

**Laboruntersuchungen zur
Aufnahme von N_2O_5 , HNO_3 und
 NO_2 auf Mineralstaub**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Claudia Wagner
geboren in Saarbrücken

Mainz, 2007

Laboruntersuchungen zur Aufnahme von N_2O_5 , HNO_3 und NO_2 auf Mineralstaub

Mit Hilfe eines Aerosolströmungsreaktors wurden erstmals die heterogenen Reaktionen der Spurengase N_2O_5 , HNO_3 und NO_2 mit verschiedenen synthetischen Mineralstäuben und dem natürlichen Mineralstaub Saharastaub untersucht. Es wurden Aufnahmekoeffizienten γ für die Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub, Arizona Teststaub, Kalzit und Quarz bei Zimmertemperatur, Atmosphärendruck, unterschiedlichen relativen Feuchten und N_2O_5 -Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{12}$ und $3 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³ bestimmt. Die Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf Mineralstaub lagen zwischen $1,90 \cdot 10^{-2}$ (Saharastaub) und $0,63 \cdot 10^{-2}$ (Kalzit), unabhängig von der relativen Feuchte und der N_2O_5 -Konzentration. Als Reaktionsprodukt wurde HNO_3 in der Gasphase gefunden.

Es wurde eine Aufnahme von HNO_3 auf Saharastaub beobachtet, NO_2 wurde nicht aufgenommen. Für NO_2 konnte eine obere Grenze von $\gamma = 4 \cdot 10^{-4}$ für den Aufnahmekoeffizienten gewonnen werden.

Die Aufnahme von N_2O_5 und auch HNO_3 beeinflusst die photochemischen Kreisläufe von NO_x und NO_y in der Troposphäre. Zum einen führt die Aufnahme von N_2O_5 zu einer Abnahme in Ozonkonzentrationen und zum anderen zu einer Reduktion von NO_3 , was beides die oxidative Kraft in der Troposphäre herabsetzt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Chemie der Troposphäre und Mineralstaub	5
2.1	Troposphärische NO_y -Chemie	5
2.2	Troposphärisches Aerosol	10
2.2.1	Allgemeines	10
2.2.2	Mineralstaub	12
2.3	Heterogene Reaktionen von NO_y und Einfluss auf das troposphärische NO_y	16
2.3.1	Feldmessungen	16
2.3.2	Laborstudien	17
2.3.3	Modellstudien	20
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Wahl des Reaktortyps	23
3.2	Aerosolströmungsreaktor	24
3.2.1	Flüsse im Aerosolströmungsreaktor	26
3.3	Aerosolgenerierung	29
3.4	NO_y -Darstellung und -Quelle	33
3.5	NO_y -Detektion	36
3.6	Partikeldetektion	42
3.6.1	Optischer Partikelzähler	42
3.6.2	Aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer	45
3.6.3	Erörterung der Fehler der Partikelmessung	47
3.7	Fourier Transform Infrarotspektroskopie	51

4	Kinetische Grundlagen zur Untersuchung der Spurengasaufnahme auf Aerosolen	53
5	Diffusionskoeffizient von N_2O_5 in Stickstoff und Wandverluste	57
5.1	Vergleich mit der Literatur	61
6	Aufnahme von N_2O_5 auf natürlichem Mineralstaub	63
6.1	Saharastaub	63
6.1.1	Durchführung eines Experimentes	63
6.1.2	Auswertung der Daten	65
6.1.3	Produkte der Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub	74
6.1.4	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	75
7	Aufnahme von N_2O_5 auf synthetischen Mineralstäuben	79
7.1	Arizona Teststaub	79
7.1.1	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	84
7.2	Kalzit	85
7.2.1	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	88
7.3	Quartz	89
7.3.1	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	93
8	Aufnahme von HNO_3 und NO_2 auf natürlichem Mineralstaub	95
8.1	Aufnahme von HNO_3 auf Saharastaub	95
8.1.1	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	97
8.2	Aufnahme von NO_2 auf Saharastaub	97
8.2.1	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	99
9	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	101
9.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	101
9.1.1	Aufnahme von N_2O_5	101
9.1.2	Aufnahme von HNO_3 und NO_2	103
9.1.3	Diffusionskoeffizient von N_2O_5	103
9.2	Atmosphärische Relevanz	103
	Literatur	105

Verzeichnis der Abkürzungen	117
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	121

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Eine mittlerweile weltweit bekannte Problematik ist die Erwärmung der Erde. Der Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) hat dies vor kurzem in einem neuen Report in Zahlen zusammengefasst: Im globalen Mittel hat sich die Erdoberfläche in den letzten 100 Jahren um $(0,74 \pm 0,18)^\circ \text{C}$ erwärmt. Noch in dem letzten Bericht von 2001 betrug der entsprechende Wert $(0,6 \pm 0,2)^\circ \text{C}$ [IPCC, 2001]. Laut des neuen Reports gehören von den vergangenen 12 Jahren 11 Jahre zu den wärmsten je ermittelten. Unterschiedliche Emissionsszenarien aus dem neuen Report sagen dabei in den nächsten 100 Jahren eine Temperatursteigerung von $1,1^\circ \text{C}$ bis $6,4^\circ \text{C}$ hervor.

Ursache dieser globalen Erderwärmung sind die Treibhausgase. Nach Kohlendioxid (CO_2) und Methan (CH_4) ist troposphärisches Ozon das drittwichtigste Treibhausgas. Ozon wirkt sich jedoch nicht nur als Treibhausgas auf die Atmosphäre aus, sondern die Absorption von ultravioletter Strahlung bringt auch zwei wichtige Effekte mit sich: Zum einen beschützt stratosphärisches Ozon Lebewesen auf der Erde vor ultravioletter Strahlung und zum anderen wird durch Photodissoziation von Ozon in der Troposphäre das Hydroxylradikal (OH) gebildet, welches als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet wird und die oxidative Kapazität der Atmosphäre bestimmt. Außerdem stellen hohe Ozonkonzentrationen auch eine Gefahr für die Gesundheit der Menschen und für Kulturpflanzen, wie Getreide dar [Lelieveld und Dentener, 2000].

Die Chemie der Atmosphäre wird nicht nur durch Reaktionen in der Gasphase bestimmt, sondern auch durch heterogene Reaktionen, das heißt Reaktionen, an denen Stoffe in der Gasphase und Stoffe in der flüssigen oder festen Phase beteiligt sind. Die wohl bekanntesten heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre sind

die Reaktionen an polaren Stratosphärenwolken, die jeden Winter zu einer starken Ausdünnung der Ozonschicht über der Antarktis führen.

Eine weitere Oberfläche für solche heterogenen Prozesse in der Troposphäre bietet Mineralstaub. Er ist in der Atmosphäre sehr präsent – ca. 33% der kontinentalen Erdoberfläche sind potentielle Quellregionen für Mineralstaub. Jährlich werden schätzungsweise 1000 - 3000 Tg Mineralstaub in die Atmosphäre transportiert [Andreae, 1995]. Dieser Staub kann über mehrere Tausend Kilometer transportiert werden, je nach Partikelgröße und meteorologischen Bedingungen [Bauer *et al.*, 2004], in einer Höhe von bis zu 8 Kilometern [Jaenicke, 1993]. So erreicht er mit Schadstoffen belastete Regionen, wo dann heterogene Reaktionen auf der seiner Oberfläche stattfinden können. Des Weiteren können verschmutzte Luftmassen in Wüstenregionen transportiert werden und dort mit Mineralstaub reagieren.

In Feldstudien wurde innerhalb von Staubwolken teilweise die komplette Entfernung von Salpetersäure (HNO_3) beobachtet [Umann *et al.*, 2005, Hanke *et al.*, 2003]. Da die Stickoxidchemie stark den Ozonhaushalt der Troposphäre beeinflusst, beobachteten de Reus *et al.* (2000), mit der Entfernung von reaktivem Stickstoff aus Luftmassen zusammenhängend, auch Abnahmen in der Ozonkonzentration von bis zu 50%. Außerdem wurden in Feldstudien Nitrat- und Sulfatbildung auf gealterten Aerosolpartikeln beobachtet, was auf heterogene Reaktionen schließen lässt [Song *et al.*, 2005, Laskin *et al.*, 2005, Jordan *et al.*, 2003].

Modellstudien zeigten, dass heterogene Reaktionen auf Mineralstaub zu einer Reduktion von NO_x -Konzentrationen um bis zu 100% führen könnten, was den photochemischen Oxidierungszyklus beeinflusst und zu einer Abnahme der Ozonkonzentration um 5 - 10 % in der Nähe von Mineralstaubquellregionen führen kann [Zhang *et al.*, 1994, Dentener *et al.*, 1996, Bauer *et al.*, 2004].

Ein wichtiger Parameter für diese Modellstudien ist der Aufnahmekoeffizient γ , welcher ein Maß für die Effektivität einer Senke durch eine heterogene Reaktion ist. In Modellstudien wird immer wieder betont, dass dieser Aufnahmekoeffizient eine der größten Unsicherheiten bei den Simulationsrechnungen darstellt. Es ist also wichtig, diese heterogenen Reaktionen unter kontrollierten und, soweit möglich, atmosphärenrelevanten Bedingungen im Labor zu studieren. Mit solchen Untersuchungen in Hinsicht auf Reaktionen zwischen NO_y -Spezies und natürlichem, bzw. verschiedenen synthetischen Mineralstäuben befasst sich die vorliegende Arbeit.

In Kapitel 2 wird die NO_y -Chemie der Troposphäre, sowie die Produktion, Trans-

port und Mineralogie von Mineralstaub beschrieben. Dieses Kapitel gibt außerdem einen Überblick über verschiedene Feldstudien, Laborstudien und Modellstudien, die heterogene Reaktionen von NO_y mit Mineralstaub untersuchten.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem in dieser Arbeit benutzten experimentellen Aufbau, dessen Vorteilen und Modifikationen.

Die kinetischen Grundlagen dieser heterogenen Reaktionen werden in Kapitel 4 beschrieben. Kapitel 5 berichtet über Verluste von N_2O_5 auf der Reaktorwand und damit zusammenhängend über Diffusion von N_2O_5 im Trägergas.

In den Kapiteln 6, 7 und 8 werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse in Bezug auf die heterogenen Reaktionen von N_2O_5 mit Saharastaub und synthetischen Mineralstäuben, sowie HNO_3 und NO_2 mit Saharastaub, beschrieben.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 9 zusammengefasst und die atmosphärische Relevanz dieser Ergebnisse wird erörtert.

Kapitel 2

Chemie der Troposphäre und Mineralstaub

Als Troposphäre wird die unterste Schicht der Erdatmosphäre bezeichnet. Vom Erdboden aus reicht sie, je nach geographischer Breite, bis in die Höhe von 8-18 km. Die Troposphäre lässt sich weiter in die planetare Grenzschicht und die freie Troposphäre unterteilen. Als planetare Grenzschicht wird die Schicht bezeichnet, in der die atmosphärische Dynamik noch durch Bodenreibung beeinflusst wird. Sie reicht bis in eine Höhe von ca. 1000 m. Ein Großteil der anthropogenen Emissionen verbleibt in der planetaren Grenzschicht, wohingegen sich in der freien Troposphäre weitgehend unverschmutztere Luftmassen befinden.

2.1 Troposphärische NO_y -Chemie

Reaktiver Stickstoff ($\text{NO}_y = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{HNO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{HONO}, \text{NO}_3, \text{HO}_2\text{NO}_2, \text{RNO}_3$ und ClONO_2) wird in die Atmosphäre primär als Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) (beide werden als NO_x zusammengefasst) emittiert. Die Hauptquellen von troposphärischem NO_x sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe (33 Tg N a^{-1}), Biomasse- und Biobrennstoff-Verbrennung (7 Tg N a^{-1}), Boden (6 Tg N a^{-1}) und Gewitter (5 Tg N a^{-1}) [IPCC, 2001]. Kleinere Quellen sind Oxidation von Ammoniak, ozeanische Quellen (durch die Produktion von NO aus NO_2^-) und Flugverkehr. Hinzu kommt noch der Transport aus der Stratosphäre (zusätzlich wird NO_y in Form von HNO_3 aus der Stratosphäre transportiert [Roberts, 1995]). Ca. 90% der NO_x -Emissionen bestehen aus NO [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000].

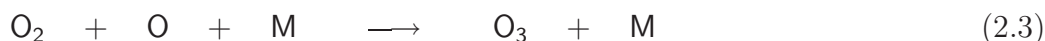
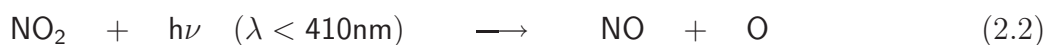
Ca. 80 % der Emission sind anthropogenen Ursprungs, die Tendenz ist steigend [Lelieveld und Dentener, 2000].

Die Konzentrationen verschiedener NO_y -Spezies sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Molekül	Konzentration
NO	0,02 - 2000 ppbv
HNO_3	< 0,1 - 50 ppbv
HONO	< 0,03 - 10 ppbv
PAN	0,05 - 70 ppbv
NO_3	< 5 - 430 pptv
N_2O_5	≤ 15 ppbv

Tabelle 2.1: Bodennahe Konzentrationen von verschiedenen NO_y Spezies in ländlichen und verschmutzten Gegenden (ppbv = parts per billion Volumen = 10^{-9} mol/mol Luft, pptv = parts per trillion Volumen = 10^{-12} mol/mol Luft, PAN steht für Peroxyacetylnitrat) [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000]

NO und NO_2 können durch folgenden Kreislauf, dessen Gleichgewicht am Tage innerhalb ca. einer Minute eingestellt ist [Jacob, 2000a], ineinander umgewandelt werden:



Dabei ist M ein Stoßpartner, in der Regel Stickstoff oder Sauerstoff, der nicht an der Reaktion teilnimmt, aber überflüssige Energie aufnimmt. Durch diesen Kreislauf wird die Netto-Ozonkonzentration nicht verändert.

Wird jedoch NO durch einen anderen Reaktionspartner als Ozon in NO_2 umgewandelt, wird Reaktion 2.12 umgangen und kein Ozon verbraucht. Somit findet eine Netto-Ozonproduktion statt. Reaktionen dieser Art können sein:



Dabei ist RO₂• ein organisches Peroxyradikal, z.B. das einfachste, das Methylperoxyradikal CH₃O₂•. Es entsteht durch folgende Reaktionsfolge:



OH• ist das Hydroxylradikal, und es entsteht primär durch folgende Reaktionen, wie bereits in der Einleitung erwähnt:



Eine weitere Möglichkeit der NO in NO₂ Umwandlung mit Umgehung von Reaktion 2.12 ist die Reaktion von NO mit HO₂•:



HO₂• ist das Hydroperoxyradikal und entsteht in der Troposphäre hauptsächlich aus der Reaktion von OH• mit CO:



HO₂• jedoch kann auch mit O₃ zu O₂ und OH reagieren, was zu einer O₃ Abnahme führt:



Ob O₃ zerstört oder produziert wird, hängt von dem [NO] zu [O₃] Verhältnis ab. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 2.9 und 2.12 zeigt, dass die Reaktion mit NO 4000 mal schneller als die Reaktion mit O₃ abläuft. Das bedeutet, sobald ein NO Molekül pro 4000 O₃ Moleküle existiert, wird O₃ produziert, ansonsten wird O₃ zerstört. Mit einer typischen Ozonkonzentration an der Erdoberfläche von 20 ppbv [Graedel und Crutzen, 1994] findet theoretisch ab einer NO-Konzentration von 5 pptv (sofern andere Reaktionen ausgeschlossen werden können), was laut Tabelle 2.1 eine niedrige troposphärische NO-Konzentration ist, eine Netto O₃ Produktion statt.

Der Zyklus zwischen NO und NO₂ wird unterbrochen, wenn eine der beiden Spezies entfernt wird. Tagsüber wird NO₂ durch Reaktion mit OH in HNO₃ umgewandelt:



Oder aber durch Reaktion in der Nacht mit NO_3 wird N_2O_5 produziert (am Tage kann diese Reaktion nicht stattfinden, da NO_3 innerhalb von 10 Sekunden zurück zu NO_2 photolysiert wird [Jacob, 2000b]):



Dieses Gleichgewicht stellt sich bei einer Temperatur von 298 K und NO_2 -Konzentrationen bis 10 ppbv innerhalb von 2 Minuten ein. Bei 273 K dauert es ca. eine Stunde, bis das Gleichgewicht erreicht ist [Brown *et al.*, 2005].

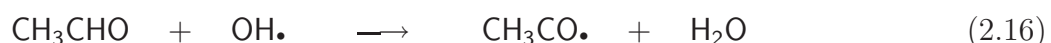
N_2O_5 kann auch zu HNO_3 hydrolysiert werden, dabei nur langsam mit Wasser in der Gasphase ($k < 2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), aber, trotz der geringen Löslichkeit in Wasser (Henry-Konstante $H = 5 \cdot 10^3$ [Lee, 1990]), schnell mit Wasser an Oberflächen (z. B. an Aerosolen). Brown *et al.* ermittelten mit einem Aufnahmekoeffizient $\gamma = 0,02$ [Hallquist *et al.*, 2003, Kane *et al.*, 2001] und einer mäßigen Aerosoloberflächenkonzentration von 150 - 600 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ eine Lebenszeit τ für N_2O_5 in Bezug auf heterogene Hydrolyse von 15 - 45 Minuten:



NO_x kann außerdem durch Reaktion von NO mit OH zu HONO aus der Atmosphäre entfernt werden.

HNO_3 kann durch Photolyse zu NO_2 zurückgeführt werden oder durch Reaktion mit OH zu NO_3 . Die atmosphärische Lebenszeit mit Hinsicht auf diese Prozesse ist mehrere Wochen [Platt und Le Bras, 1997]. Durch die hohe Löslichkeit von HNO_3 in Wasser ist die feuchte Deposition die größte Senke für HNO_3 , sie benötigt nur wenige Tage [Chatfield, 1994]. Außerdem kann HNO_3 auch durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. In der oberen Troposphäre ist die Lebenszeit von HNO_3 in Bezug auf feuchte Deposition einige Wochen [Balkanski *et al.*, 1993]. HNO_3 ist generell die wichtigste NO_x - Reservoirspezies in der oberen Troposphäre [Schultz *et al.*, 2000].

Eine weitere wichtige NO_x - Reservoirspezies ist PAN (Peroxyacetylnitrat). Es wird durch folgende Reaktionsfolge gebildet:



PAN kann thermisch oder photolytisch wieder in NO₂ und CH₃C(O)OO zerfallen. Es hat bei 30° C eine Lebenszeit von ca. 9 Stunden und bei -20° C eine Lebenszeit von 100 Tagen, die Lebenszeit ist also stark temperaturabhängig [DeMore *et al.*, 1997]. Weiterhin ist PAN nicht löslich in Wasser ($H = 3,6$ [Lee, 1990]),

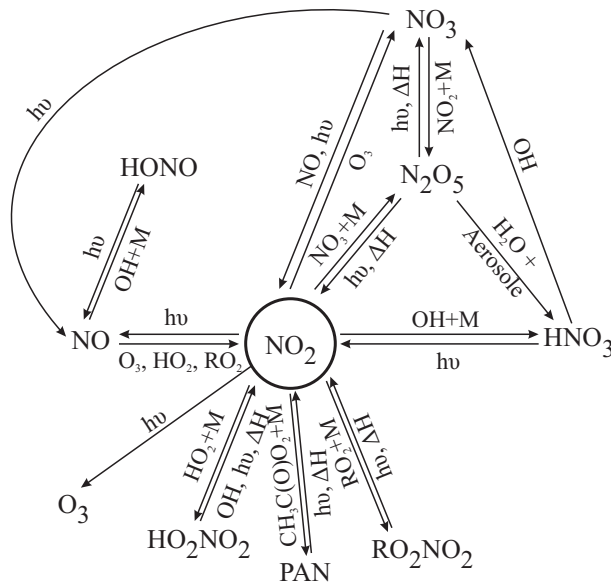
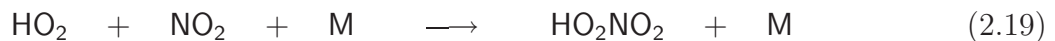


Abbildung 2.1: Die Photochemie der Stickoxide in der Troposphäre

somit kann es nicht durch feuchte Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. In Abbildung 2.1 ist die troposphärische NO_x- und NO_y-Chemie zusammengestellt. Darin ist zu sehen, dass NO_x auch eine Senke von HO_x (OH und HO₂) ist. Durch Reaktion mit NO₂ kann HO₂ in H₂O umgewandelt werden:



Aufgrund des schnellen thermischen Zerfalls von HO₂NO₂ in der unteren Troposphäre (Lebenszeit = 12 s [Graham *et al.*, 1978]) und des photolytischen Zerfalls in der oberen Troposphäre ist HO₂NO₂ allerdings weniger bedeutend.

Die NO_x- und NO_y-Chemie der Troposphäre ist insbesondere in Hinsicht auf die oben beschriebenen Zusammenhänge für die troposphärische Ozonbildung wichtig.

2.2 Troposphärisches Aerosol

2.2.1 Allgemeines

Als Aerosol bezeichnet man im Allgemeinen eine Suspension oder Dispersion von festen oder flüssigen Teilchen in einem Gas. Das atmosphärische Aerosol besteht aus der gesamten kondensierten Materie in der Atmosphäre und Luft. Die Aerosolpartikel haben Durchmesser zwischen $0,005 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$. Es wird zwischen primären und sekundären Aerosolen unterschieden. Primäre Aerosole werden direkt in die Atmosphäre emittiert, z.B. durch Winderosion. Zu ihnen gehören Mineralstaub, Seesalz, Vulkanstaub und Aerosole durch Biomasseverbrennung und durch Verbrennung fossiler Brennstoffe. Sekundäre Aerosole entstehen durch Nukleation, Oxidation von volatilen organischen Verbindungen (VOC, z.B. Terpene, längerkettige Alkane und Alkene und Aromaten) und durch Zusammenwachsen gasförmiger Moleküle (Gas-Partikel-Umwandlung). Zu ihnen gehören außerdem Sulfat-, Nitrat-, Ammoniumaerosole.

Des Weiteren wird zwischen natürlichen und anthropogenen (vom Menschen gemachten) Partikeln unterschieden. Zu den natürlichen Partikeln gehören beispielsweise Mineralstaub, Seesalz und Pollen, anthropogen sind dagegen zum Beispiel Rußpartikel.

Eine Größenverteilung des gesamten atmosphärischen Aerosols zeigt drei Maxima: Das erste liegt bei einem Durchmesser $< 0,1 \mu\text{m}$ und umfasst Partikel, die durch Nukleation gasförmiger Moleküle entstanden sind. Demnach wird dieses Maximum als Nukleationsmodus bezeichnet. Ein zweites Maximum liegt bei Durchmesser $= 0,1 - 2,5 \mu\text{m}$. Diese Partikel entstehen durch Akkumulation von Partikeln des Nukleationsmodus und Gasen und zählen zum Akkumulationsmodus. Diese Partikel sind primär Sulfataerosole. Ein weiteres Maximum in der Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols ist bei Durchmesser $> 2,5 \mu\text{m}$ zu sehen. Diesen Modus bezeichnet man als coarse modus, grobkörniger modus. Zu diesem modus gehören Seesalz-Partikel, Mineralstaub oder Partikel, die in Wolkenpartikeln entstanden sind [Seinfeld und Pandis, 1998]. Allgemein lässt sich sagen, dass anthropogene Aerosolpartikel eher klein sind (Durchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$), Partikel, die durch natürliche Prozesse entstanden sind, eher groß (Durchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$) [Graedel und Crutzen, 1994].

Biologische Aerosolpartikel können die gesamte Bandbreite umfassen, so haben

Viren Durchmesser zwischen einem und 100 nm, Pollen hingegen liegen zwischen 10 und 100 μm . Partikel aus dem Nukleationsmodus und Akkumulationsmodus beeinflussen den Strahlungshaushalt, indem sie entweder einfallendes Sonnenlicht zurück in den Weltraum streuen (z.B. Sulfataerosole), was zu einer Abkühlung der Atmosphäre führt, oder einfallendes Licht absorbieren (z.B. Rußpartikel) und die aufgenommene Energie an die Atmosphäre abgeben, was somit zu einer Erwärmung führt. Partikel im coarse modus hingegen tragen den größten Anteil an der gesamten atmosphärischen Aerosolmasse und -oberfläche und stellen somit die wichtigsten Partikel für heterogene Reaktionen dar. Des Weiteren können Aerosolpartikel auch als Wolkenkondensationskeime dienen. Da Wolken einen starken Effekt auf den Strahlungshaushalt haben, haben diese Aerosole somit einen indirekten Effekt auf den Strahlungshaushalt.

Zusätzlich können Aerosole einen Einfluss auf die Gesundheit der Menschen haben: Kleine Partikel, insbesondere Partikel kleiner als 2,5 μm , können eingeatmet und inhaliert werden und somit in den menschlichen Atemtrakt [Eschenbacher, 2000] gelangen. Die Auswirkungen des Einatmens sind abhängig von Größe und Form der Partikel.

In Tabelle 2.2 sind die geschätzten jährlichen Aerosolemissionen für die 80er Jahre zusammengefasst. Es fällt auf, dass die natürlichen Emissionen sehr viel höher sind als die anthropogenen. Der größte Teil der natürlichen Aerosole sind im coarse modus und bieten von daher Oberflächen für heterogene Reaktionen, wohingegen fast die Hälfte der anthropogenen Aerosolemissionen im Nukleationsmodus sind und insofern potentiell schädlicher für die Gesundheit sind.

Quelle	Emission
Natürliche	
Primär	
Mineralstaub	1000 - 3000
Seesalz	1000 - 6000
biogene	0 - 90
Sekundär	
Sulfate von biogenen Gasen (als NH_4HSO_4)	28 - 118
Sulfate von vulkanischem SO_2 (als NH_4HSO_4)	9 - 48
organische Materie von biogenen VOCs	8 - 40
Nitrate (als NO_3^-)	1,9 - 7,6
Totale natürliche	2047 - 9304
Anthropogene	
Primär	
Organische Marterie von Biomasse Verbrennung	45 - 80
Organische Marterie von fossilen Brennstoffen	10 - 30
Ruß von Biomasse Verbrennung	5 - 9
Ruß von fossilen Brennstoffen	6 - 8
Ruß von Flugzeugen	0,006
Industrieller Staub	40 - 130
Sekundär	
Sulfate (als NH_4HSO_4)	69 - 214
Nitrate (als NO_3^-)	9,6 - 19,3
organische Materie von anthropogenen VOCs	0,3 - 1,8
Totale anthropogene	185 - 492

Tabelle 2.2: Partikelemissionen in Tg/a für das Jahr 2000 [IPCC, 2001]

2.2.2 Mineralstaub

Produktion und Transport

Mineralstaub ist generell eine Bezeichnung für feine Partikel, die am Boden durch Winderosion entstehen und mineralischen Ursprungs sind. Ein Drittel der totalen kontinentalen Erdoberfläche sind potentielle Quellregionen für Mineralstaub. Jährlich werden 1000 - 3000 Tg Mineralstaub aus Wüsten oder wüstenähnlichen

Regionen wie der Sahara, der Sahelzone, oder ostasiatischen Wüsten in die Atmosphäre emittiert (siehe Tabelle 2.2 mit Emissionsraten). Das entspricht 30 - 50 % der troposphärischen Aerosolkonzentration [Andreae *et al.*, 1986]. Dabei wird im Frühling und im Sommer mehr Mineralstaub als im Winter und Herbst produziert [Husar *et al.*, 1997]. Mineralstaub wird allerdings nicht nur natürlich durch Winderosion produziert, sondern auch durch menschliche Aktivitäten, wie ungeeignete Landarbeit, Abholzen und Überweidung. Dies kann zu einer immer größer werdenden Verwüstung von Land führen [Tegen und Fung, 1994].

In der Sahara aufgewirbelter Staub kann über tausende von Kilometern bis nach Nordamerika [Gatz und Prospero, 1996, Savoie und Prospero, 1982] oder auch Südamerika [Prospero *et al.*, 1981, Swap *et al.*, 1992] transportiert werden. Dies ist auch auf dem TOMS Satelittenbild (Abbildung 2.2) zu sehen. Saharastaub wird fast täglich über den Atlantik transportiert [Herman *et al.*, 1997] mit einer Transportzeit nach Amerika von ca. einer Woche [Husar *et al.*, 1997].

Staub aus zentralasiatischen Wüsten kann bis zu den nördlichen pazifischen Inseln

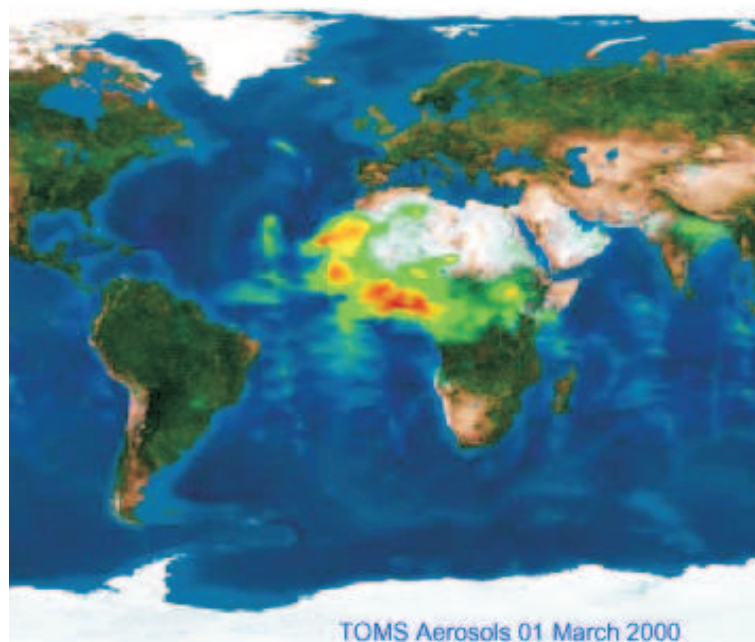


Abbildung 2.2: TOMS Satelittenaufnahme einer Staubwolke, die von der Sahara nach Mittel- und Südamerika transportiert wird

transportiert werden [Duce, 1995]. Mineralstaubwolken, die in asiatischen Wüsten entstehen, sind weniger häufig und auf den Frühling beschränkt; es dauert ca. 1-2 Wochen, bis asiatischer Staub über den Nordpazifischen Ozean transportiert wird

[Uematsu *et al.*, 1983].

In Staubwolken werden Partikel, die kleiner als 10 μm sind, sehr schnell durch die planetare Grenzschicht bis in die freie Troposphäre hinauf transportiert. In der Regel erreichen sie dann Höhen zwischen 5 und 7 km [Prospero *et al.*, 1981], wo sie atmosphärische Lebenszeiten bis zu Wochen haben können [Prospero, 1999]. Meistens jedoch werden sie durch feuchte Deposition aus der Atmosphäre innerhalb von 10 Tagen entfernt [Prospero, 1979].

Mineralstaubkonzentrationen können zeitlich (täglich aber auch saisonal) und örtlich stark variieren. Die Mobilisation von mineralem Aerosol ist ein nichtlinearer Prozess und hängt von vielen Faktoren ab [Prospero, 1999, Tegen und Miller, 1998]: Der Beschaffenheit der Oberfläche (z.B. der Vegetation und dem Gebrauch der Landfläche), den physikalischen Eigenschaften des Bodens (z.B. der Größe der Partikel, Feuchte und dem Zusammenhalt der Partikel) und dem Windfeld über der Oberfläche (Staubemissionen sind ungefähr zu der dritten Potenz der Oberflächenwindgeschwindigkeit proportional).

Mineralstaub kann durch feuchte Deposition oder gravitationsbedingte Sedimentation aus der Atmosphäre entfernt werden. Nach Schütz und Sebert (1987) enthalten Staubwolken nach einem Transport über 1000-2000 km hauptsächlich Partikel kleiner als 10 μm , da die gravitationsbedingte Sedimentation primär grobkörnige Partikel betrifft. Dies ist auch an atmosphärischen Staubkonzentrationen nach einem Staubereignis zu erkennen: An der Westafrikanischen Küste beispielsweise werden Konzentrationen zwischen 100 und 10000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen, während einige Tage später über dem Atlantik nur 10 bis 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gefunden werden [Schütz *et al.*, 1981]. Dabei sind Hintergrundstaubkonzentrationen über dem Atlantik relativ klein (zwischen 1 und 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [Prospero, 1979]). Des Weiteren wurden über dem Atlantik Partikel mit einem Durchmesser von 2 μm (Mediandurchmesser der massengewichteten Größenverteilung) gefunden, wohingegen Partikel an der Westküste Afrikas 10 μm groß waren [Arimoto *et al.*, 1997]. Partikel kleiner als 1 μm werden in der Regel als Agglomerate transportiert oder werden auf größeren Partikeln impaktiert [Prospero, 1999].

Mineralogie von Mineralstaub

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben haben atmosphärische Aerosole durch Absorption und Streuung von Sonnenstrahlung einen Einfluss auf den Strahlungshaushalt in der Atmosphäre und somit auf das Klima. Zur Zeit ist das Wissen darüber, ob Aerosole einen wärmenden oder kühlenden Effekt auf die Erde haben, noch ziemlich unsicher [IPCC, 2001]. Bekannt ist jedoch, dass der Effekt der Aerosole auf den Wärmehaushalt von deren physikalischen (z.B. Partikelgröße) und chemischen Eigenschaften (z.B. Zusammensetzung und somit Farbe) abhängt [Sokolik *et al.*, 2001]. Nahe der Quellregionen besteht Mineralstaub zu ungefähr 60 % aus SiO_2 und zu 10 - 15 % aus Al_2O_3 [Goudie und Middleton, 2001]. Die Menge der anderen Oxide, wie Fe_2O_3 , MgO und CaO variiert je nach Quellregion. Die größeren Partikel bestehen in der Regel aus Quarz, Feldspaten und Carbonaten [Gomes und Gilette, 1993]. Da grobkörnige Partikel früher sedimentieren, verändert sich auch die mineralogische Zusammensetzung der Staubwolken mit der Transportzeit. Dies wird in Tabelle 2.3 verdeutlicht. In den saharanahen Gegenden Sudan und Niger ist der Quarz- und Kalzit-Anteil sehr hoch, auf den Sal Inseln ist er deutlich weniger, und in Regionen fernab der Quellen wie Barbados oder Miami ist der Anteil sehr viel geringer. Demgegenüber nehmen allerdings die Anteile an Illit deutlich zu.

Mineral	Sal Inseln	Barbados	Miami	Sudan	Niger
Illit $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	53,8	64,3	62,9	3,8	1,2 - 5,6
Kaolinit $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	6,6	8,3	6,3		12 - 22,6
Chlorit (Mg, Fe, Mn, Ni, Zn, Al) ₄₋₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH, O) ₂	4,3	4,1	4,2		
Quarz SiO_2	19,6	13,8	14,2	56,3	67,4 - 83,3
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				5,0	
Kalzit CaCO_3	8,2	3,9	6,9	7,3	
Hematit Fe_2O_3				6,23	
Andere	7,5	5,4	5,5	21,4	3,5 - 4,4

Tabelle 2.3: Relative mineralogische Zusammensetzung (in %) von Staubproben an verschiedenen Orten [Sokolik und Toon, 1999]

Mineralstaub beeinflusst nicht nur die Gesundheit des Menschen und das Klima, sondern auch den biogeochemischen Zyklus. Durch die jährliche Deposition von ca. 360 - 500 Tg Mineralstaub in Ozeanen [Duce, 1995] wird gleichzeitig der Anteil

an löslichem Eisen in Ozeanen erhöht und somit der Eisenhaushalt in Ozeanen verändert. Des Weiteren werden Nährstoffe für Phytoplankten und andere biologische Spezies geliefert.

Mineralstaub bietet außerdem eine Oberfläche für Adsorption von Spurengasen und heterogene Reaktionen. Dieser Aspekt wird in Kapitel 2.3 genauer erörtert.

2.3 Heterogene Reaktionen von NO_y und Einfluss auf das troposphärische NO_y

Als heterogene Reaktionen bezeichnet man Reaktionen zwischen einem Spurengas und einer Komponente in einer anderen Phase, fest oder flüssig. Diese andere Komponente können Wolkentröpfchen sein oder Partikel, wie Eiskristalle in Wolken oder Aerosolpartikel.

In den folgenden Abschnitten wird über Feldstudien berichtet, in denen nachgewiesen wurde, dass heterogene Reaktionen stattfinden, sowie über verschiedene Laborstudien, die heterogene Reaktionen untersuchen. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit Modellstudien, die die Auswirkungen heterogener Reaktionen mit Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre simulieren.

2.3.1 Feldmessungen

Anhand von Daten einer Flugzeugmessung, bei der festgestellt wurde, dass Mineralstaub in der oberen Troposphäre im Frühling präsent ist, behaupten Tabazadeh *et al.* (1998), dass globale Modelle die HNO_3 -Konzentrationen in der oberen Troposphäre insbesondere im Frühling und Sommer überschätzen, da Mineralstaub eine wichtige Senke für HNO_3 darstellt. Weitere Feldmessungen bestätigen den teilweise kompletten Verlust an HNO_3 aus analysierten troposphärischen Luftmassen während Staubstürmen [Hanke *et al.*, 2003, Umann *et al.*, 2005, Tang *et al.*, 2004]. Umann *et al.* (2005) haben weiterhin festgestellt, dass außerdem die Ozonkonzentration um 30% abnimmt. Dabei spielt die direkte Ozonaufnahme auf Mineralstaub nur eine geringe Rolle, vielmehr die Entfernung von HNO_3 als Quelle für Ozonvorläufermoleküle ist dafür verantwortlich. Auch de Reus *et al.* (2000) beobachteten eine Ozonabnahme von 60 ppbv oberhalb der Staubwolke auf 30 ppbv innerhalb der Staubwolke. Die Ozonabnahme wurde zu 50 % auf HNO_3 -Aufnahme auf Mineralstaub zurückgeführt und zu jeweils 10 % auf N_2O_5 - und NO_3 -Aufnahme

auf Mineralstaub.

Des Weiteren wurden in diversen Feldstudien Nitrat und Sulfat auf gealterten, von der Quellregion wegtransportierten Mineralstaubpartikeln detektiert, dies lässt laut Galy-Lacaux *et al.* (2000), Jordan *et al.* (2003), Kouyoumdjian und Saliba (2006), Laskin *et al.* (2005), Ooki und Uematsu (2005), Song und Carmichael (2001) und Song *et al.* (2005) Rückschlüsse auf heterogene Reaktionen auf Mineralstaubpartikeln zu. Sulfat auf Mineralstaub kann zwei Ursachen haben: Zum einen kann Mineralstaub mit Seesalz-Aerosolen gemischt werden [Arimoto *et al.*, 1996], wobei es dann eher bei kleinen Partikeln zu finden ist, oder es kann nach Transport über verschmutzte Regionen durch Reaktion mit SO_2 entstehen, wobei es da eher auf grobkörnigen Partikeln zu finden ist. Winchester und Wang (1989) fanden einen höheren Sulfatgehalt in Mineralstaubpartikeln, die längeren Transport erfahren hatten. Laskin *et al.* (2005) haben die Bildung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aus Kalzitpartikeln beobachtet. Aufgrund der größeren Hygroskopizität von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ im Vergleich zu CaCO_3 könnten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Partikel als große Wolkenkondensationskerne dienen und auch zur Dunstbildung beitragen.

Eine genaue Charakterisierung der Verlustprozesse liefern Laborstudien und die Auswirkungen dieser Aufnahmen verschiedener Spurengase auf Aerosolen können Modellrechnungen simulieren. In den folgenden Kapiteln werden frühere Laborstudien zusammengefasst und Modellstudien, die die Bedeutung heterogener Reaktionen nachweisen, vorgestellt.

2.3.2 Laborstudien

Heterogene Reaktionen von N_2O_5

Die am meisten im Labor untersuchte NO_y Spezies in Bezug auf heterogene Reaktionen ist wohl N_2O_5 . Wie in Reaktion 2.15 in Kapitel 2.1 dargestellt, hydrolysiert N_2O_5 mit Wasser auf Aerosolen oder Eisoberflächen zu HNO_3 .

So untersuchten Hanson und Ravishankara (1991) die Reaktion von N_2O_5 auf Eisoberflächen, die den Oberflächen von polaren Stratosphärenwolken (PSC) gleichen, in einem Strömungsreaktor und beobachteten eine Aufnahme von N_2O_5 auf der Eisoberfläche. Jedoch war die Oberfläche schon nach wenigen Minuten gesättigt. Hanson und Ravishankara (1991) schließen dies auf HNO_3 Bildung und somit Deaktivierung der Oberfläche durch Bildung von Salpetersäure Trihydrat (NAT) zurück.

Ein weitere Schlussfolgerung dieser Studie ist, dass N_2O_5 bevorzugter mit HCl als mit PSCs, die mit NAT beschichtet sind, reagiert. Für die Aufnahme von N_2O_5 auf PSCs, welche auf einer Zeitskala von ca. einem Tag existieren, spielt diese Reaktion möglicherweise keine wichtige Rolle. Auf der Zeitskala des polaren Winters könnte dies jedoch eine bedeutende Rolle spielen.

George *et al.* (1994) untersuchten die Aufnahme von N_2O_5 auf Wassertropfen und auf Tropfen von NaCl Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur mit der drop-let train Technik. Hierbei wurde N_2O_5 nicht direkt detektiert, sondern es wurde die Bildung von gelöstem Nitrat mittels Ionenchromatographie gemessen. Sie stellten fest, dass die Aufnahme, sowohl auf Wasser als auch auf NaCl bei höherer Temperatur geringer wird. Die Aufnahmen sind groß genug, sodass die heterogene Reaktion von N_2O_5 eine atmosphärisch wichtige Rolle spielt. Bei der Aufnahme auf NaCl jedoch wurde eine geringere Nitratausbeute gemessen, dies ist auf Bildung von Stickstoffverbindungen (wie beispielsweise ClONO_2) in der Gasphase zurückzuführen. Dies ist atmosphärisch relevant, da diese Verbindungen zur Bildung photolytischer Vorläufer des Cl Radikals führen können.

Ähnliche Beobachtungen machten Van Doren *et al.* (1990) in Bezug auf die Aufnahme von N_2O_5 auf Wassertropfen. Allerdings lagen die von ihnen ermittelten Aufnahmekoeffizienten um einen Faktor 2 höher als die von George *et al.* (1994) bestimmten. George *et al.* (1994) führen dies auf eine bessere Stabilität von N_2O_5 in ihrem mit Teflon beschichteten Reaktor zurück.

Karagulian *et al.* (2006) haben die Reaktion von N_2O_5 mit Kalzit und Mineralstaub mit einem Knudsenreaktor untersucht und konnten feststellen, dass bei dieser Reaktion HNO_3 in der Gasphase entsteht und bei der Aufnahme auf CaCO_3 auch CO_2 entsteht.

Seisel *et al.* (2005) haben mit dem gleichen Reaktor für die gleiche Reaktion eine geringere, aber immer noch deutliche Aufnahme gesehen. Des Weiteren stellten sie fest, dass Nitrat an der Oberfläche gebildet wird und die Aufnahme sowohl durch Reaktion mit OH -Gruppen an der Oberfläche des Staubs als auch durch Hydrolyse von N_2O_5 stattfindet. Ein weiteres Ergebnis ihrer Untersuchung war, dass die Aufnahme durch Reaktion mit den OH -Gruppen größer ist als durch Hydrolyse. Die Unterschiede dieser beiden Studien entstehen möglicherweise durch Fehler in der angenommenen Größe der Stauboberfläche, da in einem Knudsenreaktor-Experiment ein Substrat von angehäuften Mineralstaub verwendet wird und es unklar ist, wie weit die Spurengasmoleküle zwischen den Staubpartikeln diffundie-

ren können, insbesondere, wenn Staub mit unterschiedlichen Größenverteilungen genutzt wurde.

Weitere Studien zu heterogenen Reaktionen von N_2O_5 befassen sich mit der Aufnahme auf Seesalz [Thornton und Abbatt, 2005] und der Aufnahme auf organischen Säuren [Thornton *et al.*, 2003]. Hanson (1997), Hallquist *et al.* (2000), Kane *et al.* (2000) und Hu und Abbatt (1997) untersuchten die Aufnahme auf Schwefelsäure- und Sulfataerosolen.

Aufnahme von HNO_3 auf Mineralstaub

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, hat auch die Entfernung von HNO_3 als NO_x -Reservoirspezies aus der Atmosphäre eine große Auswirkung auf den NO_x -Kreislauf. Die Aufnahme von HNO_3 auf Aerosolpartikel und deren Auswirkungen ist oft untersucht worden. Die meisten Laborexperimente wurden mit einem Knudsenreaktor durchgeführt, daher wurden auch hier viele unterschiedliche Ergebnisse ermittelt. Goodman *et al.* (2000) und (2001) haben die Aufnahme von HNO_3 auf Kalzit und anderen Mineraloxiden (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaO , MgO) untersucht und festgestellt, dass HNO_3 effizient aufgenommen wird. Die Aufnahmen waren irreversibel, außer auf SiO_2 .

Underwood *et al.* (2000) und (2001a) hingegen behaupten aufgrund ihrer Knudsenreaktor-Studien, dass die Aufnahme von HNO_3 auf Kalzit, Mineraloxiden und realen Stäuben zu gering ist, um einen wesentlichen Einfluss auf NO_x -Konzentrationen in der Troposphäre zu haben.

Seisel *et al.* (2004), Al-Hosney und Grassian (2005) und Hanisch und Crowley (2001) haben auf verschiedenen Mineraloxiden und auf authentischen Mineralstaubproben eine deutliche Aufnahme von HNO_3 gemessen. Hanisch und Crowley (2001) haben anhand ihrer gemessenen Aufnahme eine Lebenszeit für HNO_3 in Bezug auf Mineralstaub bei einer Hintergrundstaubkonzentration von $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ von 4 Stunden berechnet. Die Lebenszeit für HNO_3 in Bezug auf Reaktion mit OH und Photolyse ist 300 Stunden. Die Reaktion mit Staub stellt von daher eine sehr bedeutende Senke für HNO_3 dar. Hanisch und Crowley (2003) haben außerdem die Aufnahme von HNO_3 in Anwesenheit von Ozon untersucht und festgestellt, dass die Aufnahme unabhängig von anwesendem Ozon ist.

Aufnahme von NO_2 und NO_3 auf Mineralstaub

Underwood *et al.* (1999) haben die Reaktion von NO_2 und Mineraloxiden untersucht und festgestellt, dass die Aufnahme von NO_2 auf Mineraloxiden zu klein ist, um einen Einfluss auf NO_x -Konzentrationen zu haben.

Ähnliche Beobachtungen machten Börensens *et al.* (2000) bei Aufnahmeexperimenten von NO_2 auf Al_2O_3 in einer Knudsenreaktor-Studie und bestimmten einen sehr kleinen Aufnahmekoeffizienten.

Eine weitere Studie, welche sich mit der Aufnahme von NO_2 auf Mineraloxiden beschäftigt hat, ist die Knudsenreaktor-Studie von Goodman *et al.* (1999). Auf trockenem SiO_2 beobachteten sie keine Aufnahme, auf feuchtem SiO_2 jedoch stellen sie die Bildung von HONO durch Aufnahme von NO_2 fest.

Karagulian *et al.* (2005) haben im Labor die Reaktion von NO_3 und Mineralstaub untersucht und fanden heraus, dass NO_3 in Bezug auf Reaktion mit Mineralstaub eine Lebenszeit von 22 Minuten hat. Das ist aber nur wichtig in der Nacht, da am Tage NO_3 innerhalb weniger Sekunden photolysiert wird.

2.3.3 Modellstudien

Die Erkenntnisse, die man aus diesen sämtlichen Labor- und Feldstudien zieht, finden ihre Anwendung in Modellrechnungen, die den Einfluss der heterogenen Reaktionen auf die Troposphärenchemie genauer simulieren können. So sagten Zhang *et al.* (1994) anhand ihres box-models unter den Bedingungen eines ostasiatischen Staubsturms (mit $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Mineralstaub) und Aufnahmekoeffizienten von NO_y auf Mineralstaub zwischen 1 und 0,01 voraus, dass der Großteil des Nitrats auf Staubpartikeln mit Durchmessern zwischen 0,5 und $1,5 \mu\text{m}$ gebildet wird. Davon werden am Tag $1,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Nitrat auf Staub durch Aufnahme von HNO_3 (96%) und NO_3 (4%) gebildet und in der Nacht $1,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ durch Aufnahme von HNO_3 (17%), N_2O_5 (41%) und NO_3 (42%). Durch Aufnahme auf Mineralstaub werden NO_3 -Konzentrationen um ca. 30% , N_2O_5 -Konzentrationen um ca. 40% und HNO_3 -Konzentrationen um 100% herabgesetzt. Des Weiteren reduziert die NO_y -Aufnahme auf Mineralstaub die Konzentrationen von NO_y (ohne HONO und PAN) am Tag um 56% und in der Nacht um 98%. Aufgrund dieser reduzierten NO_y -Konzentrationen werden Ozonkonzentrationen um 10% reduziert.

Das dreidimensionale Transportmodell von Dentener *et al.* (1996) simuliert den Einfluss von Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre auf einer globalen Skala mit Aufnahmekoeffizienten von HNO_3 und N_2O_5 von 0,1. Es wurde gefunden, dass über 90% des gesamten Nitrats über den wichtigsten Mineralstaubquellregionen aus Nitrat auf Mineralstaub besteht; in vielen Regionen beider Hemisphären ist das Verhältnis zwischen Nitrat auf Staub und dem gesamten Nitrat größer als 0,4. Da die Geschwindigkeit der trockenen Deposition von HNO_3 schneller ist als von Partikeln kleiner als $10\ \mu\text{m}$, kann Mineralstaub zum Transport von Nitrat über weite Entfernungen beitragen; andererseits kann Nitrat auf Partikeln größer als $10\ \mu\text{m}$ schneller aus der Atmosphäre entfernt werden als HNO_3 durch trockene Deposition. Des Weiteren berechneten sie, dass die Aufnahme von NO_y und die Aufnahme von Ozon selbst (mit einem Aufnahmekoeffizienten von $5 \cdot 10^{-5}$) Ozonkonzentrationen in einem jährlichen Durchschnitt um 8% reduzieren könnte.

Zwei Staubstürme in China im Mai 1987 wurden mit einem regionalen dreidimensionalen Modell untersucht [Phadnis und Carmichael, 2000], was zu folgenden Ergebnissen führte: Eine Nitrat- oder Sulfatbeschichtung auf ursprünglich trockenen und hydrophoben Partikeln verwandelt diese Partikel in hydrophile Partikel, die eher Wasser aufnehmen können und somit auch die HNO_3 - und NO_2 -Aufnahme fördern. Außerdem werde die Alkalität von Staub bevorzugt durch Sulfat, im Gegensatz zu Nitrat neutralisiert (typisches Sulfat zu Nitrat Verhältnis ≈ 5 [Pueschel, 1995]). Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von Schwefelsäure bleibe Sulfat auf den Staubpartikeln, wohingegen HNO_3 aufgrund des höheren Dampfdrucks zwischen Gas- und Aerosolphase verteilt wird. Dabei beträgt das Verhältnis von Nitrat auf Staub und gesamtem Nitrat in Windrichtung von den Quellregionen über dem Kontinent 0,6 - 0,9 und über dem Pazifik 0,1 - 0,4. Weiterhin beobachteten sie, dass über der Gobi-Wüste über 90% der HNO_3 entfernt wurden, ca. 33% in Beijing und 10 - 30% über dem Rest Asiens. Außerdem ermittelten die Simulationen, dass die Ozonkonzentration in der Grenzschicht um 5 - 10% gesunken ist und dass das HNO_3 zu NO_x Verhältnis in der Grenzschicht um einen Faktor 1 - 2 und um einen Faktor größer als zwei in der freien Troposphäre gesunken ist.

Auch in der Modellstudie von Bauer *et al.* (2004) wird eine globale Ozonabnahme durch heterogene Reaktionen von 5% in Übereinstimmung mit gemessenen Daten beschrieben. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die direkte Aufnahme von Ozon auf Mineralstaub keinen wesentlichen Beitrag zur Ozonabnahme leistet. Der wichtigste Grund für die Ozonabnahme ist die Aufnahme von HNO_3 auf Mineral-

staub. Im globalen Mittel werden 35% der HNO_3 entfernt, was einen signifikanten Verlust an Stickstoff Reservoirspezies darstellt und zu einer Reduktion in der Ozonproduktion führt. Weniger als ein Prozent des troposphärischen Ozons geht durch Aufnahme von N_2O_5 und NO_3 verloren. Es wird die These aufgestellt, dass Mineralstaub das wichtigste Aerosol sei, das die Ozonchemie der Troposphäre beeinflusst. Evans und Jacob (2005) nutzen in ihrer kürzlich erschienen globalen Modellstudie Erkenntnisse neuer Labormessungen, die einen Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf Aerosolen von 0,02 beschreiben (statt wie in älteren Studien (z.B. Dentener *et al.* (1996)) angenommenen Aufnahmekoeffizienten von 0,1). Im Vergleich zu den alten Studien steigt die NO_x -Last um 7%, N_2O_5 -Konzentrationen steigen um 250% und NO_3 -Konzentrationen steigen um 30%. Des Weiteren steigt der Faktor $\text{NO}_x(\text{simuliert})/\text{NO}_x(\text{beobachtet})$ von 0,77 auf 0,86. Die Ozonlast erhöht sich wegen der steigenden NO_x -Last um 4%. Aufgrund der höheren Ozon- und NO_x -Last werden auch höhere OH-Konzentrationen beobachtet.

Weitere Modellstudien, die heterogene Reaktionen von Spurengasen, wie beispielsweise verschiedene NO_y Spezies und SO_2 , auf Mineralstaub berücksichtigen, sind die Studien von Liao *et al.* (2003), Liao und Seinfeld (2005) und Bian und Zender (2003). In den erwähnten Modellstudien wird jedoch immer wieder betont, dass eine der größten Unsicherheiten in den Simulationen Aufnahmekoeffizienten von HNO_3 und N_2O_5 auf Mineralstaub seien. Insofern ist es wichtig, diese Reaktionen unter kontrollierten und, soweit möglich, atmosphärenrelevanten Bedingungen weiter zu studieren. Solche Untersuchungen waren Ziel dieser Arbeit.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur Stickoxid-Aufnahme auf Mineralstaub ist in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Alle Experimente wurden bei Drücken zwischen 740 und 760 Torr und Temperaturen zwischen 290 und 295 K durchgeführt. Der Aufbau besteht aus fünf Teilen: dem Aerosolgenerator, der Stickoxidquelle, dem laminaren Aerosolströmungsreaktor, in dem die Reaktion zwischen NO_y und Mineralstaub stattfindet, dem Partikelmessgerät und dem Chemilumineszenzdetektor.

Des Weiteren wurde zur Überprüfung der Reinheit des hergestellten N_2O_5 und zur Untersuchung der Produkte der Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub ein Fourier Transform Infrarotspektrometer (FTIR) genutzt. Diese Teile und die Modifikationen, die im Laufe der Zeit aufgrund von experimentellen Problemen vorgenommen wurden, werden im Folgenden beschrieben.

3.1 Wahl des Reaktortyps

Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, wurde in der Vergangenheit zur Untersuchung heterogener Reaktionen auf Mineralstaub in der Regel der Knudsenreaktor genutzt. Dieser bringt jedoch einige Nachteile mit sich: So ist es zum einen nicht möglich, Experimente bei relevanten Feuchten durchzuführen, da im Vakuum gearbeitet werden muss. Demnach finden die Experimente nicht unter atmosphärisch relevanten Bedingungen statt. Des Weiteren wird im Knudsenreaktor Substrat mit angehäuften Mineralstaub genutzt. Dabei ist es sehr schwierig, die effektive Größe der Stauboberfläche zu bestimmen. Die effektive Größe der Stauboberfläche entspricht im Knudsenreaktor nicht der geometrischen, da das Spurengas auch zwi-

schen den Staubpartikeln diffundieren kann oder eventuell sogar in die Staubporen hinein diffundieren kann.

Diese Nachteile umgeht der Aerosolströmungsreaktor, da Staub benutzt wird, der in der Luft dispergiert wird und simultan Größenverteilungen des Staubs gemessen werden. Desweiteren muss nicht im Vakuum gearbeitet werden, somit kann die Feuchte im Reaktor variiert werden und Experimente können bei Atmosphärendruck durchgeführt werden.

3.2 Aerosolströmungsreaktor

Der Aerosolströmungsreaktor besteht aus einem senkrecht stehenden, ca. 130 cm langen Duran-Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 4,1 cm.

In den ersten Experimenten (Experimente zur HNO_3 - und NO_2 -Aufnahme auf

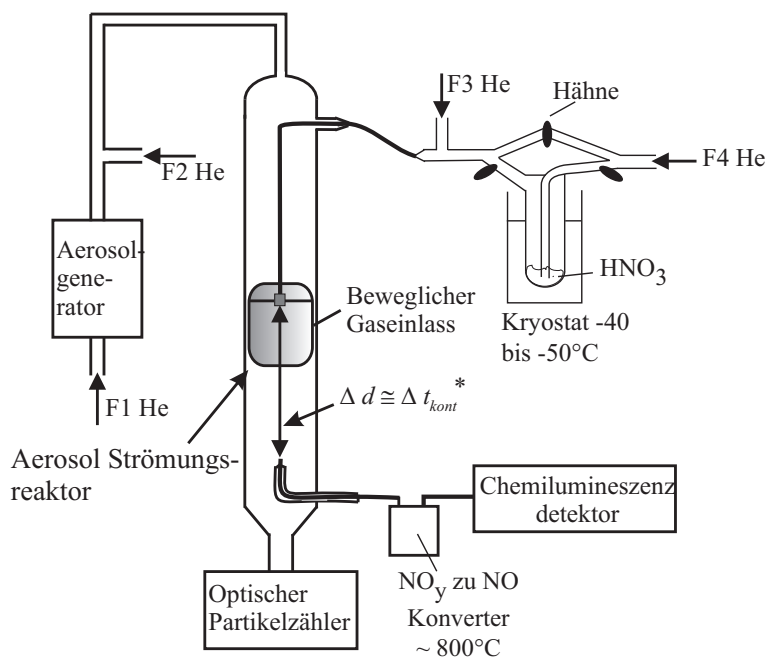


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Experimente zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub. Bei den Experimenten zur NO_2 -Aufnahme auf Saharastaub wurde statt des Kühlfingers mit HNO_3 eine NO_2 Gasmischung genutzt.

* Die Kontaktzeit Δt_{kont} ist proportional zu Δd , der Distanz zwischen Gaseinlass und der Entnahmestelle zum Chemilumineszenzdetektor

Saharastaub) wurden die Spurengase durch einen 1/8“ Teflonschlauch (hier wurde

ein kleiner Durchmesser gewählt, damit es nicht zu lange dauert, bis das Spurengas durch den ca. 1,5 m langen Schlauch gelangt), an dessen Ende eine 1/4“ Fritte hängt, kontinuierlich eingeführt. Die Fritte dient zur gleichmäßigen Expansion des Gases auf das größere Volumen im Strömungsreaktor, welches nötig ist, damit das Spurengas nicht mit einer zu großen Geschwindigkeit in den Reaktor gelangt, sondern annähernd die gleiche Geschwindigkeit besitzt wie der Hauptgasstrom. Eine genaue Beschreibung der Flüsse und Geschwindigkeiten im Reaktor folgt in Kapitel 3.2.1. Die Fritte wird von einem dickwandigen (3mm), 6 cm langen Metallrohr in der Mitte des Aerosolflussreaktors positioniert. Der vertikale Bereich des Reaktors, der mit Spurengas versorgt wird, wird durch Veränderung der Position des Gaseinlasses variiert. Damit wird die Kontaktzeit zwischen NO_y und Staub zwischen drei und 20 Sekunden variiert (Berechnung siehe Abschnitt 3.2.1).

Der Staub wurde vom Aerosolgenerator aus durch ein Metallrohr von oben für

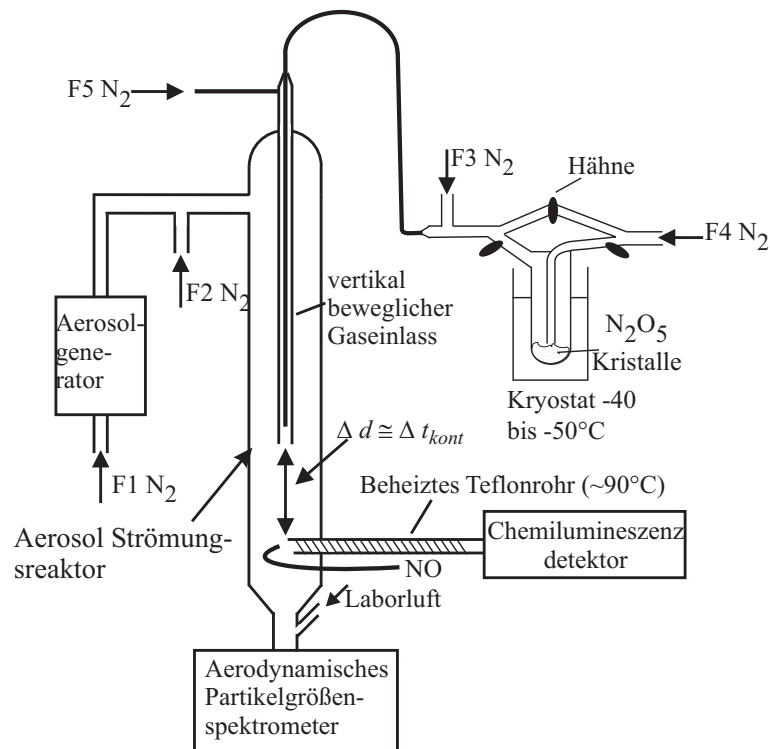


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des modifizierten experimentellen Aufbaus zur N_2O_5 -Aufnahme auf Mineralstaub

20-200 Sekunden in den Reaktor befördert. Allerdings hat es sich als schwierig erwiesen, diesen Gaseinlass reproduzierbar in der Mitte des Reaktors zu positionieren. Das ändert die Flussdynamik und die Verluste des Spurengases auf der

Wand. Diese Wandverluste werden später noch in Kapitel 5 erläutert. Aus diesen Gründen wurde bei den späteren Experimenten zur N_2O_5 -Aufnahme auf Mineralstaub ein neuer Gaseinlass verwendet: N_2O_5 wird durch einen 1/8“ Teflonschlauch, der sich in einem Edelstahlrohr mit ca. 8 mm Außendurchmesser befindet, konzentrisch im Strömungsreaktor eingeführt. Das Rohr ist vertikal verschiebbar, sodass die Kontaktzeit zwischen 7 und 25 Sekunden variiert werden kann. Das Totvolumen zwischen Teflonschlauch und Stahlrohr wird mit Stickstoff gespült (F5), um Rückwärtsdiffusion in das Stahlrohr von N_2O_5 zu vermeiden. Bei diesem Aufbau wird der Staub seitlich oben in das Rohr zugeführt.

3.2.1 Flüsse im Aerosolströmungsreaktor

In den ersten Experimenten (zur HNO_3 - und NO_2 -Aufnahme auf Saharastaub) betrug der Gesamtfluss im Reaktor 5000 skcm (Standardkubikzentimeter pro Minute, 1 skcm entspricht einem Fluss von 1 ml/min bei 273 K und 760 Torr) Helium. Aus Gleichung 3.1 errechnet sich eine mittlere Flussgeschwindigkeit ν von 7.03 cm/s:

$$\nu = \frac{F}{60 \cdot A_r} \cdot \frac{760 \text{ Torr}}{p} \cdot \frac{T}{273 \text{ K}} \quad (3.1)$$

Dabei ist F der Gesamtfluss im Strömungsreaktor in skcm, A_r die Querschnittsfläche des Strömungsreaktors, p der Druck und T die Temperatur.

Die Aufenthaltszeit eines Gases im Reaktor errechnet sich nach:

$$t_{kont} = \frac{\Delta d}{\nu} \quad (3.2)$$

Δd ist dabei die Distanz zwischen Gaseinlass und Reaktorauslass.

Die Kontaktzeit wurde experimentell (bei 5000 skcm in He) überprüft indem NO_2 , von dem angenommen wird keine Interaktion mit Wänden zu haben, mit einer Spritze in Pulsen in den Reaktor injiziert wurde. Die Zeit zwischen Injektion und Detektion wurde gemessen. Die Rohdaten eines solchen Experimentes sind in Abbildung 3.3 zu sehen. Am Beginn des Detektionspeaks kommen die schnellsten Moleküle an, am Maximum des peaks die Moleküle mit der mittleren Geschwindigkeit. Es wurde die Zeit zwischen Injektion und Peakmaximum bestimmt. Die Korrelation zwischen Δd und der Kontaktzeit ist sowohl für theoretische Werte als auch für experimentell ermittelte Werte in Abbildung 3.4 zu sehen. Dabei wurden bei den experimentellen Werten 2,06 s abgezogen, welche für den Weg durch den

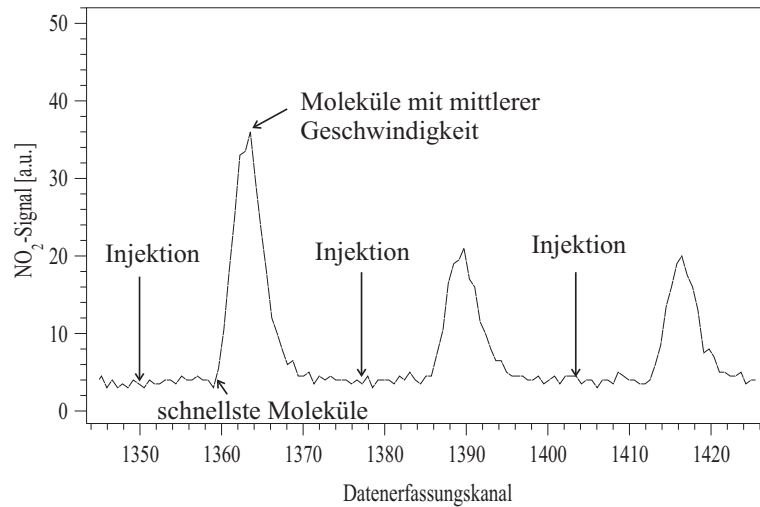
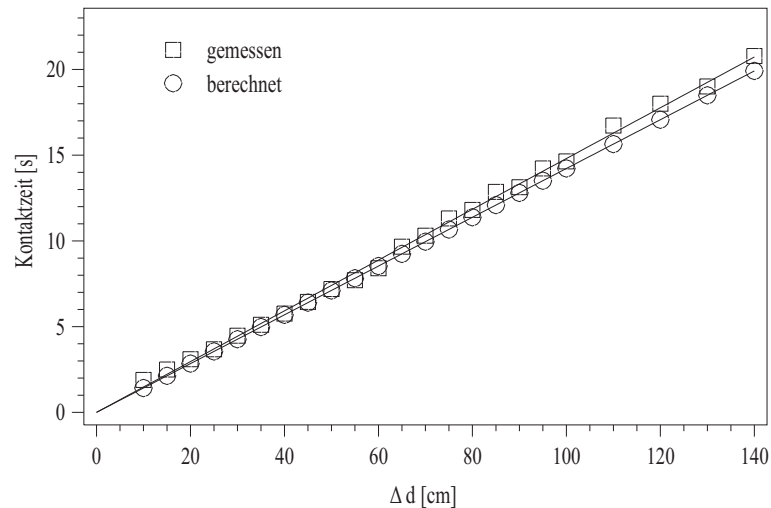


Abbildung 3.3: Rohdaten zur Kontaktzeitmessung

Abbildung 3.4: Korrelation zwischen Δd und der Kontaktzeit t_{kont}

Gaseinlass und vom Reaktorauslass zum Detektor gebraucht werden, sodass der Graph durch 0 gezwungen wurde.

In den Experimenten zur HNO_3 - und NO_2 -Aufnahme auf Mineralstaun wurde Helium als Trägergas gewählt, weil in Helium die Stickoxide aufgrund der größeren Diffusionskoeffizienten schneller mit dem Trägergas gemischt sind und sich der laminare Fluss schneller ausbildet im Vergleich zu Stickstoff als Trägergas. Ob ein Fluß laminar ist wird durch die Reynoldszahl definiert:

$$Re = \frac{2 \cdot r \cdot \nu \cdot \rho_g}{\mu} \quad (3.3)$$

Dabei ist r der Radius des Strömungsreaktors, ν die mittlere Fließgeschwindigkeit, ρ_g die Gasdichte und μ die Viskosität des Gases. Ist die Reynoldszahl kleiner als

2300, ist der Fluss laminar, ist sie größer als 4000, ist er turbulent [Wutz, 1992]. In diesen Experimenten beträgt die Reynoldszahl ca. 13, die Experimente wurden also im laminaren Bereich durchgeführt.

Mit der Reynoldszahl berechnet sich auch die Eintrittslänge Le , die Strecke in Flussrichtung, die benötigt wird, bis sich das laminare Strömungsverhältnis ausgebildet hat:

$$Le = 0.112 \cdot r \cdot Re = 3cm \quad (3.4)$$

Die Mischzeit t_{mix} zweier Gase berechnet sich nach:

$$t_{mix} = \frac{r^2}{5 \cdot D_g} \quad (3.5)$$

Dabei ist r der Radius des Flussreaktors und D_g der Diffusionskoeffizient eines Gases im Trägergas. Unter der Annahme eines Diffusionskoeffizienten von HNO_3 in 760 Torr He von $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ [Hanson und Ravishankara, 1991] ergibt sich eine Mischzeit von 1,7 Sekunden, also eine Mischdistanz von 12 cm.

Der Gesamtfluss von 5000 skcm setzt sich wie folgt zusammen: Zwischen 10 und 50 skcm kommen von der HNO_3 oder NO_2 Quelle (F4). Hinter der Quelle wird entsprechend Fluss addiert (F3), sodass der Gesamtfluss durch den Injektor 600 skcm beträgt. 3000 skcm fließen durch den Staubgenerator (F1), 1400 skcm werden anschließend dazu addiert (F2).

In den späteren Experimenten mit N_2O_5 wurde Stickstoff als Trägergas gewählt, weil N_2O_5 von der Reaktorwand aufgenommen wird und in Helium schneller zur Wand diffundieren kann und man somit größere N_2O_5 Verluste hat. Da es in Stickstoff allerdings länger dauert, bis sich der laminare Fluss ausgebildet hat, wurde ein kleinerer Fluss gewählt, um ausreichend große Signaländerungen bei den Aufnahmen beobachten zu können. Mit einem Gesamtfluss im Reaktor von 3000 skcm Stickstoff, ergibt sich eine mittlere Fließgeschwindigkeit von 4,19 cm/s. Es lassen sich somit Kontaktzeiten zwischen 7 und 25 Sekunden realisieren. In diesen Experimenten beträgt die Reynoldszahl 126 (nach Gleichung 3.3), im laminaren Bereich. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3.14 eine Eintrittslänge von 29 cm und nach Gleichung 3.5 eine Mischlänge von 35 cm.

Die 3000 skcm Gesamtfluss setzen sich zusammen wie folgt: Zwischen 20 und 80 skcm fließen durch die N_2O_5 Quelle (F8). Hinter der Quelle wird entsprechend Fluss addiert (F4), sodass der Gesamtfluss durch den Injektor 500 skcm beträgt. 1500 skcm fließen durch den Staubgenerator (F1), 1000 skcm werden anschließend

dazu addiert (F7). Dieser letzte Fluss ist befeuchtet worden für Experimente in 33% Luftfeuchte. Unter diesen Bedingungen haben der Fluss aus dem Spurengas-einlass und der Hauptstrom annähernd die gleichen Fließgeschwindigkeiten und es entstehen nur wenig Turbulenzen.

3.3 Aerosolgenerierung

Zur Generierung von in Luft dispergiertem Staub wurden drei verschiedene Generatoren benutzt.

Saharastaub und Quartz wurden mit dem kommerziell erhältlichen Palas Rotating

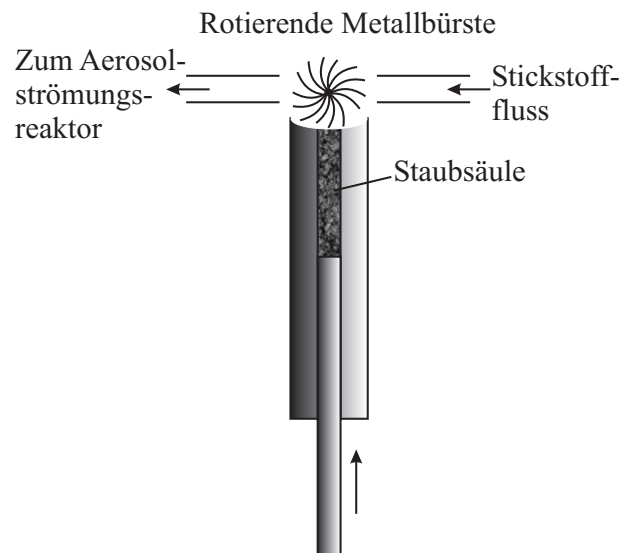


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Palas Rotating Brush Generators

Brush Generator (RBG, Abbildung 3.5) dispergiert. Bei diesem Dispergierv erfahren wird eine Staubsäule langsam zu einer rotierenden Metallbürste gefahren, die den Staub dispergiert und Agglomerate aufbricht. Der Staub wird über einen Stickstoffstrom in den Aerosolströmungsreaktor transportiert.

Kalzit und Arizona Teststaub konnten nicht mit der gerade beschriebenen Methode dispergiert werden, da es bei diesen beiden Verbindungen zu einem Abrieb der Metallbürste des Palas Gerätes kam. Quartz wurde für Experimente in trockenem Stickstoff unter Vakuum und Hitze vorher getrocknet und in einer mit Stickstoff gespülten Plastiktasche in den Generator überführt.

Zur Dispergierung von Kalzit (Aldrich, powder, 10 microns, 98%) wurde ein selbstgebauter Staubgenerator verwendet, wie in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Gene-

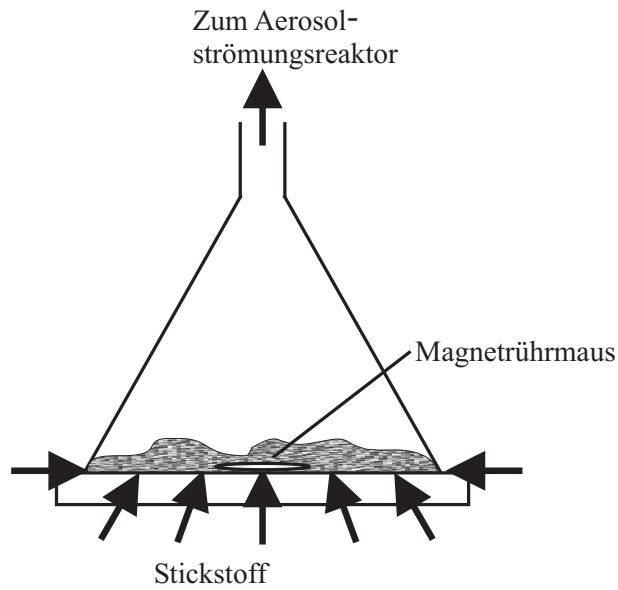


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Magnetrührer Generators

rator besteht aus einem konischen Glasteil, das auf einer Aluminiumplatte sitzt. Der Staub wird durch eine Magnetührer aufgewirbelt und durch Stickstoff, der am Boden des Glasteils seitlich hineinströmt, in den Aerosolströmungsreaktor transportiert. Das optimale Aerosol für Aufnahmeexperimente auf Aerosolen liefert eine monomodale Lognormalverteilung, die einer Gaußkurve ähnelt. Kalzit

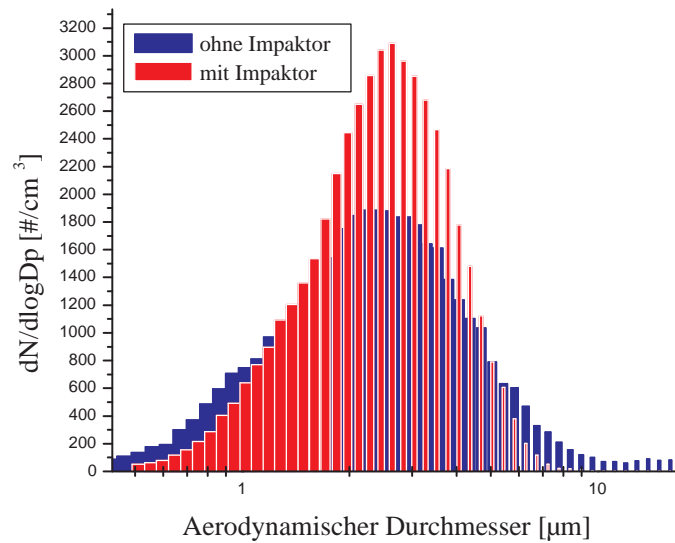


Abbildung 3.7: Anzahlgewichtete Lognormalverteilung von Kalzit mit und ohne Impaktor

jedoch lieferte eine bimodale Verteilung. Aus diesem Grunde befand sich hinter dem Generator ein Aerosolimpaktor, der Partikel größer als $10\ \mu\text{m}$ abtrennte. Dies ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Kalzit wurde für Experimente in trockenem Stickstoff über Nacht im Heizofen bei ca. 120° getrocknet.

Das Prinzip des Generators zur Dispergierung von Arizona Teststaub ist dem oben beschriebenen Generator sehr ähnlich. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der Staub statt durch eine Rührmaus durch Vibration aufgewirbelt wird. Dabei sitzt das konische Glasteil auf einer Eisenplatte und unter der Platte befindet sich ein vibrierender Magnet der gegen die Platte schlägt, sie in Schwingung versetzt und somit den Staub aufwirbelt.

Saharastaub (von den Kap Verde Inseln) wurde bereitgestellt von L. Gomes,

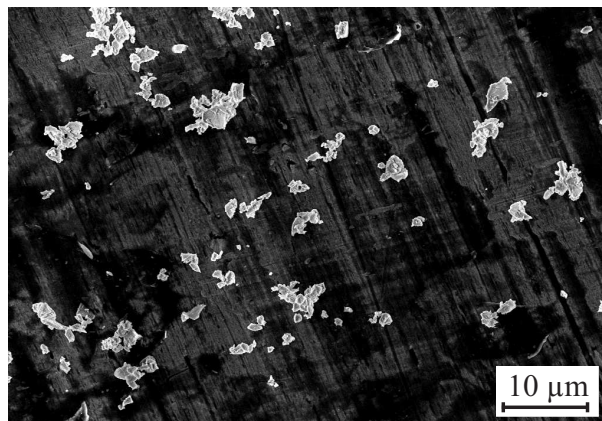


Abbildung 3.8: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Saharastaub

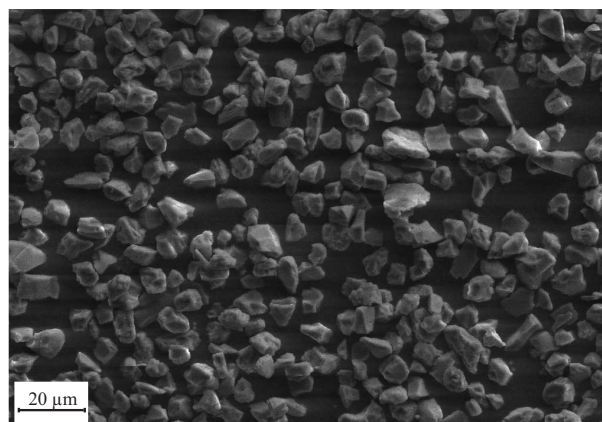


Abbildung 3.9: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Arizona Teststaub

LISA, Université de Paris XII. Der Staub setzt sich, wie mittels EDX bestimmt

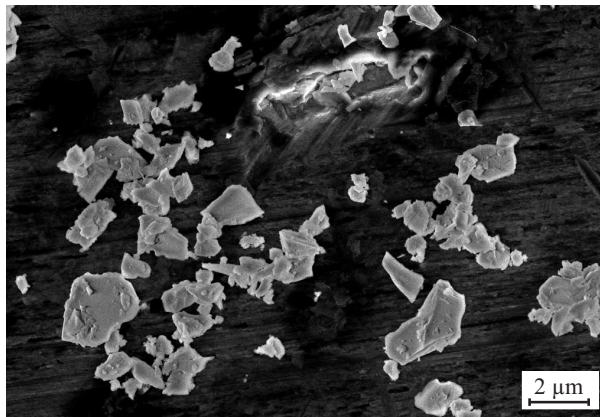


Abbildung 3.10: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Quarz

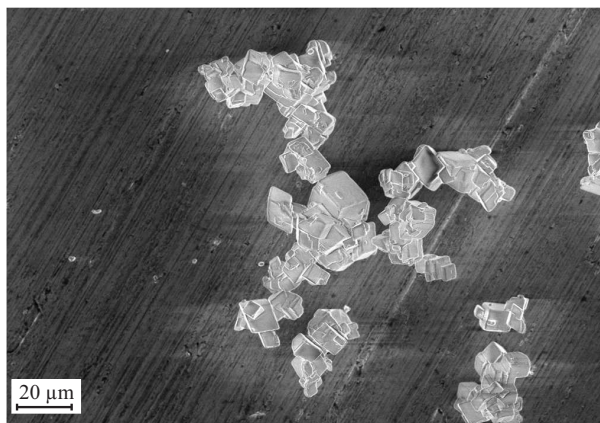


Abbildung 3.11: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Kalzit

wurde, wie folgt zusammen (in Atom %): 1,5% Na, 2,8% Mg, 7,7% Al, 17,6% Si, 0,2% P, 0,1% S, 0,2% Cl, 1,2% K, 2,0% Ca, 1,3% Ti, 1,2% Fe und 60,8% O. Während des Transports zu den Kap Verde Inseln haben sich große Partikel, welche hauptsächlich aus SiO_2 bestehen [Sokolik *et al.*, 1998], abgesetzt und der Staub ist somit an Al angereichert. Die Mineralogie des Staubes ist wohl ähnlich zu der Probe von den Sal Inseln in Tabelle 2.3. Eine Aufnahme des Saharastaubs mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, LEO 1530) ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Der Staub wurde per Hand auf einem Metallträger verteilt und unter dem REM betrachtet. Auf der Aufnahme sind Partikel unterschiedlicher Größen und Formen zu sehen. Die meisten Partikel haben einen Durchmesser von ca. einem μm . Die größeren Partikel sind wohl Agglomerate vieler kleiner Partikel, die im Staubgenerator aufgebrochen werden, bzw. auch in Rohrleitungen impaktiert werden. Arizona Teststaub wurde bei Powder Technology Inc., Minnesota, USA erworben, Kalzit bei Sigma Aldrich. Arizona Teststaub setzt sich aus folgenden Elementen

zusammen (in Atom %, mittels EDX bestimmt): 1,7% Na, 0,4% Mg, 4,2% Al, 26,5% Si, 1,5% K, 1,1% Ca, 0,2% Ti, 0,9% Fe und 48,9% O. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Diese Probe wurde aus dem Strömungsreaktor gesammelt, der Staub war also in der Luft dispergiert. Die Partikel sind gleichmäßig geformt und haben einen Durchmesser von ca. 5-10 μm .

Der verwendete Quarz ist ein BCR (Community Bureau of Reference) zertifiziertes Referenzmaterial und wurde von Sigma Aldrich bezogen. Eine REM-Aufnahme einer Probe, die per Hand auf den Metallträger gestreut wurde, ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Die Aufnahme zeigt, dass die Partikel alle sehr kantig sind und einen Durchmesser von 0,5 - 2 μm haben.

Eine REM-Aufnahme (Abbildung 3.11) von auf einen Metallträger gestreutem Kalzit zeigt quaderförmige Partikel, die Ketten untereinander bilden. Diese Ketten werden bei der Kalzitgenerierung möglicherweise aufgebrochen und einzelne Quader werden dispergiert.

Größenverteilungen der Stäube werden in den Kapiteln 3.6, 6 und 7 gezeigt.

3.4 NO_y -Darstellung und -Quelle

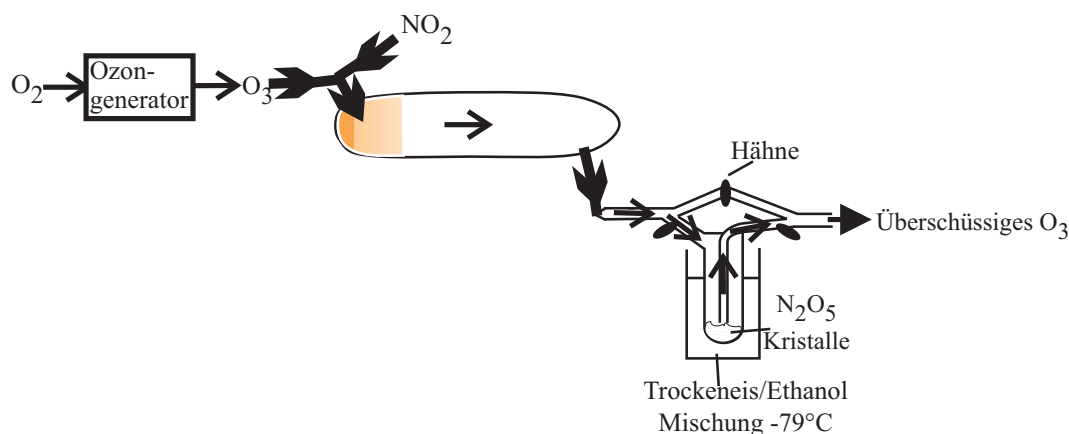
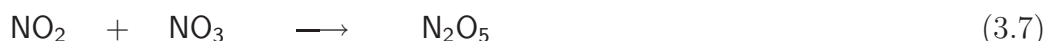


Abbildung 3.12: Aufbau zur N_2O_5 -Darstellung

N_2O_5 wurde bei Zimmertemperatur durch Reaktion in der Gasphase von NO_2 (Aldrich, 99,5%) mit einem Überschuss an Ozon (Generator: Anseros Ozomat COM) hergestellt und bei -79°C als weiße Kristalle ausgefroren. Dazu wurde der in Abbildung 3.12 dargestellte experimentelle Aufbau genutzt: Zunächst wurde der

gesamte experimentelle Aufbau mit zuvor getrocknetem Ozon (durch eine Kühlfalle bei -79°C) gespült. Danach wurde NO_2 über ein Teflon T-Stück hinzugefügt und das NO_2/O_3 Gemisch in eine Reaktionszelle aus Glas geleitet. Dabei wurde der NO_2 Fluss so eingestellt, dass sich das braune NO_2 schon am Anfang des Reaktionsvolumens ($V = 2,5\text{l}$) komplett entfärbt hatte, das NO_2 also verbraucht wurde und Reaktionen 3.6 und 3.7 abgelaufen sind.



Die Reinheit von N_2O_5 wurde mit einem FTIR Spektrometer (Bruker Vector 22,

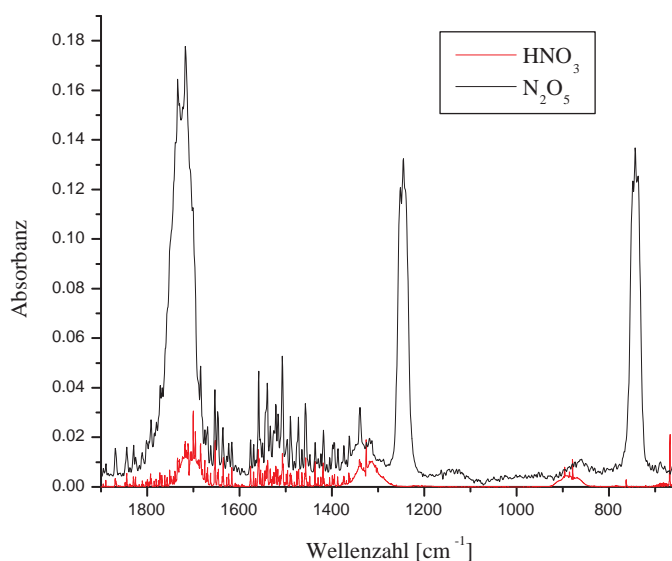


Abbildung 3.13: FTIR-Spektrum von N_2O_5 mit signifikanten Banden bei 1725 , 1250 und 745 cm^{-1} und kleinere Banden bei 1325 und 880 cm^{-1} , welche auf Verunreinigung durch HNO_3 hindeuten (siehe Vergleichsspektrum)

Beschreibung siehe Abschnitt 3.7) überprüft (Abbildung 3.13). Das Spektrum von N_2O_5 weist signifikante Banden bei 1725 , 1250 und 745 cm^{-1} auf. Es sind jedoch auch kleinere Banden bei 1325 und 880 cm^{-1} zu sehen, welche auf Verunreinigungen von HNO_3 hinweisen. Dies bestätigt ein Vergleichsspektrum von HNO_3 . Beide Spektren wurden mit dem gleichen FTIR und der gleichen Zelle gemessen. Harwood *et al.* (1993) liefern Bandstärken im IR für HNO_3 und N_2O_5 . Die Bandstärke ist

das Integral der Absorptionsquerschnitte über einen Wellenzahlbereich von einer Bande. Ein Vergleich der Bandstärken und der Flächen der mit dem FTIR gemessenen Banden ergibt, dass eine HNO₃ Verunreinigung von ca. 15% besteht. Diese Verunreinigungen können durch Reaktion von N₂O₅ mit Feuchte in den Transferleitungen zur FTIR Zelle und in der FTIR Zelle selbst entstanden sein.

N₂O₅ wurde in einem Kühlfinger zwischen -40° C und -50° C unter Ausschluss von Licht gelagert. Dieser Kühlfinger diente zugleich auch als Quelle. Mit einem vorher getrockneten (durch eine Kühlfalle bei -79° C) Stickstofffluss über die N₂O₅ Kristalle wurde N₂O₅ in der Gasphase in den Reaktor gespült. Durch Variation der Temperatur der Quelle und des Flusses konnten entsprechend des Dampfdruckes (bei -40° C ungefähr 0,5 Torr [McDaniel *et al.*, 1988]) geeignete Konzentrationen eingestellt werden.

N₂O₅ steht im dynamischen Gleichgewicht mit NO₂ und NO₃:



Wenn N₂O₅ aus dem System entfernt wird, kann es also wieder aus NO₂ und NO₃ zurückgebildet. Dieser Effekt wird in Abschnitt 6.1.2 diskutiert. In Abbildung 3.14 ist dieses Gleichgewicht, ohne Staub im Strömungsreaktor, mit einem numerischen Integrationsprogramm (Facsimile) simuliert. Es ist zu sehen, dass unter den Bedingungen im Strömungsreaktor nach ca. 5 s das Gleichgewicht einen statischen Zustand erreicht hat und der NO₂ und NO₃ Anteil ca. 5,5 % beträgt. Die Eingabeparameter der Simulation sind in Tabelle 3.1 gegeben.

Temperatur	298 K
Druck	760 Torr
[N ₂ O ₅] ₀	$1,0 \cdot 10^{13}$ Moleküle · cm ⁻³
k_1	k_2/k_{2eq}
k_{2eq}	$3,0 \cdot 10^{-27} \cdot e^{\frac{10990}{T}} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-1}$
k_2	$\left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_{\infty}(T)}} \right) \cdot 0,6 \left(1 + \left(\log_{10} \left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right)^2 \right)^{-1}$
$k_0(T)$	$2,0 \cdot 10^{-30} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{-4,4} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-2}$
$k_{\infty}(T)$	$1,4 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{-0,7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-1}$
[M]	$p \cdot 3,24 \cdot 10^{16} \cdot 298/T \text{ Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabelle 3.1: Eingabeparameter für die Facsimile Simulation, Geschwindigkeitskonstanten von [JPL, 2006]

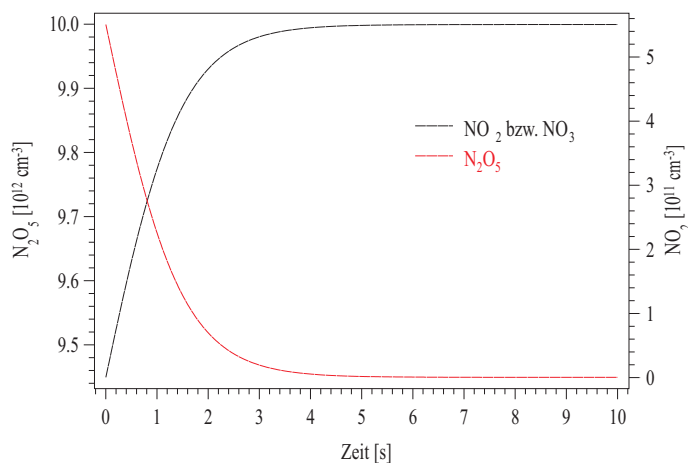


Abbildung 3.14: Gleichgewicht zwischen N_2O_5 und NO_2 und NO_3 (Facsimile Rechnung)

HNO_3 wurde bei Zimmertemperatur durch Reaktion von gleichen Molanteilen KNO_3 (Aldrich) mit konzentrierter H_2SO_4 (95-97 %, Aldrich) dargestellt. Der HNO_3 Dampf wurde bei $-196^\circ C$ kondensiert und die farblose Flüssigkeit später in einem Kühlfinger zwischen $-40^\circ C$ und $-50^\circ C$ gelagert. Wie auch bei N_2O_5 führte ein Stickstofffluss durch die Quelle, der HNO_3 in den Reaktor transportierte.

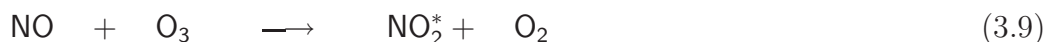
Eine Mischung von NO_2 in Helium wurde manometrisch hergestellt (Mischungsverhältnis (MR) = $1,73 \cdot 10^{-3}$).

Die NO_y -Konzentrationen in den Experimenten lagen zwischen $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 und $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Eine Mischung von NO (Linde, 2.5) in He (MR = $4 \cdot 10^{-5}$) wurde manometrisch hergestellt. Zum Reinigen wurde NO zunächst über eine mit Silicagel gefüllte Kühlfalle bei $-79^\circ C$ geleitet um höhere Oxide (z.B NO_2) zu entfernen.

3.5 NO_y -Detektion

NO_y wurde mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD, Thermo Electron Instruments, Model 14A) detektiert. Der CLD detektiert NO , das durch Reaktion mit Ozon zu elektronisch angeregtem NO_2^* reagiert.



Dieses geht unter Emission von Licht im infraroten Bereich in den Grundzustand über.



Die Lichtintensität ist proportional zur NO-Konzentration und wird mit einem Photomultiplier gemessen. Da der CLD somit nur NO detektieren kann, müssen alle höher oxidierte Stickstoffverbindungen zunächst zu NO reduziert werden. Generell wird dies in einem auf 800° C geheizten Stahlrohr erreicht. HNO₃ und NO₂ wurden auf diese Art und Weise in den Experimenten zur HNO₃- und NO₂-Aufnahme auf Saharstaub reduziert.

N₂O₅ jedoch konnte so nicht detektiert werden, da bei der Aufnahme von N₂O₅ auf Mineralstaub HNO₃ in der Gasphase entsteht (siehe Kapitel 6.1.3). Es musste eine Methode gefunden werden, mit der nur N₂O₅ detektiert wird. N₂O₅ wurde daraufhin wie folgt detektiert: An der Entnahmestelle für den CLD wird eine konstante Menge an NO addiert. Die Leitung zum CLD wird beheizt (auf ca. 90° C), sodass

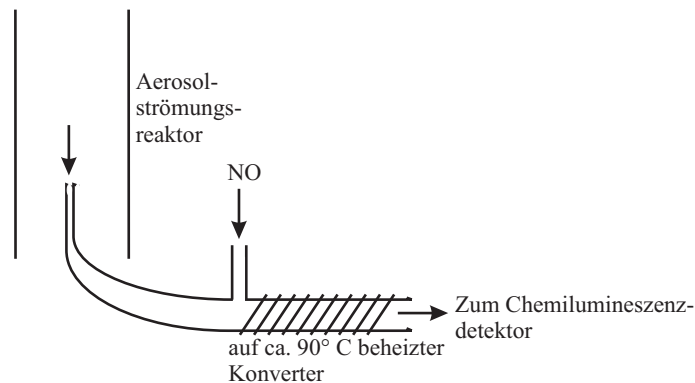
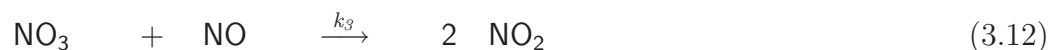


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des ersten CLD Einlasses (aus Glas) zur indirekten N₂O₅-Detektion

N₂O₅ in NO₂ und NO₃ zerfällt (Abbildung 3.15).



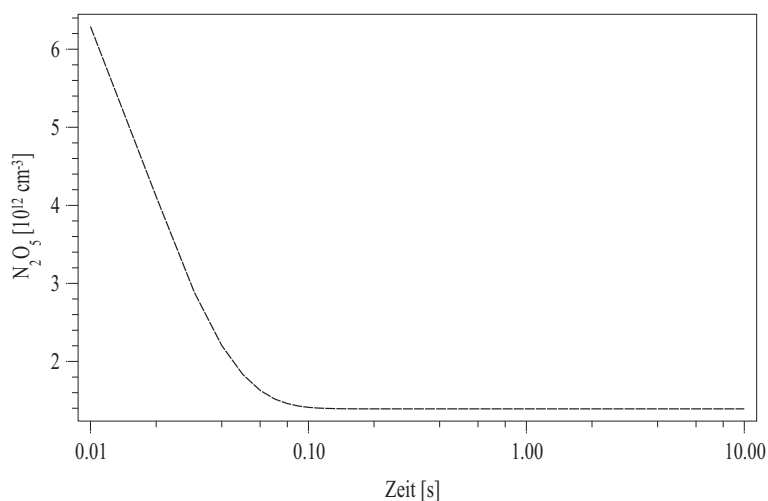
NO₃ reagiert dann mit dem addierten NO zu NO₂ und es wird weniger NO detektiert.



Eine Konkurrenzreaktion dazu ist der thermische Zerfall von NO₃:



Um den Ablauf dieser Reaktionen nachzuvollziehen wurde Facsimile benutzt, mit welchem anhand der Eingabeparamter (siehe Tabelle 3.2) die Reaktionen simuliert werden können.


 Abbildung 3.16: Der Zerfall von N_2O_5 zu NO_2 und NO_3 (Facsimile Rechnung)

Temperatur	373 K
Druck	760 Torr
$[\text{NO}]_0$	$1,0 \cdot 10^{11} - 1,0 \cdot 10^{13}$ Moleküle \cdot cm^{-3}
$[\text{N}_2\text{O}_5]_0$	$1,1 \cdot [\text{NO}]$
k_1	k_2/k_{2eq}
k_{2eq}	$3,0 \cdot 10^{-27} \cdot e^{\frac{10990}{T}} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-1}$
k_2	$\left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)}} \right) \cdot 0,6 \left(1 + \left(\log_{10} \left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)} \right) \right)^2 \right)^{-1}$
$k_0(T)$	$2,0 \cdot 10^{-30} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{-4,4} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-2}$
$k_\infty(T)$	$1,4 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{-0,7} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-1}$
$[M]$	$p \cdot 3,24 \cdot 10^{16} \cdot 298/T$ Moleküle \cdot cm^{-3}
k_3	$1,5 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{170}{T}} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Moleküle}^{-1}$
k_4	$2,5 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-6100}{T}} \text{s}^{-1}$

Tabelle 3.2: Eingabeparameter für die Facsimile Simulationen, Geschwindigkeitskonstanten von [JPL, 2006]

Die Simulation zeigt, dass bei 373 K nach ca. 0,1 Sekunden die N_2O_5 -Konzentration einen statischen Zustand erreicht hat (Abbildung 3.16). Dabei geht die N_2O_5 -Konzentration nicht auf Null hinunter, sondern NO_2 und NO_3 stehen immer noch im Gleichgewicht mit N_2O_5 .

Die Abnahme von NO durch Reaktion (3.12) unter Berücksichtigung von Reaktion (3.13) ist mit Facsimile für verschiedene NO und N_2O_5 -Konzentrationen simuliert worden und in Abbildung 3.17 dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei einer NO -

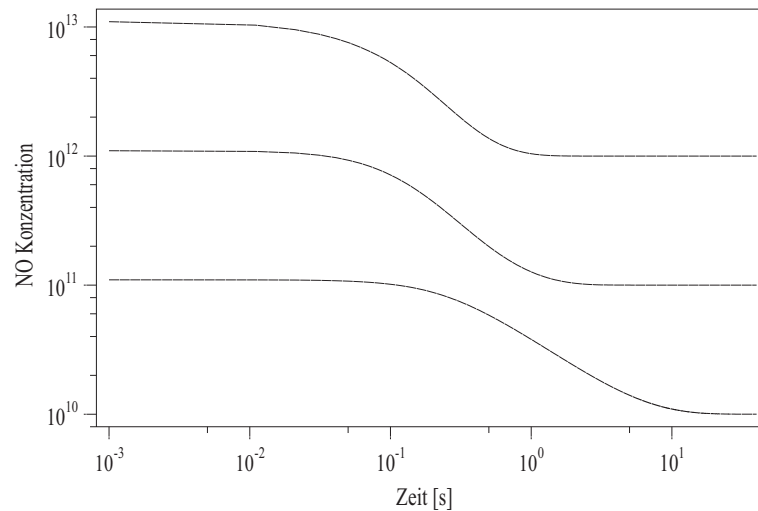


Abbildung 3.17: Abnahme von NO durch Reaktion mit NO₃ (Facsimile Rechnung)

Konzentration von 10^{11} Moleküle/cm³ und einer N₂O₅-Konzentration von $1,1 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ die Reaktion zwischen NO₃ und NO erst nach 10 Sekunden abgelaufen ist. Dafür ist allerdings die Aufenthaltszeit in der Reaktionszelle nicht ausreichend. Weiterhin zeigt die Simulation, dass bei einer NO-Konzentration von 10^{12} Moleküle/cm³ und einer N₂O₅-Konzentration von $1,1 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm³ die Reaktion zwischen NO und NO₃ nach ca. zwei Sekunden und bei Konzentrationen um die 10^{13} Moleküle/cm³ schon nach einer Sekunde abgelaufen ist. Dabei entspricht die Änderung in der NO-Konzentration der anfänglichen N₂O₅-Konzentration $[N_2O_5]_0$. Für die Bedingungen in der hier genutzten Reaktionszelle sind Konzentrationen um die 10^{12} Moleküle/cm³ ausreichend, damit die Reaktionen ablaufen können. Unter diesen Bedingungen läuft Reaktion 3.12 mit einer Rate von 24 s^{-1} ab. Es hat also eine Lebenszeit $\tau = 1/\text{Rate}_3 = 0,04 \text{ s}$. Reaktion 3.13 hingegen läuft unter diesen Bedingungen mit einer Rate₄ von $0,2 \text{ s}^{-1}$ ab und hat somit eine Lebenszeit von $\tau = 5 \text{ s}$. Demnach spielt Reaktion 3.13 kaum eine Rolle. Diese Methode ermöglicht eine indirekte und spezifische Detektion von N₂O₅.

Ein großes Problem bei der beschriebenen N₂O₅-Detektion stellten jedoch Partikel dar, die in die Entnahmeleitung gelangen, da N₂O₅ mit diesen Partikeln unkontrolliert weiter reagieren kann. Abbildung 3.18 zeigt den Verlauf eines Experimentes für eine Gaseinlassposition (eine Kontaktzeit zwischen N₂O₅ und Staub). Dabei entspricht ein Datenerfassungskanal (im Folgenden als DEK bezeichnet) eine Sekunde im Labor. Es ist zu sehen, dass im DEK = ca. 7000 N₂O₅ durch Reaktion mit dem Staub abnimmt. Im DEK = ca. 8200 allerdings wird kein Staub mehr de-

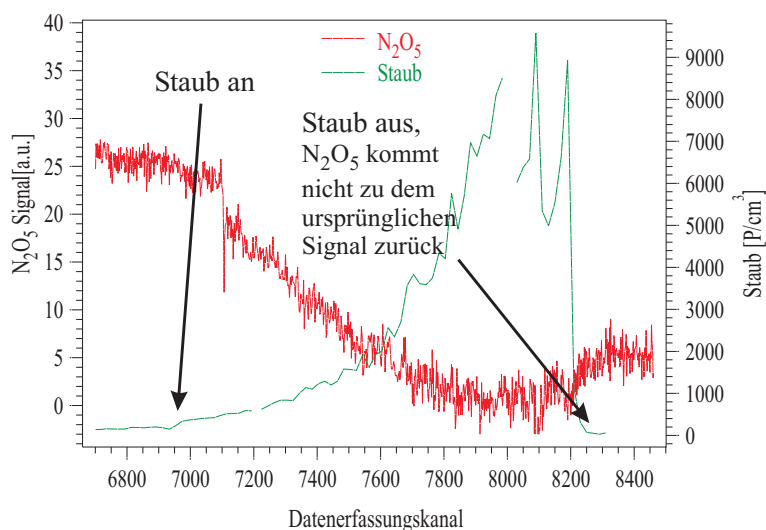


Abbildung 3.18: Aufnahmeexperiment von N_2O_5 auf Arizona Teststaub mit dem ersten CLD Einlass

tektiert, N_2O_5 jedoch kehrt nicht zu seinem ursprünglichen Signal zurück, sondern bleibt auf einem viel niedrigeren Niveau. Dies ist auf Reaktion zwischen N_2O_5 mit Staub im CLD Einlass zurückzuführen.

Aus diesem Grunde wurde ein neuer CLD Einlass entworfen. Dabei wurde versucht, die Probe gegen die Flussrichtung zu entnehmen und angenommen, dass die Partikel aufgrund ihrer Trägheit dem Gesamtstrom folgen und nur ein vernachlässigbarer Teil um 180° dreht und in den CLD Einlass gelangt. Allerdings ist dieser Versuch gescheitert. Messungen mit dem Partikelmessgerät an der Stelle des CLDs haben dies bestätigt.

Bei einem weiteren Versuch wurden zwischen 1000 skcm und 1500 skcm durch eine $1/16''$ Metallkapillare gesaugt. Davon gingen 120 skcm durch eine ca. $1/16''$ Glaskapillare zu einer beheizten Zelle (zum Zerfall von N_2O_5 und zur Reaktion mit NO) und dann zum CLD. Der Rest wurde abgepumpt. Dabei wurde wiederum erhofft, dass die Partikel dem schnellen Strom folgen und nicht in die Glaskapillare gelangen. Auch bei diesem Versuch wurden Partikel an der Stelle des CLDs gemessen.

Der endgültige CLD Einlass ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Er besteht aus einem Teflonrohr mit 6 mm Innendurchmesser, in welches ein Heizdraht gewickelt ist. Der Heizdraht erwärmt das Rohr auf ca. 90°C . Ein konstanter NO Fluss strömt durch ein $1/8''$ Edelstahlrohr in den Einlass des Teflonrohres. Auf diese Art und Weise zerfällt N_2O_5 direkt am CLD Einlass nach ca. 0,1 Sekunden, also ca. 2 mm hinter der Entnahmestelle. NO_3 reagiert nach ca. einer Sekunde mit NO , ca. 2 cm

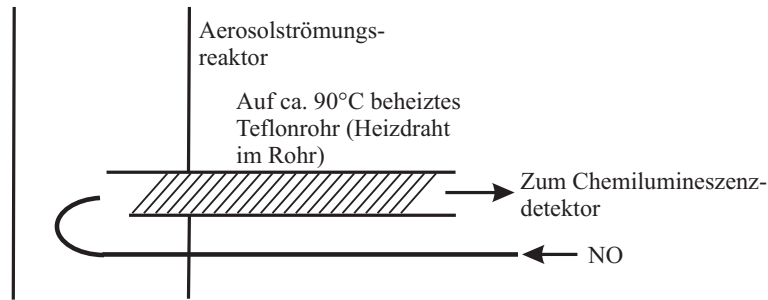


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung des engültigen CLD Einlasses zur indirekten N₂O₅-Detektion

hinter der Entnahmestelle. Wegen der so kurzen Aufenthaltszeiten spielt die Reaktion von N₂O₅ und NO₃ mit Staub im CLD Einlass nun keine Rolle.

In Abbildung 3.20 ist die Linearität des Signals des modifizierten CLDs für den

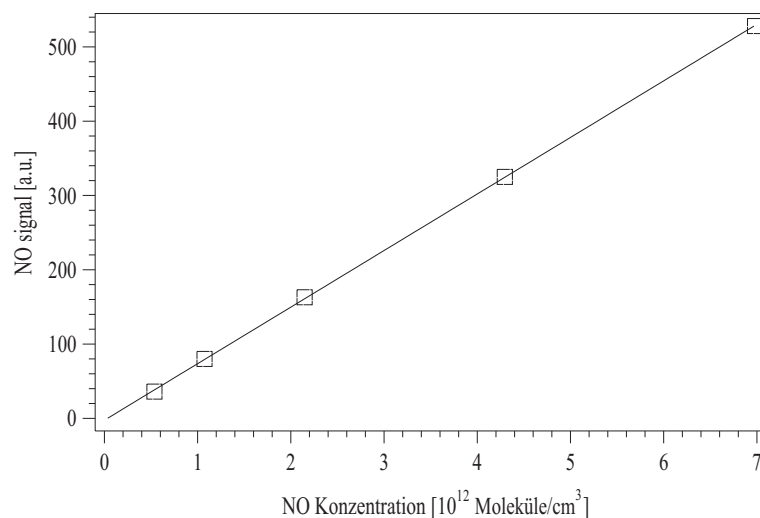


Abbildung 3.20: Linearitätstest des CLD für NO-Konzentrationen zwischen (0,5 und 7)·10¹² Moleküle/cm³

Konzentrationsbereich 0,5 bis 7 · 10¹² Moleküle/cm³ dargestellt und in Abbildung 3.21 die Linearität für den Messbereich 0,75 bis 6·10¹³ cm⁻³. Die Messungen wurden alle mit dem in Abbildung 3.15 dargestellten ersten CLD Einlass durchgeführt, da bei diesem Einlass die NO-Konzentration berechnet werden konnte. Das war bei den anderen Einlässen nicht möglich, da der NO Fluss teilweise mit dem Gesamtfluss im Strömungsreaktor gemischt wurde. Dabei wurden die Konzentrationen folgendermaßen berechnet:

$$[NO] = \frac{Fluss_{[NO]}}{Fluss_{CLD}} \cdot p \cdot 3,28 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot MR_{NO} \quad (3.14)$$

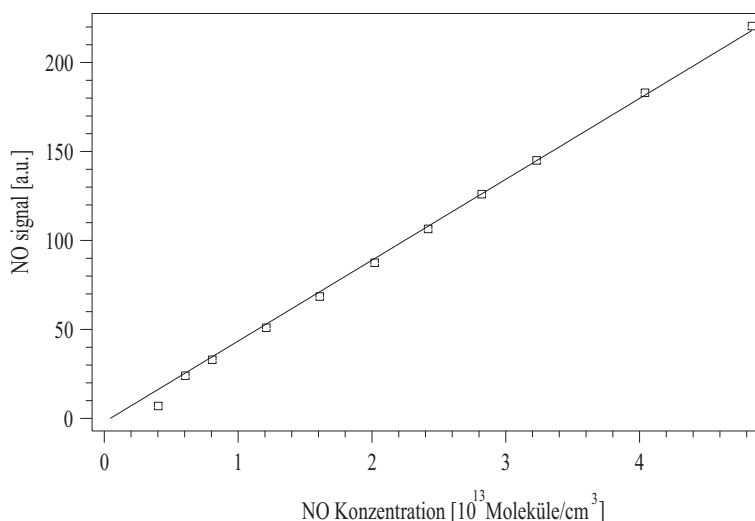


Abbildung 3.21: Linearitätstest des CLD für NO-Konzentrationen zwischen $(0,75$ und $6) \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³

Hier ist der Quotient $\frac{Fluss_{NO}}{Fluss_{CLD}}$ das Verhältnis aus dem NO-Fluss zum Fluss in den CLD (120 skcm), p der Druck in Torr und MR_{NO} das Mischungsverhältnis an NO in He. Die Teilchendichte von $3,28 \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm³ ergibt sich aus der Annahme, dass NO ein ideales Gas ist und ein molares Volumen von 22,4 Liter bei 298 K und 760 Torr besitzt.

3.6 Partikeldetektion

In den ersten Experimenten (zur HNO₃- und NO₂-Aufnahme auf Saharastaub) wurden die Partikel mit einem optischen Partikelzähler (Palas, Particle Counter and Sizer, PCS-2010) detektiert. Dieses Messverfahren erwies sich jedoch als sehr unzuverlässig, was im nächsten Abschnitt genauer erklärt wird. Somit wurde bei den späteren Experimenten mit N₂O₅ der PCS mit einem aerodynamischen Partikelgrößenspektrometer ausgetauscht, was als erfolgreich bezeichnet werden kann.

3.6.1 Optischer Partikelzähler

Bei diesem optischen Messverfahren wird in einer Messküvette mit Quarzfenstern das weiße Licht einer Xenonlampe von den Partikeln gestreut und das Streulicht im 90° Winkel von zwei Photomultipliern detektiert. Die Streulichtintensität ist proportional zur Partikelgröße, die Anzahl der Impulse ist ein Maß für die Partikelkonzentration. Einer der beiden Photomultiplier detektiert Licht aus einem etwas

größeren Messvolumen als der zweite. Durch einen Vergleich beider Signale kann entschieden werden, ob der Partikel in beiden Messvolumina war. Es wird nur das Signal des Photomultipliers der Licht aus dem größeren Messvolumen detektiert ausgewertet, das Signal des zweiten wird nur zur Randzonenkorrektur genutzt. Eine Größenverteilung von Saharastaub, die mit dem PCS 2010 gemessen wurde,

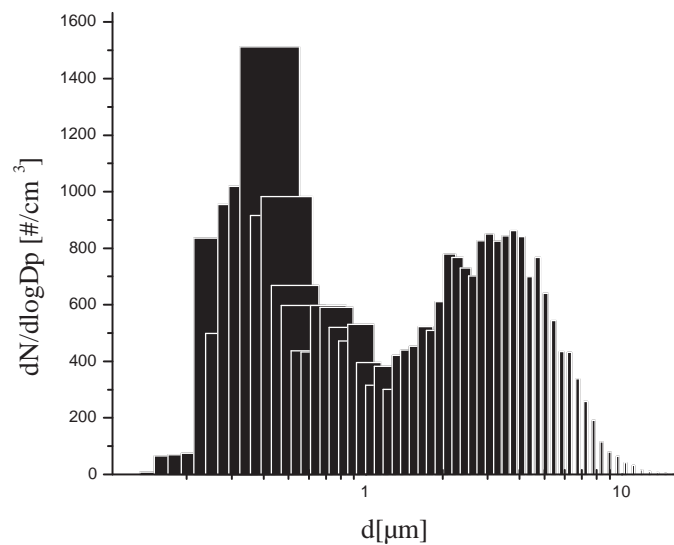


Abbildung 3.22: Größenverteilung von Saharastaub, gemessen mit dem PCS 2010

ist in Abbildung 3.22 zu sehen. Der PCS misst eine bimodale Größenverteilung für Saharastaub mit einem Maximum bei 0,45 μm und einem bei ca. 3 μm .

Das Problem bei dieser Methode ist jedoch die Annahme, dass die Partikel sphärisch sind, was die verwendeten Staubpartikel allerdings nicht sind, was sich aus den zuvor in Kapitel 3.3 gezeigten REM Bildern (Abbildungen 3.8 bis 3.11) untermauern lässt. Somit hängt die gemessene Größe der Partikel stark von der Ausrichtung der Partikel im Messvolumen ab, und die gemessene Größe weicht von der tatsächlichen Größe ab. Des Weiteren hängt die Streulichtintensität stark vom Brechungsindex der Partikel ab. Außerdem setzten sich während eines Experiments die Fenster der Messküvette allmählich mit Staub zu, sodass schon nach wenigen Minuten die Messungen wenig aussagekräftig waren. Zur Überprüfung des Messgerätes wurde hinter den PCS ein Membranfilter (Schleicher & Schuell, RC55, 0,45 μm Porengröße) angebracht und der vom PCS gemessene Staub gewogen. In Abbildung 3.23 ist eine Korrelation zwischen der über die Größenverteilung des PCS berechneten Masse und der im Filter gewogenen Masse zu sehen. Die über den PCS ermittel-

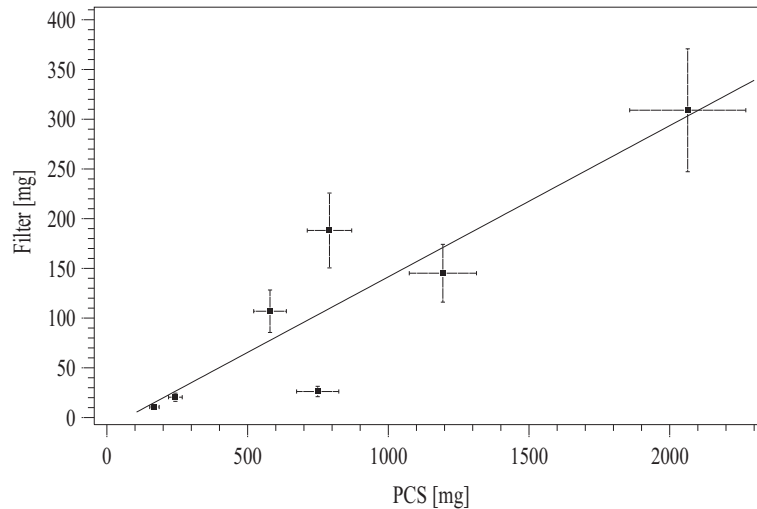


Abbildung 3.23: Vergleich zwischen der über die Größenverteilung des PCS berechneten Masse und der im Filter gewogenen Masse

te Masse errechnet sich folgendermaßen: Aus der Partikelgröße errechnet sich das Partikelvolumen und aus dem Volumen anhand der Dichte ρ_p ($2,7 \text{ g/cm}^3$) die Masse der Partikel. Es ist zu erkennen, dass der PCS die Masse und somit die Größe der Partikel deutlich überschätzt. Eine so große Diskrepanz von einem Faktor 7 kann nicht durch Fehler in der Dichte oder Wägefehler erklärt werden, sondern nur durch ein fehlerhaftes Messverhalten des PCS.

Zur Unterstützung dieser These wurden Vergleichsmessungen mit einem Electrical Low Pressure Impactor (ELPI, Dekati) gemacht. Eine Größenverteilung für Saharastaub ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Das Maximum dieser Verteilung liegt für den aerodynamischen Durchmesser in dem Messkanal $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $2,3 \text{ }\mu\text{m}$. Der aerodynamische Partikeldurchmesser ist definiert als der Durchmesser eines Partikels, der die gleiche Sedimentationsgeschwindigkeit besitzt wie ein sphärischer Partikel mit der Dichte $\rho_p = 1 \text{ g/cm}^3$. Der aerodynamische (d_{aero}) und der geometrische Durchmesser (Stokes Durchmesser) (d_{geo}) stehen im folgenden Zusammenhang [Hinds, 1999]:

$$d_{geo} = d_{aero} \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho_p}} \quad (3.15)$$

Demnach liegt der geometrische Durchmesser zwischen $0,9 \text{ }\mu\text{m}$ und $1,4 \text{ }\mu\text{m}$, was nicht mit der vom PCS gemessenen Größenverteilung übereinstimmt, aber die Filtermessungen unterstützt. Das große Signal bei ca. $0,03 \text{ }\mu\text{m}$ ist Hintergrundaerosol, das sich in der Raumluft befindet.

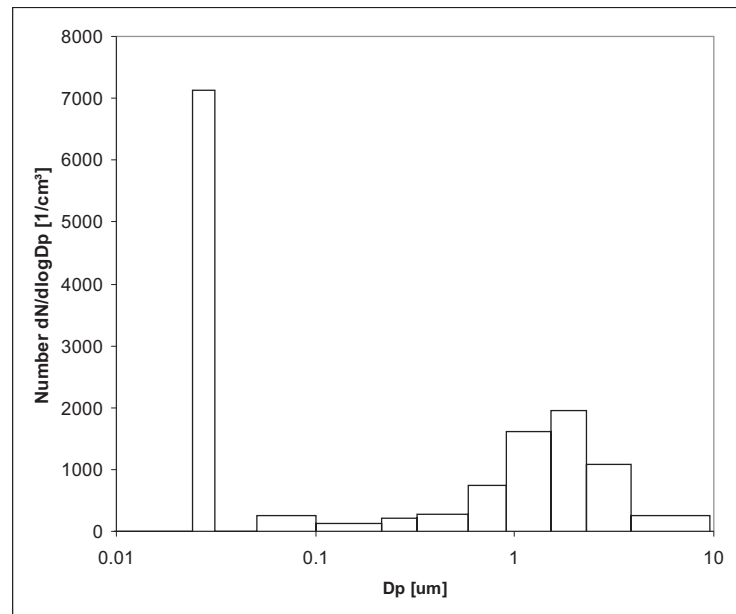


Abbildung 3.24: Größenverteilung von Saharastaub, gemessen mit dem ELPI

Außerdem wurden mit dem PCS Monospher Partikel (aus SiO_2) vermessen, welche definierte Größen (durch REM Bilder bestätigt) haben. Diese Messwerte weichen auch von den Soll-Werten ab: Monospher 500 nm vermisst der PCS mit 320 nm, Monospher 1000 nm misst er bimodal mit 850 und 1480 nm und Monospher 1400 nm misst er auch bimodal mit 1380 und 2460 nm.

3.6.2 Aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer

Aufgrund dieser Probleme mit dem PCS 2010 wurde das aerodynamische Partikelgrößenspektrometer (APS 3321, TSI) angeschafft. Beim Eintritt in das APS wird der Partikelstrom in einer Düse beschleunigt. Dabei werden schwerere Partikel durch ihre Trägheit weniger beschleunigt als kleinere. Die Flugzeit der Partikel zwischen zwei Laserstrahlen wird gemessen und anhand einer Kalibrationskurve in den aerodynamischen Durchmesser umgerechnet. Der Zusammenhang zwischen dem geometrischen und dem aerodynamischen Durchmesser ist in Gleichung 3.15 dargestellt.

Da das APS allerdings nur Konzentrationen bis zu $1000 \text{ Partikel}/\text{cm}^3$ messen kann, wurde der Partikelstrom zunächst mit einem Verdüner (TSI, Model 3302A) um einen Faktor 20 verdünnt werden. Im Verdüner wird über einen Differenzdruck $1/20$ des Partikelstroms vom Rest des Flusses getrennt. Dieser restliche Strom wird

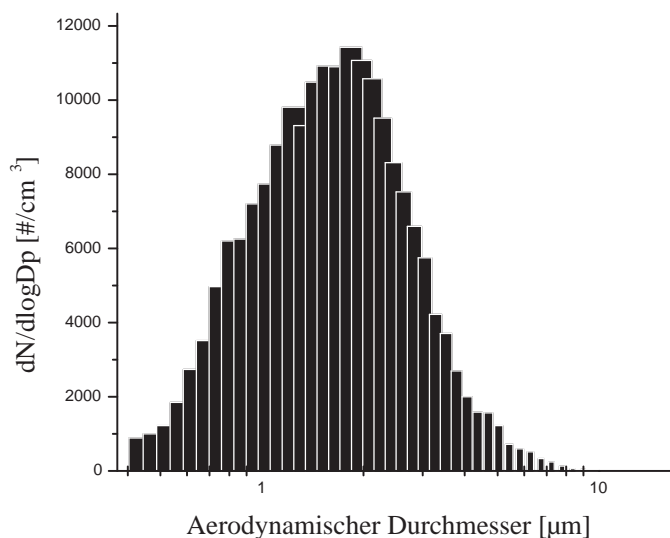


Abbildung 3.25: Größenverteilung von Saharastaub mit dem APS gemessen

gefiltert, anschließend wieder mit dem Partikelstrom zusammengeführt und direkt in den APS überführt. Im Gegensatz zu dem PCS liefert das APS sehr reproduzierbare Messungen.

Eine Größenverteilung von Saharastaub ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Es ist ein Maximum bei ca. $1,9 \mu\text{m}$ zu sehen. Mit einer Dichte $\rho_p = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich nach 3.15 für den geometrischen Durchmesser $d_{geo} = 1,1 \mu\text{m}$. Dies stimmt sehr gut überein mit der mit dem ELPI gemessenen Verteilung (Abbildung 3.24).

Auch die Monospher Partikel misst der APS zuverlässiger als der PCS: Monospher 500 nm misst er als 430 nm, Monospher 1000 nm als 890 nm und Monospher 1400 nm als 1200 nm.

Zur weiteren Überprüfung wurden Latexpartikel vermessen, die eine Dichte von $\rho_p = 1,0 \text{ g/cm}^3$ haben und somit der aerodynamische Durchmesser dem geometrischen entspricht. Partikel, die vom Hersteller charakterisiert sind mit einem Durchmesser von $10,98 \mu\text{m}$, wurden mit $11,1 \mu\text{m}$ vermessen und Partikel, charakterisiert mit $7,24 \mu\text{m}$, wurden als $7,7 \mu\text{m}$ vermessen.

Auch der BCR zertifizierte Quartz kann durch den APS sehr gut charakterisiert werden. Ein Vergleich der vom APS gemessenen Oberflächenverteilung von Quartz und der aus der Massenfraktionsverteilung des BCR Zertifikats ausgerechneten Oberflächenverteilung ist in Abbildung 3.26 dargestellt. Dabei wurde die Anzahlkonzentration des BCR Zertifikats an die Anzahlkonzentration des APS angepasst,

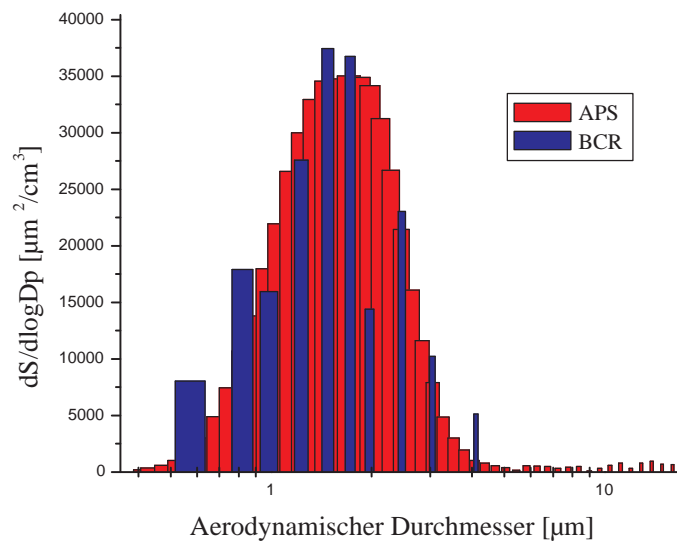


Abbildung 3.26: Oberflächenverteilung von Quarz mit dem APS gemessen im Vergleich zu dem BCR Zertifikat

da die Konzentration nicht bekannt war, sondern nur die Massenfraktionsverteilung vorhanden war. Es wurde die Darstellung der Oberflächenverteilung gewählt, da die Oberfläche der Partikel wichtig ist zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten. Beide Verteilungen stimmen gut miteinander überein.

3.6.3 Erörterung der Fehler der Partikelmessung

Diese verschiedenen Versuche zeigen, dass der APS die Größenverteilungen einigermaßen zuverlässig zu messen scheint. Dennoch tragen einige mögliche Fehlerquellen zu einem relativ großen Gesamtfehler bei:

1. der Fehler in der Bestimmung des mittleren Durchmessers,
2. Fehler durch mögliche Impaktion größerer Partikel,
3. der Fehler durch Bestimmung des mittleren Durchmessers aus mehreren Verteilungen,
4. Fehler aufgrund von nichtsphärischen Partikeln,
5. der Fehler aufgrund von Berechnung der Partikeloberfläche anhand des mittleren Durchmessers einer Verteilung.

zu 1: Der APS vermisst den Durchmesser der Latexpartikel mit einem Fehler von 10%, die Monospherpartikel mit einem Fehler von ca. 15%. Dieser Fehler kann in beide Richtungen gehen, er kann sowohl zu einer Unterschätzung der Partikelgröße als auch einer Überschätzung beitragen. Dieser Fehler im Durchmesser kann mit $\pm 15\%$ festgelegt werden, was für die Partikeloberfläche einen Fehler von $\pm 21\%$ ergibt (dieser Fehler ergibt sich nach: $\frac{\Delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_{geo}}{d_{geo}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_{geo}}{d_{geo}}\right)^2}$).

zu 2: Eventuelle Impaktion großer Partikel führt zu einer Unterschätzung des mittleren Partikeldurchmessers. Es wird jedoch die Annahme gemacht, dass überall im Reaktor die Partikel die gleiche Größenverteilung besitzen. Dieser Fehler ist allerdings, im Vergleich zu den restlichen Fehlern die hier gemacht werden, klein, sodass er vernachlässigt werden kann.

zu 3: Im Verlauf eines Experimentes ändern sich die Größenverteilungen kaum. Das Maximum einer Verteilung verschiebt sich höchstens in einen Kanal darüber oder darunter. Dieser Fehler kann mit $\pm 8\%$ festgelegt werden, was einen Fehler in der Oberfläche von $\pm 11\%$ ergibt.

zu 4: Die hier verwendeten Partikel sind nicht-sphärisch. Dies bringt zum einen mit sich, dass die Oberfläche der Partikel unterschätzt wird, da Kugeln das kleinste Oberfläche zu Volumen Verhältnis haben. Da das APS die Partikelgröße anhand der Masse der Partikel bestimmt, ist somit das Volumen der Partikel wichtig. Bei einem gleichen Volumen hat ein Würfel beispielsweise eine 11% größere Oberfläche als eine Kugel, im extremsten Fall, einer runden Platte, ist bei gleichem Volumen die Oberfläche um einen Faktor 4 größer. Die REM Bilder zeigen jedoch, dass die Stäube nicht aus Platten bestehen, sondern, im Falle von Kalzit, aus Würfeln, oder bei den anderen Stäuben aus kantigen, annähernd sphärischen oder würfelförmigen Objekten. Einen weiteren Beitrag zu der Oberfläche liefern auch eventuelle Poren auf den Partikeln. Auf den REM Bildern von Kalzit und Arizona Teststaub sind solche Poren allerdings nicht zu sehen. Saharastaub und Quartz scheinen solche Poren aufzuweisen. Dieser Beitrag kann allerdings schlecht charakterisiert werden und ist vermutlich auch klein im Vergleich zu den anderen Beiträgen.

Ein anderer wichtiger Aspekt der nicht-Sphärizität der Partikel ist, dass nicht-sphärische Partikel besser beschleunigt werden können als sphärische. Somit sind nicht-sphärische Partikel schneller und werden als kleinere Partikel interpretiert. Laut Hinds (1999) kann dies nicht korrigiert werden, er behauptet jedoch, dass bei einem Achsenverhältnis von 2:1 Fehler von einem Faktor zwei auftreten können.

Dies würde in der Oberfläche einen Faktor 4 ausmachen. Die REM Bilder zeigen jedoch, dass bei den hier verwendeten Partikeln die Achsenverhältnisse geringer sind und somit der Fehler womöglich nicht so hoch ist. Dies wird außerdem durch den Vergleich mit der Oberflächenverteilung des BCR Zertifikats bestätigt (Abbildung 3.26). Letztere ist gravimetrisch bestimmt worden, d.h. über die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel. Dabei ist es so, dass leichte Partikel langsamer sinken als schwere und nicht-sphärische langsamer als sphärische. Das bedeutet also, dass die Größe nicht-sphärischer Partikel bei diesem Verfahren auch unterschätzt wird, genau wie bei den APS Messungen. Der bei dieser Messmethode gemachte Fehler kann allerdings besser nachvollzogen werden. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist proportional zu d^2 und umgekehrt proportional zu dem Formfaktor χ , somit ist d bei gleicher Sedimentationsgeschwindigkeit proportional zu $\sqrt{\chi}$. Hinds (1999) hat für Quartz einen Formfaktor von 1,36 angegeben. Dies liefert eine Korrektur von d um 17%, bzw. der Oberfläche um 24%.

zu 5: Der APS berechnet die Gesamtoberflächenkonzentration folgendermaßen: Aus der Mitte von jedem Messkanal wird zunächst der geometrische Durchmesser d_{geo} nach 3.15 errechnet. Daraus wiederum errechnet sich die Oberflächenkonzentration für jeden Messkanal nach $A_{Kanal} = d_{geo}^2 \cdot \pi \cdot N_{Kanal}$. Die Summe $\sum A_{Kanal}$ bildet die Gesamtoberflächenkonzentration A_{ges} . Da für die folgenden Experimente die Oberfläche eines Partikels interessant ist, wird im Folgenden die Oberfläche aus dem mittleren geometrischen Durchmesser errechnet, welchen man direkt aus der Größenverteilung erhält. Dies bringt allerdings einen systematischen Fehler mit sich, da die Oberfläche unterschätzt wird. Dies ist insbesondere wichtig bei breiten Größenverteilungen, da größere Partikel viel mehr zur Oberfläche beitragen (da der Durchmesser im Quadrat mit eingeht). Dieser Fehler ist allerdings im Vergleich zu den anderen hier auftretenden Fehlern gering. Dies ist in Abbildung 3.27 zu erkennen. Hier sind für verschiedene Stäube die durch den APS errechnete Gesamtoberflächenkonzentration gegen die über den mittleren geometrischen Durchmesser d_{mean} (nach $A_{ges} = d_{mean}^2 \cdot \pi \cdot N$) errechnete Gesamtoberflächenkonzentration dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Oberfläche unabhängig von der Gesamtoberfläche um den gleichen Anteil unterschätzt wird. Desweiteren ist zu erkennen, dass bei Quartz beide Oberflächenkonzentrationen besser übereinstimmen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Größenverteilung von Quartz schmaler ist als die der anderen Stäube. Im Fall von Quartz wird die Gesamtoberfläche um ca. 8% unterschätzt und bei den anderen Stäuben um ca. 15%.

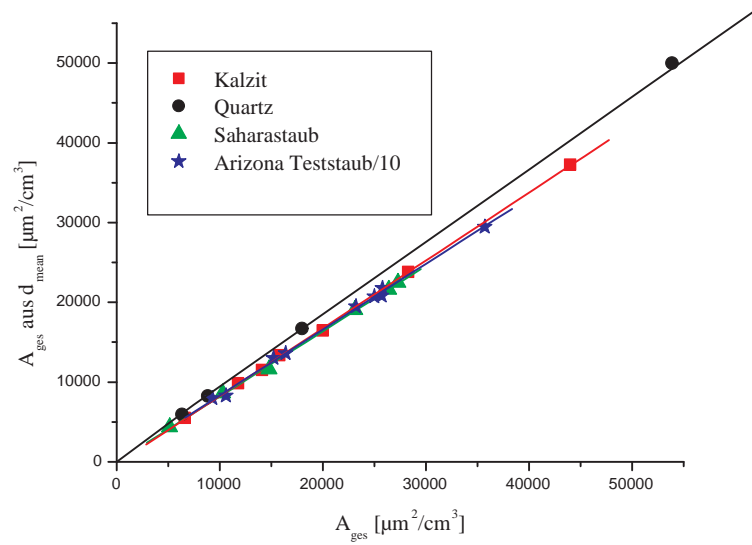


Abbildung 3.27: Vom APS ermittelte Gesamtoberflächenkonzentration gegen Gesamtoberflächenkonzentration über den mittleren Durchmesser ermittelt

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Fehler in der Oberflächenbestimmung der Partikel groß ist. Er setzt sich zusammen aus dem Fehler in der Bestimmung des mittleren Durchmessers ($\pm 21\%$), dem Fehler durch Änderung der Größenverteilung ($\pm 11\%$), dem Fehler durch Nicht-sphärizität der Partikel ($+ 11\%$ und $+ 24\%$) und dem Fehler durch Berechnung der Oberfläche aus dem mittleren Durchmesser ($+ 8$ bis 15%). Dies liefert einen Gesamtfehler in der Partikeloberfläche von $- 24\%$ und $+ 36\%$ (für Quartz) und $+ 38\%$ (für die restlichen Stäube).

3.7 Fourier Transform Infrarotspektroskopie

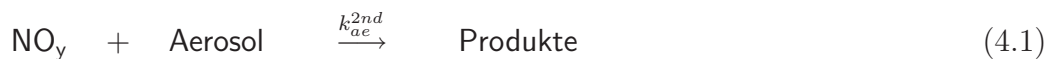
Infrarotspektrometrische Messungen wurden mit einem Bruker Vektor 22 FTIR Spektrometer durchgeführt. Das Spektrometer besitzt zwei Messzellen. Zur Überprüfung der Reinheit von N_2O_5 wurde eine Messzelle mit 15 cm Pfadlänge und KBr Fenstern benutzt. Das HNO_3 Vergleichsspektrum wurde mit der gleichen Messzelle gemessen. Zur Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses wurden 32 scans durchgeführt mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Die Absorbanz wurde für den Wellenzahlbereich 500 bis 4000 cm^{-1} gemessen.

Zur Untersuchung der Produkte der Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub wurde statt des Strömungsreaktors die zweite FTIR Messzelle benutzt. N_2O_5 floss kontinuierlich und Saharastaub wurde für mehrere Minuten zugefügt. Die Messzelle, mit 37 cm Pfadlänge und Silizium Fenstern, wurde vorher mit trockener Luft gespült. Dabei wurde die Absorbanz mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} über den Wellenzahlbereich 6000 bis 700 cm^{-1} gemessen. Bei diesen Messungen wurden 250 scans durchgeführt, auch zur Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses.

Kapitel 4

Kinetische Grundlagen zur Untersuchung der Spurengasaufnahme auf Aerosolen

Der Verlust an NO_y in den Experimenten zur NO_y -Aufnahme auf Aerosolen wird durch zwei Prozesse bestimmt: zum einen die Aufnahme von NO_y auf den Aerosolpartikeln und zum anderen die Aufnahme von NO_y auf den Wänden des Aerosolströmungsreaktors:



Mathematisch wird dieser Verlust durch folgende Gleichung beschrieben:

$$-\frac{d[\text{NO}_y]}{dt_{kont}} = k_{ae}^{2nd} \cdot [\text{NO}_y] \cdot [\text{Aerosol}] + k_w^{1st} [\text{NO}_y] \quad (4.3)$$

Dabei ist k_{ae}^{2nd} (in cm^3/s) der Ratenkoeffizient bezogen auf die Reaktion zweiter Ordnung von NO_y mit dem Aerosol, k_w^{1st} (in s^{-1}) der Ratenkoeffizient bezogen auf die Reaktion erster Ordnung von NO_y mit der Glaswand, $[\text{NO}_y]$ die NO_y -Konzentration und $[\text{Aerosol}]$ die Partikelkonzentration in cm^{-3} . Da das Aerosol im großen Überschuss vorliegt, kann die Aerosolkonzentration als konstant angesehen werden. Daraus ergibt sich folgende Vereinfachung:

$$k_{ae}^{1st} = k_{ae}^{2nd} \cdot [\text{Aerosol}] \quad (4.4)$$

k_{ae}^{1st} ist somit der Ratenkoeffizient bezogen auf die Reaktion pseudo-erster Ordnung von NO_y mit dem Aerosol. Aufgrund dieser Bedingung ergibt sich somit aus 4.3 folgende, vereinfachte Gleichung:

$$-\frac{d[\text{NO}_y]}{dt_{kont}} = k_{ae}^{1st} \cdot [\text{NO}_y] + k_w^{1st} [\text{NO}_y] \quad (4.5)$$

k^{1st} wird in Zukunft vereinfacht durch k ausgedrückt.

Eine Umformung von 4.5 liefert:

$$-\frac{d[\text{NO}_y]}{dt_{kont} \cdot [\text{NO}_y]} = k_{ae} + k_w \quad (4.6)$$

Nach Integration erhält man:

$$\ln \frac{[\text{NO}_y]_t}{[\text{NO}_y]_0} = -t_{kont} \cdot (k_{ae} + k_w) \quad (4.7)$$

Dabei ist $[\text{NO}_y]_t$ die NO_y -Konzentration bei der Kontaktzeit t_{kont} in Anwesenheit von Aerosol, $[\text{NO}_y]_0$ die NO_y -Konzentration in Abwesenheit von Aerosol.

Durch weiteres Auflösen von 4.7 erhält man:

$$\ln \frac{[\text{NO}_y]_t}{[\text{NO}_y]_0} = -k_{ae} \cdot t_{kont} - k_w \cdot t_{kont} \quad (4.8)$$

Die Kollisionsrate Z_{ob} eines Moleküls mit einer Oberfläche a (wie beispielsweise der Oberfläche der Aerosolpartikel) in cm^2 errechnet sich aus:

$$Z_{ob} = \frac{\bar{c} \cdot a \cdot [\text{NO}_y]}{4} \quad (4.9)$$

\bar{c} ist die mittlere molekulare Gasgeschwindigkeit und lässt sich berechnen durch die kinetische Gastheorie (nach Boltzmann):

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (4.10)$$

Dabei ist R die Gaskonstante, T die Temperatur in K und M die molare Masse des Gases.

k_{ae} ist die Kollisionsrate pseudo erster Ordnung multipliziert mit dem Aufnahme-koeffizienten γ :

$$k_{ae} = \frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot A}{4} \quad (4.11)$$

Einsetzen in Gleichung 4.7 liefert:

$$\ln \frac{[\text{NO}_y]_t}{[\text{NO}_y]_0} = -\frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot A}{4} \cdot t_{kont} - k_w \cdot t_{kont} \quad (4.12)$$

γ ist definiert als der Anteil der Kollisionen, der zu einem irreversiblen Verlust der Gasphasenspezies führt [Hanson und Lovejoy, 1994] und ist der Parameter, der in dieser Arbeit für verschiedene Systeme bestimmt werden soll.

Fuchs und Sutugin (1970) liefern eine Korrektur für Gasphasendifusionslimitierung, welche insbesondere in Anwesenheit großer Partikel aufgrund des größeren Konzentrationsgradienten wichtig ist:

$$\frac{1}{\gamma_{true}} = \frac{1}{\gamma} - \frac{0,75 + 0,283 \cdot Kn}{Kn \cdot (Kn + 1)} \quad (4.13)$$

Dabei ist Kn die Knudsenzahl, ein dimensionsloser Parameter, welche sich nach

$$Kn = \frac{3 \cdot D_g}{\bar{c} \cdot r_p} \quad (4.14)$$

errechnet. Hierbei ist D_g der Diffusionskoeffizient des Spurengases im Trägergas, \bar{c} die mittlere molekulare Gasgeschwindigkeit und r_p der mittlere Partikelradius der oberflächengewichteten Größenverteilung.

Kapitel 5

Diffusionskoeffizient von N_2O_5 in Stickstoff und Wandverluste

N_2O_5 kann nicht nur mit Wasser auf Oberflächen von Aerosolpartikeln reagieren, sondern durch Kollision mit der Reaktorwand auch mit Wasser auf der Glaswand des Aerosolströmungsreaktors. Der Verlust von N_2O_5 wurde in mehreren Experimenten untersucht. Diese Wandverlustexperimente wurden mit dem ersten Strömungsreaktoraufbau und dem in Abbildung 3.15 dargestellten CLD Einlass bei einem Gesamtfluss von 3100 scm bei Zimmertemperatur und Drücken zwischen 350 und 750 Torr durchgeführt. Dabei waren die Wände unterschiedlich präpariert, es wurden Experimente sowohl mit sauberen Strömungsreaktorwänden als auch mit Staub verschmutzten Wänden durchgeführt. Die N_2O_5 -Konzentrationen betragen ca. $2 \cdot 10^{12}$ Moleküle/ cm^3 .

Bei den Experimenten floss N_2O_5 kontinuierlich, und die Position des Gaseinlasses wurde verändert. Verlängerte sich die Strecke zwischen Gaseinlass und CLD Einlass, wurde N_2O_5 mehr Wandfläche exponiert, so nahm N_2O_5 ab, das NO-Signal stieg also. Verringerte sich die Strecke, so hatte N_2O_5 weniger Möglichkeit zu reagieren und N_2O_5 nahm zu und somit NO ab. Diese NO-, bzw. N_2O_5 -Änderungen wurden gemessen. Die Rohdaten eines solchen Experimentes sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Hierbei entsprechen die Streckenangaben der Distanz zwischen Gaseinlass und CLD Einlass. Es ist zu sehen, dass anfangs, bei einer kleinen Distanz zwischen Gaseinlass und CLD Einlass das NO-Signal gering ist, weil N_2O_5 kaum mit der Wand reagieren kann und somit viel NO verbraucht wird. Wird nun der Gaseinlass hoch gezogen, nimmt das NO-Signal zu, weil weniger N_2O_5 für die Reaktion mit NO vorhanden ist.

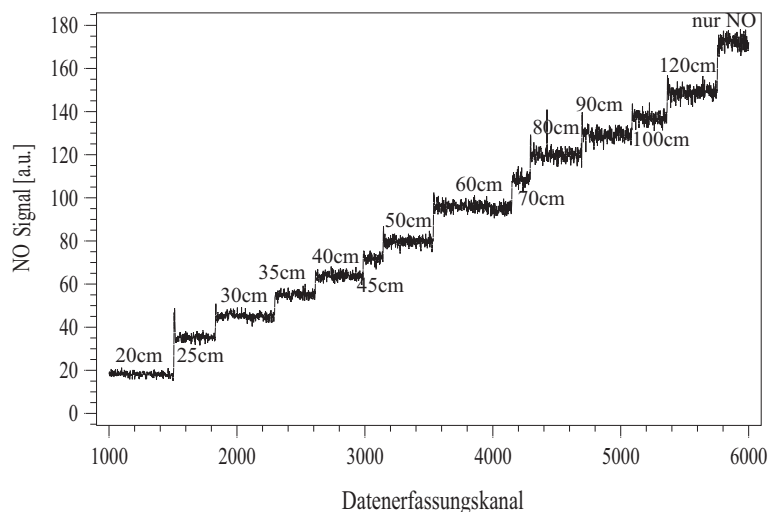


Abbildung 5.1: Rohdaten eines Wandverlustexperimentes bei 500 Torr, die Streckenangaben beziehen sich auf die Distanz zwischen Gaseinlass und CLD Einlass

Aus den Daten in Abbildung 5.1 kann man auch die N_2O_5 -Änderung durch Änderung der Gaseinlassposition auftragen, indem man das gemessene $[NO]_t$ -Signal von dem NO-Signal in Abwesenheit von N_2O_5 ($[NO]_0$) abzieht:

$$[N_2O_5] = [NO]_0 - [NO]_t \quad (5.1)$$

Diese Auftragung ist für das gleiche Experiment in Abbildung 5.2 dargestellt.

Der Verlust an N_2O_5 auf der Wand kann folgendermaßen beschrieben werden:

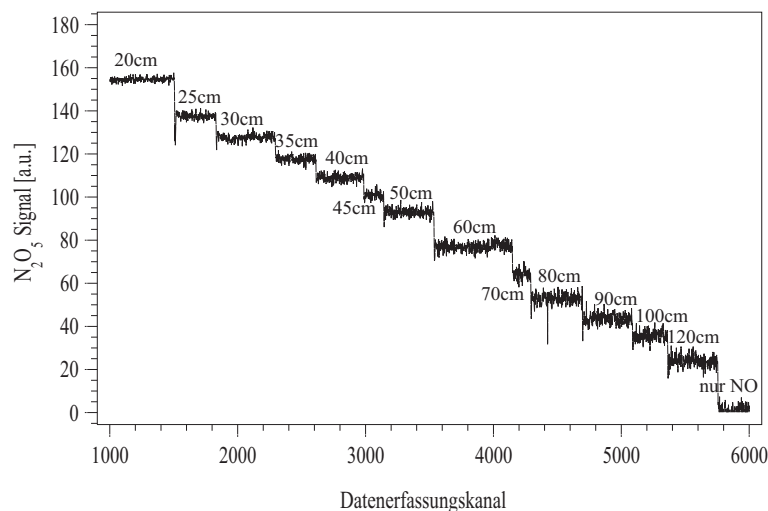


Abbildung 5.2: N_2O_5 Änderung bei Änderung der Gaseinlassposition, die Streckenangaben beziehen sich auf die Distanz zwischen Gaseinlass und CLD Einlass

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt_{kont}} = -k_w[N_2O_5] \quad (5.2)$$

Hierbei ist k_w der Ratenkoeffizient erster Ordnung für den Verlustprozess von N_2O_5 auf der Reaktorwand und $[\text{N}_2\text{O}_5]$ die N_2O_5 -Konzentration. Umstellen liefert:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = -k_w \cdot dt_{kont} \quad (5.3)$$

Durch Integration erhält man:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k_w \cdot t_{kont} \quad (5.4)$$

Hierbei ist t_{kont} die Kontaktzeit im Reaktor, $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ die N_2O_5 -Konzentration bei der Kontaktzeit t_{kont} und $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ die N_2O_5 -Konzentration ohne Verlust. Umstellen liefert:

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \cdot e^{-k_w \cdot t_{kont}} \quad (5.5)$$

Trägt man nun das N_2O_5 -Signal gegen die Kontaktzeit t_{kont} auf, so erhält man aus der Steigung des exponentiellen Abfalls den Ratenkoeffizient k_w . Dies ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Aus dieser Auftragung erhält man ein $k_w = (0,116 \pm 0,011) \text{ s}^{-1}$. Der Fehler ist ein

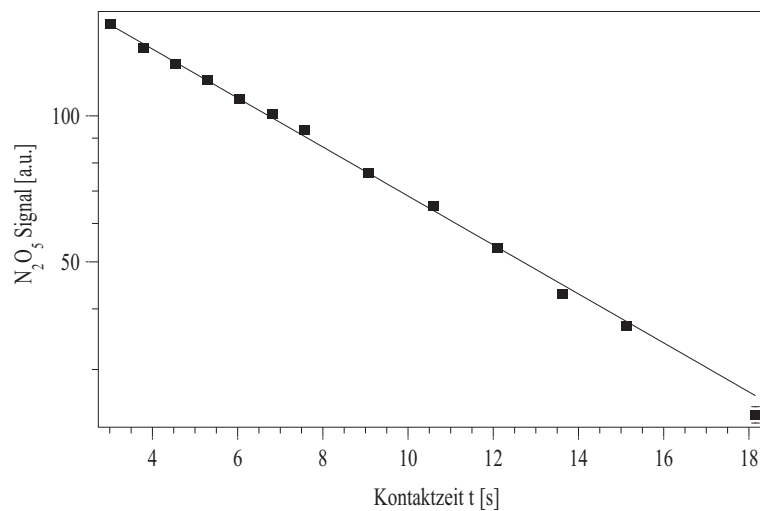


Abbildung 5.3: Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Kontaktzeit

geschätzter Fehler, der sich aus dem Fehler in der N_2O_5 -Messung und dem Fehler in der Kontaktzeitbestimmung zusammensetzt.

Gleichung 4.11 kann auch für den Verlust von N_2O_5 auf der Wand ausgedrückt werden:

$$k_w = \frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot A}{4} \quad (5.6)$$

Die Oberflächendichte A kann in einem Strömungsreaktor folgendermaßen beschrieben werden:

$$A = \frac{a_w}{V_r} \quad (5.7)$$

Dabei ist a_w die Oberfläche der Reaktorwand und V_r das Reaktorvolumen. Für einen zylindrischen Strömungsreaktor ist $a_w = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l$ und $V_r = \pi \cdot r^2 \cdot l$. Dabei ist l die Reaktorlänge.

Einsetzen in Gleichung 5.6 und Umstellen liefert für den Aufnahmekoeffizienten γ :

$$\gamma = \frac{2 \cdot r \cdot k_w}{\bar{c}} \quad (5.8)$$

Die Kollisionen mit der Reaktorwand werden durch Diffusion kontrolliert. Die diffusionslimitierte Aufnahme eines Spurengases auf der Reaktorwand in einem zylindrischen Strömungsreaktor wird durch den Aufnahmekoeffizienten γ beschrieben [Hanson *et al.*, 1992]:

$$\gamma = \frac{3,66 \cdot (2 \cdot D_g)}{\bar{c} \cdot r} \quad (5.9)$$

Hierbei ist D_g der Diffusionskoeffizient des Spurengases im Trägergas, \bar{c} die molekulare Gasgeschwindigkeit und r der Reaktorradius.

Gleichsetzen von Gleichungen 5.8 und 5.9 ergibt:

$$k_w = \frac{3,66 \cdot D_g}{r^2} \quad (5.10)$$

Demnach errechnet sich für den gemessenen Ratenkoeffizient k_w von $0,116 \text{ s}^{-1}$ ein Diffusionskoeffizient D_g bei 500 Torr von $0,133 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Vorraussetzungen für diese Berechnung sind,

1. dass die Aufnahme auf der Wand irreversibel ist,
2. dass die Aufnahme durch Diffusion limitiert ist,
3. dass die Fließgeschwindigkeit größer ist als die axiale Diffusionsgeschwindigkeit.

Zu 1: Es kann angenommen werden, dass die Aufnahme irreversibel ist, da über den Zeitraum des Experimentes kein N_2O_5 mehr von den Wänden desorbiert, das N_2O_5 -Signal bleibt stabil.

Zu 2: Da der Diffusionskoeffizient D_g proportional zum Druck ist, ist bei einer diffusionslimitierten Aufnahme $1/k_w$ proportional zu dem Druck. In Abbildung

5.4 ist eine gute Linearität zwischen $1/k_w$ und dem Druck zu sehen. Die große Streuung bei 750 Torr ergibt sich möglicherweise durch Lecks im System, die evtl. unbemerkt blieben, da bei diesen Experimenten der Strömungsreaktor ins Labor hin offen war und nicht gepumpt wurde.

Zu 3: Dies trifft nach Murphy und Fahey (1987) zu, wenn die Pecletzahl Pe größer

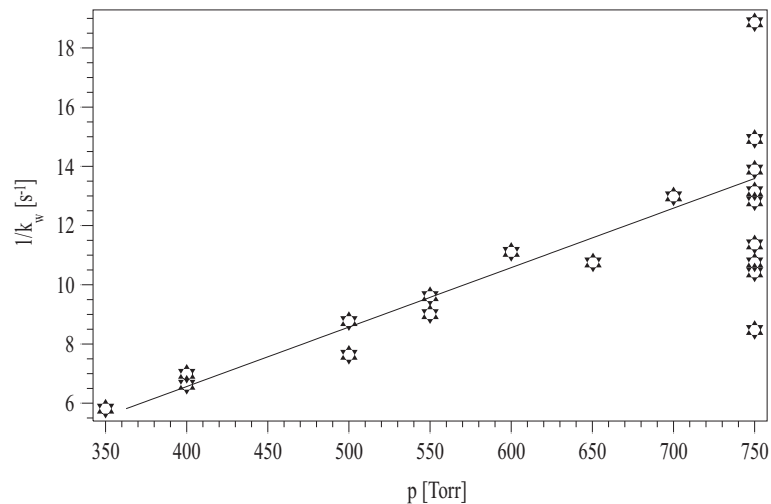


Abbildung 5.4: Linearität zwischen $1/k_w$ und dem Druck p

als 10 ist. Die Pecletzahl errechnet sich folgendermaßen: $Pe = \frac{2 \cdot r \cdot v}{D_g}$. Dabei ist r der Radius des Strömungsreaktors und v die Fließgeschwindigkeit. Mit dem ermittelten Diffusionskoeffizienten ergibt sich eine Pecletzahl von ca. 200.

In Abbildung 5.5 sind gemessene Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit zu dem Druck dargestellt. Die große Streuung bei 750 Torr lässt sich auch hier wieder durch mögliche Lecks im Messsystem erklären. Im nächsten Abschnitt werden die in dieser Arbeit gemessenen Werte mit den in der Graphik eingezeichneten Literaturwerten verglichen.

5.1 Vergleich mit der Literatur

In Abbildung 5.5 sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten für N_2O_5 in Stickstoff mit den in der Literatur gefundenen Diffusionskoeffizienten zusammengestellt. Es ist zu sehen, dass der Mittelwert der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten bei 750 Torr genau zwischen den beiden experimentell ermittelten Werten von Carstens (1998) liegt. Der nach Chapman und Enskog berechnete Diffusionskoeffizienten von Fried *et al.* (1994) bei 760

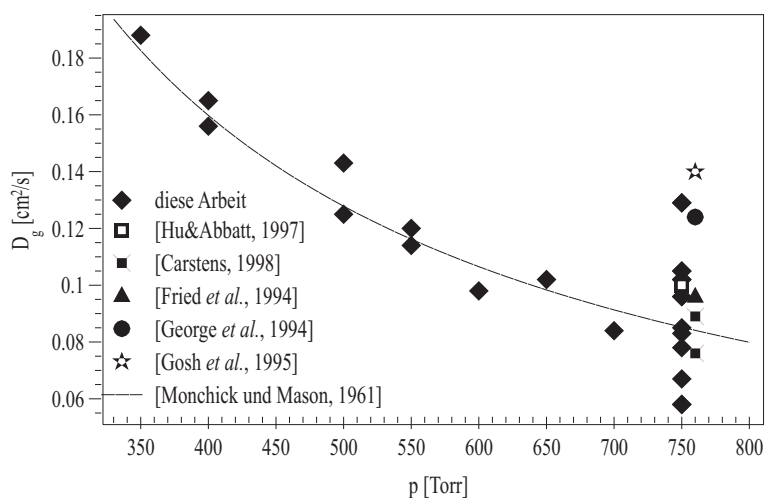


Abbildung 5.5: Gemessene Diffusionskoeffizienten D_g für N_2O_5 in Stickstoff in Abhängigkeit zu dem Druck

Torr liegt 20% höher als der hier ermittelte Wert, was allerdings innerhalb der von Fried *et al.* (1994) angegebenen Fehlergrenzen aufgrund der Fehler innerhalb der Potentialparameter liegt. Die Potentialparameter kommen in dieser Studie von Patrick und Golden (1983). Der Wert von Gosh *et al.* (1995) bei 760 Torr liegt ca. 60% über dem hier ermittelten, obwohl der genau wie der Diffusionskoeffizient von Fried *et al.* (1994) nach Chapman und Enskog errechnet wurde. Allerdings ist die Quelle der Potentialparameter unklar. Der von George *et al.* (1994) nach der Methode von Fuller, Schettler und Giddings aus Volumeninkrementen berechnete Diffusionskoeffizient liegt bei 760 Torr ca. 50% über dem in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizient. Er errechnete sich nach $D_g = 0,11 \cdot (T/273)^{1,75}$. Von Carstens wird die Vermutung aufgestellt, dass der Temperaturexponent, der nach dieser Methode immer 1,75 beträgt, hier sicherlich zu klein sei. Monchick und Mason (1961) stellten anhand einer Berechnung nach Chapman und Enskog folgendes Verhältnis zwischen D_g und dem Druck auf: $D_g = (63,92/p) \cdot (T/293)^{1,94}$. In Abbildung 5.5 ist zu sehen, dass die theoretischen Werte von Monchick und Mason (1961) sehr gut mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten übereinstimmen.

Kapitel 6

Aufnahme von N_2O_5 auf natürlichem Mineralstaub

6.1 Saharastaub

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, stellt Mineralstaub eine Senke für Stickoxide, wie z.B. N_2O_5 , dar. Saharastaub wurde als atmosphärisch sehr relevantes Substrat gewählt.

Aufgrund der in Kapitel 2.3 und 3.1 erwähnten großen Unsicherheiten bei Knudsenreaktor-Experimenten wurden diese Experimente mit einem Aerosolströmungsreaktor (Kapitel 3.2) durchgeführt. Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub wurden mit zwei verschiedenen Partikelgrößenverteilungen bei 0% und 33% relativer Feuchte (RH) und verschiedenen N_2O_5 -Konzentrationen (zwischen $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³ und $2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³) durchgeführt.

6.1.1 Durchführung eines Experimentes

In Abbildung 6.1 sind die Rohdaten für eine bestimmte Gaseinlassposition (entsprechend einer bestimmten Kontaktzeit (8,4 Sekunden) zwischen N_2O_5 und Saharastaub) eines Experimentes zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub bei 0% relativer Feuchte und einer N_2O_5 -Konzentration von $0,5 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ zu sehen. Wie in Kapitel 3.5 erläutert, wurde in den Experimenten NO detektiert, bzw. die Abnahme von NO bei der Anwesenheit von N_2O_5 . Es ist zu sehen, dass im DEK = ca. 750 das NO-Signal sehr klein ist, aufgrund der Anwesenheit von N_2O_5 . Zu die-

sem Zeitpunkt ist noch kein Staub im Reaktor. Im DEK = ca. 760 wird Staub in den Strömungsreaktor eingeführt und es ist deutlich zu sehen, dass das NO-Signal zunimmt, N_2O_5 also entfernt wird. Diese Abbildung zeigt eine gute Korrelation zwischen NO-Zunahme (bzw. N_2O_5 Abnahme) und Staubkonzentration. Im DEK = 930 wurde der Staubgenerator ausgestellt und der Staub wird langsam aus dem Reaktor entfernt. Das NO-Signal nimmt wieder ab, es kann also wieder die ursprüngliche N_2O_5 -Konzentration detektiert werden. Aus Abbildung 6.1 lässt sich

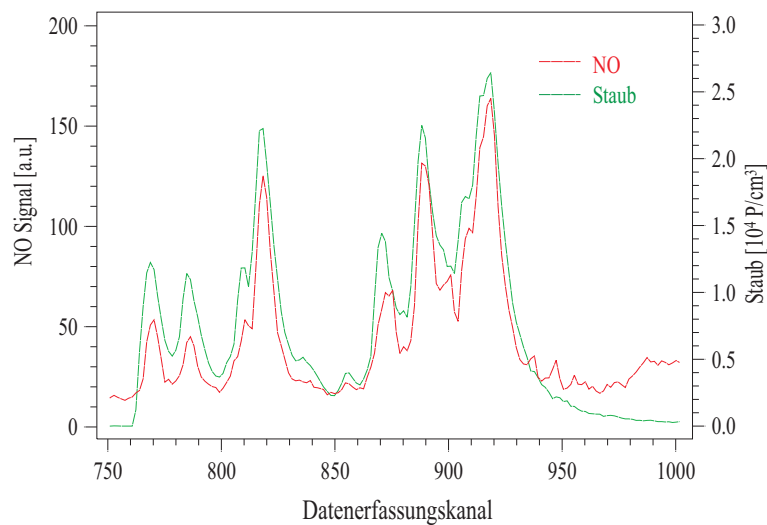


Abbildung 6.1: Rohdaten eines Experiments zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub (RH = 0%, $[N_2O_5] = 0,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)

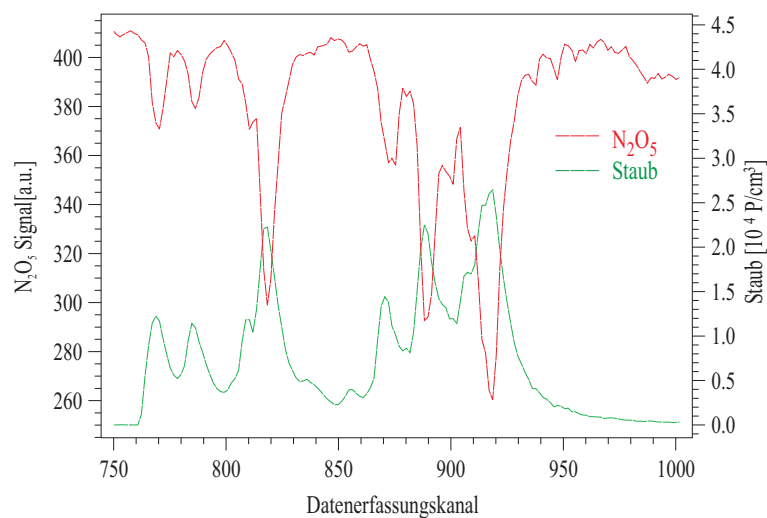


Abbildung 6.2: Korrelation zwischen N_2O_5 und Saharastaub

die Korrelation zwischen N_2O_5 und Staub auftragen, indem das N_2O_5 -Signal nach

5.1 berechnet wird. Dies ist in Abbildung 6.2 für die gleichen Datenerfassungskanäle wie in Abbildung 6.1 dargestellt.

Da es nicht möglich war, die Staubkonzentration über einen ausreichend langen Zeitraum konstant zu halten, konnte die Kontaktzeit nicht bei einer konstanten Staubkonzentration variiert werden, sondern es musste bei einer festen Kontaktzeit die Staubkonzentration systematisch variiert werden und anschließend für weitere Kontaktzeiten verschiedene Staubkonzentrationen eingeführt werden. Nach Abschluss eines Experimentes bei verschiedenen Gaseinlasspositionen (also Kontaktzeiten) und variierenden Staubkonzentrationen konnten die Daten nun gemäß der in Kapitel 4 beschriebenen Theorie ausgewertet werden. Dies wird im folgenden Abschnitt für ein Experiment dargestellt.

6.1.2 Auswertung der Daten

Normale Methode

Aus einem Datensatz wurden für jede Kontaktzeit N_2O_5 -Signale bei bestimmten Staubkonzentrationen mit einer Toleranz von $\pm 5\%$ herausgesucht und gegen die Kontaktzeit für jede Staubkonzentration aufgetragen. Dies ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

Nach Gleichung 4.7 entspricht die Steigung s dieser Auftragungen k_{ae} (für jede

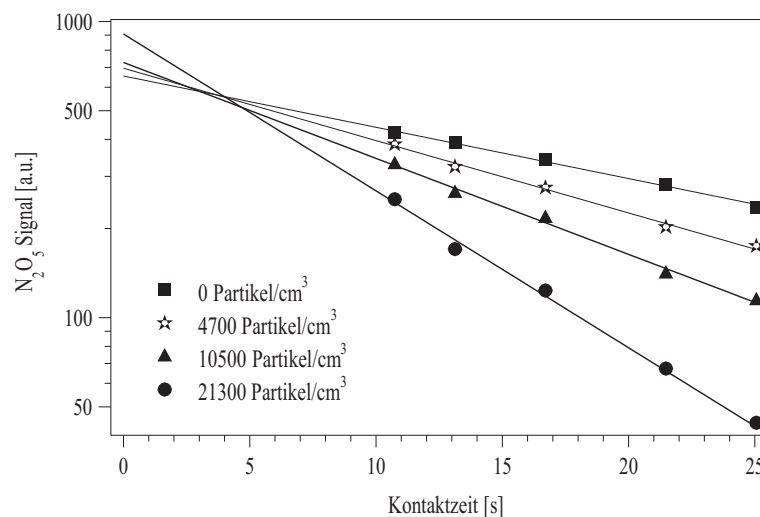


Abbildung 6.3: Der exponentielle Verlust von N_2O_5 gegen die Kontaktzeiten für Staubkonzentrationen zwischen 0 und 21300 Partikel/cm³

Staubkonzentration) + k_w . Der Ratenkoeffizient für den Verlustprozess auf der

Wand k_w ermittelt sich aus der Steigung des exponentiellen Abfalls des N_2O_5 -Signals gegen die Kontaktzeit für die Staubkonzentration 0 Partikel $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Abbildung 6.3) zu $k_w = (4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die so gewonnenen Ratenkoeffizienten k_{ae} werden anschließend mit einer standarditerativen Methode von Brown (1978) für axiale und radiale Diffusion korrigiert. In die Berechnung gehen die mittlere Fließgeschwindigkeit im Reaktor (4,19 cm/s), der Radius des Strömungsreaktors (2,05 cm) und der Diffusionskoeffizient des Spurengases im Trägergas (für N_2O_5 in N_2 0,085 cm^2/s , siehe Kapitel 5) mit ein. Tabelle 6.1 fasst die Ratenkoeffizienten k_{ae} für die Staubkonzentrationen 500 bis 21300 Partikel $\cdot \text{cm}^{-3}$ und die Brown korrigierten Ratenkoeffizienten $k_{ae_{korrr}}$ zusammen.

N [cm^{-3}]	A [cm^2/cm^3]	k_{ae} [s^{-1}]	$k_{ae_{korrr}}$ [s^{-1}]
500	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$
1000	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$
1500	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$
2500	$6,36 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
3500	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$
4700	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
7400	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
8300	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
10500	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
15600	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
21300	$5,42 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6.1: Ratenkoeffizienten k_{ae} und Brown korrigierte Ratenkoeffizienten $k_{ae_{korrr}}$ eines Experimentes für verschiedene Staubkonzentrationen

Der Aufnahmekoeffizient γ lässt sich nun aus der Steigung der Geraden von k_{ae} gegen die Stauboberfläche (Abbildung 6.5) gemäß Gleichung 4.11 ermitteln. Die Stauboberflächendichte A kann folgendermaßen berechnet werden:

$$A = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2 \quad (6.1)$$

Dabei ist N die Partikelkonzentration in Partikel/ cm^3 . Der Radius r_p ergibt sich aus der anzahlgewichteten lognormalen Größenverteilung des Saharastaubs (Abbildung 6.4) mit einem mittleren aerodynamischen Durchmesser $d_{aero} = 1,5 \mu\text{m}$ ($d_{geo} = 0,9 \mu\text{m}$) zu $r_p = 0,45 \mu\text{m}$. Damit errechnet sich aus 6.1 eine Stauboberflächendichte $A = N \cdot 2,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$.

Die Steigung der Geraden aus Abbildung 6.5 entspricht $\frac{\gamma \cdot \bar{c}}{4}$. Die Geraden wurden gezwungen durch den Ursprung zu gehen, da bei einer Stauboberfläche von 0 auch der Ratenkoeffizient gleich 0 sein muss. Der Fehler in y-Richtung für k_{ae} ist ausschließlich der statistische Fehler von k_{ae} , welcher sich aus dem statistischen Fehler der Steigung s aus den Graphen aus Graphik 6.3 kombiniert mit dem statistischen Fehler von k_w ergibt: $\Delta k_{ae} = \sqrt{(\Delta s)^2 + (\Delta k_w)^2}$. Es ist nicht zu vergessen, dass auch die Stauboberfläche einen großen Fehler, wie in Abschnitt 3.6.3 erörtert, mit sich bringt.

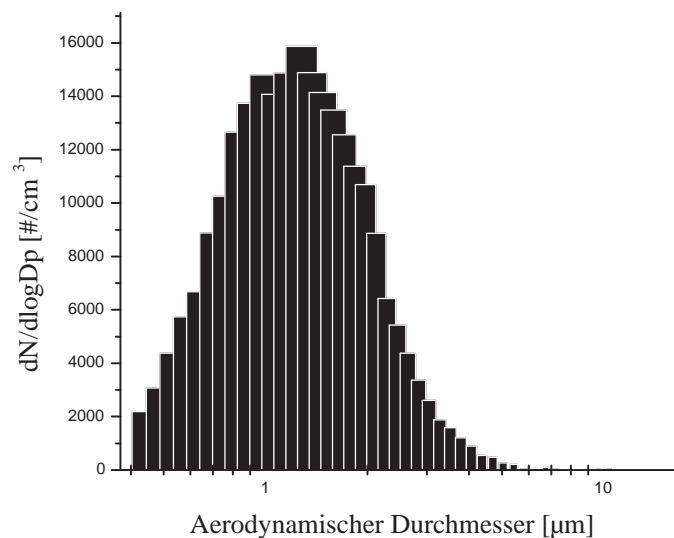


Abbildung 6.4: Anzahlgewichtete Größenverteilung von Saharastaub

Aus der Steigung der Geraden (mit dem Gewicht auf den Fehler der Datenpunkte) $s_{kae} = (130,6 \pm 7,5) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ in Abbildung 6.5 ermittelt sich mit einer mittleren molekularen Gasgeschwindigkeit \bar{c} für N_2O_5 ($M = 108$) von $24250 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, ein Aufnahmekoeffizient $\gamma = (2,15 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$. Für die Steigung $s_{kaekorr} = (136,78 \pm 7,5) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich ein korrigierter Aufnahmekoeffizient $\gamma_{korr} = (2,26 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$. Es ergibt sich durch die Brown Korrektur also ein Unterschied im Aufnahmekoeffizienten γ von ca. 5%. Diese Korrektur ist aufgrund des großen Fehlers in der Stauboberfläche und somit des Aufnahmekoeffizienten vernachlässigbar klein. Außerdem sind andere Fehlerquellen wie die Fehler in der NO Bestimmung und dem Fehler in der Positionierung des Gaseinlasses vernachlässigbar klein. Auch der statistische Fehler der Bestimmung der Steigung kann aufgrund des großen Fehlers

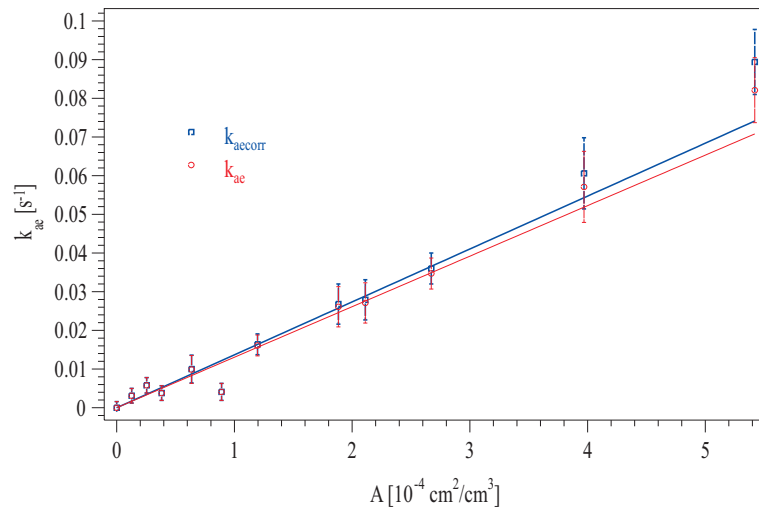


Abbildung 6.5: Der lineare Zusammenhang zwischen den Ratenkoeffizienten k_{ae} und $k_{ae_{korrr}}$ und den Stauboberflächen zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ

in der Partikeloberflächenbestimmung vernachlässigt werden. Somit ergibt sich ein Aufnahmekoeffizient $\gamma = 2,36^{+0,57}_{-0,90} \cdot 10^{-2}$.

Dieser gemessene Aufnahmekoeffizient muss nun noch anhand Gleichung 4.13 korrigiert werden. Für die Knudsenzahl ergibt sich nach Gleichung 4.14 $Kn = 0,14$. Mit $D_g = 0,085 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und dem oberflächengewichteten mittleren geometrischen Radius der Staubpartikel $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 6.6). Somit errechnet sich ein

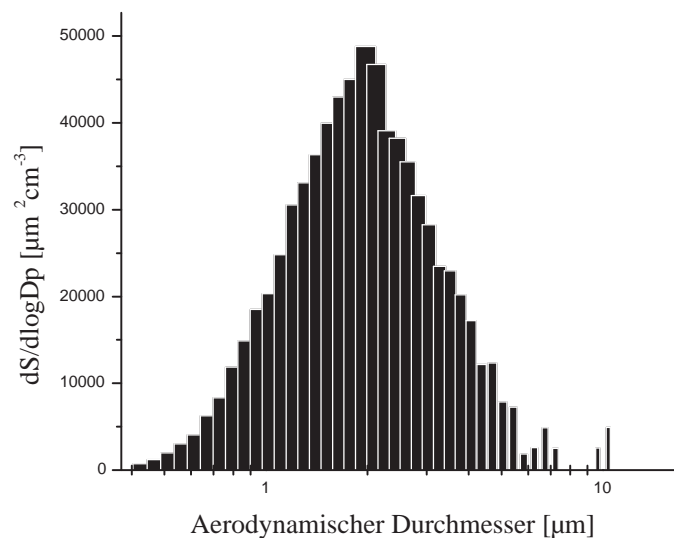


Abbildung 6.6: Oberflächengewichtete Größenverteilung von Saharastaub

für Diffusion korrigierter Aufnahmekoeffizient $\gamma_{true} = 2,39^{+0,61}_{-0,97} \cdot 10^{-2}$. Es ergibt

sich eine Korrektur von 13%.

Wie in Abschnitt 3.4 erwähnt befindet sich im Reaktor auch ein gewisser Anteil an NO_3 und NO_2 deren Aufnahme auf Staub auch berücksichtigt werden muss. In Kapitel 8 wird gezeigt, dass NO_2 nicht auf Staub aufgenommen wird, NO_3 jedoch wird laut Karagulian und Rossi (2005) bei einer NO_3 -Konzentration von $4 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ mit einem anfänglichen Aufnahmekoeffizienten $\gamma_{ini} = 0,23$ auf Saharastaub aufgenommen. Der Effekt dieser Aufnahme auf den Ratenkoeffizienten k_{ae} wurde mit Facsimile simuliert. Die Photolyse von NO_3 wurde in der Simulation nicht berücksichtigt, da Experimente in einem abgedunkeltem Strömungsreaktor keine unterschiedlichen Ergebnisse brachten und somit der Effekt nicht messbar ist. In die Simulation inbegriffen wurden das Gleichgewicht zwischen N_2O_5 und NO_2 und NO_3 (siehe Reaktion 3.11), die Aufnahme von N_2O_5 auf der Wand und auf Staub und die Aufnahme von NO_3 auf Staub. Die Eingabeparameter der Simulation sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Temperatur	298 K
Druck	760 Torr
$[\text{N}_2\text{O}_5]_0$	$1,0 \cdot 10^{13}$ Moleküle · cm ⁻³
$[\text{NO}_2]_0$	$0,0 \cdot 10^{13}$ Moleküle · cm ⁻³
$[\text{NO}_3]_0$	$0,0 \cdot 10^{13}$ Moleküle · cm ⁻³
k_w	$0,07$ s ⁻¹
N	10^4 Partikel/cm ³
r_p	$5 \cdot 10^{-5}$ cm
$\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$	$2 \cdot 10^{-2}$
γ_{NO_3}	0,23
k_1	k_2/k_{2eq}
k_{2eq}	$3,0 \cdot 10^{-27} \cdot e^{\frac{10990}{T}}$ cm ³ · s ⁻¹ · Moleküle ⁻¹
k_2	$\left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)}} \right) \cdot 0,6 \left(1 + \left(\log_{10} \left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)} \right) \right)^2 \right)^{-1}$
$k_0(T)$	$2,0 \cdot 10^{-30} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{-4,4}$ cm ⁶ · s ⁻¹ · Moleküle ⁻²
$k_\infty(T)$	$1,4 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{-0,7}$ cm ³ · s ⁻¹ · Moleküle ⁻¹
$[M]$	$p \cdot 3,24 \cdot 10^{16} \cdot 298/T$ Moleküle · cm ⁻³

Tabelle 6.2: Eingabeparameter für die Facsimile Simulationen, Geschwindigkeitskonstanten von [JPL, 2006]

Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Aus der Steigung der Graphen erhält man die Ratenkoeffizienten k . Der Ratenkoeffizient für den Wandverlustprozess k_w beträgt $0,074 \text{ s}^{-1}$. Die Steigung der anderen Graphen entspricht $s = k_{ae} + k_w$, d.h. von der Steigung muss k_w abgezogen werden. Somit erhält man für die N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub $k_{ae} = 0,038 \text{ s}^{-1}$ ohne Berücksichtigung von NO_3 -Aufnahme. Wird die NO_3 -Aufnahme berücksichtigt so beträgt k_{ae} für N_2O_5 -Aufnahme $0,049 \text{ s}^{-1}$, da der NO_3 Verlust auch einen N_2O_5 Verlust mit sich bringt, der aber nicht auf Aufnahme auf Staub zurückzuführen ist. Der Ratenkoeffizient wird also um 22% überschätzt. Des Weiteren ist in den Graphen auffällig, dass der Verlust nicht richtig exponentiell ist. Dies kann damit erklärt werden, dass wenn N_2O_5 verloren geht, es zusätzlich wieder aus NO_2 und NO_3 gebildet wird und außerdem aus dem N_2O_5 -Reservoir nachgeliefert wird. Dieser Effekt ist jedoch nur klein im Vergleich zu den wirklichen Streuungen in den Experimenten.

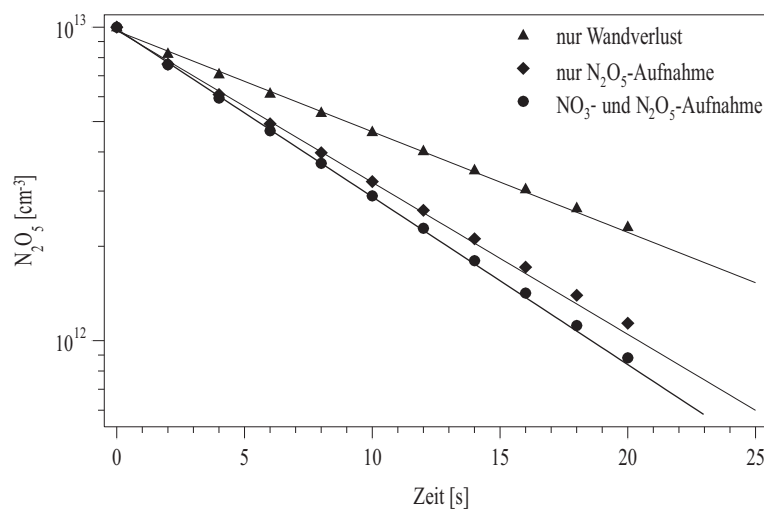


Abbildung 6.7: Effekt der NO_3 Aufnahme auf Saharastaub auf den Ratenkoeffizienten k_{ae}

Die oben beschriebene Auswertemethode ist allerdings etwas mühselig, da man aus einem Datensatz für verschiedene Kontaktzeiten N_2O_5 -Signale bei gleichen Staubkonzentrationen herausuchen muss. Außerdem war es auch nicht immer möglich, gleiche Staubkonzentrationen für verschiedene Kontaktzeiten zu finden. Deshalb wurde für die restlichen Experimente eine andere Auswertemethode angewandt, die nun anhand des gleichen Datensatzes wie oben im nächsten Abschnitt darge-

stellt wird.

Andere Methode

Die Oberflächendichte der Staubpartikel A in Gleichung 4.12 kann auch als

$$A = N \cdot a \quad (6.2)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist N die Anzahlkonzentration des Staubs (also Partikel $\cdot \text{cm}^{-3}$) und a die Oberfläche eines Staubpartikels. Demnach kann Gleichung 4.12 auch folgendermaßen beschrieben werden:

$$\ln \frac{[\text{NO}_y]_t}{[\text{NO}_y]_0} = -\frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot t_{\text{kont}} \cdot a}{4} \cdot N - k_w \cdot t_{\text{kont}} \quad (6.3)$$

Trägt man nun gemäß Gleichung 6.3 für jede Kontaktzeit t_{kont} die exponentielle Abnahme des Quotienten $\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$ gegen die Staubkonzentration N auf (Abbildung 6.8), so entspricht die Steigung k' (in cm^3) $= \frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot a \cdot t_{\text{kont}}}{4}$. Das N_2O_5 -Signal wurde normiert auf das $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ -Signal für jede Gaseinlassposition, weil der Detektor teilweise im Laufe der Zeit an Sensitivität verloren hat.

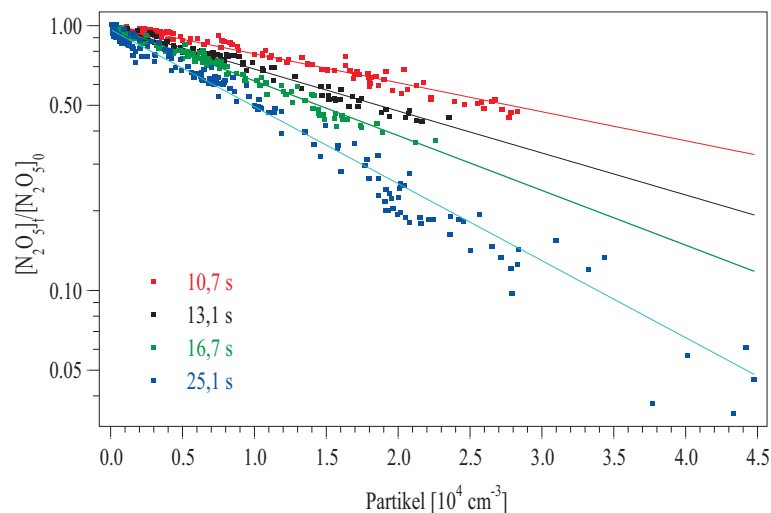


Abbildung 6.8: Der exponentielle Verlust von N_2O_5 gegen die Staubkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten

Aus der Auftragung von k' gegen die verschiedenen Kontaktzeiten (Abbildung 6.9) kann man nun den Aufnahmekoeffizienten γ ermitteln. Hierbei entsprechen

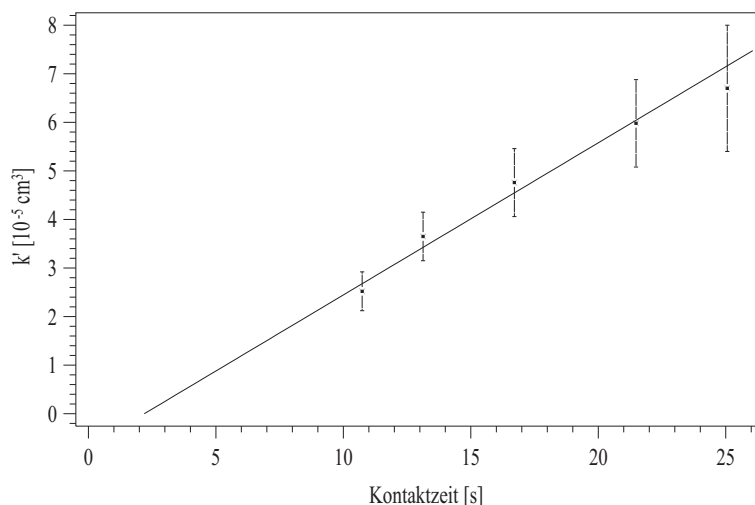


Abbildung 6.9: Der lineare Zusammenhang zwischen k' und der Kontaktzeit t_{kont} zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ (Vergleich Gleichung 8.1)

die Fehler in k' dem 2σ -Fehler der Steigung des Verlustes an N_2O_5 . Der Graph geht nicht durch den Ursprung, was er theoretisch tun sollte, denn bei einer Kontaktzeit von 0 Sekunden sollte auch der N_2O_5 -Verlust gleich 0 sein. Dies kann durch Mischeffekte erklärt werden, bei kleinen Kontaktzeiten sind Staub und N_2O_5 noch nicht richtig gemischt.

Die Steigung dieses Graphen entspricht $k'_{ae} = \frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot a}{4} = (3,13 \pm 0,67) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, wobei der Fehler der statistische Fehler der Geraden ist. Somit lässt sich γ anhand

$$\gamma = \frac{k'_{ae} \cdot 4}{\bar{c} \cdot a} \quad (6.4)$$

berechnen. a errechnet sich aus 6.1 zu $2,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$.

Diese Methode liefert einen Aufnahmekoeffizienten $\gamma = (2,03 \pm 0,43) \cdot 10^{-2}$, nach einer Korrektur für Gasphasendiffusionslimitierung erhält man einen Aufnahmekoeffizienten $\gamma_{true} = (2,26 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$. Dieser Aufnahmekoeffizient stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem über die erste Methode ermittelten Aufnahmekoeffizienten überein. Der Unterschied ergibt sich, weil bei der ersten Methode nur wenige Daten des Datensatzes genutzt werden und somit ein vollkommen anderer Datensatz verwendet wird. In den nachfolgenden Experimenten werden alle Datensätze mit dieser Methode ausgewertet.

Abbildung 6.10 zeigt den Graphen k' gegen die Kontaktzeit t_{kont} zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ sämtlicher Experimente unter verschiedenen Bedingungen. Es ist zu sehen, dass die Steigung der Geraden k'_{ae} für größere Partikelgrößen steiler ist, da die Aufnahme pro Partikel schneller erfolgt.

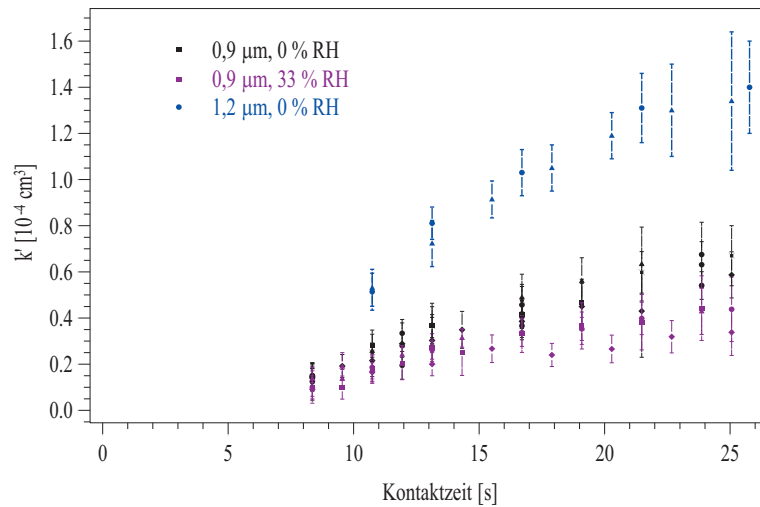


Abbildung 6.10: Der lineare Zusammenhang zwischen k' und der Kontaktzeit t_{kont} zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ sämtlicher Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub unter verschiedenen Bedingungen

Aus Abbildung 6.10 erhält man die Aufnahmekoeffizienten γ der verschiedenen Experimente, welche in Tabelle 6.3 zusammengefasst sind.

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ [10^{13}cm^{-3}]	Relative Feuchte	d_{geo} [μm]	γ [10^{-2}]	γ_{true} [10^{-2}]
0,5	0%	0,9	$1,94 \pm 0,49$	$2,13 \pm 0,54$
0,5	0%	0,9	$1,86 \pm 0,20$	$2,03 \pm 0,22$
0,6	0%	0,9	$2,50 \pm 0,54$	$2,82 \pm 0,61$
2,0	0%	0,9	$1,74 \pm 0,32$	$1,89 \pm 0,35$
0,5	33%	0,9	$1,59 \pm 0,39$	$1,72 \pm 0,42$
0,5	33%	0,9	$1,42 \pm 0,29$	$1,52 \pm 0,31$
0,5	33%	0,9	$1,43 \pm 0,33$	$1,53 \pm 0,35$
2,0	33%	0,9	$0,97 \pm 0,22$	$1,02 \pm 0,23$
0,5	0%	0,9	$2,03 \pm 0,43$	$2,24 \pm 0,47$
0,5	0%	1,2	$2,36 \pm 0,40$	$2,73 \pm 0,46$
0,5	0%	1,2	$2,40 \pm 0,38$	$2,78 \pm 0,44$

Tabelle 6.3: Aufnahmekoeffizienten γ und korrigierte Aufnahmekoeffizienten γ_{true} für N_2O_5 auf Saharastaub unter unterschiedlichen Bedingungen, ausgewertet nach der zweiten Methode. d_{geo} entspricht dem mittleren Durchmesser der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung

Dabei ist zu erkennen, dass der Aufnahmekoeffizient γ unabhängig von der Größe der verwendeten Partikel, relativer Feuchte und auch der benutzten N_2O_5 -Konzentration ist. Aus den gemessenen Daten lässt sich ein mittlerer Aufnahmekoeffizient

$\bar{\gamma}_{true} = (1,90 \pm 0,39) \cdot 10^{-2}$ bestimmen. Der Fehler ergibt sich aus dem 2σ -Fehler des Mittelwerts mit Einbezug der Fehler der einzelnen Werte. Unter Einbeziehung des Fehlers in der Partikeloberfläche ergibt sich nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung ein $\bar{\gamma}_{true} = 1,90_{-0,82}^{+0,60} \cdot 10^{-2}$. Auch eine NO_3 -Aufnahme nach Karagulian und Rossi (2005) bringt eine Überschätzung des Aufnahmekoeffizienten um 22% mit sich. Somit erhöht sich der Fehler für die N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub auf $\bar{\gamma}_{true} = 1,90_{-0,92}^{+0,60} \cdot 10^{-2}$.

6.1.3 Produkte der Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub

Zur Identifizierung der Produkte der Reaktion zwischen N_2O_5 und Saharastaub wurde die Fourier Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) angewandt. Dabei wurde als Reaktor die FTIR Zelle (Bruker Vector 22) statt des Strömungsreaktors benutzt. Auch hier floss N_2O_5 kontinuierlich durch die Zelle, und Staub wurde in Pulsen eingeführt. Dabei war deutlich zu sehen (siehe Abbildung 6.11), dass in Anwesenheit von Staub die N_2O_5 Absorptionsbande bei 1250 cm^{-1} kleiner wird und die HNO_3 Bande bei 1325 cm^{-1} größer wird. Als Produkt der Reaktion von N_2O_5 mit offenbar in dem Saharastaub enthaltenen Wasser entsteht HNO_3 in der Gasphase. Nitratbildung auf der Stauboberfläche konnte allerdings nicht beobachtet werden, was aber möglicherweise daran liegt, dass die Nitratkonzentration unter der Detektionsgrenze lag.

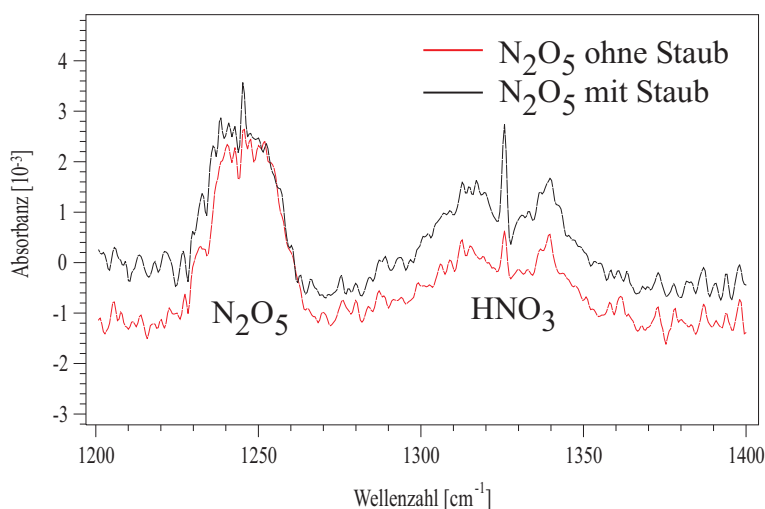


Abbildung 6.11: Infrarotspektrum zur Untersuchung der Produkte der Reaktion zwischen N_2O_5 und Saharastaub

6.1.4 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub gibt es zur Zeit zwei Laborstudien, von Seisel *et al.* (2005) und von Karagulian *et al.* (2006). Beide wurden mit einem Knudsenreaktor durchgeführt.

Seisel *et al.* (2005) untersuchten die Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub in einer Knudsenreaktor-Studie, kombiniert mit einer Diffusen Reflektions-FTIR Spektroskopie (DRIFT) Untersuchung. Anhand von DRIFT Spektroskopie fanden sie heraus, dass an der Stauboberfläche irreversibel Nitrat gebildet wurde, welches durch Evakuieren oder Erhitzen der Zelle nicht wieder freigesetzt wurde. Dies wurde durch Beobachtungen mit dem Knudsenreaktor bestätigt: Am Ende eines Aufnahmeexperimentes wurde N_2O_5 nicht von der Stauboberfläche desorbiert. DRIFT Untersuchungen zeigten außerdem, dass nach ca. 100 Minuten Reaktionszeit zwischen N_2O_5 und Saharastaub die Nitratbildung langsamer wird. Des Weiteren entdeckten sie, dass freie OH-Gruppen an der Stauboberfläche im Laufe der Reaktionszeit abnehmen, was darauf hindeutet, dass N_2O_5 mit diesen OH-Gruppen reagiert. Außerdem wurde über Wasserstoffbrücken gebundenes Wasser und H_3O^+ an der Stauboberfläche gefunden, welches im Laufe der Reaktionszeit zunimmt. Es wurde jedoch kein freies Wasser beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Hydrolyse von N_2O_5 und die Dissoziation von HNO_3 in Nitrat und H_3O^+ gleichzeitig stattfinden. Gelöstes Nitrat wurde nicht erfasst, was darauf hindeutet, dass keine flüssige Wasserschicht vorliegt.

Untersuchungen mit dem Knudsenreaktor ergaben außerdem, dass der anfängliche Aufnahmekoeffizient γ_{ini} unabhängig von der Masse der Staubprobe ist, was zeigt, dass die Diffusion von N_2O_5 in das Staubs substrat zu langsam ist, um Einfluss auf die Aufnahme zu haben. Des Weiteren stimmen die anfänglichen Aufnahmekoeffizienten bei Experimenten im statischen Zustand, bei denen N_2O_5 kontinuierlich floss und Freisetzung des Staubs substrats zu einem N_2O_5 Verlust führte, und Experimenten im gepulsten Zustand, bei denen N_2O_5 nur für ca. 5 ms dem Staub ausgesetzt war, überein, was zeigt, dass keine Sättigung des Staubs mit N_2O_5 erreicht wird. Bei diesen Experimenten wurde keine HNO_3 -Bildung beobachtet, dies lässt darauf schließen, dass HNO_3 sofort mit dem Staub reagiert.

Da Saharastaub primär aus Tonmineralien besteht, welche interlamellar Wasser eingeschlossen haben, kann selbst unter trockenen Bedingungen eine Hydrolyse von

N_2O_5 stattfinden, der N_2O_5 Verlust findet also über die Reaktion mit Oberflächen OH-Gruppen und Hydrolyse statt.

Anhand dieser Experimente ermittelten Seisel *et al.* (2005) für die Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub einen anfänglichen Aufnahmekoeffizienten γ_{ini} von $(8,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$, welcher langsam in einen Aufnahmekoeffizienten im statischen Zustand γ_{ss} von $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ übergeht.

Aufgrund des in der vorliegenden Arbeit genutzten experimentellen Aufbaus wird die Stauboberfläche immer wieder erneuert. Es wird also kein statischer Zustand erreicht. Von daher kann der im Rahmen dieser Arbeit gemessene Aufnahmekoeffizient eher mit dem anfänglichen Aufnahmekoeffizienten γ_{ini} verglichen werden. Der von Seisel *et al.* (2005) ermittelte γ_{ini} liegt um ca. einen Faktor 4 über dem in dieser Studie ermittelten Aufnahmekoeffizienten, was eigentlich nur durch Unterschätzung der effektiven Stauboberfläche erklärt werden kann. Des Weiteren wurde in der hier vorliegenden Arbeit keine Nitratbildung auf dem Staub beobachtet, was daran liegen könnte, dass die Nitratkonzentration unter der Detektionsgrenze des FTIR lag.

Karagulian *et al.* (2006) fanden für N_2O_5 auf Saharastaub einen Aufnahmekoeffizienten im statischen Zustand γ_{ss} zwischen $(0,2 \pm 0,05)$ und $(5,9 \pm 2,6) \cdot 10^{-2}$, abhängig von der ursprünglichen N_2O_5 -Konzentration. Dabei ist die Aufnahme bei einer ursprünglichen N_2O_5 -Konzentration von $(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 und einer Staubprobenmasse von 300 mg höher als bei einer ursprünglichen N_2O_5 -Konzentration von $(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$ Moleküle/ cm^3 und einer Staubprobenmasse von 1 g. Anhand dieser Studie ermittelten sie außerdem einen ursprünglichen Aufnahmekoeffizienten γ_{ini} zwischen $(0,3 \pm 0,08)$ und $(9,0 \pm 2,6) \cdot 10^{-2}$, auch hier wurde bei niedrigeren Konzentrationen eine größere Aufnahme beobachtet. Diese Diskrepanzen von einem Faktor 3 zwischen hohen und niedrigen N_2O_5 -Konzentrationen lässt eine Sättigung der Stauboberfläche an N_2O_5 vermuten. Diese Aufnahmekoeffizienten werden als obere Grenze angesehen, da für die Berechnung die geometrische Stauboberfläche benutzt wurde und mögliche Diffusion zwischen den Partikeln und in Poren nicht berücksichtigt wurde. Dies erklärt auch, warum die Aufnahmekoeffizienten um einen Faktor 5 bis 16 höher sind als der in dieser Arbeit ermittelte. Die von Karagulian *et al.* (2006) ermittelten Aufnahmekoeffizienten sind außerdem größer als die von Seisel *et al.* (2005) gewonnenen, was möglicherweise durch unterschiedliche Präparation der Staubs substrate und somit mit der unterschiedlichen effektiven Stauboberfläche zusammenhängt.

Des Weiteren beobachteten Karagulian *et al.* (2006) aufgrund von Hydrolyse von N_2O_5 , mittels des in Mineralstaub enthaltenem Wasser, eine HNO_3 Bildung in der Gasphase, mit einer Ausbeute von 4 - 6%, was die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse bestätigt. Bei der niedrigeren N_2O_5 -Konzentrationen war die Ausbeute geringer aufgrund der Aufnahme von HNO_3 auf dem Staubs substrat und möglicher Bildung von Salzen wie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und Nitraten auf der Stauboberfläche. Es ist überraschend, dass die in dieser Arbeit ermittelten Aufnahmekoeffizienten unabhängig von der relativen Feuchte sind, da N_2O_5 ja gerade mit Wasser an der Oberfläche reagiert. Dies kann zum einen dadurch erklärt werden, dass der angeblich trockene Staub evtl. gar nicht richtig trocken war, da Mineralstaub auch eine hohe Affinität zu Wasser hat [Seisel *et al.*, 2004b]. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass die Aufnahme von N_2O_5 auf Saharastaub schon so hoch ist, dass trotz einer höheren Feuchte nicht mehr N_2O_5 aufgenommen werden kann. Dies wird bestätigt durch frühere Laborstudien, in denen die Aufnahme von N_2O_5 auf Wasser untersucht wurde. Der hier ermittelte Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf Saharastaub liegt genau zwischen dem in früheren Studien ermittelten Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 auf Wasser [George *et al.*, 1994, Van Doren *et al.*, 1990].

Kapitel 7

Aufnahme von N_2O_5 auf synthetischen Mineralstäuben

Dieses Kapitel beschreibt die Untersuchungen zur Aufnahme von N_2O_5 auf den synthetischen Mineralstäuben Arizona Teststaub, Kalzit und Quarz. Arizona Teststaub wurde gewählt, weil er gut charakterisiert ist und außerdem aus sehr viel größeren Partikeln besteht als Saharastaub. Kalzit und insbesondere Quarz stellen wichtige Bestandteile von natürlichem Mineralstaub dar.

7.1 Arizona Teststaub

Die Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Arizona Teststaub wurden bei Konzentrationen zwischen $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 und $2,2 \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 und relativen Feuchten zwischen 0 und 33%, analog der Experimente zur Aufnahme auf Saharastaub, durchgeführt. Die Partikelgröße blieb die gleiche in allen Experimenten.

In Abbildung 7.1 ist die Korrelation zwischen N_2O_5 und Arizona Teststaub für eine Gaseinlassposition (Kontaktzeit = 20,3 s) eines Experimentes bei 0% Feuchte und einer N_2O_5 -Konzentration von $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 zu sehen. Im DEK = ca. 8240 wird der Staub in den Strömungsreaktor eingeführt und das N_2O_5 -Signal nimmt ab. Im DEK = ca. 8275 wird die Staubkonzentration erhöht, und das N_2O_5 -Signal geht fast auf 0 runter. Auch hier ist eine gute Korrelation zwischen N_2O_5 und Arizona Teststaub zu sehen, allerdings konnte die Staubkonzentration aufgrund des benutzten Generators nicht beliebig variiert werden.

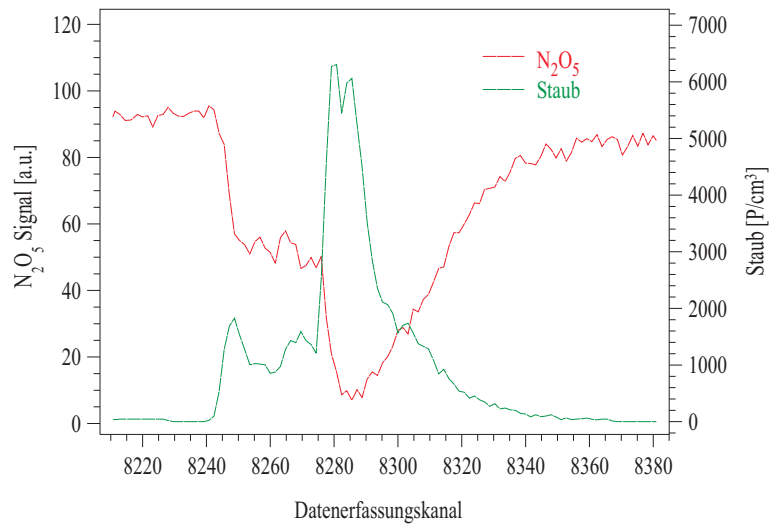


Abbildung 7.1: Korrelation zwischen N_2O_5 und Arizona Teststaub

Im DEK = ca. 8340 ist der Staub aus dem Reaktor entfernt, allerdings ist das N_2O_5 -Signal nicht auf den ursprünglichen Wert zurückgegangen. Der Detektor hat an Sensitivität verloren. Deshalb wurde das N_2O_5 -Signal unter der Annahme, dass der Sensitivitätsverlust ein kontinuierlicher Prozess während des Staubpulses im Reaktor war, für jede einzelne Gaseinlassposition korrigiert. Die Korrektur ist in Abbildung 7.2 zu sehen.

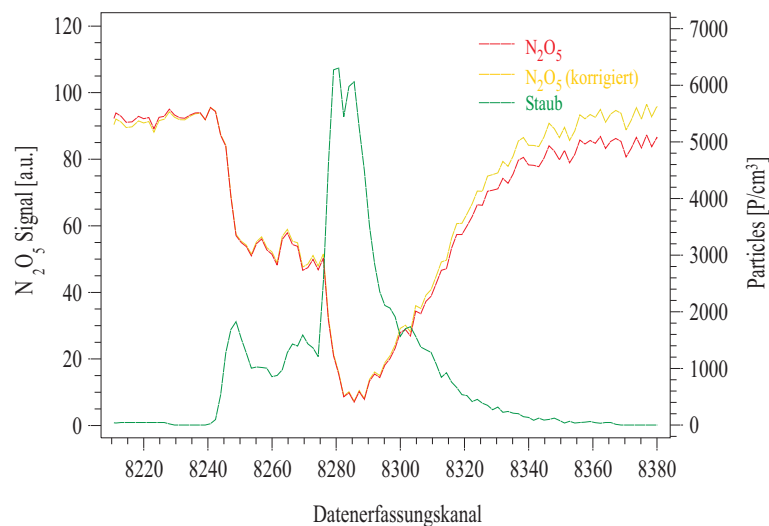


Abbildung 7.2: Korrektur des N_2O_5 -Signals

Aus dem so gewonnenen Datensatz kann man nun gemäß Gleichung 6.3 für jede Kontaktzeit t_{kont} die exponentielle Abnahme des Quotienten $\frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0}$ gegen die Partikelkonzentration N auftragen (Abbildung 7.3). Dabei entspricht die Steigung k'

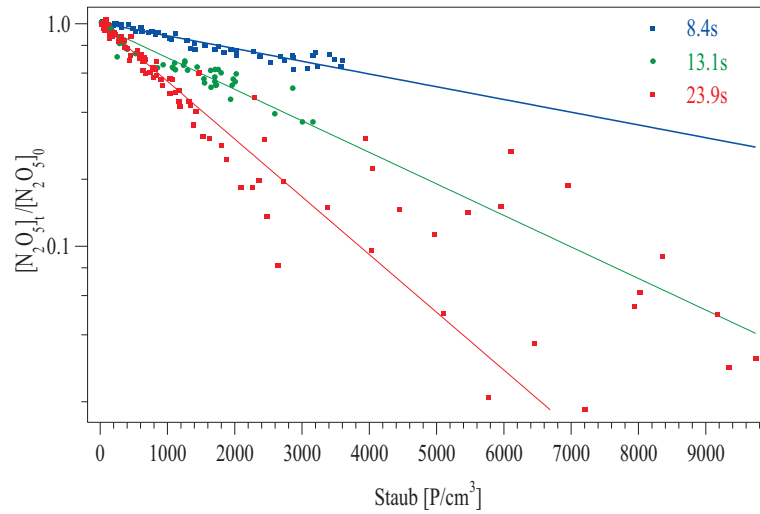


Abbildung 7.3: Der exponentielle Verlust von N_2O_5 gegen die Staubkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten

(in cm^3) gemäß Gleichung 6.3 $\frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot a \cdot t_{\text{kont}}}{4}$.

Aus der Auftragung von k' (Abbildung 7.4) gegen die Kontaktzeit t_{kont} erhält man nach Gleichung 4.11 aus der Steigung $k'_{ae} = (3,24 \pm 0,51) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = \frac{\gamma \cdot \bar{c} \cdot a}{4}$ den Aufnahmekoeffizienten γ . Auch hier entsprechen die Fehler von k' einem 2σ -Fehler und auch hier geht die Gerade aufgrund der gleichen Mischeffekte wie bei den Saharastaubexperimenten nicht durch 0. Dies wurde auch in den Experimenten zur N_2O_5 -Aufnahme auf Kalzit und Quartz beobachtet.

Zur Berechnung von γ lässt sich die Oberfläche a eines einzigen Partikels aus der

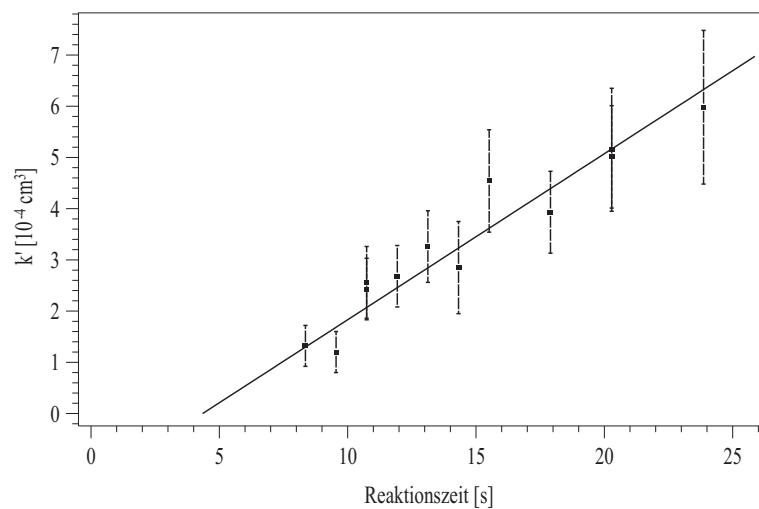


Abbildung 7.4: Der lineare Zusammenhang zwischen k' und der Kontaktzeit t_{kont} zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ (Vergleich Gleichung 8.1)

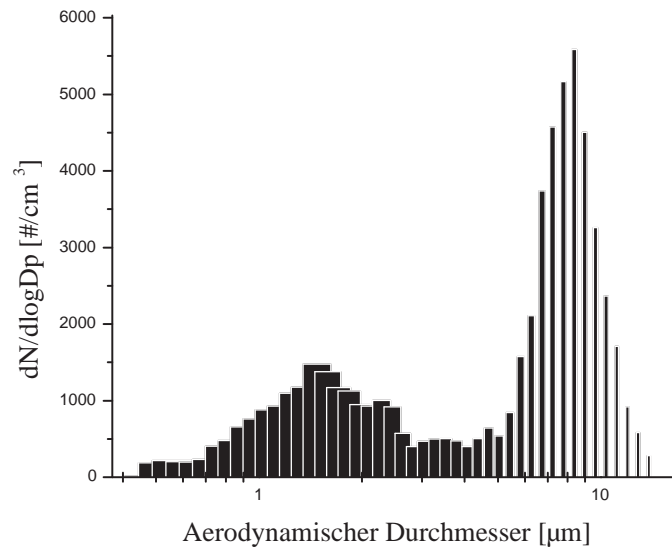


Abbildung 7.5: Anzahlgewichtete Größenverteilung von Arizona Teststaub

anzahlgewichteten Größenverteilung (Abbildung 7.5) von Arizona Teststaub über Gleichung 6.1 ermitteln. Der aerodynamische Durchmesser wurde anhand des APS zu $d_{aero} = 6,03 \mu m$ bestimmt. Daraus ergibt sich über Gleichung 3.15 ein geometrischer Durchmesser $d_{geo} = 3,70 \mu m$ und daraus die Oberfläche $a = 4,3 \cdot 10^{-7} cm^2$. Somit errechnet sich der Aufnahmekoeffizient zu $\gamma = \frac{4 \cdot k'_{ae}}{c \cdot a} = (1,24 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$.

Eine anschließende Diffusionskorrektur nach Fuchs und Sutugin (Gleichung 4.13) liefert mit einem mittleren geometrischen Durchmesser $d_{geo} = 5,13 \mu m$ ($r_{geo} = 2,56 \mu m$) (siehe oberflächengewichtete Größenverteilung Abbildung 7.6) und einer Knudsenzahl nach Gleichung 4.14 $Kn = 0,041$ einen wahren Aufnahmekoeffizienten γ_{true} von $1,60 \cdot 10^{-2}$. Somit ergibt sich eine Diffusionskorrektur von 23%. Die Korrektur ist im Fall von Arizona Teststaub höher als bei Saharastaub, da die Partikel sehr viel größer sind.

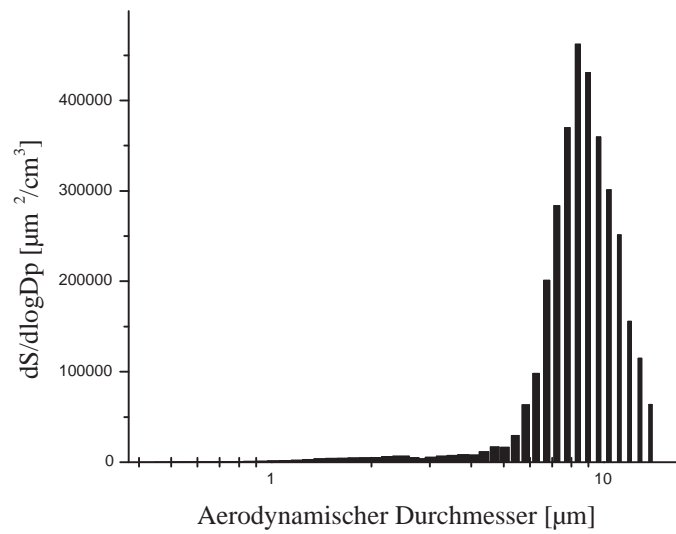


Abbildung 7.6: Oberflächengewichtete Größenverteilung von Arizona Teststaub

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ [10^{13}cm^{-3}]	Relative Feuchte	γ [10^{-2}]	γ_{true} [10^{-2}]
0,5*	0%	$1,67 \pm 0,45$	$2,38 \pm 0,64$
0,5*	0%	$1,94 \pm 0,48$	$2,98 \pm 0,73$
0,5*	0%	$3,95 \pm 0,75$	$13,33 \pm 2,54$
0,5*	0%	$2,36 \pm 0,38$	$4,08 \pm 6,62$
0,5*	0%	$2,05 \pm 0,22$	$3,23 \pm 3,45$
0,5*	0%	$1,51 \pm 0,54$	$2,06 \pm 0,74$
0,5	0%	$1,40 \pm 0,25$	$1,87 \pm 0,33$
0,7	0%	$1,43 \pm 0,28$	$1,91 \pm 0,38$
0,7	0%	$0,77 \pm 0,21$	$0,90 \pm 0,24$
2,0	0%	$1,24 \pm 0,20$	$1,60 \pm 0,25$
0,5	33%	$1,02 \pm 0,26$	$1,24 \pm 0,32$
1,1	33%	$0,92 \pm 0,28$	$1,10 \pm 0,33$
0,6	33%	$1,01 \pm 0,23$	$1,23 \pm 0,28$
0,5	33%	$2,21 \pm 0,44$	$3,64 \pm 0,73$
0,5	33%	$1,86 \pm 0,40$	$2,79 \pm 0,60$
0,5	33%	$1,65 \pm 0,38$	$2,34 \pm 0,54$
2,2	33%	$1,24 \pm 0,24$	$1,58 \pm 0,31$

Tabelle 7.1: Aufnahmeeffizienten γ und die für Gasphasendiffusionslimitierung korrigierten Aufnahmeeffizienten γ_{true} für N_2O_5 auf Arizona Teststaub unter unterschiedlichen Bedingungen. Die mit * markierten Experimente wurden mit einem Gesamtfluss von 5000 skcm durchgeführt

In Tabelle 7.1 sind alle Aufnahmekoeffizienten aus verschiedenen Experimenten zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Aufnahmekoeffizienten etwas streuen, es ist allerdings kein Unterschied zu erkennen zwischen Experimenten mit unterschiedlichen Feuchten und hoher und niedriger N_2O_5 -Konzentration, was darauf schließen lässt, dass keine Sättigung des Staubs vorliegt.

Aus den verschiedenen Experimenten ergibt sich ein mittlerer Aufnahmekoeffizient $\bar{\gamma}_{true}$ von $(1,67 \pm 0,33) \cdot 10^{-2}$. Der Fehler entspricht dem 2σ -Fehler des Mittelwerts mit Einbezug der Fehler der einzelnen Werte. Mit dem Fehler in der Partikeloberfläche ergibt sich eine Aufnahmekoeffizient $\bar{\gamma}_{true}$ von $1,67^{+0,52}_{-0,72} \cdot 10^{-2}$.

7.1.1 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Karagulian *et al.* (2006) haben auch die Reaktion von N_2O_5 mit Arizona Teststaub mit einem Knudsenreaktor untersucht. Sie ermittelten einen Aufnahmekoeffizienten im statischen Zustand γ_{ss} zwischen $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ und $(0,11 \pm 0,03)$ und einen anfänglichen Aufnahmekoeffizienten γ_{ini} zwischen $(6,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$ und $(0,2 \pm 0,06)$. Hierbei nimmt der Aufnahmekoeffizient, wie auch in Experimenten mit Saharastaub, mit steigender N_2O_5 -Konzentration ($(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 bis $(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$ Moleküle/ cm^3 und Staubproben zwischen 300 mg und 1 g) ab. Wie auch bei den Experimenten mit Saharastaub werden die von Karagulian *et al.* (2006) ermittelten Aufnahmekoeffizienten als obere Grenze für γ angesehen. Ein Vergleich des anfänglichen Aufnahmekoeffizienten mit dem in dieser Arbeit ermittelten unterstützt dies. Der von Karagulian *et al.* (2006) ermittelte Aufnahmekoeffizient γ_{ini} liegt auch hier um einen Faktor 4 bis 12 über dem in dieser Arbeit ermittelten Aufnahmekoeffizienten. Dies lässt sich auch in diesem Fall wieder durch die unterschiedliche Messmethode und die damit einhergehende andere angenommene Stauboberfläche erklären.

Auch in diesen Experimenten beobachteten Karagulian *et al.* (2006) eine HNO_3 Ausbeute zwischen 20% und 72%, die geringere Ausbeute bei niedrigeren N_2O_5 -Konzentrationen. Dabei wird angenommen, dass HNO_3 direkt von Arizona Teststaub aufgenommen wird und direkt Salze wie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bildet. Dies wird dadurch erklärt, dass bei niedrigeren N_2O_5 -Konzentrationen noch mehr freie Reaktionsplätze auf dem Staub vorhanden sind.

7.2 Kalzit

Die Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Kalzit wurden bei Konzentrationen zwischen $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 und $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, relativen Feuchten zwischen 0 und 33% und variierenden Partikelgrößen durchgeführt.

In Abbildung 7.7 ist die Korrelation zwischen N_2O_5 und Kalzit für eine Gasein-

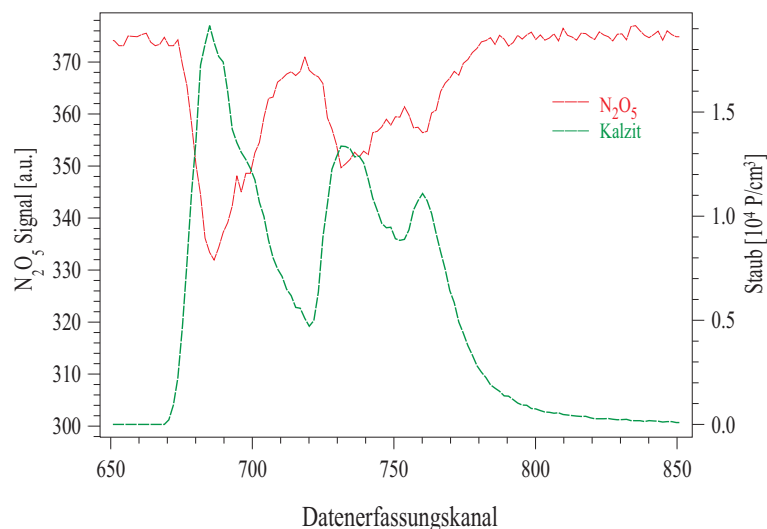


Abbildung 7.7: Korrelation zwischen N_2O_5 und Kalzit

lassposition (Kontaktzeit = 8,4 s) bei einer N_2O_5 -Konzentration von $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 und 0% relativer Feuchte zu sehen. Im DEK = 670 wird Kalzit in den

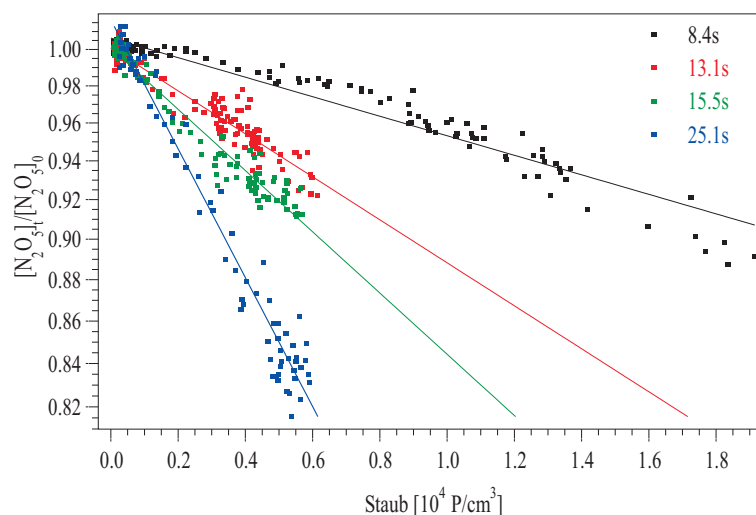


Abbildung 7.8: Der exponentielle Verlust von N_2O_5 gegen die Partikelkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten

Reaktor eingeführt und das N_2O_5 -Signal nimmt ab. Im weiteren Verlauf des Ex-

perimentes sind gute Korrelationen zwischen N_2O_5 und Kalzit zu sehen, wobei die Minima in der Staubkonzentration zeitgleich mit den Maxima in N_2O_5 erscheinen. Wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, erhält man gemäß Gleichung 6.3 aus der Auftragung des Quotienten $\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$ gegen die Partikelkonzentration N für jede Kontaktzeit t_{kont} die Steigung k' in $\text{cm}^3 = \frac{\gamma \cdot a \cdot t_{kont} \cdot \bar{c}}{4}$. Dies ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ wird nun gemäß Gleichung 8.1 die Steigung k' gegen die Kontaktzeit t_{kont} aufgetragen (siehe Abbildung 7.9). Hier entspricht die Steigung $k'_{ae} = \frac{\gamma \cdot a \cdot \bar{c}}{4} = (1,72 \pm 0,21) \cdot 10^{-6}$, wobei der Fehler nur der statistische Fehler der auf den Fehler der einzelnen Datenpunkte gewichteten Geraden ist. Die Oberfläche a eines einzigen Partikel errechnet sich nach Glei-

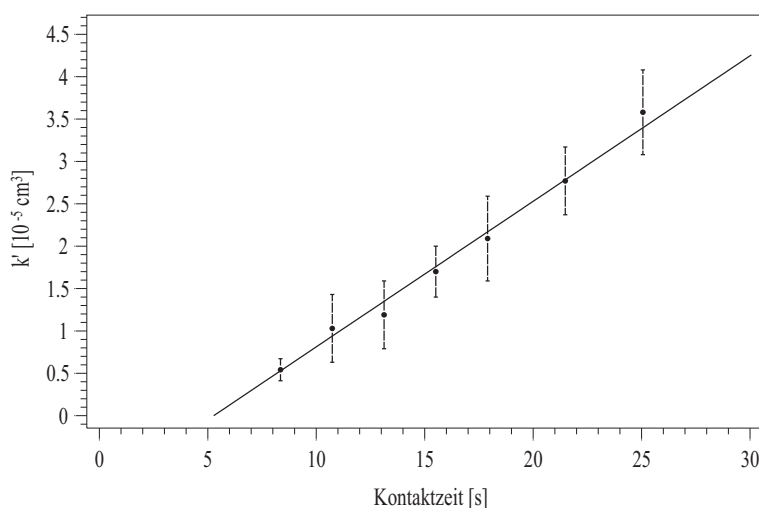


Abbildung 7.9: Der lineare Zusammenhang zwischen k' und der Kontaktzeit t_{kont} zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ

chung 6.1 mit dem aus der anzahlgewichteten Größenverteilung von Kalzit (siehe Abbildung 7.10) ermittelten Durchmesser. Aus dem vom APS gemessenen aerodynamischen Durchmesser $d_{aero} = 2,60 \mu\text{m}$ errechnet sich mit einer vom Hersteller angegebenen Dichte $\rho_p = 2,93 \text{ g/cm}^3$ nach Gleichung 3.15 ein geometrischer Durchmesser d_{geo} von $1,50 \mu\text{m}$. Somit ergibt sich eine Oberfläche von $a = 7,07 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$. Anhand der Steigung von $(1,72 \pm 0,21) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, die sich aus Abbildung 7.9 ergibt, errechnet sich ein Aufnahmekoeffizient γ von $(4,01 \pm 0,49) \cdot 10^{-3}$.

Eine anschließende Diffusionskorrektur nach Fuchs und Sutugin (Gleichung 4.13) liefert mit einem geometrischen Durchmesser $d_{geo} = 2,04 \mu\text{m}$ (siehe oberflächengewichtete Größenverteilung von Kalzit Abbildung 7.11) und einer Knudsenzahl $Kn = 0,103$ (nach Gleichung 4.14) einen für Diffusionslimitierung korrigierten

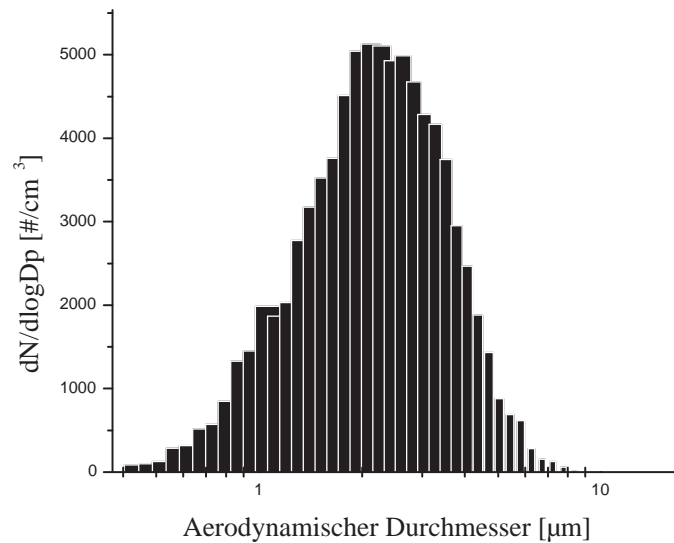


Abbildung 7.10: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung von Kalzit

Aufnahmekoeffizienten von $\gamma_{true} = (4,13 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$. Da die Aufnahme von N_2O_5 auf Kalzit kleiner ist als auf Saharastaub und Arizona Teststaub ist diese Korrektur hier geringer (nur 3%).

In Tabelle 7.2 sind alle Aufnahmekoeffizienten γ aus verschiedenen Experimenten zusammengefasst.

$[N_2O_5] [10^{13} \text{ cm}^{-3}]$	Relative Feuchte	$d_{geo} [\mu\text{m}]$	$\gamma [10^{-3}]$	$\gamma_{true} [10^{-3}]$
0,6	0%	1,40	$2,26 \pm 0,74$	$2,29 \pm 0,76$
0,7	0%	1,40	$6,43 \pm 1,56$	$6,73 \pm 1,64$
0,5	0%	1,50	$4,01 \pm 0,49$	$4,13 \pm 0,5$
0,5	0%	1,60	$5,85 \pm 1,08$	$6,13 \pm 1,13$
4,0	0%	1,50	$9,64 \pm 0,43$	$9,73 \pm 0,44$
0,6	0%	1,80	$8,73 \pm 2,33$	$9,49 \pm 2,54$
0,5	33%	1,60	$3,04 \pm 3,02$	$3,11 \pm 3,09$
0,6	33%	1,60	$5,33 \pm 1,60$	$5,54 \pm 1,66$
0,6	33%	1,60	$4,53 \pm 1,61$	$4,68 \pm 1,66$
0,6	33%	1,50	$9,03 \pm 2,32$	$9,61 \pm 2,47$
4,0	33%	1,70	$4,11 \pm 2,49$	$4,24 \pm 2,57$

Tabelle 7.2: Aufnahmekoeffizienten γ und die für Gasphasendiffusionslimitierung korrigierten Aufnahmekoeffizienten γ_{true} für N_2O_5 auf Kalzit unter unterschiedlichen

Bedingungen. d_{geo} entspricht dem mittleren Durchmesser der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung

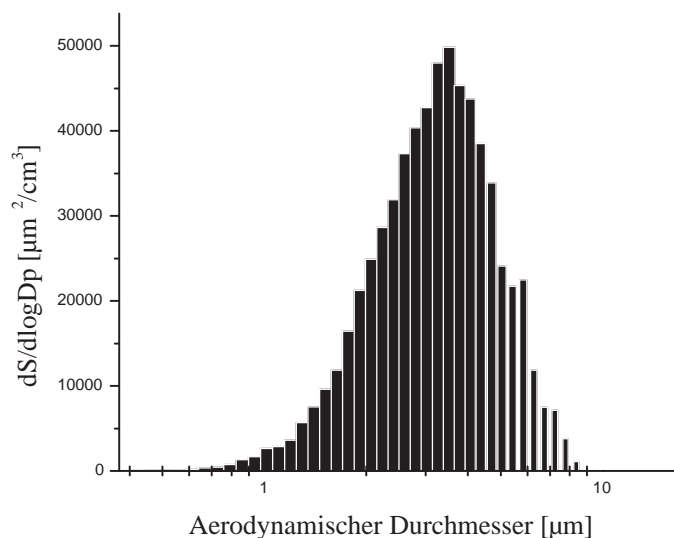
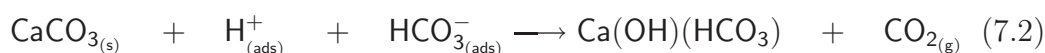
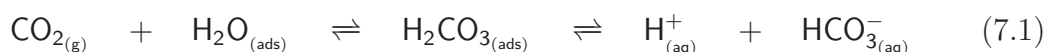


Abbildung 7.11: Oberflächengewichtete Partikelgrößenverteilung von Kalzit

Die Ergebnisse zeigen, dass die Aufnahme sowohl unabhängig von der N_2O_5 -Konzentration und der relativen Feuchte als auch von der Partikelgröße ist. Daraus lässt sich ein mittlerer Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf Kalzit $\bar{\gamma}_{true} = (6, 32 \pm 1, 90) \cdot 10^{-3}$ bestimmen. Die Fehler ist der 2σ -Fehler der auf den Fehler der einzelnen Werte gewichteten Mittelwertbildung. Nach Berücksichtigung des Fehlers in der Partikeloberfläche ergibt sich ein Aufnahmekoeffizient $\bar{\gamma}_{true} = 6, 32_{-3,06}^{+2,43} \cdot 10^{-3}$.

7.2.1 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

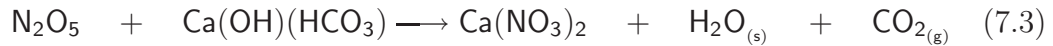
Karagulian *et al.* (2006) haben in einer Knudsenreaktor-Studie die Reaktion von N_2O_5 mit Kalzit untersucht und fanden heraus, dass bei dieser Reaktion sowohl HNO_3 als auch CO_2 in der Gasphase gebildet werden, mit einer Ausbeute von respektive 5% und 42-50%. Sie schlagen vor, dass sich an der Oberfläche gebundene OH-Gruppen befinden, welche durch Adsorption von Wasser und darin gelöstem CO_2 über folgende Reaktionen entstehen, unter Adsorption von H_2CO_3 :



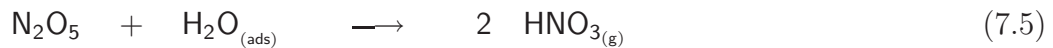
Wobei diese Reaktion zu langsam ist um in Strömungsreaktoren stattzufinden, sodass das Zwischenprodukt an der Oberfläche $\text{Ca(OH)(HCO}_3)$ unter diesen Be-

dingungen nicht gebildet wird [Santschi und Rossi, 2006].

Des Weiteren schlagen sie vor, dass N_2O_5 über folgende Reaktion auf der Oberfläche aufgenommen werden kann:



Da die CO_2 -Ausbeute nicht 100% ist, müssen noch andere Reaktionen zur N_2O_5 -Aufnahme stattfinden:



Wobei HNO_3 wiederum auch mit den oberflächengebundenen OH-Gruppen reagiert und oberflächengebundene Nitratgruppen bildet. Allerdings behaupten Karagulian *et al.* (2006), dass die Reaktionen mit $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$ dominieren.

Karagulian *et al.* (2006) ermittelten Aufnahmekoeffizienten im statischen Zustand γ_{ss} zwischen $(6,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$ und $(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ und anfängliche Aufnahmekoeffizienten γ_{ini} zwischen $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$ und $(0,12 \pm 0,04)$, welche mit steigender N_2O_5 -Konzentration sinken. Der in dieser Arbeit gewonnene Aufnahmekoeffizient liegt um einen Faktor 5 bis 19 niedriger als der von Karagulian *et al.* (2006) gefundene anfängliche Aufnahmekoeffizient. Dies kann zu Einen daran liegen, dass deren Werte eine obere Grenze darstellen aufgrund der unterschätzten Stauboberfläche. Karagulian *et al.* (2006) postulieren, dass die Nutzung der BET Oberfläche oder eines Poren-Diffusions-Modells eine sehr viel zu große Oberfläche liefern würde und somit der Aufnahmekoeffizient stark unterschätzt würde. Bei Anwendung des Poren-Diffusions-Modells würden sie einen Aufnahmekoeffizienten von $(7,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$ beobachten, was eine sehr geringe Aufnahme beschreibt. Ein weiterer Grund warum der in dieser Arbeit bestimmte Aufnahmekoeffizient geringer ist, kann dadurch erklärt werden, dass das Zwischenprodukt $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$ im Strömungsreaktor nicht gebildet werden kann und somit die Aufnahme nur durch N_2O_5 Hydrolyse stattfinden kann.

7.3 Quarz

Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Quarz wurden mit N_2O_5 -Konzentrationen zwischen $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³ und $3,0 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³, relativen Feuchten

von 0% und 33% und variierenden Partikelgrößenverteilungen durchgeführt.

In Abbildung 7.12 ist die Korrelation zwischen N_2O_5 und Quartz für eine Gas-

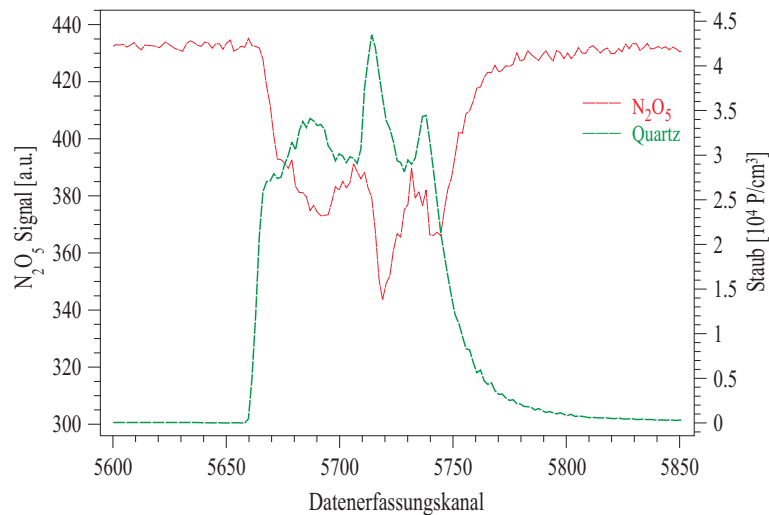


Abbildung 7.12: Korrelation zwischen N_2O_5 und Quartz

einlassposition (Kontaktzeit = 10,7 s) bei einer N_2O_5 -Konzentration von $0,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³ und 0% relativer Feuchte zu sehen. Im DEK = 5660 wird Quartz in den Reaktor eingeführt und das N_2O_5 -Signal nimmt ab. Im DEK = ca. 5710 wird die Quartzkonzentration erhöht und N_2O_5 nimmt weiter ab. Der Staub ist im DEK = ca. 5800 aus dem Reaktor entfernt und das N_2O_5 -Signal kommt auf seinen ursprünglichen Wert zurück.

Der exponentielle Verlust an N_2O_5 gegen die Partikelkonzentration N ist für ver-

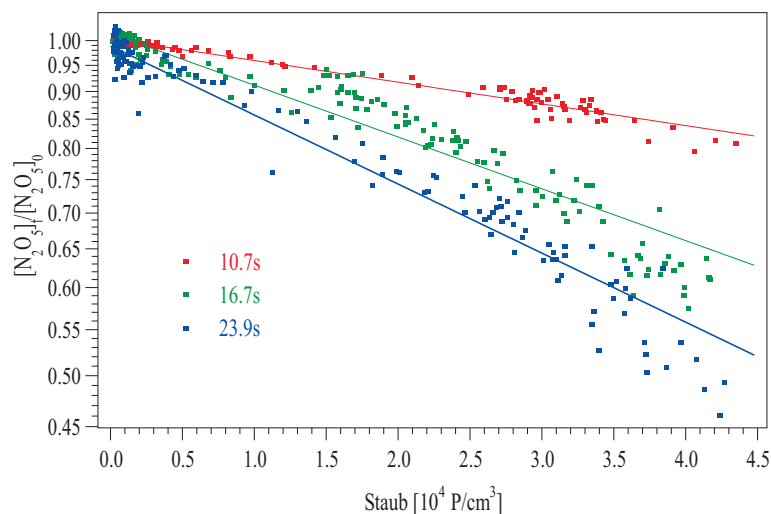


Abbildung 7.13: Der exponentielle Verlust von N_2O_5 gegen die Partikelkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten

schiedene Kontaktzeiten t_{kont} in Abbildung 7.13 dargestellt. Wie oben beschrieben, entspricht die Steigung k' (in cm^3) dem Quotienten $\frac{\gamma \cdot a \cdot t_{kont} \cdot \bar{c}}{4}$ (siehe Gleichung 6.3). Zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ wird nun gemäß Gleichung 8.1 die Steigung k' gegen die Kontaktzeit t_{kont} aufgetragen (siehe Abbildung 7.14). Hier entspricht die Steigung $k'_{ae} = \frac{\gamma \cdot a \cdot \bar{c}}{4}$. Die Oberfläche a eines einzigen Partikel errech-

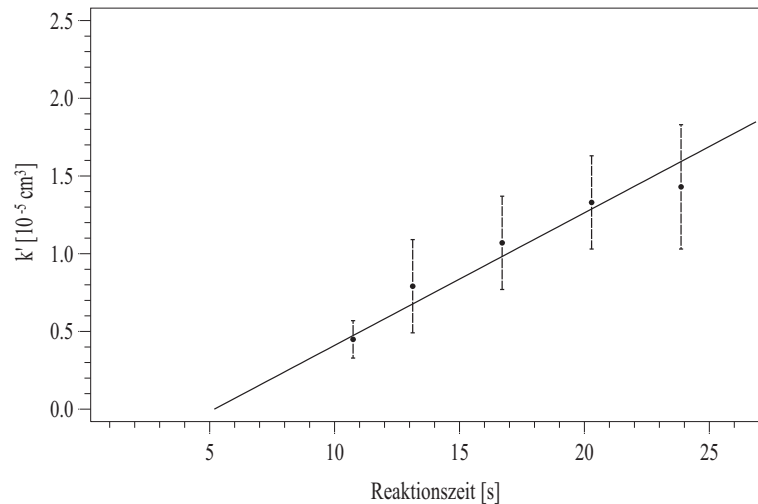


Abbildung 7.14: Der lineare Zusammenhang zwischen k' und der Kontaktzeit t_{kont} zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten γ

net sich nach Gleichung 6.1 mit dem aus der anzahlgewichteten Größenverteilung von Quartz (siehe Abbildung 7.15) ermittelten Durchmesser. Aus dem vom APS gemessenen aerodynamischen Durchmesser $d_{aero} = 1,14 \mu\text{m}$ errechnet sich mit einer vom Hersteller angegebenen Dichte $\rho_p = 2,6 \text{ g/cm}^3$ nach Gleichung 3.15 ein geometrischer Durchmesser d_{geo} von $0,71 \mu\text{m}$. Somit ergibt sich eine Oberfläche von $a = 1,58 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$. Aus Abbildung 7.14 ergibt sich eine Steigung von $(8,53 \pm 2,34) \cdot 10^{-7}$ woraus sich ein Aufnahmekoeffizient γ von $(8,88 \pm 2,44) \cdot 10^{-3}$ errechnet. Der Fehler besteht nur aus dem Fehler in der Partikeloberfläche.

Eine anschließende Diffusionskorrektur nach Fuchs und Sutugin (Gleichung 4.13) liefert mit einem geometrischen Durchmesser $d_{geo} = 1,00 \mu\text{m}$ (siehe oberflächengewichtete Größenverteilung von Kalzit Abbildung 7.16) und einer Knudsenzahl $Kn = 0,21$ (nach Gleichung 4.14) einen wahren Aufnahmekoeffizienten $\gamma_{true} = (9,14 \pm 2,43) \cdot 10^{-3}$. Auch hier ist die Korrektur für Gasphasendiffusionslimitierung nur sehr gering (drei Prozent), da der gemessene Aufnahmekoeffizient klein ist und auch der Partikeldurchmesser sehr klein ist.

In Tabelle 7.3 sind alle Aufnahmekoeffizienten γ und die für Diffusionslimitierung

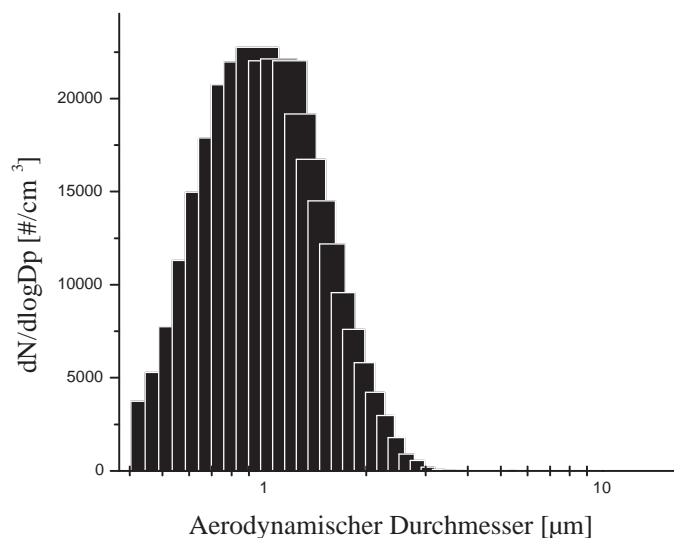


Abbildung 7.15: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung von Quarz

korrigierten Aufnahmekoeffizienten γ_{korr} aus verschiedenen Experimenten zusammengefasst.

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ [10^{13}cm^{-3}]	Relative Feuchte	d_{geo} [μm]	γ [10^{-3}]	γ_{true} [10^{-3}]
0,5	0%	0,78	$5,34 \pm 2,60$	$5,44 \pm 2,64$
0,5	0%	0,71	$8,88 \pm 2,44$	$9,14 \pm 2,51$
0,5	0%	0,73	$8,20 \pm 2,37$	$8,40 \pm 2,43$
3,0	0%	0,71	$7,08 \pm 2,65$	$7,23 \pm 2,70$
0,6	33%	0,73	$3,70 \pm 2,32$	$3,75 \pm 2,34$
0,5	33%	0,73	$5,63 \pm 2,74$	$5,73 \pm 2,79$
0,5	33%	0,71	$3,99 \pm 1,06$	$4,04 \pm 1,08$
3,0	33%	0,71	$4,27 \pm 2,02$	$4,32 \pm 2,05$

Tabelle 7.3: Aufnahmekoeffizienten γ für N_2O_5 auf Quarz unter unterschiedlichen Bedingungen. d_{geo} entspricht dem mittleren Durchmesser der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung

Diese gemessenen Aufnahmekoeffizienten zeigen, dass die Aufnahme unabhängig von der N_2O_5 -Konzentration, der relativen Feuchte und der Partikelgröße ist.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ein mittlerer Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf Quarz $\bar{\gamma} = (8,01 \pm 3,22) \cdot 10^{-3}$ bestimmen. Der Fehler entspricht auch hier dem

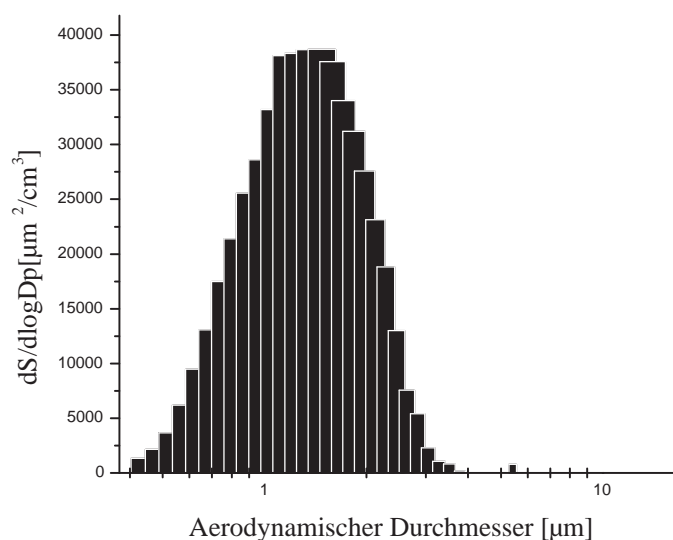


Abbildung 7.16: Oberflächengewichtete Partikelgrößenverteilung von Quartz

2σ -Fehler des Mittelwerts mit Gewicht auf den Fehlern der Einzelwerte. Mit dem Fehler in der Partikeloberfläche ergibt sich ein $\bar{\gamma} = 8,01_{-4,32}^{+3,75} \cdot 10^{-3}$

7.3.1 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Bisher sind in der Literatur noch keine Studien über die N_2O_5 -Aufnahme auf Quartz veröffentlicht worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch zeigen, dass die Aufnahme von N_2O_5 auf Quartz im Vergleich zur Aufnahme auf Saharastaub und auch Arizona Teststaub gering ist. Des Weiteren wurde gezeigt, dass N_2O_5 im gleichen Maße von Kalzit wie auch von Quartz aufgenommen werden kann.

Kapitel 8

Aufnahme von HNO_3 und NO_2 auf natürlichem Mineralstaub

8.1 Aufnahme von HNO_3 auf Saharastaub

Experimente zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub wurden bei HNO_3 -Konzentrationen von ca. 10^{13} Molekülen/ cm^3 , 0% relativer Feuchte, Zimmertemperatur und einem Druck von 760 Torr Helium durchgeführt. Als Reaktor wurde der erste Aufbau des Aerosolströmungsreaktors genutzt (siehe Abbildung 3.1). Aus diesen Experimenten lässt sich jedoch nur eine qualitative Aussage treffen, da die Partikelmessungen mit dem Palas PCS 2010 durchgeführt wurden und deshalb sehr unzuverlässig sind. Die wahre Partikelkonzentration und -größe ist somit nicht wirklich bekannt.

Abbildung 8.1 zeigt ein Aufnahmeexperiment von HNO_3 auf Saharastaub. Im $\text{DEK} = \text{ca. } 2000$ wird der Staub für eine Gaseinlassposition (entsprechend einer Kontaktzeit von 4,4 s) in den Strömungsreaktor eingeführt und das HNO_3 -Signal verringert sich. Der Staub ist im $\text{DEK} = \text{ca. } 2200$ aus dem Reaktor entfernt und das HNO_3 -Signal kehrt auf den ursprünglichen Wert zurück. Im $\text{DEK} = \text{ca. } 2400$ wird der Gaseinlass hochgezogen und die Kontaktzeit von HNO_3 im Reaktor wird auf 8,7 s erhöht. Dabei verringert sich zunächst das HNO_3 -Signal, da HNO_3 mit der Glaswand des Strömungsreaktors wechselwirkt. Sobald das Gleichgewicht zwischen Wand und HNO_3 eingestellt ist, kehrt das HNO_3 -Signal auf den ursprünglichen Wert zurück. Im Verlauf des Experimentes wird die Kontaktzeit von HNO_3 bis auf 17,4 s erhöht. Anhand dieses Experimentes ist auch zu erkennen, dass das

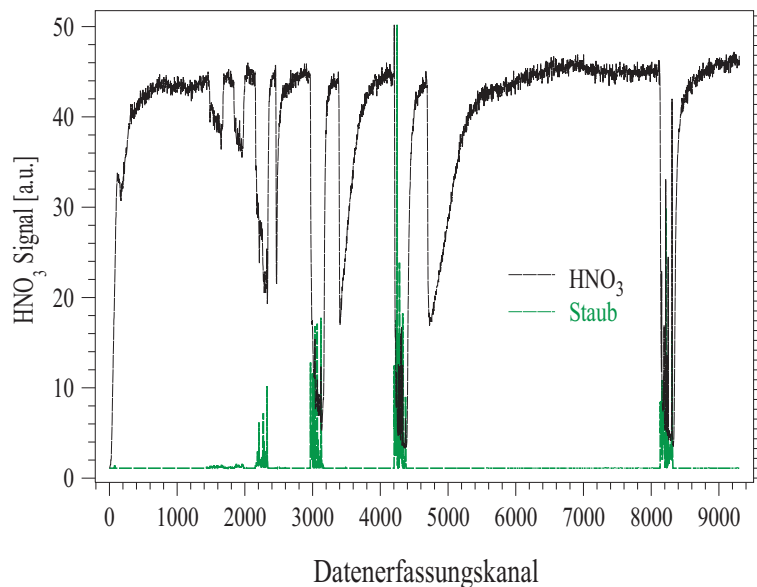


Abbildung 8.1: Rohdaten eines Experimentes zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub

HNO_3 -Signal sowohl mit steigender Staubkonzentration als auch mit steigender Kontaktzeit von HNO_3 im Reaktor während eines Staubpulses mehr abnimmt.

Abbildung 8.2 zeigt den Staubpuls bei einer Kontaktzeit von 17,4 s. Es ist zu se-

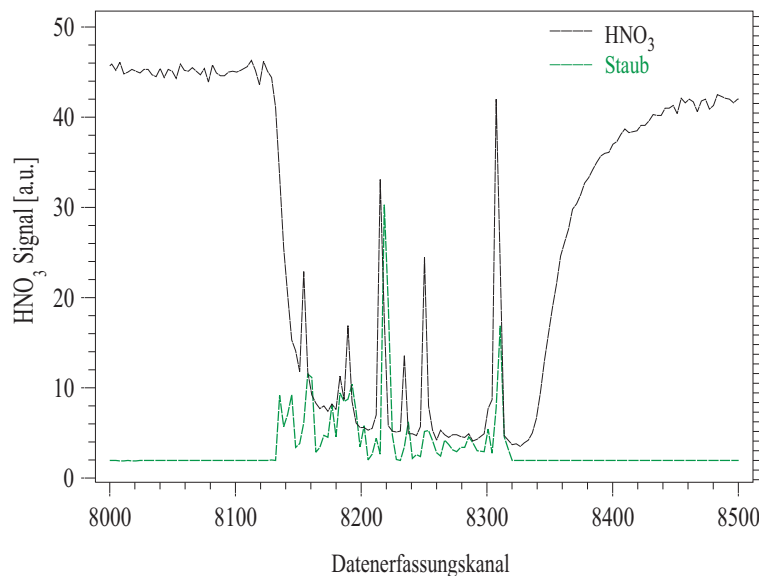


Abbildung 8.2: Staubpuls bei einer Gaseinlassposition eines Experimentes zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub

hen, dass zum einen das HNO_3 -Signal fast auf 0 hinuntergeht. Zum anderen ist aber auch zu sehen, dass, wenn viel Staub im Reaktor ist, auch das HNO_3 -Signal ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass Staubpartikel in den NO_y zu NO Konverter

gelangt sind, wo durch die starke Erhitzung ($T = \text{ca. } 800^\circ \text{ C}$) an der Stauboberfläche gebundenes Nitrat freigesetzt wird und somit mehr NO_y detektiert wird. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass HNO₃ mit dem Staub reagiert.

Spätere Untersuchungen mit dem APS zeigten, dass bei diesen Staubgeneratoreinstellungen Staubkonzentrationen zwischen 5000 und 20000 Partikel/cm³ erreicht werden. Anhand dieses Experiments kann gesagt werden, dass Saharastaub eine Senke für HNO₃ darstellt.

8.1.1 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Zur Untersuchung der Reaktion von HNO₃ mit Mineralstaub wurden einige Knudsenreaktor-Studien durchgeführt. So ermittelten Hanisch und Crowley (2001) für die Reaktion von HNO₃ mit Saharastaub einen Aufnahmekoeffizienten $\gamma = 11 \cdot 10^{-2}$. Seisel *et al.* (2004) bestimmten für die gleiche Reaktion einen Aufnahmekoeffizienten $\gamma = 5,4 \cdot 10^{-2}$. Dieser Unterschied von einem Faktor zwei lässt sich durch unterschiedliche Annahmen in der Stauboberflächenberechnung erklären. Eine noch größere Diskrepanz weist die Studie von Underwood *et al.* (2001a) auf. Sie bestimmten γ zu $2 \cdot 10^{-5}$.

Umann *et al.* (2005) bestimmten anhand von Daten einer Messkampagne auf Teneriffa einen Aufnahmekoeffizienten für HNO₃ auf Mineralstaub zwischen 0,017 und 0,054. Diese Werte stimmen relativ gut mit den Laborexperimenten überein.

Diese Literaturwerte zeigen, dass Mineralstaub eine Senke für HNO₃ darstellt, was in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente auch zu sehen ist.

8.2 Aufnahme von NO₂ auf Saharastaub

Experimente zur NO₂-Aufnahme auf Saharastaub wurden bei NO₂-Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{13}$ und $4 \cdot 10^{13}$ Molekülen/cm³, unterschiedlichen relativen Feuchten, Zimmertemperatur und einem Druck von 760 Torr Helium durchgeführt. Als Reaktor wurde, analog der Experimente zur HNO₃-Aufnahme auf Saharastaub, der erste Aufbau des Aerosolströmungsreaktors genutzt (siehe Abbildung 3.1). Wie auch bei den oben beschriebenen Experimenten zur HNO₃-Aufnahme auf Saharastaub lässt sich aus diesen Experimenten nur eine qualitative Aussage treffen, da auch hier die Partikelmessungen mit dem Palas PCS 2010 durchgeführt wurden.

Abbildung 8.3 zeigt verschiedene Experimente zur NO_2 -Aufnahme auf Sahara-

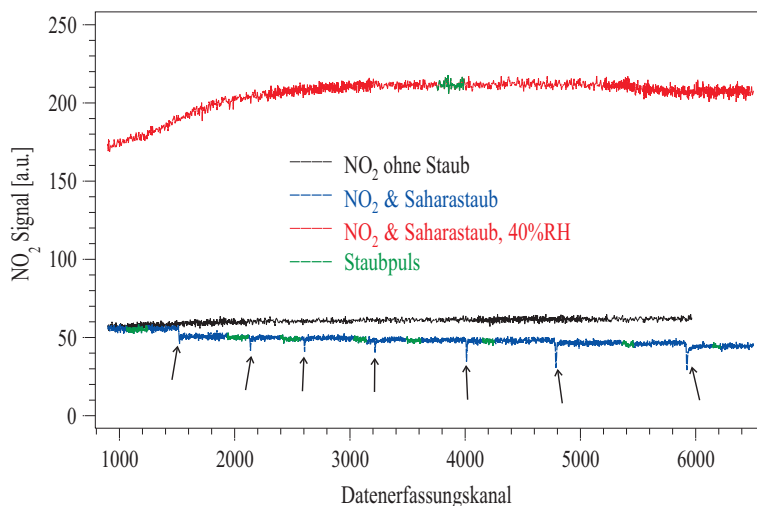


Abbildung 8.3: NO_2 ohne Staub, NO_2 mit Saharastaub und NO_2 mit Saharastaub bei 40% relativer Feuchte; die grünen Bereiche markieren Zeitabschnitte in denen Staub im Strömungsreaktor vorhanden war. Die Pfeile markieren die Stellen an denen der Gaseinlass hochgezogen wird.

staub. In diesen Graphen markieren die grünen Stellen Momente, in denen Staub im Reaktor anwesend war. Es ist zu sehen, dass sich die NO_2 -Konzentration nicht durch die Anwesenheit von Staub verändert, weder in trockener noch in feuchter Luft. Die Pfeile deuten an, wenn der Gaseinlass hochgezogen wurde, d.h. sich die Kontaktzeit von NO_2 im Reaktor verlängert hat. Es ist zu sehen, dass das NO_2 -Signal für wenige Sekunden abnimmt, weil es, während der Gaseinlass hochgezogen wird, länger braucht, bis es in den CLD gelangt. Die Kontaktzeiten von NO_2 im Reaktor wurden in dem Experiment in trockenem Helium zwischen 1,5 und 18,9 Sekunden variiert. In dem Experiment in feuchtem Helium wurde nur eine Kontaktzeit von 18,9 Sekunden genutzt. Spätere Erfahrungen mit dem APS zeigten, dass die Staubkonzentrationen bei den in diesen Experimenten genutzten Generatoreinstellungen ca. 5000-20000 Partikel/ cm^3 betragen.

Es ist zu sehen, dass bei dem Experiment in trockenem Helium im DEK = ca. 1000, bei der ersten Gaseinlassposition (Kontaktzeit = 1,5 s), das NO_2 -Signal höher ist als bei den anderen Positionen. Das liegt daran, dass in dieser niedrigen Position NO_2 noch nicht richtig mit Helium gemischt ist.

Aus diesem Experiment kann eine obere Grenze für den Aufnahmekoeffizienten γ von NO_2 auf Saharastaub bestimmt werden. Aus der Auftragung $[\text{NO}_2]_t/[\text{NO}_2]_0$

gegen die Kontaktzeit (siehe Abbildung 8.4) lässt sich ein Ratenkoeffizient $k_{ae} = (-2,10 \pm 8,32) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Das heißt die obere Grenze für den Ratenkoeffizienten ist $k_{ae} = 6,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Daraus lässt sich über Gleichung 4.11 der Aufnahmekoeffizient γ errechnen:

$$\gamma = \frac{4 \cdot k_{ae}}{\bar{c} \cdot A} \quad (8.1)$$

Unter der Annahme, dass die Partikelkonzentration 10000 Partikel/cm³ beträgt, ergibt sich mit einem mittleren Durchmesser von Saharastaub d_{geo} von 0,9 µm (siehe Kapitel 6) eine Stauboberflächenkonzentration $A = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Somit lässt sich als obere Grenze für den Aufnahmekoeffizienten $\gamma = 4,04 \cdot 10^{-4}$ bestimmen.

Diese Experimente zeigen, dass NO₂ nicht effizient von Saharastaub aufgenommen

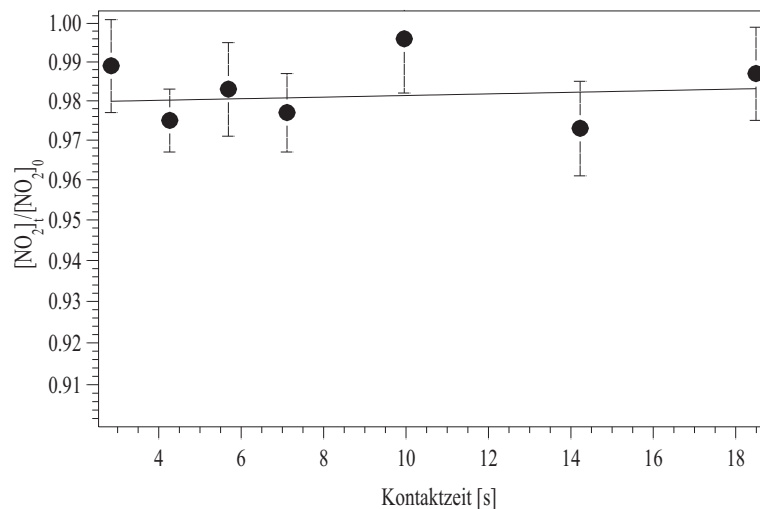


Abbildung 8.4: Verlust an NO₂ gegen die Kontaktzeit

wird, selbst die obere Grenze von γ ist klein.

8.2.1 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Underwood *et al.* (2001b) haben in einer experimentellen Studie die Reaktion von NO₂ mit verschiedenen Mineraloxiden und authentischen Staubproben mit einem Knudsenreaktor untersucht. Aufnahmekoeffizienten variierten zwischen $\gamma = 4 \cdot 10^{-10}$ (SiO₂) und $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-5}$ (CaO). Der Aufnahmekoeffizient für NO₂ auf Saharastaub wurde bestimmt mit $\gamma = 1 \cdot 10^{-6}$.

Auch Goodman *et al.* (1999) untersuchten die Reaktion zwischen NO₂ und SiO₂

mit einem Knudsenreaktor und fanden heraus, dass auf trockenem SiO_2 keine Aufnahme von NO_2 erfolgt, auf feuchtem SiO_2 jedoch wird durch die Reaktion mit NO_2 HONO gebildet.

Die Reaktion von NO_2 auf Al_2O_3 wurde außerdem von Börensén *et al.* (2000) in einem Knudsenreaktor untersucht. Sie bestimmten Aufnahmekoeffizienten γ zwischen $7,3 \cdot 10^{-10}$ und $1,3 \cdot 10^{-8}$.

Die in der Literatur veröffentlichten Aufnahmekoeffizienten für NO_2 auf Mineraloxiden und Mineralstäuben sind alle sehr klein und es wird deutlich, dass keine große Aufnahme erfolgt, was mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen übereinstimmt.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf verschiedenen Staubs substraten bestimmt, sowie die Aufnahme von HNO_3 und NO_2 auf Saharastaub untersucht. Außerdem wurde der Aufbau des Aerosolströmungsreaktors signifikant verändert, die N_2O_5 Detektionsmethode verbessert und die Partikelmessungen analysiert.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und die atmosphärische Relevanz dieser Ergebnisse diskutiert.

9.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

9.1.1 Aufnahme von N_2O_5

Es wurden Aufnahmekoeffizienten für die Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub, Arizona Teststaub, Kalzit und Quartz zum ersten Mal mit einem Aerosolströmungsreaktor bestimmt. Diese Methode liefert zuverlässigere Ergebnisse als der in der Regel genutzte Knudsenreaktor, wo die Oberfläche nur ungenau bestimmt werden kann. Allerdings sind die Fehler in der Partikeloberflächenbestimmung im Aerosolströmungsreaktor auch noch sehr groß. Ein weiterer großer Vorteil des Aerosolströmungsreaktors ist, dass in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten bei Atmosphärendruck gearbeitet werden und somit die relative Feuchte geändert werden konnte.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 sind in

Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Staub	γ [10^{-2}]
Saharastaub	$1,90^{+0,60}_{-0,92}$
Arizona Teststaub	$1,67^{+0,52}_{-0,72}$
Kalzit	$0,63^{+0,24}_{-0,31}$
Quartz	$0,80^{+0,38}_{-0,43}$

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Aufnahmekoeffizienten γ für N_2O_5 ; γ ist hier für Diffusionslimitierung korrigiert

Die Experimente zeigten, dass die Aufnahme unabhängig von Partikelgröße, N_2O_5 -Konzentration und relativer Feuchte ist. Die Aufnahme auf Saharastaub und Arizona Teststaub ist deutlich größer als auf Kalzit und Quartz. Als Produkt der Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub wurde HNO_3 in der Gasphase gefunden, was durch andere Studien in der Literatur bestätigt wurde. Nitratbildung auf der Oberfläche wurde jedoch nicht beobachtet, was allerdings auch an der Detektionsgrenze des FTIR liegen kann.

In Tabelle 9.2 sind Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 auf anderen Substraten zusammengefasst.

Substrat	RH	γ	Methode	Referenz
H_2O , 282 K		$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	droplet train	[Van Doren <i>et al.</i> , 1990]
H_2O , 277 K		$(0,8 - 1,3) \cdot 10^{-2}$	droplet train	[George <i>et al.</i> , 1994]
Eis		$(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	CWR	[Van Doren <i>et al.</i> , 1990]
H_2SO_4	9 - 20%	$(5 - 6) \cdot 10^{-2}$	AFR	[Hu und Abatt, 1997]
H_2SO_4	90%	$2 \cdot 10^{-2}$	AFR	[Hu und Abatt, 1997]
H_2SO_4	0,7%	$4,4 \cdot 10^{-2}$	AFR	[Kane <i>et al.</i> , 2001]
H_2SO_4	28,4%	$6,1 \cdot 10^{-2}$	AFR	[Kane <i>et al.</i> , 2001]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	trocken	$(4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	AFR	[Hallquist <i>et al.</i> , 2003]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	feucht	$(1,41 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	AFR	[Hallquist <i>et al.</i> , 2003]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8%	$(9,4 \pm 5,9) \cdot 10^{-4}$	AFR	[Kane <i>et al.</i> , 2001]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	92%	$(4,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-2}$	AFR	[Kane <i>et al.</i> , 2001]
Seesalz	> 50%	$\geq 3 \cdot 10^{-2}$	AFR	[Thornton und Abatt, 2005]
wässr. NaCl, 278 K		$(3,6 - 8,0) \cdot 10^{-2}$	droplet train	[George <i>et al.</i> , 1994]
humic acid	75%	$9 \cdot 10^{-4}$	AFR	[Badger <i>et al.</i> , 2006]
fl. Malonsäure	10%	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	AFR	[Thornton <i>et al.</i> , 2003]
fl. Malonsäure	50 - 70%	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	AFR	[Thornton <i>et al.</i> , 2003]

Tabelle 9.2: Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf anderen Substraten; AFR steht für Aerosolströmungsreaktor, CWR für einen Strömungsreaktor mit beschichteter Wand

Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, dass die Aufnahme von N_2O_5 auf natürlichem Mineralstaub in der gleichen Größenordnung liegt wie die Aufnahme auf Wasser, Eis, feuchtem Ammoniumsulfat und Schwefelsäure. Die Aufnahme von N_2O_5 auf organischen Säuren ist insbesondere bei niedrigen relativen Feuchten in signifikant .

9.1.2 Aufnahme von HNO_3 und NO_2

Die Experimente zeigen, dass NO_2 kaum auf Mineralstaub aufgenommen wird, weder in trockener noch in feuchter Luft. Für den Aufnahmekoeffizienten kann eine obere Grenze von $\gamma = 4 \cdot 10^{-4}$. Auch in der Literatur wird von nur sehr geringen Aufnahmen von NO_2 auf Mineralstäuben und -oxiden berichtet.

In den Experimenten zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub war eine deutliche Aufnahme von HNO_3 zu sehen, dies stimmt mit in der Literatur gefundenen Studien überein. Allerdings konnten keine quantitativen Aussagen gemacht werden, da die Partikelmessmethode zu dem Zeitpunkt sehr unzuverlässig war.

9.1.3 Diffusionskoeffizient von N_2O_5

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Diffusionskoeffizient für N_2O_5 in Stickstoff bei verschiedenen Drücken bestimmt. Die Werte stimmen gut überein mit Literaturwerten, sowohl experimentellen, als auch theoretischen. Der Diffusionskoeffizient von N_2O_5 in Stickstoff wurde bei 760 Torr zu $D_g = 0,085 \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt.

9.2 Atmosphärische Relevanz

Der in den Aufnahmeexperimenten genutzte Saharastaub stellt einen für die Atmosphäre sehr relevanten Staub dar. Von daher ist insbesondere die Aufnahme von N_2O_5 auf diesem natürlichen Staub atmosphärisch interessant. In Abschnitt 6.1.2 wurde ein durchschnittlicher Aufnahmekoeffizient für N_2O_5 auf Saharastaub γ von $1,90 \cdot 10^{-2}$ ermittelt. Dabei ist die Aufnahme von N_2O_5 nur in der Nacht wichtig, da am Tage N_2O_5 aufgrund der schnellen Photolyse von NO_3 kaum gebildet werden kann.

Eine atmosphärische Lebenszeit τ von N_2O_5 in Bezug auf Saharastaub lässt sich über Gleichung 9.1 errechnen:

$$\tau = \frac{1}{k_{ae}} = \frac{4}{\bar{c} \cdot A \cdot \gamma} \quad (9.1)$$

Hierbei ist A die Stauboberfläche in cm^2/cm^3 . Mit einer Hintergrundstaubkonzentration von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [Prospero, 1979] ergibt sich eine Oberfläche A von $10^{-7} \text{cm}^2/\text{cm}^3$. Daraus errechnet sich eine Lebenszeit τ von 24 Stunden. Mit höheren Aerosolkonzentration, wie beispielsweise den von deReus *et al.* (2000) auf Teneriffa beobachteten $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$, entsprechend einer Oberflächenkonzentration von $8 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{cm}^3$, ergibt sich eine Lebenszeit τ von 18 Minuten. Dies ist im Vergleich zu der von Van Doren *et al.* (1991) ermittelten Lebenszeit von $\tau = 5$ Tage in Bezug auf Schwefelsäure Aerosole bei einer Hintergrundaerosolkonzentration von $6 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{cm}^3$ eine starke Verringerung der Lebenszeit. Laut Brown *et al.* (2005) spielt die heterogene Reaktion von N_2O_5 insbesondere unter kalten Bedingungen ($T < 260 \text{ K}$), wenn die Lebenszeit 2 Stunden überschreitet, eine wichtige Rolle.

Die Aufnahme von N_2O_5 auf Mineralstaub hat nicht nur Auswirkungen auf die Lebenszeit von N_2O_5 sondern auch, wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, auf NO_x , Ozon und OH-Konzentrationen in der Troposphäre. Mit einem Aufnahmekoeffizienten $\gamma = 0,02$ von N_2O_5 auf Mineralstaub haben Bauer *et al.* (2004) in ihrer Modellstudie eine Reduktion des globalen Ozons um 0,7% beobachtet. Des Weiteren kann das Reaktionsprodukt HNO_3 sowohl einen Einfluss auf das oxidierende Potential der Atmosphäre als auch auf troposphärisches Ozon haben. Bei einem Aufnahmekoeffizienten von HNO_3 von 0,1 beobachteten sie eine globale Ozonreduktion von 4,4%. Wenn heterogene Reaktionen von N_2O_5 , HNO_3 , Ozon ($\gamma = 1 \cdot 10^{-5}$) und NO_3 ($\gamma = 0,003$) in Betracht gezogen werden, werden Ozonreduktionen von 5,4% beobachtet. $[\text{N}_2\text{O}_5]$ nimmt durch heterogene Reaktionen global um 10,6% ab, HNO_3 um 35,3%.

Laut der Modellstudie von Shon *et al.* (2004) ist die Reaktion von N_2O_5 mit Mineralstaub während eines asiatischen Staubsturms die wichtigste Senke für NO_3 . Sie benutzten einen Aufnahmekoeffizienten $\gamma = 3,1 \cdot 10^{-2}$.

Der von Dentener *et al.* (2006) genutzte Aufnahmekoeffizient von 0,1 scheint zu hoch zu sein, die damit erreichte Ozon-Reduktion von 8% ist somit auch zu hoch. Die oben dargestellten Aspekte zeigen, dass Mineralstaub eine effiziente Senke für N_2O_5 und auch HNO_3 ist. Dies führt zum einen zu einer Abnahme der Ozonkonzentrationen [Bauer *et al.*, 2004], zum anderen auch zu einer Reduktion von NO_3 [Shon *et al.*, 2004]. Beide Effekte führen zu einer Herabsenkung der oxidativen Kraft in der Troposphäre.

Eine Perspektive für weiterführende Experimente stellen insbesondere weitere Aufnahmeexperimente mit HNO_3 dar. Auch Untersuchungen der Aufnahme anderer Spurengase wie SO_2 und NO_3 wären von großem Interesse.

Literaturverzeichnis

- [Andreae *et al.*, 1986] Andreae, M. O., R. J. Charlson, Brujnseels, F., Storms H., van Grieken R., Maenhaut W., Internal mixtures of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols. *Science* 232 (1986), S. 1620-1623
- [Andreae, 1995] Andreae, M. O., Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels, in: Henderson-Sellers, A. (Ed.), *Future Climates of the World*. S. 341-392, Elsevier, Amsterdam (1995)
- [Arimoto *et al.*, 1996] Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Talbot, R., Cullen, J. D., Tomza, U., Lewis, N. F., Ray, B. J., Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 101 (D1) (1996), S. 2011-2023
- [Arimoto *et al.*, 1997] Arimoto, R., Ray, B. J., Lewis, N. F., Tomaza, U., Duce, R. A., Mass-particle size distributions of atmospheric dust and the dry deposition of dust to the remote ocean. *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), S. 15867-15874
- [Badger *et al.*, 2006] Badger, C. L., Griffiths, P. T., George, I., Abbatt, J. P. D., Cox, R. A., Reactive Uptake of N_2O_5 by Aerosol Particles Containing Mixtures of Humic Acid and Ammonium Sulfate. *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), S. 6986-6994
- [Balkanski *et al.*, 1993] Balkanski, Y. J., Jacob, D. J., Gardner, G. M., Graustein, W. C., Turekian, K, K., Transport and Residence Times of Tropospheric Aerosols Inferred from a Global 3-Dimensional Simulation of Pb-210. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 98 (D11) (1993), S. 20573-20586
- [Bauer *et al.*, 2004] Bauer, S. E., Balkanski Y., Schulz, M., Hauglustaine, D. A., Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influ-

- ence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109 (D2), (2004)
- [Bian und Zender, 2003] Bian, H. S., Zender, C. S., Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D21) (2003), doi: 10.1029/2002JD003143
- [Börensens *et al.*, 2000] Börensens, C., Kirchner, U., Scheer, V., Vogt, R. Zellner, R., Mechanism and kinetics of the reactions of NO_2 or HNO_3 with alumina as a mineral dust model compound. *Journal of Physical Chemistry A* 104 (21) (2000), S. 5036-5045
- [Brown, 1978] Brown, R. L. Tubular flow reactors with first-order kinetics. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 83 (1978), S. 1-8
- [Brown *et al.*, 2005] Brown, S. S., Osthoff, H. D., Stark, H., Dube, W. P., Ryerson, T. B., Warneke, C., de Gouw, J. A., Wollny, A. G., Parrish, D. D., Fehsenfeld, F. C., Ravishankara, A. R., Aircraft observations of daytime NO_3 and N_2O_5 and their implications for tropospheric chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 176 (1-3) (2005), S. 270-278
- [Cantrell *et al.*, 1993] Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Tyndall, G. S., Orlando, J. J., Measurement of rate coefficients for the unimolecular decomposition of N_2O_5 . *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), S. 9141-9148
- [Carstens, 1998] Carstens, T., *Labormessungen kinetischer Parameter zur Beschreibung der Spurengasaufnahme in atmosphärische Wassertröpfchen*. Rheinische Friedrich-Wilhelms- Universität zu Bonn, Dissertation, 1998
- [Chatfield, 1994] Chatfield, R. B. Anomalous HNO_3 / NO_x ratio of remote tropospheric air: conversion of nitric acid to formic acid and NO_x ? *Geophysical Research Letters* 21 (1994), S. 2705-2708
- [DeMore *et al.*, 1997] DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, P. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, No 12*. (1997) Pasadena, CA, Jet Propulsion Laboratory.

- [Dentener *et al.*, 1996] Dentener, F. J., Carmichael G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., Crutzen, P. J., Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research* 101(D17) (1996), S. 22869-22889
- [Van Doren *et al.*, 1990] Van Doren, J. M., Watson, L. R., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., Kolb, C. E., Temperature-Dependence of the Uptake Coefficients of HNO₃, HCl, and N₂O₅ by Water Droplets. *Journal of Physical Chemistry* 94 (8) (1990), S. 3265-3269
- [Duce, 1995] Duce, R. A., in: Charlson, R. J. and Heintzenberg, J., *Aerosols forcing of climate*. Wiley, New York (1995), S. 43-72
- [Eschenbacher, 2000] Eschenbacher, W. L., Kullman, G. J., Gomberg, C. C., in: Harris, R. L. (Ed.), *Patty's Industrial Hygiene, 5th ed.* Wiley, New York (2000) Vol. 1
- [Evans und Jacob, 2005] Evans, M. J., Jacob, D. J., Impact of new laboratory studies of N₂O₅ hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone and OH. *Geophysical Research Letters* 32, LO9813, (2005), doi:10.1029/2005GL022469
- [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000] Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N., Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, California, 2000
- [Fried *et al.*, 1994] Fried, A., Henry, B. E., Calvert, J. G., The Reaction Probability of N₂O₅ With Sulfuric-Acid Aerosols At Stratospheric Temperatures and Compositions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 99 (D2) (1994), S. 3517-3532
- [Fuchs und Sutugin, 1970] Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G., *Highly Dispersed Aerosols*. Butterworth-Heinemann, Newton, MA, 1970
- [Galy-Lacaux *et al.*, 2000] Galy-Lacaux, C., Carmichael, G. R., Song, C. H., Lacaux, J. P., Al Ourabi, H., Modi, A. I., Heterogeneous processes involving nitrogenous compounds in Sararan dust inferred from measurements and model calculations. *Journal of Geophysical Research* 106 (2001), S. 12559-12578

- [Gatz und Prospero, 1996] Gatz, D. F., Prospero, J. M., A large silicon-aluminum aerosol plume in central Illinois: North African desert dust? *Atmospheric Environment* 30 (22) (1996), S. 3789-3799
- [George *et al.*, 1994] George, C., Ponche, J. L., Mirabel, P., Behnke, W., Scheer, V., Zetzsch, C., Study of the uptake of N_2O_5 by water and NaCl solutions. *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), S. 8780-8784
- [Gomes und Gillette, 1993] Gomes, L. and Gillette, D. A., A comparison of characteristics of aerosol from dust storms in central Asia with soil-derived dust from other regions. *Atmospheric Environment* 27A (1993) S. 2539-2544
- [Goodman *et al.*, 1999] Goodman, A. L., Underwood, G. M., Grassian, V. H., Heterogeneous reaction of NO_2 : Characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, $2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{a}) \longrightarrow \text{HONO}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{a})$ on hydrated silica particles. *Journal of Physical Chemistry A* 103 (36) (1999), S. 7217-7223
- [Goodman *et al.*, 2000] Goodman, A. L., Underwood, G. M., Grassian, V. H., A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles. *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), S. 29053-29064
- [Goodman *et al.*, 2001] Goodman, A. L., Bernard, E. T., Grassian, V. H., Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: Enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water. *Journal of Physical Chemistry A* 105 (26) (2001), S. 6443-6457
- [Gosh *et al.*, 1995] Gosh, D., Lary, D., Pyle, J. A., Estimation of heterogeneous reaction rates for stratospheric trace gases with particular reference to the diffusional uptake of HCl and ClONO_2 by polar stratospheric clouds. *Annales Geophysicae* 13 (1995), S. 406-412
- [Goudie und Middleton, 2001] Goudie, A. S. and Middleton, N. J., Saharan Dust Storms: Nature and Consequences. *Earth-Science Reviews* 56 (2001), S. 179-204
- [Graedel und Crutzen, 1994] Graedel, T. E. und Crutzen, P. J., *Chemie der Atmosphäre*. Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg, 1994

- [Graham *et al.*, 1978] Graham, R. A., Winer, A. M., Pitts, J. N., Jr., Pressure and temperature dependence of the unimolecular decomposition of HO₂NO₂. *Journal of Physical Chemistry* 68 (1978), S. 4505-4510
- [Hallquist *et al.*, 2000] Hallquist, M., Stewart, D. J., Baker, J., Cox, R. A., Hydrolysis of N₂O₅ on submicron sulfuric acid aerosols. *Journal of Physical Chemistry A* 104 (17) (2000), S. 3984-3990
- [Hallquist *et al.*, 2003] Hallquist, M., Stewart, D. J., Stephenson, S. K., Cox, R. A., Hydrolysis of N₂O₅ on sub-micron sulfate aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 3453-3463
- [Hanisch und Crowley, 2001a] Hanisch, F., Crowley, J. N. Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al₂O₃, CaCO₃, and atmospheric dust samples: A Knudsen cell study. *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), S. 3096-3106
- [Hanisch und Crowley, 2001b] Hanisch, F., Crowley, J. N., The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), S. 2474-2482
- [Hanisch und Crowley, 2003] Hanisch, F., Crowley, J. N., Heterogeneous reactivity of NO and HNO₃ on mineral dust in the presence of ozone. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 883-887
- [Hanke *et al.*, 2003] Hanke, M., Umann, B., Uecker, J., Arnold, F., Bunz, H., Atmospheric measurements of gas-phase HNO₃ and SO₂ using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (2003), S. 417-436
- [Hanson und Ravishankara, 1991] Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., The Reaction Probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on Polar Stratospheric Cloud Material. *Journal of Geophysical Research* 96 (1991), S. 5081-5090
- [Hanson *et al.*, 1992] Hanson, D. R., Burkholder, J. B., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Measurement of OH and HO₂ radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces. *Journal of Physical Chemistry A* 96 (1992), S. 4979-4985

- [Hanson und Lovejoy, 1994] Hanson, D. R. and Lovejoy, E., The Uptake of N_2O_5 onto Small Sulfuric Acid Particles. *Geophysical Research Letters* 21 (22) (1994), S. 2401-2404
- [Hanson, 1997] Hanson, D. R., Reaction of N_2O_5 with H_2O on bulk liquids and on particles and the effect of dissolved HNO_3 . *Geophysical Research Letters* 24 (9) (1997), S. 1087-1090
- [Harwood *et al.*, 1993] Harwood, M. H., Jones, R. L., Cox, R. A., Lutman, E., Rattigan, O. V., Temperature-dependent absorption cross-sections of N_2O_5 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 73 (1993), S. 167-175
- [Herman *et al.*, 1997] Herman, J. R., Bhartia, P. K., Torres, O., Hsu, C., Seftor, C., Celarier, E., Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102 (D14) (1997), S. 16911-16922
- [Hinds, 1999] Hinds, W. C., *Aerosol Technology*. John Wiley & Sons, New York (1999) S. 54
- [Hu und Abbatt, 1997] Hu, J. H., Abbatt, J. P. D., Reaction probabilities for N_2O_5 hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulfate aerosols at room temperature. *Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), S. 871-878
- [Husar *et al.*, 1997] Husar, R. B., Prospero, J. M., Stowe, L. L., Characterisation of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product. *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), S. 16889-16909
- [IPCC, 2001] Intergovernmental Panel on Climate Change, in: Houghton, J. T. et al. (Ed.), *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, New York (2001), S. 892
- [Jacob, 2000a] Jacob, D. J., *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, USA, 2000
- [Jacob, 2000b] Jacob, D. J., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34 (2000), S. 2131-2159

- [Jaenicke, 1993] Jaenicke, R., Tropospheric Aerosols, in: Hobbs, P. V. (Ed.), *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. S. 1-31, Academic, San Diego, California (1993)
- [Jordan *et al.*, 2003] Jordan, C. E., Dibb, J. E., Anderson, B. E., Fuelberg, H. E., Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosols during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D21) (2003), doi:10.1029/2002JD003101
- [JPL, 2006] Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Keller-Rudek, H., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E., Orkin, V. L., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, No 15*. Pasadena, CA, Jet Propulsion Laboratory (2006)
- [Kane *et al.*, 2001] Kane, S. M., Caloz, F., Leu, M. T., Heterogeneous uptake of gaseous N_2O_5 by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , and H_2SO_4 aerosols. *Journal of Physical Chemistry A* 105 (26) (2001), S. 6465-6470
- [Karagulian und Rossi, 2005] Karagulian, F., Rossi, M. J., The heterogeneous chemical kinetics of NO_3 on atmospheric mineral dust surrogates. *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (17) (2005), S. 3150-3162
- [Karagulian *et al.*, 2006] Karagulian, F., Santschi, C., Rossi, M. J., The heterogeneous chemical kinetics of N_2O_5 on CaCO_3 and other atmospheric mineral dust surrogates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 (2006), S. 1373-1388
- [Kouyoumdjian und Saliba, 2006] Kouyoumdjian, H., Saliba, N A., Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 (2006), S. 1865-1877
- [Laskin *et al.*, 2005] Laskin, A., Iedema, M. J., Ichkovich, A., Graber, E. R., Taraniuk, I., Rudich, Y., Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles. *Faraday Discussions* 130 (2005), S. 453-468
- [Lee, 1990] Lee, Y.-N., Chemical rate and equilibrium measurements in the aqueous medium. In: *NAS Review of DOE/OHER Atmospheric Chemistry Program*, presentation summaries, Washington, DC

- [Lelieveld und Dentener, 2000] Lelieveld, J. and Dentener, F., What controls tropospheric ozone ? *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), S. 3531-3551
- [Liao *et al.*, 2003] Liao, H., Adams, P. J., Chung, S. H., Seinfeld, J. H., Mickley, L. J., Jacob, D. J., Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D1) (2003), doi:10.1029/2001JD001620
- [Liao und Seinfeld, 2005] Liao, H., Seinfeld, J. H., Global Impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 110 (D18208) (2005), doi:10.1029/2005JD005907
- [McDaniel *et al.*, 1988] , McDaniel, A. H., Davidson, J. A., Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Enthalpies of Formation of Dinitrogen Pentoxide and the Nitrate Free Radical. *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), S. 4172-4175
- [Monchick und Mason, 1961] Monchick, L., Mason, E. A. Transport Properties of Polar Gases. *Journal of Chemical Physics* 35 (5) (1961), S. 1676-1697
- [Murphy und Fahey, 1987] Murphy, D. M., Fahey, D. W., Mathematical treatment of the wall loss of a trace species in denuder and catalytic converter tubes. *Analytical Chemistry* 59 (1987), S. 2753-2759
- [Ooki und Uematsu, 2005] Ooki, A., Uematsu, M., Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 110 (D03201) (2005), doi:10.1029/2004JD004737
- [Patrick und Golden, 1983] Patrick, R., Golden, D. M., 3rd-Order Rate Constants of Atmospheric Importance. *International Journal of Chemical Kinetics* 15 (11) (1983), S. 1189-1227
- [Phadnis und Carmichael, 2000] Phadnis, M. J., Carmichael, G. R. Numerical investigation of the influence of mineral dust on the tropospheric chemistry of East Asia. *Journal of Atmospheric Chemistry* 36 (3) (2000), S. 285-323
- [Platt und Le Bras, 1997] Platt, U. and LeBras, G. Influence of DMS on the O-X-NOY partitioning and the NOX distribution in the marine background atmosphere. *Geophysical Research Letters* 24 (15)(1997), S. 1935-1938

- [Prospero, 1979] Prospero, J. M., Mineral and sea-salt concentrations in various ocean regions. *Journal of Geophysical Research* 84(C2) (1979), S. 725-731
- [Prospero *et al.*, 1981] Prospero, J. M., Glaccum R. A., Nees, R.T., Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America. *Nature* 289 (1981), S. 570-572
- [Prospero, 1999] Prospero, J. M., Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999), S. 3396-3403
- [Pueschel, 1995] Pueschel, R. F., Atmospheric Aerosols, in H. B. Singh (Ed.), *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere.*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1995)
- [de Reus *et al.*, 2000] de Reus, M., Dentener, F., Thomas, A., Borrmann, S., Ström, J., Lelieveld, J., Airborne observations of dust aerosol over the North Atlantic Ocean during ACE 2: Indications for heterogeneous ozone destruction. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105 (D12) (2000), S. 15263-15275
- [Roberts, 1995] Roberts, J. M., Reactive Odd-Nitrogen (NO_y) in the Atmosphere, in: Singh, H. B. (Ed.), *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere.* Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1995)
- [Santschi und Rossi, 2006] Santschi, Ch., Rossi, M. J. , The Uptake of CO₂, SO₂, HNO₃ and HCl on Calcite (CaCO₃) at 300 K: mechanism and the role of adsorbed water. *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006), S. 6789-6802
- [Savoie und Prospero, 1982] Savoie, D. L., Prospero, J. M. Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters* 9 (1982), S. 1207-1210
- [Schütz *et al.*, 1981] Schütz, L., Jaenicke, R., Pietrek, H., Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean. *Geological Soc. of America*, Special Paper 186 (1981), S. 87-100
- [Schütz und Sebert, 1987] Schütz, L. and Sebert, M., Mineral Aerosols and Source Identification. *Journal of Aerosol Science* 18 (1) (1987), S. 1-10

- [Schultz *et al.*, 2000] Schultz, M. G., Jacob, D. J., Bradshaw, J. D., Sandholm, S. T., Dibb, J. E., Talbot, R. W., Singh, H. B., Chemical NO_x budget in the upper troposphere over the tropical South Pacific. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105 (D5) (2000), S. 6669-6679
- [Seinfeld und Pandis, 1998] Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. , *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley Interscience, New York, 1998
- [Seisel *et al.*, 2004a] Seisel, S., Borensen, C., Vogt, R., Zellner, R., The heterogeneous reaction of HNO_3 on mineral dust and gamma-alumina surfaces: a combined Knudsen cell and DRIFTS study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (24) (2004), S. 5498-5508
- [Seisel *et al.*, 2004b] Seisel, S., Lian, Y., Keil, T., Trukhin, M.E., Zellner, R., Kinetics of the interaction of water vapour with mineral dust and soot surfaces at $T = 298 \text{ K}$. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), S. 1926-1932
- [Seisel *et al.*, 2005] Seisel, S., Borensen, C., Vogt, R., Zellner, R., Kinetics and mechanism of the uptake of N_2O_5 on mineral dust at 298 K. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5 (2005), S. 5645-5667
- [Shon *et al.*, 2004] Shon, Z.-H., Kim, K.-H., Bower, K. N., Lee, G., Kim, J., Assessment of the photochemistry of OH and NO_3 on Jeju Island during the Asian-dust-storm period in the spring of 2001. *Chemosphere* 55 (2004), S. 1127-1142
- [Sokolik *et al.*, 1998] Sokolik, I. N., Toon, O. B., Bergstrom, R. W., Modeling the Radiative Characteristics of Airborne Mineral Aerosols at Infrared Wavelengths. *Journal of Geophysical Research* 103 (1998), S. 8813-8826
- [Sokolik und Toon, 1999] Sokolik, I. N. and Toon, O. B., Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104(D8)(1999), S. 9423-9444
- [Sokolik *et al.*, 2001] Sokolik, I. N., Winker, D. M., Bergametti, G., Gillette, D. A., Carmichael, G., Kaufman, Y. J., Gomes, L., Schütz, L., Penner, J. E., Introduction to special section: Outstanding problems in quantifying the radiative impacts of mineral dust. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106 (D16) (2001), S. 18015-18027

- [Song und Carmichael, 2001] Song, C. H., Carmichael, G. R., Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry* 40 (1) (2001), S. 1-22
- [Song *et al.*, 2005] Song, C. H., Maxwell-Meier, K., Weber, R. J., Kapustin, V., Clarke, A., Dust composition and mixing state inferred from airborne composition measurements during ACE-Asia C130 Flight #6. *Atmospheric Environment* 39 (2005), S. 359-369
- [Swap *et al.*, 1992] Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Källberg, P. Saharan Dust in the Amazon Basin. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 44 (2) (1992), S. 133-149
- [Tabazadeh *et al.*, 1998] Tabazadeh, A., Jacobson, M. Z., Singh, H. B., Toon, O. B., Lin, J. S., Chatfield, R. B., Thakur, A. N., Talbot, R. W., Dibb, J. E., Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosols. *Geophysical Research Letters* 25 (1998), S. 4185-4188
- [Tang *et al.*, 2004] Tang, Y. H., Carmichael, G. R., Kurata, G., Uno, I., Weber, R. J., Song, C., Guttikunda, S. K., Woo, J., Streets, D. G., Wei, C., Clarke, A. D., Huebert, B., Anderson, T. L., Impacts of dust on regional tropospheric chemistry during the ACE-Asia experiment: A model study with observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109 (D19) (2004), doi:10.1029/2003JD003806
- [Tegen und Fung, 1994] Tegen, I. and Fung, I., Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *Journal of Geophysical Research* 99 (D11) (1994), S. 22897-22914
- [Tegen und Miller, 1998] Tegen, I. and Miller, R., A general circulation model study on the interannual variability of soil dust aerosol. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D20) (1998), S. 25975-25995
- [Thornton *et al.*, 2003] Thornton, J. A., Braban, C. F., Abatt, P. D., N_2O_5 hydrolysis on sub-micron organic aerosols: the effect of relative humidity, particle phase, and particle size. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 4593-4603

- [Thornton und Abatt, 2005] Thornton, J. A. and Abatt, P. D., N_2O_5 Reaction on Submicron Sea Salt Aerosol: Kinetics, Products, and the Effect of Surface Active Organics. *Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005), S. 10004-10012
- [Uematsu *et al.*, 1983] Uematsu, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Chen, L., Merrill, J. T., McDonald, R. L., Transport of mineral aerosol from asia over the North Pacific ocean. *Journal of Geophysical Research* 88 (1983), S. 5343-5352
- [Umann *et al.*, 2005] Umann, B., Arnold, F., Schaal, C., Hanke, M., Uecker, J., Aufmhoff, H., Balkanski, Y., Van Dingenen, R., Interaction of mineral dust with gas phase nitric acid and sulfur dioxide during the MINATROC II field campaign: First estimate of the uptake coefficient γ_{HNO_3} from atmospheric data. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 110 (D22306) (2005), doi:10.1029/2005JD005906
- [Underwood *et al.*, 1999] Underwood, G. M., T. M. Miller, Grassian, V. H., Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles. *Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999), S. 6184-6190
- [Underwood *et al.*, 2000] Underwood, G. M., Li, P., Usher, C. R., Grassian, V. H., Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces with a Knudsen cell reactor. *Journal of Physical Chemistry A* 104 (4) (2000), S. 819-829
- [Underwood *et al.*, 2001a] Underwood, G. M., Li, P., Al-Abadleh, H., Grassian, V. H., A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles. *Journal of Physical Chemistry A* 105 (27) (2001), S. 6609-6620
- [Underwood *et al.*, 2001b] Underwood, G. M., Song, C. H., Phadnis, M., Carmichael, G. R., Grassian, V. H., Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106 (D16) (2001), S. 18055-18066
- [Winchester und Wang, 1989] Winchester, J. M., Wang, M.-X., Acid-base balance in aerosol components of the Asia-Pacific region. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 41 (1989), S. 323-337

- [Wutz, 1992] Wutz, M., H. Adam und W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, fifth edition, 1992
- [Zhang *et al.*, 1994] Zhang, Y., Sunwoo, Y., Kotamarthi, V., Carmichael, G. R., Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation. *Journal of Applied Meteorology* 33 (1994), S. 813-824

Verzeichnis der Abkürzungen

a	=	Oberfläche eines Partikels
A	=	Oberflächendichte aller Partikel
A_{Kanal}	=	Oberflächenkonzentration aller Partikel in einem Messkanal
AFR	=	Aerosolströmungsreaktor
APS	=	Aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer
A_r	=	Querschnittsfläche des Strömungsreaktors
a_w	=	Oberfläche der Reaktorwand
BCR	=	Community Bureau of Reference
\bar{c}	=	mittlere molekulare Gasgeschwindigkeit
CLD	=	Chemilumineszenzdetektor
CWR	=	Strömungsreaktor mit beschichteter Wand
Δd	=	Distanz zwischen Gaseinlass und Reaktorauslass
Δ	=	Wärme
d_{aero}	=	Aerodynamischer Durchmesser
d_{geo}	=	Geometrischer (Stokes) Durchmesser
D_g	=	Diffusionskoeffizient eines Gases
DEK	=	Datenerfassungs kanal
DRIFT	=	Diffusions Reflektions FTIR Spektroskopie
ELPI	=	Electrical Low Pressure Impactor
F	=	Fluss in skcm
FTIR	=	Fourier Transform Infrarotspektroskopie
γ	=	Aufnahmekoeffizient
$\bar{\gamma}$	=	mittlerer Aufnahmekoeffizient
γ_{ini}	=	anfänglicher Aufnahmekoeffizient
γ_{true}	=	Aufnahmekoeffizient für Gasphasendiffusionslimitierung korrigiert
γ_{ss}	=	Aufnahmekoeffizient im statischen Zustand
γ_{korr}	=	Aufnahmekoeffizient für axiale und radiale Diffusion korrigiert

H	=	Henry Konstante
k	=	Ratenkoeffizient einer Reaktion
k_{ae}^{2nd}	=	Ratenkoeffizient der Reaktion zweiter Ordnung mit dem Aerosol
k_w^{1st}	=	Ratenkoeffizient der Reaktion erster Ordnung mit der Wand
Kn	=	Knudsenzahl
l	=	Reaktorlänge
Le	=	Eintrittslänge
M	=	molare Masse
μ	=	Gasviskosität
MR	=	Mischverhältnis
ν	=	Fließgeschwindigkeit
N	=	Anzahlkonzentration aller Partikel
N_{Kanal}	=	Anzahlkonzentration aller Partikel in einem Messkanal
NAT	=	Salpetersäure Trihydrat
$[NO]_0$	=	NO Konzentration in Abwesenheit von N_2O_5
$[NO]_t$	=	NO Konzentration in Anwesenheit von N_2O_5
NO_x	=	NO, NO_2
NO_y	=	NO, NO_2 , HNO_3 , N_2O_5 , HONO, NO_3 , HO_2NO_2 , RNO_3 , $ClONO_2$
$[NO_y]_0$	=	NO_y Konzentration in Abwesenheit von Staub
$[NO_y]_t$	=	NO_y Konzentration bei der Kontaktzeit t_{kont}
PAN	=	Peroxyacetylnitrat, $CH_3C(O)OONO_2$
PCS	=	Palas Particle Counter and Sizer
Pe	=	Pecletzahl
ppbv	=	parts per billion Volumen, 10^{-9} mol/mol Luft
pptv	=	parts per trillion Volumen, 10^{-12} mol/mol Luft
PSC	=	polare Stratosphärenwolke
ρ_g	=	Gasdichte
ρ_p	=	Dichte der Partikel
r	=	Radius des Strömungsreaktors
r_p	=	Partikelradius
R	=	Gaskonstante
Re	=	Reynoldszahl
REM	=	Rasterelektronenmikroskop
RH	=	relative Feuchte
s	=	Steigung eines Graphen

skcm	=	Standardkubikzentimeter pro Minute, ml/min bei 273 K und 760 Torr
T	=	Temperatur
τ	=	Lebenszeit
t_{kont}	=	Kontaktzeit
t_{mix}	=	Mischzeit
V_r	=	Reaktorvolumen
VOC	=	volatile organische Verbindungen
χ	=	Formfaktor
Z_{ob}	=	Kollisionsrate eines Moleküls mit einer Oberfläche

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1* Photochemie der Stickoxide in der Troposphäre
- Abbildung 2.2* TOMS Satellitenaufnahme einer Staubwolke von der Sahara kommend, in Richtung Mittel- und Südamerika
- Abbildung 3.1* Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Experimente zur HNO_3 und NO_2 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 3.2* Schematische Darstellung des modifizierten Aufbaus der Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Mineralstaub
- Abbildung 3.3* Rohdaten zur Kontaktzeitmessung
- Abbildung 3.4* Korrelation zwischen Δd und t_{kont}
- Abbildung 3.5* Schematische Darstellung des Palas Rotating Brush Generators
- Abbildung 3.6* Schematische Darstellung des Magnetrührer Generators
- Abbildung 3.7* Anzahlgewichtete Lognormalverteilung von Kalzit mit und ohne Impaktor
- Abbildung 3.8* REM-Aufnahme von Saharastaub
- Abbildung 3.9* REM-Aufnahme von Arizona Teststaub
- Abbildung 3.10* REM-Aufnahme von Quarz
- Abbildung 3.11* REM-Aufnahme von Kalzit
- Abbildung 3.12* Aufbau zur N_2O_5 Darstellung
- Abbildung 3.13* FTIR-Spektrum von N_2O_5
- Abbildung 3.14* Gleichgewicht zwischen N_2O_5 und NO_2 und NO_3
- Abbildung 3.15* Schematische Darstellung des ersten CLD Einlasses
- Abbildung 3.16* Zerfall von N_2O_5 zu NO_2 und NO_3
- Abbildung 3.17* Abnahme von NO durch Reaktion mit NO_3

- Abbildung 3.18* Aufnahmeexperiment von N_2O_5 auf Arizona Teststaub mit dem ersten CLD Einlass
- Abbildung 3.19* Endgültiger CLD Einlass zur indirekten N_2O_5 -Detektion
- Abbildung 3.20* Linearitätstest des CLD für NO-Konzentrationen zwischen $(0,5 \text{ und } 7) \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm³
- Abbildung 3.21* Linearitätstest des CLD für NO-Konzentrationen zwischen $(0,75 \text{ und } 6) \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³
- Abbildung 3.22* Größenverteilung von Saharastaub mit dem PCS gemessen
- Abbildung 3.23* Vergleich zwischen der über den PCS bestimmten Masse und der Masse im Filter
- Abbildung 3.24* Größenverteilung von Saharastaub mit dem ELPI gemessen
- Abbildung 3.25* Größenverteilung von Saharastaub mit dem APS gemessen
- Abbildung 3.26* Massenfraktionsverteilung von Quarz mit dem APS gemessen im Vergleich zu dem BCR Zertifikat
- Abbildung 3.27* Vom APS ermittelte Gesamtoberflächenkonzentration gegen Gesamtoberflächenkonzentration über den mittleren Durchmesser ermittelt
- Abbildung 5.1* Rohdaten eines Wandverlustexperimentes
- Abbildung 5.2* N_2O_5 Änderung bei Änderung der Gaseinlassposition
- Abbildung 5.3* Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Kontaktzeit bei einem Wandverlustexperiment
- Abbildung 5.4* Linearität zwischen $1/k_w$ und dem Druck p
- Abbildung 5.5* Diffusionskoeffizienten D_g für N_2O_5 in Stickstoff in Abhängigkeit zu dem Druck
- Abbildung 6.1* Rohdaten eines Experimentes zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 6.2* Korrelation zwischen N_2O_5 und Saharastaub
- Abbildung 6.3* Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Kontaktzeit für verschiedene Staubkonzentrationen
- Abbildung 6.4* Anzahlgewichtete Größenverteilung von Saharastaub
- Abbildung 6.5* Linearer Zusammenhang zwischen k_{ae} und $k_{ae_{korrr}}$ und der Stauboberfläche eines Experimentes zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 6.6* Oberflächengewichtete Größenverteilung von Saharastaub

- Abbildung 6.7* Effekt der NO_3 Aufnahme auf Saharastaub auf den Ratenkoeffizienten k_{ae}
- Abbildung 6.8* Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Staubkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 6.9* Linearer Zusammenhang zwischen k' und t_{kont} bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 6.10* Linearer Zusammenhang zwischen k' und t_{kont} aller Experimente zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 6.11* FTIR Spektrum zur Untersuchung der Produkte der Reaktion von N_2O_5 mit Saharastaub
- Abbildung 7.1* Korrelation zwischen N_2O_5 und Arizona Teststaub
- Abbildung 7.2* Korrektur des N_2O_5 -Signals bei einem Experiment mit Arizona Teststaub
- Abbildung 7.3* Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Staubkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Arizona Teststaub
- Abbildung 7.4* Linearer Zusammenhang zwischen k' und t_{kont} bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Arizona Teststaub
- Abbildung 7.5* Anzahlgewichtete Größenverteilung von Arizona Teststaub
- Abbildung 7.6* Oberflächengewichtete Größenverteilung von Arizona Teststaub
- Abbildung 7.7* Korrelation zwischen N_2O_5 und Kalzit
- Abbildung 7.8* Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Staubkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Kalzit
- Abbildung 7.9* Linearer Zusammenhang zwischen k' und t_{kont} bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Kalzit
- Abbildung 7.10* Anzahlgewichtete Größenverteilung von Kalzit
- Abbildung 7.11* Oberflächengewichtete Größenverteilung von Kalzit
- Abbildung 7.12* Korrelation zwischen N_2O_5 und Quartz
- Abbildung 7.13* Exponentieller Verlust von N_2O_5 gegen die Staubkonzentration für verschiedene Kontaktzeiten bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Quartz

- Abbildung 7.14* Linearer Zusammenhang zwischen k' und t_{kont} bei einem Experiment zur N_2O_5 -Aufnahme auf Quarz
- Abbildung 7.15* Anzahlgewichtete Größenverteilung von Quarz
- Abbildung 7.16* Oberflächengewichtete Größenverteilung von Quarz
- Abbildung 8.1* Rohdaten eines Experimentes zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 8.2* Staupuls bei einer Gaseinlassposition eines Experimentes zur HNO_3 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 8.3* Experiment zur NO_2 -Aufnahme auf Saharastaub
- Abbildung 8.4* Verlust an NO_2 gegen die Kontaktzeit

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1* Bodennahe Konzentrationen verschiedener NO_y Spezies
- Tabelle 2.2* Partikelemissionen für das Jahr 2000
- Tabelle 2.3* Relative mineralogische Zusammensetzung von Staubproben an verschiedenen Orten
- Tabelle 3.1* Eingabeparameter für die Facsimile Simulation des Gleichgewichts zwischen N_2O_5 und NO_2 und NO_3
- Tabelle 3.2* Eingabeparameter für die Facsimile Simulation zur N_2O_5 -Detektion
- Tabelle 6.1* Ratenkoeffizienten k_{ae} und $k_{ae_{korrr}}$ für verschiedene Staubkonzentrationen eines Experimentes zur N_2O_5 -Aufnahme auf Saharastaub
- Tabelle 6.2* Eingabeparameter für die Facsimile Simulation zum Effekt der NO_3 -Aufnahme auf Saharastaub
- Tabelle 6.3* Aufnahmekoeffizienten γ aller Experimente zur N_2O_5 Aufnahme auf Saharastaub
- Tabelle 7.1* Aufnahmekoeffizienten γ aller Experimente zur N_2O_5 Aufnahme auf Arizona Teststaub
- Tabelle 7.2* Aufnahmekoeffizienten γ aller Experimente zur N_2O_5 Aufnahme auf Kalzit
- Tabelle 7.3* Aufnahmekoeffizienten γ aller Experimente zur N_2O_5 Aufnahme auf Quarz
- Tabelle 9.1* Zusammenfassung der Aufnahmekoeffizienten γ für N_2O_5
- Tabelle 9.2* Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf anderen Substraten