4^{2-} - Gehalt = $0.4 \pm 0.1 mg/l$ $y(t) = C_{NH_4^+}(t) = C_{sat} (1 - \exp \frac{t}{b}) + a \sqrt{t}$				
	Einzelmessungen, Abb.(5.13)		Mittelwerte, Abb.(5.14)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
$a = konst.$ aus Tabelle (A.3)	0.42988	0.42988	0.39283	0.39283
$C_{sat}, \mu g/l$	108	95	101	99
$\Delta C_{sat}, \mu g/l$	6	3	6	5
b, sec	498	318	336	337
$\Delta b, sec$	104	40	45	56
f	18	18	3	3
χ^2	6.03672	2.00177	0.29732	0.4954
$P(\chi^2)$	0,99604597	0,99999887	0,96053173	0,91990084
R^2	0.98	0.98102	0.99757	0.9961

Tabelle A.6: Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit $0.4 mg/l$ Gesamtsulfat im Schmelzwasser bei $T = -7^\circ C$ und $1.5 ppmv NH_3$

zu Abb.: 5.15 und 5.16 $\mathbf{T = -7^\circ C, NH_3 = 1.5 ppmv}$ SO_4^{2-} - Gehalt = $1.3 \pm 0.4 mg/l$ $y(t) = C_{NH_4^+}(t) = C_{sat} (1 - \exp \frac{t}{b}) + a \sqrt{t}$				
	Einzelmessungen, Abb.(5.15)		Mittelwerte, Abb.(5.16)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
$a = konst.$ aus Tabelle (A.3)	0.42988	0.42988	0.39283	0.39283
$C_{sat}, \mu g/l$	189	193	190	199
$\Delta C_{sat}, \mu g/l$	10	12	8	10
b, sec	364	399	317	382
$\Delta b, sec$	66	67	74	67
f	15	15	4	4
χ^2	47.4	4.08794	1.13032	1.4055
$P(\chi^2)$	0,00003176	0,99743496	0,88943225	0,84323853
R^2	0.97796	0.97734	0.99699	0.99388

Tabelle A.7: Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit $1.3 mg/l$ Gesamtsulfat im Schmelzwasser bei $T = -7^\circ C$ und $1.5 ppmv NH_3$

zu Abb.: 5.17 und 5.18				
T = -20 ° C, NH₃ = 1.5 ppmv				
SO₄²⁻ - Gehalt = 0.4 ± 0.1 mg/l				
$y(t) = C_{NH_4^+}(t) = C_{sat} (1 - \exp(-\frac{t}{b})) + a \sqrt{t}$				
	Einzelmessungen, Abb.(5.17)		Mittelwerte, Abb.(5.18)	
Methode	instr.	stat.	instr.	stat.
<i>a = konst.</i> aus Tabelle (A.3)	0.42988	0.42988	0.39283	0.39283
<i>C_{sat}, μg/l</i>	53	56	59	68
<i>ΔC_{sat}, μg/l</i>	6	9	5	4
<i>b, sec</i>	1073	1265	1005	1131
<i>Δb, sec</i>	518	504	361	241
<i>f</i>	12	12	2	2
χ^2	1.83439	1.78102	0.1577	0.14441
<i>P</i> (χ^2)	0,99962073	0,99967508	0,92417854	0,9303401
<i>R</i> ²	0.98042	0.97341	0.99923	0.99845

Tabelle A.8: Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit 0.4 mg/l Gesamtsulfat im Schmelzwassers bei $T = -20^\circ C$ und 1.5 ppmv NH₃

Die experimentellen Daten sind in Anlehnung an die oben gezeigten Ergebnissen wie folgt parameterisiert. Zunächst die Diffusion in reines Eis mit der resultierenden NH₄⁺ Ionenkonzentration:

$$[NH_4^+] = \sqrt{A^2 t} \quad (\text{A.1})$$

pures Eis, T = - 7°C (265 K), c_{NH₃} = 0.6 ppmv

$$A^2 = (9,5 \pm 3,6) \mu g^2 / l^2 min$$

pures Eis, T = - 7°C (265 K), c_{NH₃} = 1.5 ppmv

$$A^2 = (11,1 \pm 2) \mu g^2 / l^2 min$$

pures Eis, T = - 7°C (265 K), c_{NH₃} = 10 ppmv

$$A^2 = (116 \pm 21) \mu g^2 / l^2 min$$

pures Eis, T = - 20°C (253 K), $c_{NH_3} = 1.5$ ppmv

$$A^2 = (7,2 \pm 2,6) \mu g^2/l^2min$$

pures Eis, T = - 20°C (253 K), $c_{NH_3} = 10$ ppmv

$$A^2 = (144,8 \pm 1,4) \mu g^2/l^2min$$

Für die Parameterisierung der experimentellen Daten zur Aufnahme von NH_3 auf einer kontaminierten Eisoberfläche ist der Parameter A für die langsame Diffusion in das Eis während der Kurvenanpassung, im Gegensatz zu oben aufgeführtem Verfahren, konstant gehalten worden. Die Werte für χ^2 und $P(\chi^2)$ ändern sich dadurch nicht wesentlich.

Bei einem NH_3 Volumenmischungsverhältnis von 1,5 ppmv wird für A^2 bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ ein Wert von $(7,2 \pm 2,6) \mu g^2/l^2min$. und bei der Temperatur von $-7^\circ C$ ein Wert $(11,1 \pm 2) \mu g^2/l^2min$ angenommen. Die gesamten Parameter für die experimentellen Daten ergeben sich mit folgender Gleichung.

$$[NH_4^+] = C_{sat} \left[1 - e^{-\frac{t}{B}} \right] + \sqrt{A^2 t} \quad (A.2)$$

T = - 7°C (265 K), $c_{NH_3} = 1.5$ ppmv

mit $(1.3 \pm 0,4) mg/l SO_4^{2-}$

$$A^2 = (11,1 \pm 2) \mu g^2/l^2min. = const.$$

$$C_{sat} = (193 \pm 12) \mu g/l$$

$$B = (6,6 \pm 1,1) min.$$

T = - 7°C (265 K), $c_{NH_3} = 1.5$ ppmv

mit $(0,4 \pm 0,1) mg/l SO_4^{2-}$

$$A^2 = (11,1 \pm 2) \mu g^2/l^2min. = const.$$

$$C_{sat} = (108 \pm 6) \mu g/l$$

$$B = (8,2 \pm 1,7) min.$$

T = - 20°C (253 K), $c_{NH_3} = 1.5$ ppmv

mit $(0,4 \pm 0,1) mg/l SO_4^{2-}$

$$A^2 = (7,2 \pm 2,6) \mu g^2/l^2min. = const.$$

$$C_{sat} = (53 \pm 6) \mu g/l$$

$$B = (18 \pm 9) min.$$

B experimentelle Daten

1. Strömungsadsorptionsexperimente mit NH_3 und dendritischen Eiskristallen mit purem Eis: Tabelle (B.1) bis (B.5)
2. Strömungsadsorptionsexperimente mit NH_3 und dendritischen Eiskristallen mit Sulfatgehalt: Tabelle (B.6) bis (B.8)
3. Wachstumsexperimente: Tabelle (B.9) und (B.10)

reines Eis $T = -7^\circ C$ Volumenmischungsverhältnis $NH_3 = 0.6 \text{ ppmv}$				
Exp. Nr.	Expositionszeit t_{exp} min.	exponierte Probe $NH_4^+(expo)$ $\mu g/l$	Blindprobe $NH_4^+(blind)$ $\mu g/l$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{NH_4^+} =$ $NH_4^+(expo) - NH_4^+(blind)$ $\mu g/l$
1	20	$59,276 \pm 5,515$	$48,895 \pm 2,411$	$10,382 \pm 6,019$
3	20	63.39 ± 3.21	59.06 ± 7.81	4.3 ± 8.44
1	40	71.89 ± 5.51	48.9 ± 2.41	22.9 ± 6.02
2	40	73.51 ± 5.8	59.1 ± 7.81	14.45 ± 9.73
3	40	103.72 ± 5.5	84.44 ± 7.66	19.29 ± 9.43
1	60	72.62 ± 8.95	48.89 ± 2.41	23.72 ± 9.26
2	60	114.24 ± 7.53	84.44 ± 7.66	29.79 ± 10.74
3	60	101.26 ± 4.6	59.01 ± 2.41	42.21 ± 5.16

Tabelle B.1: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente bei $T = -7^\circ C$ und 0.6 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis. Die Ergebnisse von $\Delta_{NH_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (*) in Abb.(4.3) in Kapitel(4.2)

reines Eis				
$T = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $NH_3 = 1.5\text{ ppmv}$				
Exp. Nr.	Expositionszeit t_{exp}	exponierte Probe $NH_4^+(expo)$	Blindprobe $NH_4^+(blind)$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{NH_4^+} = NH_4^+(expo) - NH_4^+(blind)$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	20	57 ± 1.79	37.6 ± 4.06	19.4 ± 4.44
2	20	59.21 ± 3.88	45.74 ± 2.12	13.47 ± 4.42
3	20	47.79 ± 3.53	36.36 ± 2.72	11.43 ± 4.46
1	40	59.85 ± 1.45	45.42 ± 2.29	14.43 ± 2.71
2	40	62.81 ± 2.12	44.07 ± 1.84	18.74 ± 2.81
3	40	44.3 ± 2.72	27.77 ± 1.98	16.53 ± 3.36
1	60	72.37 ± 2.65	33.47 ± 1.59	38.9 ± 3.09
2	60	66.4 ± 1.57	46.49 ± 3.43	19.91 ± 3.77
3	60	50.88 ± 2.33	36.45 ± 3.6	14.43 ± 4.29

Tabelle B.2: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente bei $T = -7^{\circ}\text{C}$ und 1.5 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis. Die Ergebnisse von $\Delta_{NH_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (\square) in Abb.(4.3) in Kapitel(4.2)

reines Eis				
$T = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $NH_3 = 10\text{ ppmv}$				
Exp Nr.	Expositions- zeit t_{exp}	exponierte Probe $NH_4^+(expo)$	Blindprobe $NH_4^+(blind)$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{NH_4^+} =$ $NH_4^+(expo) - NH_4^+(blind)$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	15	186.05 ± 13.6	173.13 ± 12.66	12.91 ± 18.58
2	15	185.07 ± 13.53	160.84 ± 11.76	24.23 ± 17.93
3	15	192.69 ± 13.36	175.41 ± 13.36	17.28 ± 18.52
4	15	212.1 ± 15.51	178.38 ± 13.04	33.72 ± 20.26
1	30	158.39 ± 4.31	84.51 ± 2.16	73.89 ± 7.52
2	30	176.53 ± 4.51	100.83 ± 2.58	75.71 ± 5.19
3	30	175.75 ± 4.49	135.35 ± 3.47	40.09 ± 5.67
4	30	173.34 ± 4.43	132.33 ± 3.38	41.01 ± 5.57
5	30	221 ± 5.65	173.104 ± 4.42	47.91 ± 7.17
1	45	217.25 ± 6.34	127.63 ± 3.73	89.61 ± 7.36
2	45	205.83 ± 6.01	143.33 ± 4.19	62.5 ± 7.32
3	45	202.57 ± 5.92	155.23 ± 4.53	47.34 ± 7.45
4	45	194.84 ± 5.69	173.31 ± 5.06	21.53 ± 7.61
1	60	244.32 ± 16.47	116.72 ± 2.98	127.6 ± 16.74
2	60	247.82 ± 14.05	163.6 ± 2.36	84.22 ± 14.28
3	60	223.18 ± 3.22	116.72 ± 2.98	106.46 ± 4.39

Tabelle B.3: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente bei $T = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis. Die Ergebnisse von $\Delta_{NH_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (o) in Abb.(4.3) in Kapitel(4.2)

reines Eis				
$T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $NH_3 = 1.5\text{ ppmv}$				
Exp Nr.	Expositions- zeit t_{exp}	exponierte Probe $NH_4^+(expo)$	Blindprobe $NH_4^+(blind)$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{NH_4^+} =$ $NH_4^+(expo) - NH_4^+(blind)$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	20	65.04 ± 4.54	64.55 ± 2.33	0.49 ± 5.1
2	20	63.95 ± 2.34	53.84 ± 3.95	10.11 ± 4.59
3	20	70.82 ± 2.56	46.37 ± 1.16	24.45 ± 2.81
1	40	65.88 ± 5.78	55 ± 7.77	10.88 ± 9.68
2	40	62.3 ± 2.86	44.04 ± 1.11	18.26 ± 3.07
3	40	68.29 ± 4.61	51.2 ± 1.29	17.09 ± 4.79
1	60	63.36 ± 3.87	55.05 ± 2.33	8.31 ± 4.52
2	60	76.93 ± 6.56	52.32 ± 4.32	24.6 ± 7.85
3	60	73.03 ± 5.85	56.72 ± 1.42	16.31 ± 6.02

Tabelle B.4: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente bei $T = -20^{\circ}\text{C}$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$ Volumenmischungsverhältnis. Die Ergebnisse von $\Delta_{NH_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (Δ) in Abb.(4.4) in Kapitel(4.2)

reines Eis				
$T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $NH_3 = 10\text{ ppmv}$				
Exp Nr.	Expositions- zeit t_{exp}	exponierte Probe $NH_4^+(expo)$	Blindprobe $NH_4^+(blind)$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{NH_4^+} =$ $NH_4^+(expo) - NH_4^+(blind)$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	15	97.83 ± 10.78	50.88 ± 5.61	46.94 ± 12.15
2	15	$104.64.95 \pm 11.53$	63.07 ± 6.95	41.57 ± 13.47
3	15	122.81 ± 13.54	74.75 ± 8.24	48.06 ± 15.85
4	15	115.96 ± 12.78	71.66 ± 7.9	44.3 ± 15.03
1	30	126.26 ± 2.21	59.57 ± 1.05	65.96 ± 2.45
2	30	125.36 ± 2.22	41.46 ± 0.73	83.9 ± 2.33
3	30	137.8 ± 2.44	65.45 ± 1.16	72.35 ± 2.7
4	30	129.71 ± 2.29	66.36 ± 1.17	63.35 ± 2.58
5	30	117.8 ± 2.08	66.04 ± 1.17	51.76 ± 2.39
1	45	161.38 ± 16.25	77.27 ± 8.52	84.11 ± 18.34
2	45	209.24 ± 21.06	97.75 ± 9.84	111.5 ± 23.25
3	45	157.15 ± 15.82	90.68 ± 9.13	66.47 ± 18.26

Tabelle B.5: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente bei $T = -20^{\circ}\text{C}$ und $10\text{ ppmv } NH_3$ Volumenmischungsverhältnis. Die Ergebnisse von $\Delta_{NH_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (\square) in Abb.(4.4) in Kapitel(4.2)

mit $(0.4 \pm 0.1) \text{ mg/l } \text{SO}_4^{2-}$				
$T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $\text{NH}_3 = 1.5 \text{ ppmv}$				
Exp Nr.	Expositionszeit t_{exp}	exponierte Probe $\text{NH}_4^+(\text{expo})$	Blindprobe $\text{NH}_4^+(\text{blind})$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{\text{NH}_4^+} = \text{NH}_4^+(\text{expo}) - \text{NH}_4^+(\text{blind})$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	20	134,63±8,26	96,85±5,94	37,78±10,17
2	20	150,21±9,21	97,12±5,96	53,09±10,97
3	20	158,07±9,69	94,43±5,79	63,64±11,29
4	20	134,43±8,24	100,09±6,14	34,34±10,28
1	40	168,03±10,30	96,85±5,94	71,18±11,89
2	40	162,34±9,95	97,12±5,96	65,22±11,60
3	40	162,42±9,96	94,43±5,79	67,99±11,52
4	40	173,77±10,66	100,09±6,14	73,68±12,30
1	60	199,32±4,16	119,26±2,49	80,06±4,85
2	60	208,93±4,36	128,11±2,67	80,82±5,11
3	60	198,55±4,14	140,75±2,93	57,80±5,07
4	60	209,14±4,36	141,56±2,95	67,58±5,26

Tabelle B.6: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit Sulfit und Sulfat bei $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.5 \text{ ppmv } \text{NH}_3$ Volumenmischungsverhältnis und 0.4 mg/l Sulfat im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle. Die Ergebnisse von $\Delta_{\text{NH}_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (\diamond) in Abb.(4.7) in Kapitel(4.3)

mit $(0.4 \pm 0.1) \text{ mg/l } \text{SO}_4^{2-}$				
$T = -7 \text{ }^\circ\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $\text{NH}_3 = 1.5 \text{ ppmv}$				
Exp Nr.	Expositions- zeit t_{exp}	exponierte Probe $\text{NH}_4^+(expo)$	Blindprobe $\text{NH}_4^+(blind)$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{\text{NH}_4^+} =$ $\text{NH}_4^+(expo) - \text{NH}_4^+(blind)$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	5	146,12±8,51	86,81±8,05	59,31 ± 9,9
2	5	150,65±8,77	88,45±5,15	62,2 ± 10,17
3	5	123±7,16	55,05±3,21	67,95 ± 7,85
4	5	138,88±8,09	67,19±3,91	71,69 ± 8,98
1	10	168,38±9,8	69,36±4,04	99,02 ± 10,6
2	10	175,29±10,21	72,53±4,22	102,77 ± 11,05
3	10	175,67±10,23	83,47±4,86	92,21 ± 11,32
4	10	174,28±4,25	85,04±2,08	89,24 ± 4,73
1	20	255,83±9,99	166,55±6,5	89,28 ± 11,92
2	20	303,31±11,92	205,6±8,03	99,72 ± 14,37
3	20	173,21±4,23	51,72±1,26	121,49 ± 4,41
4	20	146,55±3,58	60,88±1,49	85,66 ± 3,87
1	40	276,63±10,8	171,98±6,72	104,64 ± 12,72
2	40	256,92±10,03	140,35±5,48	116,57 ± 11,43
3	40	196,93±4,81	60,51±1,48	136,42 ± 5,03
4	40	187,84±4,58	37,68±0,92	150,16 ± 4,68
1	60	308,07±12,03	175,82±6,87	132,25 ± 13,85
2	60	281,77±11	185,1±7,23	96,66 ± 13,17
3	60	191,16±4,67	47,06±1,15	144,1 ± 4,81
4	60	191,25±4,67	67,9±1,64	124,16 ± 4,95

Tabelle B.7: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit Sulfit und Sulfat bei $T = -7 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 ppmv NH_3 Volumenmischungsverhältnis und 0.4 mg/l Sulfat im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle. Die Ergebnisse von $\Delta_{\text{NH}_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (\square) in Abb.(4.5) und in Abb.(4.7) in Kapitel(4.3)

mit $(1.3 \pm 0.4) \text{ mg/l } \text{SO}_4^{2-}$				
$T = -7 \text{ }^\circ\text{C}$				
Volumenmischungsverhältnis $\text{NH}_3 = 1.5 \text{ ppmv}$				
Exp Nr.	Expositions- zeit t_{exp}	exponierte Probe $\text{NH}_4^+(expo)$	Blindprobe $\text{NH}_4^+(blind)$	NH_3 -Aufnahme $\Delta_{\text{NH}_4^+} =$ $\text{NH}_4^+(expo) - \text{NH}_4^+(blind)$
	min.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1	5	232,72±6,63	130,12±3,7	102,61±7,59
2	5	222,53±6,34	85,95±2,45	136,58±6,79
3	5	147,39±2,27	59,99±0,92	87,4±2,45
4	5	210,48±3,24	48,1±0,74	162,39±3,33
5	5	132,46±5,1	55,6±2,14	76,86±5,53
1	10	269,96±7,69	81,79±2,33	188,17±8,03
2	10	253,79±7,23	77,83±2,22	175,96±7,56
3	10	226,21±3,49	59,42±0,92	166,79±3,6
4	10	215,2±3,32	42,17±0,65	173,03±3,38
1	20	323,66±9,22	131,59±3,75	192,08±9,95
2	20	292,62±8,33	91,03±2,59	201,59±8,73
3	20	240,39±3,7	51,23±0,79	189,16±3,79
4	20	258,74±3,99	61,04±3,99	197,69±4,1
1	30	260,86±3,03	50,55±0,59	210,31± 3,09
1	40	223,22±2,59	49,16±0,57	174,06± 2,65
2	40	279,87±3,25	53,29±0,62	226,58± 3,31
1	65	305,13±3,54	47,52±0,55	257,61± 3,59

Tabelle B.8: Ergebnisse der Strömungsadsorptionsexperimente an Eiskristallen mit Sulfit und Sulfat bei $T = -7 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.5 \text{ ppmv } \text{NH}_3$ Volumenmischungsverhältnis und 1.3 mg/l Sulfat im Schmelzwasser der exponierten Eiskristalle. Die Ergebnisse von $\Delta_{\text{NH}_4^+}$ entsprechen den Datenpunkten (o) in Abb.(4.5) in Kapitel(4.3)

Wachsen von dendritischen Eiskristallen mit NH_3 - Prüfgas $T = -16 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasserdampfübersättigung 10 - 15 % über Eis			
Exp Nr.	t, min	NH_3 Volumenmischungsverhältnis, ppbv	$NH_4^+(abs)$, $\mu\text{g/l}$
1	1296	$3,8 \pm 2,5$	$261,7 \pm 19,3$
2	1431	7 ± 3	$235,2 \pm 29,5$
3	1290	$10 \pm 3,4$	335 ± 26
4	1215	30 ± 14	$269,5 \pm 40,7$
5	1343	53 ± 15	$308,5 \pm 11,4$
6	1170	82 ± 24	197 ± 23

Tabelle B.9: Wachstum von dendritischen Eiskristallen in Gegenwart von NH_3 in der Gasphase. Die Ergebnisse entsprechen den Datenpunkten (\circ) in Abb.(4.1), Kapitel(4.1)

Wachsen von dendritischen Eiskristallen aus einer $NH_3 * H_2O$ Lösung $T = -16 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasserdampfübersättigung 10 - 15 % über Eis			
Exp Nr.	t, min	mittleres NH_3 Volumenmischungsverhältnis, ppbv	$NH_4^+(abs)$, $\mu\text{g/l}$
1	1045	$25,5 \pm 0,6$	$166,4 \pm 8,1$
2	1545	$55,5 \pm 5,5$	$167,1 \pm 6,6$
3	1620	$150 \pm 9,2$	$747 \pm 10,8$
4	1413	$167,7 \pm 10,5$	$302,5 \pm 23,5$
5	1200	$346,7 \pm 9,2$	$162,4 \pm 25,1$
6	1500	$376 \pm 21,3$	$295 \pm 12,3$

Tabelle B.10: Wachstum von dendritischen Eiskristallen aus einer von $NH_3 * H_2O$ Lösung mit Angabe des mittleren NH_3 Volumenmischungsverhältnisses in der Gasphase über der Lösung Die Ergebnisse entsprechen den Datenpunkten (Δ) in Abb.(4.1), Kapitel(4.1)

Literaturverzeichnis

- [Abbatt J. 2003] ABBATT J.: Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction. *Chemical Reviews*, Vol. 103, No. 12,(2003), pp 4783 -4800
- [Bentley and Humphries 1931] BENTLEY W.A., HUMPHRIES: Snow Crystals. (reissue by Dover Publications Inc.: New York, 1962). *McGraw-Hill: New York*, (1931), pp 226
- [Bloch 1999] BLOCH S.C.: EXCEL for Engineers and Scientists. *Wiley*, (1999)
- [Buijsman *et al.* 1988] BUIJSMAN ED, ERISMAN J.-W.: Wet Deposition of Ammonium in Europe. *Journal of Atmospheric Chemistry* **6**, (1988), pp 265 - 280
- [Barlow 1995] R. J. BARLOW: Statistics A guide to the Use of Statistical Methods in the Physical Sciences *John Wiley & Sons*, (1995), pp 150
- [Bird 1960] BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. Transport Phenomena. (Department of chemical engineering: University of Wisconsin, Madison Wisconsin) *John Wiley and Sons Inc., New York, London* (1960)
- [Butt 2003] BUTT H-J., GRAF K., KAPPL M.: Physics and Chemistry of Interfaces *Wiley - VCH*, (2003)
- [Delzeit *et al.* 1997] DELZEIT L., POWELL K., URAS M., AND DELVIN P.: Ice Surface Reactions with Acids and Bases. *Journal of physical Chemistry B* Vol. 191, No. 13, (1997), pp 2327 - 2332
- [Dewar *and* Thiel 1977a] DEWAR, MICHAEL J. S. AND THIEL W.: Ground States of Molecules.38. The MNDO method. Approximations and Parameters. *Model. J. Am. Chem. Soc.* Vol. 99, (1977), pp 4899 - 4907
- [Dewar *and* Thiel 1977b] DEWAR, MICHAEL J. S. AND THIEL W.: Ground States of Molecules.39. MNDO Results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 99, (1977), pp 4907 - 4917

- [Dewar *et al.* 1985] DEWAR, MICHAEL J. S., ZOEBISCH EVE G., HEALY EAMONN F. AND STEWARD JAMES J.P.: AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 107, (1985), pp 3902 - 3909
- [Dewar *et al.* 1990] DEWAR, MICHAEL J. S., YUAN Y.-C.: AM1 Parameters for Sulfur. *Inorganic Chemistry* Vol. 29, (1990) pp 3881 - 3890
- [Diehl 1995] DIEHL K.: Eine experimentelle Untersuchung zur Aufnahme von Schadstoffgasen durch Schneekristalle *Dissertation 1995 Inst. f. Atmos. Phys. Univ. Mainz, Mainz*, 1995
- [Diehl *et al.* 1995] DIEHL K., MITRA S.K., PRUPPACHER H.R.: A laboratory study of the uptake of HNO_3 and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and - 40 °C. *Atmospheric Environment* Vol. 29 No. 9, (1995), pp. 975 - 981
- [Dionex] FA. DIONEX, persönliche Mitteilung, (2004)
- [Döppenschmidt and Butt 2000] DÖPPERSCHMIDT A. AND BUTT H.J.: Measuring the thickness of the liquid like layer on ice surfaces with atomic force microscopic. *Langmuir* 16, (2000), pp 6709 - 6714
- [Dominé *et al.* 1994] DOMINÉ F., THIBERT E., VAN LANDEGHEM F., SILVENTE E. AND WAGON P.: Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results. *Geophysical research Letters* Vol. 21, No. 7, (1994), pp 601 - 604
- [Donaldson 1999] DONALDSON D.J.: Adsorption of Atmospheric Gases at Air - Water Interface. I. NH_3 . *Journal of Physical Chemistry A* Vol. 103, No. 1, (1999), pp 62 - 70
- [Dosch *et al.* 1995] DOSCH H., LIED A., AND BILGRAM J.H.: Clancing - angle X-ray scattering studies of premelting of ice surfaces. *Surface Science* 327, (1995), pp 145 - 164
- [Fassnacht *et al.* 1999] FASSNACHT J.R., INNES J., KOUWEN N. AND SOULIS E.D.: The specific surface area of fresh dendritic snow crystals. *Hydrological Processes* Vol. 13, (1999), pp 2945 - 2962
- [Foley *et al.* 1983] FOLEY J. P. AND DORSEY J. G.: Equations for Calculation of Chromatographic Figures of Merit for Ideal and Skewed Peaks. *Analytical Chemistry* Vol. 55, No. 4, (1983), pp 731 - 737
- [Foley *et al.* 1984] FOLEY J. P. AND DORSEY J. G.: A Review of Exponentially Modified Gaussian (EMG) Function: Evaluation and Subsequent Calculation of Universal Data *Journal of Chromatographic Science* Vol. 22, (1984), pp 40 - 46

- [Foley *et al.* 1987] FOLEY J. P.: Equations for Chromatographic Peak Modelling and Calculation of Peak Area. *Analytical Chemistry* Vol. 59, No. 15,(1987), pp 1984 - 1987
- [Foley 1987] FOLEY J. P.: Systematic Errors in the Measurement of Peak Area and Peak Height for overlapping Peaks. Calculation of Peak Area. *Journal of Chromatography* 384, (1987), pp 303 - 313
- [Fukazawa *and* Kawamura 2004] FUKAZAWA T. I., KAWAMURA K.: Molecular - dynamics studies of surface of ice Ih. *Journal of chemical Physics* Vol. 120 No. 3, (January 2004)
- [Georgii *and* Müller 1974] GEORGII H.W. AND MÜLLER, W. J.: *Tellus*, **26** 180 (1974)
- [Georgii *and* Lenhard 1978] GEORGII H.W., LENHARD U. (1978): *Pure and Appl. Geophys.* **41**, 159 (1978)
- [Gmelin NH_4^+] MEYER R.G., PIETSCH E. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Ammonium - *Verlag Chemie GmbH Berlin* Herausgeber: Deutsche Chemische Gesellschaft System Nr. 23 (1936) pp 43 - 52
- [Gmelin N] MEYER R.G., PIETSCH E. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Stickstoff - *Verlag Chemie GmbH Berlin* Herausgeber: Deutsche Chemische Gesellschaft System Nr. 4 (1936), pp. 648 - 675
- [Hannemann 1995] HANNEMANN, A.U. *Ph. D. Thesis, Inst. f. Atmos. Phys. Univ. Mainz, Mainz* (1995)
- [Hannemann *et al.* 1995] HANNEMANN A.U., MITRA S.K., AND PRUPPACHER H.R.: On the Scavenging of gaseous Nitrogen Compounds by large and Small Rain Drops I. A Wind Tunnel and Theoretical Study of the Uptake and Deposition of NH_3 in Presence of CO_2 *J. Atmos. Chem.* **21**, (1995), pp 293 - 307
- [Hanson *and* Mauersberger 1988a] HANSON D.R., AND MAUERSBERGER K.: Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implication for the polar stratosphere. *Geophysical Research Letters* Vol. 15, (1988 a), pp 855 - 858
- [Hanson *and* Mauersberger 1988b] HANSON D.R., AND MAUERSBERGER K.: Solubility equilibrium vapor pressure of HCl dissolved in in polar stratospheric clouds material: Ice and the trihydrate nitric acid. *Geophysical Research Letters* Vol. 15, (1988 b), pp 1507 - 1510
- [Hobbs 1974] HOBBS P.V.: Ice Physics *Clarendon Press Oxford* (1974)

- [Hoff *et al.* 1998] HOFF J.T., GREGOR D., MACKAY D., WANIA F., JIA C. Q.: Measurement of the Specific Surface Area of Snow with the Nitrogen Adsorption Technique. *Environmental Science and Technology* Vol. 32 No. 1, (1998), pp 58 - 62
- [Hoog *et al.* 2007] HOOG I., MITRA S. K., DIEHL K., BORRMANN S.: Laboratory studies about the interaction of ammonia with ice crystals at temperatures between 0 and -20°C *Journal of Atmospheric Chemistry* Vol. 57, No. 1, (Mai 2007)
- [Jeansonne 1991] JEANSONNE M. S. AND FOLEY J.P.: Review of the Exponentially Modified Gaussian (EMG) Function Since 1983. *Journal of Chromatographic Science* Vol. 29, (June 1991), pp 258 - 266
- [Jensen 1999] JENSEN FRANK: Introduction to Computational Chemistry, *John Wiley*, (1999)
- [Jensen 2000] JENSEN D.: Grundlagen der Ionenchromatographie, *Dionex GmbH 2000* (2000)
- [Jost 1960] JOST W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases *Academic Press Inc. Publishers, New York*, (1960)
- [Kracek 1930] KRACEK F. C.: Vapor Pressures of Solutions and the Ramsay - Young Rule Application to the complete System Water - Ammonia. *Journal of physikal Chemistry*, Vol.34, (1930), pp 517, 518
- [Kraus 2000] HELMUT KRAUS: Die Atmosphäre der Erde. *Vieweg*, (2000)
- [Krishnan *and* Salomon 1969] KRISHNAN P. N. AND SALOMON R.E. 1969: The Solubility of Hydrogen Chloride in Ice *Journal of Physical Chemistry* Vol. 73, No. 8, (1969), pp. 2680 - 2683
- [Leach 2001] LEACH A.R.: Molecular Modelling, 2nd edition *Prentice Hall Pearson (Education)* (2001)
- [Lenhard 1977] LENHARD U.: *Diploma Thesis* Meteorologisches Institut der Universität Frankfurt, (1977)
- [Levine 2003] LEVINE IRA N.: Physical Chemistry (5th ed.), *Mc Graw Hill*, (2003)
- [Lied *et al.* 1994] LIED, A., DOSCH H. AND BILGRAM J.H.: Surface Melting of Ice I_h Single Crystals Revealed by Glancing Angle X - Ray Scattering. *Physical Review Letters* Vol. 72, No. 22, (1994)

- [Lide 1993 - 1994] LIDE DAVID R., FREDERIKSE H.P.R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, (A Ready - Reference Book of Chemical and Physical Data) 74th Edition, *CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London Tokyo*, (1993 - 1994)
- [Materer *et al.* 1995] MATERER N., STARKE U., BARBIERI A., VAN HOVE M. A., SOMORJAI G. A., KROES G.-J., MINOT C.: Molecular Surface Structure of a Low - Temperature Ice Ih(0001) Crystal. *journal of physical chemistry* Vol. 99 No. 17, (1995), pp. 6267-6269
- [Meyer 1998] MAYER VERONIKA R.: Practical - High - Performance Liquid Chromatography, third edition, *J. Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore Toronto* (1998)
- [Mitra *et al.* 1990] MITRA S.K., BARTH S., AND PRUPPACHER H.R.: A laboratory study on the scavenging of SO_2 by snow crystals. *Atmospheric Environment*, 24A, (1990), pp 2307-2312.
- [Naish *et al.* 1988] NAISH J. P., HARTWELL S.: Exponentially Modified Gaussian Functions - a good Model for Chromatographic Peaks in Isocratic HPLC. *Chromatographia* Vol. 26, (1988), pp 285 - 296
- [Ogasawara *et al.* 2000] OGASAWARA H., HORIMOTO N., KAWAI M.: Ammonia adsorption by hydrogen bond on ice and its solvation. *Journal of Chemical Physics* Vol. 112 No. 19, (2000), pp. 8229 - 8232
- [ORIGIN User's Manual Vers. 5] Origin User's Manual, Version 5, *Microcal Software, Inc.*
- [Pechura 2007] PECHURA, Y: Diplomarbeit in Vorbereitung, (2007)
- [Press *et al.* 1992] PRESS W. H., TEUKOLSKY S.A., VETTERLING W.T., FLANNERY B.P.: Numerical Recipes in C *Cambridge University Press (Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney)* Chapter 15 pp 681 ff (1992)
- [Pruppacher *and* Klett 2000] HANS R. PRUPPACHER AND JAMES D. KLETT: Microphysics of Clouds and Precipitation, *Atmospheric and Oceanographic Sciences Library* (2000)
- [Rice 1928] RICE O.K.: The Surface Tension and the Structure of the Surface of aqueous Ammonia Solutions. *Journal of physical Chemistry* Vol. 32, (1928), pp 583 - 592
- [Sadtschenko *and* Ewing 2003] SADTSCHENKO V., EWING G.E.: A new approach to the study of interfacial melting of ice: infrared spectroscopy. *Canadian Journal of Physics*, (Jan/Feb 2003); 81, 1/2; Academic Research Library, pp 333

- [Santachiara *et al.* 1998] SANTACHIARA G., PRODI F., UDISTI R., PRODI A.: Scavenging of SO_2 and NH_3 during growth of ice. *Atmospheric Research* 47-48, (1998), pp 209 - 217
- [Seinfeld 1998] SEINFELD J.H., PANDIS S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change. *Wiley* (1998) pp 616
- [Smith 1994] SMITH DOUGLAS A.: Modeling the Hydrogen Bond, (Developed from a symposium sponsored by the Division of Computers in Chemistry at the 206th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois August 22 - 27, 1993 *American Chemical Society, Washington, DC*, (1994)
- [Stöcker 2000] STÖCKER: Handbuch der Physik: *Harry Deutsch*, (2000)
- [Superfine *et al.* 1993] SUPERFINE, Q., DU, R., FREYSZ, E., SHEN, Y.R.: Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interface. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 70, No. 15, (1993), pp 2313 - 2316
- [Swister 2001] SWISTER: Handbuch der Chemie, *Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag*, (2001)
- [Thompson 1997 - 2004] MARC A. THOMPSON: **ArgusLab 4.0.1** *Planaria Software LLC, Seattle*, <http://www.arguslab.com>, (1997 - 2004)
- [Uras *et al.* 2000 No. 24] URAS N., BUCH V., DELVIN P. J.: Rate study of Ice Particle Conversion to Ammonia Hemihydrate: Hydrate Crust Nucleation and NH_3 Diffusion. *Journal of physical Chemistry* Vol. 104, No. 24 (2000), pp 5770 - 5777
- [Uras *et al.* 2000 No. 39] URAS N., BUCH V., DELVIN P. J.: Hydrogen Bond Surface Chemistry: Interaction of NH_3 with an Ice Particle *Journal of physical Chemistry* Vol. 104, No. 39, (2000), pp 9203 - 9209
- [Weiss 1991] WEISS JOACHIM: Ionenchromatographie, zweite erweiterte Auflage, *VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge*, (1991)
- [Wettlaufer 1999] WETTLAUFER J.S.: Impurity Effects in the Premelting of Ice. *Physical Review Letters* Vol. 82, No. 12, (March 1999)
- [Voss *et al.* 2005] VOSS K.F., HENSON B.F., WILSDON K.R. AND ROBINSON J.M.: Atmospheric impact of quasiliquid layers on ice surfaces. *Geophysical Research Letters* Vol. 32, L07807, (2005)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verteilung von NH_3 in der Atmosphäre	6
1.2	Nass Deposition von NH_3 als NH_4^+ im Niederschlag über Europa	8
2.1	Gleichgewichte zwischen Bodenkörper und Lösung im System $NH_3 * H_2O$	10
2.2	Gesamtdampfdrücke über einer mit Bodenkörper gesättigten Lösung.	12
2.3	Qll von Eis aus Röntgenstreuexperimenten (Lied <i>et al.</i> 1994)	16
2.4	Qll von Eis nach (Voss <i>et al.</i> 2005)	18
2.5	Dicke der Qll in <i>nm</i> aus Infrarotspektroskopie Messungen	19
2.6	Skizze zur Lösung des Integrals in Gl.(2.30) nach (Butt 2003)	24
2.7	Van der Waals - Wechselwirkung eines NH_3 und HCl Moleküls in der Nähe einer Eisoberfläche	26
2.8	Lennard Jones Potential für die Van der Waals - Wechselwirkung von NH_3 mit H_2O nach (Uras <i>et al.</i> 2000 No. 39)	28
2.9	Potentiale für die möglichen Bindungen im NH_3 , H_2O (Eis) System nach (Uras <i>et al.</i> 2000 No. 39)	29
2.10	IRAS Spektren	31
2.11	Molekülstruktur einer Eisoberfläche	32
2.12	NH_3 H_2O und $NH_3 (H_2O)_2$	37
2.13	Konfiguration(1): SO_2 und $H_2O = SO_2(aq)$, Konfiguration(2): $SO_2(aq)$ und NH_3 , Geometrieoptimierung mit AM1 Parameterisierung	38
2.14	Konfiguration (1): HSO_3^- und NH_3 , Konfiguration (2): SO_3^{2-} und NH_3 , Geometrieoptimierung mit AM1 Parameterisierung	39
2.15	Konfiguration (1): HSO_4^- und NH_3 , Konfiguration (2) SO_4^{2-} und NH_3 , Geometrieoptimierung mit AM1 Parameterisierung	40
3.1	Funktionsschema des Chemilumineszenzanalysators mit vorgeschalteten Konverteröfen	43
3.2	Kalibration des Chemilumineszenzanalysators mit NO	48

3.3	Messung definierter NH_3 -Volumenmischungsverhältnisse	49
3.4	Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen DIONEX DX300der Fa. DIONEX	51
3.5	Prinzipieller Aufbau eines Schleifeninjektors nach (Weiss 1991)	51
3.6	Zur Definition des Auflösungsvermögens einer Trennsäule	54
3.7	Signalform eines Chromatogramms	55
3.8	Einfluß des "tailing" auf die Signalhöhe und die Retentionszeit bei konstanter Peakfläche	57
3.9	Relative Abnahme der Signalhöhe mit zunehmendem "tailing"- Faktor τ/σ_G .	57
3.10	Beispiel einer Analyse mit der Trennsäule $Cs3$ aus dem Strömungsadsorpti- onsexperiment bei $T = -7^\circ C$ und $1.5 ppmv NH_3$	60
3.11	Chromatogramm eines $100 \mu g/l - Na^+, NH_4^+, K^+$ Standards	62
3.12	Beeinflussung der Ergebnisse bei elektronischer Integration	63
3.13	Relative Zunahme der Peakfläche des mittleren Peaks bei Peaküberlapp . . .	64
3.14	Systematischer Fehler bei der HPIC der Schmelzwasserproben aus den Strö- mungsadsorptionsexperimenten bei $-7^\circ C$ und $0.6 ppmv NH_3$	65
3.15	Systematischer Fehler bei der HPIC der Schmelzwasserproben aus den Strö- mungsadsorptionsexperimenten bei $-7^\circ C$ und $1.5 ppmv NH_3$	66
3.16	Beispiel einer Analyse mit der Trennsäule $Cs12$ aus dem Strömungsadsorpti- onsexperiment bei $T = -20^\circ C$ und $1.5 ppmv NH_3$	67
3.17	Anordnung Wachstumskammer und Peripherie für die NH_3 - Aufnahme durch wachsende Eiskristalle	68
3.18	Eiskristallformen bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfübersät- tigungen	70
3.19	Aufzeichnungen der NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse während des Eis- kristallwachstums	75
3.20	Aufzeichnungen der NH_3 - Volumenmischungsverhältnisse während des Eis- kristallwachstums	76
3.21	Die Mischkammer des Teflonströmungskanals	79
3.22	Anordnung des Teflonströmungskanals für das Strömungsadsorptionsexperiment	80
3.23	Anordnung des Strömungsadsorptionsexperiments	81
4.1	Ergebnisse aus dem Eiskristallwachstum durch Wasserdampfdiffusion in Ge- genwart von NH_3	90
4.2	Kationenkonzentrationen und Anionenkonzentrationen in Naturschneeproben	93
4.3	NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle bei $T = -7^\circ C$	96

4.4	NH_3 - Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle bei $T = -20^\circ C$	97
4.5	NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} bei $T = -7^\circ C$	99
4.6	Mittelwerte aus Abb.(4.5)	100
4.7	NH_3 Aufnahme durch nicht wachsende Eiskristalle mit SO_3^{2-} und SO_4^{2-} bei $T = -7^\circ C$ und $-20^\circ C$	101
4.8	Mittelwerte aus Abb.(4.7)	102
4.9	Ergebnisse aus dem Verdampfungsexperiment	103
4.10	Geometrie zur Diffusion von NH_4^+ in ein Eispellet	105
4.11	Abnahme der NH_4^+ - Konzentration im Eispellet	106
4.12	Zur Lösung des Intgrals 4.4 und 4.5 mittels numerischer Integration	108
4.13	Berechnete Werte (+) aus Gl.(4.10) für verschiedene Diffusionskoeffizienten	109
5.1	Schematische Darstellung zur Aufnahme von NH_3 durch nicht wachsende Eiskristalle	114
5.2	Auswertung von Gl.(5.2) für 11 verschiedene Expositionszeiten	117
5.3	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -20^\circ C$ und $10\text{ ppmv } NH_3$	124
5.4	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -20^\circ C$ und $10\text{ ppmv } NH_3$. .	125
5.5	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -20^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$	126
5.6	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -20^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$. .	127
5.7	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -7^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$	128
5.8	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -20^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$. .	129
5.9	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -7^\circ C$ und $10\text{ ppmv } NH_3$	130
5.10	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -7^\circ C$ und $10\text{ ppmv } NH_3$. . .	131
5.11	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -7^\circ C$ und $0.6\text{ ppmv } NH_3$	132
5.12	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -7^\circ C$ und $0.6\text{ ppmv } NH_3$. .	133
5.13	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -7^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$ an Eiskristallen mit 0.4 mg/l Sulfat im Schmelzwasser	134
5.14	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -7^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$ an Eiskristallen mit 0.4 mg/l Sulfat im Schmelzwasser	135
5.15	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -7^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$ an Eiskristallen mit 1.3 mg/l Sulfat im Schmelzwasser	136
5.16	χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -7^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$ an Eiskristallen mit 1.3 mg/l Sulfat im Schmelzwasser	137
5.17	χ^2 - Minimierung für die Einzelergebnisse bei $T = -20^\circ C$ und $1.5\text{ ppmv } NH_3$ an Eiskristallen mit 0.4 mg/l Sulfat im Schmelzwasser	138

5.18 χ^2 - Minimierung für die Mittelwerte bei $T = -20^\circ C$ und $1.5 \text{ ppmv } NH_3$
 an Eiskristallen mit 0.4 mg/l Sulfat im Schmelzwasser 139

5.19 Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} bei verschiedenen Akkommodationskoeffizienten
 α_c 145

5.20 Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} bei verschiedenen Akkommodationskoeffizienten
 α_c für eine mittlere Retentionszeit bei $T = 253 \text{ K}$ und $T = 265 \text{ K}$ 146