

**Aufbau eines flugzeuggetragenen
Massenspektrometers zur Messung von HNO_3 und
 HONO und Quantifizierung der HNO_3 -Aufnahme
in Eiskristalle in Kondensstreifen und Zirren**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Dominik Schauble
geb. in Singen (Hohentwiel)
Mainz, den 14. Oktober 2010

Mündliche Prüfung: 14. Dezember 2010

Angefertigt am Institut für Physik der Atmosphäre, DLR Oberpfaffenhofen

Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit ist ein Massenspektrometer zur flugzeuggetragenen Messung von HNO_3 und HONO auf dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO aufgebaut worden (AIMS - Atmospheric chemical Ionization Mass Spectrometer). Die Ionisation der HNO_3 - und HONO-Moleküle erfolgt chemisch durch Reaktion mit SF_5^- -Ionen. Basierend auf den Ergebnissen von Laborversuchen wurden die Betriebsparameter optimiert, die Einzelkomponenten im HALO-Rack zusammengestellt und eine Einlassleitung entworfen, die Wandeffekte minimiert und Untergrundmessungen und HNO_3 -Kalibrationen im Flug ermöglicht. Die Empfindlichkeit der Messung von HNO_3 und HONO wurde ebenso im Labor untersucht wie Interferenzen mit Wasserdampf und Ozon. Die HONO-Vergleichskampagne FIONA am Europäischen Photoreaktor (EUPHORE) in Valencia war die erste Messkampagne mit AIMS. Bei den offenen Vergleichsmessungen stimmten die von AIMS gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse innerhalb $\pm 20\%$ mit dem Median von 9 weiteren HONO-Messungen überein. Neben dem Aufbau und der Charakterisierung von AIMS war die Analyse der Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel von Kondensstreifen und Zirren Gegenstand dieser Arbeit. Die Aufnahme von HNO_3 in Kondensstreifeneispartikel wurde erstmals systematisch anhand einer Flugzeugmesskampagne (CIRRUS-III) untersucht. Während CIRRUS-III im November 2006 wurden Zirren und zufällig knapp 40 persistente Kondensstreifen über Deutschland und Nordeuropa beprobt. Die Messungen fanden in Höhen zwischen 10 und 11.5 km und bei Temperaturen zwischen 210 und 230 K statt. Die HNO_3 -Konzentration wurde mit Hilfe von NO_y -Messungen bestimmt. Im Mittel war in Kondensstreifen ein größerer Anteil des Gesamt- HNO_3 in den Eispartikeln gebunden (6 %) als in Zirren (3 %). Das Gasphasenäquivalent des eisgebundenen HNO_3 betrug in Zirren durchschnittlich 6 pmol mol^{-1} , in Kondensstreifen 14 pmol mol^{-1} und in jungen Kondensstreifen (Alter $< 1 \text{ h}$) 21 pmol mol^{-1} . Das Mischungsverhältnis von HNO_3 zu H_2O in Eispartikeln war in Kondensstreifen leicht höher als in Zirren unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen. Ursächlich für die höheren Werte in persistenten Kondensstreifen sind wahrscheinlich die hohen HNO_3 -Konzentrationen in den Abgasfahnen der Flugzeuge bei der Kondensstreifenbildung. Die beobachtete Abnahme des $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisses mit zunehmendem Effektivdurchmesser der Eispartikel deutet an, dass die HNO_3 -Konzentrationen in Eispartikeln von jungen Kondensstreifen durch die Aufnahme von Abgas- HNO_3 in die gefrierenden Aerosolpartikel bestimmt wird. Die Konzentrationen in älteren Kondensstreifen werden zunehmend durch das Vergraben von Umgebungs- HNO_3 in wachsenden Eispartikeln kontrolliert. Diese Studie motiviert die Nutzung persistenter Kondensstreifen als atmosphärisches Labor zur Untersuchung der HNO_3 -Aufnahme in wachsende Eispartikel.

Die Ergebnisse der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel sind zu finden in:

Schäuble, D., Voigt C., Kärcher, B., Stock, P., Schlager, H., Krämer, M., Schiller, C., Bauer, R., Spelten, N., de Reus, M., Szakáll, M., Borrmann, S., Weers, U. and Peter, T.: Airborne measurements of the nitric acid partitioning in persistent contrails, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8189–8197, 2009.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	HNO₃ in der Stickoxid-Ozon-Chemie der Tropopausenregion	7
2.1	NO _x -O ₃ -Chemie	7
2.2	HNO ₃ -Bildung	12
2.2.1	Gasphasenchemie	12
2.2.2	Heterogene Chemie	12
2.3	Aufnahme von HNO ₃ in Eis	13
2.3.1	Kinetik	16
2.3.2	Aufnahme in atmosphärische Eispartikel	18
2.4	HNO ₃ in Kondensstreifen	24
3	Methoden zur Messung von HNO₃	29
3.1	Nylon-Filter/Chemilumineszenzdetektion	29
3.2	Aktive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie - ACIMS	30
3.2.1	Messprinzip	30
3.2.2	Das lineare Quadrupolmassenspektrometer	32
4	Aufbau des flugzeuggetragenen Massenspektrometers AIMS zur Mes-	37
	sung von HNO₃ und HONO	
4.1	Ionenchemie	38
4.1.1	SF ₅ ⁻ -Eduktion	39
4.2	Das Massenspektrometer und seine Parameter	41
4.2.1	Komponenten, Dimensionen, Spannungen und Drücke	41
4.2.2	Totzeitkorrektur	46
4.2.3	Strömungsrohr	49
4.2.3.1	Druck	50
4.2.3.2	Flüsse	51
4.2.4	Massendiskriminierung	53
4.3	Kalibration	57
4.3.1	Auswertemethoden	57
4.3.2	HNO ₃	59
4.3.2.1	Kalibrationsquelle	59
4.3.2.2	Folgeprodukte und Fragmentierung	61
4.3.2.3	Kalibrationsfaktor, Nachweisgrenze und Genauigkeit . . .	65
4.3.3	HONO	70
4.3.3.1	HONO-Kalibrationsquelle und LOPAP	70

4.3.3.2	Feuchteabhängigkeit der HONO-Messung	72
4.4	Beeinflussung der HNO ₃ -Messung durch andere atmosphärische Gase . . .	75
4.4.1	H ₂ O	75
4.4.2	O ₃	79
4.5	Wandeffekte von HNO ₃	81
4.5.1	Ansprech-/Abklingzeit und Transmissionseffizienz	82
4.5.2	Einfluss von Temperatur und Feuchte	84
4.5.3	Fazit	86
4.6	Theorie der permanenten isotopischen Kalibration im Flug	89
4.7	Aufbau des Systems für Flugzeugmessungen	93
4.7.1	Einlassleitung	93
4.7.2	Rackeinbau und Zulassung	97
4.8	Ausblick AIMS	102
5	FIONA - die HONO-Vergleichskampagne an der Reaktionskammer EUPHORE	105
5.1	Hintergrund der Messkampagne FIONA	106
5.2	Bestimmung des Kalibrationsfaktors	107
5.3	Offene Vergleichsmessungen	110
6	HNO₃-Aufnahme in Eispartikel in Kondensstreifen und Zirren während CIRUS-III	115
6.1	Instrumentierung	115
6.1.1	NO _y -Messung	115
6.1.2	Anreicherung von Partikeln im Einlass	116
6.1.3	Wasser- und Partikelmessung	119
6.2	Bestimmung der HNO ₃ -Konzentration	120
6.3	Identifikation von Kondensstreifen und Zirren	122
6.4	HNO ₃ -Partitionierung und Eiswassergehalt in Kondensstreifen und Zirren .	123
6.4.1	HNO ₃ -Partitionierung	126
6.4.2	HNO ₃ /H ₂ O in Eispartikeln	127
6.4.3	Eiswassergehalt	129
6.4.4	Eispartikelkonzentration und Vergleich von Kampagnenmittelwerten	130
6.5	HNO ₃ -Aufnahme in wachsende Eispartikel - Kondensstreifen als atmo- sphärisches Labor	131
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	135
	Anhang	139
	Abbildungsverzeichnis	150
	Tabellenverzeichnis	153
	Literaturverzeichnis	154

Kapitel 1

Einleitung

Die reine Salpetersäure (Summenformel HNO_3) ist bei Raumtemperatur und einem Druck von 1013.25 hPa eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 86 °C. Bei Temperaturen von weniger als -42 °C bildet sie weisse Kristalle. Salpetersäure ist vollständig mit Wasser mischbar (Merck, 2010). In der industriellen Düngemittelproduktion ist HNO_3 mindestens ebenso bekannt wie als atmosphärisches Spurengas. In die öffentliche Wahrnehmung rückte die atmosphärische Salpetersäure Anfang der 70er Jahre als ihr eine Mitverantwortung an der Bildung von saurem Regen zugeschrieben wurde. Dieser führte zu einer Versauerung von Seen in Skandinavien und Nordamerika und dem in der Öffentlichkeit viel beachteten Waldsterben in Mittel- und Nordeuropa.

Die aktuelle Atmosphärenforschung interessiert sich hauptsächlich für die Salpetersäure als wichtigen Bestandteil der Ozonchemie. Ozon ist ein strahlungswirksames Spurengas. Ungefähr 90 % des atmosphärischen Ozons befinden sich in der Stratosphäre in Höhen von ~10–50 km. Die energiereiche Sonnenstrahlung mit Wellenlängen zwischen 220 und 280 nm (UV-C) wird nahezu vollständig durch die Ozonschicht in der mittleren Stratosphäre absorbiert. Vom Strahlungsfluss der für Lebewesen schädlichen UV-B Strahlung (280–320 nm) kommen nur einige Prozent an der Erdoberfläche an (Staehelin et al., 2001). Die stratosphärische Ozonschicht macht ein Leben auf der Erde erst möglich. Die starke Absorption der ultravioletten Strahlung durch das stratosphärische Ozon sorgt für ein Temperaturmaximum zwischen Stratosphäre und Mesosphäre (Stratopause), das die stabile stratosphärische Schichtung begründet (Seinfeld und Pandis, 2006).

Vor allem das troposphärische Ozon wirkt als Treibhausgas. Es absorbiert einen Teil der von der Erdoberfläche abgestrahlten langwelligen Strahlung und emittiert seinerseits Wärmestrahlung Richtung Erde und Weltraum. Ein Teil der von der Erdoberfläche abgestrahlten Energie wird so im System Erdoberfläche-Atmosphäre gehalten (Treibhauseffekt). Verglichen mit anderen langlebigen Treibhausgasen wie Kohlendioxid (CO_2) oder Methan (CH_4) ist Ozon reaktiv und hat dadurch eine relativ kurze Lebenszeit. Seine Verteilung in der Atmosphäre ist deshalb heterogen und wird sowohl von chemischen als auch von dynamischen Vorgängen bestimmt (Seinfeld und Pandis, 2006).

Die aktiven Stickoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) spielen bei der Bildung und Zerstörung von Ozon eine entscheidende Rolle. Neben dem Eintrag von stratosphärischem Ozon ist die Photolyse von NO_2 die wichtigste Ozonquelle in der Troposphäre (Jacob, 2000). NO_x wirkt bei der Bildung von troposphärischem Ozon als Katalysator. Es wird weder erzeugt noch verbraucht. Der Übergangsbereich zwischen der labil geschichteten Troposphäre und

der stabil geschichteten Stratosphäre wird als Tropopause bezeichnet. Sie befindet sich in mittleren Breiten in einer Höhe von 8–12 km. In dieser Höhe gibt es weniger Senken für die ausgestoßenen Spurengase und Partikel, sodass deren Lebenszeit erhöht ist. Eine Hauptquelle der aktiven Stickoxide in der Tropopausenregion der nördlichen mittleren Breiten ist der Flugverkehr (Brasseur et al., 1998; Grewe et al., 2001). Daneben spielen der konvektive Transport von am Boden emittiertem NO_x , die Produktion von NO_x in Blitzen und der Eintrag von stratosphärischem NO_x eine wichtige Rolle. Obwohl der Anteil der Flugverkehrsemissionen an den gesamten anthropogenen Emissionen relativ klein ist (3 % im Falle von NO_x , Schumann (1997)), ist der Einfluss des Flugverkehrs auf das Klima doch signifikant. Der Flugverkehr emittiert direkt in der Tropopausenregion, während sämtliche anderen anthropogenen Emissionen an der Erdoberfläche stattfinden. Den potentiell größten Einfluss auf das Klima haben vom Luftverkehr induzierte Zirren gefolgt von den CO_2 -Emissionen und der erhöhten Ozonproduktion durch NO_x -Emissionen (Lee et al., 2009). Bei den tiefen NO_x -Hintergrundkonzentrationen in der oberen Troposphäre ($[\text{NO}_x] \approx 20\text{--}200 \text{ pmol mol}^{-1}$) nimmt die Ozonproduktion mit steigender NO_x -Konzentration stark zu (Wennberg et al., 1998). Ozon hat in der Tropopausenregion eine erhöhte Strahlungswirksamkeit. Die Oberflächentemperatur reagiert sehr sensitiv auf Änderungen der Ozonkonzentration in dieser Region (Forster und Shine, 1997). Abgesehen vom Emissionsort sprechen die Wachstumsraten des Luftverkehrs für eine zunehmende Bedeutung des Luftverkehrs für die Atmosphäre und das Klima. Airbus (2007) geht davon aus, dass sich die globale zivile Flugzeugflotte von 20 500 Flugzeugen im Jahr 2006 auf 40 500 Flugzeuge im Jahr 2026 nahezu verdoppeln wird. Von 2000 bis 2007 nahmen die geflogenen Personenkilometer um 38 % zu trotz Einsturz des World Trade Centers und SARS. Für den Treibstoffverbrauch im Jahre 2050 wird ein Anstieg um einen Faktor 2.7–3.9 relativ zum Jahr 2000 prognostiziert (Lee et al., 2009).

Die wichtigsten Reservoirgase für die von Flugzeugen und von anderen anthropogenen und natürlichen Quellen freigesetzten aktiven Stickoxide sind HNO_3 und PAN (Peroxyacetylnitrat). Als Reservoirgas nimmt HNO_3 im Gegensatz zu NO_x nicht direkt an der Produktion oder dem Abbau von Ozon teil. In der oberen Troposphäre ist die mittlere Lebenszeit von HNO_3 in Bezug auf die photolytische Rückumwandlung zu NO_x mehrere Wochen (Jacob, 2000). Ein besonderes Merkmal von HNO_3 ist dessen sehr gute Wasserlöslichkeit. Deshalb ist in der Troposphäre die Nassdeposition eine wichtige Senke für HNO_3 .

Durch Reaktion mit Ammoniak (NH_3) kann HNO_3 Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) bilden. Ammoniumnitrat liegt bei kleinen relativen Feuchten als Feststoff und bei großen relativen Feuchten in flüssiger Lösung vor. Es spielt als Bestandteil von Aerosolpartikeln eine Rolle. Darüber hinaus bildet HNO_3 zusammen mit Wassermolekülen bei Temperaturen unterhalb 205 K Salpetersäuretrihydrat-Partikel (NAT - nitric acid trihydrate) (Peter, 1997). Diese tiefen Temperaturen werden im Winter in der polaren Stratosphäre erreicht. Bei Temperaturen oberhalb des Frostpunktes spielt HNO_3 für die Bildung von polaren Stratosphärenwolken (PSC - polar stratospheric cloud) eine entscheidende Rolle (Peter, 1997). Auf der Oberfläche der PSC-Partikel werden Halogenreservoirgase wie HCl und ClONO_2 zum katalytischen Abbau von Ozon aktiviert (Solomon et al., 1986). Gleichzeitig ist die Deaktivierung der ozonabbauenden Halogenradikale durch Stickoxide unterdrückt, weil die NO_x -Konzentration durch Reaktion zu HNO_3 reduziert ist. Das führt in jedem Frühjahr zu einem massiven Abbau von Ozon über den Polen. In den 80er Jahren des

letzten Jahrhunderts wurden erstmals sehr tiefe Ozonkonzentrationen über der Antarktis gemessen (Farman et al., 1985). Dieses Phänomen wurde unter dem Begriff „Ozonloch“ einer breiten Öffentlichkeit bekannt. Als Folge der Verabschiedung des Montreal Protokolls im Jahre 1987 wurden die Vorläufersubstanzen (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe) der zum Ozonabbau führenden Halogenverbindungen aus Kühlschränken und Spraydosen verbannt. Damit wurde die Voraussetzung für die Erholung der globalen Ozonschicht bis 2020–2060 geschaffen (Austin und Scinocca, 2010).

In der oberen Troposphäre sind es vor allem die Eispartikel von Zirren und Kondensstreifen, die HNO_3 aufnehmen. Zirren sind hohe Eiswolken. Sie bilden sich meist unterhalb der Tropopause und haben einen globalen Bedeckungsgrad von $\sim 19\%$ (Rossow und Schiffer, 1999). Zirren reflektieren einerseits kurzwellige Sonnenstrahlung. Andererseits absorbieren sie die von der Erdoberfläche und der darunter liegenden Atmosphäre emittierte langwellige Strahlung und strahlen einen Teil davon wieder Richtung Erde ab. Netto wirken Zirren leicht erwärmend auf das System Atmosphäre-Erdoberfläche (Solomon et al., 2007).

Kondensstreifen sind ebenfalls Eiswolken. Allerdings entstehen sie nicht natürlich sondern durch Emission von Wasserdampf und Aerosolpartikeln durch Flugzeuge. Damit sich Kondensstreifen bilden, muss die Umgebungsluft kalt sein (Schumann, 1996). Persistent (langlebig) sind sie nur, wenn die Luftmasse, in der sie sich bilden, übersättigt in Bezug auf Eis ist.

Durch die Bildung von HNO_3 aus NO_x und die anschließende Aufnahme von Salpetersäure in die Eispartikel von Kondensstreifen und Zirren werden Stickoxide aus der Gasphase entfernt (Denoxifizierung). Die Eispartikel können bei ausreichender Größe aus-sedimentieren, was eine Abnahme der Konzentration der reaktiven Stickstoffverbindungen ($\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{HONO} + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4 + \text{PAN} \dots$) in der oberen Troposphäre zur Folge hat (Denitrifizierung). Das wiederum mindert die Ozonproduktion.

Lawrence und Crutzen (1998) kamen unter der Annahme einer effektiven Aufnahme von HNO_3 in Eis zu dem Schluss, dass es zu einer signifikanten Umverteilung von HNO_3 durch sedimentierende Eispartikel kommen kann. von Kuhlmann und Lawrence (2006) haben mit Hilfe eines globalen Chemie-Transport-Modells gezeigt, dass die Aufnahme von Salpetersäure in Zirruseispartikel zu einer signifikanten großskaligen Reduktion der HNO_3 -Gasphasenkonzentration in der Tropopausenregion führen kann. Diese Reduktion resultiert in einer Abnahme der Ozonkonzentration in der Tropopausenregion der nördlichen mittleren Breiten um 2–3 %. Die Abnahme der Ozonproduktion als Folge der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel wurde von Meier und Hendricks (2002) mit einem chemischen Boxmodell untersucht. Die Bedeutung der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel von Zirren für die Ozonchemie hängt danach stark von der Größe des Aufnahmekoeffizienten ab. Für große Aufnahmekoeffizienten kann die Ozonkonzentration laut ihrer Studie lokal um bis zu 14 % abnehmen.

Die Wechselwirkung von HNO_3 mit Zirruseispartikeln wurde in zahlreichen Flugzeugmesskampagnen untersucht, die von den Tropen bis in die Arktis reichten (z.B. Weinheimer et al. (1998); Popp et al. (2004); Ziereis et al. (2004)). Voigt et al. (2006) haben diese Messungen zusammengefasst. Sie haben mittlere HNO_3 zu H_2O Molverhältnisse ($[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$) in Zirren und mittlere eisgebundene Anteile an der Gesamtsalpetersäure ($[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{HNO}_3^{\text{tot}}]$) verglichen. Die Zunahme dieser Größen mit abnehmender Temperatur haben Kärcher und Voigt (2006) mit einem Modell erklärt, das die Aufnahme

von HNO_3 in wachsende Eiskristalle beschreibt (*Trapping*, Kärcher und Basko (2004)). *Trapping* umfasst den kombinierten Effekt von Anlagerung und Desorption von Molekülen auf/von einer Eiskristalloberfläche, die durch Deposition von Wasser aus der Gasphase wächst. Bei diesem Prozess können adsorbierte Moleküle im Eispartikel vergraben werden.

Durch die Emission von NO_x und Aerosolpartikeln, die Eiskristallbildung initiieren können, herrschen in der Abgasfahne von Flugzeugen bzw. im Kondensstreifen andere Bedingungen in Bezug auf die NO_x - HNO_3 - O_3 -Wechselwirkung als in natürlichen Zirren. Wenige Meter hinter dem Triebwerksausgang sind die maximalen HNO_3 -Mischungsverhältnisse nach Simulationen von Kärcher et al. (1996) ca. $200 \text{ nmol mol}^{-1}$. Durch Einmischen von Umgebungsluft nimmt das modellierte HNO_3 -Mischungsverhältnis innerhalb von fünf Sekunden auf ungefähr 5 nmol mol^{-1} ab. Arnold et al. (1992) und Tremmel et al. (1998) haben gasförmiges HNO_3 in jungen Abgasfahnen (10–75 s) von Linienflugzeugen gemessen. Die Messungen von Arnold et al. (1992) ergaben, dass nur $\sim 0.05\%$ der emittierten aktiven Stickoxide innerhalb der ersten Sekunden zu HNO_3 oxidiert wurden, was HNO_3 -Mischungsverhältnissen von $\sim 0.5 \text{ nmol mol}^{-1}$ entsprach. Kärcher (1996) zeigte mit Hilfe von mikrophysikalischen Simulationen, dass die gasförmige Salpetersäure effektiv in die vom Flugzeug emittierten Aerosolpartikel und die Eispartikel während der Kondensstreifenbildung aufgenommen wird. Gao et al. (2004) und Popp et al. (2004) haben HNO_3 in den Eispartikeln des vom Forschungsflugzeug WB-57 produzierten Kondensstreifens nachgewiesen. Die Messungen fanden in den Subtropen in Höhen zwischen 14 und 15 km statt. Die Temperaturen lagen bei 195–205 K. Sie haben eine Abnahme des gasförmigen HNO_3 im Kondensstreifen beobachtet, die Menge an partikelgebundenem HNO_3 allerdings nicht quantifiziert. Messungen des HNO_3 -Gehalts in Eispartikeln von Kondensstreifen sind erstmals von Schäuble et al. (2009) (Teil dieser Arbeit) veröffentlicht worden. Insbesondere die Betrachtung von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ als Funktion des effektiven Eispartikeldurchmessers, der ein Proxy für das mikrophysikalische Alter der persistenten Kondensstreifen ist, kann zu einem besseren Verständnis des Aufnahmeprozesses von HNO_3 in Eis beitragen. Dieses Verständnis ist noch unzureichend, was eine entsprechende Unsicherheit der Auswirkungen der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel von Zirren auf die Ozonchemie zur Folge hat.

In der Vergangenheit wurden die zur Analyse der HNO_3 -Aufnahme verwendeten HNO_3 -Konzentrationen vielfach (so auch in dieser Arbeit) aus NO_y -Messungen abgeleitet. Direkte, zeitlich hochaufgelöste in-situ-Messungen der gasförmigen wie auch der in Eispartikeln gebundenen Salpetersäure können die Unsicherheit der gemessenen HNO_3 -Konzentrationen reduzieren und die Aussagen zur HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel von Kondensstreifen und Zirren konsolidieren. Das neue deutsche Forschungsflugzeug HALO kann mit einer Reichweite von über 8000 km und einer maximalen Flughöhe von ungefähr 15.5 km in Regionen der Atmosphäre vorstoßen, in denen durch die tiefen Temperaturen eine effektive Umverteilung von HNO_3 durch Eispartikel stattfinden kann. Es sind dies die tropische Tropopausenregion (*engl.* tropical tropopause layer) in ca. 15–18 km Höhe, in der sich häufig und weit verbreitet Zirren bei sehr tiefen Temperaturen bilden und die untere Stratosphäre der Polargebiete, in die HNO_3 -reiche PSC-Partikel einsedimentieren können. Durch die maximale HALO-Nutzlast von drei Tonnen können die genannten Prozesse mit einer umfassenden Instrumentierung untersucht werden.

Eine Methode, die schon seit Jahren zur flugzeuggestützten Messung von HNO_3 und

anderen Spurengasen genutzt wird und immer noch wachsendes Interesse erfährt, ist die chemische Ionisationsmassenspektrometrie (CIMS). Sie zeichnet sich einerseits durch eine große Vielseitigkeit aus, was die Messung verschiedener Spurengase angeht (Huey, 2007). Andererseits ist CIMS eine sehr schnelle aber dennoch höchst empfindliche Messmethode, mit der Spurengasmischungsverhältnisse im pmol mol^{-1} -Bereich detektiert werden können. Die Moleküle des zu messenden Spurengases reagieren bei CIMS mit künstlich produzierten Ionen und bilden Produktionen. Diese werden mit Hilfe eines Massenspektrometers gefiltert und selektiv detektiert. Auf diese Weise können verschiedene Spurengase quasi-simultan gemessen werden.

Ihre Ursprünge in der Atmosphärenforschung hat die chemische Ionisationsmassenspektrometrie in der Detektion von natürlichen Ionen in der Stratosphäre mit Hilfe von raketen- und ballongestützten Massenspektrometern (Arnold et al., 1977). Darauf aufbauend wurden die Konzentrationen von neutralen stratosphärischen Gasen aus der Ionenkonzentration abgeleitet (Arnold et al., 1980). Auf diese Weise konnten die Konzentrationen von Wasserdampf, Schwefelsäure und Salpetersäure in der Stratosphäre auf einen Faktor 2 genau gemessen werden. Die zeitliche Entwicklung und die Möglichkeiten der chemischen Ionisationsmassenspektrometrie sind in Review-Artikeln von Viggiano (1993) und Huey (2007) zusammengefasst.

HNO_3 wurde bereits mit einer Vielzahl verschiedener Eduktionen (diese reagieren mit dem Spurengas) gemessen (Abschnitt 4.1). In der jüngeren Vergangenheit fanden z.B. flugzeuggestützte HNO_3 -Messungen mit CO_3^- -, SiF_5^- - und SF_5^- -Ionen statt (Hunton et al., 2005; Neuman et al., 2004; Popp et al., 2004; Marcy et al., 2005). Während der Messkampagne CONCERT im Herbst 2008 hat unsere Gruppe mit der SF_5^- -Ionenchemie und einer Ionenfalle als Detektionseinheit erfolgreiche Messungen von HONO, SO_2 , HCl und HNO_3 mit dem DLR-Forschungsflugzeug Falcon durchgeführt (Jurkat et al., 2010; Jurkat, 2010). HONO spielt vor allem in der unteren Troposphäre als Quelle des OH-Radikals und im Abgasstrahl von Flugzeugen eine Rolle.

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war es ein kommerzielles Massenspektrometer zu einem flugzeuggestützten System (AIMS - Atmospheric chemical Ionization Mass Spectrometer) zu erweitern, mit dem HNO_3 - und HONO-Messungen auf HALO durchgeführt werden können. AIMS sollte für Messungen in der Tropopausenregion optimiert werden und in der Lage sein, mit einer hohen Genauigkeit und zeitlichen Auflösung HNO_3 , HONO und andere Spurengase (z.B. SO_2 , HCl) zu messen.

Das zweite Ziel war, gestützt auf Daten einer Flugzeugmesskampagne, einen Beitrag zu einem besseren Prozessverständnis der HNO_3 -Aufnahme in atmosphärische Eispartikel zu leisten. Zu diesem Zweck wurde erstmals der HNO_3 -Gehalt in Eispartikeln von Kondensstreifen quantifiziert. Darüber hinaus wurden Unterschiede zwischen Kondensstreifen und Zirren in Bezug auf die HNO_3 -Aufnahme untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Im zweiten Kapitel wird der wissenschaftliche Hintergrund dieser Arbeit ausführlicher vorgestellt. Dabei wird auf die Stickoxid-Ozon-Chemie der Tropopausenregion eingegangen. Neben der Gasphasenchemie und der heterogenen Chemie liegt ein besonderes Augenmerk auf der Aufnahme von HNO_3 auf/in Eispartikel. Im dritten Kapitel folgt eine grundlegende Darstellung der beiden HNO_3 -Messmethoden, die in dieser Arbeit vorkommen. In Kapitel vier werden die Labormessungen dargestellt, die zur Charakterisierung von AIMS durchgeführt

wurden. Der Aufbau des Systems für Flugzeugmessungen wird im Detail beschrieben. Aufgrund erheblicher Zeitverzögerungen bei der Aufnahme des wissenschaftlichen Betriebs von HALO, fand die erste Kampagne mit AIMS nicht in der Luft sondern am Boden statt. Vorläufige Ergebnisse dieser Messungen bei der HONO-Vergleichskampagne FIONA am Europäischen Photoreaktor in Valencia werden im fünften Kapitel gezeigt. Die Bedeutung von HONO für die Atmosphäre wird in der Einleitung dieses Kapitels diskutiert. In Kapitel sechs wird die Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel von Kondensstreifen und Zirren untersucht. Die gezeigten Ergebnisse basieren auf Daten einer Flugzeugmesskampagne aus dem Jahre 2006 (CIRRUS-III). Die gemessene HNO_3 -Aufnahme wird mit Modellergebnissen verglichen. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, mit den entscheidenden Folgerungen, die aus dieser Dissertation gezogen werden können und mit Vorschlägen für zukünftige Arbeiten.

Kapitel 2

HNO₃ in der Stickoxid-Ozon-Chemie der Tropopausenregion

In diesem Kapitel werden die Prozesse beschrieben, die die Ozonkonzentration in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre bestimmen. Der spezielle Fokus liegt auf den nördlichen mittleren Breiten, da die in dieser Arbeit gezeigten Messungen in dieser Region stattfanden und auch die ersten HALO-Missionen dort geplant sind. Dabei wird vertieft auf die Rolle der NO_x- (NO_x=NO+NO₂) und HO_x-Radikale (HO_x=OH+HO₂) bei der Bildung und Zerstörung von Ozon eingegangen. Die Bedeutung von HNO₃ für die Ozonchemie ist eng verbunden mit heterogenen Prozessen, die im Anschluss an die Gasphasenchemie behandelt werden. Kenntnisse der unreaktiven Aufnahme von HNO₃ in/auf Eispartikel und der speziellen Situation in Kondensstreifen sind für ein Verständnis der in dieser Arbeit folgenden Ergebnisse unerlässlich. Diese Themen werden deshalb am Ende dieses Kapitels in der nötigen Tiefe angesprochen.

2.1 NO_x-O₃-Chemie

Ungefähr 90 % des atmosphärischen Ozons befinden sich in der Stratosphäre. Ursache dafür ist, dass die größte Ozonproduktion in der mittleren und oberen Stratosphäre der Äquatorregion stattfindet (Johnston, 1975). Vor allem oberhalb von ~30 km wird Ozon im Chapman-Zyklus durch Photodissoziation von molekularem Sauerstoff gebildet (Reaktionen 2.1-2.5, Chapman (1930)). Von dort aus wird das Ozon über die Brewer-Dobson-Zirkulation pol- und abwärts transportiert.



O(^3P) ist atomarer Sauerstoff im Grundzustand und M ist ein Kollisionspartner (in der Atmosphäre meistens N₂ oder O₂), der die bei der Reaktion freiwerdende Energie aufnimmt. O(^1D) (angeregter Sauerstoff) wird durch Stöße mit N₂ und O₂ sehr schnell in O(^3P) umgewandelt. Die Reaktionen (2.2) und (2.3, 2.4) laufen rasch ab, sodass sich innerhalb

kürzester Zeit ein Gleichgewicht zwischen O und O_3 einstellt. Deshalb werden diese beiden Stoffe zu der Stofffamilie O_x (*engl.* odd oxygen) zusammengefasst. Reaktion 2.5 ist zwar eine echte Senke für O_x , allerdings steht sie in Konkurrenz zu der ozonbildenden Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit molekularem Sauerstoff (Reaktion 2.2). Welcher Prozess dominiert, hängt von der Höhe, der geographischen Breite, der Jahres- und der Tageszeit ab.

Der angeregte atomare Sauerstoff, der teilweise bei der Photolyse von Ozon gebildet wird (Reaktion 2.4), kann durch Reaktion mit Wasser das Hydroxylradikal (OH) bilden (Levy, 1971):



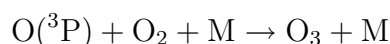
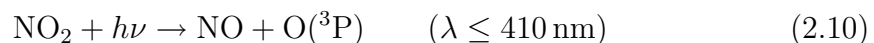
Die Photolyse von Aldehyden (RCHO , R ist ein organischer Rest), Aceton und salpetriger Säure (HONO) sind weitere OH-Quellen, die unter bestimmten Bedingungen von Bedeutung sein können. Das OH-Radikal ist das wichtigste Oxidationsmittel der Atmosphäre. Es spielt in den Ozonbildungszyklen, die im Folgenden erläutert werden, eine zentrale Rolle. Allerdings kann OH auch ozonzerstörend wirken. Bei der eben genannten OH-Bildungssequenz wird pro gebildetem OH-Radikal bereits ein halbes O_3 -Molekül verbraucht. Darüber hinaus kann Ozon im HO_x -Zyklus abgebaut werden (Wennberg et al., 1994):



Diese Sequenz ist vor allem in der unteren Stratosphäre von Bedeutung.

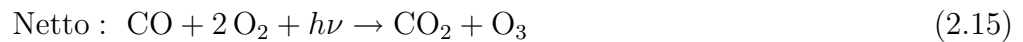
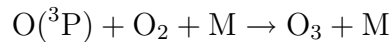
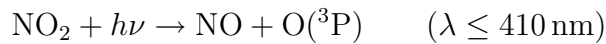
In der oberen Troposphäre sind es andere Prozesse und Reaktionen, die die Ozonchemie bestimmen. Der Transport von stratosphärischem Ozon über die Tropopause hinweg ist je nach Jahreszeit für einen Anteil von 20–60 % des gesamten Ozons in der oberen Troposphäre der nördlichen mittleren Breiten verantwortlich (Wang et al., 1998). Daneben ist vor allem im Sommer die photochemische in-situ-Produktion von Ozon eine wichtige Ozonquelle in der oberen Troposphäre. Die photochemische Ozonbildung in tieferen Regionen der Troposphäre spielt ebenfalls eine gewisse Rolle. Das dort produzierte Ozon wird durch konvektive oder synoptische Hebungsvorgänge innerhalb der Troposphäre nach oben transportiert. Typische Ozonmischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre der nördlichen mittleren Breiten liegen zwischen 40 und 80 nmol mol^{-1} (Logan, 1999). Mit zunehmender Höhe nimmt das Ozonmischungsverhältnis zu. Dieser positive vertikale Gradient steigt oberhalb der Tropopause stark an.

Ein geschlossenes System, in dem die aktiven Stickoxide und Ozon enthalten sind, würde durch die Reaktionen 2.10, 2.2 und 2.11 bestimmt:



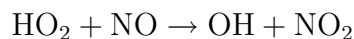
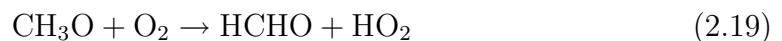
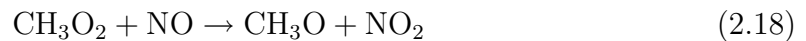
Ein solches System würde nach einer gewissen Zeit einen photostationären Gleichgewichtszustand erreichen. Die Konzentrationen der beteiligten Stoffe wären konstant. Es fände also weder eine Ozonproduktion noch ein Ozonabbau statt.

In der oberen Troposphäre kann NO₂ aber zusätzlich durch Reaktionen erzeugt werden, die nicht mit einem O₃-Abbau einhergehen, was zu einer Netto-Bildung von Ozon führt. Abbildung 2.1 zeigt eine umfassende Darstellung der verschiedenen Kreisläufe, die an der Ozonbildung in der Troposphäre beteiligt sind. Auch wenn das Schema auf den ersten Blick unübersichtlich erscheint, so laufen die Reaktionen doch nach einem bestimmten Muster ab. Zunächst reagiert das OH-Radikal vorzugsweise mit Methan, Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen, CO oder Aldehyden. Durch Reaktion der Produkte mit Sauerstoff entsteht das Hydroperoxiradikal (HO₂) oder andere Peroxide (RCH₂O₂). Die Peroxide oxidieren NO zu NO₂. Sie selbst werden entweder direkt oder über einen Zwischenschritt zu OH reduziert. Das OH-Radikal wird also recycelt und der Kreislauf kann von vorne beginnen. Ozon wird durch die Photolyse von NO₂ (Reaktion 2.10) und die anschließende Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit molekularem Sauerstoff (Reaktion 2.2) gebildet. Der genannte Zyklus ist hier vollständig am Beispiel der Oxidation von CO aufgeführt (Crutzen, 1973):



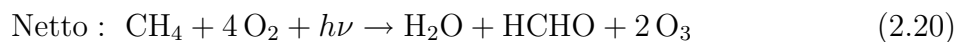
Die Stickoxide dienen als Katalysator der Ozonbildung. Sie werden weder gebildet noch verbraucht. Netto werden Kohlenmonoxid (CO) und molekularer Sauerstoff (O₂) in Kohlendioxid (CO₂) und Ozon (O₃) umgewandelt. Für typische Mischungsverhältnisse der oberen Troposphäre ([NO_x] ≈ 20-200 pmol mol⁻¹, Emmons et al., 2000) dominiert die Ozonbildung durch HO₂ (Reaktion 2.14) gegenüber der Ozonzerstörung durch HO₂ (Reaktion 2.8) (Abb. 2.2 b) und c)).

Bei der Oxidation von Methan werden Methan und Sauerstoff zu Wasser, Formaldehyd (HCHO) und Ozon umgesetzt (Crutzen, 1973). Die relevanten Reaktionen sind hier nur bis zur Bildung von NO₂ dargestellt. Die weiteren Schritte bis zur Ozonbildung wurden bereits genannt.



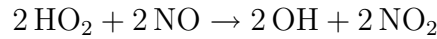
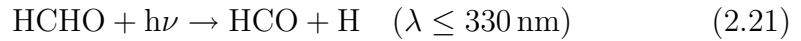
.

.



Das in diesem Zyklus gebildete Formaldehyd kann durch Reaktion mit dem OH-Radikal

oder durch Photolyse einen weiteren Ozonbildungszyklus initiieren:

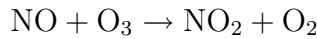


.



Abbildung 2.2 verdeutlicht, dass für typische Bedingungen der oberen Troposphäre in nördlichen mittleren Breiten durch die dargestellten Zyklen eine Nettoproduktion von O₃ stattfindet.

Bei niedrigen HO_x-Konzentrationen wird nur sehr wenig NO₂ über die Reaktion von NO mit Peroxiden gebildet. Wenn zusätzlich atomarer Sauerstoff vorliegt, bildet die Reaktion von NO₂ mit diesem eine NO-Quelle ohne O₃-Bildung. Das führt zu einer Ozonzerstörung. Dieser ozonabbauende NO_x-Zyklus umfasst folgende Reaktionen (Crutzen, 1970):



In der oberen Troposphäre spielt dieser Kreislauf nur eine sehr untergeordnete Rolle, da die wenigen vorhandenen Sauerstoffatome bevorzugt mit O₂ zu Ozon zurückreagieren. Dagegen ist der NO_x-Zyklus in der mittleren und oberen Stratosphäre eine Hauptkomponente des Ozonabbaus.

Durch Reaktion von NO₂ mit O₃ kann das Nitratradikal (NO₃) gebildet werden (Wayne et al., 1991):



NO₃ photolysiert tagsüber innerhalb von Sekunden. Nachts kann es durch Reaktion mit NO₂ das Stickoxidreservoirgas Distickstoffpentoxid (N₂O₅) bilden:

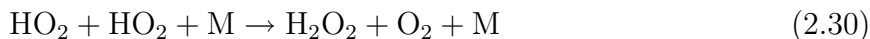
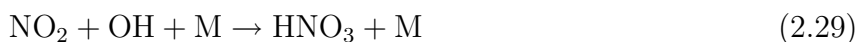


Die Edukte und das Produkt befinden sich innerhalb weniger Minuten in einem thermischen Gleichgewicht. Die Lebenszeit von N₂O₅ in Bezug auf die Photolyse beträgt Wochen in der oberen Troposphäre (Seinfeld und Pandis, 2006). Bei Dunkelheit kann sich N₂O₅ durch die zunehmende NO₃-Konzentration anreichern und heterogen an Partikeln zu HNO₃ reagieren (Abschnitt 2.2.2). N₂O₅ ist nachts und tagsüber bei geringer Sonneneinstrahlung (Winter in hohen Breiten) ein wichtiges Reservoirgas für die aktiven Stickoxide. Es gehört zusammen mit NO_x, HONO, HNO₃, HNO₄, PAN (Peroxyacetylnitrat), ... zur Familie der reaktiven Stickstoffverbindungen, die unter dem Kürzel NO_y bekannt ist.

2.2 HNO_3 -Bildung

2.2.1 Gasphasenchemie

Abgesehen von den Ozonbildungsmechanismen verdeutlicht Abbildung 2.1, dass es drei wichtige Abbruchreaktionen gibt, die die Ozonbildung mindern können (z.B. Wennberg et al., 1998):



Durch Reaktion (2.29) werden sowohl NO_x als auch HO_x abgebaut. Die zusätzliche OH-Senke sorgt dafür, dass weniger Peroxidradikale aus der Oxidation von z.B. CO gebildet werden. Das wiederum reduziert die Produktion von NO_2 über die Reaktion von NO mit Peroxiden. Reaktion (2.29) steht als NO_2 -Senke in direkter Konkurrenz zur NO_2 -Photolyse, die im Weiteren zur Ozonbildung führt. Aus diesem Grund wird die Ozonproduktion durch die Bildung von HNO_3 unmittelbar reduziert.

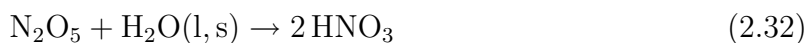
Die Reaktion von NO_2 mit OH ist die wichtigste Gasphasenreaktion, die HNO_3 produziert. Daneben kann HNO_3 zu einem kleineren Teil aus der Reaktion von NO mit HO_2 hervorgehen (Butkovskaya et al., 2005), der Ratenkoeffizient ist allerdings noch unsicher. Cariolle et al. (2008) haben diese Reaktion in ein 3-D Chemie-Transport-Modell implementiert. Die größten Veränderungen ergaben sich in der tropischen oberen Troposphäre. Dort wurden Erhöhungen der HNO_3 -Konzentration von 25 % simuliert. Die Abnahme der NO_x - und HO_x -Konzentrationen war in der gesamten Troposphäre signifikant. Sie erreichte ebenfalls in der tropischen oberen Troposphäre ihr Maximum (-25 % bzw. -20 %). Die Berücksichtigung dieser neuen HNO_3 -bildenden Abbruchreaktion bei der Ozonbildung resultierte in um 5–12 % verminderten troposphärischen Ozonkonzentrationen.

Bei der Betrachtung weiterer wichtiger Quellen der Salpetersäure tritt die heterogene Chemie in den Vordergrund.

2.2.2 Heterogene Chemie

Eine Reaktion wird als heterogen bezeichnet, wenn die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vorliegen. In der Atmosphäre befindet sich meist ein Stoff in der Gasphase und sein Reaktionspartner in der flüssigen oder festen Phase. Diese flüssige bzw. feste Phase bilden in der oberen Troposphäre Aerosolpartikel und Eispartikel in Zirren und Kondensstreifen (Abschnitt 2.3).

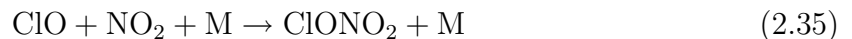
Die wichtigste Reaktion zur heterogenen Bildung von HNO_3 in der UTLS (*engl.* upper troposphere/ lowermost stratosphere) oder Tropopausenregion ist die N_2O_5 -Hydrolyse (z.B. Hendricks et al., 1999):



Da das NO_3 -Radikal als Vorläufer von N_2O_5 sehr schnell photolysiert (Abschnitt 2.1), wird die Bildung von HNO_3 insbesondere nachts und im Winter in hohen Breiten durch die N_2O_5 -Hydrolyse dominiert (Dentener und Crutzen, 1993). In der unteren Stratosphäre

läuft die N_2O_5 -Hydrolyse auf der Oberfläche des Sulfataerosols (Abschnitt 2.3) ab. In der oberen Troposphäre spielt die N_2O_5 -Hydrolyse auf Aerosolpartikeln ebenfalls eine gewisse Rolle. Allerdings dient dort beim Auftreten von Zirren auch die Eispartikeloberfläche als Reaktionsort. Zwar ist der Aufnahmekoeffizient (auch Reaktionswahrscheinlichkeit) γ für flüssige Oberflächen etwas größer (0.1, Hanson et al. (1994)) als für Eisoberflächen (0.024, Hanson und Ravishankara (1991)), aber die Eispartikeloberflächendichte in Zirren oder Kondensstreifen kann die Aerosolpartikeloberflächendichte um Größenordnungen übersteigen (Schröder et al., 2000).

HNO_3 wird in weiteren heterogenen Reaktionen gebildet (Reaktionen 2.33-2.34). Diese gelangten durch die Erforschung der Ursachen des Ozonlochs über der Antarktis stark in den Fokus der Atmosphärenwissenschaft (Solomon et al., 1986). Da das Produkt HNO_3 stabiler ist als das Edukt und NO_x -Reservoir ClONO_2 (Reaktion 2.35), wird NO_x effektiv aus der Gasphase beseitigt. Darüber hinaus werden aktive Chlorverbindungen gebildet, die photolysieren und Ozon zerstören können. Die genannten Reaktionen finden in der unteren polaren Stratosphäre auf den Partikeln von polaren Stratosphärenwolken statt. Es gibt Anzeichen dafür, dass in der Tropopausenregion der mittleren Breiten eine Chloraktivierung an unterkühlten ternären Lösungströpfchen (H_2O - HNO_3 - H_2SO_4) und an Zirruseispartikeln beobachtet wurde (Keim et al., 1996; Borrmann et al., 1997). Auch Modellstudien ergaben, dass Chlorverbindungen an Eispartikeln von Zirren aktiviert werden könnten (Borrmann et al., 1996; Solomon et al., 1997).



Die oben genannten Reaktionen finden in analoger Form auch statt, wenn mindestens ein Chloratom durch ein Bromatom ersetzt wird. Laut einer Boxmodellstudie von Hendricks et al. (1999) sind heterogene Reaktionen von Bromverbindungen wichtiger für die Ozonchemie der oberen Troposphäre als die korrespondierenden Chlor-Reaktionen. Durch die relativ kleinen Konzentrationen von ClONO_2 und BrONO_2 in der oberen Troposphäre spielen die Reaktion 2.33 und 2.34 und die entsprechenden Reaktionen mit Brom nur eine untergeordnete Rolle für das HNO_3 -Budget.

Die in der Gasphase oder durch heterogene Reaktionen gebildete Salpetersäure kann in Aerosol- und Eispartikel von Zirren aufgenommen werden. Die Aufnahme von HNO_3 insbesondere in Eispartikel soll im nächsten Abschnitt eingehender betrachtet werden, da sie die wichtigste Senke für gasförmiges HNO_3 in der oberen Troposphäre darstellt.

2.3 Aufnahme von HNO_3 in Eis

HNO_3 ist ein stark polares Molekül mit einem Dipolmoment von 2.7 Debye (im Vergleich: das Dipolmoment von Wasser ist 1.84 D). Die Löslichkeit im polaren Lösungsmittel Wasser nimmt mit steigender Polarität des zu lösenden Stoffes zu. Durch die in hohem Maße stattfindende Dissoziation von HNO_3 in Wasser zu H^+ und NO_3^- erhöht sich die Löslichkeit zusätzlich.

Das Aerosol der oberen Troposphäre besteht aus unterkühlten, flüssigen Tröpfchen, die eine Mischung aus Wasser, Schwefelsäure (H_2SO_4), Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), beträchtlichen Anteilen an organischen Substanzen und nicht-volatilen Komponenten enthalten (Murphy et al., 1998). Die anorganischen Komponenten dissoziieren teilweise und liegen dann als Ionen vor.

In der oberen Troposphäre der mittleren Breiten liegen typischerweise HNO_3 -Partialdrücke von 2×10^{-8} – 2×10^{-7} hPa (0.1 – 1 nmol mol $^{-1}$ bei 200 hPa) vor (Miller et al., 2000; Schneider et al., 1998). Bei Temperaturen zwischen 210 und 230 K und einer typischen Sulfataerosolzusammensetzung (H_2O - H_2SO_4 -Partikel mit 35–70 Gewichts-% H_2SO_4) können die Aerosolpartikel einige Gewichts-% HNO_3 enthalten (Carslaw et al., 1995). Der HNO_3 -Anteil im Aerosol nimmt mit abnehmender Temperatur und kleiner werdendem H_2SO_4 -Gehalt zu.

Zirruspartikel sind im Mittel deutlich größer (mittlere charakteristische Größe 30–50 μm , Wang und Sassen, 2002) als die Aerosolpartikel in der oberen Troposphäre (Partikelanzahldichte ~ 0.1 cm $^{-3}$ für $d = 1$ μm und ~ 100 cm $^{-3}$ für $d = 0.2$ μm , Petzold et al., 2002). Deshalb sind trotz der geringeren Anzahlkonzentration der Eispartikel sowohl die Partikeloberflächen- als auch die Partikelvolumendichten von Zirren ($\gtrsim 200$ μm^3 cm $^{-3}$, Schiller et al., 2008) weitaus größer als die des Aerosols (~ 6 μm^3 cm $^{-3}$, Petzold et al., 2002). Aus diesem Grund ist in der oberen Troposphäre die Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel aller Wahrscheinlichkeit nach von größerer Bedeutung für die Reduktion der gasförmigen Salpetersäure als die Aufnahme in die Aerosolpartikel.

Es gibt in der Literatur verschiedene Definitionen für Zirren (Lynch et al., 2002). Häufig werden sie als Wolken definiert, die ausschließlich aus Eispartikeln bestehen und überwiegend in der oberen Troposphäre vorkommen. Zirren sind in einem Höhenbereich zwischen 7 und 15 km und einem Temperaturbereich zwischen -40 und -90 °C anzutreffen. Der Eiswassergehalt von Zirren in mittleren Breiten beträgt typischerweise 0.2–20 mg m $^{-3}$ (Schiller et al., 2008) und die Partikelanzahldichten liegen bei ungefähr 0.01–10 cm $^{-3}$ (Heintzenberg und Charlson, 2009). In den nördlichen mittleren Breiten haben Zirren einen durchschnittlichen Bedeckungsgrad von ungefähr 21 % (Rossow und Schiffer, 1999). Die Zirren in mittleren Breiten werden überwiegend in-situ durch homogene Nukleation in unterkühlten, flüssigen Aerosoltröpfchen oder durch heterogene Nukleation an Eiskernen gebildet (Kärcher und Spichtinger, 2009). Häufig sind Übersättigungen in Bezug auf Eis von mehreren 10 % zur Nukleation nötig. Auf Grund der tiefen Temperaturen in der oberen Troposphäre und des daraus resultierenden kleinen Wasserdampfpartialdrucks wachsen und verdunsten Zirruspartikel über mehrere zehn Minuten bis zu Stunden hinweg. Das hat zur Folge, dass Eispartikel auch eine gewisse Zeit in untersättigter Luft überleben können. Vor allem in den nördlichen mittleren Breiten gibt es neben den natürlichen Zirren auch vom Flugverkehr induzierte Zirren (Kärcher, 1999). Dabei kann es sich einerseits um Zirren handeln, die sich aus Kondensstreifen entwickelt haben (Kondensstreifen-Zirren, Burkhardt und Kärcher, 2009) und andererseits um Zirren, deren Eispartikel aus von Flugzeugen emittierten Partikeln entstanden sind.

Zirren beeinflussen nicht nur die Strahlungsbilanz, sondern auch den Wasserhaushalt und die Verteilung von Spurengasen und Aerosolpartikeln in der oberen Troposphäre. Wenn Zirruspartikel durch Kondensation von Wasserdampf und Aggregation eine gewisse Größe erreichen (maximale Dimension der Eispartikel $\gtrsim 400$ μm), kann ihre Sedimentationsgeschwindigkeit groß genug werden ($\gtrsim 60$ cm s $^{-1}$), dass sie aufgenommene Ae-

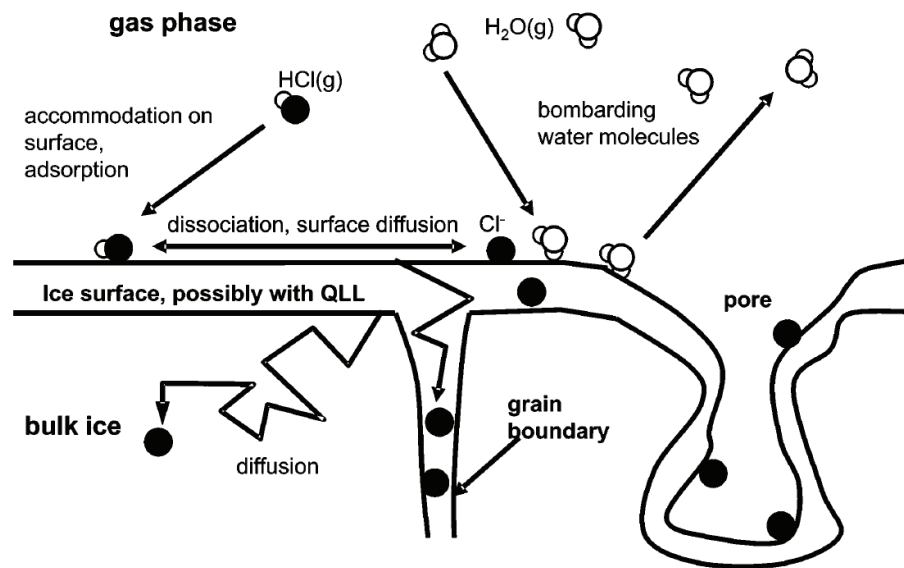


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Aufnahme von HCl auf eine Eisoberfläche (Huthwelker et al., 2006). Auf die einzelnen Prozesse wird im Text eingegangen.

rosolpartikel und Spurengase wie HNO_3 um mehr als 2 km in der Troposphäre nach unten transportieren (Sölch, 2009; Sölch und Kärcher, 2010) und dort beim Verdunsten wieder freisetzen. Auf diese Weise findet im Falle von HNO_3 eine Denitrifizierung der oberen Troposphäre statt (Lawrence und Crutzen, 1998). Auf Grund des großen Bedeckungsgrades von Zirren (Rossow und Schiffer, 1999) haben diese Prozesse globale Bedeutung.

Die Aufnahme eines Spurengases in eine Flüssigkeit wird bestimmt durch die Löslichkeit, die Diffusion und die Reaktionen des Spurenstoffs in der Flüssigkeit. Bei Festkörpern (wie Eis) ist der Prozess der Spurengasaufnahme weniger klar. Dadurch, dass die Löslichkeit und die Diffusion in Festkörpern deutlich kleiner sind als in Flüssigkeiten, sind für relevante Zeitskalen in der Atmosphäre Oberflächenprozesse wichtiger als die Vorgänge im Volumen des Festkörpers. Abbildung 2.3 illustriert exemplarisch die Aufnahme von HCl auf eine Eisoberfläche (Huthwelker et al., 2006). Die Aufnahme beginnt mit dem Auftreffen eines HCl-Moleküls auf die Eisoberfläche und dessen Adsorption. Anschließend kann das Molekül dissoziieren und sich durch Diffusion auf der Oberfläche bewegen. Gleichzeitig treffen permanent Wassermoleküle aus der Gasphase auf die Eisoberfläche oder desorbieren von dieser. Das HCl oder die aus der Dissoziation hervorgegangenen Ionen können sich in Oberflächenporen festsetzen. Da polykristallines Eis aus Körnern besteht, die nebeneinander liegen, gibt es Zwischenräume, in die HCl diffundieren kann. Zusätzlich könnte die Diffusion in die Eismatrix eine Rolle spielen. Es ist wahrscheinlich, dass sich bei Temperaturen knapp unterhalb der Schmelztemperatur eine ungeordnete Oberflächenschicht ausbildet, die $1\text{--}10^5$ Monolagen dick sein kann (Huthwelker et al., 2006). Eine Monolage hat eine Schichtdicke von einem Moleküldurchmesser. Die Dicke der ungeordneten Schicht und das Maß der Unordnung nehmen mit steigender Temperatur zu (Girardet und Toubin, 2001). Bei tiefen Temperaturen verschwindet die ungeordnete Oberflächenschicht und die Eisoberfläche wird kristallin. Diese kristalline Oberfläche ist aber keinesfalls glatt, sondern weist Stufen auf. Es gibt folglich Stellen, die für die Adsorption von Spurengasmolekülen geeigneter sind als andere. Die bereits angesprochenen

Zwischenräume an den Korngrenzen in polykristallinem Eis stellen Volumendefekte der Eismatrix dar. Beim Gefrieren werden Verunreinigungen aus der Eismatrix verdrängt und in den Zwischenräumen und an der Eisoberfläche angereichert. Dadurch können Verunreinigungen teilweise in hohen Konzentrationen in flüssigkeitsähnlicher Form in diesen Einschlüssen vorkommen. Das kann wiederum einen Einfluss auf die Löslichkeit von Spurengasen in den Zwischenräumen haben.

Sowohl das Lösen eines Spurengases in einer Flüssigkeit oder einem Festkörper als auch dessen Adsorption an der Oberfläche werden vom gleichen thermodynamischen Prinzip angetrieben. Im thermodynamischen Gleichgewicht muss das chemische Potential des Spurenstoffs in allen Phasen gleich sein. Aus diesem Prinzip folgt das Henrysche Gesetz für die Lösung eines Spurengases in einer Flüssigkeit. Dieses Gesetz besagt, dass das Mischungsverhältnis des Spurengases in der Lösung $[A]$ proportional zum Partialdruck des Spurengases über der Flüssigkeit p_A ist:

$$p_A = k_{H,A} \cdot [A] \quad (2.36)$$

Die Proportionalitätskonstante heisst Henrykonstante $k_{H,A}$. Nach einer kurzen Betrachtung der Kinetik des Adsorptionsprozesses wird klar werden, dass ein ähnliches Gesetz auch für die Adsorption eines Spurengases auf Eis existiert.

2.3.1 Kinetik

Zur Beschreibung der Kinetik der Gasaufnahme werden häufig zwei Größen verwendet. Der Massenanlagerungskoeffizient α (*engl.* mass accomodation coefficient) ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein auf eine frische Eisoberfläche treffendes Molekül nicht direkt reflektiert wird. Die Anzahl Moleküle, die pro Zeiteinheit mit einer Flächeneinheit kollidieren, ist gegeben durch (Huthwelker et al., 2006, wie auch die folgenden Gleichungen dieses Abschnitts):

$$j_{coll} = \frac{\bar{u}_t n_+}{4} \quad (2.37)$$

mit der Moleküldichte in der Gasphase direkt über der Oberfläche n_+ und der mittleren thermischen Molekülgeschwindigkeit $\bar{u}_t$:

$$\bar{u}_t = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m^*}} \quad (2.38)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante und m^* die Molekülmasse des Spurenstoffs. Das Besetzen verfügbarer Adsorptionsstellen durch Spurengasmoleküle sorgt dafür, dass der Fluss von Molekülen auf die Oberfläche unter den Wert $j_{in} = \alpha j_{coll}$ fällt. Zusätzlich verringert die Desorption von adsorbierten Molekülen den Nettofluss j_{net} . Die aus diesen Flüssen abgeleitete, experimentell beobachtbare Größe ist der Aufnahmekoeffizient γ :

$$\gamma(t) \equiv \frac{j(t)_{net}}{j_{coll}} \quad (2.39)$$

Dieser ist die einzige zugängliche Größe bei Aufnahmeexperimenten. Einzelne Prozesse wie Adsorption, Lösung oder Diffusion können nicht aufgelöst werden. Der Aufnahmekoeffizient γ und der Massenanlagerungskoeffizient α hängen zusammen über:

$$\gamma(t \rightarrow 0) = \alpha \quad (2.40)$$

Die Adsorption eines Spurengases an einer Oberfläche mit beschränkter Anzahl an Adsorptionsstellen kann mit Hilfe der Langmuir-Adsorptions-Isotherme berechnet werden (Adamson, 1990). Diese beschreibt das Sättigungsverhalten der Adsorption. Zentrale Größe ist die Oberflächenbedeckung (θ). Sie ist definiert als der Anteil der grundsätzlich verfügbaren Adsorptionsstellen (n_{sites}), der durch Spurengasmoleküle besetzt ist (n_s):

$$\theta = \frac{n_s}{n_{\text{sites}}} \quad (2.41)$$

n_{sites} ist zwar abhängig vom Spurengas, aber häufig wird ein Wert von 10^{15} Molekülen pro cm^2 verwendet. Die zeitliche Änderung der Oberflächenbedeckung ergibt sich aus dem Nettofluss an Molekülen auf/von die/der Oberfläche und der Anzahl verfügbarer Adsorptionsstellen:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{j_{\text{net}}}{n_{\text{sites}}} \quad (2.42)$$

Der Nettofluss ist die Differenz zwischen Molekülfluss auf die Oberfläche (Adsorption) und Molekülfluss von der Oberfläche (Desorption). Ersterer folgt aus dem Produkt von j_{coll} , α und $(1-\theta)$. Die Desorption ist proportional zu der Anzahl bereits adsorbierter Moleküle bzw. der Oberflächenbedeckung. Die Differentialgleichung der Oberflächenbedeckung lautet also:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{p_\infty}{k_B T} \frac{k_{\text{ads}}}{n_{\text{sites}}} (1 - \theta) - k_{\text{des}} \theta \quad (2.43)$$

mit dem Adsorptionskoeffizienten $k_{\text{ads}} \equiv \alpha \bar{u}_t/4$, dem Spurengaspartialdruck p_∞ und dem Desorptionskoeffizienten k_{des} . Im thermodynamischen Gleichgewicht ändert sich die Oberflächenbedeckung nicht. Die daraus folgende Gleichgewichtsbedeckung ist:

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{K_L p_\infty}{1 + K_L p_\infty} \quad (2.44)$$

Diese Gleichung heisst Langmuir-Adsorptions-Isotherme. $K_L = k_{\text{ads}}/(k_{\text{des}} n_{\text{sites}} k_B T)$ ist die Langmuir-Adsorptions-Konstante. Bei kleiner Oberflächenbedeckung ($1-\theta \approx 1$) folgt aus Gleichung (2.43) im Gleichgewicht die direkte Proportionalität zwischen Oberflächenbedeckung und Spurengaspartialdruck:

$$\theta = K_L p_\infty \quad (2.45)$$

Dieses Ergebnis ist analog zum Henryschen Gesetz zur Beschreibung der Lösung eines Spurengases in einer Flüssigkeit (Gl. 2.36).

Die Lösung der Differentialgleichung der Oberflächenbedeckung (Gl. 2.43) lautet:

$$\theta(t) = \theta_{\text{eq}} + (\theta(0) - \theta_{\text{eq}}) e^{-\lambda_L t} \quad (2.46)$$

mit der Zeitkonstanten:

$$\lambda_L = \frac{p_\infty}{k_B T} \frac{k_{\text{ads}}}{n_{\text{sites}}} + k_{\text{des}} \quad (2.47)$$

Mit abnehmendem Partialdruck des Spurenstoffes steigt die charakteristische Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts.

Neben der Langmuir-Adsorptions-Isotherme gibt es andere Isothermen, die die Aufnahme in mehreren Schichten beschreiben (BET-Isotherme (Brunnauer-Emmet-Teller-Isotherme), FHH-Isotherme (Frenkel-Helsey-Hill-Isotherme)). Es gibt zahlreiche Studien,

die die HNO_3 -Aufnahme auf Eisoberflächen mit einem Langmuir-Oberflächen-Adsorptionsmodell beschrieben haben (z.B. Tabazadeh et al., 1999; Hynes et al., 2002; Meier und Hendricks, 2002). Ein FHH-Modell wurde von Hudson et al. (2002) und Popp et al. (2004) zur Beschreibung der HNO_3 -Aufnahme auf Eis bei Labor- bzw. Flugzeugmessungen verwendet.

2.3.2 Aufnahme in atmosphärische Eispartikel

Auf Grund der geringen Löslichkeit von Spurenstoffen in Eis dauert es sehr lange bis das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Spurenstoff in der Gasphase und im festen Volumen erreicht ist. Atmosphärische Eispartikel, die vor allem in Zirren anzutreffen sind, sind in Bezug auf Wasser selten im Gleichgewicht. Sie wachsen und sublimieren, je nach dem ob sie sich in eisübersättigten oder -untersättigten Luftmassen befinden. Die Lebensdauer der Eispartikel ist zu kurz um das thermodynamische Löslichkeitsgleichgewicht zu erreichen. Aber selbst reine Oberflächenadsorptionsmodelle (z.B. Tabazadeh et al. (1999)) dürften eher für eine Beschreibung der Spurengasaufnahme auf stationäre Eisoberflächen geeignet sein (Huthwelker et al., 2006) als für die Aufnahme auf wachsende und sublimierende atmosphärische Eispartikel.

Tabazadeh et al. (1999) haben ihr Langmuir-Oberflächen-Adsorptionsmodell an Labormessungen von Abbatt (1997) gefittet und daraus eine Oberflächenbindungsenergie für HNO_3 von $-59.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Sie gehen davon aus, dass HNO_3 in teilweise dissoziierter Form vorliegt. Eine neue theoretische Studie kommt zu dem Ergebnis, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass HNO_3 bei den Temperaturen der oberen Troposphäre auf einer wässrigen Oberfläche nicht dissoziiert (Bianco et al., 2007). Krepelova et al. (2010) zeigen in ihrer Laborstudie mittels Röntgenspektroskopie, dass HNO_3 bei 230 K als NO_3^- in der Eisoberflächenschicht vorliegt. Ob und inwieweit HNO_3 in dissoziierter Form in/auf Eispartikeln vorliegt ist wohl nicht abschließend geklärt.

Die meisten Laborstudien zur Untersuchung der Aufnahme von HNO_3 auf/in Eis wurden mit stationären Eisoberflächen und mit für die obere Troposphäre zu hohen HNO_3 -Partialdrücken durchgeführt (Abbatt, 1997; Zondlo et al., 1997; Hudson et al., 2002; Hynes et al., 2002). Ergebnisse der ersten systematischen Laborstudie mit Partialdrücken, die für die obere Troposphäre repräsentativ sind, haben Ullerstam et al. (2005) veröffentlicht. Von der gleichen Gruppe stammen auch die ersten Labormessungen der HNO_3 -Aufnahme auf/in wachsendes Eis (Ullerstam und Abbatt, 2005). Der HNO_3 -Gehalt im Eis war bei diesen Messungen größer als bei den Laborstudien mit stationären Eisoberflächen. Es wurde allerdings keine Zunahme der HNO_3 -Aufnahme mit ansteigender Eiswachstumsrate beobachtet. Flugzeuggestützte Messungen von Popp et al. (2007) zeigen ungewöhnlich hohe HNO_3 -Konzentrationen in Eispartikeln von Zirren mit relativen Feuchten (bzgl. Eis) zwischen 150 und 250 %. Die Messungen fanden bei Temperaturen zwischen 183–191 K statt.

Nachdem bereits Dominé und Thibert (1996) ein Konzept für das Einbauen von Spurengasmolekülen in wachsende Eisoberflächen vorgelegt haben, haben Kärcher und Basko (2004) einen ersten, konsequenten Versuch unternommen, das Vergraben (*Trapping*) von Spurengasmolekülen im Laufe des Eispartikelwachstums zu simulieren. Die in verschiedenen Flugzeugmesskampagnen gemessene HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel von Zirren konnte mit dem Modell gut reproduziert werden (Kärcher und Voigt, 2006). Die Ergebnisse eines aktualisierten Modells wurden kürzlich veröffentlicht (Kärcher et al., 2009). Das

Konzept dieses für atmosphärische Eispartikel vielversprechenden Ansatzes soll hier dargestellt werden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines sphärischen Eispartikels mit Radius r_p , das durch Deposition von H_2O -Molekülen aus der Gasphase wächst, ist (Pruppacher und Klett, 1997):

$$\dot{r}_p = \frac{dr_p}{dt} = \nu_w \frac{D_w \beta_w}{r_p} \frac{e_i s_i}{k_B T}, \quad \beta_w = \left(1 + \frac{4D_w}{\alpha_w \bar{u}_{t,w} r_p}\right)^{-1} \quad (2.48)$$

ν_w ist das Volumen eines H_2O -Moleküls in Eis, $D_w(p, T)$ der Diffusionskoeffizient für H_2O in Luft, k_B die Boltzmann-Konstante, e_i der Sättigungsdampfdruck über Eis und s_i die Eisübersättigung über der Partikeloberfläche. $\beta_w(r_p)$ interpoliert zwischen der molekularen Strömung ($r_p \alpha_w \gg 4D_w/\bar{u}_{t,w}$) und der Diffusion ($r_p \alpha_w \ll 4D_w/\bar{u}_{t,w}$). α_w ist der Massenanreicherungskoeffizient für Wasser und $\bar{u}_{t,w}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Wassermoleküle (Abschnitt 2.3.1). Laut Kärcher et al. (2009) haben die latente Wärme, die Absorption langwelliger Strahlung und Ventilationseffekte in der oberen Troposphäre keinen signifikanten Einfluss auf die Eispartikelwachstumsrate. Für eine Diskussion des Trapping-Mechanismus ist auch die vereinfachende Annahme sphärischer Partikel vertretbar.

Die Anzahl an H_2O -Molekülen, die pro Zeiteinheit auf die Eispartikeloberfläche aufgenommen werden, ist:

$$\dot{N}_w = 4\pi r_p^2 \dot{r}_p / \nu_w \quad (2.49)$$

Solange sich der Eiskristall in übersättigter Luft befindet, ist das Trapping irreversibel. Beim Verdunsten des Partikels verlässt HNO_3 das Partikel zusammen mit H_2O . Die Trappingrate eines Spurenstoffs lautet in Analogie zu Gleichung (2.49):

$$\dot{N} = 4\pi r_p^2 n_- \dot{r}_p \quad (2.50)$$

Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Aufnahme eines Spurengases durch eine wachsende Eisoberfläche. Die Gasphase in der Nähe der Grenzschicht ist mit + bezeichnet und die feste Phase nahe der Grenzschicht mit -. n_- ist die Spurengaskonzentration im Eis unmittelbar an der Phasengrenze. n_* ist die maximale Anzahlkonzentration an Spurengasmolekülen, die getrappt werden kann und v_f ist die Geschwindigkeit, mit der adsorbierte Spurengasmoleküle das Eispartikel verlassen. Mit den hier verwendeten Bezeichnungen lautet eine umgeformte Variante der Langmuir-Isotherme (Gl. 2.44):

$$(1 - \theta) n_+ \alpha \bar{u}_t / 4 = \theta n_* v_f \quad (2.51)$$

n_+ und n_- sind die Anzahlkonzentrationen der Spurengasmoleküle, wenn man sich von der Seite der Gasphase bzw. der festen Phase der Eisoberfläche nähert. Der Bedeckungsgrad ist somit $\theta = n_- / n_*$.

Die Diffusion eines Moleküls zur Eispartikeloberfläche kann durch ein Gleichgewichtsprofil angenähert werden (Pruppacher und Klett, 1997). Der diffusive Molekülfluss in Richtung eines sphärischen Partikels ist gegeben durch $(n_+ - n_\infty)D/r_p$ (Crank, 1956). n_∞ ist die Spurengaskonzentration in großer Entfernung vom Partikel und D der Diffusionskoeffizient. In einem Koordinatensystem, das sich mit der Geschwindigkeit $\dot{r}_p > 0$ in Richtung des zunehmenden Eispartikelradius bewegt, entsteht durch die Bewegung der

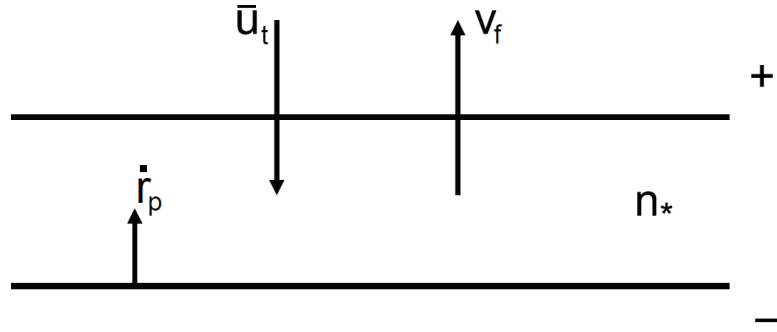


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Spurengasaufnahme durch eine wachsende Eisoberfläche (Kärcher et al., 2009). Mit + und - sind die Gasphase bzw. das Eis in unmittelbarer Nähe zum Phasenübergang bezeichnet. $\dot{r}_p$ ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Eisoberfläche, $\bar{u}_t$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der adsorbierenden Moleküle, v_f die Geschwindigkeit, mit der adsorbierte Moleküle das Eispartikel verlassen und n_* die maximale Anzahlkonzentration an Spurengasmolekülen, die *getrappt* werden kann.

Eisoberfläche ein advektiver Fluss $-n_+\dot{r}_p$. Zusammen mit dem genannten Diffusionsfluss resultiert ein Gesamtfluss von:

$$f_+ = -n_+\dot{r}_p + (n_+ - n_\infty)D/r_p \quad (2.52)$$

Die Diffusion in den Eiskristall ist so klein, dass der entsprechende Fluss f_- ausschließlich durch die advektive Komponente angenähert werden kann:

$$f_- = -n_-\dot{r}_p \quad (2.53)$$

Der aus Gleichung 2.51 und dem advektiven Fluss resultierende Fluss, der die Nettoadsorption von Spurengasmolekülen am Phasenübergang beschreibt, lautet:

$$f_* = -n_+\dot{r}_p + \left(n_-v_f - \left(1 - \frac{n_-}{n_*} \right) n_+\alpha\bar{u}_t/4 \right) \quad (2.54)$$

Die Kontinuität der Flüsse an der Phasengrenze verlangt, dass $f_- = f_+ = f_*$ gilt. Aus dieser Beziehung können Trapping-Gleichungen hergeleitet werden, auf deren exakte Form hier nicht eingegangen wird. Die beiden offenen Parameter dieser Trapping-Gleichungen sind die maximale Anzahlkonzentration, die getrappt werden kann (n_*) und die Geschwindigkeit (v_f), mit der die adsorbierten Moleküle, das Eispartikel verlassen. Diese beiden Größen werden von Kärcher et al. (2009) mit Hilfe von Messdaten bestimmt. Sie sind in der Lage sowohl die Laborstudien als auch die flugzeuggetragenen Feldmessungen mit den gleichen Werten für n_* und v_f zu reproduzieren.

Hier sollen aus den Trapping-Gleichungen resultierende, limitierende Fälle gezeigt werden, die für die Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel von Zirren von Bedeutung sind. Da beim Trapping die auf die Oberfläche aufgenommenen HNO_3 -Moleküle im Eispartikel vergraben werden, haben Kärcher und Basko (2004) die Oberflächenbedeckung θ durch eine neue Größe $\tilde{\mu}$ ersetzt. $\tilde{\mu} = N/N_w$ ist das Molverhältnis von HNO_3 - zu H_2O -Molekülen im Eisvolumen. Im Gleichgewichtsfall ($d\tilde{\mu}/dt = 0$) gilt $\mu_\infty = \dot{N}/\dot{N}_w$. Aus den Gleichungen (2.50) und (2.49) folgt:

$$\mu_\infty = \nu_w n_- \quad (2.55)$$

n_- kann aus den Trapping-Gleichungen berechnet werden. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse können zwei Regime unterschieden werden. Das erste Regime ist limitiert durch die Diffusion des Spurengases zu den Eispartikeln und kommt bei relativ großen Eispartikelwachstumsraten zum Tragen. In diesem Fall ist μ_∞ :

$$\mu_\infty = \nu_w n_\infty \frac{D\beta}{r_p \dot{r}_p} = \frac{D\beta}{D_w \beta_w} \frac{p_\infty}{e_i s_i} \quad (2.56)$$

Das Molverhältnis von HNO_3 zu H_2O nimmt mit zunehmender Wachstumsrate der Eispartikel ($\dot{r}_p$) ab. Es steigt mit dem HNO_3 -Partialdruck in der Gasphase (p_∞).

Das Trapping kann bei kleinen Eiskristallwachstumsraten adsorptionslimitiert sein. Das heisst, die Kinetik an der Eispartikeloberfläche ist ausschlaggebend und nicht die Diffusion des Spurengases zu den Eispartikeln. Wenn der HNO_3 -Partialdruck ebenfalls klein ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen μ_∞ und der Spurengaskonzentration in der Gasphase (n_∞) und damit auch dem Spurengaspartialdruck (p_∞):

$$\mu_\infty = \nu_w n_\infty \frac{\alpha \bar{u}_t}{4v_f} \quad (2.57)$$

Das maximale HNO_3 zu H_2O Molverhältnis, das im adsorptionslimitierten Fall durch Trapping erzeugt werden kann, hängt direkt mit der Anzahl vorhandener Adsorptionsstellen zusammen oder in der hier verwendeten Formulierung mit der maximalen Anzahlkonzentration (n_*):

$$\mu_\infty = \nu_w n_* \quad (2.58)$$

Dieser Fall tritt bei kleinen Eispartikelwachstumsraten und hohen HNO_3 -Partialdrücken ein.

Die Vergleiche mit aktuellen Laborstudien (Ullerstam und Abbatt, 2005) und Feldmessungen (Popp et al., 2004; Voigt et al., 2006) zeigen, dass das Trapping-Modell in der Lage ist, Beobachtungen zu reproduzieren. Obwohl der genaue Mechanismus der Spurengasaufnahme auf/in die Eispartikel noch nicht bekannt ist, scheint es doch wahrscheinlich, dass die Aufnahme von HNO_3 in die in der Atmosphäre vorhandenen Eispartikel durch das dynamische Trapping-Konzept besser beschrieben wird als durch reine Oberflächenadsorptionsmodelle. Aus diesem Grund werden auch die im Laufe dieser Arbeit analysierten Messdaten mit dem Modell von Kärcher et al. (2009) verglichen.

Wie in der Einleitung angedeutet, war die Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel bereits Thema mehrerer Flugzeugmesskampagnen. Quantifiziert wurde die Aufnahme, indem das partikuläre HNO_3 in Zirren gemessen wurde und in Beziehung zur Eispartikeloberfläche, zum Eiswassergehalt und/oder zum Mischungsverhältnis des gesamten HNO_3 (in Partikeln und in der Gasphase) gesetzt wurde. Weinheimer et al. (1998) haben sowohl gasförmiges NO_y als auch NO_y in der kondensierten Phase in einem Leewellen-Zirrus gemessen. Die Eispartikel in dieser Zirruswolke waren nur einige Minuten alt. Das partikuläre NO_y lag bei $25\text{--}75 \text{ pmol mol}^{-1}$ was einem Anteil von $10\text{--}20\%$ am gesamten NO_y entsprach. Für Eiswassergehalte größer als 3 mg m^{-3} berechnen Weinheimer et al. (1998) $\text{NO}_y/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse in den Eispartikeln von $1.8\text{--}4.5 \times 10^{-6}$. Bei Messungen in einem kalten Zirrus ($T \sim 196 \text{ K}$) über Nordschweden wurden NO_y -Oberflächenbedeckungen auf Eispartikeln von weniger als 0.1 Monolagen beobachtet (Meilinger et al., 1999). Dass sich nur ein geringer Anteil des Gesamt- HNO_3 auf/in den Eispartikeln befand, wurde auf eine starke

HNO_3 -Aufnahme in unterkühlte ternäre Lösungsströpfchen zurückgeführt. Weitere in-situ-Beobachtungen in Zirren über Skandinavien bei $T \approx 200$ K ergaben eisgebundene Anteile am Gesamt- HNO_3 von 2–10 % und Oberflächenbedeckungen von ~ 0.1 Monolagen (Schlager et al., 2001). Kondo et al. (2003) berichten von Messungen in Zirren in der Arktis und den Tropen. Eine signifikante Aufnahme von NO_y in Eis wurde nur für Temperaturen unterhalb von 215 K beobachtet. Von 210–200 K nahm der Anteil am Gesamt- HNO_3 , der sich in Partikeln befand, von ca. 15 auf 40 % zu.

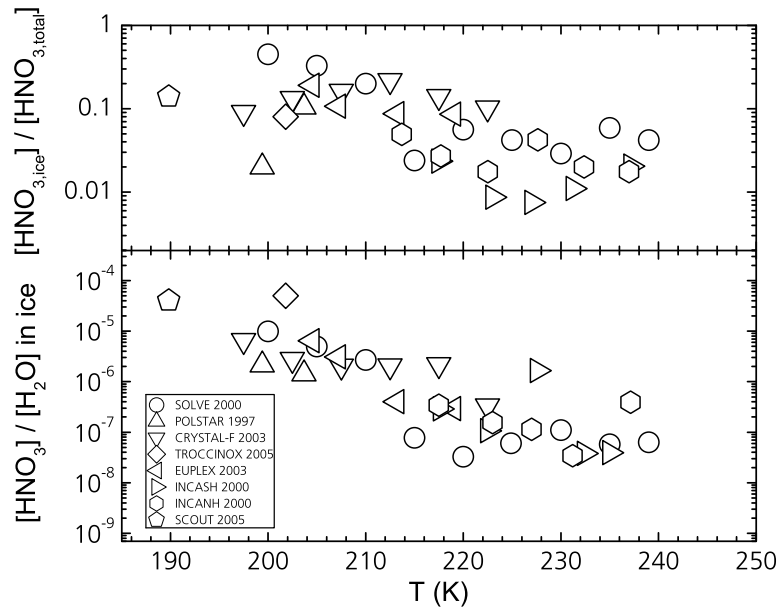


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit des eisgebundenen Anteils am Gesamt- HNO_3 (oben) und des HNO_3 -Gehalts in den Eispartikeln (unten) für verschiedene Zirrungskampagnen. Modifikation basierend auf Kärcher und Voigt (2006).

An Bord der NASA WB-57F haben Popp et al. (2004) sowohl gasförmiges als auch partikuläres HNO_3 in subtropischen Zirren bei Temperaturen zwischen 197 und 224 K gemessen. Das Maximum an HNO_3 in der kondensierten Phase lag jenseits von $0.8 \text{ nmol mol}^{-1}$. Die mittlere Oberflächenbedeckung wird mit 1.9×10^{13} Molekülen pro cm^2 angegeben. Im Mittel machte das partikuläre HNO_3 16 % des Gesamt- HNO_3 aus. Dieser Anteil war positiv korreliert mit der Partikeloberflächendichte. In mehreren Fällen befand sich das gesamte HNO_3 in/auf den Eispartikeln der Zirren. Zierys et al. (2004) haben die Aufnahme von NO_y in/auf Zirruseispartikel in der oberen Troposphäre der mittleren Breiten beider Hemisphären untersucht. Substanzielle Aufnahmen mit Oberflächenbedeckungen von mehr als 1 % einer Monolage wurden nur für Temperaturen unterhalb von 217 K gemessen. Grundsätzlich wurde eine starke Abhängigkeit der Bedeckung der Zirruseispartikel mit NO_y von der Temperatur und der NO_y -Konzentration in der Gasphase beobachtet. Voigt et al. (2006) sahen in arktischem Zirrur bei Temperaturen von 202–222 K ebenfalls eine negative Korrelation zwischen dem HNO_3 -Gehalt im Eis und der Temperatur. Ersterer war positiv mit dem HNO_3 -Partialdruck in der Gasphase korreliert. Quantifiziert wurde das partikuläre HNO_3 in Form von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ -Verhältnissen (die eckigen Klammern zeigen Mischungsverhältnisse an). Der Anteil des Gesamt- HNO_3 , der sich in Partikeln befand, lag im Mittel bei 9 %. Im Maximum erreichte er einen Wert von 19 % bei Tempe-

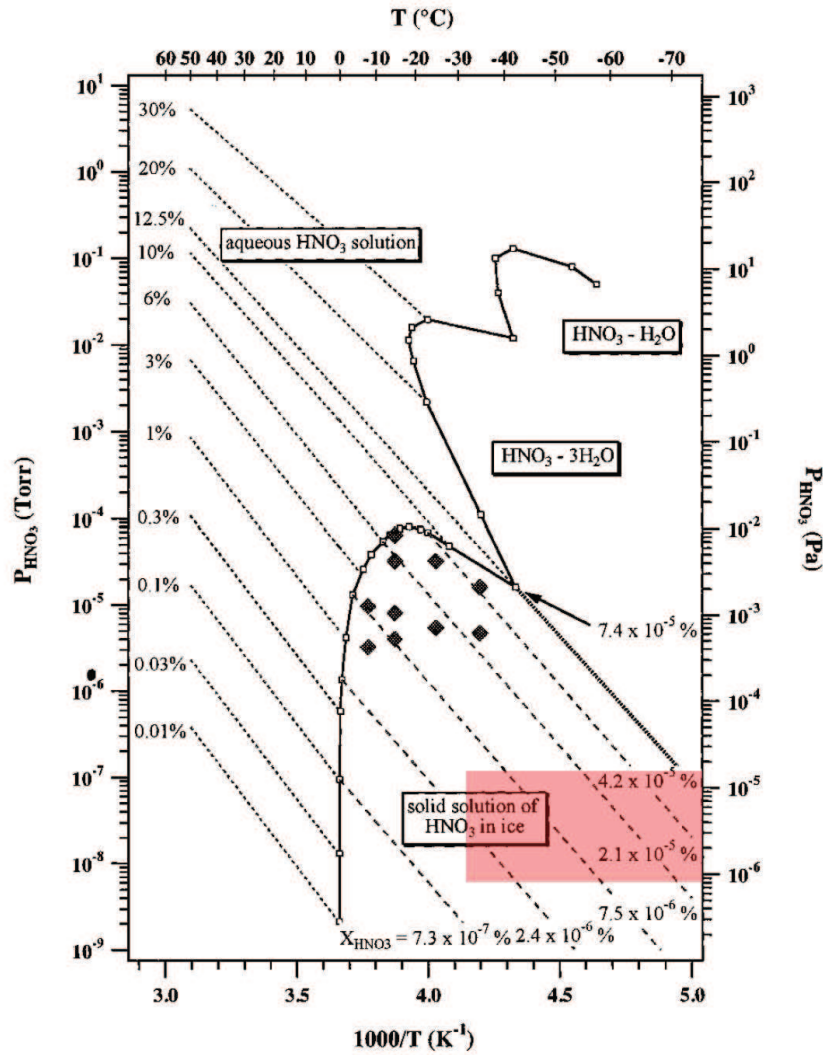


Abbildung 2.6: HNO_3 - H_2O -Phasendiagramm aus Thibert und Dominé (1998). Rot schattiert ist der ungefähre Bereich bisheriger Messungen von eisgebundenem HNO_3 in Zirrus-eispartikeln eingetragen.

turen $< 205 \text{ K}$. Abbildung 2.5 zeigt eine Zusammenstellung der Zirrus-Kampagnen bis 2006 in Form der Temperaturabhängigkeit von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ und $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{HNO}_3^{\text{tot}}]$.

In der oberen tropischen Troposphäre bei Temperaturen um 202 K wurden in einem jungen Zirrus ein aussergewöhnlich niedriger Eiswassergehalt (0.031 mg m^{-3}) und kleine Eispartikel mit mittleren Radien von $5 \mu\text{m}$ gemessen (Voigt et al., 2007). Diese Eispartikel hatten ein hohes $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis von 5.4×10^{-5} , was hauptsächlich auf die starke HNO_3 -Aufnahme in die später gefrierenden Aerosolpartikel und die geringe Größe der Eispartikel (wenig Verdünnung durch H_2O -Deposition) zurückgeführt wurde (siehe auch Kap. 6).

Weitere Messungen in einem tropischen Zirrus bei extrem tiefen Temperaturen (183 – 191 K) und geringen H_2O -Mischungsverhältnissen ($< 5 \mu\text{mol mol}^{-1}$) zeigten $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse, die 1–2 Größenordnungen höher waren, als bei früheren Messungen bei ähnlichen HNO_3 -Partialdrücken (Popp et al., 2007). Da über weite Strecken eine starke NAT-Übersättigung herrschte, wurde vorgeschlagen, dass HNO_3 in Form eines stabilen

Kondensats und nicht nur physikalisch adsorbiert oder vergraben in den Eispartikeln vorlag.

Abbildung 2.6 zeigt den ungefähren Bereich (rot schattiert) bisheriger Messungen von eisgebundenem HNO_3 in Zirroseispartikeln im HNO_3 - H_2O -Phasendiagramm von Thibert und Dominé (1998). Der Großteil der Messungen fand bei Temperaturen und HNO_3 -Partialdrücken statt, bei denen eine Lösung aus HNO_3 in Eis die stabile Phase darstellt. Die in Form von Isolinien eingetragenen Gleichgewichtsmolverhältnisse von HNO_3 zu H_2O in Eis sind überwiegend kleiner als die in Zirren gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse. Das bestätigt die Annahme, dass es sich bei der Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel in Zirren (und Kondensstreifen) nicht um einen Lösungsprozess im Gleichgewicht handelt.

2.4 HNO_3 in Kondensstreifen

Flugzeuge emittieren hauptsächlich CO_2 und H_2O und zusätzlich NO_x , CO, Aerosolpartikel und deren Vorläufersubstanzen (Ruß und Schwefeloxide). Der Ausstoß wird durch die Masse des jeweiligen Gases, das pro kg verbrennten Treibstoffs das Triebwerk verlässt, quantifiziert. Dieser Emissionsindex beträgt für CO_2 3.15 kg pro kg Treibstoff und für H_2O 1.26 kg/(kg Treibstoff). Da das natürliche atmosphärische Mischungsverhältnis dieser beiden Gase in der oberen Troposphäre beträchtlich ist ($[\text{CO}_2] \sim 380 \mu\text{mol mol}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}] \sim 40\text{--}150 \mu\text{mol mol}^{-1}$), ist der relative Unterschied zwischen dem Mischungsverhältnis in der Abgasfahne und der Hintergrundatmosphäre nicht besonders groß. Obwohl der Emissionsindex von NO_x (4–30 g/(kg Treibstoff), Fahey et al. (1995); Schulte et al. (1997); Haschberger und Lindermeir (1997)) deutlich kleiner ist als der von CO_2 und H_2O , sind die Mischungsverhältnisse in der Abgasfahne im Verhältnis zu den sehr kleinen Hintergrundwerten (20–200 pmol mol $^{-1}$, Emmons et al. (1997); Schlager et al. (1997); Tremmel et al. (1998)) signifikant erhöht.

Für die Prozessierung des emittierten NO_x in der Abgasfahne sind grundsätzlich die in den Abschnitten 2.1 und 2.2 beschriebenen Reaktionen maßgeblich. Allerdings kann sich die Bedeutung der einzelnen Reaktionen im Vergleich zur Hintergrundatmosphäre verschieben, da vor allem in der jungen Abgasfahne bzw. dem jungen Kondensstreifen sowohl hohe Stickoxid- als auch hohe Partikelkonzentrationen auftreten.

Die Emissionen werden im Jet-Regime (bis zu 1 s nach verlassen des Triebwerks) sehr stark mit der Umgebungsluft vermischt. Im anschließenden Vortex-Regime (1–100 s) sind sie relativ isoliert. Die Durchmischung nimmt im darauf folgenden Dispersions-Regime wieder zu. Sie ist stark von der atmosphärischen Stabilität abhängig (Gerz et al., 1998). Die Spurengaskonzentrationen in der Umgebungsluft sind für die Prozesse in der Abgasfahne bzw. dem Kondensstreifen sehr wichtig. Folglich macht es einen großen Unterschied, ob in der oberen Troposphäre oder der unteren Stratosphäre emittiert wird (Penner et al., 1999). Darüber hinaus ist die Jahres- und Tageszeit der Emission auf Grund der beteiligten photochemischen Reaktionen von Bedeutung.

Unmittelbar hinter dem Triebwerk werden durch die hohen NO_x - und OH-Konzentrationen große Mengen an HONO (Reaktion 2.59) und HNO_3 gebildet. Obwohl nur wenige Prozent (1–2 %) des NO_x umgewandelt werden, entstehen nach Simulationen von Kärcher et al. (1996) und Tremmel et al. (1998) maximale HONO- und HNO_3 -Mischungsverhältnisse von mehreren hundert nmol mol $^{-1}$. Dadurch, dass NO zwischen 80 und 90 % der

NO_x -Emissionen ausmacht, entsteht mehr HONO als HNO_3 .



Es gibt nicht viele Messungen von HNO_3 und HONO im jungen Abgasstrahl. Arnold et al. (1992) haben in einer Höhe von 9.5 km Messungen in einer Abgasfahne einer DC-9 im Abstand von 2 km durchgeführt. Sie haben maximale HNO_3 - und HONO-Mischungsverhältnisse von 0.46 bzw. $0.52 \text{ nmol mol}^{-1}$ mit im Labor bestimmten Ratenkoeffizienten für HNO_3 gemessen. Die gleichzeitig detektierten maximalen NO- und NO_2 -Mischungsverhältnisse betrugen 780 bzw. $150 \text{ nmol mol}^{-1}$. Daraus ergibt sich, dass ca. 0.05 % der emittierten aktiven Stickoxide innerhalb der ersten 10 Sekunden nach Emission in HNO_3 umgewandelt wurden. Durch die sehr niedrigen Hintergrundkonzentrationen und die kurze Lebenszeit gegenüber Photolyse wurde HONO als hervorragendes Spurengas zum Nachweis junger Flugzeugabgase identifiziert.

Weitere Messungen durch die gleiche Gruppe wurden von Tremmel et al. (1998) veröffentlicht. Sie verfolgten zwei B747 in der oberen Troposphäre. Die anschließende Boxmodellstudie ergab, dass die Umwandlung von NO in HONO und NO_2 in HNO_3 größtenteils im Triebwerk zwischen dem Ausgang der Brennkammer und dem Triebwerksausgang stattfindet. In diesem Bereich wurden $[\text{HNO}_3]/[\text{NO}]$ von 0.7 % simuliert. Bereits bei einem Abgasfahnenalter von 100 s soll die Photolyse von HONO und die Einmischung von atmosphärischem HNO_3 dafür sorgen, dass HNO_3 einen größeren Anteil an den reaktiven Stickoxiden ausmacht als HONO.

Kärcher (1996) hat mit Hilfe eines mikrophysikalischen Modells gezeigt, dass unter bestimmten Bedingungen signifikante Mengen an HNO_3 aus der Gasphase in das flüssige $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosol oder in die aus diesen Stoffen bestehende flüssige Schicht um Rußpartikel (*engl.* coating) aufgenommen werden können. Die Aufnahme hängt stark von der Temperatur ab. Bei einer Temperatur von 214 K ist bei einem Abgasfahnenalter von weniger als 1 s ein starker Abfall der HNO_3 -Gasphasenkonzentration berechnet worden, der auf die Aufnahme in die Aerosolpartikel zurückzuführen ist. Dieser Abfall ist bei einer Temperatur von 220 K nicht vorhanden. Ausser der Temperatur haben die Partikeloberfläche und der Gewichtsanteil von H_2SO_4 im Aerosol großen Einfluss auf die HNO_3 -Menge, die aufgenommen werden kann. Große Oberflächenkonzentrationen begünstigen die Aufnahme von HNO_3 genauso wie kleine H_2SO_4 -Konzentrationen in der Flüssigkeit.

Flugzeugaerosolpartikel bilden sich knapp hinter dem Triebwerk (Fahey et al., 1995; Schumann, 1996; Kärcher, 1999). Laut mikrophysikalischen Modellen zur Partikelbildung können die Oberflächenkonzentrationen in jungen Abgasfahnen $10^3\text{--}10^5 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ und mehr betragen (Kärcher, 1997). Die gemessenen Oberflächendichten von Eispartikeln in jungen Kondensstreifen (Alter bis wenige Minuten) liegen in einem ähnlichen Bereich ($3\,000\text{--}12\,000 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Schröder et al. (2000)). In-situ-Messungen in 2–5 s alten Abgasfahnen haben Partikelanzahlkonzentrationen für Partikel mit Durchmessern von mehr als 5 nm von $10^4\text{--}10^6 \text{ cm}^{-3}$ ergeben (Schröder et al., 1998).

Die Prozesse in alternden Abgasfahnen von Flugzeugen wurden in verschiedenen Modellstudien untersucht (z.B. Danilin et al. (1994); Meijer et al. (1997); Petry et al. (1998); Kraabøl und Stordal (2000); Karol et al. (2000)). Das Modell von Danilin et al. (1994) enthält die wichtigsten Gasphasenreaktionen und einige heterogene Reaktionen an Aerosol- und Eispartikeln. Für eine OH-Anfangskonzentration von $10^{12} \text{ Molekülen cm}^{-3}$ berechnen

sie ein anfängliches HNO_3 zu NO_x Verhältnis von 0.8 %. Nach ca. 1 min nimmt dieses Verhältnis durch Einmischen von Umgebungsluft zu. Die Anstiegsrate ist proportional zur Verdünnung mit Umgebungsluft, die durch eine Diffusionskonstante beschrieben wird. Nach 50 min ist das HNO_3 zu NO_x Verhältnis bei ungefähr 20 %.

In den anderen genannten Modellen ist keine detaillierte Mikrophysik und heterogene Chemie enthalten, obwohl Flugzeuge flüssige und feste Partikel emittieren und sich bei ausreichend tiefen Umgebungstemperaturen Kondensstreifen bilden können (Schumann, 1996).

Meilinger et al. (2005) haben erstmals die in der Abgasfahne ablaufende Chemie mit einer detaillierten Mikrophysik und heterogenen Chemie simuliert. Sie unterscheiden vier Fälle: Emission in der oberen Troposphäre bzw. unteren Stratosphäre jeweils ohne und mit Bildung eines Kondensstreifens. Wenn sich in der oberen Troposphäre kein Kondensstreifen bildet, wird die Umwandlung des primären NO_x durch die Bildung von HONO über die Reaktion von NO mit OH dominiert. Der Reaktionsratenkoeffizient dieser Reaktion ist vergleichbar mit demjenigen der HNO_3 -Bildung aus NO_2 und OH (Sander et al., 2006). Da die NO-Konzentrationen ein vielfaches der NO_2 -Konzentrationen betragen, ist die HONO-Bildung um nahezu diesen Faktor stärker als die Bildung von HNO_3 . Ein Großteil (70–80 %) der NO_x -Emissionen ist selbst 24 h nach Emission noch als NO_x in der Atmosphäre. Wenn ein persistenter Kondensstreifen entsteht, nimmt laut Meilinger et al. (2005) die HONO- und HNO_3 -Bildung ab, da die OH-Konzentration durch Dehydratation (Aufnahme des Wassers aus der Gasphase in Eispartikel) und heterogene Reaktionen von HO_x vermindert ist.

Bei Emission in die untere Stratosphäre ergibt sich ein völlig anderes Bild. Wenn sich ein persistenter Kondensstreifen bildet, wird über die heterogene Hydrolyse von ClONO_2 (Reaktion 2.33) fast das komplette NO_x in HNO_3 umgewandelt. Dieser Prozess läuft nahezu vollständig innerhalb der ersten Stunde nach Emission ab.

In-situ-Messungen in gealterten Abgasfahnen (abgeschätztes Alter zwischen 15 min und 3 h) im Nordatlantischen Flugkorridor westlich von Irland haben keine Erhöhung der HNO_3 -Konzentration über die Variation der Hintergrundkonzentration in der oberen Troposphäre ergeben (Schlager et al., 1997).

Fahey et al. (1995) haben in der Stratosphäre die ungefähr 10 min alte Abgasfahne ihres eigenen Forschungsflugzeugs (ER-2) gemessen und dabei $\Delta[\text{NO}_x]/\Delta[\text{NO}_y]$ von ≥ 0.8 detektiert. $\Delta[\text{NO}_x]$ bezeichnet die Differenz zwischen dem NO_x -Mischungsverhältnis in der Abgasfahne und der Umgebungsluft.

Weitere $\Delta[\text{NO}_x]/\Delta[\text{NO}_y]$, die in jungen Abgasfahnen (20–300 s) in der oberen Troposphäre gemessen wurden, haben Campos et al. (1998) veröffentlicht. NO_x und NO_y wurden während mehrerer Verfolgungsflüge der NASA TR-39 mit der NASA DC-9 detektiert. Bis auf wenige Ausnahmen wurden Verhältnisse zwischen 80 und 105 % gemessen.

In-situ-Beobachtungen der HNO_3 -Konzentration in Kondensstreifen wurden bislang von Popp et al. (2004) und Gao et al. (2004) veröffentlicht. Sie haben HNO_3 -Messungen im vom Forschungsflugzeug NASA WB-57F selbst produzierten Kondensstreifen gemacht. Der Kondensstreifen war zwischen 5 und 40 min alt und bildete sich bei Temperaturen zwischen 195 und 202 K in den Subtropen. Die tiefen Drücke (~ 120 hPa) und H_2O -Mischungsverhältnisse ($8\text{--}15 \mu\text{mol mol}^{-1}$) lassen auf Messungen im Übergangsbereich zwischen Troposphäre und Stratosphäre schließen. Laut Popp et al. (2004) war HNO_3 im Kondensstreifen durch das Einmischen von Umgebungsluft vorhanden. Diese hatte ein

HNO_3 -Mischungsverhältnis von ungefähr $0.4 \text{ nmol mol}^{-1}$. Die Autoren berichten von einer Abnahme der HNO_3 -Konzentration in der Gasphase durch Aufnahme in die Eispartikel des Kondensstreifens. Teilweise war die Verarmung von $\text{HNO}_3^{\text{gas}}$ so stark, dass es kaum noch detektiert werden konnte. Es wird vorgeschlagen, dass das auf der Eisoberfläche adsorbierte HNO_3 in Form von NAT oder NAT-ähnlichen Molekülen vorlag, die als Δ -Eis bezeichnet werden. Dieses Δ -Eis könnte die H_2O -Deposition auf den Eispartikeln behindern und dadurch die erhöhte mittlere relative Feuchte (in Bezug auf Eis) von 130 % erklären.

Kapitel 3

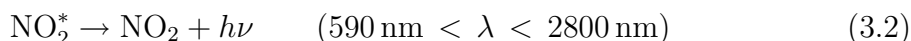
Methoden zur Messung von HNO_3

Es gibt eine Vielzahl von Methoden zur Messung der atmosphärischen HNO_3 -Konzentration (Parrish und Fehsenfeld, 2000 und Referenzen). In dieser Arbeit werden zwei Methoden behandelt, die sich für flugzeuggestützte Messungen etabliert haben. Dem im Zuge dieser Arbeit aufgebauten flugzeuggetragenen Massenspektrometer (Kapitel 4) liegt die Methodik der Chemischen-Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) zu Grunde. Hier wird das Prinzip der Ionenbildung und Filterung erläutert.

Während der CIRRUS-III Flugzeugmesskampagne (Kap. 6) wurde NO_y mit einem Chemilumineszenzdetektor gemessen. Die HNO_3 -Konzentration wurde entweder direkt mit einem Zwei-Kanal-System und eingebautem Nylon-Filter bestimmt oder aus der NO_y -Konzentration berechnet. An dieser Stelle wird kurz das Messprinzip dargestellt. Weitere Informationen zum Instrument, das bei CIRRUS-III zum Einsatz kam, werden in Kapitel 6 folgen.

3.1 Nylon-Filter/Chemilumineszenzdetektion

Durch die Reaktion von NO mit O_3 entsteht NO_2 im Grundzustand (Kap. 2.1) und energetisch angeregtes NO_2 (Reaktion 3.1). Der Großteil der angeregten NO_2 -Moleküle wird durch Stöße mit anderen Molekülen abgeregt (Reaktion 3.3). Ein Bruchteil des angeregten NO_2 kehrt in den Grundzustand zurück, indem es Licht emittiert (Reaktion 3.2). Der vollständige Reaktionsmechanismus wurde erstmals von Clough und Trush (1967) beschrieben:

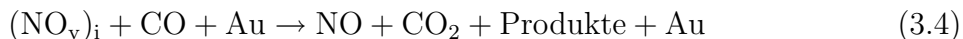


Die Anregung durch eine chemische Reaktion in Verbindung mit der anschließenden Lichtemission wird Chemilumineszenz genannt. Das Reaktionsschema (3.1–3.3) ermöglicht sowohl die Bestimmung von O_3 als auch von NO . Der in dieser Arbeit beschriebene Chemilumineszenzdetektor (CLD) wird zum Nachweis von NO genutzt.

In der Hauptreaktionskammer des Geräts wird das atmosphärische Gas mit einem zweiten Fluss gemischt, der O_3 im Überschuss enthält (Vol.-% Bereich). Das im Proben gasfluss enthaltene NO reagiert vollständig mit dem zugegebenen O_3 . Die folgende

Lichtemission wird mit einem Photomultiplier gemessen. Sie ist proportional zur NO -Konzentration im Probengas.

Die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO_y) kann mit dem CLD gemessen werden, indem die verschiedenen Spezies in einem Konverter unter Zugabe eines Reduktionsmittels (z.B. CO) zu NO reduziert werden. Der Konverter besteht aus einem beheizten Rohr, dessen Oberfläche als Katalysator dient. Ein geeigneter Reduktionskonverter wandelt alle NO_y -Komponenten möglichst vollständig in NO um. Er verhält sich konstant über einen Bereich von NO_y -Mischungsverhältnissen, der relevant für atmosphärische Messungen ist. Die Oxidation von reduzierten Stickstoffverbindungen wie Distickstoffmonoxid (N_2O), Ammoniak (NH_3) oder Blausäure (HCN) verursacht keine signifikanten Interferenzen. Der Reduktionsprozess wird durch hohe H_2O - oder O_3 -Konzentrationen, wie sie in der Troposphäre und unteren Stratosphäre vorkommen, nicht gestört. Fahey et al. (1985) haben anhand von Laboruntersuchungen und Feldmessungen gezeigt, dass Goldröhrchen bei einer Temperatur von 300°C die genannten Kriterien gut erfüllen. Die allgemeine Form der Reduktionsreaktion auf Gold sieht folgendermaßen aus:



Um HNO_3 mit einem CLD messen zu können, benötigt man ein System mit 2 Kanälen. In beiden Kanälen befindet sich ein NO_y -Reduktionskonverter. Der Probengasfluss eines Kanals wird durch einen Nylonfilter geleitet, bevor er in den Konverter gelangt. Dieser Nylonfilter beseitigt HNO_3 aus dem Probengas, so dass die HNO_3 -Konzentration durch Differenzbildung der beiden Signale berechnet werden kann. Dass HNO_3 durch Nylonfilter vollständig aus dem Probengasfluss entfernt werden kann, wurde in mehreren Studien gezeigt (Joseph und Spicer, 1978 und Referenzen).

3.2 Aktive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie - ACIMS

3.2.1 Messprinzip

Die Detektion von Ionen, die durch chemische Reaktionen erzeugt werden, ist die Grundlage der aktiven Chemischen-Ionisations-Massenspektrometrie. Die in der Ionenquelle produzierten Eduktionen ($\text{E}^\pm$) reagieren im Strömungsrohr mit dem zu messenden Spurengas (A) und bilden Produktionen ($\text{P}^\pm$) und neutrale Moleküle (B):



Es handelt sich um eine bimolekulare Ionen-Molekül-Reaktion. Die Spurengasmoleküle besitzen ein Dipolmoment (polare Moleküle) oder ein solches wird durch das elektrische Feld der Ionen induziert. Die resultierenden elektrostatischen Anziehungskräfte sorgen dafür, dass sowohl die Stossrate zwischen Ionen und Molekülen als auch die kinetische Energie, mit der die Teilchen aufeinanderprallen, größer sind als bei der Wechselwirkung ungeladener Moleküle. Beide Effekte resultieren in einem erhöhten Reaktionsratenkoeffizienten k für Ionen-Molekül-Reaktionen. Die Reaktionen laufen sehr viel schneller ab als Molekül-Molekül-Reaktionen.

Die Konzentration des zu messenden Spurengases ist im Strömungsrohr deutlich größer als die Eduktionenkonzentration. Deshalb kann angenommen werden, dass die Spurengaskonzentration während der gesamten Reaktionszeit konstant bleibt. Die in Gleichung 3.5 beschriebene Reaktion läuft nach einer Kinetik pseudo-erster-Ordnung ab. Die zeitliche Entwicklung der Edukt- und Produktionenkonzentrationen (in Moleküle $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) wird durch die folgenden Differentialgleichungen erfasst:

$$\frac{d\langle E^\pm \rangle}{dt} = -k\langle A \rangle \langle E^\pm \rangle_t \quad (3.6)$$

$$\frac{d\langle P^\pm \rangle}{dt} = k\langle A \rangle \langle E^\pm \rangle_t \quad (3.7)$$

Die Lösung von Gleichung 3.6 lautet:

$$\langle E^\pm \rangle_t = \langle E^\pm \rangle_0 e^{-k\langle A \rangle t} \quad (3.8)$$

Unter Berücksichtigung der Ladungserhaltung (Gl. 3.9) lässt sich die Produktionenkonzentration bestimmen (Gl. 3.10).

$$\langle E^\pm \rangle_0 = \langle E^\pm \rangle_t + \langle P^\pm \rangle_t \quad (3.9)$$

$$\langle P^\pm \rangle_t = \langle E^\pm \rangle_0 (1 - e^{-k\langle A \rangle t}) \quad (3.10)$$

Durch Teilen von Gleichung 3.10 durch Gleichung 3.8 und Einsetzen der Reaktionszeit τ für die Zeit t , folgt die sogenannte ACIMS-Formel:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{k\tau} \ln \left(\frac{\langle P^\pm \rangle_\tau}{\langle E^\pm \rangle_\tau} + 1 \right) \quad (3.11)$$

Mit Hilfe dieser Formel kann theoretisch bei bekanntem Reaktionsratenkoeffizienten (k) und bekannter Reaktionszeit (τ) die Spurengaskonzentration direkt aus dem Verhältnis der Produkt- zu Eduktionenzählrate bestimmt werden. Da k und τ mit großen Unsicherheiten behaftet sind und in der Realität andere Einflüsse, wie z.B. die Transmission des Spurengases durch die Einlassleitung berücksichtigt werden müssen, wird die Messung durch eine Kalibration erheblich genauer (Kap. 4). Ausgangspunkt jeder Datenauswertung bleibt aber die ACIMS-Gleichung.

Bei atmosphärischen Messungen reagieren neben dem zu messenden Spurengas meist noch andere Spurengase mit dem Eduktion:



Damit ändern sich die Ausgangsgleichungen 3.6 und 3.9 zu:

$$\frac{d\langle E^\pm \rangle}{dt} = \sum_{i=1}^n -k_i \langle A_i \rangle \langle E^\pm \rangle_t \quad (3.13)$$

$$\langle E^\pm \rangle_0 = \langle E^\pm \rangle_t + \sum_{j=1}^n \langle P_j^\pm \rangle_t \quad (3.14)$$

Die aus diesen Modifikationen folgende Gleichung heisst Parallel-ACIMS-Gleichung (Gl. 3.15). Sie wird anstelle der ACIMS-Gleichung verwendet, falls das Eduktion durch Reaktionen mit anderen Spurengasen signifikant reduziert wird. Die Vernachlässigung dieses Effektes führt zu einer Überschätzung der Spurengaskonzentration.

$$\langle A_i \rangle = \frac{1}{k_i \tau} \frac{\langle P_i^\pm \rangle_\tau}{\sum_{j=1}^n \langle P_j^\pm \rangle_\tau} \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^n \langle P_j^\pm \rangle_\tau}{\langle E^\pm \rangle_\tau} + 1 \right) \quad (3.15)$$

Eine detaillierte Herleitung dieser Gleichung ist in Wohlfrom (2000) zu finden.

3.2.2 Das lineare Quadrupolmassenspektrometer

Die Edukt- und Produktionen gelangen flussabwärts des Strömungsrohrs über eine Lochblende in die Vakuumkammer. An deren Ende befindet sich das lineare Quadrupolmassenspektrometer, das aus vier im Kreis angeordneten Stäben mit rundem Querschnitt besteht, deren Achsen parallel verlaufen. Diese Geometrie ist eine praktikable Näherung an einen idealen Quadrupol, der aus vier unendlich langen Stäben mit hyperbolischem Querschnitt aufgebaut ist (Abb. 3.1, links). Um das Prinzip des linearen Quadrupolmassenfilters verständlich zu machen, wird die folgende Herleitung auf den idealen Quadrupol bezogen.

Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden des Stabsystems haben das gleiche Potential. Zwischen den Elektrodenpaaren liegt eine Spannung $2\Phi_0$ an, die aus einem Gleich- und einem hochfrequenten Wechselspannungsanteil besteht. Die Elektroden haben somit ein Potential von $\pm\Phi_0$ (Abb. 3.1, links) mit:

$$\Phi_0(t) = U + V \cos(\omega t) \quad (3.16)$$

U ist die Gleichspannung, V die Wechselspannungsamplitude, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit. Wenn die zur Quadrupolachse rücktreibende Kraft ($\vec{F}$) linear mit dem Abstand zur Achse ($\vec{r}$) ansteigen soll (Gl. 3.17, e^* ist die Elementarladung), ist das Potential des Quadrupols quadratisch von den kartesischen Koordinaten x, y, z abhängig (Gl. 3.18):

$$\vec{F} = -e^* \cdot \vec{\nabla} \Phi = -c \vec{r}, \quad c = \text{const.} \quad (3.17)$$

$$\Phi(x, y, z, t) = \Phi_0(t) (b_1 x^2 + b_2 y^2 + b_3 z^2) \quad (3.18)$$

Da im Inneren des Quadrupols keine Raumladungen vorhanden sind, ist das elektrische Feld $\vec{E}$ divergenzfrei:

$$\text{div} \vec{E} = \text{div} (\vec{\nabla} \Phi) = \Delta \Phi = 0 \quad (3.19)$$

Diese Gleichung wird Laplace-Gleichung genannt. Die resultierende Bedingung lautet $b_1 + b_2 + b_3 = 0$. Eine mögliche Lösung dieser Gleichung ist $b_1 = -b_2, b_3 = 0$. Aus $b_1 = -1/r_0^2$ und Gleichung 3.16 folgt das Potential des idealen Quadrupols:

$$\Phi(x, y, t) = (U + V \cos(\omega t)) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (3.20)$$

Die entsprechenden Äquipotentiallinien in der xy -Ebene sind gleichseitige Hyperbeln (Abb. 3.1, rechts). Die hyperbolische Form der Stäbe des idealen Quadrupols hängt also

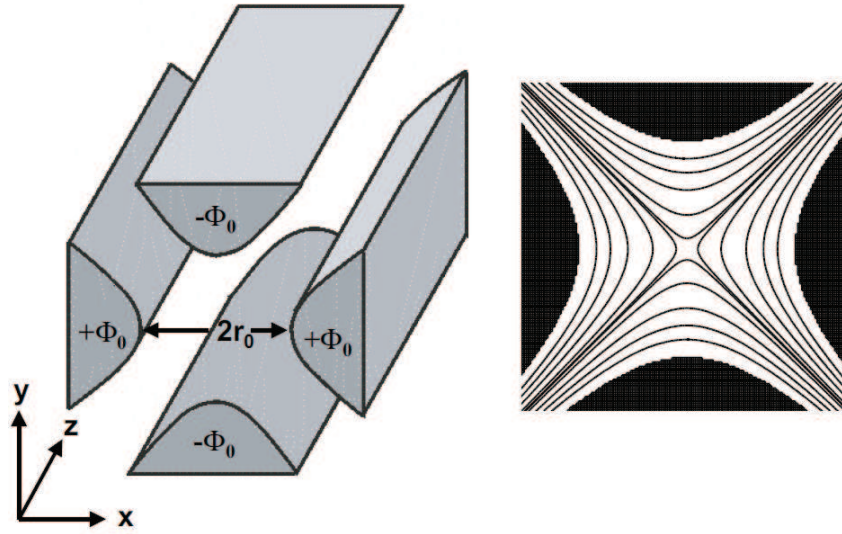


Abbildung 3.1: Elektrodenkonfiguration eines idealen Quadrupols (links) und die zugehörigen Äquipotentiallinien in der xy -Ebene (rechts) (Blaum, 2007). Φ_0 ist das anliegende Potential.

direkt mit der linearen Zunahme der zur Quadrupolachse rücktreibenden Kraft mit zunehmendem Abstand zur Achse zusammen.

Für ein einfach positiv geladenes Ion mit Masse m resultieren aus der Beziehung

$$\vec{F} = m\ddot{\vec{r}} = -e^* \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t) \quad (3.21)$$

die Bewegungsgleichungen in x -, y -, und z -Richtung:

$$\ddot{x} + \frac{2e^*}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) \cdot x = 0 \quad (3.22)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e^*}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) \cdot y = 0 \quad (3.23)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (3.24)$$

Die Ionen führen periodische Schwingungsbewegungen um die z -Achse aus (Abb. 3.2). Die Beschleunigung in z -Richtung ist null. Durch das Quadrupolfeld ändert sich die Geschwindigkeit v_z der in den Quadrupol einfliegenden Teilchen nicht.

Durch Einführung der Parameter

$$a_x = -a_y = \frac{8e^*U}{mr_0^2\omega^2}; \quad q_x = -q_y = \frac{4e^*V}{mr_0^2\omega^2}; \quad \omega t = 2\xi \quad (3.25)$$

erhält man aus den Gleichungen 3.22 und 3.23 die Mathieschen Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (a_x + 2q_x \cdot \cos 2\xi) \cdot x = 0 \quad (3.26)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - (a_y + 2q_y \cdot \cos 2\xi) \cdot y = 0 \quad (3.27)$$

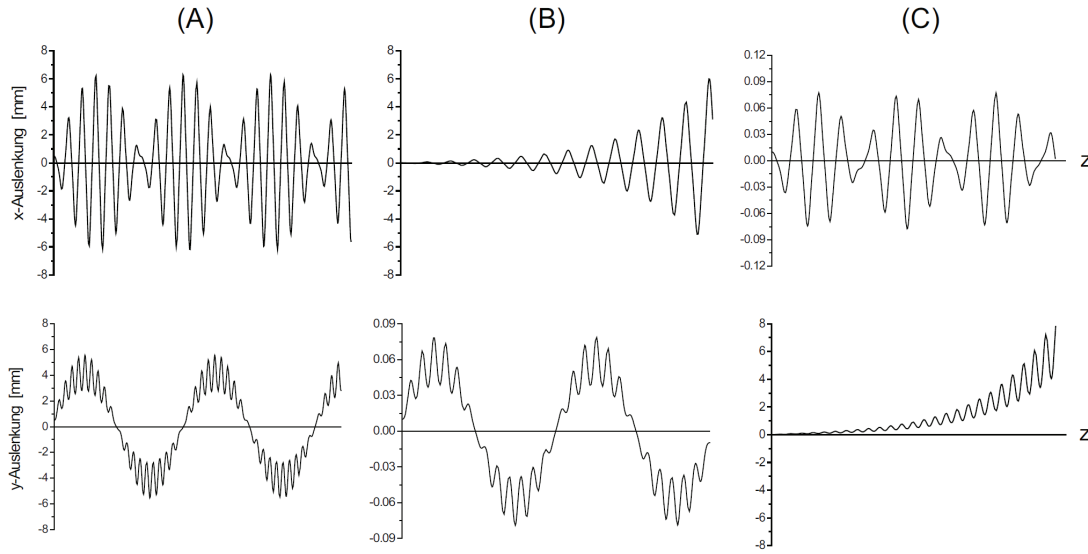


Abbildung 3.2: Flugbahn verschieden schwerer Ionen im Quadrupolfeld in der xz -Ebene (oben) und der yz -Ebene (unten): stabiles Ion (A); instabiles, zu leichtes Ion (B); instabiles zu schweres Ion (C) (Blaum, 2007). Das Koordinatensystem ist gleich wie in Abbildung 3.1 (links).

Aus den Mathieschen Differentialgleichungen lassen sich Bedingungen für die Stabilität der Ionenbahnen herleiten. Diese hängt nur von den Parametern a und q ab. Das Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupolmassenfilters ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die schattierte Fläche kennzeichnet den sowohl in x - als auch in y -Richtung stabilen Bereich. Die Spitze des dreieitigen Gebietes liegt bei $(a_0, q_0) = (0.237, 0.706)$. Die eingezeichnete Ursprungsgerade stellt eine sogenannte Arbeitsgerade mit der Gleichung $a/q = 2U/V = \text{const.}$ dar. Sämtliche Ionen liegen auf dieser Arbeitsgeraden. Je größer die Masse des Ions desto näher liegt es am Ursprung des Koordinatensystems. Bei den gegebenen Spannungswerten (U_2, V_2) , liegt nur die Masse m_2 innerhalb des Stabilitätsbereichs. Ein Ion mit dieser Masse würde den Quadrupol passieren. Das schwerere Ion mit Masse m_1 wäre in y -Richtung instabil, während das leichtere Ion mit Masse m_3 in x -Richtung instabil wäre. Wenn nun die Spannungen U und V kontinuierlich erhöht würden bei konstantem Verhältnis U/V , so würde die Masse m_2 zu größeren a und q aus dem Stabilitätsbereich herauswandern (gemäß Gl. 3.25). Die Masse m_1 würde sich dagegen in Richtung und für $U=U_1$ und $V=V_1$ schließlich in den Stabilitätsbereich bewegen. Durch gleichzeitiges proportionales Erhöhen der Elektrodenspannungen kommen nacheinander Ionen mit immer größer werdender Masse in den stabilen Bereich. Das Ergebnis ist ein massenaufgelöstes Spektrum.

Die beiden Schnittpunkte der Arbeitsgerade mit den Seiten des stabilen Bereichs definieren einen Bereich Δq . Diesem Δq kann über die Gleichung 3.25 eindeutig ein Massenbereich Δm zugeordnet werden. Ionen mit Massen innerhalb dieses Massenbereichs durchlaufen den Quadrupol auf stabilen Bahnen. Durch Ändern des Verhältnisses U/V wird die Steigung der Arbeitsgeraden, Δm und damit auch die Massenauflösung $\mathfrak{R} = m/\Delta m$ variiert. In der Praxis wird Δm aus der Halbwertsbreite (FWHM - full width half maximum) einer Massenspitze im Spektrum bestimmt.

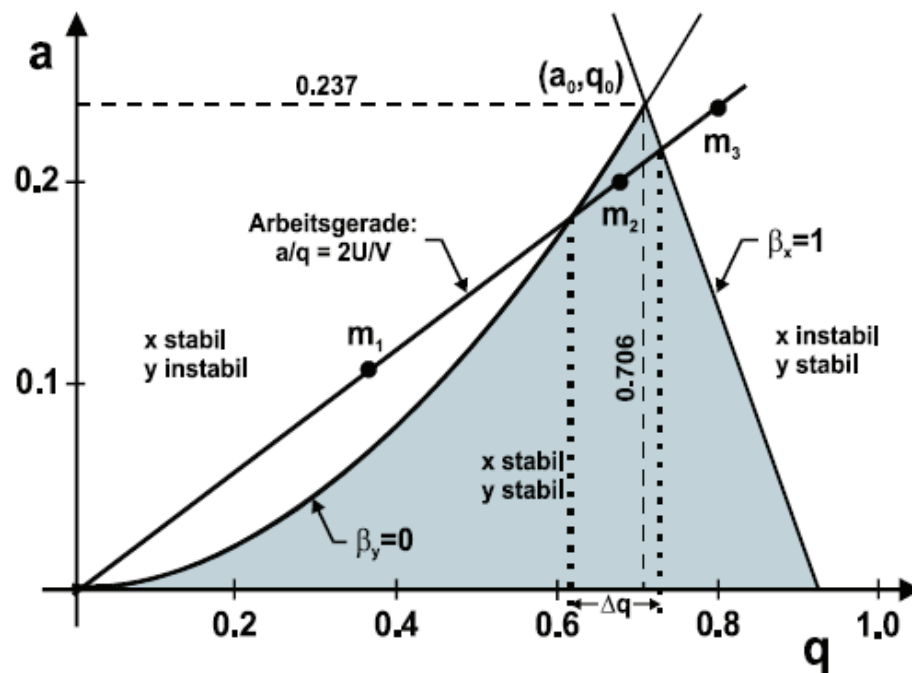


Abbildung 3.3: Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupols (Blaum, 2007). a und q sind dimensionslose Parameter (Gl. 3.25). Sie sind Bestandteil der Mathieschen Differentialgleichungen. Die schattierte Fläche stellt den stabilen Bereich für Ionenflugbahnen im Quadrupolfeld dar. $m_1 > m_2 > m_3$ sind Ionen unterschiedlicher Masse. Sie liegen alle auf der Arbeitsgeraden mit der Steigung $2U/V$. Nur das Ion mit der Masse m_2 würde den Quadrupol passieren. Das schwerere Ion m_1 wäre in y -Richtung und das leichtere Ion m_3 in x -Richtung instabil.

Die meisten realen linearen Quadrupolmassenfilter haben Stäbe mit rundem Querschnitt, deren Länge natürlich endlich ist. Das führt zu Abweichungen des tatsächlichen Potentials vom idealen Quadrupolpotential. Es kann zu nichtlinearen Resonanzen kommen, die dafür sorgen, dass Ionen, die innerhalb des Stabilitätsbereichs liegen, instabil werden und verlorengehen. Der Einfluss dieser vereinfachten Geometrie kann minimiert werden, indem ein Verhältnis von Stabradius zum halben Abstand gegenüberliegender Stäbe von $r_S/r_0 = 1.145$ gewählt wird (Lee-Whiting und Yamazaki, 1971). Der Elektrodenabstand $2r_0$ kommt dadurch in den Größenbereich der maximalen Schwingungsamplitude stabiler Ionen. Um deren Verlust gering zu halten ist es wichtig, dass die Ionen möglichst zentral und mit geringer transversaler Geschwindigkeit in den Quadrupol einfliegen. Deshalb befinden sich flussaufwärts des Quadrupols zwei Oktopolstabsysteme, die die Ionen fokussieren.

Alle Ionen, die in den Quadrupol einfliegen, haben die gleiche kinetische Energie. Schwere Ionen sind langsamer als Leichte. Sie verweilen länger im Quadrupolfeld und durchlaufen eine größere Anzahl an Schwingungszyklen. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass Ionen mit instabilen Bahnen tatsächlich ausreichend transversal beschleunigt und aussortiert werden. Die Massenselektion ist bei schweren Ionen stärker ihre Transmission dementsprechend kleiner. Man spricht von einer Diskriminierung schwerer gegenüber leichter Ionen. Diese Massendiskriminierung kann experimentell bestimmt werden (Kap. 4).

Zu einem System für atmosphärische Messungen gehören neben dem Quadrupolmassenfilter noch andere wichtige Komponenten. Diese werden im folgenden Kapitel eingehend behandelt.

Kapitel 4

Aufbau des flugzeuggetragenen Massenspektrometers AIMS zur Messung von HNO_3 und HONO

In diesem Kapitel wird detailliert auf das System eingegangen, das bei zukünftigen Flugzeugmesskampagnen mit dem Forschungsflugzeug HALO zum Einsatz kommen wird. Zunächst wird die Ionenchemie erläutert, d.h. die Umwandlung der zu messenden Spurengase in Ionen, die anschließend gefiltert und detektiert werden können. Im Weiteren wird das Massenspektrometer vorgestellt, das für die Filterung und Detektion verantwortlich ist. Es werden Laborexperimente gezeigt, die zur Bestimmung wichtiger Systemparameter durchgeführt wurden. Danach werden die messtechnischen Möglichkeiten von AIMS anhand von HNO_3 - und HONO-Kalibrationen im Labor gezeigt, bevor Untersuchungen zu Interferenzen mit atmosphärischen Gasen dargestellt werden. Im Anschluss wird wiederum basierend auf Laborversuchen auf die Problematik von Wandeffekten bei der Messung von HNO_3 eingegangen. Es folgt eine Darstellung der isotopischen Kalibration als mögliche Lösung für verschiedene Schwierigkeiten, die mit dem quantitativen HNO_3 -Nachweis im Flug verbunden sind. Abschließend wird der Aufbau von AIMS als Instrument für flugzeuggetragene Messungen gezeigt, der von den Ergebnissen der Laborversuche maßgeblich beeinflusst wurde.

4.1 Ionenchemie

Die Wahl des richtigen Eduktions hängt davon ab, welche Spurengase in welcher Region der Atmosphäre gemessen werden sollen. Grundsätzlich sollte eine monotone, reproduzierbare Beziehung zwischen der Spurengaskonzentration und den gemessenen Produktionszählraten bestehen. Es sollten keine Reaktionen zwischen Eduktion und anderen Stoffen stattfinden, die Produktionen erzeugen, die auf der gleichen Masse liegen wie das Produktion des zu messenden Spurengases. Die Interaktion des Produktions mit in der Atmosphäre vorkommenden reaktiven Gasen, wie z.B. Wasser und Ozon sollte vernachlässigbar klein sein. Zusätzlich sollte auch die Eduktionenkonzentration nicht signifikant durch diese Stoffe reduziert werden. Das Eduktion sollte also möglichst selektiv mit dem zu messenden Spurengas reagieren und idealerweise auch nur ein Produktion erzeugen. Zur Verbesserung der Lesbarkeit wird im Weiteren der Begriff Edukt für Eduktion und Produkt für Produktion verwendet.

HNO_3 wurde bereits mit einer Vielzahl unterschiedlicher Edukte detektiert. Knop und Arnold (1985) berichten von flugzeuggetragenen und bodengestützten Messungen von HNO_3 mit hydratisierten CO_3^- -Ionen. Möhler und Arnold (1991) haben anhand von Laborversuchen gezeigt, dass sowohl CO_3^- als auch NO_3^- für die Messung von HNO_3 geeignet sind. Mit CO_3^- -Ionen wurden in den folgenden Jahren zahlreiche HNO_3 -Messungen am Boden und mit Hilfe von Ballons und Flugzeugen durchgeführt (Arijs et al., 1998; Miller et al., 2000; Ballenthin et al., 2003; Hanke et al., 2003; Hunton et al., 2005; Umann et al., 2005). Mindestens ebenso oft wurde HNO_3 mit Hilfe der SiF_5^- -Ionenchemie detektiert. Neben einigen Laborstudien und Feldmessungen am Boden (Huey und Lovejoy, 1996; Huey et al., 1998; Fortner et al., 2004) sind hier vor allem die flugzeuggetragenen Messungen durch die National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) zu nennen (Neuman et al., 2000, 2001, 2002, 2004; Popp et al., 2004). Zu der Reaktion von HNO_3 mit CF_3O^- gibt es Laborstudien von Huey et al. (1996) und Amelynck et al. (2000) und ballongetragene Messungen in der Stratosphäre durch Arijs et al. (1998). Weitere Edukte wie SF_6^- (Huey et al., 1995, 2004), HSO_4^- (Mauldin et al., 1998) und CH_3SO_3^- (Zondlo et al., 2003) wurden eher vereinzelt zur Messung von HNO_3 verwendet.

Marcy et al. (2005) haben die Reaktionen von HNO_3 , HCl und ClONO_2 mit SF_5^- , CF_3O^- und $\text{CH}_3\text{SiF}_4^-$ im Labor auf ihre Anwendbarkeit für atmosphärische Messungen untersucht. Die Sensitivität für HNO_3 war mit SF_5^- am höchsten ($5.4 \text{ s}^{-1} (\text{pmol/mol})^{-1}$) bei einem Detektionslimit von 11 pmol mol^{-1} (1σ , 1 s). Auch verglichen mit SiF_5^- (Sensitivität $0.73 \text{ s}^{-1} (\text{pmol/mol})^{-1}$, Detektionslimit 30 pmol mol^{-1} für 10 s Integrationszeit im Flug, Neuman et al., 2000) ist der Nachweis von HNO_3 mit SF_5^- zumindest im Labor deutlich empfindlicher. Interferenzmessungen mit $100 \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ und $4 \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ O}_3$ haben keine signifikanten Störungen durch die beiden häufigsten, reaktiven Gase der UTLS ergeben.

Flugzeuggetragene Messungen mit der SF_5^- -Ionenchemie wurden von unserer Abteilung bereits während der CONCERT-Kampagne im Herbst 2008 durchgeführt (Jurkat et al., 2010). Damals wurde eine Ionenfalle zur Detektion der Ionen verwendet. Das Hauptaugenmerk lag bei diesen Messungen im quantitativen Nachweis von SO_2 und HONO . Es war das erste Mal, dass HONO mit dieser Ionenchemie im Flug gemessen wurde. Neben diesen beiden Spurengasen wurden auch HCl und HNO_3 in der Stratosphäre detektiert.

Arnold et al. (1992) haben HONO mit CO_3^- im Abgasstrahl einer DC-9 gemessen. Sie

nahmen an, dass der Ratenkoeffizient für HONO der gleiche sei wie für HNO_3 ($1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Möhler und Arnold, 1991). Darüber hinaus haben Hirokawa et al. (2009) die Reaktion von SO_2Cl^- mit HONO im Labor untersucht. Davon abgesehen war und ist das Messen von Salpetriger Säure mit Hilfe der chemischen Ionisationsmassenspektrometrie nicht sehr verbreitet.

Die in der Literatur beschriebenen Messungen und die Erfahrungen unserer Abteilung zeigen, dass SF_5^- sehr geeignet für den quantitativen Nachweis von HNO_3 in der UTLS und HONO im Abgasstrahl von Flugzeugen ist. Darüber hinaus sollen mit AIMS in Zukunft weitere Spurengase (SO_2 , HCl , ClONO_2 ,...) gemessen werden, was mit SF_5^- mit hoher Empfindlichkeit möglich ist (Marcy et al., 2005; Jurkat et al., 2010).

4.1.1 SF_5^- -Eduktion

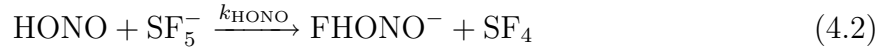
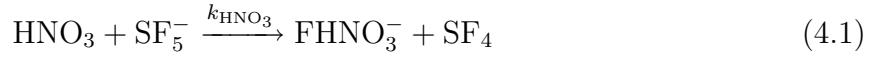
Zum Generieren der SF_5^- -Ionen wird ein Fluss von 10 sccm (cm^3 pro Minute bei Standardbedingungen ($T_0=273.15 \text{ K}$ und $p_0=1013.25 \text{ hPa}$)) SCF_8 (Trifluoromethylschwefelpentafluorid) in N_2 (Mischungsverhältnis $600 \mu\text{mol mol}^{-1}$) mit einem Trägergasfluss von 2 slm (Standardliter pro Minute) N_2 gemischt und durch einen Zylinder geleitet, der eine Folie mit geringen Mengen an Polonium 210 enthält. Die vom Polonium emittierten α -Strahlen (Heliumkerne) schlagen Elektronen aus den N_2 -Molekülen heraus. Die Heliumkerne haben eine mittlere Anfangsenergie von 5.3 MeV. Bei einer 1. Ionisierungsenergie von Stickstoff von 14.5 eV pro Molekül kann also eine Vielzahl von Elektronen pro α -Partikel aus den N_2 -Molekülen herausgelöst werden. Diese Elektronen lagern sich teilweise an das SCF_8 an, welches infolgedessen zu CF_3 und SF_5^- - dem Edukt - zerfällt.

Der Zylinder, der das Polonium enthält, wird auch als Ionenquelle bezeichnet. Es handelt sich um einen kommerziellen static inline ionizer der Firma NRD, LLC mit einer anfänglichen Gesamtaktivität von 740 MBq. Polonium 210 hat eine Halbwertszeit von 138 Tagen. Es ist ratsam vor Kampagnen eine neue Ionenquelle einzubauen, damit hohe Eduktzählraten erreicht werden, die einen großen dynamischen Bereich und eine kleine Nachweisgrenze ermöglichen (Abschnitte 4.2.3 und 4.3.2.3). Radioaktive Ionenquellen werden heute in zahlreichen CIMS weltweit eingesetzt, weil sie keine Stromversorgung brauchen, ein relativ sauberes Massenspektrum liefern und im Vergleich zu Entladungsquellen sehr stabile Eduktzählraten produzieren. Nachteilig ist die erschwerte Beschaffung, Handhabung und Entsorgung auf Grund von Strahlenschutzverordnungen, die die Sicherheit von Mensch und Natur gewährleisten. Auf die Problematik des durch die Quelle erhöhten Untergrundsignals bei der HNO_3 -Messung wird im Abschnitt 4.2 genauer eingegangen.

Die Ionenquelle wird direkt über ein NPT-Gewinde mit dem Strömungsrohr verschraubt um die Ionenverluste auf dem Weg zum Strömungsrohr gering zu halten. Auf diese Weise wird eine maximale Anzahl an SF_5^- -Ionen vom Stickstoff in das Strömungsrohr getragen, wo sie senkrecht mit dem Probengasfluss zusammentreffen. Da der Fluss von der Ionenquelle und der Probengasfluss ungefähr gleich groß sind, wird davon ausgegangen, dass eine turbulente Strömung entsteht, die eine gute Durchmischung der beiden Flüsse sicherstellt.

Im Strömungsrohr finden Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen den Spurengasmolekülen und den Edukten statt (Kapitel 3). HNO_3 und HONO binden sich an eines der Fluoratom des SF_5^- . Das angeregte Clusterion (Übergangszustand) löst sich durch Abstraktion

eines F^- auf. Die Säuren HNO_3 und $HONO$ geben H^+ ab, sodass sich HF bildet, das durch eine Wasserstoffbrücke an NO_3^- bzw. NO_2^- gebunden ist:

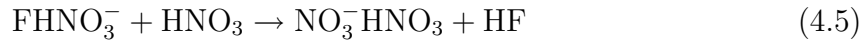


Der Reaktionsratenkoeffizient k_{HNO_3} beträgt nach einer Laborstudie von Lovejoy und Wilson (1998) $2.1 \pm 0.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert wurde durch Labormessungen von Marcy et al. (2005) ($k_{HNO_3} = 2.1 \pm 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bestätigt. Die Reaktionsrate ist annähernd so groß wie die Stossrate. Da SF_5^- von fünf Fluoratomen umgeben ist, können HNO_3 und $HONO$ aus nahezu jeder Richtung auf das Edukt treffen um zu reagieren. Für die Reaktion $HONO$ mit SF_5^- wurde noch kein Ratenkoeffizient bestimmt.

Die primären Produkte $FHNO_3^-$ und $FHONO^-$ können im Strömungsrohr und im Massenspektrometer fragmentieren:



Hohe HNO_3 - oder $HONO$ -Konzentrationen können zur Bildung sekundärer Produkte führen:



Ursache für den Austausch $HF \leftrightarrow HNO_3$ bzw. $HF \leftrightarrow HONO$ könnten die höheren Gasphasensäurestärken von HNO_3 bzw. $HONO$ gegenüber HF sein (Roberts et al., 2010). Die Symmetrie der entstehenden sekundären Produkte könnte ein Zeichen für einen energetisch günstigen Zustand sein. Die Anlagerung der Fragmente NO_3^- an HNO_3 und NO_2^- an $HONO$ könnte zusätzlich zur Bildung von $NO_3^- HNO_3$ und $NO_2^- HONO$ beitragen. Wie sich die Fragmentierung und die Bildung sekundärer Produkte auf die Messung auswirkt, wird in Abschnitt 4.3.2.2 erörtert.

4.2 Das Massenspektrometer und seine Parameter

4.2.1 Komponenten, Dimensionen, Spannungen und Drücke

Das eigentliche Massenspektrometer des Systems AIMS wurde komplett von der Georgia University of Technology (Prof. Greg Huey) gebaut. Es besteht aus einer Vakuumkammer, die in 3 Sektoren unterteilt ist (Abb. 4.1). Zur genaueren Erklärung soll dem Flugweg der Ionen gefolgt werden. Diese bewegen sich vom Strömungsrohr durch eine Lochblende (LB₁) in die erste Kammer. Diese sogenannte Kollisions-Dissoziations-Kammer (KDK) enthält den ersten Oktopol (von der Werkstatt der Georgia University of Technology hergestellt). Analog zur Definition des Quadrupolfilters (Kap. 3.2) ist ein Oktopol ein System aus 8 achsenparallel angeordneten Stäben. Wiederum durch eine Lochblende (LB₂) von der KDK getrennt, folgt in Flugrichtung die Oktopol-Kammer (OK), die einen zweiten Oktopol enthält. Eine weitere Lochblende (LB₃) befindet sich zwischen der Oktopol- und der Quadrupol-Kammer (QK). Die Quadrupol-Kammer enthält den Quadrupol (Extrel) und den Kanalelektronenvervielfacher (KEV, ITT CERAMAX 7550m). Die Dimensionen der Stabsysteme und der Lochblenden sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Abbildung 4.2 zeigt die Massenspektrometerkammer mit den Turbomolekularpumpen in natura. Das Strömungsrohr wird auf der rechten Seite angeflanscht.

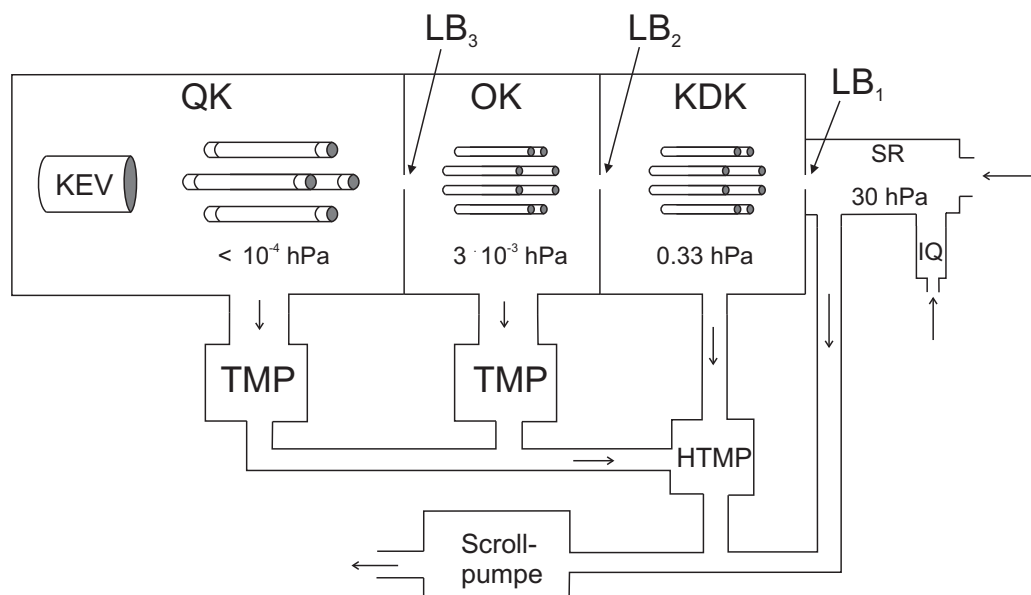


Abbildung 4.1: Schema des Massenspektrometers. Die Vakuumkammer ist in drei Segmente unterteilt: Kollisions-Dissoziations-Kammer (KDK), Oktopol-Kammer (OK) und Quadrupol-Kammer (QK). Letztere enthält neben dem Quadrupol den Kanalelektronenvervielfacher (KEV). Stromaufwärts ist das Strömungsrohr (SR) mit Ionenquelle (IQ) angeflanscht. Zwischen dem Strömungsrohr und der Vakuumkammer und den Segmenten der Vakuumkammer befinden sich Lochblenden (LB₁-LB₃). Das Pumpensystem besteht aus 2 Turbomolekularpumpen (TMP), einer Hybridturbomolekularpumpe (HTMP) und einer Scrollpumpe. Die Fließrichtung ist durch die dünnen Pfeile gekennzeichnet.

Der Druck nimmt entlang des Flugpfads der Ionen also vom Strömungsrohr bis zur Quadrupol-Kammer ab. Im Strömungsrohr herrscht ein Druck von 30 hPa. Der Oktopol

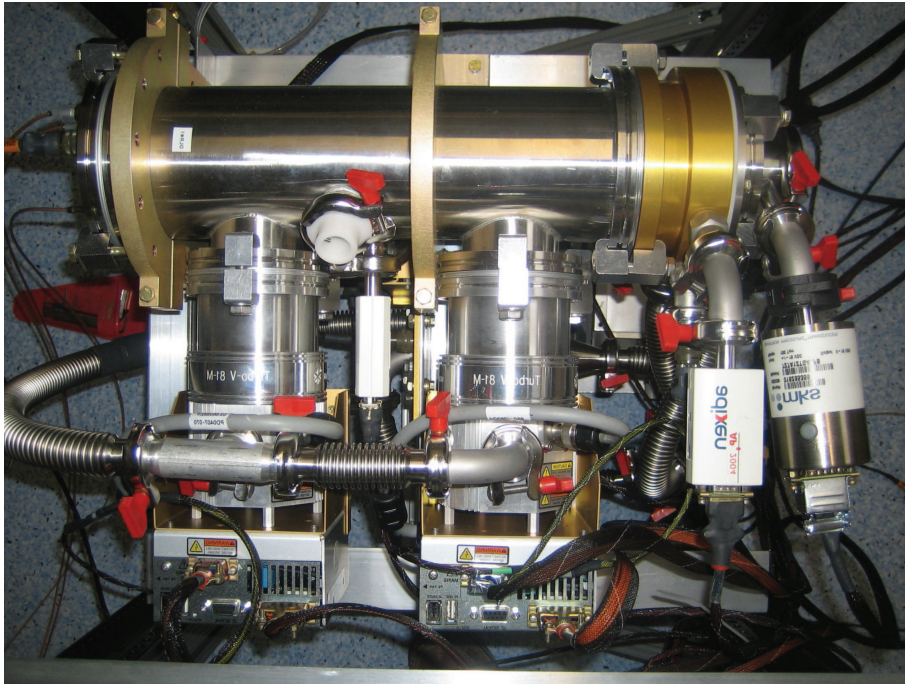


Abbildung 4.2: Vakuumkammer mit angeflanschten Turbomolekularpumpen. In der Vakuumkammer befinden sich die Oktopole, der Quadrupol und der Detektor (von rechts nach links).

in der KDK arbeitet bei einem Druck von 0.33 hPa, während der Druck in der Oktopol-Kammer $3 \cdot 10^{-3}$ hPa beträgt. Der Druck in der Quadrupol-Kammer ist mit dem eingebauten Sensor nicht mehr genau messbar. Er liegt aber deutlich unterhalb von 10^{-4} hPa. Verantwortlich für diese Druckabnahme zum Detektor hin sind die oben genannten Lochblenden, die als Druckstufen dienen, in Verbindung mit einem System von Pumpen, das die tiefen Drücke in der Vakuumkammer erzeugt und aufrechterhält (Abb. 4.1).

Direkt an der Quadrupol- und der Oktopol-Kammer saugt je eine Turbomolekularpumpe (TMP, Varian Turbo V 81-M) mit einer Pumpleistung von 77 L s^{-1} und einem minimalen Enddruck von $5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Als Vorpumpe für die TMPs dient eine Hybrid-Turbomolekularpumpe (HTMP, Alcatel/Adixen ATH31) mit einer Saugleistung von 26

	(Stab-)Durchmesser (mm)	Länge (mm)
KDK-Oktopol	3.18	51
2. Oktopol	3.18	39
Quadrupol	9.53	200
Vor- und Nachquadrupol	9.53	~ 20
Lochblende 1	0.56	0.30
Lochblende 2	2.18	1.27
Lochblende 3	2.64	0.76

Tabelle 4.1: Dimensionen der Massenspektrometerkomponenten. Die Position der einzelnen Bauteile ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

L s^{-1} und einem Enddruck von 10^{-8} hPa. Diese saugt zusätzlich an der Kollisions-Dissoziations-Kammer. Der maximale Einlassdruck der ATH31 mit einem Ventilator zur Kühlung beträgt 0.1 hPa. Der Auslassdruck sollte für einen dauerhaften Betrieb 30 hPa nicht überschreiten. Da zwischen dem Auslass der HTMP und dem Strömungsrohr keine Druckstufe ist (Abb. 4.1), gelten die genannten 30 hPa als oberes Limit für den Druck im Strömungsrohr. Für den HTMP Auslassdruck und den Fluss im Strömungsrohr sorgt eine ölfreie Scrollpumpe (Oerlikon Leybold SC15D) mit einer vom Hersteller angegebenen Pumpleistung von 217 L min^{-1} . Das Saugvermögen sollte über einen großen Einlassdruckbereich bis unterhalb von 10 hPa konstant sein.

Die Saugleistung wurde im Labor überprüft. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Mit Hilfe einer zusätzlichen Scrollpumpe, einem Nadelventil und einem Stellventil konnten die Flüsse bei einem konstanten Einlassdruck von 40 hPa und variablen Auslassdrücken zwischen 130 und 1080 hPa gemessen werden. Der Fluss wurde mit einem DryCal DC-2 Durchflussmesser (Dry-Piston-Kalibrator) gemessen, dessen Messunsicherheit nach Herstellerangaben (BIOS International) bei maximal $\pm 1.4\%$ liegt. Abgesehen von einem kurzen Einlaufeffekt und einem Ausreisser am Ende der Messperiode war die Pumpleistung über die Zeit konstant bei 7.7 slm (Abb. 4.4, links), was einem Volumenfluss von 195 L min^{-1} entspricht. Darüber hinaus konnte keine signifikante Abhängigkeit vom Auslassdruck festgestellt werden (Abb. 4.4, rechts). Das ist vor allem bei Flugzeugmessungen wichtig, da der Auslassdruck der Pumpen dem Aussendruck entspricht, der im Laufe eines Fluges stark variieren kann. Inwieweit Änderungen der Aussentemperatur die Saugleistung beeinflussen könnten, werden weitere Laborversuche ergeben.

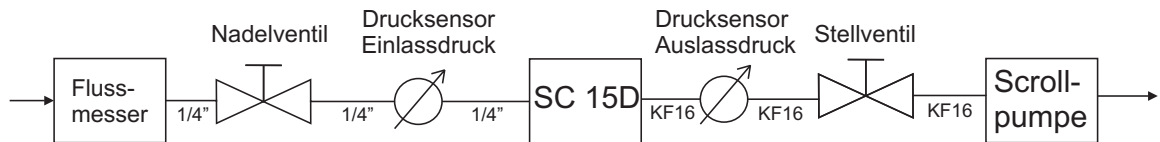


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur Überprüfung der Pumpleistung der Scrollpumpe SC 15D, die als Vor- und Strömungsrohrpumpe verwendet wird. Der Einlassdruck war konstant 40 hPa. Der Auslassdruck wurde variiert. Das Messergebnis ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

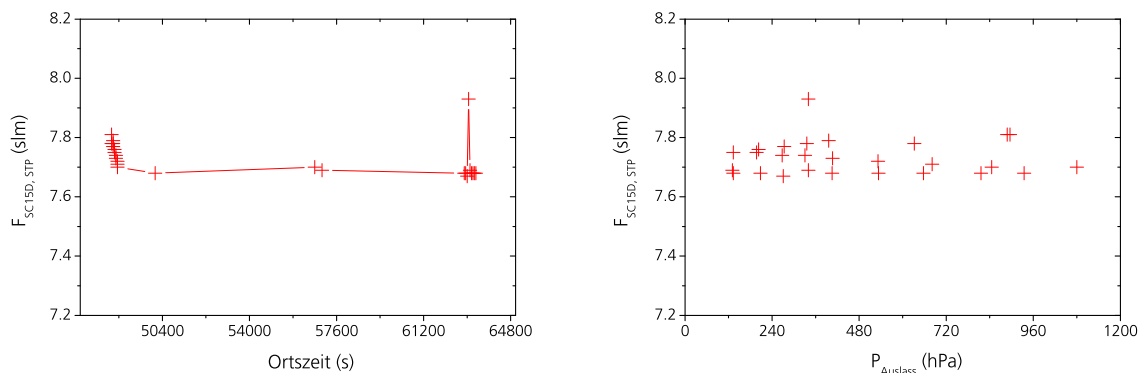


Abbildung 4.4: Pumpleistung der Scrollpumpe SC 15D als Standardvolumenfluss ($F_{SC15D, STP}$) in Abhängigkeit der Zeit (links) und des Auslassdrucks (rechts).

	U (V)	V (V)	f (MHz)
KDK-Oktopol	-2.9	60	1.3
2. Oktopol	0.08	50	2.1
Quadrupol	1.8 V/u	3 500 (bei 300 u)	2.1
Vor- und Nachquadrupol	39 V	–	–
Strömungsrohr und Lochblende 1	-6	–	–
Lochblende 2	0	–	–
Lochblende 3	5.6	–	–
KEV-Kathode	1 500	–	–
KEV-Anode	3 100	–	–

Tabelle 4.2: Typische am Massenspektrometer anliegende Spannungen. U ist die anliegende Gleichspannung, V die Wechselspannungsamplitude und f die Frequenz der Wechselspannung. Die Quadrupol-Spannungen sind veränderlich. Je größer die Ionenmasse (atomare Masseneinheit u), die gerade durchgelassen wird, desto höher sind die Spannungen.

An den 3 Stabsystemen liegt jeweils eine Gleichspannung an, die von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert ist (Kap. 3.2). Zusätzlich haben das Strömungsrohr und die Lochblenden LB₁–LB₃ ein bestimmtes Potential. Zur Orientierung sind in Tabelle 4.2 die Spannungswerte aufgelistet, die während der Messkampagne FIONA (Kapitel 5) eingestellt waren. Das Strömungsrohr und die Lochblende zwischen Strömungsrohr und KDK sind leitend verbunden.

Die negativen Ionen werden einerseits durch die Druckdifferenz zwischen Strömungsrohr und KDK und andererseits durch die weniger negative Gleichspannung des KDK-Oktopols (im Vergleich zur Lochblende) in die KDK beschleunigt. Die neutralen Moleküle (hauptsächlich N₂ und O₂) erfahren eine Beschleunigung, die ausschließlich auf der Druckdifferenz basiert. Die Beschleunigung der Ionen relativ zu den neutralen Molekülen und der noch relativ hohe Druck in der KDK sorgen für Kollisionen zwischen den Teilchen. Die Kollisionsenergie ist korreliert mit der (Gleich-)Spannungsdifferenz zwischen Lochblende und KDK-Oktopol. Durch die Kollisionen können Ionencluster aufgebrochen und Ionen fragmentiert werden. Das Abstreifen von Wasserclustern, die sich bei ausreichender Feuchte im Strömungsrohr an die Produkte anlagern, ist dabei die maßgebliche Motivation. Nachdem die Ionen durch Kollisionen von der Mittelachse des Oktopols abgekommen sein können, sorgt dessen elektrisches Feld für eine Fokussierung. Durch das elektrische Feld des 2. Oktopols werden die Ionen noch exakter fokussiert, sodass sie möglichst zentral in den Quadrupol einfliegen. Die mit abnehmendem Abstand zum Detektor positiver werdenden Potentiale der Lochblenden erzeugen elektrische Felder, die die Ionen durch das Massenspektrometer in Richtung Detektor ziehen. Die Spannungen an den Oktopolen und an den Lochblenden werden so eingestellt, dass für das zu messende Spurengas maximale Produktzählraten erreicht werden. Den größten Einfluss haben die an der Lochblende LB₁ anliegende Spannung und die Gleichspannung des KDK-Oktopols, weil sie die Fragmentierung der Ionen bestimmen. Auf eine Änderung der anderen Spannungen reagiert das System relativ unempfindlich.

Exemplarisch zeigt Abbildung 4.5 Spektren, die während einer HNO₃-Kalibration aufgenommen wurden. Durch Optimieren der Oktopol- und Lochblendenspannungen wird

die Zählrate des primären Produktions (FHNO_3^- , 82 u) erhöht und die Zählrate des Fragments (NO_3^- , 62 u) und anderer irrelevanter Ionen (z.B. 89 u) reduziert. Während der Messung werden die eingestellten Spannungen nicht verändert, da sie die Empfindlichkeit des Massenspektrometers beeinflussen. In beiden Spektren ist der dominante Beitrag des Edukts SF_5^- (127 u) und seines schweren Isotops $^{34}\text{SF}_5^-$ (129 u) zu sehen. SF_6^- (146 u) wird ebenfalls in der Ionenquelle gebildet. Auf die anderen Ionen mit Zählraten von mehreren Tausend pro Sekunde wird im Laufe dieser Arbeit genauer eingegangen.

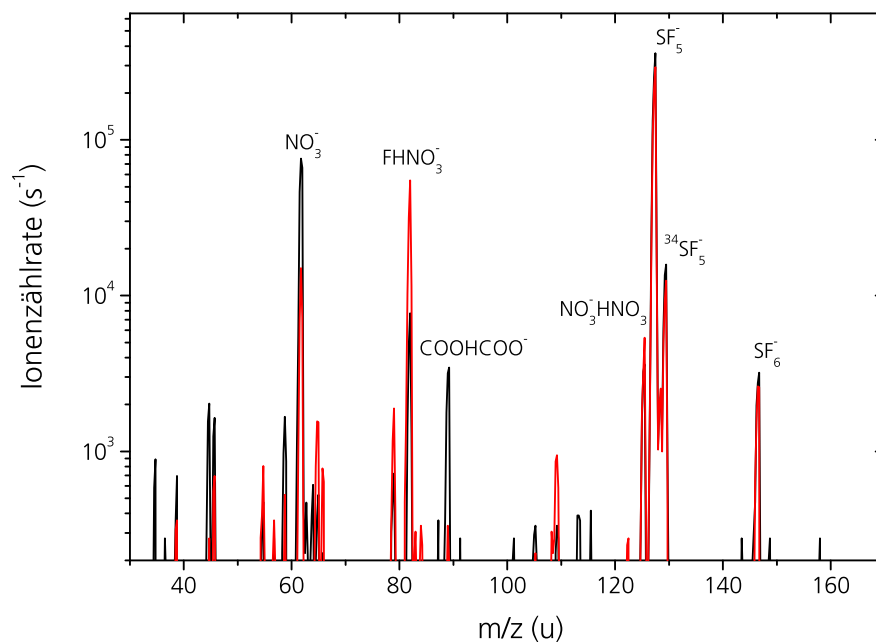


Abbildung 4.5: Massenspektren, aufgenommen vor (schwarz) und nach (rot) der Optimierung der MS-Spannungen zur Messung von HNO_3 . Auf der x-Achse ist das Verhältnis der Ionenmasse (m) zur Ladungszahl (z) in atomaren Masseneinheiten u aufgetragen. Genau genommen müsste die Achse mit $-m/z$ beschriftet sein, da negative Ionen detektiert werden. Die Anzahl der pro Sekunde detektierten Ionen ist in y-Richtung aufgetragen. Die Ionenzählraten sind totzeitkorrigiert (Abschnitt 4.2.2). Die Massendiskriminierung (Abschnitt 4.2.4) ist nicht berücksichtigt. Das gilt für alle in dieser Arbeit gezeigten Massenspektren.

Der Quadrupol besteht genauer betrachtet aus einem System von drei Quadrupolen, die in gleicher Orientierung angeordnet und durch Widerstände getrennt sind. Am Vor- und Nachquadrupolfilter (~ 2 cm lang) liegt bei der Messung negativer Ionen eine Gleichspannung von +39 V an, die nach Herstellerangaben zu einer signifikanten Erhöhung der Transmissionseffizienz des Systems beiträgt. Der Vorquadrupol wird auch als Brubaker-Linse bezeichnet. Das elektrische Feld des eigentlichen Quadrupols bewirkt, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, die Filterung der Ionen. Die Frequenz der Wechselspannung ist konstant bei 2.1 MHz. Die Spannungen, die an den Elektroden des Quadrupols anliegen, sind nicht manuell veränderbar. Sie durchlaufen je nach Messmodus bestimmte Zyklen.

Im Spektrum-Modus nehmen die Spannungen kontinuierlich in kleinen, in ihrer genauen Weite definierbaren, Schritten zu. So werden nacheinander Ionen mit immer größeren

Massen durchgelassen. Die Gleichspannung zwischen den Elektrodenpaaren umfasst einen Bereich zwischen 20 und ca. 290 Volt für einen Massenbereich von 10 bis 160 u. Die Aufnahme eines Spektrums dauert je nach Schrittweite, Verweilzeit bei einer bestimmten Spannungseinstellung (*engl.* dwell-time) und gewünschtem Massenbereich unterschiedlich lange. Als Richtwert kann eine Dauer von 30 s für ein Spektrum von 10 bis 160 u gelten. Spektren geben einen Überblick über die vorhandenen Massen.

Grundsätzlich ist man vorwiegend an den Massen interessiert, die eine Quantifizierung des Spurengases, auf das die Messung abzielt, möglich machen. Um eine maximale Zeitauflösung zu erreichen, wird der Massenfilter dabei im Zeitreihen-Modus betrieben. In diesem Modus wird eine beschränkte Anzahl an eingestellten Massen nacheinander durchgelassen. Die Verweilzeit auf einer bestimmten Masse ist definierbar. Bei Flugzeugmessungen, die eine hohe zeitliche Auflösung erfordern, liegt sie im Bereich von 100 ms. Nach dem Wechsel von einer Masse zur Nächsten braucht das System eine gewisse Zeit (~ 25 ms) bis es sich stabilisiert hat. Während dieser Zeit werden die Ionenzählraten nicht aufgezeichnet. Wenn im Zeitreihen-Modus gemessen wird, ist es wichtig, dass die eingestellte Masse exakt die Spitze des Massenpeaks darstellt. Je nach Massenauflösung können bereits Abweichungen von wenigen Zehntel atomaren Masseneinheiten deutlich reduzierte Ionenzählraten zur Folge haben.

Die Kathode und Anode des Kanalelektronenvervielfachers werden bei Hochspannung betrieben (1.5 bzw. 3.1–4 kV). Die an der Kathode anliegende Spannung erzeugt ein elektrisches Feld, das die Ionen durch den Quadrupol beschleunigt. Da die kinetische Energie der Ionen beim Eintritt in die Quadrupolkammer relativ klein ist, haben beim Austritt aus dem Quadrupol alle Ionen annähernd die gleiche kinetische Energie. Die Anzahl der durch die Ionen aus dem Kathodenmaterial freigesetzten Elektronen ist dadurch massenunabhängig. Innerhalb des KEV werden die Elektronen Richtung Anode beschleunigt. Nachdem sie aus der Kathode herausgelöst wurden, haben sie eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Detektorachse. Sie treffen auf die Wand des KEV und lösen aus einer hochohmigen Schicht weitere Elektronen heraus. An der Anode des KEV kommt eine Elektronenlawine an, die als Strom gemessen werden kann. Pro primärem Elektron erreichen im Schnitt $3 \cdot 10^7$ Elektronen die Anode des Detektors. Im folgenden Abschnitt wird genauer auf die Charakteristik des KEV eingegangen.

4.2.2 Totzeitkorrektur

Der Anodenstrom wird verstärkt und von einer Messkarte digitalisiert. Jeder Strompuls, der einen bestimmten Grenzwert überschreitet, wird als Zählereignis, d.h. als Ion registriert. Der Rechner zeichnet also Ionenzählraten (Einheit s^{-1}) auf. Das System Detektor-Vorverstärker-Messkarte kann die eintreffenden Elektronenlawinen nur mit einer begrenzten Frequenz verarbeiten. Wenn sie zu dicht aufeinander folgen, werden sie nicht als separate Zählereignisse registriert, weil der Strom zwischen den Ereignissen nicht ausreichend abfällt. Obwohl die zweite Elektronenlawine in so einem Fall nicht als separates Ereignis gezählt wird, verlängert sie doch die Zeit bis das Detektionssystem bereit für das nächste Zählereignis ist (retriggerbarer Detektor). Bei sehr hohen Ionenströmen zum Detektor kann es dadurch zu einer Abnahme der gemessenen Ionenzählrate bei steigendem Ionenstrom kommen (Abb. 4.6, rote durchgezogene Linie). Das Zeitintervall, das nach Beginn eines Zählereignisses verstreichen muss, bis ein neues Zählereignis registriert werden kann,

heisst Totzeit.

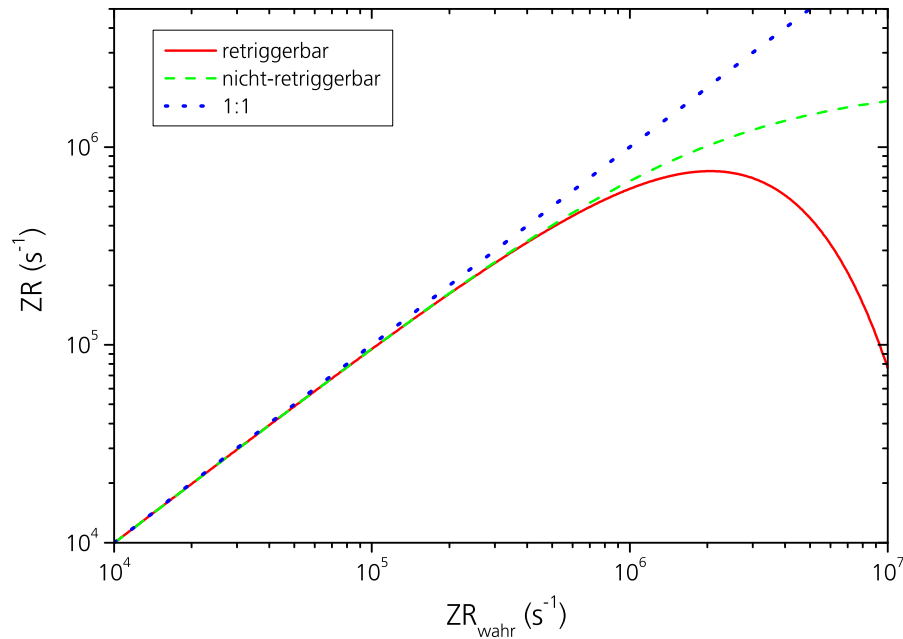


Abbildung 4.6: Unterschätzung der Ionen­zählraten bei Vernachlässigung der Totzeit des Detektionssystems. Gemessene Ionen­zählrate (ZR) als Funktion der wahren Ionen­zählrate (ZR_{wahr}) für einen retriggerbaren (rote durchgezogene Linie) und einen nicht-retriggerbaren (grün gestrichelt) Detektor. Der KEV ist ein retriggerbarer Detektor. Für wahre Ionen­zählraten $\ll 2,06 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ kann er zur Korrektur der Totzeit als nicht-retriggerbarer Detektor betrachtet werden (Gl. 4.11 und Tab. 4.3). Wenn der Detektor keine Totzeit hätte, wären die gemessenen Ionen­zählraten gleich den wahren Ionen­zählraten (1:1, blaue gepunktete Linie).

Der Zusammenhang zwischen gemessener Ionen­zählrate ZR , wahrer Ionen­zählrate ZR_{wahr} und Totzeit t_{tot} lautet (Blaum, 2007):

$$ZR = ZR_{wahr} \cdot e^{-ZR_{wahr} t_{tot}} \quad (4.7)$$

Die gemessene Ionen­zählrate erreicht ein Maximum (ZR_{max}), wenn die wahre Ionen­zählrate dem Kehrwert der Totzeit entspricht (Abb. 4.6, rote durchgezogene Linie).

$$\frac{\partial ZR}{\partial ZR_{wahr}} = e^{-ZR_{wahr} t_{tot}} + ZR_{wahr} \cdot e^{-ZR_{wahr} t_{tot}} \cdot (-t_{tot}) = 0 \quad (4.8)$$

$$ZR_{wahr} = \frac{1}{t_{tot}} \quad (4.9)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.9 in Gleichung 4.7 folgt:

$$t_{tot} = \frac{1}{ZR_{max} \cdot e} \quad (4.10)$$

Um die Totzeit des Systems berechnen zu können, muss das Maximum der messbaren Ionen­zählrate bestimmt werden. Dazu wurde ein Fluss von 10 sccm SCF₈ ($600 \mu\text{mol mol}^{-1}$)

in N_2 mit einem Trägergasfluss von 2 slm N_2 durch die Ionenquelle geschickt. Es wurde kein Probegas zugegeben. Die Kathodenspannung des KEV wurde auf 400 V eingestellt. Die Anode lag auf einer Spannung von 800 V. Die an den Quadrupolstäben anliegende Gleichspannung wurde auf ca. 7 V reduziert. Dadurch wird das Verhältnis von Gleich- zu Wechselspannung sehr klein und die Massenauflösung niedrig (Kap. 3.2.2). Es findet kaum noch eine Massenfilterung statt (Abb. 4.7).

Um den Detektor nicht zu beschädigen müssen die Detektorspannungen stark reduziert werden, bevor die Quadrupol-Gleichspannung auf 7 V gesetzt wird. Die Kathodenspannung wurde anschließend auf 510 V erhöht und auf diesem Wert fixiert. Die Anodenspannung und damit auch die Spannungsdifferenz im Detektor wurden kontinuierlich bis zu einer Spannung von $U_{Anode}=2.19$ kV erhöht. Dabei stiegen die wahren Ionenzählraten so stark an, dass die gemessenen Ionenzählraten gemäß Abbildung 4.6 (rote durchgezogene Linie) wieder abnahmen. Die auf diese Weise maximal messbare Ionenzählrate betrug $7.56 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 4.7). Daraus folgt eine Totzeit des Detektionssystems von 487 ns.

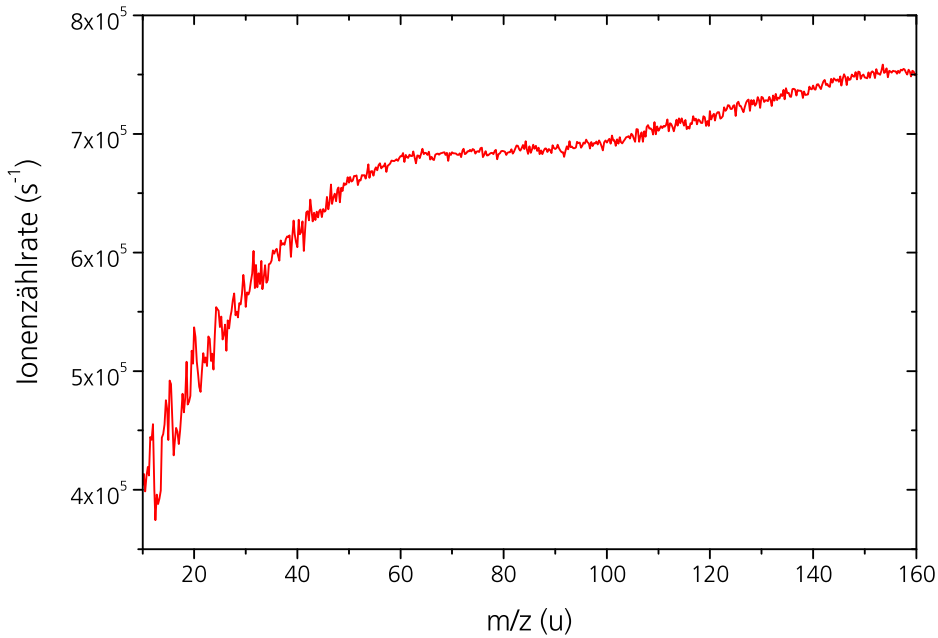


Abbildung 4.7: Spektrum mit sehr kleiner Massenauflösung, das während der Bestimmung der maximal messbaren Ionenzählrate aufgenommen wurde. Diese lag bei $ZR_{max} = 7.56 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Für Ionenzählraten, die deutlich kleiner als $t_{tot}^{-1} = 2.06 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ sind, kann Gleichung 4.11 (Blaum, 2007) als gute, analytisch lösbare Näherung zur Berechnung der wahren Ionenzählrate verwendet werden (Abb. 4.6, grüne gestrichelte Linie).

$$ZR_{wahr} = \frac{ZR}{1 - ZR \cdot t_{tot}} \quad (4.11)$$

In Tabelle 4.3 sind der systematische Fehler, der durch Verwendung der Näherung zur Korrektur der Totzeit entsteht, und die dazugehörigen gemessenen Ionenzählraten aufgetragen.

Fehler (%)	gemessene Ionenzählrate (ZR in s^{-1})
-0.5	184 000
-1	248 000
-2	330 000
-3	386 000
-4	430 000
-5	465 000

Tabelle 4.3: Systematischer Fehler durch Verwendung der Näherung (Gl. 4.11) zur Korrektur der gemessenen Ionenzählraten.

Wenn eine neue Polonium-Ionen-Quelle verwendet wird, werden so viele Edukte ($^{32}\text{SF}_5^-$, Masse 127 u) erzeugt, dass die gemessene Eduktzählrate durch die Totzeit des Detektionssystems jenseits des in Abbildung 4.6 dargestellten Maximums liegen kann. Dieses Verhalten ist deutlich zu sehen, wenn man die mit der Näherung (Gl. 4.11, $t_{\text{tot}}=487$ ns) totzeitkorrigierten Zählraten der Masse 129 u ($^{34}\text{SF}_5^-$) gegen die mit der Näherung totzeitkorrigierten Zählraten der Masse 127 u für eine Messung mit einer neuen Ionenquelle aufträgt (Abb. 4.8, links). Bei den größten $^{34}\text{SF}_5^-$ -Zählraten sind die zugehörigen $^{32}\text{SF}_5^-$ -Zählraten teilweise deutlich reduziert. Abbildung 4.8 (rechts) zeigt eine analoge Messung mit einer alten Ionenquelle. Diese Messungen können durch eine Gerade angenähert werden. Das ist aus folgenden Gründen auch zu erwarten. Das natürliche Isotopenverhältnis von ^{34}S zu ^{32}S ist 4.4 %. Selbst wenn bei der Herstellung von SCF_8 eine Fraktionierung stattfindet, so ist doch das Verhältnis $^{34}\text{SCF}_8/^{32}\text{SCF}_8$, das aus der Druckflasche kommt, konstant - auch wenn es nicht exakt dem natürlichen Schwefelisotopenverhältnis entspricht. Der relative Massenunterschied zwischen $^{34}\text{SCF}_8$ und $^{32}\text{SCF}_8$ liegt bei ca. 1 %. Das sollte klein genug sein um eine Fraktionierung bei der Bildung von SF_5^- auszuschließen. Auch der relative Massenunterschied von $^{34}\text{SF}_5^-$ und $^{32}\text{SF}_5^-$ sollte keine nennenswerte Bevorzugung eines Isotops bei der Reaktion mit den Spurengasen nach sich ziehen. Es ist davon auszugehen, dass $^{34}\text{SF}_5^-/^{32}\text{SF}_5^-$ hinter dem Strömungsrohr gleich $^{34}\text{SCF}_8/^{32}\text{SCF}_8$ am Ausgang der Druckflasche ist und dass keine zeitliche Veränderung dieses Verhältnisses auftreten wird.

Die Totzeit und damit der systematische Fehler der Totzeitkorrektur bei gegebenem Ionenstrom zum Detektor können reduziert werden, indem die Messkarte des Rechners, als momentan langsamstes Bauteil des Detektionssystems, durch eine schnellere Messkarte ersetzt wird.

4.2.3 Strömungsrohr

Die Ziele bei der Optimierung der Flüsse und des Drucks im Strömungsrohr sind: eine tiefe Nachweisgrenze, eine hohe Empfindlichkeit und ein großer dynamischer Bereich der Messung. Die Bedeutung der Begriffe ist selbsterklärend. Sie werden in Abschnitt 4.3.2.3 genau definiert.

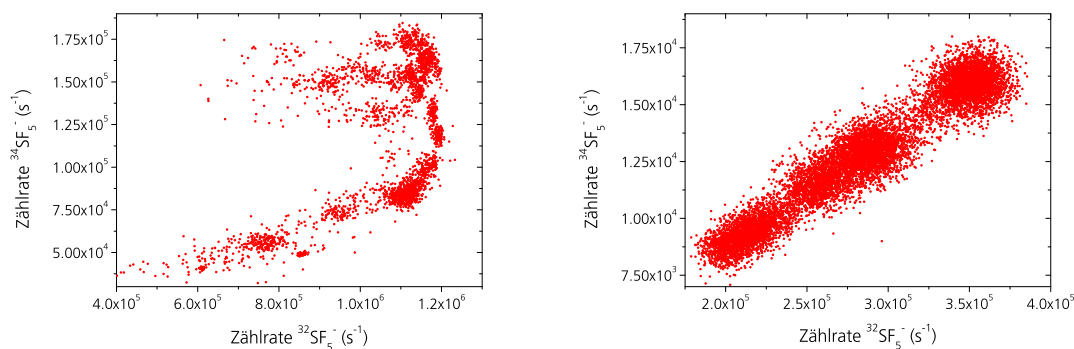


Abbildung 4.8: Zählrate der Edukte mit ^{34}S -Isotop gegen Zählrate der Edukte mit ^{32}S -Isotop (beide mit der Näherung (Gl. 4.11) totzeitkorrigiert). Bei der Messung mit einer neuen Ionenquelle (links) sind die Ionenzählraten deutlich höher als mit einer alten Ionenquelle (rechts). Bei hohen Ionenströmen zum Detektor kann die gemessene Ionenzählrate mit größer werdendem Ionenstrom abnehmen ($^{32}\text{SF}_5^-$, links). Die Näherung kann bei zu hohen Ionenzählraten nicht mehr zur Totzeitkorrektur verwendet werden (Abweichung von linearem Zusammenhang, links).

4.2.3.1 Druck

Mit zunehmendem Druck im Strömungsrohr nimmt die Konzentration der Spurengasmoleküle im Strömungsrohr zu. Die Empfindlichkeit der Messung steigt. Versuche unserer Gruppe haben gezeigt, dass auch die Eduktzählrate mit steigendem Druck im Strömungsrohr größer wird (Fig. 2.6 in Jurkat, 2010). Je höher der Druck im Strömungsrohr desto größer ist der Massenfluss durch die Lochblende 1 in das Massenspektrometer. Mit dem Massenfluss steigt auch die Anzahl an Edukten, die in das Massenspektrometer gelangen und detektiert werden können.

Neben den Edukten erzeugt die radioaktive Ionenquelle einen permanenten HNO_3 -Untergrund. Mit dem Untergrund steigt die Nachweisgrenze (Abschnitt 4.3.2.3). Die Ursachen für den HNO_3 -Untergrund sind nicht genau bekannt. Die Konstanz des Untergrundsignals, das sich auf den Massen 82 u (FHNO_3^-) und 62 u (NO_3^-) zeigt, lässt darauf schließen, dass HNO_3 ständig gebildet wird. Die nötigen N-, O- und H-Atome sind durch die Anwesenheit von N_2 (Trärgas), O_2 und H_2O (Verunreinigungen im Trärgas und evtl. Bestandteil des Edelstahls des Ionenquellenzylinders) vorhanden. Die Energie zur Bildung von HNO_3 könnte die α -Strahlung liefern. Da einmal produzierte HNO_3 -Moleküle durch ihr starkes Dipolmoment intensiv an den Wänden der Ionenquelle haften (Abschnitt 4.5), sollte die Quelle, wenn nicht gemessen wird, auf tiefen Drücken gehalten werden. Dadurch wird der Partialdruck von HNO_3 in der Gasphase klein. Zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts geht ein Teil der an der Wand haftenden HNO_3 -Moleküle in die Gasphase über. Die Anzahl an HNO_3 -Molekülen, die bei einer späteren Messung von der Wand desorbieren können, wird reduziert.

In der Praxis wird der Druck über Nacht durch Schließen des Ventils vor der Ionenquelle, des Ventils am Probengaseinlass und Abpumpen des geschlossenen Systems klein gehalten. Optional kann die Ionenquelle mit einem kleinen N_2 -Fluss (~ 100 sccm) gespült werden, der die HNO_3 -Moleküle, die sich von der Wand lösen, mit sich trägt. Der Untergrund auf den Produktmassen kann dadurch deutlich reduziert werden.

Durch das senkrechte Aufeinandertreffen von Probengas- und Ionenquellenfluss und die hohen Volumenflüsse ($\sim 3.3 \text{ L s}^{-1}$) wird davon ausgegangen, dass sich im Strömungsrohr ein turbulenter Fluss ausbildet. Näherungsweise kann die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_{SR}$ im Strömungsrohr aus dem Standardvolumenfluss $F_{SR,STP}$ berechnet werden (Propfenströmung, *engl.* plug flow, Wohlfrom, 2000):

$$\bar{v}_{SR} = \frac{F_{SR,STP}}{A_{SR}} \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} \quad (4.12)$$

A_{SR} ist die Querschnittsfläche des Strömungsrohrs, p der darin herrschende Druck, T die aktuelle Temperatur und p_0 (1013.25 hPa) und T_0 (273.15 K) sind Druck bzw. Temperatur unter Normbedingungen. Bei gegebener Länge des Strömungsrohrs s_{SR} folgt eine Aufenthaltszeit im Strömungsrohr von:

$$t_{SR} = \frac{A_{SR} \cdot s_{SR}}{F_{SR,STP}} \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} = \frac{A_{SR} \cdot s_{SR}}{F_{SR}} \quad (4.13)$$

Für einen Rohrradius von 2 cm (KF40), eine Länge von 10 cm, einen Standardvolumenfluss von 4 slm, einen Druck von 30 hPa und eine Temperatur von 298.15 K ist die Aufenthaltszeit 51 ms. Diese Zeit steht den Ionen und Molekülen für Reaktionen zur Verfügung. Der Fluss im Strömungsrohr wird durch eine Scrollpumpe erzeugt, die unabhängig vom Vor- und Rückdruck einen konstanten Volumenfluss zieht (Abschnitt 4.2.1). Mit steigendem Druck im Strömungsrohr nimmt zwar der Standardvolumenfluss zu, der Volumenfluss (F_{SR}) bleibt aber konstant. Die Reaktionszeit ist folglich druckunabhängig.

Die Steigerung der Empfindlichkeit und des dynamischen Bereichs sprechen für einen hohen Druck im Strömungsrohr. Die Nachweisgrenze für HNO_3 ist bei einem kleinen Druck niedriger. Als Mittelweg wird ein Druck von 30 hPa gewählt. Alle in dieser Arbeit gezeigten Experimente wurden bei diesem Strömungsrohrdruck durchgeführt.

4.2.3.2 Flüsse

Über die Größe des N_2 - und des SCF_8 -Flusses durch die Ionenquelle wird die Eduktzählrate und die Verdünnung des Probengasflusses gesteuert.

Die Abhängigkeit der Eduktzählrate vom Stickstofffluss durch die Ionenquelle ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Gesamtfluss im Strömungsrohr wurde konstant bei 4 slm gehalten. Ebenso konstant waren der Druck (29.4 hPa) und der SCF_8 -Fluss (4 sccm). Als Probengas wurde trockener Stickstoff über einen MFC (Massendurchflussregler) beige-mischt. Zunächst war der Probengas-MFC geschlossen. Es wurden 4 slm N_2 durch die Quelle geleitet. Dann wurde der Probengasfluss kontinuierlich bis auf 2.5 slm erhöht und anschließend wieder auf 0 zurückgeregelt. Es gibt eine massenspektrometerinterne Druckregelung, die den Ionenquellenfluss so steuert, dass der Druck im Strömungsrohr konstant bleibt. Diese war während des Versuchs aktiviert, sodass Veränderungen nur am Probengasfluss vorgenommen werden mussten.

Die gemessenen Zählraten der Masse 127 u ($^{32}\text{SF}_5^-$) waren für große Quellenflüsse bei ca. $7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Ionenzählraten in dieser Größenordnung sind bereits deutlich durch die Totzeit des Detektionssystems beeinflusst (Abschnitt 4.2.2). Deshalb wurde zur Auswertung das Edukt mit dem schweren Schwefelisotop ($^{34}\text{SF}_5^-$) mit der Masse 129 u verwendet.

Mit zunehmendem N_2 -Quellenfluss nimmt die Eduktzählrate bis zu einem Fluss von 2.25 slm stark und anschließend schwächer zu. Die maximale Ionenzählrate wird beim größten Fluss (4 slm) erreicht. Je größer der Standardvolumenfluss desto mehr N_2 -Moleküle werden pro Zeiteinheit durch die Ionenquelle transportiert. Mit der Anzahl der Stickstoff-Moleküle steigt auch die Anzahl an sekundären Elektronen, die in der Ionenquelle produziert werden und damit die SF_5^- -Konzentration. Da aber die Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls steigt, nimmt die Zeit, die für die genannten Prozesse zur Verfügung steht, ab. Dieser Ausgleich sorgt dafür, dass ab 2.25 slm kein großer Anstieg der Eduktzählrate mehr zu verzeichnen ist.

Mit zunehmendem N_2 -Ionenquellenfluss steigt der HNO_3 -Untergrund und damit die Nachweisgrenze für HNO_3 . Die Verdünnung des Probengasflusses durch den Ionenquellenfluss reduziert das Mischungsverhältnis aller zu messenden Spurengase im Strömungsrohr. Dadurch nimmt die Nachweisgrenze zu und die Empfindlichkeit der Messung sinkt. AIMS ist ein Instrument für flugzeuggetragene Messungen. Es ist nicht möglich große Mengen an Gasen mitzuführen. Die 1200 L Stickstoff (bei Normaldruck), die zur Verfügung stehen, erlauben bei einer Flugzeit von 8 h einen maximalen Ionenquellenfluss von 2.5 slm. Dabei wurde ein zusätzlicher Verbrauch durch Nullmessungen mit trockenem Stickstoff nicht berücksichtigt. Unter den gegebenen Umständen kann ein N_2 -Ionenquellen-Fluss von 2 slm als optimal betrachtet werden.

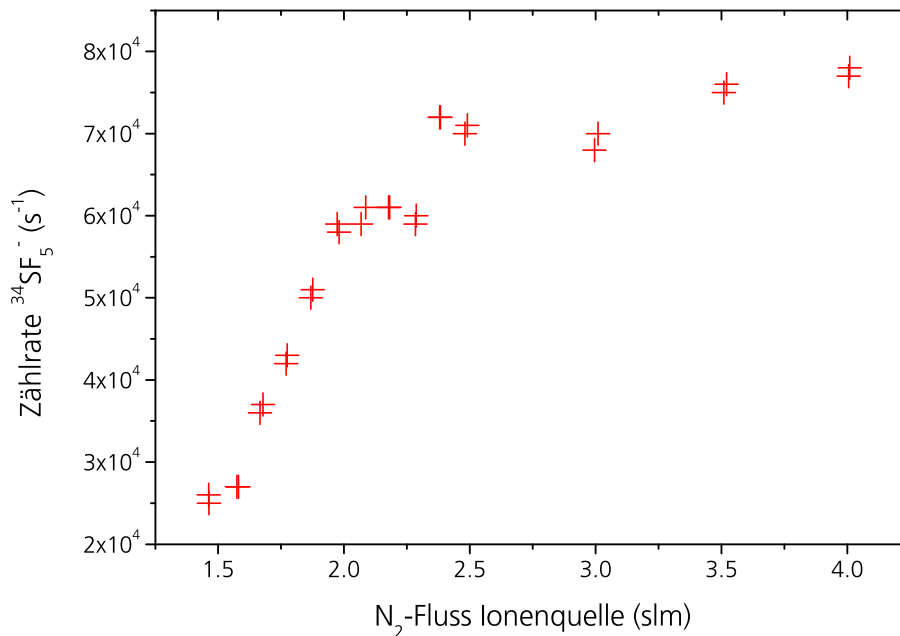


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Eduktzählrate vom N_2 -Fluss durch die Ionenquelle. Der Gesamtfluss (4 slm), der Druck im Strömungsrohr (29 hPa) und der SCF_8/N_2 -Fluss (4 sccm) waren konstant.

Der Einfluss des SCF_8/N_2 -Flusses durch die Ionenquelle auf die Eduktzählrate ist deutlich schwächer als der des Stickstoffflusses. Die Ionenzählrate nimmt mit zunehmendem SCF_8/N_2 -Fluss leicht zu und nähert sich bei einem Fluss von 10 sccm asymptotisch einem Maximum. Ein SCF_8/N_2 -Fluss von 10 sccm bei einem SCF_8/N_2 -Mischungsverhältnis in

der Druckflasche von $600 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ist ideal. Dieser Fluss wird sowohl bei den Laborexperimenten als auch den Feldmessungen verwendet.

Der Gesamtfluss im Strömungsrohr wird durch die Pumpleistung der Scrollpumpe bestimmt. Diese zieht bei einem Vordruck von 30 hPa einen Standardvolumenfluss von 5.8slm. Um das atmosphärische HNO_3 so schnell wie möglich zur Detektionseinheit zu transportieren und damit auch die Zeit für die Interaktion von HNO_3 mit der Einlasswand zu minimieren, ist ein laminarer Probengasfluss mit maximal möglicher Strömungsgeschwindigkeit ideal (Abschnitt 4.7.1). Deshalb wird der Fluss zur Scrollpumpe nicht durch einen MFC oder eine kritische Düse geregelt. Diese würden eine zusätzliche Druckstufe darstellen, die den Massenfluss durch die Scrollpumpe reduzieren würde. Damit der Probengasfluss konstant bleibt (der Ionenquellenfluss wird konstant auf 2slm eingestellt), muss die Pumpe auch ohne Flussregelung einen konstanten Standardvolumenfluss ziehen. Sowohl das in Abschnitt 4.2.1 dargestellte Experiment als auch die Messungen während FIONA (Kap. 5) haben die Konstanz der Pumpe nachgewiesen. Der Gesamtfluss im Strömungsrohr hängt invers von der Temperatur ab. Eine Temperaturerhöhung von 20 auf 40°C resultiert in einer Abnahme des Standardvolumenflusses um 6.4 %. Um einen konstanten Gesamtfluss zu gewährleisten wird der Probengasfluss mit Hilfe von Heizbändern auf ca. 40°C temperiert (Abschnitte 4.5 und 4.7).

Da die Scrollpumpe maximal 5.8slm bei einem Vordruck von 30 hPa ziehen kann, beträgt der Probengasfluss 3.8slm. Eine zusätzliche Flusspumpe (Scrollpumpe Varian IDP-3), die vor dem Flugzeugrack installiert wird, garantiert zusammen mit der Scrollpumpe im Rack einen Einlassfluss von ungefähr 6slm. Für eine Halbzoll-Einlassleitung ergibt sich damit eine Reynoldszahl von ca. 1000, was am unteren Ende des Übergangsbereichs laminar-turbulent (1000-2000) liegt (Abschnitt 4.7.1).

4.2.4 Massendiskriminierung

In Kapitel 3.2.2 wurde erwähnt, dass im Quadrupolfeld schwere Ionen gegenüber Leichterem diskriminiert werden, d.h. die relative Transmission der schweren Ionen ist kleiner. Die Massendiskriminierung hängt von der Auflösung ab. Die experimentelle Bestimmung der Massendiskriminierung muss unabhängig von der Methode auf die Massenauflösung Bezug nehmen, die bei der Messung verwendet wird. Eine Möglichkeit die relative Massendiskriminierung zweier Massen zu bestimmen wird hier gezeigt. Grundlage dieser Methode ist die Ladungserhaltung. Die Abnahme der Edukte bei Zugabe eines Spurengases muss gleich der Zunahme der Produkte sein. Wenn alle Massen die gleiche Transmission hätten, wäre das der Fall. Der Korrekturfaktor der Massendiskriminierung md ist der Faktor mit dem die Abnahme der Edukte multipliziert werden muss, damit das Ergebnis der Zunahme der Produkte entspricht:

$$md ([E^\pm]_{Ug} - [E^\pm]_A) = [P^\pm]_A - [P^\pm]_{Ug} \quad (4.14)$$

$[E^\pm]_{Ug}$ und $[P^\pm]_{Ug}$ sind die Zählraten des Edukts bzw. Produkts bei der Untergrundmessung (trockener Stickstoff als Probengas) und $[E^\pm]_A$ und $[P^\pm]_A$ die entsprechenden Ionenzählraten bei Zugabe des Spurengases. Als Spurengas eignet sich SO_2 , da es nur ein Produkt (FSO_2^- , 83 u) bildet. Die Reaktion von SF_5^- mit SO_2 läuft analog zu HNO_3 und HONO über einen Fluoridtransfer ab:



Die Massendiskriminierung zwischen den Massen 83 u und 127 u lässt sich durch Zugabe bekannter SO_2 -Konzentrationen bestimmen:

$$md = \frac{[m83]_{\text{SO}_2} - [m83]_{Ug}}{[m127]_{Ug} - [m127]_{\text{SO}_2}} \quad (4.16)$$

$[m83]_{\text{SO}_2}$ entspricht $[P^\pm]_A$ in Gleichung 4.14 usw. Die Massendiskriminierung wurde an zwei Tagen gemessen (21. und 26.10.2009). Die definierten SO_2 -Konzentrationen lieferte eine Prüfgasflasche mit einem Mischungsverhältnis von $2.12 \mu\text{mol mol}^{-1}$ SO_2 in N_2 . Der Fluss von der Prüfgasflasche wurde mit einem Trägergasfluss von knapp 1.8 slm N_2 verdünnt. Der Probengasfluss gelangte durch ein $1/2''$ -PFA-Kugelventil ($1/2'' = 1/2$ Zoll, 1 Zoll = 1 inch = 2.54 cm), das als manuelles Druckregelventil verwendet wurde, in das Strömungsrohr. Der Fluss durch die Ionenquelle bestand aus $4 \mu\text{mol mol}^{-1}$ SCF_8 in N_2 und betrug 1.4 slm. Im Strömungsrohr herrschte ein Druck von 29.4 hPa (Abb. 4.10).

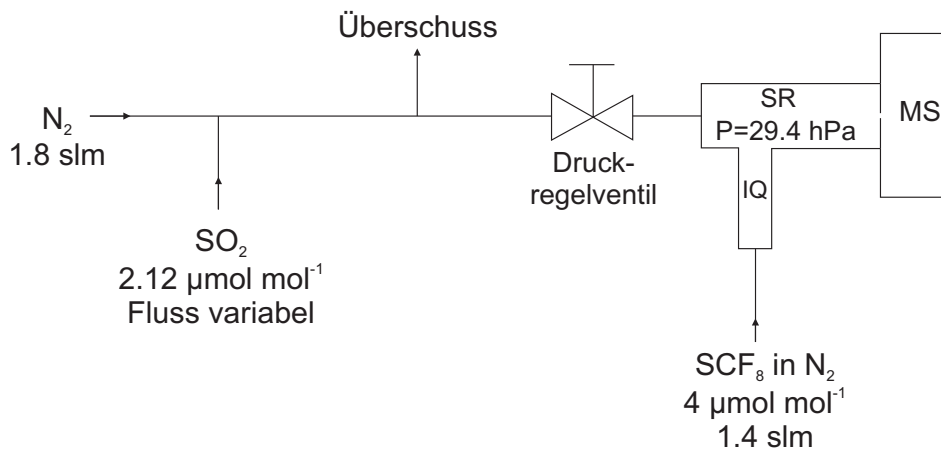


Abbildung 4.10: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Massendiskriminierung mit Hilfe von SO_2 .

SO_2 -Moleküle neigen auf Grund ihrer Polarität dazu an der Metalloberfläche des Druckminderers zu adsorbieren. Damit sich zügig ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Oberfläche einstellt, wurde der Druckminderer mit hohem Fluss ohne angeschlossene Leitung gespült. Anschließend wurde für 2 h ein Mischungsverhältnis von ca. $4.7 \text{ nmol mol}^{-1}$ durch die Einlassleitung bis zum Überschuss geleitet, damit auch die Wände der PFA-Einlassleitung passiviert waren. Diese Maßnahmen verkürzten die Ansprechzeit bei der folgenden Messung.

Am Anfang und am Ende des Experiments wurde eine Untergrundmessung durchgeführt. Die Eduktzählrate war nach dem Experiment ($462\,000 \text{ s}^{-1}$ am 26.10.2009) um 6 % höher als davor ($437\,000 \text{ s}^{-1}$). Die Eduktzählrate im Untergrund zur Zeit der jeweiligen Verdünnungsstufe geht in die Berechnung der Massendiskriminierung ein. Die zeitliche Veränderung der Eduktzählrate wurde durch eine lineare Interpolation zwischen gemessenem Anfangs- und Endwert berücksichtigt. Da die Eduktzählrate auch bei anderen Experimenten im Laufe eines Tages tieffrequente Schwankungen zeigte (möglicherweise ein Temperatureffekt), könnten dennoch gewisse Abweichungen von der wahren Eduktzählrate auftreten. Der Untergrund der Produktzählrate war so klein, dass dessen Zunahme von 500 s^{-1} auf 720 s^{-1} (26.10.2009) vernachlässigt werden konnte. Die Ionenzählraten wurden über Intervalle mit einer Länge zwischen 169 und 616 s, in denen kein Trend zu sehen war,

gemittelt. Für jedes SO_2 -Mischungsverhältnis wurde der Zähler aus Gleichung 4.16 gegen den Nenner aufgetragen (Abb. 4.11). Durch die Punkte wurde eine Ursprungsgerade gefittet, deren Steigung dem mittleren Korrekturfaktor der Massendiskriminierung $md = 2.1$ entspricht. Dieser Wert wird bei weiteren Analysen als relative Massendiskriminierung der Masse 127 u gegenüber der Masse 83 u verwendet. Die Zählraten des Edukts werden mit dem Faktor md multipliziert.

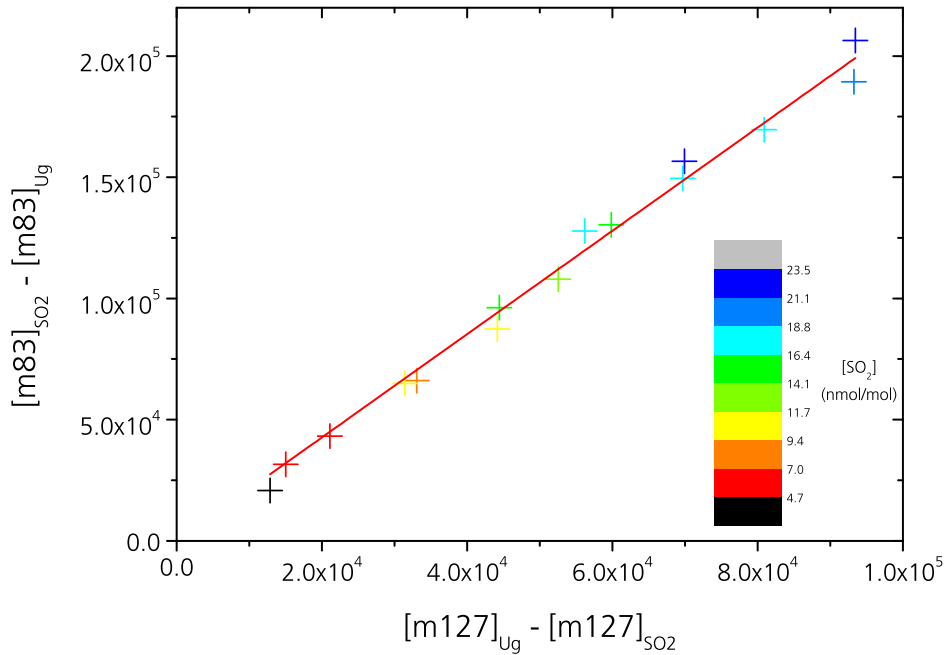


Abbildung 4.11: Experimentelle Bestimmung der Massendiskriminierung. Die Differenz der Produktzählrate zwischen Messung mit SO_2 und Untergrundmessung (Ug) ist gegen die Differenz der Eduktzählrate zwischen Untergrundmessung und Messung mit SO_2 für verschiedene SO_2 -Mischungsverhältnisse aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden durch den Ursprung entspricht dem mittleren Korrekturfaktor der Massendiskriminierung $md = 2.1$.

Die gezeigte experimentelle Bestimmung der Massendiskriminierung ermöglicht nur eine Aussage über die relative Massendiskriminierung zwischen Masse 83 u und Masse 127 u. Wie stark andere Massen diskriminiert werden, ist nicht ersichtlich. Messungen unserer Gruppe mit einem anderen linearen Quadrupolmassenspektrometer haben gezeigt, dass der Korrekturfaktor der Massendiskriminierung unterhalb von 110 u leicht und oberhalb stark zunimmt. Im Weiteren wird angenommen, dass alle Massen kleiner 110 u die gleiche relative Massendiskriminierung zur Masse 127 u haben wie die Masse 83 u. Es steht ausser Frage, dass diese Annahme in Laborversuchen zu überprüfen ist, da jedes Quadrupolmassenspektrometer eine individuelle Massendiskriminierung aufweist. Eine massenabhängige Massendiskriminierung kann z.B. folgendermaßen bestimmt werden: es wird ein Edukt, das zur Hydratisierung (Anlagerung von H_2O) neigt, wie z.B. CO_3^- , verwendet. Ohne Zugabe eines Spurengases wird ein Spektrum bei der Auflösung aufgenommen, die bei der Messung verwendet werden soll. Die einzelnen Hydrate des Edukts verteilen sich in Abständen von 18 u über das Spektrum (60 u, 78 u 96 u etc.). Ein zweites Spektrum

wird bei einer schlechten Auflösung aufgenommen. Die Peaks der Edukt-Hydrate dürfen sich allerdings nicht zu stark überlagern. Es wird angenommen, dass bei der schlechten Auflösung 100 % der Ionen transmittieren. Die Ionenzählrate bei guter Massenauflösung geteilt durch die Ionenzählrate bei schlechter Auflösung entspricht der absoluten Diskriminierung der jeweiligen Masse. Diese Methode zur Bestimmung der Massendiskriminierung kann ebenso bei Zugabe eines Spurengases durchgeführt werden. Voraussetzung ist, dass unmittelbar neben den einzelnen Massenpeaks keine großen Ionenzählraten im Spektrum vorhanden sind.

4.3 Kalibration

4.3.1 Auswertemethoden

Eine Messmethode ist dann für den quantitativen Nachweis eines Spurengases geeignet, wenn ein reproduzierbarer und idealerweise möglichst einfacher Zusammenhang zwischen einer Messgröße oder einer Kombination von Messgrößen und der Spurengaskonzentration besteht. Da jede Messgröße mit einer Unsicherheit behaftet ist, wird die Messung umso genauer je weniger Messgrößen nötig sind. Bei der Messung mit AIMS hängt die Simplizität des Zusammenhangs zwischen Messgröße und Spurengaskonzentration von der Höhe der Spurengaskonzentration ab. Zusätzlich spielt die Konzentration anderer mit dem Edukt reagierender Spurenstoffe eine Rolle. In diesem Abschnitt wird gezeigt, inwieweit sich die Beziehung Messgröße-Spurengas unter verschiedenen Bedingungen vereinfachen lässt.

Als Grundlage dient die in Kapitel 3.2.1 hergeleitete ACIMS-Formel (Gl. 3.11). Unter realen Bedingungen muss diese um einen Transmissionsfaktor Υ , der die Transmission des Spurengases durch die Einlassleitung umfasst, erweitert werden. Zusätzlich wird der Probengasfluss im Strömungsrohr durch den Quellgasfluss verdünnt. Die Stärke dieser Verdünnung VF_{SR} beeinflusst die Ionenzählraten bei Zugabe eines bestimmten Spurengasmischungsverhältnisses. Zur Umrechnung von Konzentrationen (in Moleküle cm^{-3}) in Mischungsverhältnisse (in nmol mol^{-1}) wird der Reaktionsratenkoeffizient k mit $p/(k_B \cdot 10^{15} \cdot T)$ (ideales Gasgesetz) multipliziert. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Der vollständige Ausdruck für negative Ionen lautet somit:

$$[A] = \frac{VF_{SR} \cdot k_B \cdot 10^{15} \cdot T}{k \cdot p \cdot \tau \cdot \Upsilon} \left[\ln \left(\frac{[P^-]_{tk}}{md \cdot [E^-]_{tk}} + 1 \right) - \ln \left(\left(\frac{[P^-]_{tk}}{md \cdot [E^-]_{tk}} \right)_{Ug} + 1 \right) \right] \quad (4.17)$$

md ist der Korrekturfaktor der Massendiskriminierung (Abschnitt 4.2.4). Die Subskripte tk und Ug stehen für totzeitkorrigiert bzw. Untergrundmessung. Da ausser der Boltzmann-Konstante, dem Druck und der Verdünnung sämtliche Faktoren des Terms $(VF_{SR} \cdot k_B \cdot 10^{15} \cdot T)/(k \cdot p \cdot \tau \cdot \Upsilon)$ nicht hinreichend genau bekannt sind, wird AIMS kalibriert. Die Proportionalitätskonstante, die das zugegebene Spurengasmischungsverhältnis $[A]$ mit dem aus den gemessenen Ionenzählraten resultierenden Ausdruck $\ln([P^-]/[E^-] + 1)$ verbindet, ist der Kalibrationsfaktor KF . Um einen bei einer Kalibration bestimmten Kalibrationsfaktor bei der Messung anwenden zu können, müssen die Größen, von denen KF abhängt, bei der Messung gleich sein wie bei der Kalibration. Im Wesentlichen kommt es darauf an, sämtliche Flüsse, Drücke, Temperaturen und Massenspektrometerspannungen konstant zu halten. Mit KF wird Gleichung 4.17 zu:

$$[A] = KF \left[\ln \left(\frac{1}{md} \frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} + 1 \right) \right]_{Ugk} \quad (4.18)$$

Ugk bedeutet untergrundkorrigiert. Das aus der Parallel-ACIMS-Gleichung (Gl. 3.15) abgeleitete Äquivalent lautet:

$$[A_i] = KF_i \left[\frac{\frac{1}{md_i} [P_i^-]_{tk}}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{md_j} [P_j^-]_{tk}} \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^n \frac{1}{md_j} [P_j^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} + 1 \right) \right]_{Ugk} \quad (4.19)$$

Die hier verwendeten Korrekturfaktoren der Massendiskriminierung $md_{i/j}$ beziehen sich auf die Diskriminierung der Eduktionenmasse gegenüber der jeweiligen Produktionsmasse. Die Näherungen, die im Folgenden durchgeführt werden, gelten für Messungen, bei denen die Reduktion der Edukte durch andere Spurenstoffe vernachlässigbar klein ist, d.h. wenn gilt:

$$\left(\frac{\frac{1}{md_i} [P^-]_{tk}}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{md_j} [P^-]_{tk}} \right)_{Ugk} \approx 1 \quad (4.20)$$

Ist dies nicht der Fall, ist Gleichung 4.19 anzuwenden.

Wenn das Verhältnis von Produkt- zu Eduktzählraten klein ist, kann die Näherung

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{1}{md} \frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} + 1 \right) - \ln \left(\frac{1}{md} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} \right)_{Ug} + 1 \right) &\approx \frac{1}{md} \frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} - \frac{1}{md} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} \right)_{Ug} = \\ &= \frac{1}{md} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} \right)_{Ugk} \end{aligned} \quad (4.21)$$

verwendet werden. Abbildung 4.12 zeigt den systematischen Fehler der ln-Näherung erster Ordnung in Abhängigkeit der Größe des Quotienten. Damit vereinfacht sich Gleichung 4.18 zu

$$[A] = KF \frac{1}{md} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} \right)_{Ugk} \quad (4.22)$$

Die Massendiskriminierung kann nun in den Kalibrationsfaktor integriert werden:

$$[A] = KF_{md} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[E^-]_{tk}} \right)_{Ugk} \quad (4.23)$$

Da nur die relative Massendiskriminierung zwischen den Massen 83 u und 127 u direkt gemessen wurde und die Diskriminierung anderer Massen nicht genau bekannt ist, ist es vernünftig einen systematischen Fehler von bis zu 5 % über die ln-Näherung in Kauf zu nehmen und damit die Massendiskriminierung in den Kalibrationsfaktor zu integrieren. Das bedeutet, dass die ln-Näherung genutzt wird, wenn $[P^-]_{tk} / (md \cdot [E^-]_{tk})$ vor der Untergrundkorrektur nicht größer als 0.1 ist (grüne Kurve in Abb. 4.12). Auch die Parallel-ACIMS-Gleichung 4.19 kann mit Hilfe der ln-Näherung erster Ordnung zu Gleichung 4.23 vereinfacht werden, wenn $(\sum_{j=1}^n \frac{1}{md_j} [P^-]_{tk}) / [E^-]_{tk} \leq 0.1$ gilt, selbst wenn die Produkte anderer Spurengase einen größeren Anteil an der Summe der Produkte ausmachen als das Produkt des zu messenden Spurengases.

Die Eduktkonzentration kann sich im Laufe einer Messung durch Temperaturschwankungen oder durch Konzentrationsänderungen von Stoffen, die ebenfalls mit dem Edukt reagieren (z.B. H₂O oder andere Spurengase), verändern. Sind sämtliche die Eduktkonzentration beeinflussenden Faktoren während einer Messung konstant (trockene und saubere Bedingungen), so ist auch die Eduktkonzentration konstant. Das gilt aber nur, wenn die Eduktzählrate durch die Reaktion des Edukts mit dem zu messenden Spurenstoff nicht signifikant abnimmt. In diesem Fall kann die während der Messung konstante Eduktzählrate ebenfalls in den Kalibrationsfaktor eingerechnet werden.

$$[A] = KF_{md, E^-} [P^-]_{tk, Ugk} \quad (4.24)$$

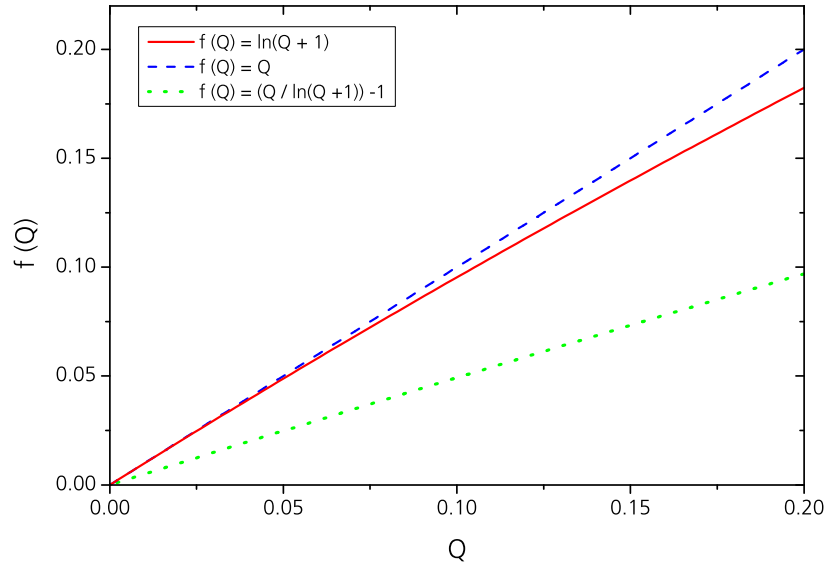


Abbildung 4.12: Relativer Fehler der $\ln(Q + 1) \approx Q$ Näherung (grüne gepunktete Kurve).

Wenn die $^{32}\text{SF}_5^-$ -Ionenströme zum Detektor sehr hoch sind, können die gemessenen $^{32}\text{SF}_5^-$ -Zählraten nicht eindeutig mit der exakten Totzeitkorrektur (Gl. 4.10) korrigiert werden und die Näherung (Gl. 4.11) liefert zu kleine Ionenzählraten. In diesem Fall ist es zu empfehlen, $^{34}\text{SF}_5^-$ als Edukt in der Auswertung zu verwenden. In Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, dass $^{32}\text{SF}_5^- = ^{34}\text{SF}_5^- \cdot z^*$ mit $z^* = \text{const.}$ gilt. Damit wird Gleichung 4.23 zu:

$$[A] = KF_{md} \frac{1}{z^*} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[^I\text{E}^-]_{tk}} \right)_{Ugk} = KF_{md,I} \left(\frac{[P^-]_{tk}}{[^I\text{E}^-]_{tk}} \right)_{Ugk} \quad (4.25)$$

$[^I\text{E}^-]$ ist die Zählrate eines Isotops des Edukts (z.B. $^{34}\text{SF}_5^-$) und $KF_{md,I}$ der dazugehörige Kalibrationsfaktor.

4.3.2 HNO_3

4.3.2.1 Kalibrationsquelle

Als HNO_3 -Quelle wurde bei den Laborexperimenten ein aus Teflon bestehendes Permeationsröhrchen der Firma VICI Metronics verwendet. In diesem Röhrchen befindet sich eine 68%-Lösung von HNO_3 in Wasser. Das Röhrchen ist nicht komplett gefüllt, sodass sich über der Lösung ein temperaturabhängiger HNO_3 -Gleichgewichtspartialdruck einstellt. Das gasförmige HNO_3 diffundiert durch das Teflonröhrchen und wird von einem Trägergasfluss (trockener Stickstoff) bei einem Druck von 2000 hPa abtransportiert.

Die Permeationsrate wurde zwischen November 2008 und Juni 2009 mehrfach von unserer Gruppe gemessen. Die Ergebnisse sind mit der zugehörigen Methode in Tabelle 4.4 aufgelistet. Zur Herstellung der Proben für die Ionenchromatographie wurde der Permeationsfluss durch zwei in Reihe geschaltete Waschflaschen mit destilliertem und entionisiertem Wasser geleitet. Die zweite Flasche diente rein zu Kontrollzwecken. Nor-

malerweise wird auf Grund der sehr guten Löslichkeit von HNO_3 in Wasser das gesamte HNO_3 bereits in der ersten Flasche aufgenommen. Die Waschflaschen wurden in mehrere Proben unterteilt und zur ionenchromatographischen Analyse an die Firma Currenta geschickt. Bei bekanntem Flüssikeitsvolumen und bekannter Integrationszeit kann aus der Nitrationenkonzentration die Permeationsrate bestimmt werden. Die Messung mit dem kalibrierten Chemilumineszenzdetektor (Kap. 3.1 und 6.1) wurde von Kollegen innerhalb der Abteilung (Atmosphärische Spurenstoffe, Institut für Physik der Atmosphäre, DLR) durchgeführt. Die Permeationsrate von 101 ng min^{-1} wird als Ausreisser gewertet. Der Mittelwert der übrigen Messungen liegt bei 83 ng min^{-1} . Dieser wird im Folgenden als Permeationsrate bei 52°C und 2000 hPa verwendet. Die Firma Currenta gibt eine Gesamtsicherheit der Ionenchromatographie von $\pm 15\%$ an. Einseitige systematische Fehler werden von Currenta ausgeschlossen. Die Unsicherheit der Chemilumineszenzdetektion wird ebenfalls auf 15% geschätzt. Es resultiert eine Standardabweichung des Mittelwerts von 5.5 ng min^{-1} oder 7% .

Datum	Messmethode	Permeationsrate (ng min^{-1})
10.11.2008	Ionenchromatographie	83 ± 13
10.11.2008	Ionenchromatographie	90 ± 14
18.11.2008	Ionenchromatographie	79 ± 12
20.11.2008	Chemilumineszenzdetektion	81 ± 12
24.06.2009	Ionenchromatographie	81 ± 12
24.06.2009	Ionenchromatographie	101 ± 15
<i>Mittel</i>		83
<i>Std(Mittel)</i>		5.5 / 7%

Tabelle 4.4: Gemessene HNO_3 -Permeationsraten. Die Permeationsrate von 101 ng min^{-1} wurde als Ausreisser gewertet und nicht zur Berechnung des Mittels und der Standardabweichung des Mittels herangezogen. Die Standardabweichungen der Einzelwerte sind Angaben der Firma Currenta.

Das Permeationsröhrchen wurde im Labor durch den gleichen Permeationsofen temperaturstabilisiert, der auch bei den Flugzeugmesskampagnen zum Einsatz kommen wird (Abb. 4.13). Er wurde von den Kollegen der Georgia University of Technology gebaut. Der Permeationsofen besteht aus einem PFA-Rohr mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Länge von 16 cm , das mit einem Heizdraht umwickelt und isoliert ist. Die Temperatur des Ofens ist regelbar. Der Trägergasfluss wird hinter dem Permeationsofen mit Hilfe einer kritischen Düse aus Glas geregelt. Diese Art der Flussregelung ist im Flug gegenüber einer Regelung mit einem MFC flussaufwärts des Ofens zu bevorzugen, da die kritische Düse als Druckstufe flussabwärts des Ofens dient. Der Druck im Permeationsofen bleibt dadurch auch bei sinkenden Aussendrüken konstant. Der Trägergasfluss muss konstant und so groß sein, dass sich HNO_3 nicht am Röhrchen anreichert. Der HNO_3 -Massenfluss, der aus dem Permeationsofen kommt, ist gleich der Permeationsrate. Bei der Nutzung von Permeationsquellen ist es allgemein wichtig, dass sie ausreichend lange (ca. 1 Tag) vor der Messung auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden (Mitchell, 2000). Gleichzeitig sollte auch der Trägergasfluss aktiviert werden. Auf diese Weise kann gewährleistet werden, dass sich die Permeationsquelle zum Zeitpunkt der Messung im Gleichgewicht befindet und konstante Konzentrationen liefert. Da es vor Messflügen vorkommen kann, dass

zeitweise kein Strom zur Verfügung steht, könnte der Einbau einer zusätzlichen Isolation oder eines latenten Wärmespeichers von Nöten sein. HNO_3 ist als Standard in Druckfla-

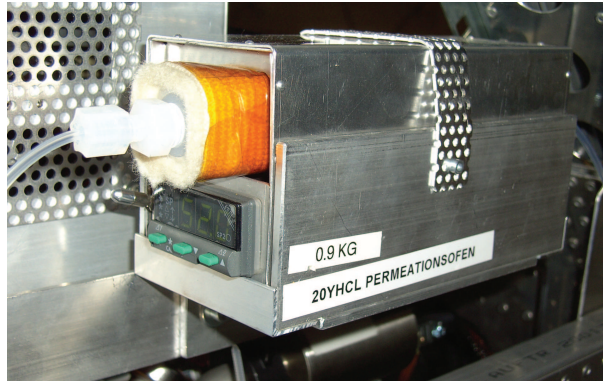


Abbildung 4.13: Permeationsofen, in dem das zur Herstellung der definierten HNO_3 -Konzentrationen verwendete Permeationsröhrchen temperaturstabilisiert wird.

schen nicht erhältlich, da es auf Grund seiner Neigung an Wänden zu haften, nicht in konstanten Konzentrationen aus der Flasche ausströmen würde. Die großen Vorteile eines Permeationsröhrchens zur Kalibration im Flug sind ohnehin der geringe Platzbedarf und das kleine Gewicht.

4.3.2.2 Folgeprodukte und Fragmentierung

Um einen Einblick in das messtechnische Potential des Massenspektrometers zu gewinnen wurde im Labor eine HNO_3 -Kalibration durchgeführt, im Zuge derer Nachweisgrenze, Präzision und Genauigkeit bestimmt wurden (Abschnitt 4.3.2.3). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Durch die Ionenquelle wurde ein Fluss von 2 slm SCF_8

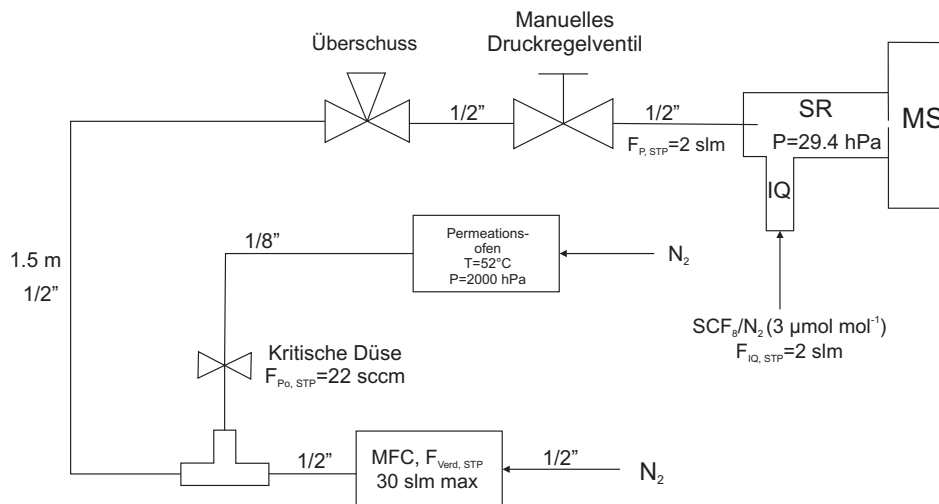


Abbildung 4.14: Versuchsaufbau zur HNO_3 -Kalibration. Mit Hilfe eines Permeationsofens und anschließender Verdünnung mit N_2 ($F_{\text{Verd}, \text{STP}}$) wurden verschiedene HNO_3 -Mischungsverhältnisse hergestellt. $F_{\text{Po}, \text{STP}}$ ist der Standardvolumenfluss vom Permeationsofen. $F_{\text{IQ}, \text{STP}}$ und $F_{\text{P}, \text{STP}}$ sind der entsprechende Ionenquellen- bzw. Probengasfluss. Die Aussendurchmesser der Leitungen sind in Zoll angegeben.

in N_2 ($3 \mu\text{mol mol}^{-1}$) geleitet. Der in das Strömungsrohr fließende Probengasfluss betrug ebenfalls 2 slm. Dieser Fluss wurde nicht direkt geregelt, sondern folgendermaßen eingestellt. Am Anfang der Messung wurde das manuelle Druckregelventil geschlossen, sodass der Fluss durch die Ionenquelle den einzigen Beitrag zum Strömungsrohrfluss leistete. Der Ionenquellenfluss wurde auf 4 slm eingestellt. Das Stellventil, das unmittelbar vor der Scrollpumpe angebracht war (Abb. 4.1), wurde soweit geschlossen, dass im Strömungsrohr ein Druck von ca. 30 hPa herrschte. Dann wurde die Druckregelung aktiviert, die den Ionenquellenfluss so regelt, dass im Strömungsrohr ein konstanter Druck herrscht. Anschließend wurde das Druckregelventil geöffnet bis der Ionenquellenfluss durch die Druckregelung wieder auf 2 slm reduziert war. Der Probengasfluss betrug dann ebenfalls 2 slm. Am Ende der Messung wurde das Druckregelventil geschlossen. Um den Druck auf 30 hPa halten zu können erhöhte die Druckregelung den Ionenquellenfluss auf ca. 4 slm. Der gesamte Strömungsrohrfluss ging also wieder durch die Quelle und konnte über die MFC-Steuerung aufgezeichnet werden. Der Gesamtfluss im Strömungsrohr nahm im Laufe des Experiments um 0.1 % ab. Er wird folglich als konstant betrachtet. Die Spannungen des Massenspektrometers wurden so eingestellt, dass eine maximale Zählrate auf der Masse des primären Produkts (FHNO_3^- , 82 u) und kaum eine Fragmentierung zu NO_3^- (62 u) zu beobachten war. Das wurde insbesondere durch eine kleine Beschleunigungsspannung zwischen Lochblende 1 und KDK-Oktopol erreicht (Abschnitt 4.2.1).

Das Strömungsrohr war innen mit PFA (Perfluoralkoxy - eine Teflonart) beschichtet. Sämtliche Komponenten der Einlassleitung waren ebenfalls aus PFA. Die Einlassleitung wurde mit einem 1/2"-KF40-Übergangsstück an das Strömungsrohr angeflanscht. Um den Kontakt mit Edelstahl zu vermeiden, wurde die PFA-Leitung durch das Übergangsstück ca. 1 cm in das Strömungsrohr durchgeführt. Ein von Hand betätigtes 1/2"-PFA-Kugelventil diente als manuelles Druckregelventil im Einlass. Der Druck im Strömungsrohr stieg mit der Zeit leicht an, wenn das Ventil sich selbst überlassen wurde. Durch Nachjustieren des Ventils wurde sichergestellt, dass bei jedem HNO_3 -Mischungsverhältnis beim gleichen Strömungsrohrdruck gemessen wurde. Ungefähr 15 cm flussaufwärts des Druckregelventils war ein 1/2"-PFA-T-Stück angebracht, das den überschüssigen Einlassfluss ins Labor entließ. Zwischen dem T-Stück und der HNO_3 -Zuleitung lagen ca. 1.5 m 1/2"-PFA-Leitung. Der Fluss vom Permeationsofen betrug 22 sccm. Die Permeationsrate (83 ng min^{-1}) war so hoch, dass zur Herstellung von HNO_3 -Konzentrationen, die repräsentativ für die UTLS sind, stark verdünnt werden musste. Der Verdünnungsfluss (trockener Stickstoff) betrug zwischen 5.2 und 15.4 slm. Grundsätzlich kann die Mischung von zwei so unterschiedlich großen Flüssen problematisch sein. Durch die Regelung des HNO_3 -Flusses mit einer kritischen Düse kann sich jedoch in der HNO_3 -Zuleitung ein kleiner Überdruck aufbauen, der den HNO_3 -Fluss in den größeren Verdünnungsfluss drückt und dadurch das Mischen ermöglicht. Das HNO_3 -Mischungsverhältnis kann direkt aus dem Verdünnungsfluss berechnet werden:

$$[\text{HNO}_3] = \frac{\frac{\dot{m}_{\text{perm}}}{M_{\text{HNO}_3} \cdot p_0} R^* T_0}{F_{Po, STP} + F_{Verd, STP}} \quad (4.26)$$

$\dot{m}_{\text{perm}}$ ist die HNO_3 -Permeationsrate des Röhrchens, M_{HNO_3} die molare Masse von HNO_3 (63 g mol^{-1}), p_0 der Normaldruck (1013.25 hPa), R^* die universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_0 die Normaltemperatur (273.15 K), $F_{Po, STP}$ der Standardvolumenfluss durch den Permeationsofen (22 sccm) und $F_{Verd, STP}$ der Standardvolumenfluss der

Verdünnung (variabel). Die Einlassleitung wird mitkalibriert. Das heisst, die Transmissionsseffizienzen der Einlassleitung und des Druckregelventils gehen nicht in die Berechnung von $[\text{HNO}_3]$ ein, sondern sind Teil des Kalibrationsfaktors.

Im Laufe der HNO_3 -Kalibration wurden folgende HNO_3 -Mischungsverhältnisse in dieser zeitlichen Reihenfolge zugegeben: 5.7, 3.8, 2.9, 1.9, 0 und $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$. Die Mischungsverhältnisse sind typisch für die untere Stratosphäre (Seinfeld und Pandis, 2006). Es dauerte zwischen 20 und 40 min bis die Ionenzählraten sich nach Einstellen des neuen Mischungsverhältnisses stabilisiert haben. Beim Sprung von $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$ zur Nullmessung vergingen über 3 h bis ein konstantes Plateau erreicht wurde. Diese immensen Ansprechzeiten sind auf die Adsorption von HNO_3 an den Einlasswänden zurückzuführen. In Abschnitt 4.5 wird diese Problematik vertieft untersucht. Da es in diesem Versuch nicht auf eine kurze Ansprechzeit ankam, war die Länge der Einlassleitung nicht minimiert worden. Abbildung 4.15 zeigt totzeitkorrigierte Massenspektren, die während der Kalibration aufgenommen wurden. Die Massendiskriminierung ist in den Spektren nicht korrigiert. Augenscheinlich ist die Zunahme des primären Produkts (FHNO_3^-) bei einer HNO_3 -Zugabe von $2.9 \text{ nmol mol}^{-1}$ (rot). Auch das Fragment NO_3^- (Abschnitt 4.1, Gl. 4.3) und das sekundäre Produkt $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ (125 u) (Abschnitt 4.1, Gl. 4.5) zeigen einen deutlichen Anstieg. Der beträchtliche Untergrund von FHNO_3^- ist im schwarzen Spektrum zu sehen.

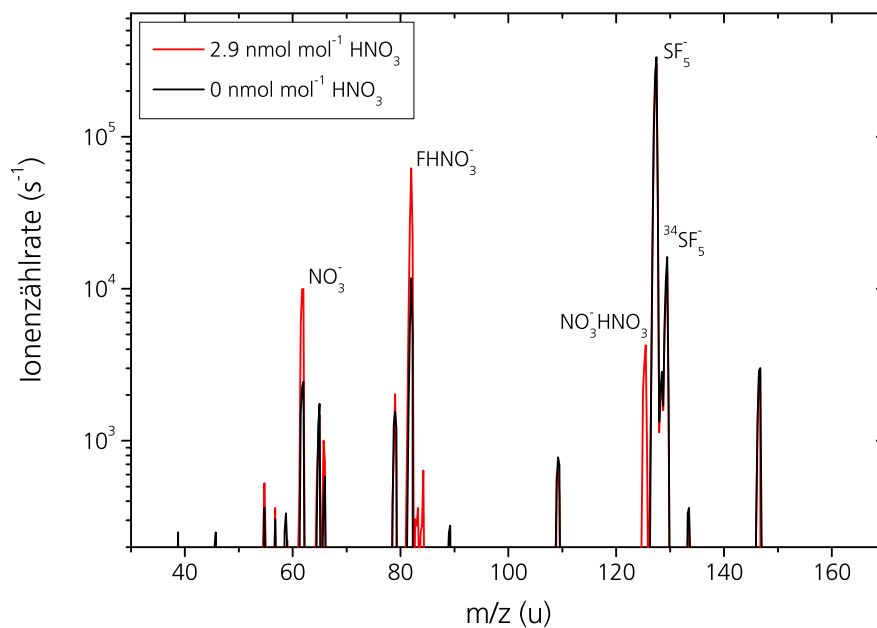


Abbildung 4.15: Massenspektren mit $2.9 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ HNO}_3$ (rot) und ohne Zugabe von HNO_3 (schwarz). Die Eduktzählrate nahm durch die Zugabe von HNO_3 von $334\,000 \text{ s}^{-1}$ auf $303\,000 \text{ s}^{-1}$ ab.

Für die Auswertung der Kalibration muss klar sein, ab welchem HNO_3 -Mischungsverhältnis Folgeprodukte zu berücksichtigen sind. Abbildung 4.16 zeigt den Anteil der einzelnen Produkte an der Summe der Produkte (jeweils untergrundkorrigiert) in Abhängigkeit des HNO_3 -Mischungsverhältnisses. Der Anteil des Fragments NO_3^- sinkt mit zunehmen-

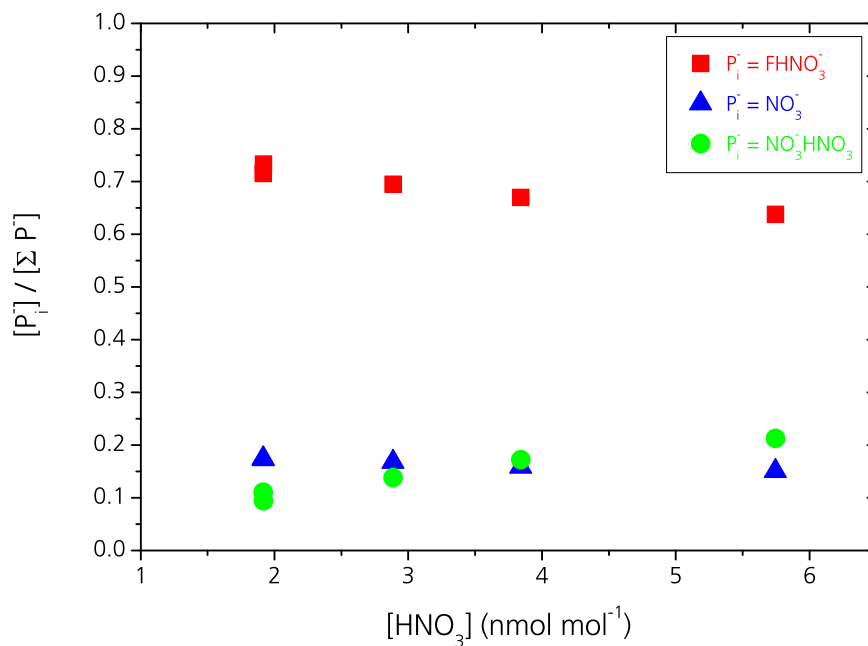


Abbildung 4.16: Anteil der einzelnen Produkte an der Summe der Produkte (jeweils untergrundkorrigiert) in Abhängigkeit des HNO_3 -Mischungsverhältnisses.

dem HNO_3 -Mischungsverhältnis von 17 auf 15 %. Der Anteil des sekundären Produkts $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ steigt von 10 % bei $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$ HNO_3 auf 21 % bei $5.7 \text{ nmol mol}^{-1}$. Das kleinste Kalibrationsmischungsverhältnis ($1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$) könnte ohne $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ ausgewertet werden. Da die Zählrate von NO_3^- linear mit der Zählrate von FHNO_3^- zunimmt (Abb. 4.17, links), wäre eine Auswertung mit FHNO_3^- als einzigem Produkt möglich. Die Zählrate von $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ steigt mit zunehmender FHNO_3^- -Zählrate überproportional an (Abb. 4.17, rechts). Die Messpunkte können durch ein Polynom 2. Grades gefittet werden. Diese Form der Abhängigkeit des sekundären Produkts vom primären Produkt ist durch die Reaktionskinetik zu erklären (Wohlfrom, 2000). Das sekundäre Produkt kann somit

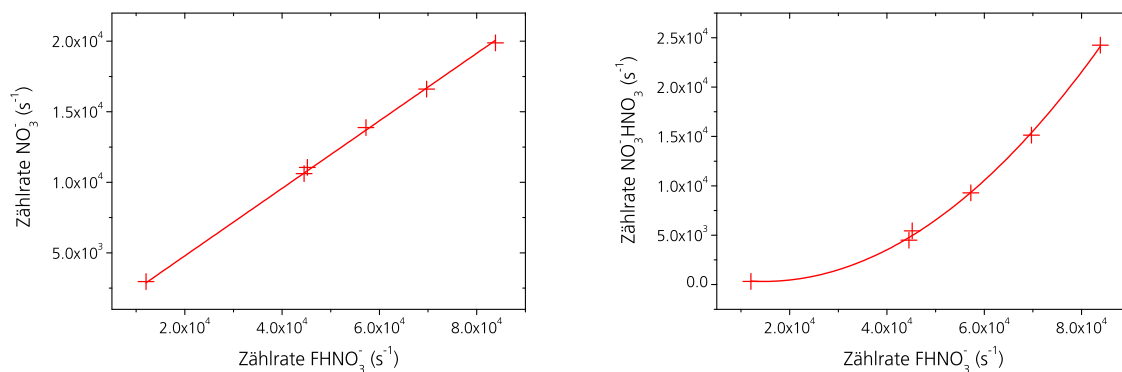


Abbildung 4.17: Lineare Abhängigkeit der Zählrate des Fragments NO_3^- von der Zählrate des primären Produkts (links). Zählrate des sekundären Produkts $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ gegen Zählrate des primären Produkts FHNO_3^- (rechts). Die Messpunkte können durch ein Polynom 2. Grades gefittet werden.

nicht als Vielfaches des primären Produkts behandelt werden. Da beide Folgeprodukte einen signifikanten Anteil an der Gesamtheit der Produkte haben, wird die Kalibration mit der Summe der Produkte durchgeführt.

Die einfache Addition der Produkte in Gleichung 4.18 ist dadurch gerechtfertigt, dass für jedes neu gebildete $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$ -Ion ein FHNO_3^- -Ion verbraucht wird. Gleiches gilt für das Zerfallsprodukt NO_3^- . Beide Folgeprodukte haben ausser FHNO_3^- keine signifikanten Quellen, die sich im Lauf der HNO_3 -Kalibration ändern. Sowohl die Zählrate von $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$ (125 u) als auch die Eduktzählrate werden mit dem Korrekturfaktor der Massendiskriminierung multipliziert, bevor die Summe der Produkte und das Zählratenverhältnis berechnet werden. Es wird angenommen, dass die in Abschnitt 4.2.4 bestimmte Massendiskriminierung der Masse 127 u gegenüber der Masse 83 u auch für die Massen 62 und 82 u anwendbar ist und dass die Massen 125 und 127 u gegenüber den leichteren Massen gleich stark diskriminiert werden.

4.3.2.3 Kalibrationsfaktor, Nachweisgrenze, Präzision und Genauigkeit

Abbildung 4.18 zeigt Mittelwerte des Verhältnisses der Produkt- zu Eduktzählraten R_{HNO_3} (Gl. 4.27) in Abhängigkeit der zugegebenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse.

$$R_{\text{HNO}_3} = \left[\ln \left(\frac{[\text{NO}_3^-]_{tk} + [\text{FHNO}_3^-]_{tk} + md [\text{NO}_3^-\text{HNO}_3]_{tk}}{md [\text{SF}_5^-]_{tk}} + 1 \right) \right]_{Ugk} \quad (4.27)$$

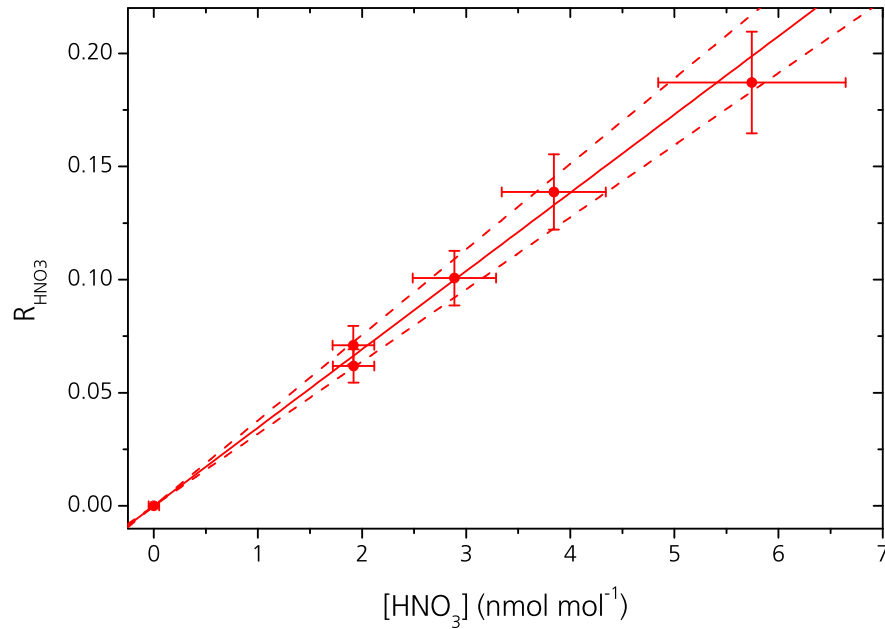


Abbildung 4.18: Verhältnis der Produkt- zu Eduktzählraten als Funktion des zugegebenen HNO_3 -Mischungsverhältnisses bei der HNO_3 -Kalibration. Die Fehlerbalken kennzeichnen die Gesamtfelder von R_{HNO_3} und $[\text{HNO}_3]$. Die durchgezogene Linie stellt die Ausgleichsgerade dar. Der Kehrwert der Geradensteigung entspricht dem Kalibrationsfaktor KF_{HNO_3} . Die gestrichelten Linien markieren den Unsicherheitsbereich von KF_{HNO_3} .

Zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors wurde eine Ausgleichsrechnung durchgeführt. Für eine korrekte Berechnung der Ausgleichsgerade müssen die Fehler der x- und y-Koordinate bekannt sein. Der Fehler des HNO_3 -Mischungsverhältnisses kann mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung aus Gleichung 4.26 bestimmt werden. Als fehlerbehaftete Größen gehen die Permeationsrate $\dot{m}_{perm}$, der Fluss durch den Permeationsofen $F_{Po,STP}$ und der Verdünnungsfluss $F_{Verd,STP}$ ein. Als zusätzliche fehlerbehaftete Größe wird die Transmissionseffizienz der Einlassleitung Υ_{HNO_3} eingeführt. Die Transmissionseffizienz ist zwar im Kalibrationsfaktor enthalten, eine mögliche Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration und der Vorgeschichte muss bei der Fehlerrechnung allerdings berücksichtigt werden. Dieser systematische Fehler wird auf 3 % geschätzt. Tabelle 4.5 zeigt die systematischen und zufälligen Fehler der genannten Größen. Der relative zufällige Fehler des HNO_3 -

	systematischer Fehler	zufälliger Fehler
$\dot{m}_{perm}$	–	5.5 ng min ⁻¹ (7 %)
$F_{Po,STP}$	–	2.2 sccm (10 %)
$F_{Verd,STP}$	0.3 slm (1 % o.f.s.)	0.06 slm (0.2 % o.f.s.)
Υ_{HNO_3}	3 %	–

Tabelle 4.5: Systematische und zufällige Fehler der fehlerbehafteten Größen (siehe Text), die in die Berechnung des HNO_3 -Mischungsverhältnisses zur Kalibration eingehen. ”o.f.s” bedeutet ”des maximalen Standardvolumenflusses” (30 slm).

Mischungsverhältnisses wird berechnet mit:

$$\frac{\Delta_{zuf}[\text{HNO}_3]}{[\text{HNO}_3]} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_{zuf}\dot{m}_{perm}}{\dot{m}_{perm}}\right)^2 + \frac{(\Delta_{zuf}F_{Po,STP})^2 + (\Delta_{zuf}F_{Verd,STP})^2}{(F_{Po,STP} + F_{Verd,STP})^2}} \quad (4.28)$$

Der relative systematische Fehler folgt aus:

$$\frac{\Delta_{sys}[\text{HNO}_3]}{[\text{HNO}_3]} = \frac{\Delta_{sys}F_{Verd,STP}}{F_{Verd,STP}} + \frac{\Delta_{sys}\Upsilon_{\text{HNO}_3}}{\Upsilon_{\text{HNO}_3}} \quad (4.29)$$

Der Gesamtfehler der zur Kalibration verwendeten HNO_3 -Mischungsverhältnisse ist:

$$\Delta_{gesamt}[\text{HNO}_3] = \Delta_{zuf}[\text{HNO}_3] + \Delta_{sys}[\text{HNO}_3] \quad (4.30)$$

Daraus ergeben sich die in Tabelle 4.6 gezeigten absoluten und relativen Gesamtfehler für die verschiedenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse.

Der Fehler von R_{HNO_3} setzt sich zusammen aus den Fehlern der Ionenzählraten, der Totzeitkorrektur, der Massendiskriminierung und der Untergrundmessung. Zusätzlich kann der Fehler durch eine sich im Verlauf der Kalibration ändernde Temperatur im Strömungsrohr in den Fehler von R_{HNO_3} integriert werden. Die Variation des gemessenen Verhältnisses der Produkt- zu Eduktzählraten (Rauschen) ist das Ergebnis der zufälligen Fehler der eingehenden Messgrößen. Durch Mittelung über viele Einzelmessungen ($\Delta_{zuf}\bar{x} = \Delta_{zuf}x/\sqrt{n}$) werden die Fehler der Mittelwerte sehr klein (0.3–0.7 %). Der maximale systematische Fehler der Totzeitkorrektur wird bei den höchsten Eduktzählraten erreicht. Er ist < 1.5 % (Abschnitt 4.2.2). Der systematische Fehler der Massendiskriminierung wird auf 10 % geschätzt. Die Auswirkungen einer zeitlichen Veränderung des

$[\text{HNO}_3]$ (nmol mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{gesamt}} [\text{HNO}_3]$ (nmol mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{gesamt}} [\text{HNO}_3] / [\text{HNO}_3]$ (%)
0	+0.05	–
1.9	± 0.2	± 12
2.9	± 0.4	± 13
3.8	± 0.5	± 14
5.7	± 0.9	± 16

Tabelle 4.6: Absoluter (Mitte) und relativer (rechts) Gesamtfehler der zugegebenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse bei der Kalibration.

HNO_3 -Untergrundsignals auf R_{HNO_3} sind auf Grund der kleinen R_{HNO_3} im Untergrund vernachlässigbar. Änderungen der Temperatur im Strömungsrohr sind vernachlässigbar klein, weil bei konstanter Raumtemperatur und mit einem Trägergas aus einer Druckflasche gemessen wurde. Der relative Gesamtfehler von R_{HNO_3} ist ungefähr 12 %. Er ist in etwa so groß wie der relative Gesamtfehler von $[\text{HNO}_3]$ (Tab. 4.6).

Der Messwert bei der Nullmessung ((0, 0) in Abb. 4.18) ist sehr genau bekannt. Die Desorption von adsorbiertem HNO_3 bei der Nullmessung verursacht bei langer Wartezeit wenn überhaupt nur ein kleines HNO_3 -Mischungsverhältnis im Probegas (Annahme 0.05 nmol mol⁻¹). Der zufällige Fehler des Mittelwerts von R_{HNO_3} bei der Nullmessung ist sehr klein ($\approx 10^{-4}$). Die Ausgleichsgerade ist also in Übereinstimmung mit der Theorie (Abschnitt 4.3.1) eine Ursprungsgerade. Zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors KF_{HNO_3} wird eine Ausgleichsrechnung für Messwerte mit konstanten relativen Fehlern durchgeführt (Gränicher, 1996). Da die relativen Gesamtfehler von R_{HNO_3} und $[\text{HNO}_3]$ ungefähr gleich groß sind, werden einmal die Abweichungen von R_{HNO_3} und einmal die Abweichungen von $[\text{HNO}_3]$ von der Ausgleichsgerade minimiert. Die aus den beiden Fällen resultierenden Kalibrationsfaktoren unterscheiden sich nicht. KF_{HNO_3} wurde berechnet mit (Gränicher, 1996):

$$KF_{\text{HNO}_3} = n \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^n (R_{\text{HNO}_3,i} / [\text{HNO}_3]_i)} \quad (4.31)$$

n ist die Anzahl Messpunkte, die in die Ausgleichsrechnung eingehen. Einsetzen der Messwerte ergibt ein KF_{HNO_3} von 28.9 nmol mol⁻¹. Eine Gerade mit dem Kehrwert von KF_{HNO_3} als Steigung ist in Abb. 4.18 eingezeichnet.

Unter der Annahme, dass die Gesamtfehler von $[\text{HNO}_3]$ und R_{HNO_3} zu einer zufälligen Streuung der Kalibrationspunkte um die Ausgleichsgerade führen, kann der Fehler von KF_{HNO_3} über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet werden. Der resultierende Aus-

druck lautet:

$$\Delta_{gesamt}KF_{HNO_3} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\partial KF_{HNO_3}}{\partial [HNO_3]_i} \cdot \Delta_{gesamt}[HNO_3]_i \right)^2 + \left(\frac{\partial KF_{HNO_3}}{\partial R_{HNO_3,i}} \cdot \Delta_{gesamt}R_{HNO_3,i} \right)^2 \right)} \quad (4.32)$$

$$\text{mit} \quad \frac{\partial KF_{HNO_3}}{\partial [HNO_3]_i} = n \cdot \frac{R_{HNO_3,i}/[HNO_3]_i^2}{(\sum_{i=1}^n (R_{HNO_3,i}/[HNO_3]_i))^2} \quad (4.33)$$

$$\text{und} \quad \frac{\partial KF_{HNO_3}}{\partial R_{HNO_3,i}} = -\frac{n}{[HNO_3]_i \cdot (\sum_{i=1}^n (R_{HNO_3,i}/[HNO_3]_i))^2} \quad (4.34)$$

$$\Delta_{rel\,gesamt}KF_{HNO_3} = \frac{\Delta_{gesamt}KF_{HNO_3}}{KF_{HNO_3}} \quad (4.35)$$

Einsetzen der oben genannten Werte ergibt einen Fehler in KF_{HNO_3} von $\pm 2.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ oder $\pm 8 \%$. Die zugehörigen Geraden sind in Abbildung 4.18 gestrichelt eingezeichnet. Eine konservative Fehlerabschätzung für KF_{HNO_3} folgt aus der Taylor-Formel (nur lineare Glieder):

$$\Delta_{gesamt}KF_{HNO_3} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial KF_{HNO_3}}{\partial [HNO_3]_i} \cdot \Delta_{gesamt}[HNO_3]_i + \frac{\partial KF_{HNO_3}}{\partial R_{HNO_3,i}} \cdot \Delta_{gesamt}R_{HNO_3,i} \right) \quad (4.36)$$

Der auf diese Weise berechnete Fehler von KF_{HNO_3} beträgt $\pm 7.2 \text{ nmol mol}^{-1}$ oder $\pm 25 \%$. Dieser Fehlerfortpflanzung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Gesamtfehler von $[HNO_3]$ und R_{HNO_3} ausschließlich systematischer Natur sind und sich auf ungünstige Art überlagern (umgekehrtes Vorzeichen).

Die Nachweisgrenze der HNO_3 -Messung (NWG_{HNO_3}) wird von der statistischen Variation (Rauschen) von R_{HNO_3} bei der Untergrundmessung bestimmt. Sie ist definiert als das Dreifache der Standardabweichung des Untergrundsignals multipliziert mit KF_{HNO_3} :

$$NWG_{HNO_3} = KF_{HNO_3} \cdot 3 \sigma_{R_{HNO_3}, U_g} \quad (4.37)$$

Bei der HNO_3 -Kalibration war die Nachweisgrenze 86 pmol mol^{-1} für eine zeitliche Auflösung von 1 s. Da es sich bei Ionenzählraten um poissonverteilte Größen handelt, ist die Standardabweichung gleich der Wurzel des Erwartungswerts ($\sigma = \sqrt{\mu}$). Mit der Höhe des mittleren Untergrundsignals nimmt also auch die Nachweisgrenze zu. Deshalb muss der Untergrund reduziert werden, wenn kleine Spurengaskonzentrationen ein signifikantes Signal ergeben sollen.

In Abschnitt 4.2.1 wurde bereits erwähnt, dass die Ionenquelle für einen permanenten HNO_3 -Untergrund sorgt. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird HNO_3 in der Ionenquelle gebildet. Es gibt verschiedene Ansätze, wie dieser Untergrund reduziert werden kann. Eine Möglichkeit, die während der Laborversuche regelmäßig durchgeführt wurde, ist das Abpumpen der Ionenquelle über Nacht. Bei tiefem Druck wird weniger HNO_3 gebildet und damit auch weniger HNO_3 an den Wänden angereichert, das anschließend desorbieren kann. Eine weitere Option besteht darin, HNO_3 chemisch umzuformen. Verschiedene Gruppen (z.B. Marcy et al., 2005) geben geringe Mengen an Ammoniak (NH_3) zum Ionenquellenfluss hinzu, das mit HNO_3 zu Ammoniumnitrat reagiert, das sich als Feststoff an den Wänden ablagert. Einen ähnlichen Effekt hätte die Beschichtung der Ionenquelle mit

Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3 , Backpulver), das zusammen mit HNO_3 Natriumnitrat bildet. Allerdings ist sowohl das Beschichten der radioaktiven Ionenquelle als auch das Durchleiten von Ammoniak nicht erlaubt. Eventuell könnte das Einfügen einer kurzen, mit Backpulver beschichteten Verschraubung zwischen Ionenquelle und Strömungsrohr einen ähnlichen Effekt erzielen wie die Beschichtung der Ionenquelle selbst. Allerdings könnte die Verlängerung des Ionenweges von der Quelle in das Strömungsrohr zu einer Reduktion der Eduktkonzentration führen. Welcher Effekt überwiegt, ist in einem Laborversuch zu überprüfen.

Die Präzision der Messung wird wie die Nachweisgrenze von der statistischen Variation des Produkt- zu Eduktverhältnisses R_{HNO_3} bestimmt. Sie ist definiert als:

$$\text{Präzision}_{\text{HNO}_3, i} = K F_{\text{HNO}_3} \cdot \sigma_{R_{\text{HNO}_3, i}} \quad (4.38)$$

Abbildung 4.19 zeigt die relative Präzision für 1s-Werte in Abhängigkeit des HNO_3 -Mischungsverhältnisses. Die Messung bei $[\text{HNO}_3]=5.7 \text{ nmol mol}^{-1}$ ist am präzisesten. Bis zu einem HNO_3 -Mischungsverhältnis von $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$ wird die Messung leicht unpräziser mit abnehmendem HNO_3 -Mischungsverhältnis. Die Nachweisgrenze von 86 pmol mol^{-1} kann noch mit einer relativen Präzision von 33 % gemessen werden. In welcher Art die Messung zwischen $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$ und der Nachweisgrenze unpräziser wird, ist in zukünftigen Messungen zu ermitteln.

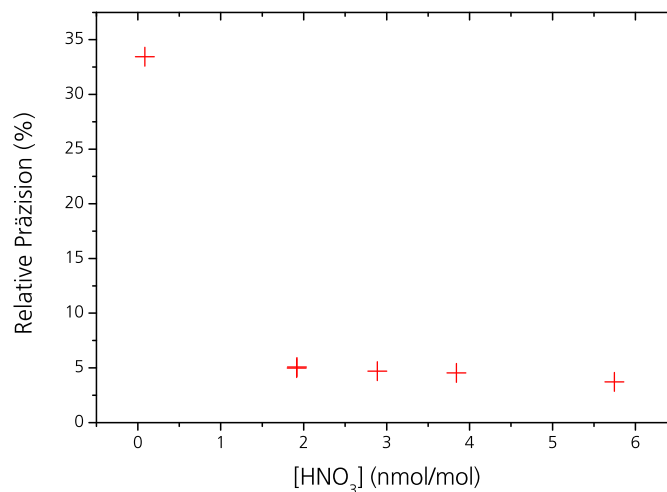


Abbildung 4.19: Relative Präzision der HNO_3 -Messung in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses. Die Nachweisgrenze (86 nmol mol^{-1}) hat per Definition (Gl. 4.37 und 4.38) eine relative Präzision von 33 %.

Die relative Genauigkeit einzelner HNO_3 -Messungen (zeitliche Auflösung 1 s) ist die Summe der relativen Genauigkeit des Kalibrationsfaktors (8 %, Fehlerfortpflanzung nach Gauß), der relativen Präzision (5.1–3.7 % für HNO_3 -Mischungsverhältnisse von 1.9–5.7 nmol mol^{-1}) und des relativen systematischen Fehlers von R_{HNO_3} ($\sim 11\%$). Unter der Voraussetzung, dass die Messung unter den exakt gleichen Bedingungen stattfindet wie die Kalibration, beträgt die relative Genauigkeit zwischen 24 und 23 % für $[\text{HNO}_3]$ zwischen 1.9 und 5.7 nmol mol^{-1} . Zur Abschätzung der Genauigkeit von Feldmessungen muss

zusätzlich der Fehler berücksichtigt werden, der dadurch entsteht, dass die Größen, die im Kalibrationsfaktor enthalten sind (Gl. 4.17), bei Messung und Kalibration nicht exakt übereinstimmen. Es sind dies die Temperatur und der Druck im Strömungsrohr, die Zu- und Abflüsse des Strömungsrohrs, der Reaktionsratenkoeffizient und die Transmissionseffizienz der Einlassleitung. Temperatur, Druck und Flüsse können geregelt und damit stabil gehalten werden. Wie sich der Reaktionsratenkoeffizient bei sich ändernden Bedingungen (z.B. Feuchte) verhält, wird in Abschnitt 4.4.1 untersucht. Der Einfluss der Transmissionseffizienz auf die Messung ist Gegenstand von Abschnitt 4.5. Der Übertragungsfehler $KF_{Kalibration} \rightarrow KF_{Messung}$ kann durch eine Kalibration im Flug verkleinert und durch eine permanente isotopische Kalibration im Flug eliminiert werden (Abschnitt 4.6).

Aus den Beiträgen der einzelnen Fehler zur Gesamtunsicherheit der HNO_3 -Messung wird deutlich, wie die Messgenauigkeit verbessert werden kann. Von entscheidender Bedeutung ist die Integration der Massendiskriminierung in den Kalibrationsfaktor (Abschnitt 4.3.1). Voraussetzung dafür ist, dass die gemessenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse gegebenenfalls durch Verdünnen des Probengasflusses so klein gehalten werden, dass Folgeprodukte keine Rolle spielen und dass die $\ln$ -Näherung 1. Ordnung ohne Einführen eines signifikanten systematischen Fehlers verwendet werden kann. Da bei Flugzeugmessungen eine Verdünnung in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration im Probengas schwer zu realisieren ist, ist eine massenabhängige Bestimmung der Massendiskriminierung im Labor anzustreben (Abschnitt 4.2.4). Eine Alternative bietet auch hier die permanente isotopische Kalibration im Flug (Abschnitt 4.6). Die Permeationsrate des Kalibrationsröhrchens sollte regelmäßig mit unterschiedlichen Messmethoden überprüft werden. Systematische Fehler können dadurch vermieden und zufällige Fehler verkleinert werden. MFCs sollten grundsätzlich bei Durchflussraten oberhalb von 50 % ihrer maximalen Durchflussrate betrieben werden, da ihre relativen Fehler in diesem Bereich kleiner sind.

4.3.3 HONO

Die Bedeutung von salpetriger Säure (HONO) für die Atmosphäre wird in Zusammenhang mit den Ergebnissen der HONO-Vergleichskampagne FIONA erläutert. Hier wird auf die HONO-Kalibration eingegangen, die im Oktober 2009 als Vorbereitung für die FIONA-Kampagne durchgeführt wurde. Die Ziele dieser vorbereitenden Tests waren die Abschätzung der Empfindlichkeit der HONO-Messung mit AIMS und die Identifikation und Quantifizierung einer möglichen Feuchteabhängigkeit.

4.3.3.1 HONO-Kalibrationsquelle und LOPAP

Zur Kalibration wurde die HONO-Quelle von der Bergischen Universität Wuppertal (Priv.-Doz. Dr. Jörg Kleffmann) verwendet. In dieser Quelle wird HONO in der flüssigen Phase über die Reaktion von Natriumnitrit (NaNO_2) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) erzeugt:



Ein Fluss synthetischer Luft oder trockenen Stickstoffs wird durch die Lösung geleitet. Dieser wird mit HONO gesättigt. Verschiedene Konzentrationen gasförmiger HONO können einerseits durch Verändern der Stoffmenge von Natriumnitrit (NaNO_2) in der wässrigen Lösung und andererseits durch anschließendes Verdünnen des Gasflusses erzielt werden.

Die genaue von der HONO-Quelle gelieferte HONO-Konzentration wurde mit LOPAP (Long Path Absorption Photometer, Heland et al., 2001) bestimmt (Abb. 4.20). Dieses Instrument besteht aus 3 Komponenten. HONO wird aus der Gasphase mit Hilfe einer sogenannten "stripping coil" in die flüssige Phase aufgenommen. In der "stripping coil" befindet sich eine Lösung aus Sulfanilamid ($C_6H_8N_2O_2S$) und Salzsäure (HCl), die an der Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase sehr schnell mit der gasförmigen HONO zu einem Diazoniumsalz reagiert. Flüssige Phase und Gas werden getrennt. Die Lösung gelangt in die sogenannte "Azo-Farbstoff-Einheit". Hier reagiert die Lösung mit einer weiteren Lösung zu dem finalen Azo-Farbstoff. Dieser wird in die Detektionseinheit gepumpt, die aus einem langen Teflonschlauchstück besteht, das als Absorptionszelle dient. Mit Hilfe einer Glasfaser wird sichtbares Licht in den Teflonschlauch fokussiert. Durch den kleineren Brechungsindex des Schlauchmaterials im Vergleich zur Flüssigkeit wird das Licht durch mehrere Totalreflexionen innerhalb des Schlauchs gehalten. Dort wird es von der Flüssigkeit absorbiert und am Ende des Schlauchs in eine weitere Glasfaser aufgenommen. Das Licht wird mit einem Minispektrometer detektiert.

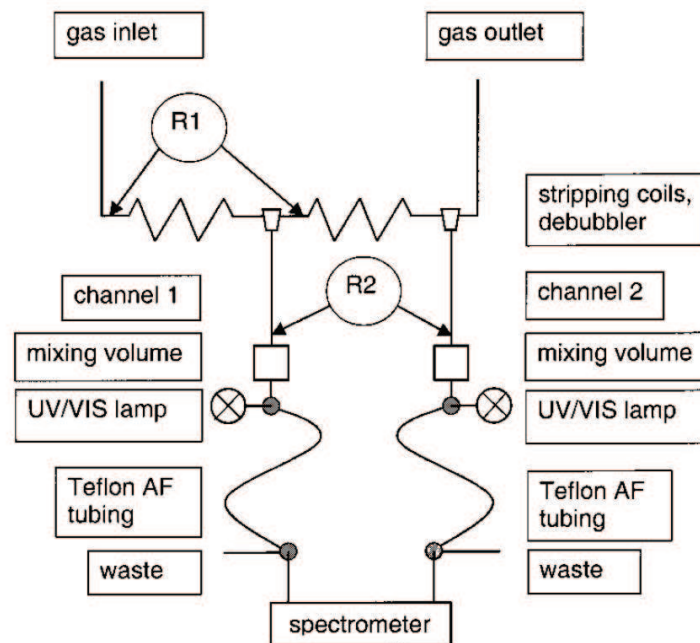


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung von LOPAP (Heland et al., 2001). Die Funktion der einzelnen Komponenten wird im Text erläutert.

Die Absorption durch den Farbstoff bei einer Wellenlänge von 544 nm steht über das Lambert-Beer-Gesetz in Beziehung zu der Konzentration des Farbstoffes und damit zu der aus der Gasphase aufgenommenen HONO-Konzentration.

LOPAP ist ein Zweikanalsystem. Alle oben genannten Komponenten ausser der ersten "stripping coil" sind in doppelter Ausführung vorhanden (Abb. 4.20). Im zweiten Kanal fließt das Probengas nach der ersten durch eine zweite "stripping coil". In der ersten wird HONO nahezu komplett aufgenommen - andere möglicherweise interferierende Substanzen nur zu einem kleinen Teil. Die Annahme ist, dass in der zweiten "stripping coil" die gleiche Menge dieser Substanzen aufgenommen wird wie in der ersten. Durch Subtraktion der Signale der beiden Kanäle erhält man ein Signal, das von einem großen Teil möglicher Interferenzen befreit ist.

Der systematische und der zufällige Fehler von LOPAP betragen $\pm 7\%$ bzw. $\pm 1\%$ für eine Integrationszeit von 2 min (Kleffmann et al., 2006). Das Gerät eignet sich damit als Referenz für eine Kalibration.

4.3.3.2 Feuchteabhängigkeit der HONO-Messung

Die HONO-Quelle produziert einen feuchten Probengasfluss. Durch Ansetzen verschiedener Lösungen und anschließendes Verdünnen mit trockener synthetischer Luft wurden verschiedene HONO-Mischungsverhältnisse bei unterschiedlichen Feuchten hergestellt. Die Feuchten wurden im Anschluss an die HONO-Messung mit einem Taupunktspiegel (CR-2) der Firma Buck Instruments, LLC gemessen und sind daher sehr genau bekannt. Das Messprinzip des CR-2 wird im Anhang beschrieben. Abbildung 4.21 zeigt Spektren bei einem HONO-Mischungsverhältnis von $3.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ (rot) bzw. ohne HONO (Untergrund, schwarz) bei einer Feuchte von $1720 \mu\text{mol mol}^{-1}$. Im Untergrundspektrum sind

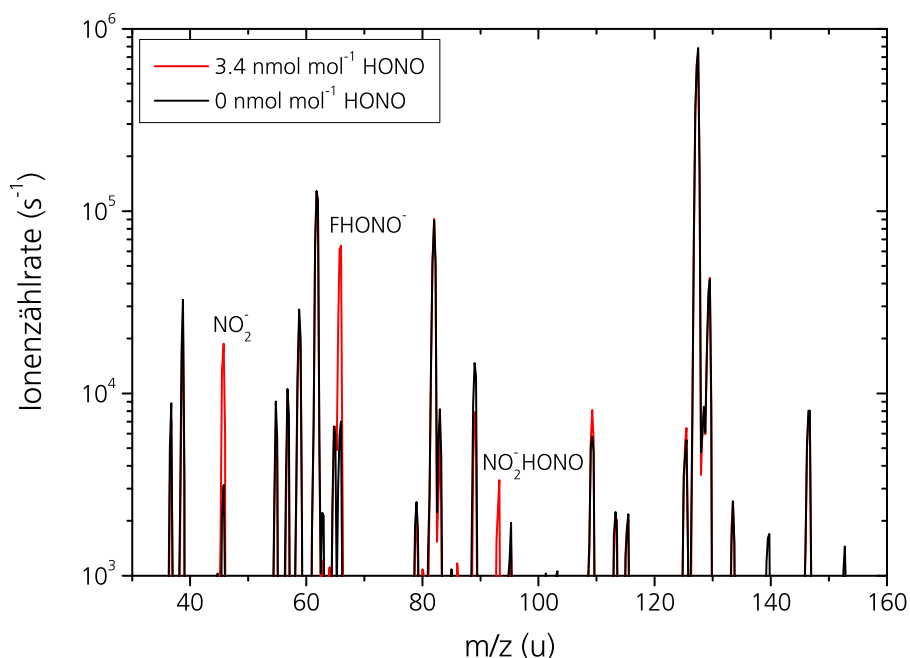


Abbildung 4.21: Spektren mit $3.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ HONO (rot) und ohne HONO (schwarz) bei einem Wasserdampfmischungsverhältnis von $1720 \mu\text{mol mol}^{-1}$.

mehrere Peaks mit totzeitkorrigierten Ionenzählraten über $10\,000 \text{ s}^{-1}$ zu sehen, die auf die Reaktion von H_2O mit SF_5^- zurückgehen: 39 u (F^-HF), 57 u ($\text{F}^-\text{HFH}_2\text{O}$) und 59 u ($\text{F}^-(\text{HF})_2$). NO_3^- (62 u , $129\,000 \text{ s}^{-1}$) und FHNO_3^- (82 u , $89\,000 \text{ s}^{-1}$) entstehen in der Ionenquelle. Die hohen Ionenzählraten von NO_3^- und FHNO_3^- deuten darauf hin, dass der Druck in der Ionenquelle über Nacht zu hoch war, HNO_3 sich darin anreicherte und an den Wänden adsorbierte. Die Masse 89 u (COOHCOO^- , Oxalsäureprodukt) ist auf Verunreinigungen in der Einlassleitung zurückzuführen. Da eine neue Ionenquelle verwendet wurde, sind die totzeitkorrigierten Ionenzählraten von SF_5^- (127 u) und $^{34}\text{SF}_5^-$ (129 u) mit $784\,000 \text{ s}^{-1}$ bzw. $42\,000 \text{ s}^{-1}$ sehr hoch. Die SF_5^- -Zählraten wurden mit der exakten Totzeitkorrektur (Gl. 4.7) korrigiert.

Die Zugabe von $3.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ HONO zeigt sich in einer deutlichen Zunahme der Ionenzählraten der Massen 46 u (NO_2^-) und 66 u (FHONO^-) und in einer leichten Zunahme der Massen 93 u ($\text{NO}_2^- \text{HONO}$) und 109 u ($\text{NO}_2^- \text{HNO}_3$ und $\text{NO}_3^- \text{HONO}$). FHONO^- ist das primäre HONO-Produkt der SF_5^- -Ionenchemie (Gl. 4.2). NO_2^- entsteht durch Fragmentierung von FHONO^- (Gl. 4.4). $\text{NO}_2^- \text{HONO}$ ist ein sekundäres Produkt, das sich wahrscheinlich überwiegend durch Reaktion von FHONO^- mit HONO bildet (Gl. 4.6). Durch den hohen HNO_3 -Untergrund können vier verschiedene Reaktionen zur Produktion der Masse 109 u beitragen:

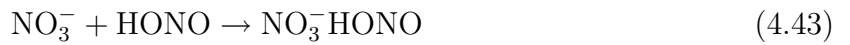
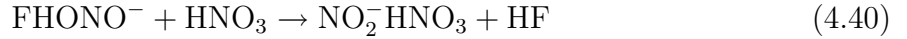


Abbildung 4.22 zeigt die gemessenen R_{HONO} (Gl. 4.44) in Abhängigkeit des HONO-Mischungsverhältnisses $[\text{HONO}]$ und der Feuchte. Da das Verhältnis der Ionenzählraten von Produkten zu Edukt unter Berücksichtigung der Massendiskriminierung auch beim höchsten HONO-Mischungsverhältnis deutlich kleiner als 0.1 ist, wird die ln-Näherung 1. Ordnung angewandt (Abschnitt 4.3.1).

$$R_{\text{HONO}} = \left(\frac{[\text{NO}_2^-]_{tk} + [\text{FHONO}^-]_{tk} + [\text{NO}_2^- \text{HONO}]_{tk}}{[\text{SF}_5^-]_{tk}} \right)_{Ugk} \quad (4.44)$$

Die HONO-Mischungsverhältnisse wurden mit LOPAP bestimmt. Es wird angenommen, dass die ca. 5 m längere Einlassleitung zu AIMS das HONO-Mischungsverhältnis nicht verändert. Diese Annahme ist bei sauberen PFA-Leitungen gerechtfertigt (Kap. 5). Der Kalibrationsfaktor KF_{HONO} für die einzelnen Feuchten folgt in Analogie zur HNO_3 -Kalibration aus:

$$KF_{\text{HONO}} = n \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^n (R_{\text{HONO},i} / [\text{HONO}]_i)} \quad (4.45)$$

KF_{HONO} nimmt mit zunehmender Feuchte ab. Der Kalibrationsfaktor beträgt $42.2 \text{ nmol mol}^{-1}$ bei einem Wasserdampf-mischungsverhältnis von $230 \mu\text{mol mol}^{-1}$, $30.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ bei $[\text{H}_2\text{O}] = 860 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und $30.0 \text{ nmol mol}^{-1}$ bei $[\text{H}_2\text{O}] = 2070 \mu\text{mol mol}^{-1}$.

Die Unsicherheit der KF_{HONO} ($\Delta_{\text{gesamt}} KF_{\text{HONO}}$) wird in Analogie zu HNO_3 mit den Gleichungen 4.32–4.35 berechnet, indem R_{HNO_3} durch R_{HONO} und $[\text{HNO}_3]$ durch $[\text{HONO}]$ ersetzt wird. In die Gleichungen gehen der zufällige (1 %) und systematische (7 %) Fehler von $[\text{HONO}]$ sowie der zufällige (0.4–2.3 %) und systematische (8 %) Fehler von R_{HONO} ein. Letzterer ist dadurch leicht kleiner als der systematische Fehler von R_{HNO_3} , dass die Massendiskriminierung für NO_2^- , FHONO^- und $\text{NO}_2^- \text{HONO}$ näherungsweise gleichgesetzt wird und dadurch nicht explizit in R_{HONO} auftritt. Über die Annahme, dass zwischen den Produktmassen 46 u, 66 u und 93 u keine relative Massendiskriminierung besteht, wird dennoch ein systematischer Fehler eingeführt. Die zeitliche Änderung des HNO_3 -Untergrundes könnte zusätzlich zum systematischen Fehler beitragen. Die Gesamtfehler von $[\text{HONO}]$ und R_{HONO} sind ungefähr 8 bzw. 10 %. Der relative Gesamtfehler der KF_{HONO} wird damit ungefähr 7 %.

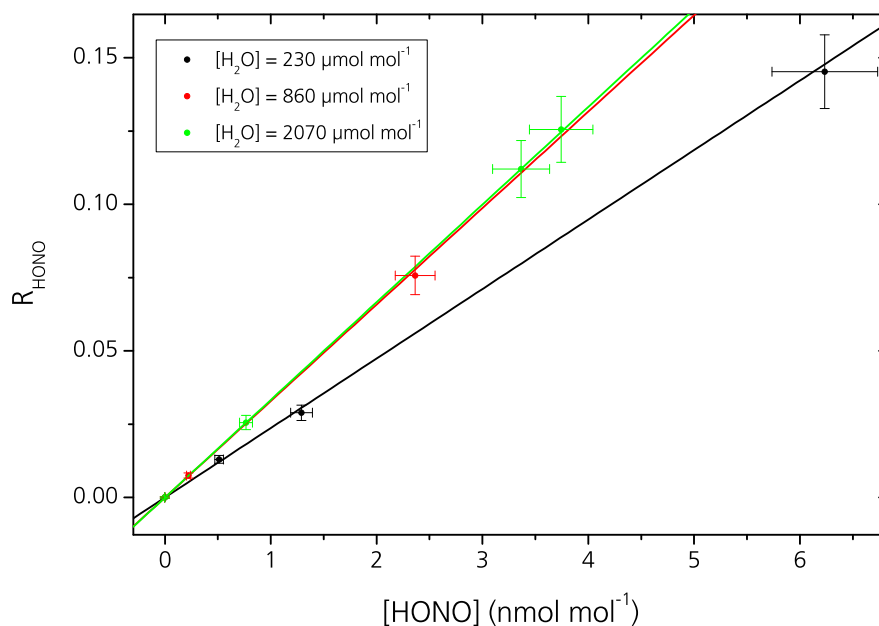


Abbildung 4.22: Feuchteabhängigkeit des Kalibrationsfaktors (Kehrwert der Geradensteigung) für HONO. R_{HONO} ist das Verhältnis der Produkt- zu Eduktzählraten (Gl. 4.44). Die Fehlerbalken kennzeichnen die Gesamtfehler von R_{HONO} und $[\text{HONO}]$.

Das Verhältnis der Kalibrationsfaktoren bei $[\text{H}_2\text{O}] = 860 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und $2070 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ist $KF_{\text{HONO}}(860 \mu\text{mol mol}^{-1})/KF_{\text{HONO}}(2070 \mu\text{mol mol}^{-1}) \approx 1.01$. Auf Grund der Unsicherheit der Kalibrationsfaktoren kann die Abnahme von KF_{HONO} bei einem Anstieg des Wasserdampfmischungsverhältnisses von 860 auf $2070 \mu\text{mol mol}^{-1}$ nicht als signifikant betrachtet werden. Die Abnahme von KF_{HONO} zwischen Feuchten von 230 und $860 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ist signifikant. Sie beträgt $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$ pro $100 \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Ursache für die Zunahme der Empfindlichkeit (Abnahme des Kalibrationsfaktors) könnte ein Anstieg des Reaktionsratenkoeffizienten mit zunehmender Feuchte sein. H_2O könnte sich an das Edukt anlagern und dadurch dessen Stoßquerschnitt erhöhen. Reaktionen der SF_5^- -Wassercluster mit HONO würden wahrscheinlicher und die Reaktion damit schneller. R_{HONO} zeigt im betrachteten Feuchtebereich bei der Untergrundmessung keine systematische Abhängigkeit vom Wasserdampfmischungsverhältnis.

Die HONO-Kalibration verdeutlicht, dass die HONO-Messung durch Änderungen des Wasserdampfmischungsverhältnisses von mehreren Tausend $\mu\text{mol mol}^{-1}$, wie sie bei der FIONA-Kampagne (Kap. 5) zu erwarten sind, erheblich beeinflusst wird. Die Bestimmung feuchteabhängiger Kalibrationsfaktoren ist unerlässlich.

4.4 Beeinflussung der HNO_3 -Messung durch andere atmosphärische Gase

4.4.1 H_2O

In der UTLS sind Wasserdampf und Ozon die beiden häufigsten reaktiven Gase. Typische Wasserdampfmischungsverhältnisse reichen von $\sim 5 \mu\text{mol mol}^{-1}$ in der unteren Stratosphäre bis $\sim 200 \mu\text{mol mol}^{-1}$ in der oberen Troposphäre ausserhalb von Zirren. Die Ozonkonzentration nimmt beim Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre zu. Besonders in hohen geographischen Breiten können auf der maximalen Flughöhe von HALO (15.5 km) Ozonmischungsverhältnisse von mehreren Hundert nmol mol^{-1} auftreten.

In Abschnitt 4.1 wurde bereits erwähnt, dass die in dieser Arbeit verwendete Ionenchemie auch deshalb gewählt wurde, weil vorhergehende Messungen (Marcy et al., 2005) keine signifikante Beeinflussung der HNO_3 -Messung durch Wasserdampf und Ozon ergeben haben. Im Laufe dieser Arbeit wurde vor allem eine mögliche Interferenz mit Wasserdampf eingehender untersucht.

Der feuchte Probengasfluss wurde durch Mischen eines trockenen und eines angefeuchteten Flusses hergestellt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.24 schematisch dargestellt. Der feuchte Stickstofffluss wurde mit Hilfe eines CEM (controlled evaporator mixer) der Firma Bronkhorst produziert. Dieses Instrument mischt einen Trägergasfluss aus trockenem Stickstoff mit flüssigem Wasser. Das Wasser wird anschließend in einer Kammer bei 80°C verdampft, sodass ein feuchter Stickstofffluss das Gerät verlässt. Durch Ändern des Flüssigwasserflusses wurden verschiedene Feuchten erzeugt. Der Stickstofffluss durch den CEM wurde konstant bei 3 slm gehalten. Der trockene Probengasfluss betrug durchgehend 2.07 slm. Die vom CEM gelieferten Feuchten wurden an einem anderen Tag bei den gleichen Einstellungen mit dem Taupunktspiegel CR-2 gemessen.

Bei fünf verschiedenen Feuchten (5, 95, 240, 590, 3800 $\mu\text{mol mol}^{-1}$) wurde jeweils eine Messung im Untergrund (ohne HNO_3) und eine Messung mit Zugabe von 5.7 nmol mol^{-1} HNO_3 durchgeführt. Einen Vergleich von zwei Massenspektren bei trockenen (5 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, schwarz) und feuchten (590 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, rot) Bedingungen zeigt Abbildung 4.23. Es gibt zahlreiche Massen, die bei steigender Feuchte höhere Ionenzählraten aufweisen: 39 u (F^-HF), 57 u ($\text{F}^-\text{HFH}_2\text{O}$), 59 u ($\text{F}^-(\text{HF})_2$), 62 u (NO_3^-), 77 u ($\text{F}^-(\text{HF})_2\text{H}_2\text{O}$), 79 u ($\text{F}^-(\text{HF})_3$), 80 u (wahrscheinlich $\text{NO}_3^-\text{H}_2\text{O}$). Davon abgesehen dominieren wie in Abbildung 4.15 die Eduktmassen und die Produktmassen von HNO_3 . Zur Übersicht sind im Anhang (Tab. B.1) die Ionen mit den dazugehörigen Massen aufgelistet, die bei Experimenten mit AIMS beobachtet wurden.

Zunächst wurden beim genannten HNO_3 -Mischungsverhältnis (5.7 nmol mol^{-1}) sämtliche Feuchten durchlaufen, angefangen bei der Höchsten. Dann wurde der HNO_3 -Fluss vom Permeationsofen entfernt. Die Untergrundmessung fand in umgekehrter Reihenfolge statt, von der kleinsten zur größten Feuchte. Auf Grund des relativ hohen HNO_3 -Mischungsverhältnisses wurden das Fragment NO_3^- und das sekundäre Produkt $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$ bei der Auswertung berücksichtigt. Die ln-Näherung wurde nicht verwendet und die Massendiskriminierung wurde explizit berücksichtigt (Gl. 4.18). Die Kalibrationsfaktoren in Abhängigkeit der Feuchte sind in Abbildung 4.25 (oben) dargestellt. Der Kalibrationsfaktor nimmt mit zunehmender Feuchte leicht ab, was einer Zunahme der Sensitivität gleich kommt. Für $[\text{H}_2\text{O}]=95 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ist er 0.8 %, für 240 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ 1.1 % und für

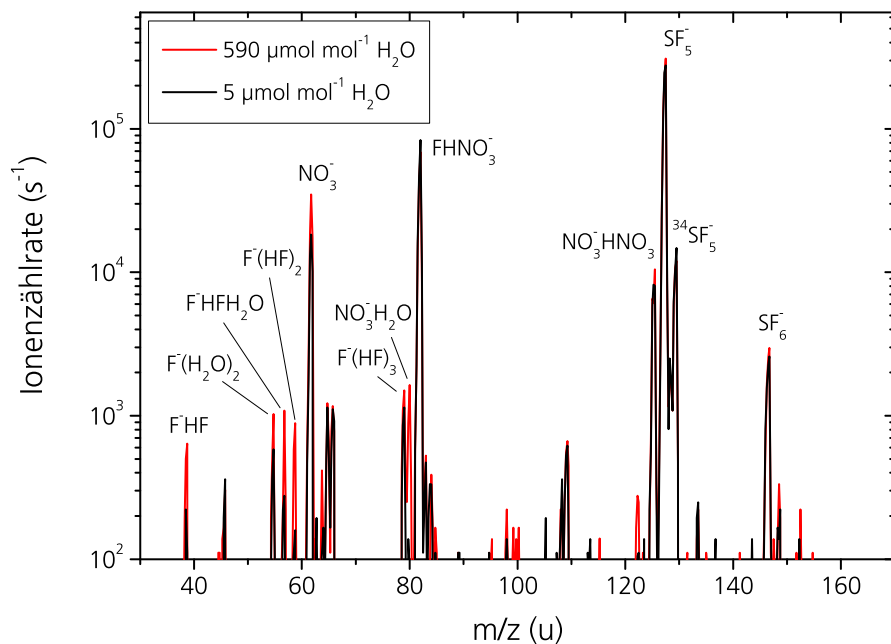


Abbildung 4.23: Spektren mit $5.7 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ HNO}_3$ bei trockener (schwarz) und feuchter (rot) Luft.

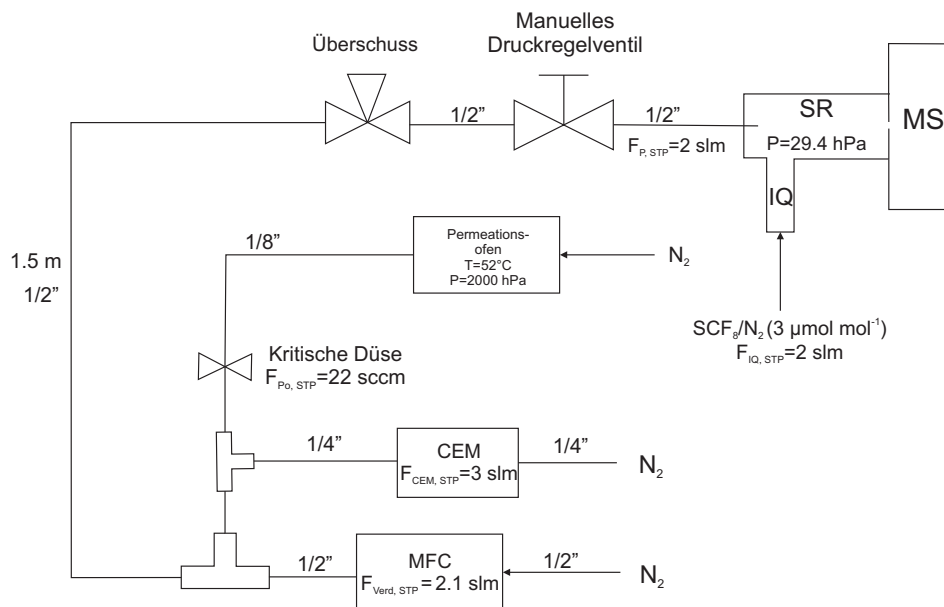


Abbildung 4.24: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Einflusses der Feuchte auf die HNO_3 -Messung. Der Aufbau ist ähnlich wie in Abbildung 4.14. Nur der CEM (controlled evaporator mixer) ist zusätzlich integriert. $F_{\text{Verd}, \text{STP}}$ wurde während dieses Versuchs konstant gehalten.

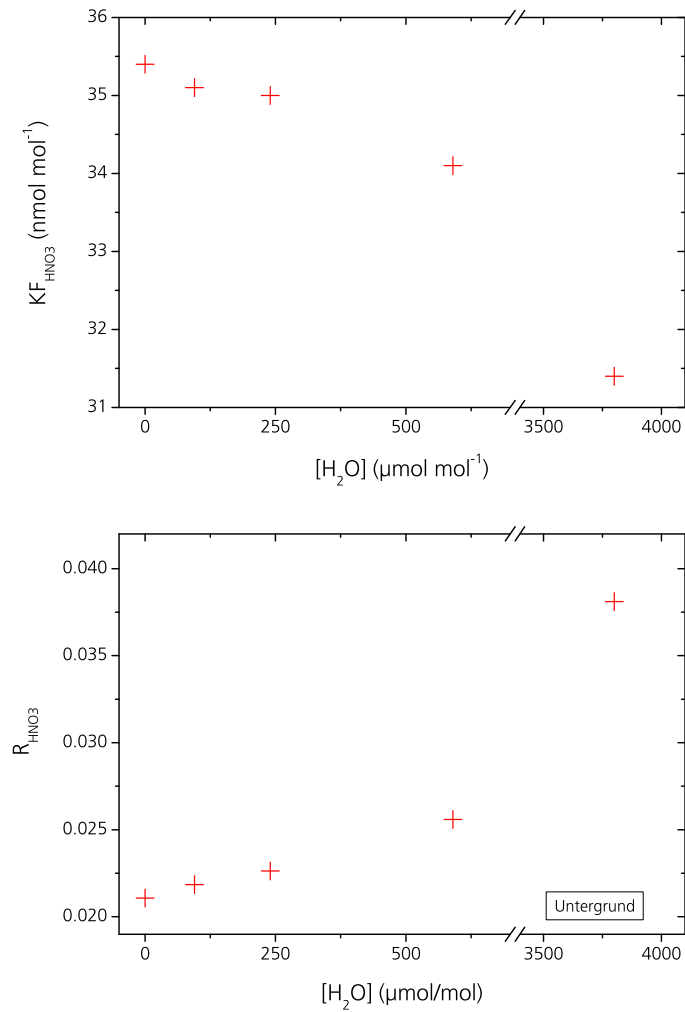


Abbildung 4.25: Wasserdampfabhängigkeit der HNO_3 -Messung. Oben: Kalibrationsfaktor KF_{HNO_3} in Abhängigkeit der Feuchte. Unten: Zählratenverhältnis bei der Untergrundmessung als Funktion der Feuchte. R_{HNO_3} wird in Gleichung 4.27 definiert. Die x-Achse ist jeweils zwischen 700 und 3400 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ unterbrochen.

$[\text{H}_2\text{O}] = 3800 \mu\text{mol mol}^{-1}$ 11 % tiefer als KF_{HNO_3} bei trockenen Bedingungen.

Die Zunahme der Empfindlichkeit könnte wie bei HONO auf einen Anstieg des Reaktionsratenkoeffizienten mit zunehmender Feuchte zurückzuführen sein.

Neben dem Kalibrationsfaktor ist das Verhalten des Untergrundes bei steigender Feuchte zu untersuchen, da dieser vom jeweiligen Zählratenverhältnis abgezogen wird und auch die Nachweisgrenze bestimmt. Abbildung 4.25 (unten) zeigt eine leichte Zunahme des Zählratenverhältnisses bei der Untergrundmessung mit zunehmender Feuchte. Bei einer Feuchte von 95 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ist das Verhältnis um 3.7 %, bei 240 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ um 7.5 % und bei 3800 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ um 81 % höher als bei der trockenen Messung. Die Ursachen für den Anstieg des Untergrundsignals sind wahrscheinlich die gleichen wie für die Abnahme des Kalibrationsfaktors, weil auch bei der Untergrundmessung HNO_3 aus der Ionenquelle in das Strömungsrohr gelangt und dort unter feuchten Bedingungen effektiver zu FHNO_3^- reagiert. Wenn die Nullmessung im Flug mit trockenem Stickstoff durchgeführt wird, werden die HNO_3 -Mischungsverhältnisse bei höheren Feuchten leicht überschätzt. Darüber

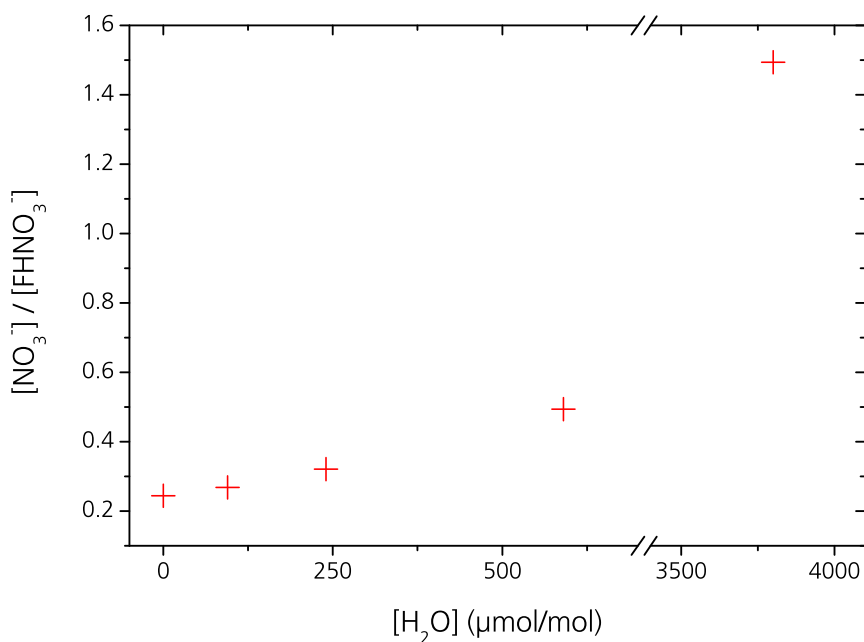


Abbildung 4.26: Verhältnis der untergrundkorrigierten Zählraten von NO_3^- zu FHNO_3^- bei unterschiedlichen Feuchten. Die x-Achse ist zwischen 700 und 3400 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ unterbrochen.

hinaus steigt die Nachweisgrenze mit zunehmender Feuchte leicht an. Im Vergleich zu der Unsicherheit des Kalibrationsfaktors, die hauptsächlich aus der Unsicherheit der Ionenchromatographie und der Massendiskriminierung stammt (Abschnitt 4.3.2.3), spielen diese Effekte aber eine untergeordnete Rolle. Feuchte Nullmessungen können wenn nötig vor und nach den Flügen im Labor gemacht werden.

Basierend auf den Ergebnissen bei $[\text{H}_2\text{O}] = 95 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und $240 \mu\text{mol mol}^{-1}$ kann die HNO_3 -Messung für typische Feuchten der UTLS als feuchteunabhängig betrachtet werden.

Einen Aspekt gilt es bei Messungen in feuchter Luft zu beachten. Wie Abbildung 4.26 verdeutlicht, nimmt das Verhältnis der Zählraten von NO_3^- zu FHNO_3^- mit steigendem Wasserdampfgehalt stark zu. Es ist bei einem H_2O -Mischungsverhältnis von $95 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bereits um 9 % höher als bei $5 \mu\text{mol mol}^{-1}$. Bei einer Feuchte von $240 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ist besagtes Verhältnis um 32 % größer als bei der trockenen Messung. Als Konsequenz muss selbst bei der Auswertung kleiner HNO_3 -Mischungsverhältnisse die Zählrate von NO_3^- ab Feuchten von ca. $200 \mu\text{mol mol}^{-1}$ berücksichtigt werden, da das HNO_3 -Mischungsverhältnis ansonsten signifikant systematisch unterschätzt würde.

Vorausgesetzt, dass NO_3^- nur aus FHNO_3^- entsteht, wäre die Ursache für die Zunahme von $[\text{NO}_3^-]/[\text{FHNO}_3^-]$ mit ansteigender Feuchte eine zunehmende Fragmentierung des primären Produktes FHNO_3^- . Ein Grund für eine stärkere Fragmentierung könnte die Bildung von Clusterionen durch Anlagerung von H_2O -Molekülen sein. Diese Clusterionen haben einen größeren Stoßquerschnitt als die Teilchen, aus denen sie gebildet werden. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit von Stößen, die zu einer Fragmentierung von FHNO_3^- führen, erhöht.

Wie die Spektren in Abbildung 4.23 zeigen, haben bei einer Feuchte von $590 \mu\text{mol mol}^{-1}$

verschiedene Massen, wie z.B. F^-HF (39 u), höhere Ionenzählraten als bei der trockenen Messung. F^-HF bildet sich aus H_2O durch wiederholte Reaktion mit SF_5^- . Es ist denkbar, dass F^-HF mit FHNO_3^- zu $\text{F}^-(\text{HF})_2$ und NO_3^- reagiert. Das wäre eine weitere Möglichkeit bei zunehmender Feuchte mehr NO_3^- zu bilden. Allerdings spricht die geringe Zunahme der Ionenzählrate von $\text{F}^-(\text{HF})_2$ im Vergleich zur Zunahme von NO_3^- gegen diesen Reaktionsweg.

Möglicherweise reagiert HNO_3 direkt mit anderen negativen Ionen, die aus der Ionenquelle kommen, über einen Protonentransfer zu NO_3^- und einem neutralen Molekül. Die Effizienz einer solchen Reaktion könnte mit zunehmender Feuchte ansteigen, wenn sich H_2O vor dem Protonentransfer an das entsprechende negative Ion anlagern und dadurch den Reaktionsquerschnitt des Ions erhöhen würde. Falls Reaktionen dieser Art ablaufen würden, könnte NO_3^- in Zukunft nicht mehr im Verhältnis zu SF_5^- zur Auswertung von HNO_3 -Messungen verwendet werden, da es nicht ausschließlich aus der SF_5^- -Ionenchemie entstehen würde.

4.4.2 O_3

Die Beeinflussung der HNO_3 -Messung durch Ozon wurde ebenfalls im Labor untersucht. Es ist unwahrscheinlich, dass sich eine mögliche Ozon-Abhängigkeit der HNO_3 -Messung nicht-linear verhält. Deshalb war dieses Experiment sehr einfach aufgebaut. Es wurde eine Nullmessung ohne Ozon und mit $900 \text{ nmol mol}^{-1}$ Ozon durchgeführt. Zusätzlich wurde beim selben Ozonmischungsverhältnis ein HNO_3 -Mischungsverhältnis von $\sim 10 \text{ nmol mol}^{-1}$ gemessen. Die Ozonkonzentrationen wurden mit einem Ozongenerator hergestellt. Diesem wird ein Fluss synthetischer Luft zugeführt, dessen Sauerstoff durch das Licht einer UV-Lampe ($\lambda < 242 \text{ nm}$) zum Teil gespalten wird. Der atomare Sauerstoff reagiert anschließend mit den Sauerstoffmolekülen zu Ozon. Bei dieser Art der Ozonproduktion wird also ein Ast des Chapman-Zyklus simuliert, wie er in der mittleren und oberen Stratosphäre abläuft. Die $900 \text{ nmol mol}^{-1}$ Ozon sind das Maximum, was mit dem Ozongenerator hergestellt werden kann. Für die Messung der Ozoninterferenz sind sie völlig ausreichend, da solche Mischungsverhältnisse erst in der unteren Stratosphäre erreicht werden. Der aus dem Ozongenerator kommende Fluss zeigte leichte Fluktuationen. Deshalb wurde er deutlich größer eingestellt als der in das Strömungsrohr fließende Probengasfluss und die definierte HNO_3 -Konzentration wurde erst hinter dem Überschuss zugegeben. Auf diese Weise konnte eine stabile Verdünnung des HNO_3 -Mischungsverhältnisses sichergestellt werden.

Wie bei der Auswertung der Feuchteabhängigkeit werden auch hier Folgeprodukte berücksichtigt. In der Auswertung wurde also die Summe der HNO_3 -Produkte zum Edukt ins Verhältnis gesetzt (Gl. 4.27). Abbildung 4.27 zeigt Zeitreihen dieses Verhältnisses ohne (oben) und mit HNO_3 (unten). Die Zugabe von Ozon ist jeweils durch einen vertikalen Strich markiert. Das Untergrundsignal von R_{HNO_3} nimmt durch die Ozon-Zugabe bei 44 070 s um 6.6 % zu bei einem relativen Standardfehler der Mittelwerte von 0.8 % (Abb. 4.27, oben). Gleichzeitig zeigen die Massen 39 u (F^-HF) und 59 u ($\text{F}^-(\text{HF})_2$), die durch Reaktion von H_2O mit dem Edukt entstehen, eine Zunahme um ungefähr 50 %. Diese Zunahme entspricht in etwa einem Anstieg des H_2O -Mischungsverhältnisses um $150 \mu\text{mol mol}^{-1}$. Die Feuchtezunahme sorgt für eine Erhöhung des Untergrundsignals von knapp 5 % (Abschnitt 4.4.1) und erklärt damit einen Großteil der Zunahme von R_{HNO_3} beim Zuschalten von O_3 . Ein Anstieg von R_{HNO_3} bei der Nullmessung von gut 1 % könnte

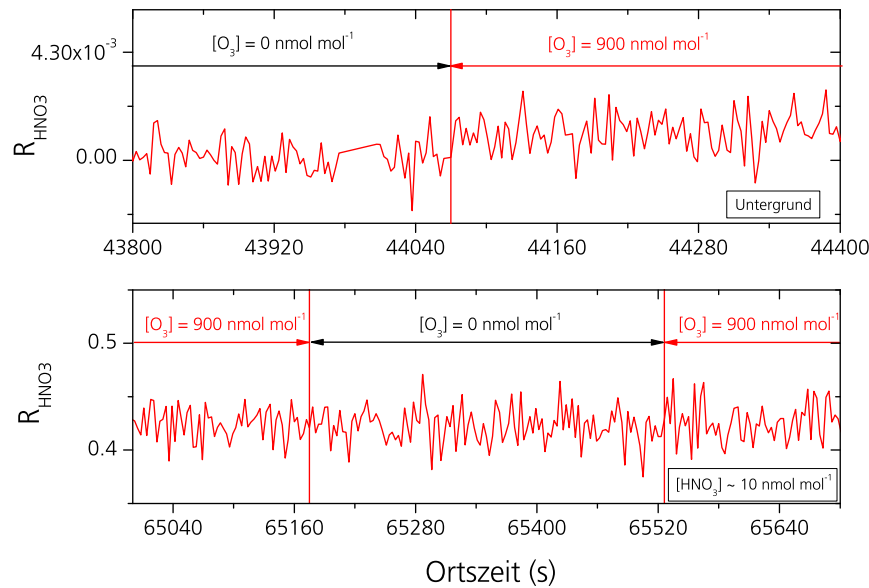


Abbildung 4.27: Beeinflussung der HNO_3 -Messung durch Ozon. Das obere Fenster zeigt das Produkt- zu Eduktverhältnis (R_{HNO_3} wird in Gleichung 4.27 definiert) im Untergrund (ohne HNO_3). Unten ist das Zählratenverhältnis bei Zugabe von 10 nmol mol^{-1} HNO_3 dargestellt. Das Zu- und Wegschalten von $900 \text{ nmol mol}^{-1}$ O_3 ist jeweils durch eine vertikale Linie gekennzeichnet.

durch Ozon verursacht werden.

Das Wegschalten von Ozon bei 65 175 s in Anwesenheit von HNO_3 , resultiert in einer Zunahme von R_{HNO_3} um 0.04 %. Der relative Standardfehler der Mittelwerte beträgt 0.6 %. Die genannten Wasserlinien lassen auf eine Abnahme des H_2O -Mischungsverhältnisses von $45 \mu\text{mol mol}^{-1}$ schließen. Diese Abnahme sorgt nach Abschnitt 4.4.1 für eine Reduktion des Untergrundsignals von 1.4 % und einen Anstieg des Kalibrationsfaktors von 0.3 %. Der Einfluss der Feuchte ist folglich nicht relevant. Das Wegschalten von Ozon hat keinen signifikanten Einfluss auf R_{HNO_3} .

Gleiches gilt für das Zuschalten bei 65 526 s. In diesem Fall nimmt R_{HNO_3} um 0.6 % zu bei einem relativen Standardfehler der Mittelwerte von 0.6 %. Die Änderung des H_2O -Mischungsverhältnisses ist ungefähr $25 \mu\text{mol mol}^{-1}$. Sie beeinflusst das Messsignal nicht signifikant.

Die Zunahme von R_{HNO_3} bei der Untergrundmessung bei Zugabe von $900 \text{ nmol mol}^{-1}$ Ozon ist klein aber signifikant. Sie sorgt für eine leicht erhöhte Nachweisgrenze bei sehr hohen Ozonkonzentrationen. Da hohe Ozonkonzentrationen normalerweise mit hohen HNO_3 -Konzentrationen einhergehen (untere Stratosphäre), sind die Auswirkungen auf die HNO_3 -Messung vernachlässigbar. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch Marcy et al. (2005). Es soll noch einmal betont werden, dass die hier verwendeten Ozonkonzentrationen mit HALO nur dann gemessen werden, wenn sich das Flugzeug in der Nähe seiner maximal erreichbaren Höhe (15.5 km) und in hohen nördlichen Breiten bewegt.

4.5 Wandeffekte von HNO_3

Aus den Elektronegativitäten (nach Pauling) von H (2.2), N (3.04) und O (3.44) resultiert, dass HNO_3 ein stark polares Molekül ist. Das Dipolmoment von HNO_3 beträgt 2.17 D (Debye). Durch ihre Polarität neigen HNO_3 -Moleküle dazu an Oberflächen zu haften.

Neben dem Adsorbat (HNO_3) spielt natürlich das Adsorbens (Stoff an den adsorbiert wird) eine wichtige Rolle. Wie bereits mehrfach erwähnt, waren bei den Laborversuchen mit HNO_3 sämtliche Teile der Einlassleitung aus PFA (Perfluoralkoxyalkan, Handelsname Teflon). PFA zeichnet sich dadurch aus, dass es gegenüber den allermeisten Stoffen inert ist und einen geringen Reibungskoeffizienten hat. Die Adsorption von HNO_3 an PFA sollte einzig durch elektrostatische Kräfte erfolgen. Sie ist im Vergleich zur Adsorption an anderen Materialien klein (Neuman et al., 1999). Neben den Eigenschaften des Materials, an das adsorbiert wird, bestimmen der HNO_3 -Partialdruck in der Einlassleitung, die Temperatur und die Gegenwart anderer Adsorbate das Ausmaß der HNO_3 -Adsorption.

Wenn eine konstante HNO_3 -Konzentration sehr lange gemessen werden kann (Labor), ist davon auszugehen, dass sich Gasphase und Wand der Einlassleitung irgendwann im Gleichgewicht befinden. In diesem Fall findet nur eine zeitliche Verzögerung der Messung statt. Bei flugzeuggestützten Messungen legt die Messplattform innerhalb einer Sekunde eine Strecke von ungefähr 200 m zurück. Die zu messende HNO_3 -Konzentration ändert sich folglich innerhalb von Sekunden. Durch eine schnelle Änderung der HNO_3 -Konzentration in der Gasphase kommt das System Gasphase-Oberfläche aus dem Gleichgewicht, sodass z.B. bei einem Anstieg der HNO_3 -Konzentration für einige Zeit mehr HNO_3 an den Wänden adsorbiert als von den Wänden desorbiert. Dadurch wird die HNO_3 -Konzentration in der Einlassleitung reduziert und das Messergebnis verfälscht. Vor allem aus diesem Grund sind Wandeffekte bei Flugzeugmessungen von großer Wichtigkeit.

Das Adsorbieren und Desorbieren von Spurengasen an den Wänden der Einlassleitung wird oft als Wandeffekt bezeichnet. Die quantitativen Wandeffekte von HNO_3 wurden im Labor eingehend untersucht. Der Einlassaufbau ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Der Probengasfluss in das Strömungsrohr wie auch der Ionenquellenfluss betrugen 2 slm. HNO_3 wurde im ersten Teil des Versuchs ((1) in Abb. 4.28) hinter dem 1/2"-PFA-Kugelventil, das zur manuellen Regelung des Drucks im Strömungsrohr eingesetzt wurde, zugeführt. Das HNO_3 -Mischungsverhältnis betrug ca. 14 nmol mol^{-1} . In der HNO_3 -Zuleitung war in unmittelbarer Nähe der Einlassleitung ein Dreiwegeventil angebracht. Mit Hilfe dieses Dreiwegeventils wurde zwischen Nullmessung und Messung mit HNO_3 gewechselt. Während der Nullmessung wurde HNO_3 von der Strömungsrohrpumpe abgesaugt. Auf diese Weise konnte der vom Permeationsofen kommende HNO_3 -Fluss während des gesamten Experiments aufrechterhalten werden. Die Wände der HNO_3 -Zuleitung waren dadurch im Gleichgewicht mit der Gasphase, sodass Wandeffekte dieses Teils der Leitung vernachlässigbar waren. Zwischen der HNO_3 -Zuleitung und der Zuleitung des Ionenquellenflusses lagen 10 cm 1/2"-PFA-Schlauch, die bei einem Druck von 30 hPa innerhalb von ca. 6 ms zurückgelegt werden. Bei Zugabe hinter dem Regelventil sollte HNO_3 also sehr schnell im Strömungsrohr ankommen und dann auch gemessen werden können.

Das Experiment begann mit einer Nullmessung. Dann wurde HNO_3 zugegeben und gewartet bis das gemessene HNO_3 -Signal ein stabiles Niveau erreichte. Danach wurde wieder eine Nullmessung durchgeführt. Diese Prozedur wurde drei Mal wiederholt. Beim ersten

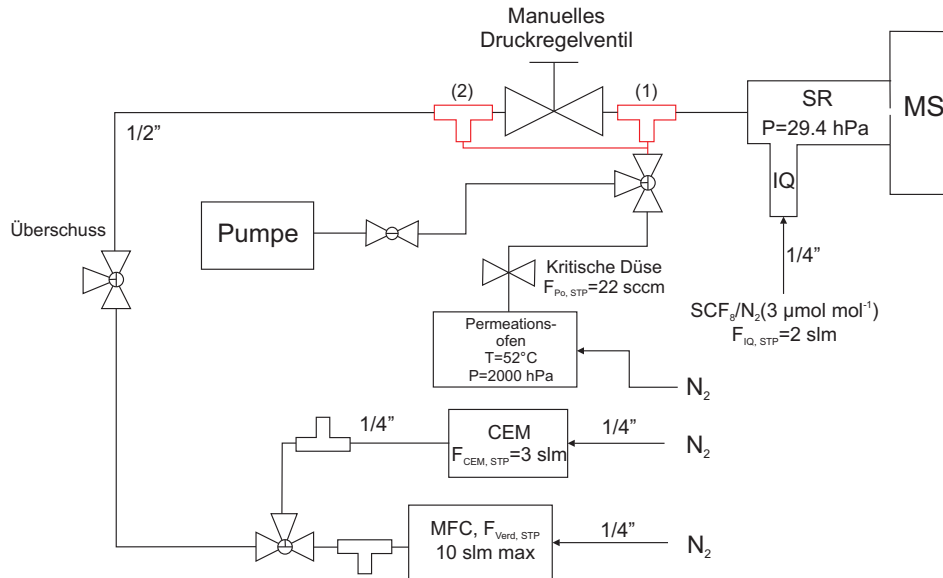


Abbildung 4.28: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Wandeffekte von HNO_3 . Im ersten Teil des Versuchs (1) wurde HNO_3 hinter dem Druckregelventil zugegeben, im zweiten Teil (2) davor.

und zweiten Zuschalten von HNO_3 wurde trockener Stickstoff als Trägergas im Proben-gasfluss verwendet. Beim dritten Mal wurde das Trägergas vom CEM (Abschnitt 4.3.2) zugeleitet. Es enthielt ca. $400 \mu\text{mol mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}$.

Im zweiten Teil des Experiments wurde die HNO_3 -Zuleitung unmittelbar vor dem Druckregelventil angeschlossen. Das T-Stück hinter dem Druckregelventil wurde entfernt. Mit dieser Konfiguration wurde vier Mal zwischen Nullmessung und Messung mit HNO_3 gewechselt. Bei der zweiten Zugabe war der Trägergasfluss wiederum mit $400 \mu\text{mol mol}^{-1}$ angefeuchtet.

4.5.1 Ansprech-/Abklingzeit und Transmissionseffizienz

Um das Ansprechverhalten der einzelnen HNO_3 -Zugaben vergleichen zu können, wurde jeweils das Signal der Nullmessung unmittelbar vor dem Zuschalten von HNO_3 vom Messsignal abgezogen. Die Ansprechzeit des Systems auf das Zuschalten der HNO_3 -Konzentration wurde mit Hilfe einer angepassten Exponentialfunktion der Form $y(t) = B_1 \cdot (1 - e^{-(t-t_0)B_2})$ bestimmt. Diese Exponentialfunktion wurde an den Teil der Kurve $[\sum \text{P}^-]/[\text{E}^-]$ vs. Zeit angefitet, der sich asymptotisch einem konstanten Wert nähert (blaue Kurve in Abb. 4.29). Der Parameter B_1 gibt den Wert an, der für $t \rightarrow \infty$ erreicht wird. Die Ansprechzeit ist hier definiert als die Zeit, nach der $[\sum \text{P}^-]/[\text{E}^-]$ auf 90 % von B_1 angestiegen ist. Abbildung 4.29 zeigt zwei Ansprechkurven bei HNO_3 -Zugabe vor dem Druckregelventil. Auf Grund der hohen HNO_3 -Konzentration sind wie in den bereits gezeigten Versuchen (Feuchte- und Ozonfluss) Folgeprodukte zu berücksichtigen, weshalb die Summe aller HNO_3 -Produkte ($\text{FHNO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{NO}_3^- \text{HNO}_3$) zur Eduktzahlrate ins Verhältnis gesetzt wurde. Die Ansprechzeit ist beim ersten Einleiten von HNO_3 (schwarz) mit 1860 s deutlich größer als beim dritten Einleiten (rot, 540 s). Dieses Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil der HNO_3 -Moleküle irreversibel an den Wänden des Druckregelventils adsorbiert. Diese Moleküle bleiben auch bei der Null-

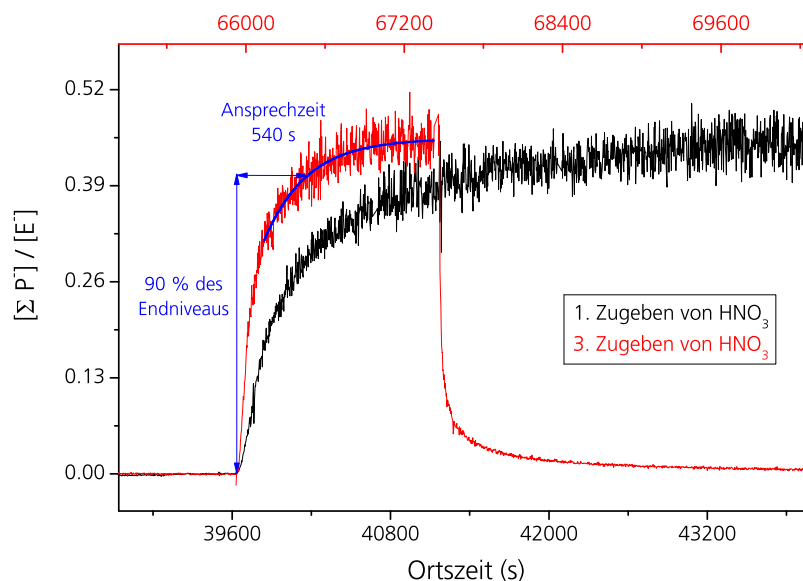


Abbildung 4.29: Passivierung des Druckregelventils. Wenn das Druckregelventil zum dritten Mal von HNO_3 durchströmt wird (rot), ist die Ansprechzeit im Vergleich zum ersten Mal (schwarz) deutlich reduziert (540 s bzw. 1840 s). Die gezeigten Zeitintervalle (gesamte x-Achse) sind gleich lang.

messung an der Wand haften und belegen bei der folgenden HNO_3 -Zugabe einen Teil der Adsorptionsplätze. Mit der Anzahl freier Adsorptionsstellen nimmt auch die Ansprechzeit ab.

In Abbildung 4.30 (oben) wird das Ansprechverhalten beim jeweils dritten Zugeben von HNO_3 vor und hinter dem Druckregelventil verglichen. Wenn HNO_3 flussabwärts des Regelventils (schwarz) zugegeben wird, ist die Ansprechzeit mit 120 s deutlich kleiner als die bereits genannten 540 s beim analogen Versuch mit Zugabe flussaufwärts (rot). Erstaunlich ist, dass das Endniveau der beiden Signale nicht gleich hoch ist. Dieses Endniveau wird erreicht, wenn der Nettofluss von HNO_3 -Molekülen zu oder von den Wänden des Regelventils konstant ist. Wenn HNO_3 flussaufwärts des Regelventils zugegeben wird, kommt weniger HNO_3 im Strömungsrohr an als bei Zugabe flussabwärts. Die Transmissionseffizienz des Regelventils bei einem HNO_3 -Mischungsverhältnis von 14 nmol mol^{-1} ist ca. 82 %. Es gibt einen permanenten Nettofluss von HNO_3 -Molekülen zur Wand des Regelventils oder der Leitung von der kritischen Düse bis zum Regelventil.

Mehrere Ursachen für diesen Effekt sind vorstellbar. Es könnten chemische Reaktionen mit Verunreinigungen an den Wänden des Regelventils stattfinden, die zu einer Umwandlung von HNO_3 in andere Stoffe führen würden. So könnte HNO_3 z.B. durch die Anwesenheit von Ammoniak zu Ammoniumnitrat reagieren. HNO_3 könnte fortlaufend an den Teilen des Ventils adsorbieren, die eine große Oberflächenrauigkeit haben (durchbohrte PTFE-Kugel) oder aus ungünstigem Material sind (FPM-Dichtring). Unter Umständen bestehen auch Hohlräume zwischen Kugel und Ventilkörper, in denen HNO_3 abgelagert werden kann. Die Fließgeschwindigkeit von der kritischen Düse bis zum Druckregelventil ist in Aufbau (2) kleiner als in Aufbau (1), weil Atmosphärendruck herrscht (2) anstatt 30 hPa (1) bei gleichem Standardvolumenfluss. Die Transmissionseffizienz der Leitung

könnte, selbst nachdem die Leitung lange von HNO_3 durchströmt wurde, von der Fließgeschwindigkeit abhängen. Auch Messungen anderer Gruppen haben gezeigt, dass mit kommerziellen Druckregelventilen keine Transmissionseffizienz von 100 % zu erreichen ist (persönliche Mitteilung Dr. Nicolas Pouvesle, MPI Chemie Mainz).

Abbildung 4.30 (unten) zeigt das Abklingverhalten des HNO_3 -Signals, nachdem die Zugabe von HNO_3 gestoppt wurde. Zur Bestimmung des Endniveaus (y_0) wurde eine Exponentialfunktion der Form $y = y_0 + A_1^* \cdot e^{-(t-t_0)/t_1} + A_2^* \cdot e^{-(t-t_0)/t_2} + A_3^* \cdot e^{-(t-t_0)/t_3}$ an die Messpunkte angepasst. Die Abklingzeit entspricht der Zeit zwischen dem Einbruch des Signals und der Abnahme auf 10 % der Differenz zwischen Ausgangsniveau und y_0 . Das Abklingen nach der ersten HNO_3 -Zugabe flussabwärts des Druckregelventils (schwarz) dauerte 38 s. Der entsprechende Wert bei Zugabe flussaufwärts des Ventils (rot) liegt bei 342 s. Obwohl kein HNO_3 mehr zugegeben wird, kann noch über mehrere Minuten hinweg HNO_3 gemessen werden, weil adsorbierte HNO_3 -Moleküle nach und nach von der Wand des Druckregelventils desorbieren.

4.5.2 Einfluss von Temperatur und Feuchte

In einem weiteren Experiment wurde das Druckregelventil mit zwei Heizbändern erwärmt. Es wurde mit Isolationsschläuchen umhüllt um die Temperatur so hoch wie möglich zu halten. Das Regelventil wurde die ganze Nacht vor dem Versuch geheizt. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das aussen auf dem Ventil klebte. HNO_3 wurde flussaufwärts des Druckregelventils zugegeben. Abbildung 4.31 zeigt die Ansprechkurve des Messsignals mit (rot) und ohne (schwarz) Heizen des Regelventils. Die Temperatur lag im ersten Fall bei 45 °C und im zweiten Fall bei 22 °C. Für diese Temperaturdifferenz ist sowohl in der Ansprechzeit als auch im Endniveau des HNO_3 -Signals kein Unterschied zu sehen. Neuman et al. (1999) kamen basierend auf Laborexperimenten ebenfalls zu dem Schluss, dass die Adsorption von HNO_3 an PFA unterhalb von 10 °C mit steigender Temperatur zwar stark abnimmt, dass zwischen 20 und 50 °C aber keine Änderung der Adsorption mehr zu sehen ist.

Der Einfluss sich sprunghaft ändernder Wasserdampfkonzentrationen auf die Adsorption von HNO_3 wurde untersucht, indem der trockene Trägergasfluss durch einen im CEM (Abschnitt 4.3.2) angefeuchteten Trägergasfluss ersetzt wurde. Um möglichst scharfe Feuchtesprünge zu erhalten, konnte zwischen dem trockenen und dem feuchten Trägerfluss mit Hilfe eines Dreiwegeventils gewechselt werden (Abb. 4.28). Flussaufwärts des Dreiwegeventils war jeweils ein T-Stück eingebaut, über das die überschüssigen Flüsse ins Labor entlassen wurden, sodass sowohl der trockene als auch der feuchte Trägerfluss über die Zeit des Experiments hinweg konstant durchliefen. HNO_3 wurde wiederum flussaufwärts des Druckregelventils zugegeben.

In Abbildung 4.32 sind Zeitreihen des Produkt- zu Eduktverhältnisses aufgetragen. Die Zugabe von 400 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ bzw. 1000 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ H_2O ist durch rote, vertikale Striche gekennzeichnet. Dass das mittlere Niveau des Signals leicht erhöht ist unter Anwesenheit von Wasser, wurde bereits in Abschnitt 4.3.2.3 gezeigt. Unmittelbar nach Umschalten von trocken auf feucht ist allerdings eine leichte Erhöhung des Signals über das anschließend erreichte Mittel zu sehen. Dieser Effekt könnte auf das Verdrängen von ad-

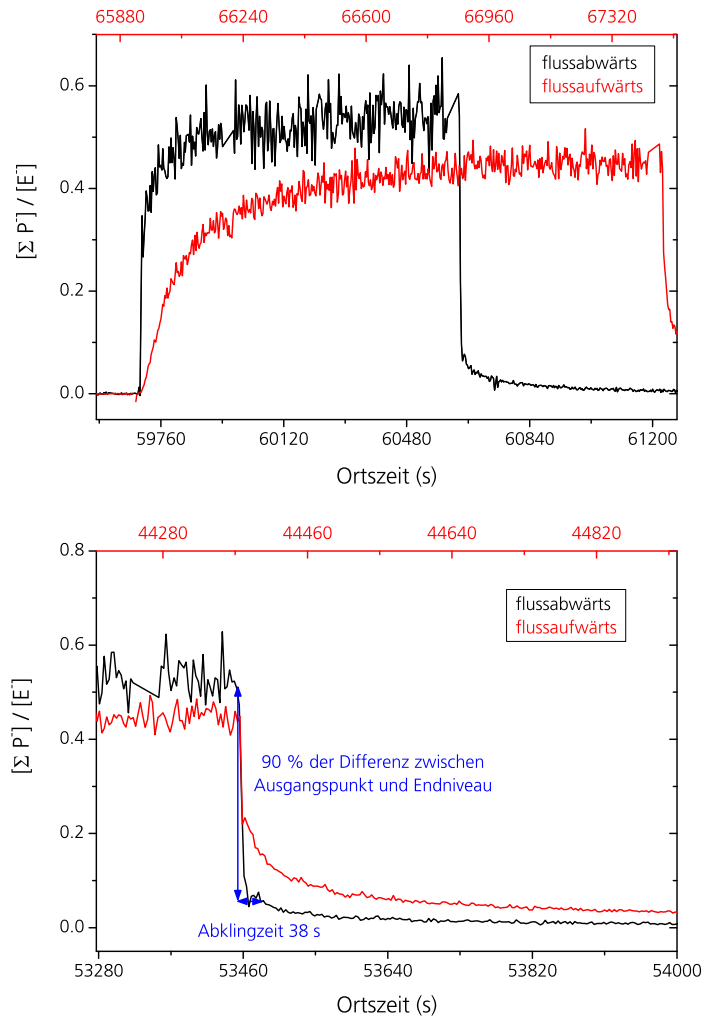


Abbildung 4.30: Ansprech- (oben) und Abklingverhalten (unten) bei Zugabe und Wegschalten von HNO_3 flussaufwärts (rot) und flussabwärts (schwarz) des Regelventils im Einlass. Die Ansprechzeiten sind 540 bzw. 120 s und die Abklingzeiten betragen 340 bzw. 38 s.

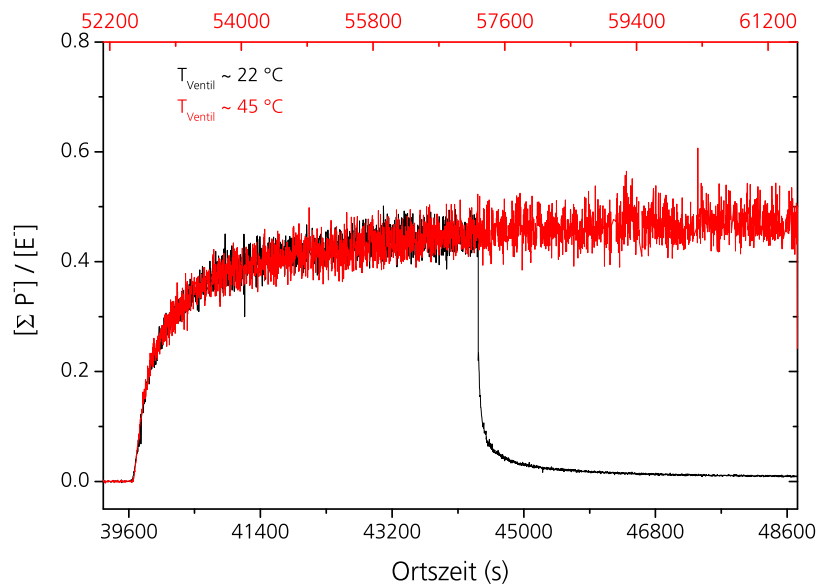


Abbildung 4.31: Temperaturabhängigkeit der HNO_3 -Adsorption. Das Heizen des Druckregelventils verändert das Ansprechverhalten des Zählratenverhältnisses nicht.

sorbierten HNO_3 -Molekülen durch adsorbierende H_2O -Moleküle zurückzuführen sein. Das anfängliche Maximum liegt bei einer Feuchte von $400 \mu\text{mol mol}^{-1}$ höchstens 6 % und bei einer Feuchte von $1000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ höchstens 13 % über dem Mittel. Da die untersuchten Sprünge im Wasserdampf-mischungsverhältnis weit größer sind, als das was in der UTLS zu erwarten ist, kann konstatiert werden, dass veränderliche Feuchten keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorption von HNO_3 an den Einlasswänden haben.

In Neuman et al. (1999) wird der Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption von HNO_3 diskutiert. Die Autoren berichten von einem geringen Einfluss bei relativen Feuchten unterhalb von 60 %. Zwischen 60 und 100 % relativer Feuchte soll die Ansprechzeit deutlich zunehmen mit steigender relativer Feuchte. Bei Messungen in der UTLS werden zwar auch Luftmassen mit relativen Feuchten jenseits von 100 % beprobt, aber das Heizen der Einlassleitung sorgt für eine schnelle Erwärmung und damit eine Abnahme der relativen Feuchte, sodass der von Neuman et al. (1999) beschriebene Effekt nur in den ersten Zentimetern des Flugzeugeinlasses eine gewisse Rolle spielen dürfte.

4.5.3 Fazit

Die Versuche zum Transmissionsverhalten des Regelventils fanden aus praktischen Gründen bei sehr hohen HNO_3 -Mischungsverhältnissen statt. Die Ansprechzeit nimmt mit abnehmendem HNO_3 -Partialdruck in der Einlassleitung zu (siehe auch Kap. 2.3.1). Es ist zu erwarten, dass die Ansprechzeiten bei HNO_3 -Konzentrationen, die typisch für die obere Troposphäre sind, noch erheblich größer werden. Wenn das HNO_3 -Kalibrationsgas vor dem Druckregelventil zugegeben wird, muss mit Ansprechzeiten von über zehn Minuten gerechnet werden. Andererseits ist ein Zugeben des HNO_3 -Kalibrationsgases flussabwärts des Druckregelventils nicht möglich, da die Transmissionseffizienz des Ventils deutlich unter 100 % liegt. Deshalb kann das aus der Atmosphäre durch die Einlassleitung angesaugte

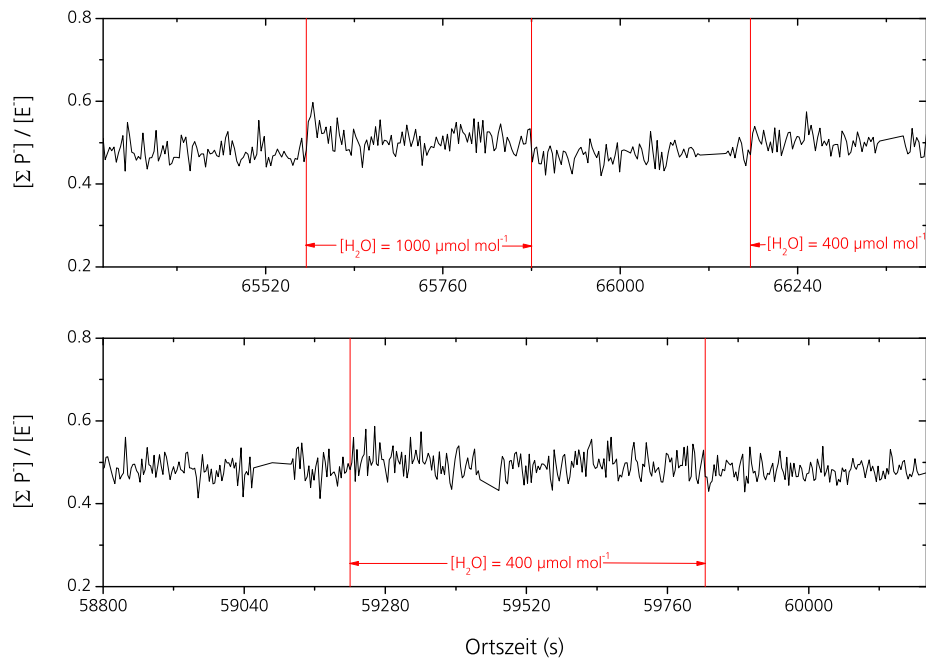


Abbildung 4.32: Verhalten des Produkt- zu Eduktverhältnisses zur Messung von HNO_3 bei sprunghafter Zunahme der Feuchte.

HNO_3 nicht mit dem hinter dem Druckregelventil zugegebenen HNO_3 kalibriert werden. Die HNO_3 -Messung kann beschleunigt werden, indem die Einlassleitung bereits lange vor der Messung mit HNO_3 gespült wird (Passivierung). Die gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass das Kugelventil, das momentan zur Druckregelung verwendet wird, nicht ideal für HNO_3 -Messungen ist. Da das Ventil die kritische Komponente in der Einlassleitung in Bezug auf Transmissionseffizienz und Ansprechzeit ist, wird die Entwicklung eines alternativen Druckregelventils mit geringer und glatter Oberfläche (z.B. Schmetterlingsventil) in Zukunft hohe Priorität haben. Weitere Möglichkeiten, wie die Ansprechzeit und die Genauigkeit der HNO_3 -Messung im Flug verbessert werden können, werden in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Bei einer idealen Untergrundmessung wird nur das zu messende Spurengas aus dem Probengas entfernt. Andere Eigenschaften des Probengases wie z.B. die Feuchte bleiben unverändert. Eine Möglichkeit eine solche Untergrundmessung durchzuführen, ist die Verwendung einer zweiten Einlassleitung, in der knapp unterhalb der Kabinendecke ein HNO_3 -Filter integriert wird. Ein geeigneter HNO_3 -Filter ist zum Beispiel mit NaHCO_3 (Backpulver) beschichtete Nylonwolle. Der große Nachteil einer solchen Untergrundmessung besteht darin, dass ein zusätzliches Dreizehventil in der Einlassleitung platziert werden muss, das negative Auswirkungen auf Transmissionseffizienz und Ansprechzeit hat. Die Desorption von HNO_3 von den Wänden der Einlassleitung vom HNO_3 -Filter bis zum Strömungsrohr führt zu langen Abklingzeiten bei der Untergrundmessung.

Da der Einfluss von H_2O und O_3 auf die HNO_3 -Messung in der UTLs vernachlässigbar ist (Abschnitt 4.4), ist die Zugabe synthetischer Luft unmittelbar vor dem Druckregelventil zur Bestimmung des Untergrundes aus Zeitgründen zu bevorzugen. Das Mitführen

einer separaten Druckflasche mit synthetischer Luft ist auf HALO aus Platzgründen nicht umsetzbar. Eine Untergrundmessung mit Stickstoff, der für den Ionenquellenfluss in relativ großen Mengen benötigt wird, zeigt nach Versuchen unserer Gruppe keine signifikanten Unterschiede zu einer Untergrundmessung mit synthetischer Luft. Um mögliche Differenzen sicher ausschließen zu können, werden weitere Labortests durchgeführt werden. Bis dahin wird die Zugabe von Stickstoff direkt vor dem Druckregelventil zur Nullmessung eingeplant (Abschnitt 4.7.1).

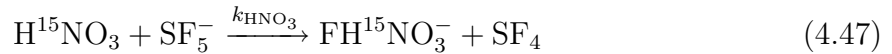
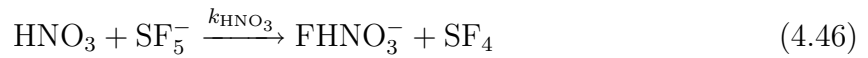
In Bezug auf Wandeffekte ist es wichtig die Innenwand der Einlassleitung auf einer Temperatur von ungefähr 20°C zu halten. Jenseits dieser Temperatur ist keine Verbesserung der Ansprechzeit zu erwarten. Da das sehr kalte (~ -40 bis -70°C) atmosphärische Probengas, das im Flug angesaugt wird, die Innenwand der Einlassleitung stark kühlt, sind leistungsfähige Heizbänder zum Temperieren der Einlassleitung nötig. Die Einlassleitung wird sowohl in der Flugzeugkabine als auch im Flugzeugeinlass geheizt. Die Desorption von adsorbierten HNO_3 -Molekülen sollte dadurch begünstigt werden. Temperaturschwankungen des im Strömungsrohr ankommenden Probengases werden durch das Heizen der Einlassleitung reduziert und die Messbedingungen dadurch stabilisiert.

4.6 Theorie der permanenten isotopischen Kalibration im Flug

Wenn ein im Labor bestimmter Kalibrationsfaktor auf Flugzeugmessungen angewandt wird, besteht die größte Schwierigkeit darin exakt gleiche Bedingungen zwischen Kalibration und Messung herzustellen. Durch eine Kalibration im Flug kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Allerdings hat der vorhergehende Abschnitt gezeigt, dass die Ansprech- und Abklingzeiten bei einer HNO_3 -Kalibration im Flug viel Messzeit kosten können.

Eine elegante Art die genannten Probleme zu umgehen, ist die Kalibration mit einem isotopischen Standard. Die Moleküle eines isotopischen Standards enthalten idealerweise mindestens ein in der Natur selten vorkommendes Isotop. Isotope mit einer kleinen relativen Massendifferenz unterscheiden sich nur in ihrer Masse nicht aber in ihrem chemischen Verhalten. Das bedeutet, dass sich das isotopische Kalibrationsgas vom Ort der Zugabe in die Einlassleitung bis hinter das Strömungsrohr chemisch und physikalisch gleich verhält wie das atmosphärische Spurengas. Im Quadrupol werden die Moleküle der beiden Gase dann auf Grund ihrer unterschiedlichen Masse getrennt.

Die genaue Funktionsweise der isotopischen Kalibration wird am Beispiel von H^{15}NO_3 dargestellt. Im Strömungsrohr laufen bei gleichzeitiger Anwesenheit des isotopischen Kalibrationsgases und des atmosphärischen Spurengases folgende Reaktionen ab:



HNO_3 steht für $^1\text{H}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_3$, das in der Natur am häufigsten vorkommende HNO_3 -Molekül. Der Ratenkoeffizient k_{HNO_3} ist auf Grund des kleinen relativen Massenunterschieds zwischen HNO_3 und H^{15}NO_3 für beide Reaktionen gleich. Das selbe gilt für den Ratenkoeffizienten $k_{\text{HNO}_3}^*$ (in $(\text{nmol mol}^{-1})^{-1}\text{s}^{-1}$), der über das ideale Gasgesetz aus k_{HNO_3} herleitbar ist (Abschnitt 4.3.1). Die zugehörigen Differentialgleichungen, die die Bildung der primären Produkte beschreiben, lauten:

$$\frac{d[\text{FHNO}_3^-]}{dt} = k_{\text{HNO}_3}^* [\text{HNO}_3] [\text{SF}_5^-] \quad (4.48)$$

$$\frac{d[\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-]}{dt} = k_{\text{HNO}_3}^* [\text{H}^{15}\text{NO}_3] [\text{SF}_5^-] \quad (4.49)$$

Der Quotient aus den Gleichungen 4.48 und 4.49 ist:

$$RI_{U_{gk}} = \frac{d[\text{FHNO}_3^-]}{d[\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-]} = \frac{[\text{FHNO}_3^-]_{\tau} - [\text{FHNO}_3^-]_0}{[\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-]_{\tau} - [\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-]_0} = \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{H}^{15}\text{NO}_3]} \quad (4.50)$$

Die Mischungsverhältnisse von HNO_3 und H^{15}NO_3 können über die Reaktionszeit hinweg näherungsweise als konstant betrachtet werden. Das Verhältnis der untergrundkorrigierten Zählraten der primären Produkte entspricht dem Verhältnis der Mischungsverhältnisse von HNO_3 und H^{15}NO_3 .

Im Kalibrationsgas sind geringe Mengen HNO_3 enthalten, genauso wie H^{15}NO_3 in der Atmosphäre vorkommt (atmosphärisches Isotopenverhältnis $^{15}\text{N} = 0.366\%$, Högberg,

1997). Diese Beiträge müssen korrigiert werden. Die resultierende Gleichung zur Berechnung des atmosphärischen HNO_3 -Mischungsverhältnisses lautet dann:

$$[\text{HNO}_{3,A}] = [\text{HNO}_{3,K}] \frac{RI_{Ugk}K_{15} - K_{14}}{A_{14} - RI_{Ugk}A_{15}} \quad (4.51)$$

A_{14} und K_{14} sind die Anteile von H^{14}NO_3 am atmosphärischen HNO_3 ($\text{HNO}_{3,A}$) und am Kalibrationsgas ($\text{HNO}_{3,K}$). A_{15} und K_{15} sind die entsprechenden Anteile von H^{15}NO_3 . Die Isotopenverhältnisse A_{14}/A_{15} und K_{14}/K_{15} können gemessen werden, indem nur atmosphärische Luft bzw. Kalibriergas eingelassen werden.

Im Abschnitt 4.3.2 wurde erläutert, dass bei hohen HNO_3 -Mischungsverhältnissen Folgereaktionen zwischen Produktionen und Spurengasmolekülen stattfinden können. Hier soll die Frage untersucht werden, ob die isotopische Kalibration auch dann noch funktioniert, wenn Folgereaktionen auftreten. Die Differentialgleichungen, die die Abnahme von FHNO_3^- und $\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-$ durch Folgereaktionen beschreiben lauten:

$$\frac{d[\text{FHNO}_3^-]}{dt} = -k_{\text{FHNO}_3^-}^* [\text{FHNO}_3^-] [\text{HNO}_3] - k_{\text{FHNO}_3^-}^* [\text{FHNO}_3^-] [\text{H}^{15}\text{NO}_3] \quad (4.52)$$

$$\frac{d[\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_{\text{FHNO}_3^-}^* [\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_3] - k_{\text{FHNO}_3^-}^* [\text{FH}^{15}\text{NO}_3^-] [\text{H}^{15}\text{NO}_3] \quad (4.53)$$

Aus der Division dieser beiden Gleichungen resultiert, dass das Verhältnis der Änderung der primären Produkte gleich dem Verhältnis der primären Produkte ist. Das bedeutet, dass Folgereaktionen keinen Einfluss auf das Zählratenverhältnis der primären Produkte haben.

Das Mischungsverhältnis des isotopischen Kalibrationsgases im Probengas sollte im Bereich der erwarteten atmosphärischen HNO_3 -Mischungsverhältnisse liegen. In der UTLS empfiehlt sich eine Zugabe von $1\text{--}1.5\text{ nmol mol}^{-1}$ als Kompromiss zwischen den etwas tieferen HNO_3 -Mischungsverhältnissen in der oberen Troposphäre und den leicht höheren Werten in der unteren Stratosphäre. Die Produkte von Folgereaktionen spielen bei der isotopischen Kalibration keine Rolle. Es genügt, das Verhältnis der primären Produkte und die Isotopenverhältnisse in der Atmosphäre und im Kalibrationsgas bei der Auswertung zu berücksichtigen. Die Eduktzählrate und damit auch die Massendiskriminierung zwischen Produkt- und Eduktionen gehen nicht in die Berechnung der Spurengaskonzentration mit ein. Das isotopische Kalibrationsgas kann permanent zugegeben werden. Auf diese Weise finden Kalibration und Messung immer unter den exakt gleichen Bedingungen statt. Mögliche Änderungen der Empfindlichkeit durch Wasser oder andere Gase werden berücksichtigt. Das gilt auch für Wandeffekte. Die Wand der Einlassleitung unterscheidet nicht zwischen isotopischem und atmosphärischem HNO_3 . Das heisst, die Adsorptionsstellen werden entsprechend der Anteile der beiden Komponenten am HNO_3 -Partialdruck in der Einlassleitung besetzt. Die Veränderung der HNO_3 -Konzentration durch Wandeffekte wird also bei der isotopischen Kalibration ab dem Ort der Zugabe des Kalibrationsgases mitberücksichtigt. Die genannten Punkte haben zur Folge, dass die Auswertung einfacher und die Messung genauer wird, weil weniger fehlerbehaftete Größen in die Berechnung der atmosphärischen HNO_3 -Konzentration eingehen. Darüber hinaus geht keine Messzeit durch Kalibration verloren.

Die Zugabe eines isotopischen Standards könnte noch einen zusätzlichen Vorteil haben. In Abschnitt 4.5 wurde gezeigt, dass das Druckregelventil im Einlass bei einem wiederhol-

ten Durchleiten von HNO_3 eine deutlich kürzere Ansprechzeit hat als beim ersten Kontakt mit HNO_3 . Dieser Effekt wurde auf das permanente Besetzen von Adsorptionsstellen durch HNO_3 -Moleküle zurückgeführt. Wenn der Fluss des isotopischen Kalibrationsgases bereits deutlich vor der Atmosphärenluft durch die Einlassleitung (inkl. Druckregelventil) fließen würde, könnte ein Teil dieser Adsorptionsstellen von isotopischem HNO_3 besetzt werden. Dadurch würde sich die Zahl der freien Adsorptionsstellen, die durch das atmosphärische HNO_3 belegt werden können, verringern. Die Ansprech- und Abklingzeiten der HNO_3 -Messung müssten abnehmen.

Wenn die Adsorption nach dem Langmuir-Modell (Kap. 2.3) erfolgt, zeigt der Bedeckungsgrad als Funktion des HNO_3 -Partialdrucks ein Sättigungsverhalten. Das bedeutet, dass die Zunahme des Bedeckungsgrades bei einer bestimmten Zunahme des HNO_3 -Partialdrucks kleiner wird mit steigendem HNO_3 -Partialdruck. Wenn z.B. 1 nmol mol^{-1} isotopisches HNO_3 zur Kalibration zugegeben wird und sich das atmosphärische HNO_3 -Mischungsverhältnis von $0.3 \text{ nmol mol}^{-1}$ auf $0.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ erhöht, adsorbiert weniger von den zusätzlichen $0.1 \text{ nmol mol}^{-1}$ HNO_3 an der Einlasswand, als wenn kein isotopisches Kalibrationsgas vorhanden wäre. Das würde ebenfalls zu einer Verbesserung der Ansprechzeit der HNO_3 -Messung führen. In welchem Ausmaß die beiden genannten Effekte eintreten, wird in zukünftigen Laborversuchen untersucht werden.

Bei der Realisierung der isotopischen Kalibration kommt es darauf an, eine Produktmasse zu finden, die möglichst nah bei FHNO_3^- (Masse 82 u) liegt und einen kleinen und konstanten Untergrund hat. Das Produkt des besagten H^{15}NO_3 hat die Masse 83 u. Auf dieser Masse liegt auch das Produkt von SO_2 (Abschnitt 4.2.4), das zumindest in der unteren Stratosphäre, im Abgasstrahl von Flugzeugen und in Emissionsfahnen von Vulkanen beträchtliche Konzentrationen erreichen kann.

DNO_3 ist nicht geeignet, weil das primäre Produkt ebenfalls auf der Masse 83 u liegt. Desweiteren kann ein Austausch von D^+ durch H^+ in der flüssigen Permeationslösung, wo DNO_3 in ionisierter Form vorliegt, nicht ausgeschlossen werden, weil das im Trägergasfluss vorhandene H_2O eindiffundieren könnte.

Eine Anfrage bei VICI Metronics hat ergeben, dass die Herstellung eines Permeationsröhrchens mit einer Lösung aus $\text{H}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3$ in H_2O möglich wäre. Der Austausch von einzelnen Isotopen sollte in diesem Fall kein Problem darstellen, weil sowohl ^{15}N als auch ^{18}O in NO_3^- stabil gebunden sind. Der relativ große Massenunterschied von $\text{H}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3$ zu HNO_3 von 13 % könnte aber bereits zu Verhaltensunterschieden führen. Darüber hinaus wird $\text{FH}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3^-$ (89 u) gegenüber FHNO_3^- (82 u) eine leichte Massendiskriminierung erfahren, da die Produkte 7 u auseinander liegen. Neben $\text{FH}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3^-$ hat auch das Produkt der Oxalsäure (Ethandisäure) die Masse 89 u. Bei Labormessungen wurde deutlich, dass jeder Mensch Oxalsäure emittiert. Deshalb muss darauf geachtet werden, dass die Leitungen mit Handschuhen angefasst werden. Wenn die Einlassleitung vor den Laborexperimenten ausreichend gespült wurde, lag die Ionenzählrate im Untergrund bei maximal 700 s^{-1} . Oxalsäurekonzentrationen in der planetaren Grenzschicht können Ionenzählraten von mehreren Zehntausend pro Sekunde verursachen. Die Konzentrationen in der UTLS sind allerdings deutlich geringer, wie Messungen unserer Abteilung während der CONCERT-Kampagne gezeigt haben. Für Messungen in der UTLS ist der Untergrund der Masse 89 u somit kein Ausschlusskriterium für eine isotopische Kalibration mit $\text{H}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3$. Inwieweit $\text{H}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3$ zur isotopischen Kalibration geeignet ist, wird in den kommenden Monaten im Labor untersucht werden. Darüber hinaus wird weiter nach iso-

topischen Kalibrationsgasen mit kleinem atmosphärischem Untergrund recherchiert, deren Massenunterschied zu HNO_3 klein ist (z.B. $\text{HN}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$).

4.7 Aufbau des Systems für Flugzeugmessungen

4.7.1 Einlassleitung

Die Aufgabe der Einlassleitung ist es, das zu messende Spurengas so schnell wie möglich und ohne Veränderung der Konzentration von ausserhalb des Flugzeugs zum Instrument zu transportieren. Die in Abschnitt 4.5 gezeigten Laborversuche machen deutlich, dass das für HNO_3 eine spezielle Herausforderung darstellt. Es gilt also Wandeffekte, so gut es geht, zu minimieren.

In die Einlassleitung wird zusätzlich das Kalibrationsgas gegeben. Darüber hinaus müssen Komponenten für eine Untergrundmessung vorgesehen sein. Die Ergebnisse der Laborversuche haben hier die Gestaltung der Einlassleitung maßgeblich bestimmt.

Je größer das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche in der Einlassleitung desto kleiner wird die Bedeutung der Einlasswände. Dieses Verhältnis ist proportional zum Leitungsdurchmesser. Deshalb werden dicke Leitungen mit einem Durchmesser von 1/2" verwendet. Die Einlassleitung vom Flugzeugeinlass bis zum Strömungsrohr besteht komplett aus PFA. Der KF40-Flansch (Edelstahl) der die 1/2"-PFA-Leitung mit dem Strömungsrohr verbindet, ist aufgebohrt, sodass die Leitung in das Strömungsrohr durchgeführt werden kann. Auf diese Weise kommt das Probengas nicht in Kontakt mit dem Flansch. Sicherheitshalber ist dieser wie auch das Strömungsrohr mit PFA beschichtet. Durch Heizen der Einlassleitung sowohl im Flugzeugeinlass als auch im Inneren des Flugzeugs wird die Temperatur möglichst schnell auf über 10 °C gebracht. Oberhalb dieser Temperatur ist die Adsorption von HNO_3 an PFA deutlich reduziert (Neuman et al., 1999).

Bei einer laminaren Rohrströmung werden die HNO_3 -Moleküle nur durch Diffusion in Richtung Wand transportiert. Bei turbulenter Strömung ist der Transport dagegen von kleinen Wirbeln und damit dynamisch dominiert. Das hat zur Folge, dass bei Turbulenz im gleichen Zeitraum mehr HNO_3 -Moleküle in Kontakt mit der Wand der Einlassleitung treten. Aus diesem Grund ist eine laminare Einlassströmung zu bevorzugen. Weiterhin muss die Aufenthaltszeit in der Einlassleitung so klein wie möglich gehalten werden. Die Fließgeschwindigkeit im Einlass muss also groß sein.

Die Laminarität der Strömung kann durch eine Begrenzung der Reynoldszahl (Gl. 4.54, Meschede, 2006) garantiert werden.

$$Re = \frac{\rho_{\text{luft}} \bar{v}_{\text{einlass}} d_{\text{einlass}}}{\eta_{\text{luft}}} \quad (4.54)$$

ρ_{luft} ist die Dichte der strömenden Luft, $\bar{v}_{\text{einlass}}$ ihre mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d_{einlass} der Rohrrinnendurchmesser und η_{luft} die dynamische Viskosität der Luft. Eine Reynoldszahl von 1000 liegt am unteren Ende des Übergangsbereichs laminar-turbulent und sollte damit die Laminarität in einer Einlassleitung mit Kurven und Zuleitungen sicherstellen. Der Standardvolumenfluss ($F_{\text{einlass}, STP}$) kann mit Hilfe der folgenden Bezie-

hungen als Funktion der Reynoldszahl dargestellt werden:

$$F_{einlass,STP} = F_{einlass} \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (4.55)$$

$$F_{einlass} = \bar{v}_{einlass} \pi \left(\frac{d_{einlass}}{2} \right)^2 \quad (4.56)$$

$$\bar{v}_{einlass} d_{einlass} = \frac{Re \eta_{luft}}{\rho_{luft}} \quad (4.57)$$

$$\rho_{luft} = \frac{p M_{luft}}{R^* T} \quad (4.58)$$

$$F_{einlass,STP} = Re \frac{\pi d_{einlass} R^* T_0 \eta_{luft}}{2 M_{luft} p_0} \quad (4.59)$$

Für $d_{einlass} = 9.525 \text{ mm}$, $R^* = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$, $\eta_{luft} = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $M_{luft} = 28.96 \text{ g mol}^{-1}$ und $p_0 = 1013.25 \text{ hPa}$ folgt für eine Reynoldszahl von 1000 ein Standardvolumenfluss $F_{einlass,STP}$ von 6.3 slm. Die Scrollpumpe, die für den Fluss im Strömungsrohr sorgt, zieht 5.7 slm. Bei einem Ionenquellenfluss von 2 slm bleiben 3.7 slm für den Einlassfluss übrig (Abschnitt 4.2.1). Um einen Fluss in der Einlassleitung von gut 6 slm zu erreichen, wird eine zusätzliche Scrollpumpe verwendet (Abb. 4.33). Der Fluss der durch diese Pumpe gezogen wird, wird mit einem großen MFC mit einem Maximalfluss von 30 slm geregelt. Mit einem solchen MFC kann der Druckabfall über dem MFC klein gehalten werden. Das ist bei den tiefen Drücken auf maximaler HALO-Flughöhe wichtig, da der Standardvolumenfluss, den die Einlasspumpe zieht, vom Vordruck der Pumpe abhängt.

Aus den Gleichungen 4.55 und 4.56 kann ein Ausdruck für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Standardvolumenflusses und des Drucks hergeleitet werden:

$$\bar{v}_{einlass} = \frac{F_{einlass,STP} p_0 T}{p T_0} \frac{4}{\pi d_{einlass}^2} \quad (4.60)$$

Vor dem Druckregelventil herrscht Aussendruck, d.h. 100–300 hPa in der UTLS. Hinter dem Ventil ist der Druck konstant 30 hPa. Wir nehmen an, dass durch die Heizbänder die Temperatur der Luft in der Einlassleitung ungefähr konstant ist. Durch die Einlasspumpe ist der Standardvolumenfluss vor dem Druckregelventil zwar höher (6.3 slm) als dahinter (3.7 slm) (Abb. 4.33), aber der Druckabfall über dem Ventil sorgt in jedem Fall dafür, dass die Strömungsgeschwindigkeit hinter dem Druckregelventil größer ist als davor. Eine größere Strömungsgeschwindigkeit bedeutet eine kleinere Aufenthaltszeit. Das Druckregelventil wird folglich so weit flussaufwärts wie möglich montiert (Abb. 4.33). Für die Aufenthaltszeit des Probengases in der Einlassleitung ergibt sich folgender Ausdruck:

$$t_{einlass} = \frac{s_{fauf}}{\bar{v}_{fauf}} + \frac{s_{fab}}{\bar{v}_{fab}} \quad (4.61)$$

Wenn die Einlassstrecke flussaufwärts des Druckregelventils ungefähr 1 m lang ist und die Strecke vom Ventil bis zum Strömungsrohr ca. 0.5 m beträgt, ist die Aufenthaltszeit 0.2 s bei $p = 300 \text{ hPa}$ und $T = 293 \text{ K}$. Bei $p = 100 \text{ hPa}$ ist die Aufenthaltszeit 0.08 s.

Das Druckregelventil ist ein 1/2" 2-Wege-Kugelhahn der Firma EM-Technik. Der Körper des Ventils besteht wie die gesamte Einlassleitung aus PFA. Die durchbohrte Kugel

ist aus PTFE (Polytetrafluorethylen - wie PFA eine Teflonart). Die O-Ring-Dichtungen bestehen aus FPM (Fluorpolymerkautschuk). Basierend auf Vorarbeiten am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg (persönliche Mitteilung Heinfried Aufmhoff, 2009) wurde der Kugelhahn mit einem Servo-Motor (Volz Servo) verbunden und fest auf einer Platte verschraubt (Abb. 4.34). Der Servo ist mit einer USB-Messkarte verbunden. Diese empfängt zusätzlich das Signal eines kapazitiven Drucksensors (Baratron, MKS Instruments), der den Druck im Strömungsrohr misst. Die USB-Messkarte kommuniziert mit dem PC, auf dem die Regelungsroutine läuft. Ausgangspunkt der Regelung ist der Strömungsrohrdruck. Dieser wird mit dem Sollwert von 30 hPa verglichen. Wenn eine Abweichung besteht, wird dem Servo ein Signal übermittelt, das zum leichten Öffnen oder Schließen des Ventils führt. Dieser Zyklus wird permanent wiederholt. Ziel ist es, die Differenz zwischen dem Druck im Strömungsrohr und dem Sollwert unterhalb einer festgelegten Grenze zu halten. Die Optimierung der Regelung war Thema einer Prak-

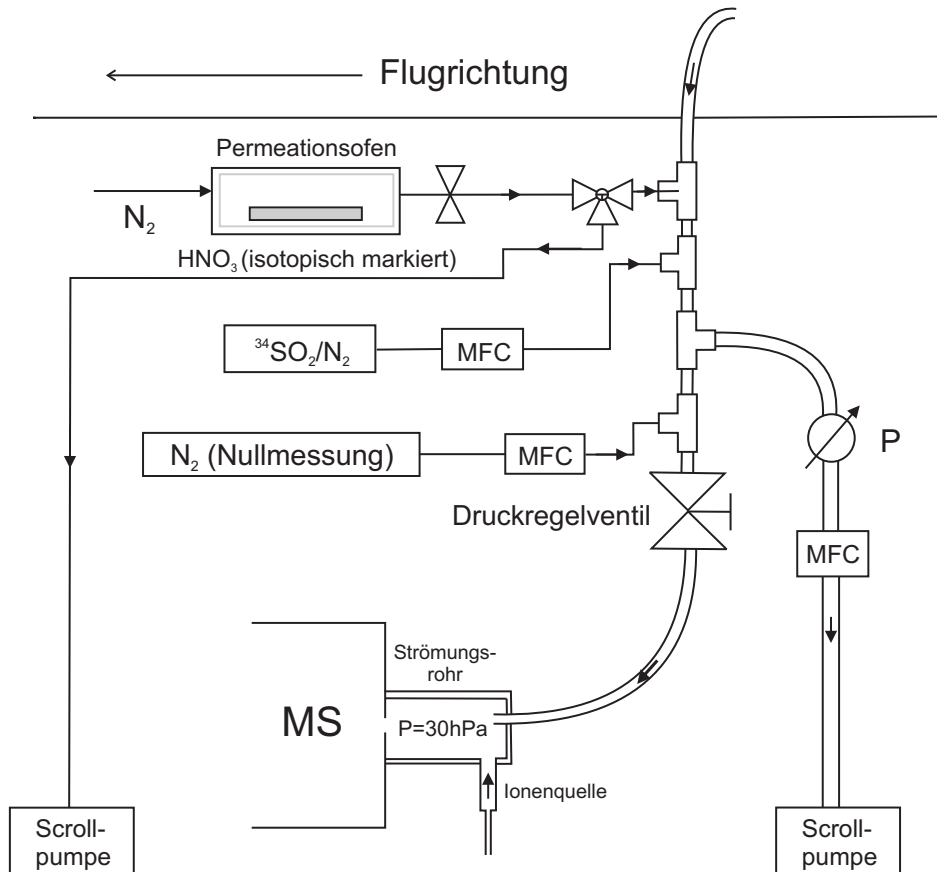


Abbildung 4.33: Aufbau der Einlassleitung im Flugzeug.

tikumsarbeit (Friedrich, 2010) und wird hier deshalb nur kurz dargestellt. Die Zielvorgabe war ein Strömungsrohrdruck von 30 ± 0.1 hPa bei sich ändernden Vordrücken, wie sie im Flug bei Steig- und Sinkflügen vorkommen. Grundsätzlich handelt es sich um eine PID-Regelung (Proportional-Integral-Differential-Regelung), die durch Gleichung 4.62 charakterisiert wird.

$$y(t) = K_P \epsilon(t) + K_I \int_{t_0}^{t_1} \epsilon(t) dt + K_D \frac{d\epsilon(t)}{dt} \quad (4.62)$$

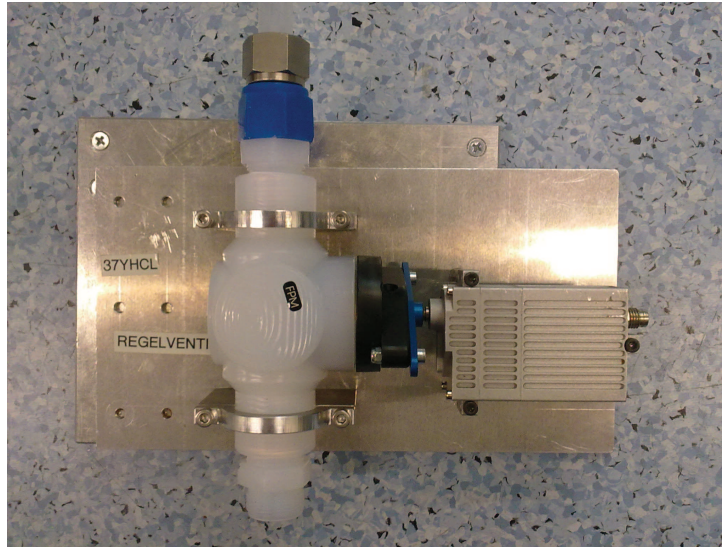


Abbildung 4.34: Druckregelventil: Kugelventil mit angeschlossenem Servo.

$y(t)$ ist die Stellgröße - im konkreten Fall also die Pulsweite zur Steuerung des Servo-Motors. $\epsilon(t)$ ist die Regelabweichung zur Zeit t . Bei der vorliegenden Druckregelung ist die Regelabweichung die Differenz zwischen Ist- und Sollruck. K_P , K_I und K_D sind die Koeffizienten des Proportional-, Integral- und Differentialanteils der Regelung. K_P und K_D sind im Wesentlichen für eine schnelle Reduktion der Regelabweichung verantwortlich, während K_I dafür sorgt, dass die Regelabweichung im Laufe der Regelung gegen Null geht. Neben diesen Koeffizienten ist die Regelfrequenz variabel einstellbar. Bei kleiner werdender Regelabweichung wird die Frequenz der Regelzyklen verringert.

Die Versuche zur Beeinflussung der HNO_3 -Messung durch Wasserdampf und Ozon haben gezeigt, dass der Untergrund für Bedingungen der UTLS nicht von den beiden genannten Größen abhängt. Die Untergrundmessung mit trockener synthetischer Luft unterscheidet sich nicht signifikant von der Untergrundmessung mit trockenem Stickstoff (Labortests unserer Gruppe). Die Untergrundmessung im Flug wird deshalb mit trockenem Stickstoff durchgeführt.

Unmittelbar flussaufwärts des Druckregelventils ist dazu ein T-Stück angebracht, über das der trockene Stickstoff in die Einlassleitung gegeben werden kann. Dieser N_2 -Fluss wird während der Nullmessung auf über 3.7 slm eingestellt, sodass kein Probegas mehr angesaugt wird. Wenn nach Beginn der Nullmessung trockener Stickstoff anstatt Aussenluft durch die Leitung fließt, desorbiert HNO_3 von den Wänden der Einlassleitung. Da die Fließgeschwindigkeit vor dem Druckregelventil kleiner ist als dahinter, adsorbiert vor dem Ventil mehr HNO_3 an den Wänden. Um die Desorption und damit die Abklingzeit zu minimieren (Abschnitt 4.5) wird die Zuleitung für die Nullmessung direkt vor dem Druckregelventil eingerichtet.

Weiter flussaufwärts erfolgt die Zuleitung des HNO_3 -Kalibrationsgases. Damit das Kalibrationsgas annähernd die gleiche Einlassstrecke wie das atmosphärische Gas durchläuft, wird die Zuleitung so nah wie möglich unter die Durchführung der Einlassleitung in den Flugzeugrumpf gesetzt. Wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, werden die HNO_3 -Konzen-

trationen zur Kalibration mit einem Permeationsofen hergestellt. Hinter dem Permeationsofen befindet sich eine kritische Düse, die den Fluss durch den Ofen bestimmt. Auf die kritische Düse folgt ein 3-Wege-Ventil, mit Hilfe dessen das HNO_3 -Kalibrationsgas wahlweise der Einlassleitung zugegeben oder über die Scrollpumpe abgesaugt werden kann. Auf diese Weise wird ein permanenter HNO_3 -Fluss garantiert, der für stabile Kalibrationskonzentrationen unerlässlich ist. Wenn sich bei den Laborexperimenten herausstellt, dass $\text{H}^{15}\text{N}^{18}\text{O}_3$ für eine isotopische HNO_3 -Kalibration geeignet ist, wird das Kalibrationsgas durchgehend dem Einlassfluss zugeführt. Eine Ausnahme bilden die kurzen Intervalle, die zur Messung des atmosphärischen Untergrundes der Masse 89 u gebraucht werden. Dafür wird das Kalibrationsgas kurzzeitig über die Pumpe abgesaugt.

Wenn nicht isotopisch kalibriert werden kann, wird das vom Permeationsofen kommende HNO_3 die meiste Zeit über abgesaugt. Durch Zugabe von HNO_3 zu der atmosphärischen Hintergrundkonzentration werden pro Flug mehrere Kalibrationen durchgeführt. Da mit AIMS ohne große Nachteile mehrere Spurengase gemessen werden können, kann flussabwärts der HNO_3 -Zuleitung ein weiteres T-Stück eingesetzt werden, über das isotopisch markiertes SO_2 ($^{34}\text{SO}_2$ in N_2 ist in Druckflaschen erhältlich) zur Kalibration zugegeben wird.

4.7.2 Rackeinbau und Zulassung

Im Vergleich zu am Boden stationierten Messinstrumenten ist es bei flugzeuggetragenen Geräten von elementarer Bedeutung, dass sie leicht und platzsparend aufgebaut sind. Im Fall von HALO liegt das maximal nutzbare Gewicht eines Racks (Rahmen, an dem die Komponenten des Instruments befestigt werden) bei 150 kg. Neben dem Maximalgewicht ist die Lage des Schwerpunkts eine limitierende Größe. In x- und y-Richtung soll der Schwerpunkt möglichst zentral sein. Wenn das zulässige Maximalgewicht erreicht wird, darf der Schwerpunkt nicht höher als 49 cm oberhalb der Unterkante des HALO-Racks liegen.

Der Aufbau von AIMS wurde im Zuge dieser Arbeit entworfen und mit Hilfe der Werkstatt des Instituts für Physik der Atmosphäre (DLR) und der Zentralwerkstatt des DLR Oberpfaffenhofen realisiert. Die einzelnen Komponenten sind kommerziell. Das Massenspektrometer selbst mit der zugehörigen Ansteuerung wurde von Kollegen des Georgia Institute of Technology in Atlanta gebaut (Huey, 2007). Die wichtigste Vorgabe bei der Anordnung der verschiedenen Komponenten des Instruments im Rack war neben einer tiefen Schwerpunktlage das Minimieren der Länge der Einlassleitung. Speziell bei der Messung von HNO_3 ist eine kurze Einlassleitung zur Reduktion von Wandeffekten von großer Wichtigkeit (Abschnitt 4.5). Aus diesem Grund wurde die Vakuumkammer, die das Massenspektrometer enthält so hoch wie möglich im Rack platziert. Daraus ergibt sich eine Länge der kompletten Einlassleitung inklusive Flugzeugeinlass von ungefähr 1.5 m. Davon abgesehen, wurde der Aufbau teilweise durch das beschränkte Platzangebot und die Form der einzelnen Bauteile bestimmt.

Die Abbildungen 4.35 (oben), 4.35 (unten) und 4.36 (oben) zeigen den Systemaufbau als Zeichnung ohne die im Flug verwendete Einlassleitung und in Natura. Die Bedienelemente zeigen im Flugzeug Richtung Gang. Oben im Rack befinden sich die Spannungsverteiler, die vom DLR-Flugbetrieb konstruiert wurden. Primär liefern die Generatoren von HALO eine 3-Phasenspannung mit 115 V und 400 Hz. Diese wird zum Teil gewandelt, sodass im Rack 28 V Gleichspannung, 115 V/400 Hz Wechselspannung (1-phasig und

3-phasig) und 230 V/50 Hz Wechselspannung zur Verfügung stehen. In erster Linie sollte das Messinstrument die Primärspannung nutzen können, da für die gewandelten Spannungen eine deutlich kleinere Gesamtleistung zur Verfügung steht. Unterhalb der Spannungsverteiler befindet sich der Radiofrequenzeinschub. Hier wird die Spannung erzeugt, die an den Quadrupolstäben anliegt. Darunter ist ein Touchscreen-Display angebracht. Hinter dem Display befindet sich die Massenspektrometerkammer mit angeflanschten Turbomolekularpumpen (Abb. 4.2). In der Kammer befinden sich die Oktopole, der Quadrupol und der Detektor (Abb. 4.1). Lineare Quadrupolmassenspektrometer sind grundsätzlich gut für den Einsatz auf einem Flugzeug geeignet, da sie kompakt und robust sind.

In Flugrichtung ist das Strömungsrohr druckdicht an der Vakuumkammer befestigt. In das Strömungsrohr ist die radioaktive Quelle eingeschraubt. Unter dem Massenspektrometer folgt der Versorgungseinschub, mit dem die Spannungen der Oktopole, der Lochblenden und des Detektors erzeugt und reguliert werden. Der Steuerungseinschub (nach unten folgend) bildet die Schnittstelle zu den Massendurchflussreglern, Heizbändern und Ventilen. Auf der Bodenplatte sind der Rechner, drei Druckzylinder für Prüf- (SO_2) und Reaktionsgase (SCF_8 , NH_3) mit den zugehörigen Druckminderern und die Scrollpumpe befestigt. In und entgegen der Flugrichtung sind sechs Massendurchflussregler (N_2 durch Ionenquelle, SCF_8 , N_2 zur Untergrundmessung, SO_2 , NH_3 und Einlassfluss), eine Messkarte zur Ansteuerung des Druckregelventils, sowie der Permeationsofen für die HNO_3 -Kalibration am Rack angebracht. Das Rack selbst wird im Flugzeug auf ein Untergestell geschraubt, das eine Schublade enthält. In dieser Schublade werden 3 Druckflaschen mit je 2 L Stickstoff (200 bar) untergebracht. Da Stickstoff als Ionenquellenfluss (zusammen mit SCF_8) und zur Untergrundmessung verwendet wird und HALO über 8 h in der Luft bleiben kann, wird soviel Stickstoff wie möglich mitgenommen.

Um ein Messinstrument auf einem Forschungsflugzeug einsetzen zu dürfen, braucht man eine Genehmigung (Zulassung) des Luftfahrt Bundesamtes. Da das DLR ein vom Luftfahrt Bundesamt anerkannter Entwicklungsbetrieb ist, kann es die zum Nachweis der Aufrechterhaltung der Lufttüchtigkeit gesetzlich vorgeschriebenen Musterprüfungen selbst durchführen und bescheinigen, also selbst eine Zulassung für ein Messinstrument ausstellen. Die Koordination und Überprüfung des gesamten Entwicklungs- und Zulassungsprozesses übernimmt die Musterprüfleitstelle (MPL) des DLR in Braunschweig. Zur Qualitätssicherung wird die MPL vom Luftfahrt Bundesamt kontrolliert.

Die Zulassungsdokumente für das System AIMS wurden in Zusammenarbeit mit der Firma OPTIMARE erstellt, die als Bindeglied zwischen dem Nutzer und der MPL fungiert. Eine Zulassung umfasst unter anderem Dokumente zu den Themen mechanische Festigkeit, Elektrik, Gaslauf und Gefahrenstoffe. In allen Bereichen gibt es detaillierte Vorschriften, welche Materialien (z.B. Flugzeugaluminium, nichtbrennbare Kabelummantelungen) zu verwenden sind. Je nach Gewicht einer am Rack befestigten Einzelkomponente ist die Anzahl und Stärke der Halteschienen und Schrauben katalogisiert. Die Befestigung muss so ausgelegt sein, dass sie Beschleunigungen von $9g$ in Flugrichtung ($g = 9.81 \text{ m s}^{-2} = \text{Erdbeschleunigung}$), $4.5g$ nach oben, $7g$ nach unten, $3g$ zur Seite und $1.5g$ entgegen der Flugrichtung widerstehen kann (Brockstieger et al., 2008). Als Nachweis der mechanischen Festigkeit diente ein Zugversuch, der bei der Firma OPTIMARE durchgeführt wurde (Abb. 4.36, links). Bei diesem Zugversuch wurden einzeln alle Komponenten in alle Richtungen mit Gewichten belastet, die den oben genannten Beschleunigungen entsprechen. Nach den Versuchen waren keinerlei Verformungen oder gar Brüche

an den Halterungen zu erkennen, sodass von einer ausreichenden mechanischen Festigkeit ausgegangen werden kann.

Die Zulassungsdokumente für die Elektrik umfassen alle elektrischen Bauteile und ihre Verbindungen. Jede stromführende Ader, die nicht im Inneren eines Gehäuses verläuft, muss durch die anliegende Spannung, den maximalen Ausgangsstrom und die Aderstärke charakterisiert sein. Es ist darauf zu achten, dass nicht nur die Aderstärke, sondern auch die Pinstärken der Stecker für den möglichen Maximalstrom ausgelegt sind. Grundsätzlich sind Flugzeugstecker zu verwenden, die gegen Lösen aus der Buchse mechanisch gesichert werden können. Die Kabelummantelung muss aus nichtbrennbarem Material sein.

Das Betreiben eines Messinstruments in einem Flugzeug kann die Bordelektronik stören. Um eine solche Störung ausschließen zu können, wird die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) vorab in einem Labor untersucht (Abb. 4.36, rechts). AIMS wurde bei der Industrieanlagen Betriebsgesellschaft (IABG) in Ottobrunn getestet. Dabei wurde die Stärke der abgestrahlten ($50 \text{ kHz} < f < 10 \text{ GHz}$) und der geleiteten ($150 \text{ kHz} < f < 100 \text{ MHz}$) Emissionen bei verschiedenen Betriebszuständen gemessen. Mit Hilfe von horizontal und vertikal ausgerichteten Antennen konnte die emittierte Leistung dieser beiden Polarisationen bestimmt werden. Speziell die Frequenz der am Quadrupol anliegenden Wechselspannung (2.1 MHz) ist in den Emissionsspektren deutlich zu sehen. Da für HALO (Flugzeugtyp Gulfstream G550) keine gesonderten Grenzwerte für die maximal zulässige Emission eines Messinstruments bekannt sind, findet der abschließende EMV-Test im Flugzeug statt. Die Labormessungen haben gezeigt, dass die Bordelektronik bei einem solchen Bodentest nicht gefährdet wird.

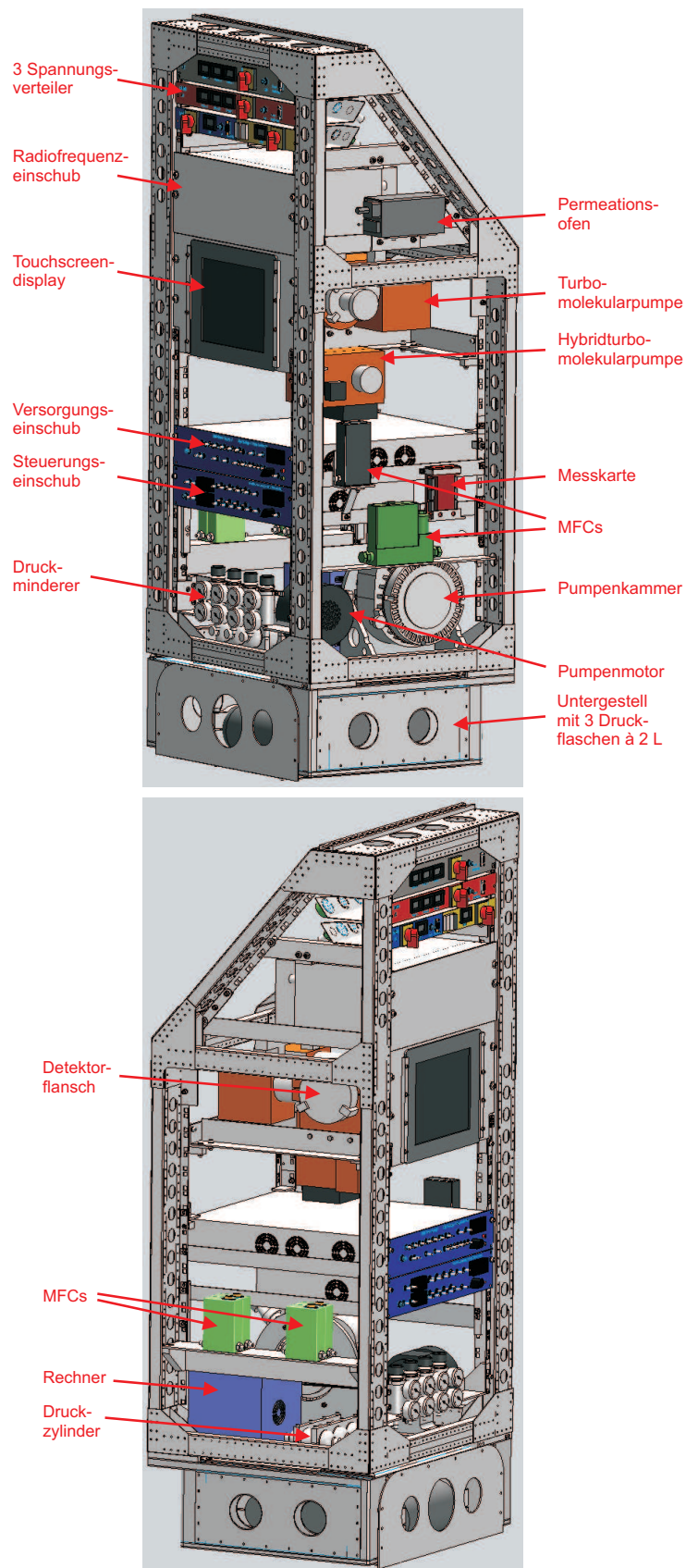


Abbildung 4.35: Zeichnungen von AIMS ohne Verkabelung, Gasleitungen und Einlassleitung (modifizierte von OPTIMARE erstellte Zeichnungen).

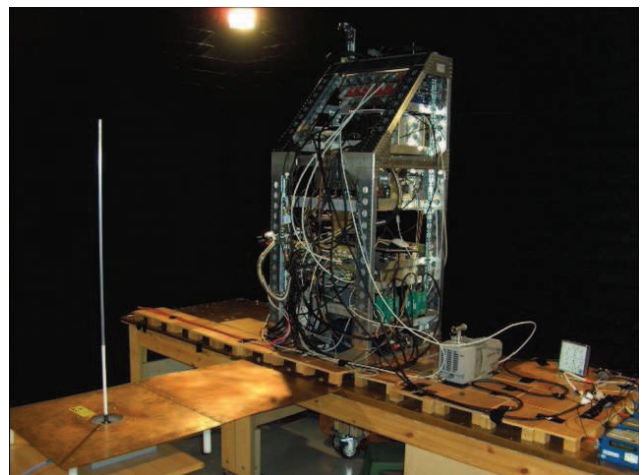
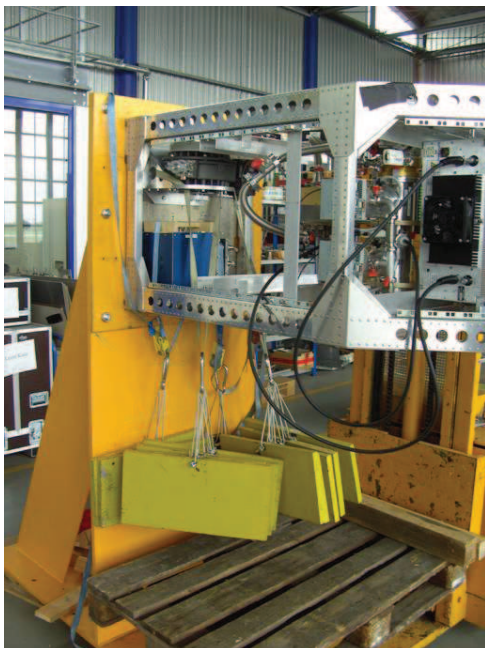
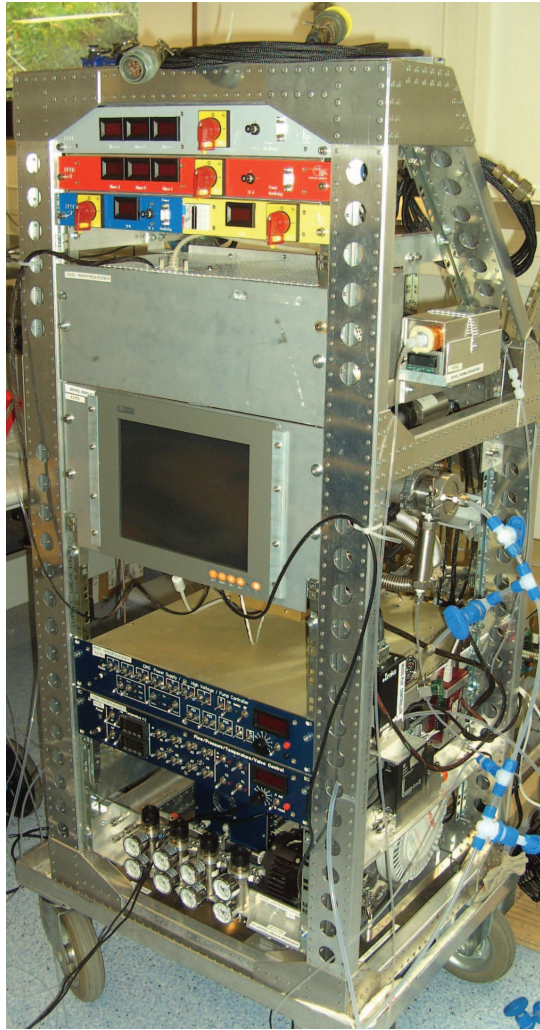


Abbildung 4.36: AIMS im Labor (oben) beim Zugversuch zum Nachweis der mechanischen Festigkeit der Komponenten (unten links) und bei der Messung der elektromagnetischen Verträglichkeit (EMV) (unten rechts).

4.8 Ausblick AIMS

Bereits in der bestehenden Konfiguration sind mit AIMS gute HNO_3 -, HONO -, aber auch SO_2 - und HCl -Messungen möglich. Dennoch gibt es Verbesserungspotential. Im Verlauf dieses Kapitels wurden schon mehrere Punkte zur Weiterentwicklung von AIMS angesprochen. Dieser Abschnitt stellt die Optimierungsmöglichkeiten zusammen, die in den kommenden Monaten angegangen werden.

Unabhängig vom Messort (Feldmessungen am Boden oder auf dem Flugzeug) sorgen folgende Punkte für eine Verbesserung der Messung:

- Einbau einer schnelleren Messkarte zur Aufzeichnung hoher Ionenzählraten
 - verbessert den dynamischen Bereich von AIMS
 - reduziert den Fehler der Totzeitkorrektur
- Massenabhängige Bestimmung der Massendiskriminierung
 - verkleinert die Messunsicherheit, wenn Folgeprodukte bei der Auswertung zu berücksichtigen sind oder wenn mit Parallel-ACIMS ausgewertet werden muss (signifikante Reduktion der Eduktionen durch andere Spurengase)
- Heizen und Isolieren der Ionenquelle und der gesamten Vakuumkammer
 - stabilisiert die Betriebstemperatur des Systems und könnte damit zu einer Reduktion tieffrequenter Schwankungen der Eduktzählrate beitragen
- Ersetzen der Hybrid-Turbomolekularpumpe durch eine leistungsstärkere Pumpe
 - längere Lebenszeit, wenn die Pumpe nicht an ihrer Leistungsgrenze operiert
 - die Empfindlichkeit von AIMS bei höheren Strömungsrohrdrücken könnte getestet und der Strömungsrohrdruck gegebenenfalls erhöht werden
- Vergleich verschiedener Möglichkeiten zur Nullmessung: Filter (z.B. Nylonwolle für HNO_3), synthetische Luft, trockener Stickstoff
- Anschaffung von Kalibrationsquellen (z.B. HNO_3 -Permeationsröhrchen), die Labormessungen bei typischen (HNO_3 -)Konzentrationen der UTLS ermöglichen

Speziell für Flugzeugmessungen bestehen diese Optimierungsmöglichkeiten:

- Einbau einer Temperaturmessung zwischen Strömungsrohr und Scrollpumpe
 - ermöglicht eine Korrektur des Kalibrationsfaktors bei signifikanten Temperaturänderungen des Probengases im Strömungsrohr
- Messung der Saugleistung der Scrollpumpe bei sich ändernder Umgebungstemperatur

- zur Gewährleistung eines konstanten Gesamtflusses im Strömungsrohr; bei Nachweis einer signifikanten Abhängigkeit ist der Einbau eines Flussmessers ohne Druckabfall in Erwägung zu ziehen
- Isolieren des Permeationsofens, z.B. mit latentem Wärmespeicher (Jurkat et al., 2010)
 - stabilisiert die Temperatur des Ofens in Zeiten ohne Stromversorgung, z.B. kurz vor Flugzeugstart

Insbesondere für die HNO_3 -Messung könnten folgende Ansätze eine signifikante Verbesserung bedeuten. Allerdings dürften sie mit einem erheblichen Arbeitsaufwand verbunden sein:

- Suche nach einer isotopisch markierten HNO_3 -Lösung, die zur permanenten isotopischen in-flight-Kalibration geeignet ist
 - reduziert die Messunsicherheit erheblich, weitere Vorteile in Abschnitt 4.6
- Entwicklung/Einbau einer alternativen Ionenquelle, z.B. Gasentladungsquelle
 - Verminderung des Untergrundes und damit der Nachweisgrenze für HNO_3 , da nur bei tiefen Drücken ionisiert wird (eine radioaktive Quelle ionisiert permanent) und sich daher weniger HNO_3 an den Wänden der Ionenquelle anreichert
 - zusätzliche Reduktion des HNO_3 -Untergrundes durch Beschichten der Ionenquelle mit NaHCO_3 (Backpulver) oder Durchleiten von Ammoniak
 - Anlegen einer Extraktionsspannung zwischen Ionenquelle und Strömungsrohr zur Steigerung des Eduktionenflusses aus der Ionenquelle
- Fertigung eines Druckregelventils mit minimaler und glatter PFA-Oberfläche
 - erhöht die Transmissionseffizienz und reduziert die Ansprechzeit der HNO_3 -Messung

Kapitel 5

FIONA - die HONO-Vergleichskampagne an der Reaktionskammer EUPHORE

Im Rahmen dieser Arbeit war es leider nicht möglich AIMS bei einer Flugzeugmesskampagne zu testen, da sich die wissenschaftliche Inbetriebnahme des neuen deutschen Forschungsflugzeugs HALO erheblich verzögert. Der erste Einsatz von AIMS ausserhalb des Labors fand deshalb im Mai 2010 im Zuge der Messkampagne FIONA (Formal Inter-comparison of Observations of Nitrous Acid) am EUPHORE (EUropean PHOtoreactor, <http://euphore.es>) in Valencia statt. EUPHORE ist eine Simulationskammer für die Photochemie der Troposphäre. Auf dem Dach des CEAM-Gebäudes (Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo) befinden sich 2 Kuppeln aus einer dünnen PFA-Folie, die jeweils einen Durchmesser von ca. 9 m haben. Über den PFA-Halbkugeln sind Metallkuppeln angebracht, die wahlweise geöffnet oder geschlossen werden können (Abb. 5.1). Das große Volumen der beiden Simulationskammern (je 200 m³) und die Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht ermöglichen realitätsnahe Experimente. In die Kammern können verschiedene Gase wie H₂O, NO, NO₂, O₃, HCHO, Dieselabgase etc. oder auch Atmosphärenluft eingelassen werden. Dadurch können verschiedene atmosphärische Regime simuliert werden.

An FIONA waren insgesamt 16 verschiedene Gruppen beteiligt, die mit 9 unterschiedlichen Methoden HONO gemessen haben. Im Rahmen dieser Arbeit kann nicht auf jede dieser Methoden eingegangen werden. Das LOPAP, das zur Kalibration von AIMS verwendet wurde, wurde bereits in Kapitel 4.3.3 vorgestellt.

Die Instrumente befanden sich auf 3 verschiedenen Ebenen. Ein Teil der optischen Geräte hat direkt in der Kammer gemessen. Die meisten anderen Instrumente waren unterhalb der Kammer auf einer Messplattform stationiert. Aus Platzgründen standen AIMS und LOPAP eine Etage tiefer im Labor. Die Länge der 1/4" Einlassleitung betrug ungefähr 5 m.

Ein Großteil der Experimente während FIONA waren sogenannte Blindvergleiche. Es gab im Laufe der Messungen und gibt auch während der noch laufenden Datenauswertung keinen Austausch zwischen den einzelnen Gruppen. Da die Ergebnisse der "blinden" Messungen erst gegen Ende 2010 gesammelt und für die Teilnehmer der Kampagne zugänglich gemacht werden, werden an dieser Stelle die Messungen der beiden offenen Tage gezeigt.

FIONA fand erst kurz vor Ende dieser Arbeit statt. Eine detaillierte wissenschaftliche Analyse der Ergebnisse wird Gegenstand einer anderen Arbeit sein. In diesem Abschnitt geht es darum zu zeigen, inwieweit AIMS in der vorgestellten Konfiguration in der Lage ist auch unter Bedingungen der planetaren Grenzschicht HONO zu messen. Die Schwierigkeiten, die bei dieser ersten Messkampagne von AIMS aufgetreten sind, werden in Abschnitt 5.3 deutlich.



Abbildung 5.1: Der europäische Photoreaktor EUPHORE mit einer geschlossenen und einer offenen Simulationskammer.

5.1 Hintergrund der Messkampagne FIONA

Die atmosphärische Bedeutung von salpetriger Säure (HONO) und Salpetersäure ist trotz der ähnlichen Trivialnamen gänzlich unterschiedlich. Während HNO_3 als Reservoir für NO_x , als partikelbildendes Spurengas in der polaren Stratosphäre und allgemein auf Grund seiner Neigung an heterogenen Prozessen teilzunehmen wichtig ist (Kap. 2), ist HONO als OH-Quelle in der planetaren Grenzschicht von Bedeutung. Das OH-Radikal ist das bedeutendste Oxidans der Atmosphäre und beteiligt sich an der Ozonbildung, die zu photochemischem Smog führen kann (Kap. 2). Speziell in den Morgenstunden, wenn die Konzentrationen anderer OH-Quellen (z.B. O_3 , Kap. 2) noch klein sind, ist die Photolyse von HONO (Gl. 5.1) der dominante Bildungsmechanismus für OH (Harrison et al., 1996).



Aktuelle Feldstudien deuten an, dass HONO auch tagsüber eine Hauptquelle für OH ist (z.B. Acker et al., 2006). Darin wird vermutet, dass noch nicht bekannte starke HONO-Quellen am Tag existieren. Es besteht zwar weitestgehend Einigkeit darüber, dass die Bildung von HONO durch heterogene Reaktionen von NO_2 auf feuchten Oberflächen wichtig ist (Gutzwiller et al., 2002; Finlayson-Pitts et al., 2003; Ammann et al., 2005). Die genauen Prozesse sind aber noch nicht gut verstanden. Selbst die Art der dominanten Oberfläche (Aerosolpartikel oder Erdoberfläche) ist noch unklar. Stemmler et al. (2006) kommen anhand von Laborversuchen zu dem Schluss, dass die Umwandlung von NO_2 auf lichtaktivierter Huminsäure für einen großen Teil der HONO-Produktion am Tag verantwortlich sein könnte. Zhou et al. (2003) halten dagegen die photolytische Prozessierung von auf trockenen Oberflächen adsorbierter Salpetersäure für eine entscheidende HONO-Quelle. Die Photolyse von Nitrophenolen könnte am Tag einen wichtigen Beitrag zur HONO-Produktion in urbanen und semi-urbanen Regionen leisten (Bejan et al., 2006). Unabhängig vom genauen Bildungsmechanismus könnte der Einfluss der salpetrigen Säure

auf die Oxidationskapazität der Atmosphäre signifikant größer sein als bislang angenommen.

HONO wird schon seit vielen Jahren mit den verschiedensten Methoden gemessen. Eine herausragende Rolle spielt dabei die Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie (DOAS), die sich die schmalbandige Absorption von HONO im Ultravioletten zu Nutze macht (Perner und Platt, 1979). Daneben hat sich die LOPAP-Technik (Heland et al., 2001) in den letzten Jahren zu einer verbreiteten und genauen HONO-Messmethode entwickelt. DOAS ist weniger sensitiv als LOPAP. Allerdings ist die HONO-Messung mit DOAS seit vielen Jahren etabliert. Im Gegensatz zu LOPAP und etlichen weiteren HONO-Messmethoden leidet DOAS nicht unter Artefakten durch die Probenahme und chemischen Interferenzen mit Spurengasen wie z.B. NO_2 (Kleffmann und Wiesen, 2008).

Abgesehen von den flugzeuggetragenen HONO-Messungen mit CIMS von Arnold et al. (1992) (CO_3^- - und NO_3^- -Eduktionen) sind die meisten publizierten Messungen mit dieser Methode jüngerer Datums. In unserer Gruppe wurden Flugzeugmessungen mit SF_5^- -Eduktionen durchgeführt (Jurkat et al., 2010). Labormessungen mit SO_2Cl^- - bzw. Azetat-Eduktionen (CH_3COO^-) wurden kürzlich von Hirokawa et al. (2009) bzw. Roberts et al. (2010) veröffentlicht. Darüber hinaus wurde HONO am Boden mit CF_3O^- -Eduktionen gemessen (Ren et al., 2010).

Ausser DOAS, LOPAP und CIMS wurden folgende Methoden zur Messung von HONO bei FIONA eingesetzt (der Einfachheit halber in Englisch): Mist chamber/ ion chromatography, wet denuder/ chemiluminescent flow injection analysis, derivatization and high performance liquid chromatography analysis (SA:NED) (nasschemische Methoden), photofragmentation-laser induced fluorescence (PF-LIF), broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy (BBCEAS) (laserbasierte Methoden) und filter pack.

Die angesprochenen Interferenzen, die einen Großteil der Instrumente betreffen, machen es den Modellierern im Moment leicht, die bestehenden Diskrepanzen zwischen der von photochemischen Boxmodellen modellierten und der von verschiedenen Messinstrumenten gemessenen HONO-Konzentration auf unzureichend genaue Messungen zurückzuführen. FIONA sollte einen Beitrag leisten, sowohl die instrumentellen als auch die Kenntnis der Chemie betreffenden Unsicherheiten zu reduzieren.

5.2 Bestimmung des Kalibrationsfaktors

Im Herbst 2009 fanden vorbereitende Laborversuche in Zusammenarbeit mit der Bergischen Universität Wuppertal statt (Abschnitt 4.3.3). Es hat sich gezeigt, dass die HONO-Messung mit SF_5^- feuchteabhängig ist. Während FIONA wurde die Feuchte des Probengasflusses permanent mit dem Taupunktspiegel CR-2 (Anhang) gemessen, indem direkt vor dem Druckregelventil ein Teil des Probengasflusses abgezweigt und dem Taupunktspiegel zugeführt wurde. Dieser Fluss wurde mit Hilfe einer zusätzlichen Pumpe gezogen und mit einem MFC geregelt. Das Wasserdampfmischungsverhältnis am 17.5.2010 betrug zwischen 9 200 und 10 400 $\mu\text{mol mol}^{-1}$. Am 18.5.2010 war der Bereich der gemessenen Feuchten erheblich größer (40-19 200 $\mu\text{mol mol}^{-1}$).

Im Lauf der FIONA-Kampagne wurden an fünf Tagen Kalibrationen durchgeführt, die einen großen Bereich an HONO-Mischungsverhältnissen und Feuchten abdeckten. Abbildung 5.2 zeigt die Kalibrationspunkte, die zur Berechnung des Kalibrationsfaktors verwendet wurden als H_2O -HONO-Matrix. Das von der HONO-Quelle kommende Kali-

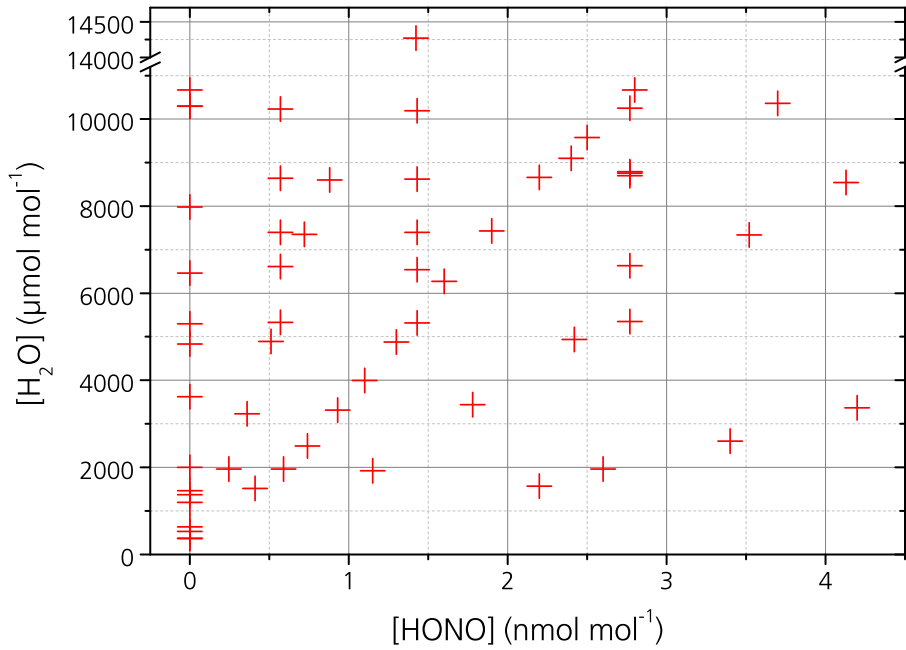


Abbildung 5.2: Kalibrationspunkte, die zur Berechnung des feuchteabhängigen Kalibrationsfaktors verwendet wurden. Die y-Achse ist zwischen 11 200 und 14 000 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ unterbrochen.

brationsgas hatte ein H_2O -Mischungsverhältnis von ungefähr $14\,000\ \mu\text{mol mol}^{-1}$. Um ein möglichst dichtes Netz von Kalibrationspunkten in der H_2O -HONO-Matrix zu erhalten, wurden von den Kollegen der Bergischen Universität Wuppertal unterschiedlich konzentrierte Natriumnitrit-Lösungen angesetzt, die unverdünnt HONO-Mischungsverhältnisse von 1.4, 3.7, 6.9 und $14.1\ \text{nmol mol}^{-1}$ lieferten. HONO-Mischungsverhältnisse zwischen den genannten Werten bei kleineren Feuchten wurden durch Verdünnen mit trockenem Stickstoff produziert. Verschiedene HONO-Mischungsverhältnisse bei hohen Feuchten wurden durch Verdünnen mit angefeuchtetem Stickstoff (Kap. 4.4.1) hergestellt (Abb. 5.3). Die Verdünnungsfaktoren werden berechnet aus:

$$VF_t = 1 - \frac{F_{\text{Verd},t,\text{STP}}}{F_{\text{CR-2},\text{STP}} + F_{\text{AIMS},\text{STP}}} \quad (5.2)$$

$$VF_f = \frac{F_{\text{HONO},\text{STP}}}{F_{\text{Verd},f,\text{STP}} + F_{\text{HONO},\text{STP}}} \quad (5.3)$$

VF_t ist der Verdünnungsfaktor für rein trockene Verdünnung. VF_f der Verdünnungsfaktor für rein feuchte Verdünnung. Wenn trocken und feucht verdünnt wurde, müssen die Faktoren multipliziert werden. Das HONO-Mischungsverhältnis der Kalibrationsquelle bzw. des Reaktors resultiert aus der Multiplikation des gemessenen HONO-Mischungsverhältnisses mit dem Kehrwert des Verdünnungsfaktors.

Zur Auswertung von Kalibration und Messung wurde die Summe der Zählraten der Produkte NO_2^- (46 u), FHONO^- (66 u), $(\text{FH})\text{FHONO}^-$ (86 u) und bei hohen HONO-Konzentrationen NO_2^-HONO (93 u) zur Zählrate des isotopischen Edukts $^{34}\text{SF}_5^-$ ins Verhältnis (R_{HONO}) gesetzt. NO_2^- ist das Fragment des primären HONO-Produkts FHONO^- .

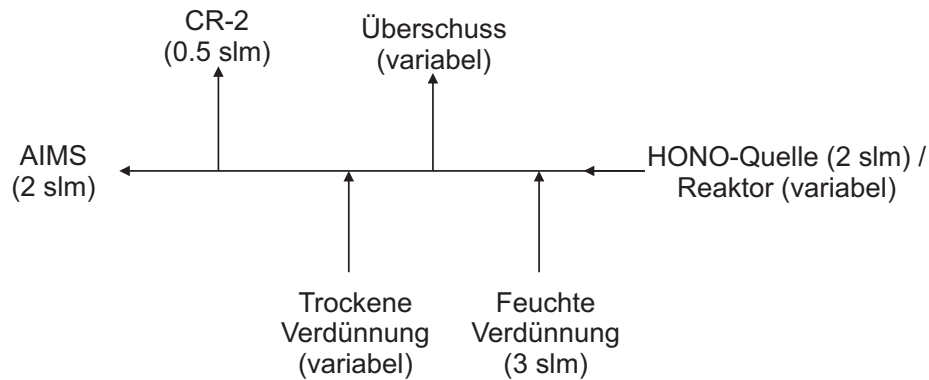


Abbildung 5.3: Flussdiagramm des Einlasssystems bei FIONA.

(FH)FHONO⁻ entsteht durch Reaktion von FHONO⁻ mit HF, das aus der Reaktion von H₂O mit SF₅⁻ hervorgeht. FHONO⁻ und HONO können zu NO₂⁻HONO reagieren. Die Berücksichtigung dieser Produkte ist notwendig, da bei FIONA hohe HONO- und hohe H₂O-Mischungsverhältnisse gemessen wurden. ³⁴SF₅⁻ wurde anstelle von ³²SF₅⁻ verwendet, weil dessen Zählraten so hoch waren, dass eine praktikable Totzeitkorrektur nicht möglich war (Kap. 4.2.2). Wie in Abschnitt 4.2.4 erörtert, wird angenommen, dass keine relative Massendiskriminierung zwischen den genannten Produkten besteht. Die ln-Näherung erster Ordnung ($\ln(R_{\text{HONO}} + 1) \approx R_{\text{HONO}}$) wird verwendet, weil $R_{\text{HONO}} < 0.1$ ist (Abschnitt 4.3.1).

Der Untergrund von R_{HONO} nimmt quadratisch mit der Feuchte zu. Die quadratische Abhängigkeit deutet darauf hin, dass sekundäre Produkte eine Rolle spielen. Die genauen Ursachen sind aber noch unklar. Die bei der Kalibration gemessenen R_{HONO} wurden untergrundkorrigiert, in drei Feuchtegruppen aufgeteilt ($1515 \mu\text{mol mol}^{-1} \leq [\text{H}_2\text{O}] \leq 4110 \mu\text{mol mol}^{-1}$, $4880 \mu\text{mol mol}^{-1} \leq [\text{H}_2\text{O}] \leq 7430 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und $8540 \mu\text{mol mol}^{-1} \leq [\text{H}_2\text{O}] \leq 14270 \mu\text{mol mol}^{-1}$) und gegen das HONO-Mischungsverhältnis aufgetragen. Für jede Gruppe von Kalibrationspunkten wurde eine lineare Regression durchgeführt. Der Kehrwert der Steigung der Regressionsgeraden entspricht dem Kalibrationsfaktor. Die drei Kalibrationsfaktoren wurden dem mittleren H₂O-Mischungsverhältnis der jeweiligen Gruppe zugeordnet und gegen das H₂O-Mischungsverhältnis aufgetragen. Durch die drei Punkte wurde eine Gerade gelegt, die den Kalibrationsfaktor in Abhängigkeit der Feuchte definiert. Der feuchteabhängige Kalibrationsfaktor KF_{HONO} wurde auf die Messungen des 17. und 18.5.2010 angewandt um aus den gemessenen Zählratenverhältnissen das HONO-Mischungsverhältnis zu berechnen.

Zu Beginn der Kampagne wurde ein möglicher Einfluss der 5 m langen Einlassleitung untersucht. Die HONO-Quelle war ca. 2 m neben AIMS aufgebaut. Im ersten Teil des Versuchs wurde das Probengas direkt von der HONO-Quelle zu AIMS geleitet. Im zweiten Teil wurde die Leitung nach oben in die Nähe der Kammer und wieder nach unten bis zu AIMS verlegt. Das Probengas durchströmte die zweifache Länge der Einlassleitung, die bei den anschließenden Messungen verwendet wurde. Die längere Einlassleitung verursachte keinen signifikanten Unterschied im Endniveau des HONO-Mischungsverhältnisses. Das ist zu erwarten, weil die Lebenszeit von HONO gegenüber der Photolyse (≥ 10 min, Seinfeld und Pandis, 2006) groß ist im Vergleich zur Aufenthaltszeit des Probengases in

der Einlassleitung (wenige Sekunden). Da die HONO-Quelle kein NO_2 produziert, findet keine heterogene HONO-Bildung in der Einlassleitung statt. Diese kann allerdings bei Kammermessungen mit hohen NO_2 - und H_2O -Konzentrationen signifikant werden, sodass AIMS (und das LOPAP der Uni Wuppertal) gegenüber den Instrumenten auf der oberen Messplattform systematisch mehr HONO messen würde(n). Besonders bei hohen Rußpartikelkonzentrationen wie sie am 27.5. vorlagen (Dieselabgas in der Kammer), könnte der genannte Effekt sichtbar sein. Es ist eines der Ziele der blinden FIONA-Messungen die heterogene HONO-Bildung in der Einlassleitung zu quantifizieren.

5.3 Offene Vergleichsmessungen

Am 17.5. und 18.5.2010 fanden offene Experimente statt. Es war erlaubt sich die Messsignale anderer Gruppen anzusehen und mit den Kollegen über die Messung zu diskutieren. Ungefähr einen Monat nach Ende der FIONA-Kampagne wurden die Zeitreihen dieser beiden Tage vom Kampagnen-Koordinator gesammelt und unter den Kampagnenteilnehmern veröffentlicht. Die Abgabe der Messdaten war freiwillig. Deshalb kann AIMS nur mit einem Teil der Instrumente verglichen werden.

Abbildung 5.4 zeigt 3-Minuten-Mittel der von 10 Instrumenten gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse des 17.5.2010. Es handelt sich um vorläufige Daten. Die Instrumente werden anonym behandelt (schwarze Kurven). Das von AIMS gemessene HONO-Mischungsverhältnis $[\text{HONO}]_{\text{AIMS}}$ ist in rot dargestellt. Der Median (grün) wurde ohne $[\text{HONO}]_{\text{AIMS}}$ berechnet.

Am Anfang des Messtages gab es Schwierigkeiten mit der Ansteuerung eines MFCs, die die AIMS-Messungen bis 9:00 UTC unbrauchbar machen. Bis 10:14 UTC sind keine zuverlässigen Feuchtemessungen vorhanden, weder vom CR-2 noch vom kammerinternen Feuchtesensor. Da die HONO-Messungen von AIMS stark feuchteabhängig sind, sind diese Daten unzuverlässig und werden hier nicht berücksichtigt. Zwischen 10:14 UTC und 14:50 UTC bei HONO-Mischungsverhältnissen zwischen 650 und 750 pmol mol^{-1} sind die relativen Abweichungen von $[\text{HONO}]_{\text{AIMS}}$ vom Median innerhalb $\pm 15\%$ (Abb. 5.4). Da sich das HONO-Mischungsverhältnis innerhalb dieses Zeitintervalls kaum änderte, kann die Reaktion von AIMS auf HONO-Änderungen nicht beurteilt werden. Die Güte der Übereinstimmung mit dem Median ohne signifikanten Offset lässt darauf schließen, dass die Kalibration für kleine HONO-Mischungsverhältnisse und hohe Feuchten gut ist. Die offizielle Messperiode war um 14:50 UTC beendet. Eine detaillierte Fehlerabschätzung wird zusammen mit den Ergebnissen der "blinden" Messvergleiche veröffentlicht. Prinzipiell folgt sie dem in Kapitel 4.3.2.3 gezeigten Schema. Die Gesamtunsicherheit der HONO-Messung mit AIMS liegt für FIONA bei ungefähr $\pm 25\%$.

Die HONO-Messungen des 18.5.2010 sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Das vom CR-2 gemessene H_2O -Mischungsverhältnis am 18.5.2010 zeigt Abbildung 5.6. Es gibt die Feuchte im Strömungsrohr wieder. Die Feuchtesprünge kennzeichnen eine Änderung der trockenen Verdünnung (7:04, 7:08, 7:24, 9:20, 9:32, 11:30 UTC). Die Verdünnung wurde im Lauf des Tages verändert um die HONO- und H_2O -Mischungsverhältnisse im kalibrierten Bereich (Abb. 5.2) zu halten.

Der Verlauf des HONO-Mischungsverhältnisses wird über weite Strecken sehr gut von AIMS erfasst. Zwischen 7:15 UTC und 8:00 UTC haben die Instrumente zwischen

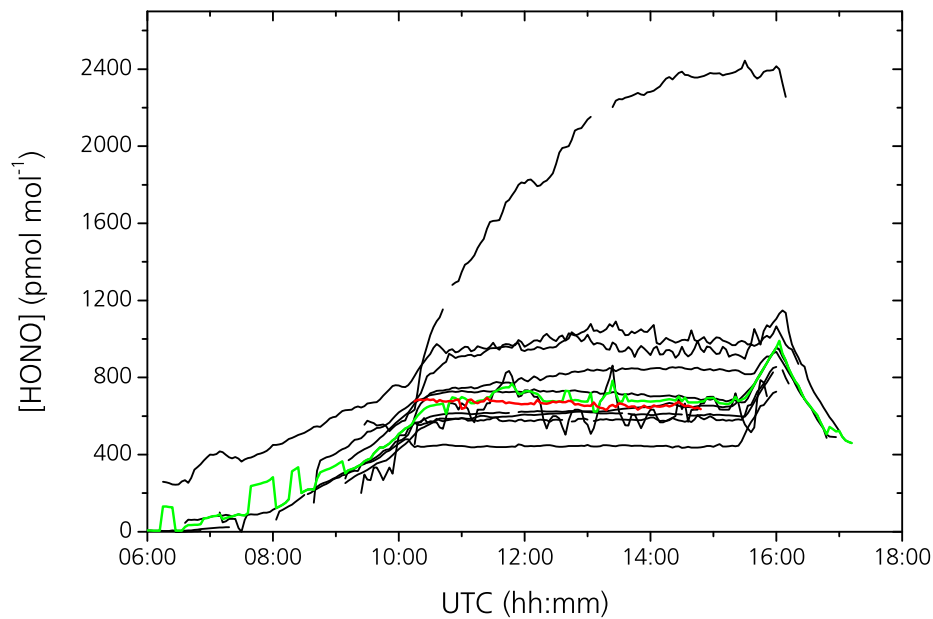


Abbildung 5.4: Quicklook der am 17.5.2010 gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse. Da es sich um vorläufige Daten handelt, werden die Zeitreihen nicht den einzelnen Instrumenten zugeordnet. AIMS-Messungen sind in rot eingezeichnet. Die grüne Kurve repräsentiert den Median der übrigen Messungen.

18 und 23 nmol mol^{-1} HONO gemessen. Der abfallende Trend wird durch fast alle Instrumente ähnlich wiedergegeben. Die AIMS-Messungen sind ungefähr $3.5 \text{ nmol mol}^{-1}$ tiefer als der Median der übrigen Zeitreihen. Das HONO-Mischungsverhältnis war in diesem Zeitintervall um einen Faktor 1.5 höher als durch die Koordinatoren angekündigt. Trotz Verdünnung war das von AIMS gemessene Zählratenverhältnis in diesem Zeitintervall 17 % größer als das Zählratenverhältnis des Kalibrationspunktes mit dem höchsten HONO-Mischungsverhältnis. Das H_2O -Mischungsverhältnis war auch wegen der Verdünnung $< 300 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$. Auf Grund der hohen Feuchte, die die HONO-Quelle lieferte, konnte trotz Verdünnung nicht bei so kleinen H_2O -Mischungsverhältnissen kalibriert werden (Abb. 5.2). Zur Auswertung dieses Zeitabschnitts musste folglich ein extrapolierte Kalibrationsfaktor verwendet werden. Bei der Kalibration wurde ersichtlich, dass die Empfindlichkeit der HONO-Messung sowohl oberhalb der kalibrierten HONO-Mischungsverhältnisse als auch unterhalb der kalibrierten H_2O -Mischungsverhältnisse abnimmt (siehe auch Kap. 4.3.3). Es ist wahrscheinlich, dass AIMS zwischen 7:15 UTC und 8:00 UTC zu tiefe HONO-Mischungsverhältnisse gemessen hat.

Während des Zeitabschnitts mit nahezu konstantem HONO-Mischungsverhältnis zwischen 6 und 7 nmol mol^{-1} (um 9 UTC) war das H_2O -Mischungsverhältnis im Strömungsrohr ca. $45 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ (Abb. 5.6). $[\text{HONO}]_{\text{AIMS}}$ ist in dieser Periode durchgehend 5 % kleiner als der Median. Es könnte sich um eine systematische Unterschätzung auf Grund der trockenen Bedingungen handeln. Die Messungen im Zeitintervall von 10:38 bis 11:29 UTC mussten wegen der hohen H_2O -Mischungsverhältnisse verworfen werden. Zwischen 12:50 und 15:20 UTC ist $[\text{HONO}]_{\text{AIMS}}$ systematisch zwischen 3 und 10 % tiefer als der Median. In diesem Zeitraum lagen die H_2O -Mischungsverhältnisse bei ungefähr $10\,000 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$.

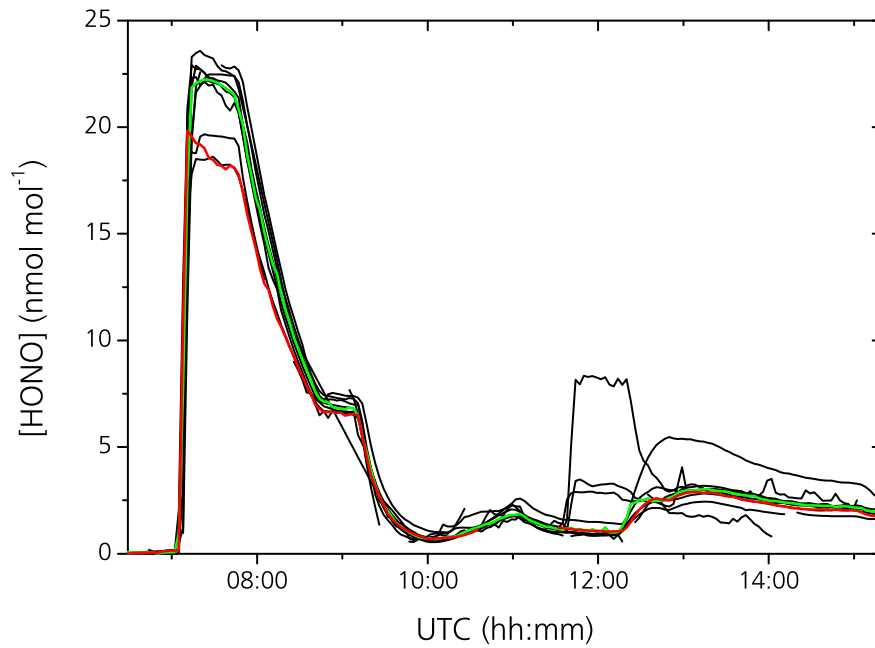


Abbildung 5.5: Quicklook der am 18.5.2010 gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse. Zur Farbgebung siehe Abbildung 5.4.

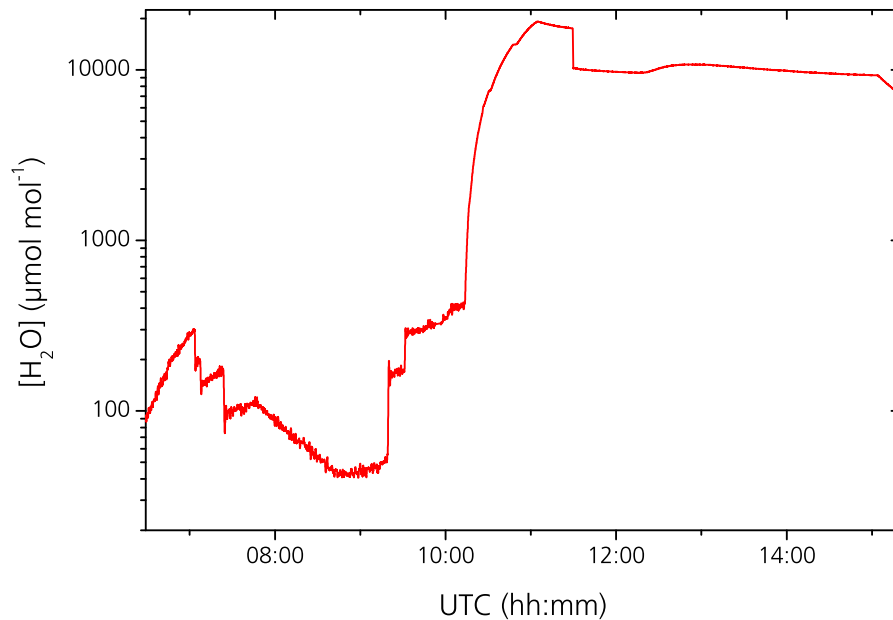


Abbildung 5.6: Vom Taupunktspiegel CR-2 gemessenes H_2O -Mischungsverhältnis am 18.5.2010. Es entspricht der Feuchte im Strömungsrohr.

(Abb. 5.6), also am oberen Limit des kalibrierten Bereichs. Die Abweichung vom Median muss aber nicht zwingend auf eine ungenaue Messung von AIMS hindeuten. Die übrigen $[\text{HONO}]_{\text{AIMS}}$ zeigen keine systematische Abweichung vom Median und stimmen innerhalb $\pm 10\%$ mit diesem überein.

Für eine detailliertere Analyse müssen die Messfehler der anderen Instrumente bekannt sein. Diese werden im Lauf des Jahres innerhalb der FIONA-Community veröffentlicht. Der Vergleich der beiden offenen Messtage stimmt zuversichtlich. Allerdings werden erst die "blinden" Messungen zeigen, ob die Kalibration die unterschiedlichen Messbedingungen vollständig erfassen kann.

Kapitel 6

HNO₃-Aufnahme in Eispartikel in Kondensstreifen und Zirren während CIRRUS-III

Die CIRRUS-III Flugzeugmesskampagne fand vom 23.-29.11.2006 vor Beginn dieser Arbeit statt. Sie wurde vom Forschungszentrum Jülich geleitet. Die Kampagne hatte zum Ziel einen Beitrag zum besseren Verständnis der Bildungsmechanismen, Strahlungseigenschaften und chemischen und mikrophysikalischen Eigenschaften von Zirren zu leisten. Die Flüge mit einem Learjet der Firma Enviroscope fanden über Mittel- und Nordeuropa statt und erstreckten sich von 48° N bis 68° N (Abb. 6.7).

Im folgenden Kapitel werden die Flüge des 24., 28. und 29.11.2006 hinsichtlich der Aufnahme von HNO₃ in Eispartikel analysiert. An diesen Tagen wurde insgesamt eine knappe halbe Stunde in Zirren gemessen bei Temperaturen zwischen 210 und 230 K. Zusätzlich wurden am 24. und 29. November zufällig 37 Kondensstreifen in einem Temperaturbereich zwischen 211 und 220 K beprobt, die zwischen mehreren Minuten und bis zu 12 Stunden alt waren.

6.1 Instrumentierung

An Bord des Learjets waren u.a. Instrumente zur Messung von NO_y, der Feuchte sowie des Eiswassergehalts, der Eispartikelgrößenverteilung und der Anzahlkonzentration der Kondensationskerne.

6.1.1 NO_y-Messung

In Kapitel 3.1 wurde das Prinzip der NO_y-Messung mittels NO_y-Konverter und Chemilumineszenzdetektor bereits vorgestellt. Im Folgenden wird nur noch auf die Eigenheiten des Systems eingegangen, das bei CIRRUS-III zum Einsatz kam. Die NO_y-Messung fand in Kooperation zwischen dem Institut für Physik der Atmosphäre (DLR-IPA) und der ETH Zürich statt. Der Reduktionskonverter des DLR-IPA wurde zusammen mit der Reaktionskammer und der Detektionseinheit der ETH betrieben (Ziereis et al., 2000; Hegglin et al., 2006).

Abbildung 6.1 zeigt ein Schema des Chemilumineszenzdetektors ohne Reduktionskonverter. Die Konverter befanden sich flussaufwärts der Teflonnadelventile auf Atmo-

sphärendruck (links und rechts oben). Die Goldröhrchen des NO_y -Konverters wurden bei einer Temperatur von 300°C betrieben um eine optimale Konversionseffizienz zu erzielen (Fahey et al., 1985). Die Konversionseffizienz von NO_2 wurde vor jedem Flug bei verschiedenen Drücken bestimmt. NO_2 wurde durch Gasphasentitration aus NO und O_3 gebildet. Am 24.11.2006 betrug die Konversionseffizienz zwischen 94 und 100 %. Die Druckabhängigkeit war vernachlässigbar. Es wird angenommen, dass andere reaktive Stickstoffverbindungen mit der gleichen Effizienz wie NO_2 zu NO reduziert werden (Fahey et al., 1985) und dass keine signifikante Konversion von reduzierten Verbindungen zu NO auftritt. HCN kann bei tiefen Feuchten, hohen O_3 -Konzentrationen und neuen Konvertern mit einer Effizienz von bis zu 20 % konvertiert werden (Fahey et al., 1985; Kondo et al., 1997). Die bei CIRRUS-III verwendeten Konverter waren über 3 Jahre alt und die Ozonmischungsverhältnisse in Zirren waren unter 100 ppbv. Es ist von einer HCN -Konversionseffizienz von deutlich unter 10 % auszugehen (Kondo et al., 1997). Dennoch kann der Beitrag von HCN bei typischen Mischungsverhältnissen der nördlichen mittleren Breiten von $0.15\text{--}0.19\text{ nmol mol}^{-1}$ (Kondo et al., 1997) zu einer leichten Überschätzung der NO_y -Konzentration führen.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des CLD wurden vor den Flügen Nullluftmessungen und Vorkammermessungen bei verschiedenen NO -Konzentrationen durchgeführt. Diese Messungen wurden zusätzlich für die Korrektur der im Flug aufgezeichneten Messsignale benötigt. Während der Flüge fanden alle 10 Minuten Vorkammermessungen statt. Dabei wurde dem Probengas in der Vorkammer, die der Hauptreaktionskammer vorgeschaltet ist, O_3 beigemischt (Abb. 6.1). NO reagiert in der Vorkammer zu NO_2 . Die Photomultiplier detektieren nur das Licht, das in der Hauptkammer von angeregtem NO_2 emittiert wird. Wie diese Messungen in die Korrektur der Zählraten eingehen, wird in Anhang G von Schmitt (2003) erläutert. Die vom Photomultiplier gemessenen Zählraten wurden mit einer Frequenz von 1 Hz aufgezeichnet. Jeweils ein Kanal des Systems war mit dem nach vorne beziehungsweise dem nach hinten gerichteten Einlass verbunden. Letzterer wird zur Messung der NO_y -Gasphasenkonzentration verwendet (NO_y^{gas}). In den nach hinten gerichteten Einlass gelangen zusätzlich Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$. Der nach vorne gerichtete Einlass sammelt auch größere Partikel. Diese Verdunsten in der Einlassleitung. Das in den Partikeln enthaltene NO_y ($\text{NO}_y^{\text{part}}$) wird in diesem Kanal zusätzlich zu NO_y^{gas} detektiert. Die Gesamtunsicherheit der NO_y -Messung wird von den Operateuren mit $\pm 100\text{ pmol mol}^{-1}$ bzw. $\pm 15\%$ angegeben. Der jeweils größere Wert wird für die Fehlerabschätzung verwendet.

6.1.2 Anreicherung von Partikeln im Einlass

Die Geschwindigkeit des Probengasflusses in der Einlassleitung hängt von der Pumpleistung ab, mit der die Atmosphärenluft angesaugt wird. Sie ist in diesem Fall deutlich kleiner als die Geschwindigkeit der Strömung um das Flugzeug (subisokinetische Probenahme). Durch diese Differenz bildet sich vor der Einlassöffnung ein Staudruck. Ein Teil der Stromlinien, die vor dem Einlass noch innerhalb der Fläche der Einlassöffnung liegen, werden um den Einlass herumgebogen. Partikel können durch ihre Trägheit dieser Flugbahn nicht folgen und gelangen in den Einlass. Es findet eine Anreicherung des in den Partikeln enthaltenen NO_y gegenüber NO_y^{gas} statt (Abb. 6.2).

Der Anreicherungsfaktor ist abhängig von der Größe der Partikel (Belyaev und Levin,

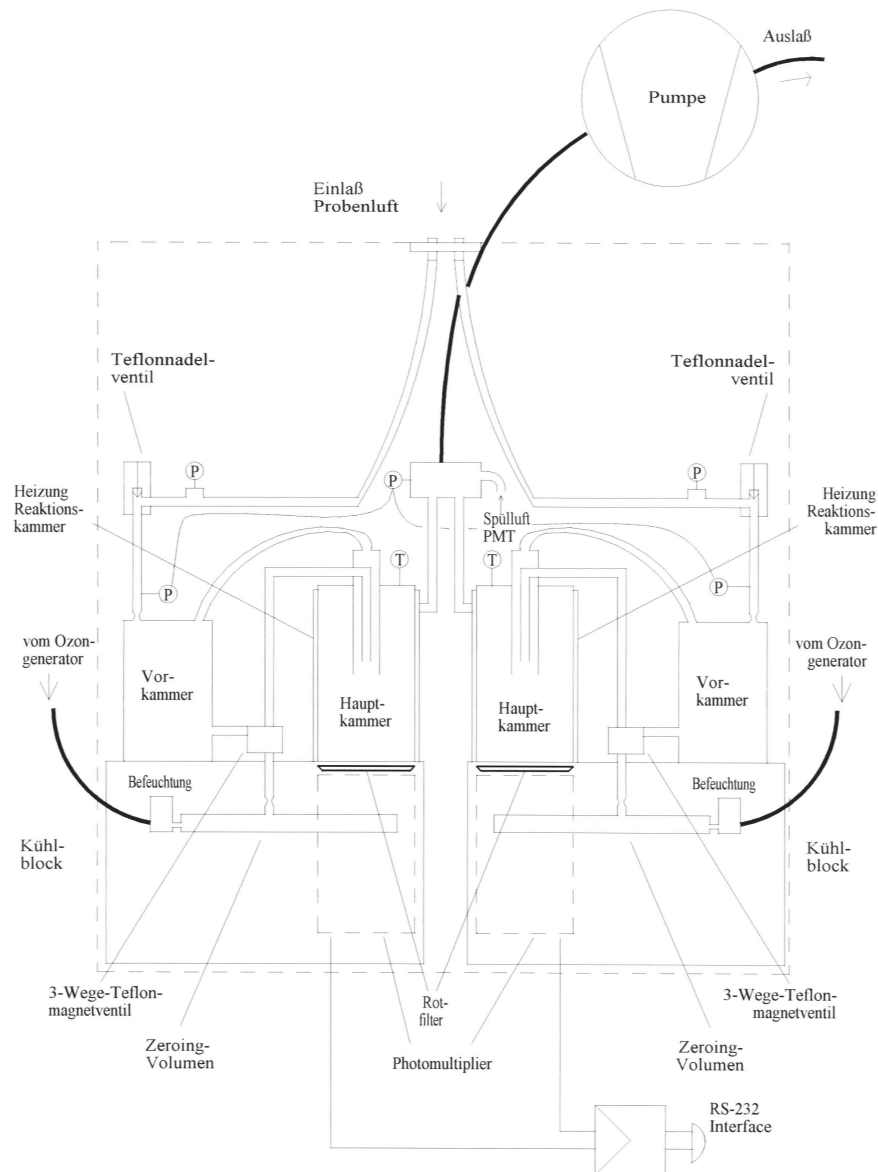


Abbildung 6.1: Gaslaufplan des bei CIRRUS-III verwendeten Chemilumineszenzdetektors (Feigl, 1998). Das Probengas gelangt von oben in die beiden Kanäle des Systems. Das vom Ozongenerator kommende O_3 (links Mitte und rechts Mitte) wird im normalen Messmodus in der Hauptkammer zum Probengas gegeben. Die Intensität des von den angeregten NO_2 -Molekülen emittierten Lichts wird mit Photomultipliern gemessen (unten Mitte). Die Reduktionskonverter, in denen die verschiedenen NO_y -Komponenten zu NO reduziert werden, sind nicht eingezeichnet. Sie befanden sich flussaufwärts der Teflonnadelventile auf Atmosphärendruck (links oben und rechts oben).

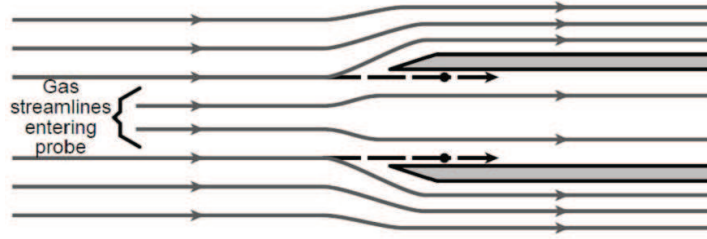


Abbildung 6.2: Schematischer nach vorne gerichteter Einlass mit Stromlinien bei subisokinetischer Probenahme (Krämer und Afchine, 2004). Die Partikel können der Strömung um den Einlass nicht folgen und werden im Einlass angereichert.

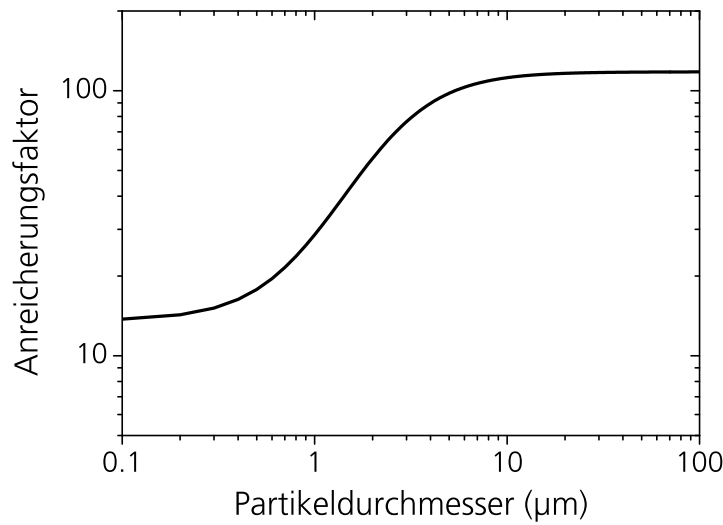


Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Anreicherungs-faktors EF_{NO_y} vom Durchmesser sphärischer Partikel bei subisokinetischer Probenahme und mittleren Bedingungen auf Reise-flughöhe (Gl. 6.1, Belyaev und Levin (1974)).

1974):

$$EF_{\text{NO}_y} = \frac{1.68 St + 0.13}{1.68 St + 1.13} \frac{v_a}{\bar{v}_{\text{einlass}}} + 2 \frac{\bar{v}_{\text{einlass}}}{v_a} \quad (6.1)$$

$$St = \frac{\rho_p d^2 v_a}{18 \eta_{\text{luft}} d_{\text{einlass}}}, \quad (6.2)$$

$\bar{v}_{\text{einlass}}$ ist die Strömungsgeschwindigkeit im Einlass, v_a die Geschwindigkeit der atmosphärischen Strömung, ρ_p die Dichte des Partikels, d der Partikeldurchmesser, η_{luft} die dynamische Viskosität von Luft und d_{einlass} der Durchmesser des Einlasses. Auf Reise-flughöhe ergeben sich für den Learjet Mittelwerte von $\bar{v}_{\text{einlass}} = 1.68 \text{ m s}^{-1}$, $v_a = 198 \text{ m s}^{-1}$, $\rho_p = 920 \text{ kg m}^{-3}$ (Eispartikel), $\eta_{\text{luft}} = 1.42 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$ und $d_{\text{einlass}} = 6.3 \times 10^{-3} \text{ m}$. Für sphärische Partikel resultiert die in Abbildung 6.3 gezeigte Abhängigkeit des Anreicherungs-faktors von der Partikelgröße.

In Zirren ist der mittlere Eispartikeldurchmesser so groß, dass die Größenabhängigkeit der Anreicherung vernachlässigt werden kann. Das Mischungsverhältnis des partikulären

NO_y wird über den maximalen Anreicherungsfaktor berechnet:

$$[\text{NO}_y^{\text{part}}] = ([\text{NO}_y^{\text{forw}}] - [\text{NO}_y^{\text{back}}]) / EF_{\text{NO}_y}^{\text{max}} \quad (6.3)$$

$$EF_{\text{NO}_y}^{\text{max}} = \frac{v_a}{\bar{v}_{\text{einlass}}} \quad (6.4)$$

$[\text{NO}_y^{\text{forw}}]$ und $[\text{NO}_y^{\text{back}}]$ sind die mit dem nach vorne bzw. dem nach hinten gerichteten Einlass gemessenen NO_y -Mischungsverhältnisse. Für den 24.11.2006 folgt beispielsweise $EF_{\text{NO}_y}^{\text{max}} = v_a / \bar{v}_{\text{einlass}} \approx 119 \pm 12$. Da der mittlere Eispartikeldurchmesser vor allem in jungen Kondensstreifen deutlich kleiner sein kann als in Zirren (Schröder et al., 2000), wurde $[\text{NO}_y^{\text{part}}]$ in Kondensstreifen mit Hilfe des größenabhängigen Anreicherungs-faktors (Gleichung 6.1) berechnet. Aerosolpartikel und Eispartikel mit $d < 1 \mu\text{m}$ werden sowohl in den nach vorne als auch in den nach hinten gerichteten Einlass gezogen. Sie sind nicht in $[\text{NO}_y^{\text{part}}]$ enthalten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine gewisse Anzahl an Aerosolpartikeln mit $d > 1 \mu\text{m}$ existiert, die NO_y enthalten. Diese sind im Mittel aber deutlich kleiner als die meisten Eispartikel, sodass sie durch die Größenabhängigkeit des Anreicherungs-faktors weniger stark angereichert werden ($EF_{\text{NO}_y}(3 \mu\text{m}) \approx 0.63 \cdot EF_{\text{NO}_y}^{\text{max}}$). $[\text{NO}_y^{\text{part}}]$ ist also sehr stark dominiert von NO_y in den Eispartikeln und wird im Weiteren als $[\text{NO}_y^{\text{ice}}]$ bezeichnet. Die Unsicherheit des Anreicherungs-faktors wird auf $\pm 20\%$ geschätzt.

6.1.3 Wasser- und Partikelmessung

Die Wassermessungen wurden von Kollegen vom Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Das Gesamtwasser $[\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}]$ wurde mit dem Fast In situ Stratospheric Hygrometer (FISH) gemessen (Zöger et al., 1999, nach vorne gerichteter Einlass). Es setzt sich analog zu NO_y aus dem Wasserdampf $[\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}]$ und dem angereichert gesammelten partikulären Wasser zusammen. Im FISH werden H_2O Moleküle durch Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda < 137 \text{ nm}$ zu angeregtem OH photodissoziiert. Ein Teil dieser angeregten OH-Moleküle kehrt durch Fluoreszenz ($\lambda = 280 - 330 \text{ nm}$) in den Grundzustand zurück. Durch Messung dieser Fluoreszenzstrahlung wird der H_2O Gehalt bestimmt. Der FISH gehört zu der Gruppe der Lyman- α Instrumente. Die Wellenlänge der Strahlung, die zur Photodissoziation von H_2O genutzt wird, liegt in der Nähe der Lyman- α Linie ($\lambda = 121.6 \text{ nm}$).

Zur Messung des Wasserdampfgehalts $[\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}]$ wurde ein abstimmbarer Diodenlaser mit offener Zelle verwendet (OJSTER - Open-path Jülich Stratospheric TDL Experiment). OJSTER misst die Lichtabsorption durch H_2O -Moleküle bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.37 \mu\text{m}$. Die FISH-Messung außerhalb von Wolken wurde zur Kalibration der OJSTER-Daten genutzt. In Zirren wurde $[\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}]$ dadurch im Mittel um $15 \mu\text{mol/mol}$ größer. Die Beziehung $IWC = ([\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}] - [\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}]) / EF_{\text{H}_2\text{O}}$, mit $EF_{\text{H}_2\text{O}} \approx 6$, lieferte den Eiswassergehalt (IWC) in Zirren und Kondensstreifen. Nach Schiller et al. (2008) ist die Nachweisgrenze (NWG) des IWC leicht temperaturabhängig. Für den relativ schmalen Temperaturbereich der CIRrus-III Messungen $210 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$ ist die mittlere $NWG \sim 0.1 \text{ mg m}^{-3}$. Die Unsicherheit des Eiswassergehalts beträgt ungefähr $\pm 15\%$.

Die Größenverteilung der Partikel mit Durchmessern zwischen 2.8 und $29.2 \mu\text{m}$ wurde von der Universität Mainz mit einer FSSP-100 (Forward Scattering Spectrometer Probe, Borrmann et al., 2000) gemessen. Die FSSP-100 misst die Vorwärtsstreuung der Partikel. Unter der Annahme, dass die Partikel sphärisch waren und aus reinem Eis bestanden, wurden sie in sieben Größenintervalle aufgeteilt. Die über den gesamten Größenbereich

integrierte Partikelanzahldichte wurde zur Identifikation von Zirren und Kondensstreifen verwendet (Abschnitt 6.3). Der effektive Partikeldurchmesser (Gl. 6.5, r_p ist der Radius sphärischer Partikel) spielte in der Analyse des Aufnahmeprozesses von HNO_3 in Eis eine Rolle (Kap. 6.5). Die Gesamtunsicherheit des Effektivdurchmessers wird auf $\pm 30\%$ geschätzt.

$$d_{eff} = 2 \frac{\int n(r_p) r_p^3 dr_p}{\int n(r_p) r_p^2 dr_p} \quad (6.5)$$

Die Anzahldichte der Aerosolpartikel mit Durchmessern $> 5\text{ nm}$ wurde mit einem Kondensationskernzähler (MARIE, Universität Mainz) bestimmt. Da Aerosolpartikel mit einem Durchmesser $< 200\text{ nm}$ nicht direkt optisch detektiert werden können, müssen sie künstlich vergrößert werden. Der Probenfluss mit den Aerosolpartikeln wird in einer Sättigungskammer über ein Arbeitsfluid (z.B. n-Butyl-Alkohol) geleitet. Die Gasphase über dem Fluid ist gesättigt. Der Probenfluss trägt das gasförmige Arbeitsfluid mit sich in die Kondensationskammer. Dort wird das Gasgemisch um $20\text{--}30\text{ K}$ abgekühlt. Die Aerosolpartikel wachsen durch Kondensation des Arbeitsfluids ($d > 1\text{ }\mu\text{m}$). Die Temperaturdifferenz zwischen Sättigungs- und Kondensationskammer bestimmt die minimal detektierbare Partikelgröße, die in diesem Fall bei $d = 5\text{ nm}$ lag. Die angewachsenen Aerosolpartikel werden optisch detektiert.

6.2 Bestimmung der HNO_3 -Konzentration

Am 28.11.2006 wurde mit einem Nylonfilter im nach hinten gerichteten Einlass des NO_y -Instruments gemessen. Dieser Filter entfernte HNO_3 aus dem Probengas (Kapitel 3.1). Wenn nicht durch Wolken geflogen wurde, detektierte der nach vorne gerichtete Kanal $[\text{NO}_y^{\text{gas}}]$ und der nach hinten gerichtete Kanal ($[\text{NO}_y^{\text{gas}}] - [\text{HNO}_3^{\text{gas}}]$). Aus der Differenz der beiden Kanäle konnte das $\text{HNO}_3^{\text{gas}}$ -Mischungsverhältnis bestimmt werden. Am 24. und 29. November wurde ohne Nylonfilter gemessen. Das HNO_3 -Mischungsverhältnis in der Gasphase wurde an diesen Tagen aus dem Produkt des mittleren Verhältnisses von $[\text{HNO}_3]$ zu $[\text{NO}_y]$ am 28.11. und dem gemessenen NO_y -Mischungsverhältnis bestimmt (Gl. 6.6).

Der Anteil von HNO_3 an NO_y ist in der Stratosphäre ($\sim 0.6\text{--}0.8$) deutlich größer als in der oberen Troposphäre (Neuman et al., 2001). Deshalb steigt $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]/[\text{NO}_y^{\text{gas}}]$ in der Tropopausenregion an mit zunehmender Höhe. Entscheidend ist hierbei nicht die absolute Höhe, sondern der Abstand zur Tropopause. Da O_3 ein ähnliches Verhalten zeigt, wurde die O_3 -Konzentration als Maß für den Abstand zur Tropopause verwendet. Zirren wurden am 24. und 29. November bei O_3 -Mischungsverhältnissen $< 90\text{ nmol mol}^{-1}$ detektiert. Das mittlere $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]/[\text{NO}_y^{\text{gas}}]$ am 28.11. für Gebiete mit $[\text{O}_3] < 90\text{ nmol mol}^{-1}$ lag bei 0.45 ± 0.2 . Dieser Mittelwert wurde verwendet um aus den NO_y^{gas} -Messungen des 24. und 29.11. das $\text{HNO}_3^{\text{gas}}$ -Mischungsverhältnis zu bestimmen (Gl. 6.6). Talbot et al. (1999) und Neuman et al. (2001) haben sowohl HNO_3 als auch NO_y gemessen und erhielten mittlere $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]/[\text{NO}_y^{\text{gas}}]$ von 0.35 bzw. 0.2–0.5. Die Messungen reichten allerdings herunter bis auf 8 bzw. 7 km Höhe.

$$[\text{HNO}_3^{\text{gas}}](t_o) = \left(\frac{[\text{HNO}_3^{\text{gas}}](t_m)}{[\text{NO}_y^{\text{gas}}](t_m)} \right)_{[\text{O}_3] < 90\text{ nmol/mol}} \cdot [\text{NO}_y^{\text{gas}}](t_o) = 0.45 \cdot [\text{NO}_y^{\text{gas}}](t_o) \quad (6.6)$$

t_o ist der Zeitstempel für die Flüge ohne und t_m für den Flug mit HNO_3 -Filter.

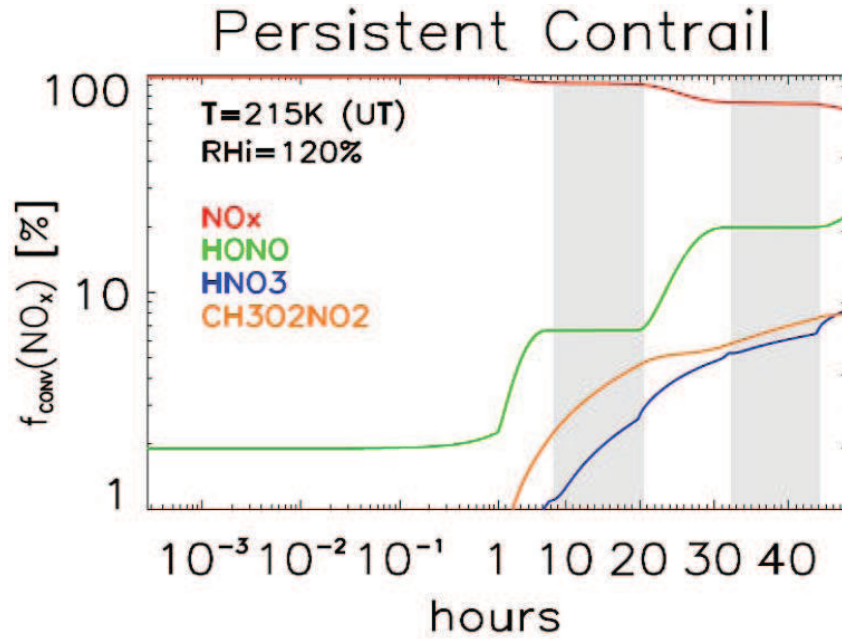


Abbildung 6.4: Simulierte zeitliche Entwicklung des Anteils des emittierten NO_x (HONO , HNO_3 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$) am emittierten NO_y auf der Kondensstreifenachse ($f_{\text{conv}}(\text{NO}_x) = \Delta[\text{NO}_x](t)/\Delta[\text{NO}_y](t)$, $[\text{NO}_x]$ ist jeweils zu ersetzen durch $[\text{HONO}]$, $[\text{HNO}_3]$ bzw. $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2]$) (Meilinger et al., 2005). $\Delta[\text{NO}_y](t)$ ist die Differenz zwischen dem NO_y -Mischungsverhältnis im Kondensstreifen und in der Hintergrundatmosphäre bei einem Kondensstreifenalter t .

In jungen Kondensstreifen ist NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) die dominante NO_y -Komponente, weil es direkt beim Verbrennungsprozess entsteht (Kap. 2.4). Meilinger et al. (2005) zeigen mit einem mikrophysikalischen Abgasfahnenmodell, das eine detaillierte heterogene Aerosol- und Eischemie enthält, dass die chemische Umwandlung in HNO_3 innerhalb der ersten 10 Stunden nach Emission klein ist, was das $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]/[\text{NO}_y^{\text{gas}}]$ Verhältnis angeht ($\lesssim 1\%$) (Abb. 6.4). HNO_3 wird primär durch die Reaktion von NO_2 mit OH gebildet. OH ist allerdings durch heterogene Reaktionen von HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) und durch die Bildung von HONO aus NO und OH stark verarmt. Deshalb bestimmt das Einmischen von HNO_3 aus der Umgebung das $\text{HNO}_3^{\text{gas}}$ -Mischungsverhältnis in den gealterten Kondensstreifen. Popp et al. (2004) haben im jungen Kondensstreifen ($\lesssim 4$ min) bei Temperaturen unterhalb von 205 K eine Verarmung von $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]$ beobachtet wahrscheinlich durch Aufnahme in Partikel. Die Kondensstreifen-Messungen während CIRRUS-III fanden bei Temperaturen zwischen 210 und 220 K statt. Die Kondensstreifen waren deutlich älter und hatten kleinere Eispartikeloberflächendichten. Es wird daher angenommen, dass keine signifikante Verarmung von $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]$ im Kondensstreifen durch Aufnahme in Partikel stattfand. $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]$ in Kondensstreifen wurde durch den Wert unmittelbar ausserhalb der Kondensstreifen angenähert.

Des Weiteren wurde angenommen, dass HNO_3 100% des NO_y in Eispartikeln ausmacht. Die Aufnahme von PAN und HONO in Eispartikel ist vergleichsweise klein (Bartels-Rausch et al., 2002). N_2O_5 spielt am Tag keine Rolle, da dessen Vorläufer NO_3 innerhalb von Sekunden photolysiert wird (Kap. 2.1). Persalpetersäure (HNO_4) könnte einen Teil des NO_y in Eispartikeln ausmachen. Die einzigen direkten Messungen von HNO_4 in der

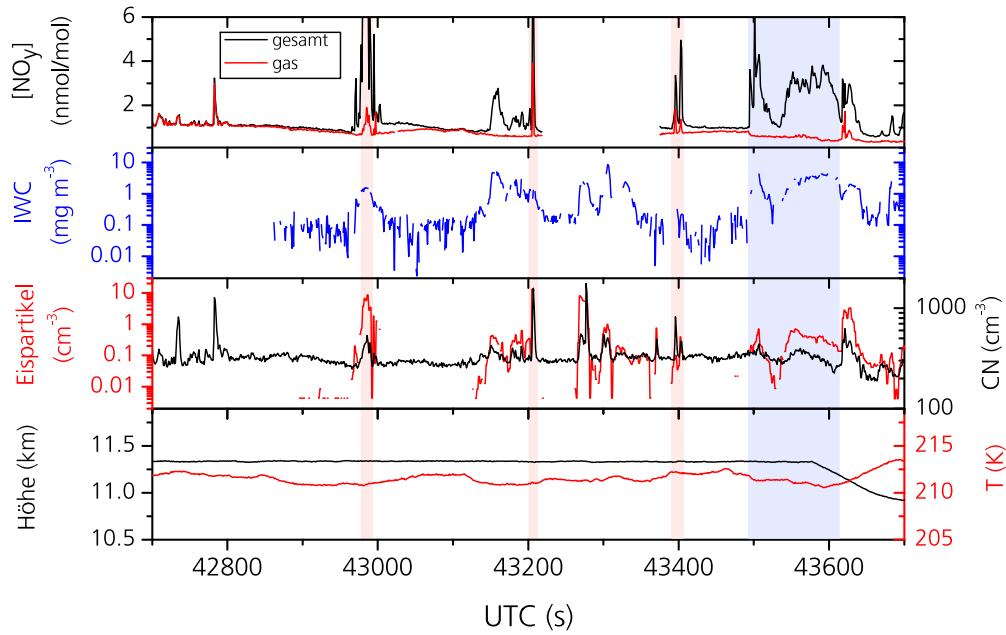


Abbildung 6.5: Typische Signatur von Kondensstreifen (rot schattiert) und Zirren (blau schattiert) gemessen am 24.11.2006. Die Anreicherung des partikulären NO_y ist im Gesamt- NO_y nicht korrigiert. IWC ist der Eiswassergehalt. CN die Anzahlkonzentration von Kondensationskernen mit $d > 5$ nm.

oberen Troposphäre ergaben mittlere Mischungsverhältnisse von $\sim 50 \text{ pmol mol}^{-1}$ (Kim et al., 2007). Der Massenlagerungskoeffizient für HNO_4 auf Eis ist mit 0.15 halb so groß wie derjenige von HNO_3 (Sander et al., 2006). HNO_4 könnte 10 % des NO_y in Eis ausmachen. Der Beitrag ist allerdings unsicher.

6.3 Identifikation von Kondensstreifen und Zirren

Zirren wurden mit Hilfe des IWC und der Eispartikelanzahldichte identifiziert. Es wurde von einer Messung in Zirrus ausgegangen, wenn eines der beiden folgenden Kriterien erfüllt war, ($IWC > 0.25 \text{ mg m}^{-3}$) oder ($0.1 \text{ mg m}^{-3} < IWC < 0.25 \text{ mg m}^{-3}$ und Eispartikelanzahldichte > 0). Das Signal einer typischen Zirruswolke ist in Abbildung 6.5 (blau schattiert) dargestellt.

Die Identifikation von gealterten Kondensstreifen ist dagegen nicht gut automatisierbar. Durch die Verbrennung von Treibstoff in den Flugzeugtriebwerken werden Spurenstoffe wie CO_2 , SO_2 und NO_x sowie Partikel emittiert (Kap. 2.4). Indem diese Emissionen detektiert werden, können Messungen in Abgasfahnen von Flugzeugen in einer Zeitreihe erkannt werden. Zusätzliches Kriterium für Kondensstreifen ist die Anwesenheit von Eispartikeln. Wie in Abschnitt 6.1 erwähnt, wurden während CIRRUS-III die Konzentrationen von NO_y^{gas} und NO_y^{tot} sowie die Anzahldichte der Kondensationskerne und der Eispartikel gemessen. Ausgeprägte, simultane Zu- und Abnahmen dieser Größen innerhalb von Sekunden waren das Auswahlkriterium für Kondensstreifen (Abb. 6.5, rote Schat-

tierung). Als Untergrenzen wurden $\Delta[\text{NO}_y^{\text{gas}}] = 0.1 \text{ nmol mol}^{-1}$ und $\Delta CN = 100 \text{ cm}^{-3}$ gesetzt. Es handelt sich jeweils um die Erhöhung des Signals über den atmosphärischen Hintergrund in unmittelbarer Umgebung des Kondensstreifens. Unter den Annahmen, dass die emittierten Spurenstoffe und Partikel homogen verdünnt wurden mit der Zeit und dass die Kondensstreifen durch ihren Kern beprobt wurden, entsprechen diese Grenzwerte Kondensstreifenaltern von ca. 12 h (Schumann et al., 1998; Anderson et al., 1999):

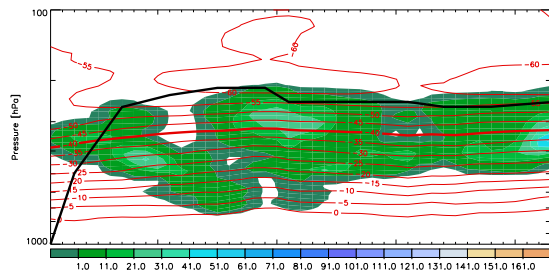
$$t_{\text{plume}}(\text{s}) = \frac{525(\text{nmol/mol})}{\Delta[\text{NO}_y^{\text{gas}}](\text{nmol/mol})^{1.25}} \quad (6.7)$$

Diese Altersbestimmung ist aus folgenden Gründen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Kondensstreifen standen nicht im Fokus der CIRRUS-III Kampagne und wurden nur zufällig beprobt. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass sie in variablen Winkeln und Abständen zur Kondensstreifenachse gekreuzt wurden. Mit zunehmendem Alter und Abstand zur Kondensstreifenachse nehmen die Konzentrationen der emittierten Substanzen ab. Sowohl die räumliche Struktur als auch die Verdünnung von Kondensstreifen sind sehr inhomogen. Zusätzlich ist die Flugverkehrsdichte über Mitteleuropa so hoch, dass sich Kondensstreifen überlagern können. Folglich handelt es sich bei den angegebenen Kondensstreifenaltern um eine grobe Abschätzung.

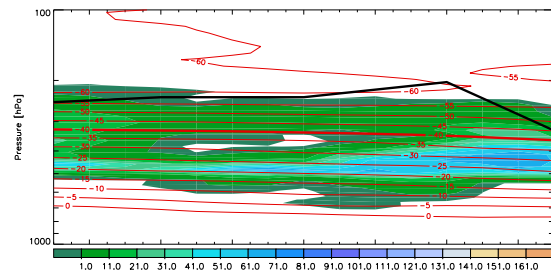
Wir betrachten natürliche Zirren als Eiswolken in der oberen Troposphäre, die innerhalb der letzten 12 h nicht durch Flugverkehrsemissionen beeinflusst worden sind. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass in diesem Datensatz auch ältere Kondensstreifen enthalten sind. Die meisten der detektierten Kondensstreifen waren in dünne Zirren eingebettet. In 79 % der Fälle war vor und hinter dem Kondensstreifen entweder das FISH- oder das FSSP-Signal > 0 , was auf die Anwesenheit von Eispartikeln hindeutet. 53 % der Kondensstreifen lagen in Zirren, die das am Anfang dieses Abschnitts genannte robuste Zirruskriterium erfüllen. Aus statistischen Gründen konnten die Eigenschaften von Kondensstreifen, die in wolkenfreier Luft auftraten nicht mit denen von Kondensstreifen, die in Zirren eingebettet waren, verglichen werden.

6.4 HNO₃-Partitionierung und Eiswassergehalt in Kondensstreifen und Zirren

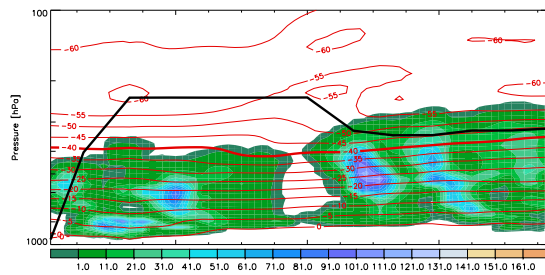
Aus Analysen des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) geht hervor, dass am 24. und 29. November die oberen Regionen frontaler Zirren beprobt wurden. Die Messungen des 28.11. stammen aus etwas tieferen Zirrusregionen. Abbildung 6.6 zeigt vertikale Schnitte des Eiswassergehalts entlang der Flugpfade. Die ECMWF-Analysen des *IWC* liegen alle drei Stunden vor. Ausgehend von diesen Zeitpunkten wurden Vertikalschnitte für einen Zeitraum von -1.5 bis +1.5 h entlang der Flugpfade erstellt. An dem Ort, an dem sich der Learjet zu einer bestimmten Zeit befunden hat, wurde das vertikale Profil des *IWC* zum Analysezeitpunkt eingetragen. Die horizontale Ausdehnung der Zirren ist in Abbildung 6.7 anhand des *IWC* auf Flugfläche 330 (FL330) dargestellt. FL330 entspricht einer Druckfläche, die 33 000 Fuß über der Referenzdruckfläche (1013.25 hPa) liegt. Die Druckabnahme mit der Höhe wird durch die ICAO-Standardatmosphäre definiert (ICAO - International Civil Aviation Organization). Die gezeigten Horizontalschnitte stammen also aus einer Höhe von ca. 10 km.



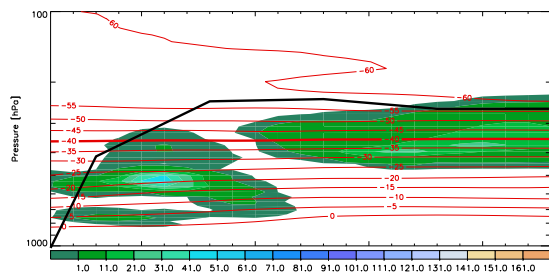
(a) 24.11.2006, 12 Uhr



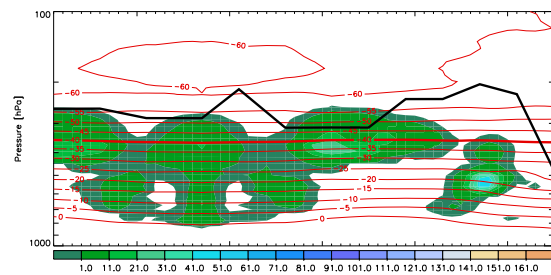
(b) 24.11.2006, 15 Uhr



(c) 28.11.2006, 15 Uhr

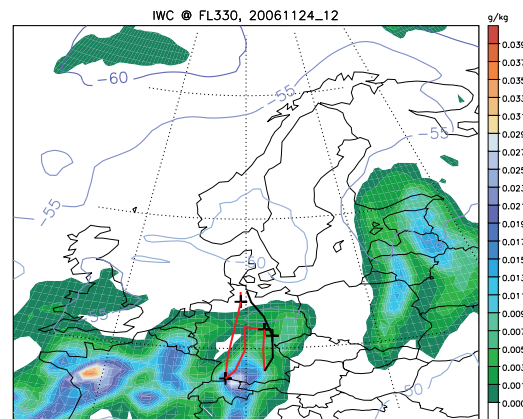


(d) 29.11.2006, 9 Uhr

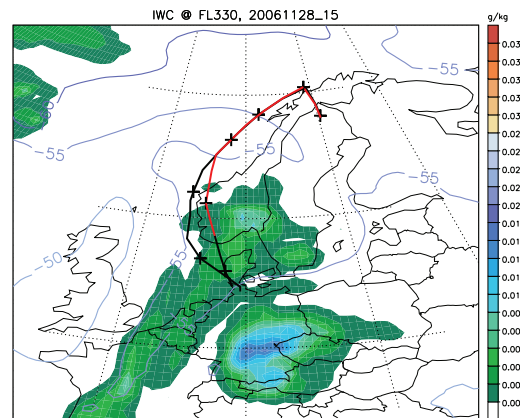


(e) 29.11.2006, 12 Uhr

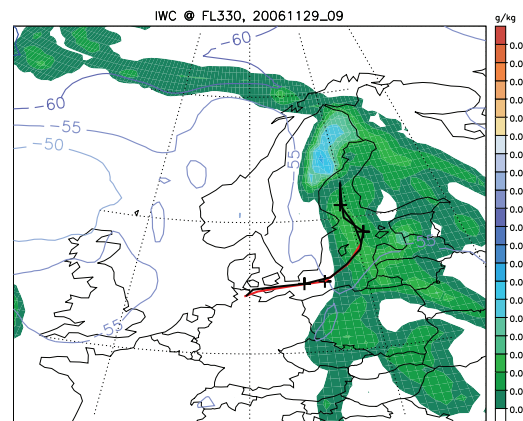
Abbildung 6.6: Vertikalschnitte des Eiswassergehalts (farbcodiert in g/kg) entlang der Flugpfade aus ECMWF-Analysen (F. Weidle, H. Wernli (Universität Mainz)). Die Flughöhe des Learjet ist als schwarze Linie eingetragen. Das Temperaturfeld ist mit Hilfe der roten Isolinien dargestellt.



(a) 24.11.2006, 12 Uhr



(b) 28.11.2006, 15 Uhr



(c) 29.11.2006, 9 Uhr

Abbildung 6.7: ECMWF-Analysen des Eiswassergehalts (farbcodiert in g/kg) auf der Flugfläche FL330, was einer Höhe von gut 10 km entspricht (F. Weidle, H. Wernli (Universität Mainz)). Die Linie kennzeichnet den Flugpfad des gesamten Tages während der rote Abschnitt die Position des Learjet im Zeitraum -1.5 bis $+1.5$ h relativ zum Analysezeitpunkt markiert. Das Temperaturfeld ist in Form von Isolinien dargestellt.

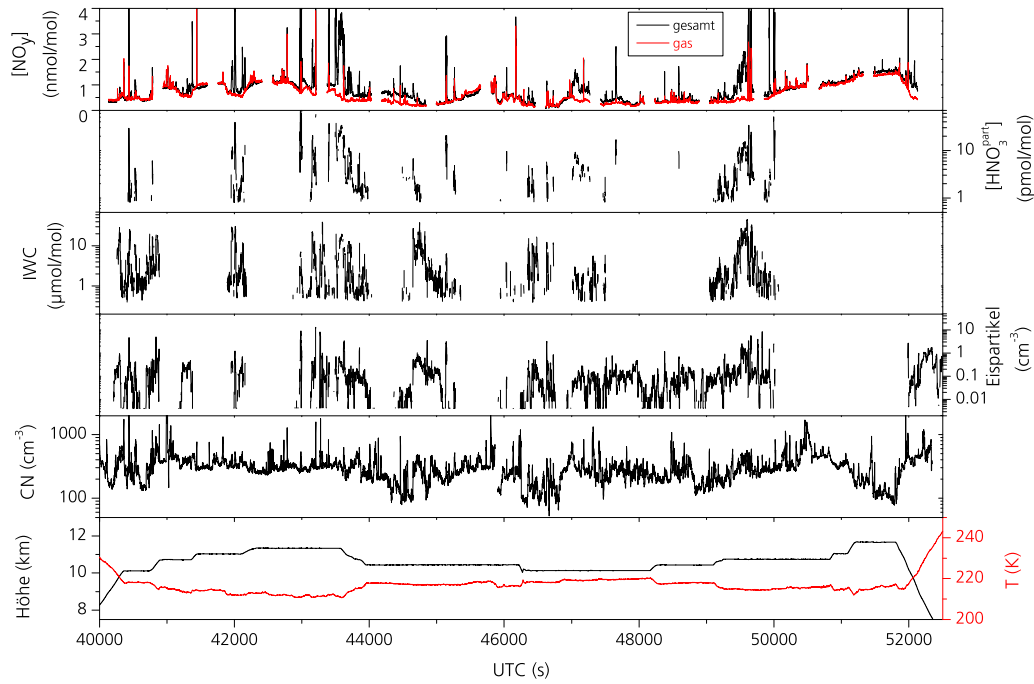


Abbildung 6.8: Übersicht über den Flug am 24.11.2006. Dargestellt sind die Mischungsverhältnisse von NO_y , des partikulären HNO_3 , des Eiswassergehalts (IWC), die Anzahl- und die Eispartikelanzahldichte mit Durchmessern zwischen 2.8 und $29.2 \mu\text{m}$, die Anzahl- und die Kondensationskerne mit Durchmessern $> 5 \text{ nm}$ sowie die Flughöhe und die Temperatur.

Abbildung 6.8 zeigt eine Übersicht über den Flug am 24.11.2006 über Deutschland. In dieser Abbildung sind Zeitreihen der für diese Studie relevanten Größen dargestellt. In $[\text{NO}_y]$ sind die zahlreichen Kondensstreifenmessungen als scharfe Spitzen zu erkennen. Die Zeitreihen des IWC und der Eispartikelanzahldichte zeigen, dass über weite Strecken in Zirren gemessen wurde.

6.4.1 HNO_3 -Partitionierung

Für die Ozonchemie ist der Anteil des gesamten HNO_3 , der in Eispartikeln gebunden ist (Gl. 6.8, im Folgenden als HNO_3 -Partitionierung bezeichnet), wichtig, da er durch Sedimentation umverteilt werden kann.

$$\phi = \frac{[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]}{[\text{HNO}_3^{\text{tot}}]} = \frac{[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]}{[\text{HNO}_3^{\text{ice}}] + [\text{HNO}_3^{\text{gas}}]} \quad (6.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser HNO_3 -Partitionierung ist im oberen Fenster von Abbildung 6.9 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Anteil des eisgebundenen HNO_3 am Gesamt- HNO_3 ab. Die Abhängigkeit stimmt mit früheren Messungen überein (Dreiecke). Allerdings liegt ein Großteil der ϕ -Werte in Zirren (graue Punkte) unterhalb der Mittelwerte vergangener Messkampagnen. Das ist wahrscheinlich auf die verhältnismäßig kleinen IWC s bei CIRRU-III (Abb. 6.9, unteres Fenster) und die positive Korrelation zwischen der HNO_3 -Partitionierung und dem IWC zurückzuführen.

(Krämer et al., 2008). Des Weiteren waren die HNO₃-Partialdrücke ($4.7 \times 10^{-8} \pm 1.3 \times 10^{-8}$ hPa ~ 0.2 nmol/mol) größer als der Mittelwert der anderen Kampagnen (2×10^{-8} hPa) (Kärcher und Voigt, 2006). Da der lokal gemessene HNO₃-Partialdruck in Form von $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]$ im Nenner von Gleichung 6.8 steht, nimmt die Partitionierung ab mit zunehmendem $[\text{HNO}_3^{\text{gas}}]$. $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]$ ist zwar von der HNO₃^{gas}-Konzentration abhängig, aber nicht nur von der Konzentration an der Messstelle, sondern auch von der Konzentration über den Eispartikeln während der Wachstumsphase (Kap. 6.5).

Die Mittelwerte über Temperaturintervalle von 2 K zeigen, dass die Partitionierung in Kondensstreifen (rote Quadrate) höher ist als in Zirren (schwarze Quadrate). Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen von ϕ zeigen den Unterschied deutlich (Abb. 6.10 a). Während die Eispartikel in Kondensstreifen im Temperaturbereich zwischen 211 und 220 K im Mittel 6 % des gesamten HNO₃ beinhalten, waren es in Zirren nur 3 %. Zwölf junge Kondensstreifen mit $\Delta[\text{NO}_y^{\text{gas}}] > 0.75$ nmol mol⁻¹, was einem Alter von weniger als einer Stunde entspricht, hatten ein ϕ von 9 %. Die Menge an HNO₃, die in den Eispartikeln von Kondensstreifen enthalten war, entspricht im Mittel einem Mischungsverhältnis in der Gasphase $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]$ von 14 pmol mol⁻¹, verglichen mit 6 pmol mol⁻¹ in Zirren. Die jungen Kondensstreifen hatten ein $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]$ von 21 pmol mol⁻¹. Die größeren Mengen an partikulärem HNO₃ in Kondensstreifen im Vergleich zu Zirren könnten auf Unterschiede im Eisbildungsprozess zurückzuführen sein (Kap. 6.5).

6.4.2 HNO₃/H₂O in Eispartikeln

Das Molverhältnis von HNO₃ zu H₂O in Eispartikeln (μ , Gl. 6.9) zeigt an, wie hoch die HNO₃-Konzentration im Eis ist.

$$\mu = \frac{[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]}{[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]} \quad (6.9)$$

Für das Verständnis des HNO₃-Aufnahmeprozesses ist μ eine sehr hilfreiche Größe (Kap. 6.5). Das mittlere Fenster von Abbildung 6.9 illustriert die Temperaturabhängigkeit des HNO₃ zu H₂O Molverhältnisses in Eispartikeln von Kondensstreifen (rote Punkte) und Zirren, die keinen sichtbaren Flugverkehrseinfluss zeigen (graue Punkte). Über den gesamten Temperaturbereich betrachtet, nimmt $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ zu mit abnehmender Temperatur. Dieser Trend ist darauf zurückzuführen, dass mit sinkender Temperatur die Wahrscheinlichkeit abnimmt, dass auf der Eispartikeloberfläche adsorbierte HNO₃ Moleküle wieder desorbieren.

Die Kurven sind Ergebnisse des Trapping-Modells von Kärcher et al. (2009) (Kap. 2.3.2). Sie stellen das durch Trapping (Abschnitt 6.5) erzeugte Mischungsverhältnis von HNO₃ zu H₂O in den Eispartikeln (μ_∞ in Gl. 6.11) dar. Die gestrichelte Kurve wurde mit einem HNO₃-Partialdruck von 3×10^{-8} hPa berechnet. Die durchgezogene Kurve zeigt μ_∞ bei einem HNO₃-Partialdruck von 6×10^{-8} hPa. Das simulierte Molverhältnis nimmt mit zunehmendem HNO₃-Partialdruck leicht zu. Das Modell verwendet temperaturabhängige, mittlere Eispartikelwachstumsraten. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Wachstumsrate zu, was eine Abnahme von μ_∞ zur Folge hat.

Zwischen 211 und 220 K stimmen Messungen und Modell sehr gut überein. Einzig die Temperaturabhängigkeit von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ ist in den Modellkurven etwas deutlicher ausgeprägt als in den mittleren gemessenen Zirruswerten (schwarze Quadrate). Die Abweichungen einzelner Datenpunkte (graue Punkte) von den Modellkurven ist wahrscheinlich auf die individuelle Vergangenheit der Eispartikel zurückzuführen. Der HNO₃-

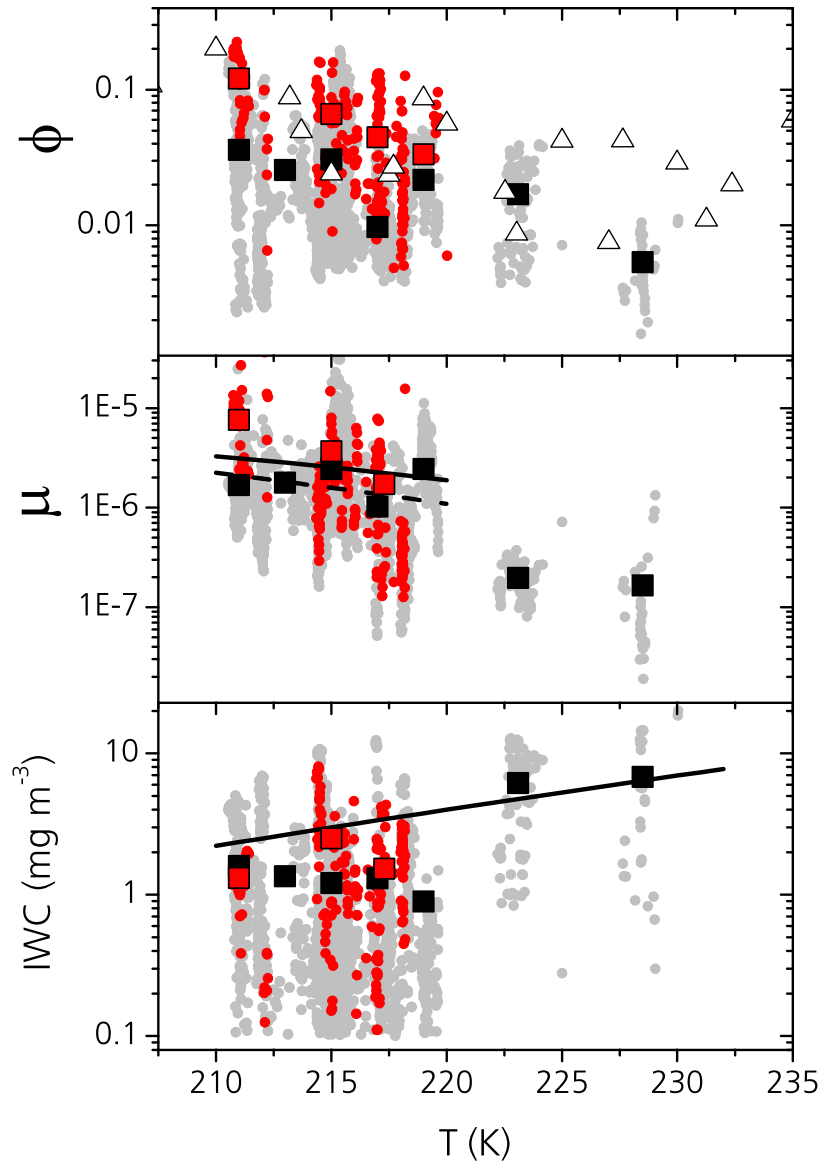


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des Anteils von eisgebundenem HNO_3 am gesamten HNO_3 ($\phi = [\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{HNO}_3^{\text{tot}}]$) (oben), des Molverhältnisses von HNO_3 zu H_2O in Eispartikeln ($\mu = [\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$) (Mitte) und des Eiswassergehalts (IWC) in Kondensstreifen (rote Punkte) und Zirren (graue Punkte). Die Quadrate sind Mittel über 2 K Temperatur Intervalle. Für μ und IWC in Kondensstreifen liegt das Zentrum des Intervalls bei 217.3 K (anstatt bei 217 K) um die Messungen bei T knapp oberhalb von 218 K zu erfassen. Die offenen Dreiecke sind Mittelwerte vergangener Messkampagnen (Voigt et al., 2006). Die Kurven im mittleren Fenster sind Ergebnisse des Trapping Modells (Kärcher et al., 2009) für HNO_3 -Partialdrücke von 3×10^{-8} hPa bzw. 6×10^{-8} hPa und $T = 216$ K. Die Kurve im unteren Fenster stellt eine Klimatologie des Eiswassergehalts für mittlere Breiten dar, basierend auf in-situ-Messungen (Schiller et al., 2008).

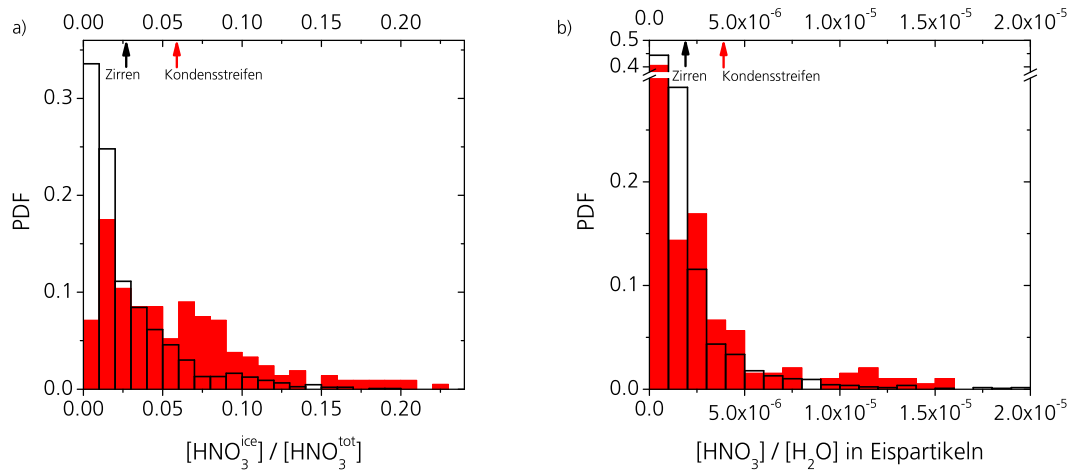


Abbildung 6.10: Normalisierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der HNO_3 -Partitionierung $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{HNO}_3^{\text{tot}}]$ (a) und des Molverhältnisses von HNO_3 zu H_2O in Eispartikeln (b) für Kondensstreifen (rot) und Zirren (transparent). Die Pfeile zeigen die jeweiligen Mittelwerte für den Temperaturbereich an, in dem Kondensstreifen aufgetreten sind (211-220 K).

Partialdruck und die Wachstumsgeschwindigkeit der Eispartikel während der gesamten Lebenszeit der Eispartikel bestimmen $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$, nicht nur die Bedingungen am Messort. Zusätzlich kann $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ in kleinen Eispartikeln von der Zusammensetzung des gefrierenden Aerosols beeinflusst sein (Kap. 6.5).

Die niedrigen $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ für $T > 220 \text{ K}$ deuten an, dass diese Eiskristalle bei kleinen HNO_3 -Partialdrücken gewachsen sind. Der relativ hohe Eiswassergehalt könnte ein Indiz dafür sein, dass eine beträchtliche Anzahl großer Eispartikel aus dem an HNO_3 verarmten Wachstumsgebiet in die Messregion sedimentiert ist. Trotz dieser nichtlokalen Effekte liegen die Messungen oberhalb der durch das Trapping Modell definierten unteren Grenze für $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ (Kärcher und Voigt, 2006).

Der Mittelwert von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ in Kondensstreifen von 4×10^{-6} ist ungefähr doppelt so hoch wie der zugehörige Wert in Zirren (2×10^{-6}). Dieser Unterschied wird in der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Abb. 6.10 b) sichtbar. Verantwortlich für die Differenz sind vor allem die Messungen bei Temperaturen unterhalb von 215 K, die auch eine große HNO_3 -Partitionierung aufweisen (Abb. 6.9, oben). Die Ursachen werden in Kapitel 6.5 dargelegt.

6.4.3 Eiswassergehalt

Der IWC in Kondensstreifen und Zirren ist in Abbildung 6.9 (unten) gegen die Temperatur aufgetragen. Verglichen mit der in-situ-Klimatologie von Schiller et al. (2008), die auf einer Vielzahl von Messungen in mittleren Breiten beruht, wurden während CIRRUS-III unterhalb von 220 K (24. und 29.11.2006) kleinere Eiswassergehalte gemessen. Dafür gibt es mehrere Gründe. In dieser Studie wurden sehr dünne Zirren berücksichtigt ($IWC > 0.1 \text{ mg m}^{-3}$), wenn die Partikelsonde (FSSP-100) gleichzeitig Eispartikel beobachtet hat (Kap. 6.1). Die Messungen des 24. und 29.11. stammen aus den oberen Regionen frontaler Zirren (Abb. 6.6 a, b, d, e). In diesen Regionen findet häufig Eispartikelnukleation statt. Große Partikel sedimentieren aus dieser Gegend aus und halten dadurch den IWC

klein. Des Weiteren könnte die Einmischung trockener Luft von oben den *IWC* beeinflussen. Schließlich ist zu bemerken, dass das Flugzeug innerhalb der Integrationszeit der *IWC*-Messung 200 m zurücklegt. Innerhalb dieser Distanz können wolkenfreie Abschnitte auftreten, die den *IWC* der Zirren bei der Mittelung reduzieren.

Die Klimatologie von Schiller et al. (2008) umfasst Messungen aus allen Bereichen von Zirren und liegt daher oberhalb der *IWCs* von CIRRUS-III (bei $T < 220 \text{ K}$) (Abb. 6.9, unten). Oberhalb von 220 K (28.11.2006) fanden die Messungen tiefer im Zirrus statt (Abb. 6.6 c). Die Mittelwerte stimmen besser mit der in-situ-Klimatologie überein.

Die beprobten Kondensstreifen haben im Kampagnenmittel einen leicht höheren *IWC* (1.8 mg m^{-3}) als die Zirren (1.3 mg m^{-3}). Der Eiswassergehalt der jungen Kondensstreifen beträgt 2.9 mg m^{-3} . Eine Abschätzung, die auf Large-Eddy-Simulationen der Wirbelschleppenentwicklung beruht (Gerz et al., 1998), zeigt, dass die H_2O -Emissionen der Flugzeuge nach einigen Minuten keine Bedeutung mehr für den *IWC* in Kondensstreifen haben: Ein typisches großes Passagierflugzeug hat einen Treibstofffluss ($F_{\text{fuel},m}$) von 10 t h^{-1} . Der Emissionsindex von H_2O ($EI_{\text{H}_2\text{O}}$) ist $1.25 \text{ kg kg}_{\text{fuel}}^{-1}$ und die typische Fluggeschwindigkeit (TAS - true air speed) beträgt 250 m s^{-1} . Mit den in Gerz et al. (1998) angegebenen Querschnitten des primären Nachlaufs (A_{plume}) kann der Beitrag des emittierten Wasserdampfs zum *IWC* abgeschätzt werden (Gl. 6.10, Tabelle 6.1). Es wird angenommen, dass der gesamte vom Flugzeug emittierte Wasserdampf in die Eispartikel aufgenommen wird und diese sich homogen über den Querschnitt des primären Nachlaufs verteilen.

$$IWC = \frac{F_{\text{fuel},m} EI_{\text{H}_2\text{O}}}{TAS A_{\text{plume}}} \quad (6.10)$$

Der Großteil des Wassers in den Eispartikeln der persistenten Kondensstreifen stammt

t_{plume}	1 s	20 s	80 s	5 min	1 h
$A_{\text{plume}} (10^4 \text{ m}^2)$	0.05	0.3	0.5	5	20
$IWC (\text{mg m}^{-3})$	28	4.6	2.8	0.28	0.069

Tabelle 6.1: Abschätzung des Eiswassergehalts *IWC*, der aus der H_2O -Emission eines typischen, großen Passagierflugzeugs resultiert (Gl. 6.10). t_{plume} ist das Abgasfahnenalter und A_{plume} der Querschnitt des primären Nachlaufs. Es wird angenommen, dass der gesamte vom Flugzeug emittierte Wasserdampf in die Eispartikel aufgenommen wird und diese sich homogen über den Querschnitt des primären Nachlaufs verteilen.

also aus der Umgebungsluft. Es ist zu erwarten, dass Unterschiede im Eiswassergehalt zwischen Kondensstreifen und Zirren im Laufe der Zeit verschwinden.

6.4.4 Eispartikelkonzentration und Vergleich von Kampagnenmittelwerten

Deutliche Unterschiede zwischen Kondensstreifen und Zirren existieren in der Anzahldichte der Eispartikel mit Durchmessern zwischen 2.8 und $29.2 \mu\text{m}$. Während in Kondensstreifen im Mittel 1.5 Partikel pro cm^3 gemessen wurden, waren es in Zirren im Mittel nur 0.2 Partikel pro cm^3 . Das Zerplatzen großer ($d > 200 \mu\text{m}$) Eispartikel an der Stirnseite der FSSP-Sonde (*engl.* shattering) ist ein bekanntes Problem (Heymsfield, 2007; De Reus

	Zirren	Kondensstreifen	Kondensstreifen (Alter < 1 h)
$[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{HNO}_3^{\text{tot}}]$	3 %	6 %	9 %
$[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$	2×10^{-6}	4×10^{-6}	4×10^{-6}
IWC (mg m ⁻³)	1.3	1.8	2.9
Eispartikelanzahldichte (cm ⁻³)	0.2	1.5	3.8

Tabelle 6.2: Vergleich der mittleren HNO₃-Partitionierung, HNO₃/H₂O-Molverhältnisse in Eispartikeln, Eiswasssergehalte (IWC) und Eispartikelanzahldichten ($2.8 < d < 29.2 \mu\text{m}$) in Zirren, Kondensstreifen und jungen Kondensstreifen ($\Delta[\text{NO}_y^{\text{gas}}] > 0.75 \text{ nmol mol}^{-1}$).

et al., 2009). Dabei können zahlreiche kleine Eispartikelbruchstücke entstehen, die die gemessene Eispartikelanzahldichte künstlich erhöhen. Der Effekt des "shattering" auf die oben genannten Werte dürfte begrenzt sein, da die großen Eispartikel durch Sedimentation aus den oberen Bereichen der Zirren (Messungen am 24. und 29.11.2006) entfernt werden und ihre Anzahldichte dadurch sehr klein ist.

Tabelle 6.2 fasst die Kampagnenmittelwerte der wichtigen Größen noch einmal zusammen.

6.5 HNO₃-Aufnahme in wachsende Eispartikel - Kondensstreifen als atmosphärisches Labor

Auf Grund der begrenzten Menge an Kondensstreifenendaten ist nicht klar, ob die systematischen Unterschiede in der HNO₃-Partitionierung und im HNO₃/H₂O-Molverhältnis in Eispartikeln (Abschnitt 6.4) repräsentativ sind. Dennoch ermöglichen die Kondensstreifenendaten einen vertieften Einblick in den HNO₃-Aufnahmeprozess. Im Laufe des Alterungsprozesses von persistenten Kondensstreifen wachsen die Eispartikel in eisübersättigter Luft an (Schröder et al., 2000). Wenn also $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ gegen die Größe der Eispartikel aufgetragen wird, so kann dadurch die zeitliche Entwicklung von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ beim Wachstumsprozess der Eispartikel verfolgt werden.

Abbildung 6.11 zeigt $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ in Kondensstreifen als Funktion des Effektivdurchmessers der Eispartikel. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind die abgeschätzten Gesamtfehler der Mittelwerte von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ und d_{eff} . Es wird angenommen, dass die in Abschnitt 6.1 genannten Gesamtfehler der Einzelmessungen der verschiedenen Messgrößen überwiegend systematischer Natur sind. Sie werden deshalb vollständig als systematische Fehler fortgepflanzt und gehen direkt in die Mittelwerte von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ ein. Der absolute Gesamtfehler der Mittelwerte von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ wird mit Hilfe der Taylorformel für Funktionen mit mehreren Variablen berechnet. Es werden nur die linearen Glieder berücksichtigt. Bei dem so errechneten Gesamtfehler der Mittelwerte von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ ($\sim \pm 57\text{--}84\%$) handelt es sich folglich um eine sehr konservative Abschätzung. Das Alter der Kondensstreifen wurde basierend auf Schröder et al. (2000) zugeordnet. Wenn das Kondensstreifenalter mit Gleichung 6.7 berechnet wird, deutet sich eine ähnliche Beziehung zwischen Kondensstreifenalter und Effektivdurchmesser der Eispartikel an. Die geringe Anzahl an Daten lässt allerdings keine verlässliche Aussage zu. In jungen, persistenten Kondensstreifen wachsen die Eispartikel primär durch Aufnahme von H₂O aus der Gasphase (Depositionswachstum). Die Messungen zeigen eine klare Tendenz, dass $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ mit zunehmendem Effektivdurchmesser abnimmt. Jun-

ge Kondensstreifen mit effektiven Eispartikeldurchmessern von $\sim 7 \mu\text{m}$ haben mittlere $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse $\mu \approx 10^{-5}$. Ältere Kondensstreifen mit Effektivdurchmessern $> 10 - 15 \mu\text{m}$ zeigen dagegen Werte, die dem Mittel in Zirren ($\sim 2 \times 10^{-6}$) Nahe kommen.

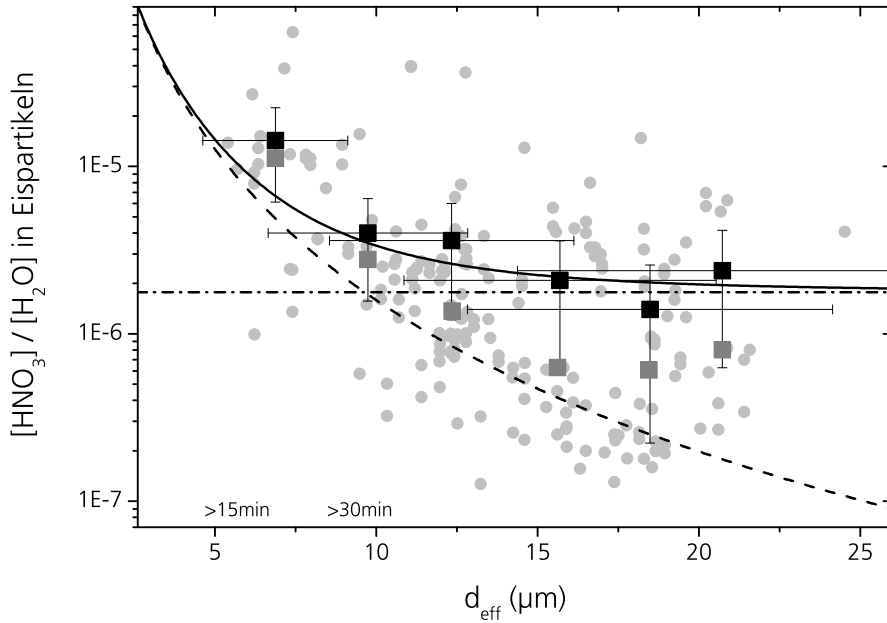


Abbildung 6.11: Molverhältnis von HNO_3 zu H_2O in Eispartikeln von Kondensstreifen (μ) gegen den effektiven Eispartikeldurchmesser. Die schwarzen (grauen) Quadrate sind Mittelwerte (Mediane) über $3 \mu\text{m}$ Größenintervalle. Die eingezeichneten Gesamtfehler von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ resultieren aus einer konservativen Fehlerabschätzung (siehe Text). Durchmesser $> 20 \mu\text{m}$ sind durch die Obergrenze der FSSP-100 von $29.2 \mu\text{m}$ mit einer großen Unsicherheit behaftet. Ungefähre Kondensstreifenalter wurden basierend auf Schröder et al. (2000) zugeordnet. Die Kurven sind Ergebnisse des Trapping Modells - die durchgezogene Linie repräsentiert Gleichung 6.11, die gestrichelten Linien stellen Grenzfälle dar, die im Text genauer beschrieben sind.

Mit Kondensstreifenkampagnenmitteln für die Temperatur (216 K) und den HNO_3 -Partialdruck ($\sim 5 \times 10^{-8} \text{ hPa}$) berechnet das Trapping-Modell (Kärcher et al., 2009) ein mittleres $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis von $\mu_\infty \approx 2 \times 10^{-6}$, was konsistent mit den Beobachtungen in Zirren (Abb. 6.9, Mitte und Abb. 6.10, rechts) und den Daten der älteren Kondensstreifen (Abb. 6.11) ist. Eine Erhöhung des HNO_3 -Partialdrucks im Modell würde μ nicht signifikant erhöhen, da die Aufnahme von HNO_3 während des Trappings durch eine Oberflächenbedeckung von einer Monolage (10^{15} Moleküle pro cm^2) nach oben limitiert ist. Aus diesem Grund können die hohen Molverhältnisse in jungen Kondensstreifen ($> 10^{-5}$) nicht durch Trapping von HNO_3 aus der Umgebung durch die wachsenden Eispartikel in Kondensstreifen erklärt werden.

Wie kommt es also zu diesen hohen Molverhältnissen? Wahrscheinlich werden bei der Kondensstreifenbildung bereits hohe HNO_3 -Konzentrationen in die gefrierenden Aerosolpartikel aufgenommen, sodass das $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis in den jungen Eispartikeln (Durchmesser $\sim 1 \mu\text{m}$) sehr hoch ist (Abb. 6.12). Durch das anschließende De-

positionswachstum der Partikel nimmt der Durchmesser der Eispartikel zu ($1\text{--}10\ \mu\text{m}$). Dabei steigt die Menge an HNO_3 in den Eispartikeln durch Trapping von $\text{HNO}_3^{\text{gas}}$ nur leicht (Abb. 6.13). Diese beiden Effekte sorgen dafür, dass μ in dieser Phase der Kondensstreifenentwicklung abnimmt. Im weiteren Verlauf des Partikelwachstums wird das anfänglich hohe $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis immer unbedeutender. $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ wird dann durch das Trapping von HNO_3 dominiert. Diese Prozesse werden durch die Modellkurven in Abbildung 6.11 illustriert.

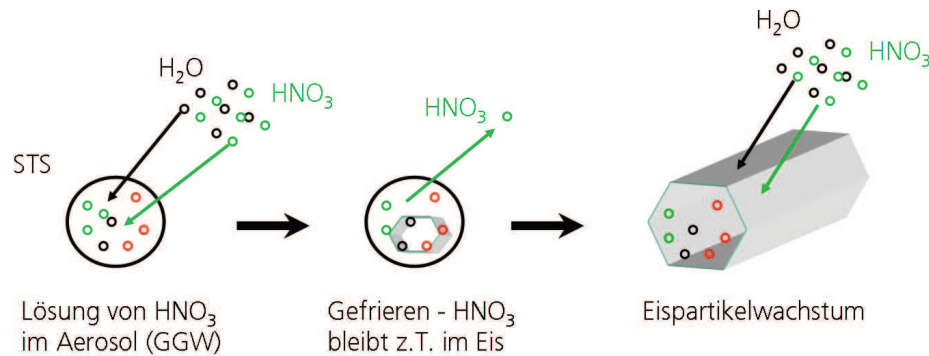


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des Verhaltens von HNO_3 vor, während und nach dem Gefrieren eines ternären Lösungströpfchens (Details siehe Text).

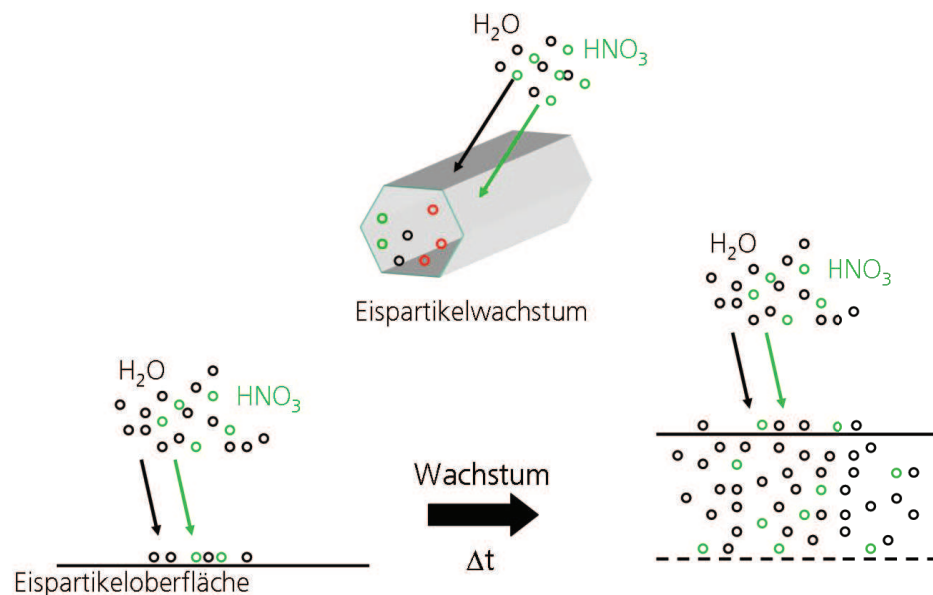


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Adsorption von HNO_3 auf der Oberfläche eines Eispartikels und des Vergrabens von HNO_3 -Molekülen im wachsenden Eispartikel durch gleichzeitige Deposition von Wasser aus der Gasphase.

Bevor die Modellergebnisse im Detail betrachtet werden, soll angemerkt werden, dass Voigt et al. (2007) die hohen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse ($\sim 5 \times 10^{-5}$) in entstehenden Zirrusseispartikeln, die während der TROCCINOX-Kampagne beobachtet wurden, auf ähnliche Weise erklärt haben. Die Messungen fanden bei Temperaturen um 202 K statt. Die HNO_3 -Partialdrücke waren ähnlich groß wie bei CIRRUS-III. In diesem Fall wurden

die hohen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse wahrscheinlich durch das Lösen großer Mengen HNO_3 im flüssigen Schwefelsäureaerosol bei tiefen Temperaturen verursacht. Wenn beim Gefrieren ungefähr die Hälfte des gelösten HNO_3 in den Eispartikeln enthalten bleibt, ergeben sich Molverhältnisse von ~ 0.01 als Anfangswert für $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ in wachsenden Eispartikeln. Der gleiche Prozess könnte auch in Kondensstreifen von staten gehen.

Die Oberfläche des gefrierenden Aerosols, die Eisübersättigung und die HNO_3 -Partialdrücke sind während der Kondensstreifenbildung höher als in der Entstehungsphase eines Zirrus. Eispartikel in Kondensstreifen bilden sich aus Partikeln in der Abgasfahne, die effektiv HNO_3 lösen, bevor sie gefrieren (Kärcher, 1996). Für $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ in jungen Kondensstreifeneispartikeln spielt es keine große Rolle, ob die Eispartikel durch homogenes Gefrieren von $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Tröpfchen oder durch heterogenes Gefrieren von Rußpartikeln, die mit $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ gecoatet sind, entstanden sind. Unter der Annahme, dass sich die flüssigen Schwefelsäuretröpfchen ($d_0 \approx 0.75 \mu\text{m}$) bei 215 K und einem HNO_3 -Partialdruck von 2×10^{-6} hPa (entspricht ungefähr 10 nmol mol^{-1}) im thermodynamischen Gleichgewicht befunden haben, ergibt sich $\mu_0 \approx 0.03$ als $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis im gefrierenden Aerosol. Der genannte HNO_3 -Partialdruck ist konsistent mit Simulationen der Chemie in Abgasfahnen von Flugzeugen (Kärcher et al., 1996). μ_0 bestimmt ungefähr das Anfangsmolverhältnis der entstehenden Kondensstreifeneispartikel. Die Entwicklung von μ im Kondensstreifen ist als Funktion des effektiven Eispartikeldurchmessers d gegeben durch (Kärcher und Voigt, 2006; Voigt et al., 2007):

$$\mu = \mu_0 \frac{1}{1 + \aleph} + \mu_\infty \frac{\aleph}{1 + \aleph}, \quad \aleph = \kappa \left(\frac{d}{d_0} \right)^3. \quad (6.11)$$

κ ist das Verhältnis der Dichten von Eis und gefrierendem Aerosolpartikel, d_0 der Anfangsdurchmesser der Eispartikel und μ_∞ das getrappte $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis. Der Verdünnungsfaktor $\aleph$ wird durch das Depositionswachstum schnell $\gg 1$. Der erste Summand von Gleichung 6.11 beschreibt die anfängliche Abnahme von $\mu \propto 1/d^3$ durch Aufnahme von H_2O (gestrichelte Kurve in Abb. 6.11). Dieser Beitrag wird kleiner als der zweite Summand (Trapping), wenn $d > 10 \mu\text{m}$ wird. Ab diesem Punkt nähert sich das Molverhältnis dem durch das Trapping bestimmten Wert an, $\mu \rightarrow \mu_\infty$ (Punkt-Strich-Kurve in Abb. 6.11).

Abgesehen von der anfänglichen Wachstumsphase direkt nach der Eisnukleation sind gealterte Zirruseispartikel gewöhnlich so groß, dass die Aerosolkomponente (1. Term in Gl. 6.11) sehr klein ist im Vergleich zur Trapping-Komponente (2. Term) (Kärcher und Voigt, 2006). In persistenten Kondensstreifen kann die Aerosolkomponente eine wichtigere Rolle spielen, da die mittleren Eispartikeldurchmesser durch die größere Anzahldichte an Eispartikeln kleiner bleiben. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten ist dieses einfache Aufnahmmodell in der Lage den beobachteten Trend der mittleren Molverhältnisse $\mu(d)$ in alternden Kondensstreifen gut zu erklären. Abweichungen einzelner Datenpunkte von der Modellkurve, die aus Mittelwerten berechnet wird, sind durch die Variabilität der Anfangs- und Umgebungsbedingungen nachvollziehbar. Ein Teil der Datenpunkte mit Effektivdurchmessern von $10\text{--}20 \mu\text{m}$ folgt der gestrichelten Kurve, die die Verdünnung des anfänglich hohen $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ durch Aufnahme von H_2O beschreibt, ohne dass dabei HNO_3 getrappt wird. Diese Eispartikel sind wahrscheinlich in Gebieten mit sehr kleinem HNO_3 -Partialdruck gewachsen, eventuell im Innern von Kondensstreifen, das einerseits übersättigt war, aber andererseits nur wenig $\text{HNO}_3^{\text{gas}}$ enthielt, was durch ineffizientes Einmischen von HNO_3 aus der Umgebung verursacht werden kann.

Kapitel 7

Schlussfolgerungen und Ausblick

Der Aufbau von AIMS

Im Lauf dieser Arbeit wurde ein Massenspektrometer zur flugzeuggetragenen Messung von HNO_3 und HONO auf dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO aufgebaut (AIMS - Atmospheric chemical Ionization Mass Spectrometer). Die Ionisation der HNO_3 - und HONO -Moleküle erfolgt chemisch durch Reaktion mit SF_5^- -Ionen.

In Laborversuchen wurde das Massenspektrometer charakterisiert. Dazu gehörte die experimentelle Bestimmung der Totzeit und der Massendiskriminierung. Die Totzeit wird routinemäßig bei jeder Datenauswertung korrigiert. Es wird diskutiert, wie die aus der Kinetik der im Strömungsrohr ablaufenden Ionen-Molekül-Reaktionen abgeleitete Gleichung zur Datenauswertung vereinfacht werden kann. Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass die maximale Genauigkeit der Messung erzielt wird, wenn das Verhältnis der Zählraten von primärer Produktion zu Eduktion unter Berücksichtigung der Totzeit und der Massendiskriminierung kleiner als 0.1 ist.

Die im Labor bestimmte Nachweisgrenze (3σ) für HNO_3 beträgt 86 pmol mol^{-1} für eine zeitliche Auflösung von 1 s. Die Genauigkeit (Gesamtfehler) ist $\pm 24\%$ und die Präzision (statistischer Fehler) $\pm 5\%$ bei einem HNO_3 -Mischungsverhältnis von $1.9 \text{ nmol mol}^{-1}$. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die HNO_3 -Messung für typische Feuchten der UTLS ($5\text{--}150 \mu\text{mol mol}^{-1}$) feuchteunabhängig ist und dass die Beeinflussung der HNO_3 -Messung durch Ozon ebenfalls vernachlässigt werden kann.

Basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche wurden die Einzelkomponenten des Messsystems in einem HALO-Rack zusammengestellt. Es wurde eine Einlassleitung entworfen, die die Interaktion von HNO_3 mit den Wänden klein hält und Untergrundmessungen und HNO_3 -Kalibrationen im Flug ermöglicht. Es wurden in Zusammenarbeit mit OPTIMARE Zulassungsdokumente erstellt, die den Einsatz von AIMS auf HALO ermöglichen. Sobald HALO betriebsbereit ist, steht flugzeuggetragene HNO_3 - und HONO -Messungen mit AIMS nichts mehr im Weg.

Durch die Laborversuche wurde deutlich, wie die HNO_3 -Messung weiter verbessert werden kann. Eine tiefere Nachweisgrenze für HNO_3 ist zu erreichen, indem der durch die radioaktive Ionenquelle verursachte Untergrund reduziert wird. Die Verwendung einer alternativen Ionenquelle (z.B. Entladungsquelle) ist in Erwägung zu ziehen. Wenn HNO_3 auch in anderen Ionenquellen produziert wird, könnte Ammoniak zum Ionenquellenfluss zugegeben oder die Quelle mit Natriumhydrogencarbonat beschichtet werden. Die Genauigkeit der HNO_3 -Messung kann durch eine isotopische Kalibration im Flug verbessert

werden. Veränderungen der HNO_3 -Konzentration in der Einlassleitung durch Adsorption an und Desorption von den Wänden könnten durch eine permanente isotopische Kalibration berücksichtigt werden. Zusätzlich könnte eine permanente Zugabe von isotopischem HNO_3 für eine Passivierung der Einlassleitung sorgen und damit die Transmission des atmosphärischen HNO_3 durch die Einlassleitung verbessern.

Erste erfolgreiche HONO-Messungen mit AIMS

Die ersten erfolgreichen Messungen mit AIMS fanden durch die verspätete Inbetriebnahme von HALO am Europäischen Photoreaktor (EUPHORE) in Valencia statt. Die HONO-Vergleichskampagne FIONA bot die Gelegenheit, die mit AIMS gemessenen HONO-Konzentrationen mit den Messungen anderer Instrumente zu vergleichen. Bei den offenen Vergleichsmessungen wurden HONO-Mischungsverhältnisse zwischen einigen zehn pmol mol^{-1} und 20 nmol mol^{-1} gemessen. Die Messungen fanden unter sehr trockenen (H_2O -Mischungsverhältnis = $30 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$) und äußerst feuchten ($14\,000 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$) Bedingungen statt. Trotz dieser schwierigen Messbedingungen zeigen die vorläufigen Messergebnisse (FIONA fand im Mai dieses Jahres statt), dass die von AIMS gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse innerhalb von $\pm 20\%$ mit dem Median von 9 weiteren HONO-Messungen übereinstimmen. Mit einer feuchteabhängigen Kalibration und Untergrundmessung kann mit AIMS auch bei hohen Feuchten, wie sie in der planetaren Grenzschicht auftreten, genau HONO gemessen werden.

Flugzeugmessungen der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel

Während der CIRRUS-III Flugzeugmesskampagne wurden gasförmiges NO_y , NO_y in Eispartikeln, Eiswassergehalte und Eispartikelgrößenverteilungen in Kondensstreifen und Zirren in mittleren Breiten nahe der Tropopause gemessen. Die Temperaturen und HNO_3 -Partialdrücke waren in Bereichen von 210–230 K bzw. $3\text{--}6 \times 10^{-8} \text{ hPa}$. Die beobachtete HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel in den oberen Regionen von frontalen Zirren bestätigt bisherige flugzeuggetragene Messungen (Voigt et al., 2006).

Im Mittel haben Kondensstreifen bei Temperaturen zwischen 211 und 220 K doppelt so viel eisgebundenes HNO_3 enthalten wie Zirren (14 pmol mol^{-1} bzw. 6 pmol mol^{-1}). Dadurch war auch der Anteil des HNO_3 in Eispartikeln am Gesamt- HNO_3 deutlich höher in Kondensstreifen (6 %) als in Zirren (3 %). In jungen Kondensstreifen betrug dieser Anteil sogar 9 %. Die gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse in Eispartikeln überstiegen 10^{-5} in Kondensstreifen mit kleinem effektivem Eispartikeldurchmesser. In (vermutlich älteren) Kondensstreifen mit größeren Eispartikeln näherte sich das Molverhältnis dem in Zirren gemessenen Mittelwert von 2×10^{-6} . Über alle Kondensstreifen gemittelt war das $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ in Kondensstreifen ungefähr doppelt so groß wie in Zirren.

Die Daten zeigen, dass das $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis in Eispartikeln abnimmt mit zunehmender Eispartikelgröße. Es ist wahrscheinlich, dass der effektive Eispartikeldurchmesser in jungen Kondensstreifen klein ist und im Laufe des Alterungsprozesses zunimmt. Somit kann hier eine zeitliche Entwicklung verfolgt werden. Das Verhalten von $[\text{HNO}_3^{\text{ice}}]/[\text{H}_2\text{O}^{\text{ice}}]$ wurde durch die Aufnahme von relativ großen HNO_3 -Mengen in das gefrierende Aerosol bei der Kondensstreifenbildung und das anschließende Vergraben von

relativ kleinen HNO_3 -Mengen aus der Umgebungsluft in die wachsenden Kondensstreifeneispartikel erklärt. In Kondensstreifen mit Effektivdurchmessern $< 10 \mu\text{m}$, die wahrscheinlich weniger als 1 h alt sind, werden die HNO_3 -Konzentrationen im Eis also zum Teil durch die NO_x - und OH-Emissionsindizes der Triebwerke bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Studie deuten an, dass die Aufnahme von HNO_3 in Eispartikel von Kondensstreifen nicht zu einer signifikanten Denoxifizierung im Kondensstreifen führt. Die Auswirkungen der NO_x -Emissionen des Luftverkehrs auf die Atmosphäre und das Klima werden durch den genannten Prozess wahrscheinlich nur in geringem Maße beeinflusst. Die in dieser Arbeit gezeigte mittlere HNO_3 -Partitionierung in Zirren von 3%, die mit früheren Messungen übereinstimmt, legt den Schluss nahe, dass bei typischen Temperaturen in mittleren Breiten keine signifikante Denitrifizierung der oberen Troposphäre durch sedimentierende Eispartikel zu erwarten ist.

Motiviert durch diese Studie, können Kondensstreifen als ein atmosphärisches Labor zur Untersuchung der HNO_3 -Aufnahme während des Eispartikelwachstums betrachtet werden. Messungen der gasförmigen und eisgebundenen Salpetersäure in Kondensstreifen können einen Beitrag zu einem verbesserten Prozessverständnis der HNO_3 -Aufnahme in atmosphärische Eispartikel leisten, da der Bildungszeitpunkt der Eiskristalle bekannt ist. Die genaue Kenntnis dieses Prozesses ist essentiell um den Einfluss der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel von Zirren auf die Ozonchemie global berechnen zu können.

Ausblick

Es werden weitere gezielte Flugzeugmessungen in Kondensstreifen bekannten Alters zur Überprüfung der hier gezeigten Ergebnisse benötigt. Eine direkte Messung der HNO_3 -Konzentration (AIMS) in der Gasphase und in Eispartikeln könnte die Unsicherheit der Ergebnisse reduzieren. Gleichzeitig sollte die Eispartikelgrößenverteilung mit einer umfassenden Instrumentierung gemessen werden, die Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und $300 \mu\text{m}$ umfasst. Die Kapazität von HALO mit bis zu 15 wissenschaftlichen Instrumenten an Bord zu fliegen eröffnet hier neue Möglichkeiten.

Durch die große Reichweite ($\sim 8000 \text{ km}$) und maximale Flughöhe ($\sim 15.5 \text{ km}$) von HALO können Regionen wie die tropische Tropopausenschicht erreicht werden. In der tropischen Tropopausenschicht kann die vertikale Umverteilung von HNO_3 durch die tiefen Temperaturen und großen Zirrenbedeckungsgrade deutlich größer sein als in mittleren Breiten. Zusätzlich könnte eine signifikante HNO_3 -Bildung über die bisher als unwichtig erachtete Reaktion von NO mit HO_2 stattfinden.

Im Abgasstrahl von Flugzeugen und in Kondensstreifen kann eine simultane Messung von HONO (AIMS), HNO_3 (AIMS) und NO_y (Chemilumineszenzdetektor) Informationen über die NO_x -Prozessierung liefern, die einen wertvollen Beitrag bei der Validierung und Weiterentwicklung von Plume-Modellen leisten können.

Mit AIMS können zeitlich hochaufgelöste HNO_3 und HONO-Messungen an Klimakammern, wie dem EUPHORE in Valencia oder der AIDA in Karlsruhe durchgeführt werden, die zu einer Verbesserung des Verständnisses atmosphärenrelevanter Prozesse wie der HNO_3 -Aufnahme in Eis beitragen können.

HONO-Feldmessungen bieten ebenfalls interessante Perspektiven für AIMS. Die meisten HONO-Instrumente haben eine Zeitauflösung von Minuten. Mit AIMS kann HONO

mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s gemessen werden. Zusammen mit Turbulenzmessungen könnten hochfrequente HONO-Messungen am Boden zur Bestimmung von HONO-Flüssen genutzt werden. Diese könnten Aufschluss über noch nicht bekannte starke HONO-Quellen geben.

Anhang A

Der Taupunktspiegel CR-2

Messprinzip

Der Taupunkt T_d ist die Temperatur, auf die Luft bei konstantem Druck gebracht werden muss, damit sie im Gleichgewicht mit einer ebenen Oberfläche reinen Wassers ist. Bei dieser Temperatur beträgt die relative Feuchte der Luft in Bezug auf Wasser 100 % - die Luft ist mit Wasserdampf gesättigt. Der Frostpunkt T_f wird analog für Eis definiert. Genauso wie der Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Wasser oder Eis eine reine Funktion der Temperatur ist (Abb. A.1, links), hängen Taupunkt und Frostpunkt nur vom Wasserdampfpartialdruck ab (Abb. A.1, rechts). Mit Hilfe der Gleichungen A.1 (Murphy und

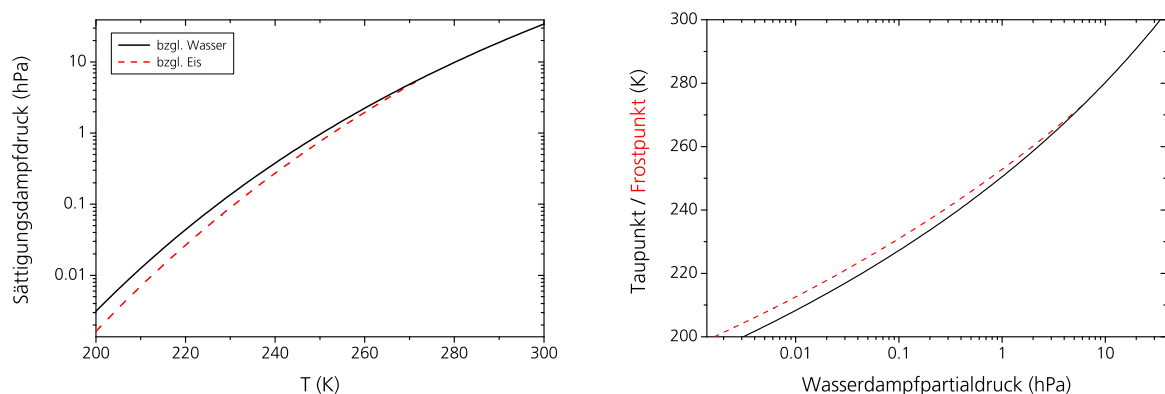


Abbildung A.1: Links: Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Wasser (schwarz durchgezogen) und Eis (rot gestrichelt) in Abhängigkeit der Temperatur. Rechts: Taupunkt (schwarz durchgezogen) und Frostpunkt (rot gestrichelt) als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks.

Koop, 2005) und A.2 (Koop et al., 2000) können sowohl die Sättigungsdampfdrücke in Bezug auf Wasser bzw. Eis bei einer bestimmten Temperatur als auch die Wasserdampf-

partialdrücke aus gemessenen Frostpunkten oder Taupunkten berechnet werden:

$$e_i = \exp \left(9.550426 - \frac{5723.265}{T_f} + 3.53068 \cdot \ln(T_f) - 0.00728332 \cdot T_f \right) \quad (\text{A.1})$$

$$e_w = e_i \cdot \exp \left(-\frac{210368 + 131.438 \cdot T_d - 3323730/T_d - 41729.1 \cdot \ln(T_d)}{8.314 \cdot T_d} \right) \quad (\text{A.2})$$

Es gibt neben den genannten Gleichungen zahlreiche weitere Formeln zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks. Eine Übersicht mit Angaben zur Genauigkeit der verschiedenen Gleichungen ist in Murphy und Koop (2005) gegeben.

Der genannten Definition entsprechend basiert das Messprinzip des Taupunktspiegels CR-2 auf einem Gleichgewicht zwischen Gasphase (Wasserdampf im Probengas) und flüssiger oder fester Phase (Wasser- oder Eisschicht auf einem goldbeschichteten Spiegel). Im Gleichgewicht ist der Nettofluss von Wassermolekülen zwischen Gasphase und Kondensatschicht auf dem Spiegel gleich Null. Die Temperatur des Spiegels entspricht dann dem Tau- bzw. Frostpunkt. Für das Erreichen und Halten des Gleichgewichts ist ein thermo-optischer Regelkreis verantwortlich (Abb. A.2). Eine Diode emittiert Licht, die von der Schicht auf dem Spiegel zu einem Phototransistor reflektiert wird. Das empfangene Signal wird mit einem Sollwert verglichen. Die Abweichung vom Sollwert bestimmt, wie stark die Heizspule, die am Stempel des Spiegels sitzt, heizen soll. Die Heizspule arbeitet gegen eine permanente Kühlung durch einen Stirlingmotor an. Ein Beispiel: wenn die Temperatur des Spiegels zu hoch ist, verdunstet ein Teil des Wassers auf dem Spiegel. Dadurch reflektiert der Spiegel stärker. Das vom Phototransistor empfangene Signal liegt oberhalb des Sollwerts. Die Regelung reduziert die Heizleistung der Spule. Der Spiegel kühlt sich ab. Die Kondensatschicht baut sich wieder etwas auf, bis sie nach mehreren dieser Zyklen im Gleichgewicht mit der Gasphase ist. Eine PID-Regelung (Proportional-Integral-Differential) sorgt dafür, dass die Spiegeltemperatur schnell und exakt die Taupunkttemperatur erreicht.

Vergleichsmessungen im Labor

Im März 2009 wurden am Forschungszentrum Jülich Vergleichsmessungen zwischen dem für Flugzeugmessungen konzipierten CR-2 und zwei Labortaupunktspiegeln (MBW DP30) durchgeführt. Die Labortaupunktspiegel haben eine deutlich größere Ansprechzeit als der CR-2, sind aber sehr genau. Ziel der Vergleichsmessungen war es die Genauigkeit des CR-2 bei konstanten Feuchten zu bestimmen und mögliche systematische Fehler zu identifizieren. Der Druck über dem Spiegel des CR-2 war ca. 260 hPa. Die Labortaupunktspiegel haben bei einem Druck von ungefähr 2030 hPa gemessen. Da die drei Instrumente bei unterschiedlichen Drücken operierten, werden die aus den Frostpunkt- und Druckmessungen berechneten H₂O-Mischungsverhältnisse verglichen (Abb. A.3).

Die mit dem DP30-1 gemessenen H₂O-Mischungsverhältnisse bei niedrigen Feuchten oszillieren mit einer konstanten Amplitude von 4.5 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ (links, graue Kurve). Die Messungen sind unbrauchbar für einen Vergleich. Der DP30-2 zeigt das für Taupunktspiegel typische Einschwingverhalten nach großen Feuchtesprüngen. Es wird vom thermo-optischen Regelkreis verursacht. Auf Grund der kleineren Ansprechzeit sind im CR-2-

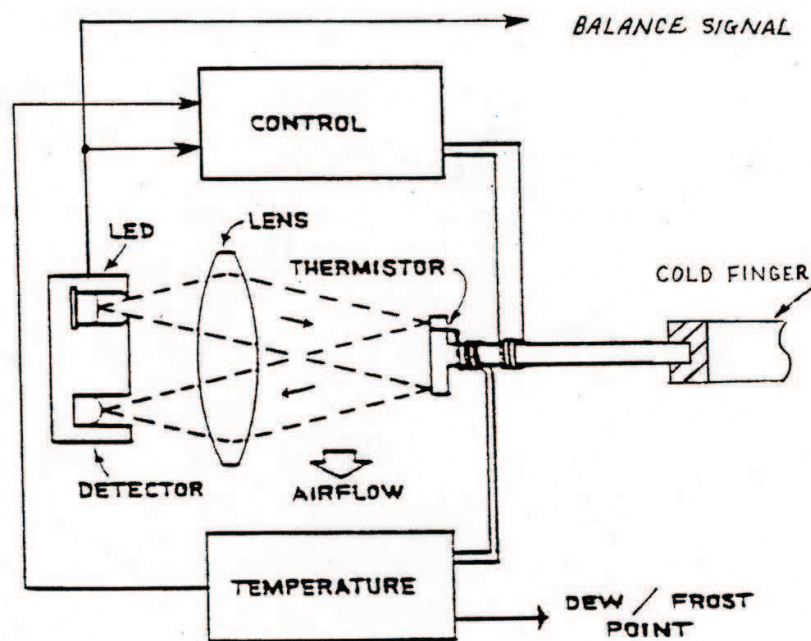


Abbildung A.2: Schema des Taupunktspiegels CR-2. Das von der LED ausgestrahlte Licht wird von der Linse fokussiert, vom Spiegel (ggf. mit Wasser- oder Eisschicht) reflektiert und vom Detektor gemessen. Die Temperatur des Spiegels wird mit einem Thermistor gemessen. Um den Stempel, der den Stirlingmotor mit dem Spiegel verbindet, ist eine Heizspule gewickelt. Die genannten Komponenten bilden einen thermo-optischen Regelkreis.

Signal höherfrequente Variationen zu sehen. Im Mittel stimmen die Messungen des CR-2 ($[\text{H}_2\text{O}] = 9.5 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bzw. $T_f = -70.46^\circ\text{C}$) und des DP30-2 ($[\text{H}_2\text{O}] = 9.7 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bzw. $T_f = -70.34^\circ\text{C}$, umgerechnet auf CR-2-Druck) bei den tiefen Feuchten, die in der unteren Stratosphäre auftreten, innerhalb der Genauigkeit der beiden Instrumente (Herstellerangabe des systematischen Fehlers jeweils $\pm 0.1^\circ\text{C}$) überein. Die Standardabweichung des Frostpunktes des CR-2 ist mit $\pm 0.17^\circ\text{C}$ etwas größer als der systematische Fehler.

Die Übereinstimmung zwischen CR-2 und DP30-1/2 ist auch bei H_2O -Mischungsverhältnissen, die typisch für die obere Troposphäre sind, innerhalb der Genauigkeit der Instrumente (Abb. A.3, rechts). Das mittlere vom CR-2 gemessene H_2O -Mischungsverhältnis ist $93.4 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und der mittlere Frostpunkt ist -53.97°C . Die entsprechenden Werte für den DP30-2 sind $[\text{H}_2\text{O}] = 93.9 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bzw. $T_f = -53.92^\circ\text{C}$. Die Mittelwerte des DP30-1 liegen zwar etwas tiefer bei $[\text{H}_2\text{O}] = 91.7 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bzw. $T_f = -54.11^\circ\text{C}$, stimmen aber dennoch unter Berücksichtigung des systematischen Fehlers mit den Mitteln des CR-2 und des DP30-2 überein. Bei Mittelung des CR-2 Frostpunktes über die letzten 4 min und 30 s der Messung beträgt die Standardabweichung $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Flugzeuggetragene Feuchtemessungen

Der Taupunktspiegel CR-2 ist auf Grund seines Messprinzips nicht für schnelle Feuchtemessungen (1s-Auflösung) im Flug geeignet. Je nach Feuchte und Feuchteänderung sind Ansprechzeiten zwischen wenigen Sekunden und einer Minute möglich. Der Vorteil

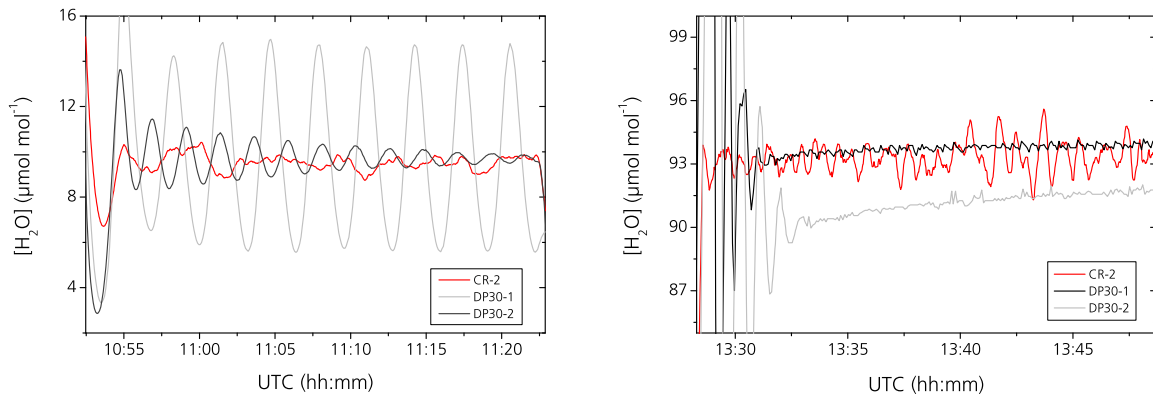


Abbildung A.3: Vergleich zwischen CR-2 (rot) und zwei Labortaupunktspiegeln (DP30-1 (grau) und DP30-2 (schwarz)) bei typischen Feuchten der unteren Stratosphäre (links) und oberen Troposphäre (rechts). Die H_2O -Mischungsverhältnisse wurden aus den gemessenen Frostpunkten und Drücken berechnet.

von Taupunktspiegeln besteht darin, dass sie, wenn sie keine technischen Mängel aufweisen, nicht kalibriert werden müssen. Wenigstens in Flugphasen, in denen keine starken Änderungen des Wasserdampfpartialdrucks auftreten, kann der mit dem CR-2 gemessene Frostpunkt als Referenzfeuchte verwendet werden.

Bei flugzeuggestützten Feuchtemessungen mit Einlassleitung ist es von entscheidender Bedeutung, dass das Einlasssystem keine Lecks aufweist. Da sowohl der Druck als auch der Wasserdampfpartialdruck in der Flugzeugkabine deutlich höher sind als in der Einlassleitung, können bereits kleine Lecks zu positiven systematischen Fehlern des Tau-/Frostpunkts führen. Ein Lecktest des finalen Einlasssystems ist unbedingt notwendig.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der CR-2 in Betrieb genommen, mit Labortaupunktspiegeln verglichen und bei der CONCERT-Kampagne im Herbst 2008 erstmalig für flugzeuggestützte Messungen auf der DLR-Falcon eingesetzt (Voigt et al., 2010). Das H_2O -Mischungsverhältnis wurde mit Hilfe des CR-2 und des Lyman- α Instruments FISH (Kap. 6.1.3) gemessen. Abbildung A.4 (oberes Fenster) zeigt die während des Fluges am 20.11.2008 in der oberen Troposphäre gemessenen Feuchten. Die Messungen fanden bei Temperaturen zwischen 216 und 228 K statt (Abb. A.4, unteres Fenster). Die Übereinstimmung der beiden Feuchteinstrumente ist zu Beginn des Fluges innerhalb $\pm 10\%$ (Abb. A.4 und A.5). Ab UTC = 35 000 s sind die CR-2-Mischungsverhältnisse systematisch ca. 5 % höher als die FISH-Messungen. Die Streuung bleibt über den Flug hinweg konstant bei $\pm 10\%$. Die Überschwinger, die nach starken Feuchteänderungen teilweise im CR-2-Signal auftreten, sind auf die Regelung und die Trägheit der Temperaturantwort des Spiegels zurückzuführen. Durch eine weitere Verbesserung der Regelung kann die Amplitude der Überschwinger und die Ansprechzeit reduziert werden.

Weitere Feuchtemessungen auf der Falcon wurden im Zuge der Volcanic Ash Flüge durchgeführt (Schumann et al., 2010), die nach dem Ausbruch des Eyjafjallajökull (Island) stattfanden. In Abbildung A.6 (oberes Fenster) sind die H_2O -Mischungsverhältnisse dargestellt, die während des Fluges am 2.5.2010 mit dem CR-2 (rot, laufende 21s-Mittel) und dem Lyman- α -Instrument der Falcon (1s-Werte) detektiert wurden. Die Regelung

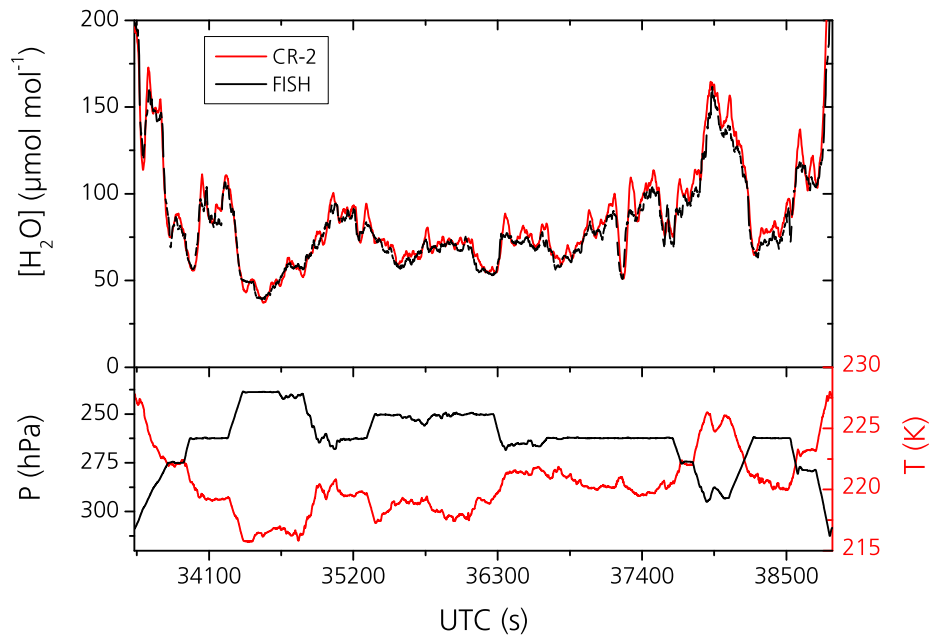


Abbildung A.4: Vergleich der mit dem CR-2 (rot, 2s-Mittel) und dem Lyman- α Instrument FISH (schwarz, 2s-Mittel) gemessenen H_2O -Mischungsverhältnisse für den CONCERT-Flug am 20.11.2008 (Voigt et al., 2010).

des CR-2 war bei dieser Messung nicht ideal eingestellt. Der Proportionalanteil der PID-Regelung hatte im Vergleich zum Integralanteil ein zu starkes Gewicht, sodass Oszillationen der Spiegeltemperatur mit einer Periode von ungefähr 20 s auftraten. Durch die Mittelwertbildung konnte das Signal geglättet werden. Die Messungen fanden bei Drücken zwischen 1000 und 350 hPa und Temperaturen zwischen 280 und 233 K statt (Abb. A.6, unteres Fenster). Die H_2O -Mischungsverhältnisse reichten von über $7000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bis $62 \mu\text{mol mol}^{-1}$. Die Übereinstimmung der beiden Instrumente ist über weite Strecken innerhalb $\pm 10\%$. Die schnellen Feuchteänderungen bei $\text{UTC} = 57\,500 \text{ s}$ können mit dem CR-2 nicht erfasst werden.

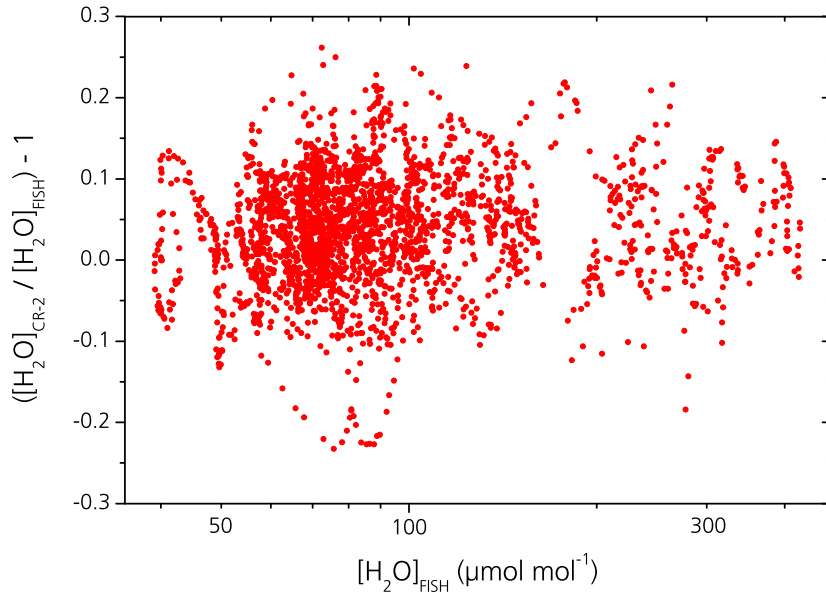


Abbildung A.5: Relative Abweichung der vom CR-2 gemessenen H_2O -Mischungsverhältnisse von den H_2O -Mischungsverhältnissen des FISH bei den verschiedenen Feuchten für den CONCERT-Flug am 20.11.2008.

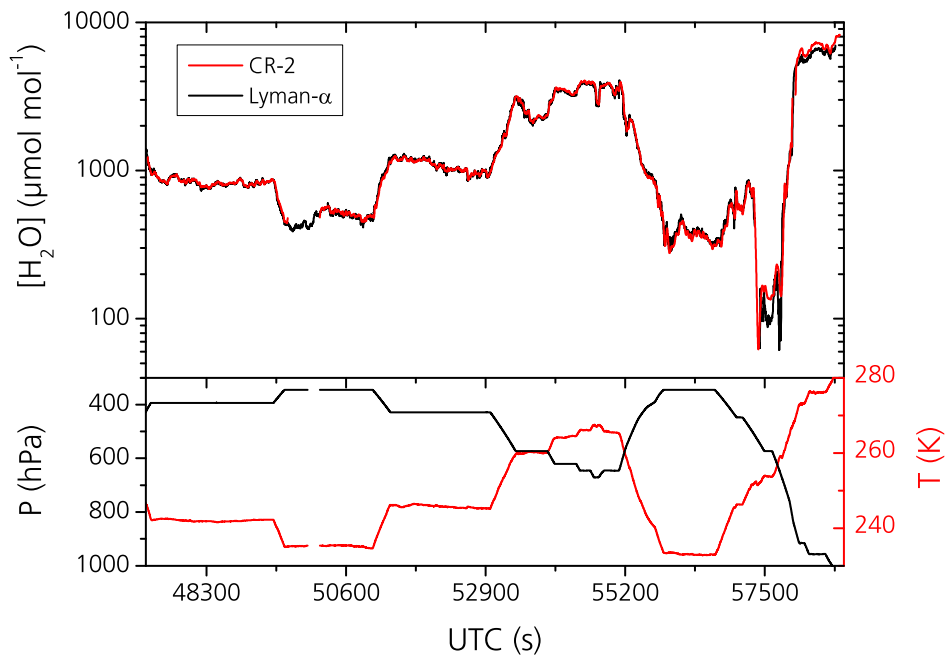


Abbildung A.6: Vergleich der mit dem CR-2 (rot, laufende 21s-Mittel) und dem Lyman- α Instrument der Falcon (schwarz, 1s-Mittel) gemessenen H_2O -Mischungsverhältnisse für den Volcanic Ash Flug am 2.5.2010 (Schumann et al., 2010).

Anhang B

Ionenmassen und zugehörige Ionen

Masse (u)	Ion	Ursprungsmoleküle
19	F^-	Fragmentierung verschiedener Ionen
35	Cl^-	HCl
37	F^-H_2O	H_2O
39	F^-HF	H_2O
46	NO_2^-	HONO
48	O_3^-	O_3
55	$FHCl^-$, $F^-(H_2O)_2$	HCl, H_2O
57	F^-HFH_2O , $FH^{37}Cl^-$	H_2O , $H^{37}Cl$
59	$F^-(HF)_2$	H_2O
62	NO_3^-	HNO_3
65	$FHCOOH^-$	HCOOH
66	$FHONO^-$	HONO
69	CF_3^-	SCF_8
71	$ClHCl^-$	HCl
73	$F^-(H_2O)_3$	H_2O
75	$F^-HF(H_2O)_2$	H_2O
77	$F^-(HF)_2H_2O$	H_2O
79	$F^-(HF)_3$	H_2O
82	$FHNO_3^-$	HNO_3
83	FSO_2^- , $FH^{15}NO_3^-$	SO_2 , $H^{15}NO_3$
85	$F^{34}SO_2^-$	$^{34}SO_2$
89	$COOHCOO^-$	$(COOH)_2$
93	NO_2^-HONO	HONO
108	SF_4^-	SCF_8
109	NO_3^-HONO , $NO_2^-HNO_3$, $F^-(COOH)_2$	HNO_3 und HONO, $(COOH)_2$
125	$NO_3^-HNO_3$	HNO_3
126	$^{15}NO_3^-HNO_3$, $NO_3^-H^{15}NO_3$	HNO_3 und $H^{15}NO_3$
127	SF_5^-	SCF_8
129	$^{34}SF_5^-$	$^{34}SCF_8$
143	$FClONO_2^-$	$ClONO_2$
146	SF_6^-	SCF_8

Tabelle B.1: Ionenmassen, zugehörige Ionen und die Moleküle, aus denen sie wahrscheinlich hervorgehen für die SF_5^- -Ionenchemie.

Anhang C

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Verweis
a	Stabilitätsparameter des linearen Quadrupols	S. 33
$\langle A \rangle$	Konzentration des Spurengases A	–
$[A]$	Mischungsverhältnis des Spurengases A	–
A_{plume}	Querschnittsfläche des primären Nachlaufs	S. 130
A_{SR}	Querschnittsfläche Strömungsrohr	–
A_{14}	Anteil von $H^{14}NO_3$ am atmosphärischen HNO_3	S. 90
A_{15}	Anteil von $H^{15}NO_3$ am atmosphärischen HNO_3	S. 90
CN	Anzahldichte der Kondensationskerne mit Durchmessern > 5 nm	–
d	Durchmesser sphärischer Partikel	–
d_{eff}	Effektivdurchmesser einer Partikelpopulation	S. 120
$d_{einlass}$	Innendurchmesser der Einlassleitung	–
D	Diffusionskoeffizient	S. 19
e^*	Elementarladung	–
e_i	Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Eis	S. 140
e_w	Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Wasser	S. 140
$\langle E^\pm \rangle$	Konzentration des Eduktions	S. 31
$[E^\pm]$	Gemessene Zählrate des Eduktions	S. 57
EF	Anreicherungsfaktor bei der Probenahme von Partikeln	S. 118
EI	Emissionsindex	S. 130
f	Wechselspannungsfrequenz	–
F	Volumenfluss	–
F_{STP}	Volumenfluss unter Standardbedingungen	S. 51
$F_{fuel, m}$	Treibstofffluss als Masse pro Zeit	S. 130
g	Erdbeschleunigung = 9.81 m s^{-2}	–
HNO_3^{gas}	HNO_3 in der Gasphase	–
$[HNO_3^{gas}]$	Mischungsverhältnis von HNO_3 in der Gasphase	–
HNO_3^{ice}	In Eispartikeln gebundenes HNO_3	–
HNO_3^{tot}	Gesamt- HNO_3 , partikelgebunden plus gasförmig	–
HO_x	$OH + HO_2$	–
IWC	Eiswassergehalt	S. 119
k	Reaktionsratenkoeffizient	S. 30
k_{ads}	Adsorptionskoeffizient	S. 17
k_B	Boltzmann-Konstante	–
k_{des}	Desorptionskoeffizient	S. 17
$k_{H, A}$	Henry-Konstante des Spurengases A	S. 16
K_L	Langmuir-Adsorptions-Konstante	S. 17
K_P, K_I, K_D	Proportional-, Integral- und Differentialkoeffizienten der PID-Regelung	S. 95

KF	Kalibrationsfaktor	S. 57
$\Delta_{gesamt}KF_{HNO_3}$	Absolute Gesamtunsicherheit des HNO_3 -Kalibrationsfaktors	S. 68
K_{14}	Anteil von $H^{14}NO_3$ am HNO_3 -Kalibrationsgas	S. 90
K_{15}	Anteil von $H^{15}NO_3$ am HNO_3 -Kalibrationsgas	S. 90
m	Ionenmasse	S. 33 und 45
m^*	Molekülmasse	S. 16
md	Korrekturfaktor der Massendiskriminierung	S. 53
$\dot{m}_{perm}$	HNO_3 -Permeationsrate	S. 62
$[m83]$	Zählrate der Masse 83 u	–
M	Stoßpartner bei chemischen Reaktionen, der die überschüssige Wärme aufnimmt, meist N_2 und O_2	–
M_{HNO_3}	Molmasse von HNO_3	–
NO_x	$NO + NO_2$	–
NO_y	$NO_x + HONO + HNO_3 + HNO_4 + N_2O_5 + PAN + NO_3 + RONO_2 + ROONO_2$	–
NO_y^{part}	In Partikeln gebundenes NO_y	–
NWG	Nachweisgrenze	S. 68
O_x	$O + O_3$	–
p, P	Druck	–
p_0	Druck bei Normbedingungen = 1013.25 hPa (STP - standard temperature and pressure)	–
p_A	Partialdruck des Spurengases A	–
p_∞	Spurengaspartialdruck in großer Entfernung vom Partikel	S. 17
q	Stabilitätsparameter des linearen Quadrupols	S. 33
r_p	Radius eines sphärischen Partikels	–
$\dot{r}_p$	Wachstumsgeschwindigkeit eines sphärischen Partikels	S. 19
r_S	Radius der einzelnen Quadrupolstäbe	–
r_0	Halber Abstand gegenüberliegender Quadrupolstäbe	–
R	Organischer Rest	S. 8
R^*	Universelle Gaskonstante = $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	–
Re	Reynoldszahl	–
R_{HNO_3}	Zur HNO_3 -Auswertung verwendetes Ionenzählratenverhältnis	S. 65
R_{HONO}	Zur $HONO$ -Auswertung verwendetes Ionenzählratenverhältnis	S. 73 und 108
$\mathcal{R}$	Massenauflösung des Quadrupols	S. 34
s_i	Wasserdampfübersättigung in Bezug auf Eis	–
s	Strecke/ Länge	–
St	Stokes-Zahl	S. 118
t	Zeit	–
$t_{einlass}$	Aufenthaltszeit in der Einlassleitung	S. 94
t_{plume}	Alter der Abgasfahne bzw. des Kondensstreifens	S. 123 und S. 130
tk	totzeitkorrigiert	S. 57
t_{tot}	Totzeit des Detektionssystems	S. 47
TAS	True Air Speed = Fluggeschwindigkeit gegenüber der umgebenden Luft	–
T	Temperatur	–
T_0	Temperatur bei Normbedingungen = 273.15 K (STP - standard temperature and pressure)	–
T_d	Taupunkt-Temperatur	S. 139
T_f	Frostpunkt-Temperatur	S. 139
$\bar{u}_t$	Mittlere thermische Molekülgeschwindigkeit	S. 16
U	Gleichspannung	–
Ug	Untergrundmessung	S. 57
Ugk	untergrundkorrigiert	S. 57
v_a	Geschwindigkeit der atmosphärischen Strömung	S. 118
v_f	Fluchtgeschwindigkeit desorbierender Moleküle	S. 19
$\bar{v}_{einlass}$	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Einlassleitung	S. 94

$\bar{v}_{SR}$	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsrohr	S. 51
V	Wechselspannungsamplitude	–
VF	Verdünnungsfaktor	S. 108
z	Ladungszahl	S. 45
α	Massenanlagerungskoeffizient	S. 16
β_w	Interpolationsfaktor molekulare Strömung - Diffusion	S. 19
γ	Aufnahmekoeffizient	S. 16
ϵ	Regelabweichung	S. 95
η_{luft}	Dynamische Viskosität von Luft	S. 93
θ	Oberflächenbedeckungsgrad	S. 17
κ	Dichteverhältnis Eis/ gefrierendes Aerosolpartikel	S. 134
λ	Wellenlänge	–
λ_L	Zeitkonstante der Langmuir-Adsorption	S. 17
μ	HNO ₃ /H ₂ O-Molverhältnis in Eisparkeln	S. 127
μ_0	In den gefrierenden Aerosolpartikeln enthaltenes HNO ₃ /H ₂ O-Molverhältnis	S. 134
μ_∞	Durch Trapping erzeugtes HNO ₃ /H ₂ O-Molverhältnis in Eisparkeln	S. 20 und S. 134
ρ	Dichte	–
ϕ	[HNO ₃ ^{ice}]/[HNO ₃ ^{tot}], HNO ₃ -Partitionierung	S. 126
Φ	Potential des Quadrupols	S. 32
τ	Reaktionszeit für Ionen-Molekül-Reaktionen	S. 31
Υ	Transmissionseffizienz der Einlassleitung	S. 57

Tabelle C.1: Symbolverzeichnis.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Photochemie der Troposphäre	10
2.2	O ₃ -Produktion vs. NO _x	10
2.3	Schema der Spurengasaufnahme auf eine Eisoberfläche	15
2.4	Schema der Spurengasaufnahme durch eine wachsende Eisoberfläche wie sie im Trapping-Modell behandelt wird	20
2.5	Temperaturabhängigkeit des eisgebundenen Anteils am Gesamt-HNO ₃ für verschiedene Zirkuskampagnen	22
2.6	HNO ₃ -H ₂ O-Phasendiagramm	23
3.1	Elektrodenkonfiguration eines idealen Quadrupols	33
3.2	Flugbahn von Ionen im Quadrupolfeld	34
3.3	Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupols	35
4.1	Schema des Massenspektrometers	41
4.2	Photo der Massenspektrometerkammer	42
4.3	Versuchsaufbau Pumpleistung Scrollpumpe SC 15D	43
4.4	Pumpleistung der Scrollpumpe SC 15D	43
4.5	Spektren vor und nach der Spannungsoptimierung für HNO ₃	45
4.6	Unterschätzung der Ionenzählraten bei Vernachlässigung der Totzeit des Detektionssystems	47
4.7	Spektrum mit sehr kleiner Massenauflösung	48
4.8	Sättigungsverhalten des Detektionssystems bei hohen Eduktzählraten	50
4.9	Abhängigkeit der Eduktzählrate vom Ionenquellenfluss	52
4.10	Versuchsaufbau Messung der Massendiskriminierung	54
4.11	Experimentelle Bestimmung der Massendiskriminierung	55
4.12	Fehler der $\ln(Q+1)=Q$ Näherung	59
4.13	Permeationsofen	61
4.14	Versuchsaufbau zur HNO ₃ -Kalibration im Labor	61
4.15	Spektren während der HNO ₃ -Kalibration	63
4.16	Anteil der einzelnen Produkte an der Summe der Produkte in Abhängigkeit des HNO ₃ -Mischungsverhältnisses	64
4.17	Folgeprodukt und Fragment vs. primäres Produkt von HNO ₃	64
4.18	Bestimmung des Kalibrationsfaktors für HNO ₃	65
4.19	Relative Präzision der HNO ₃ -Messung	69
4.20	Schema des Long Path Absorption Photometer LOPAP	71
4.21	Spektren bei der HONO-Kalibration	72
4.22	Feuchteabhängigkeit des Kalibrationsfaktors für HONO	74
4.23	Spektren mit HNO ₃ bei trockener und feuchter Luft	76

4.24	Versuchsaufbau zur Bestimmung des Einflusses der Feuchte auf die HNO_3 -Messung	76
4.25	Wasserdampfabhängigkeit der HNO_3 -Messung	77
4.26	Zählratenverhältnis $\text{NO}_3^-/\text{FHNO}_3^-$ bei unterschiedlichen Feuchten	78
4.27	Ozonabhängigkeit der HNO_3 -Messung	80
4.28	Versuchsaufbau Wandeffekte von HNO_3	82
4.29	Passivierung des Druckregelventils	83
4.30	Ansprech- und Abklingverhalten bei der HNO_3 -Messung mit und ohne Druckregelventil im Einlass	85
4.31	Temperaturabhängigkeit der HNO_3 -Adsorption am Druckregelventil	86
4.32	Einfluss von Feuchtesprüngen auf die HNO_3 -Adsorption	87
4.33	Aufbau der Einlassleitung im Flugzeug	95
4.34	Druckregelventil	96
4.35	Zeichnungen von AIMS	100
4.36	AIMS im Labor beim Zugversuch und beim EMV-Test	101
5.1	Der europäische Photoreaktor EUPHORE	106
5.2	HONO-Kalibrationspunkte-Matrix	108
5.3	Flussdiagramm des Einlasssystems bei FIONA	109
5.4	Vergleich der HONO-Messungen am 17.5.2010	111
5.5	Vergleich der HONO-Messungen am 18.5.2010	112
5.6	H_2O -Mischungsverhältnis im Strömungsrohr am 18.5.2010	112
6.1	Gaslaufplan des Chemilumineszenzdetektors	117
6.2	Anreicherung von Partikeln im nach vorne gerichteten Einlass	118
6.3	Anreicherungsfaktor in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers	118
6.4	Simulation der NO_x -Prozessierung im Kondensstreifen	121
6.5	Typische Signatur von Kondensstreifen und Zirren bei Flugzeugmessungen	122
6.6	Vertikalschnitte des Eiswassergehalts entlang der Flugpfade aus ECMWF-Analysen	124
6.7	Horizontalschnitte des Eiswassergehalts auf FL330 aus ECMWF-Analysen	125
6.8	Zeitreihen der verschiedenen Messgrößen für den Flug am 24.11.2006	126
6.9	Temperaturabhängigkeit der HNO_3 -Partitionierung, des $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ Molverhältnisses in Eis und des Eiswassergehalts	128
6.10	Normalisierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der HNO_3 -Partitionierung und des Molverhältnisses von HNO_3 zu H_2O in Eispartikeln	129
6.11	Molverhältnis von HNO_3 zu H_2O in Eispartikeln von Kondensstreifen gegen den effektiven Eispartikeldurchmesser	132
6.12	Schematische Darstellung des Verhaltens von HNO_3 vor, während und nach dem Gefrieren eines ternären Lösungströpfchens	133
6.13	Illustration des Trapping-Konzepts beim Eispartikelwachstum	133
A.1	Tau-/Frostpunkt als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks	139
A.2	Schema des Taupunktspiegels CR-2	141
A.3	Feuchte-Vergleichsmessungen am Forschungszentrum Jülich	142
A.4	Feuchte-Vergleichsmessung bei der CONCERT-Kampagne	143
A.5	Relative Abweichung zwischen CR-2 und FISH	144
A.6	Feuchte-Vergleichsmessung während eines Volcanic Ash Fluges	144

Tabellenverzeichnis

4.1	Dimensionen der Massenspektrometer-Komponenten	42
4.2	Typische am Massenspektrometer anliegende Spannungen	44
4.3	Fehler der Näherung bei der Totzeitkorrektur	49
4.4	Gemessene HNO_3 -Permeationsraten	60
4.5	Fehler der Größen, die in die Berechnung des HNO_3 -Mischungsverhältnisses zur Kalibration eingehen	66
4.6	Fehler der bei der Kalibration zugegebenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse .	67
6.1	H_2O -Emission von Flugzeugen	130
6.2	Vergleich der HNO_3 -Aufnahme in Eispartikel von Zirren und Kondensstreifen	131
B.1	Ionenmassen, zugehörige Ionen und die Moleküle, aus denen sie wahrschein- lich hervorgehen für die SF_5^- -Ionenchemie	145
C.1	Symbolverzeichnis	149

Literaturverzeichnis

- Abbatt, J. P. D.: Interaction of HNO_3 with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1479–1482, 1997.
- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Meixner, F. X., Bohn, B., Gilge, S., Plass-Dülmer, C., und Berresheim, H.: Strong daytime production of OH from HNO_2 at a rural mountain site, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L02 809, 2006.
- Adamson, A. W.: Physical chemistry of surfaces, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- Airbus: Global Market Forecast 2006-2026, Airbus, France, 2007.
- Amelynck, C., Schoon, N., und Arijs, E.: Gas phase reactions of CF_3O^- and $\text{CF}_3\text{O}^-\text{H}_2\text{O}$ with nitric, formic, and acetic acid, *Int. J. Mass Spectrom.*, 203, 165–175, 2000.
- Ammann, M., Rössler, E., Strekowski, R., und George, C.: Nitrogen dioxide multiphase chemistry: Uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2513–2518, 2005.
- Anderson, B. E., Cofer, W. R., Crawford, J., Gregory, G. L., Vay, S. A., Brunke, K. E., Kondo, Y., Koike, M., Schlager, H., Baughcum, S. L., Jensen, E., Zhao, Y., und Kita, K.: An assessment of aircraft as a source of particles to the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3069–3072, 1999.
- Arijs, E., Barassin, A., Kopp, E., Amelynck, C., Catoire, V., Fink, H. P., Guimbaud, C., Jenzer, U., Labonnette, D., Luithardt, W., Neefs, E., Nevejans, D., Schoon, N., und Van Bavel, A. M.: Stratospheric chemical ionization mass spectrometry: nitric acid detection by different ion molecule reaction schemes, *Int. J. Mass Spectrom.*, 181, 99–111, 1998.
- Arnold, F., Krankowsky, D., und Marien, K.: First mass spectrometric measurements of positive ions in the stratosphere, *Nature*, 267, 1977.
- Arnold, F., Fabian, R., Henschen, G., und Joos, W.: Stratospheric trace gas analysis from ions: H_2O and HNO_3 , *Planet. Space Sci.*, 28, 681–685, 1980.
- Arnold, F., Scheid, J., Stilp, T., Schlager, H., und Reinhardt, M. E.: Measurements of jet aircraft emissions at cruise altitude I: the odd-nitrogen gases NO, NO_2 , HNO_2 and HNO_3 , *Geophys. Res. Lett.*, 19, 2421–2424, 1992.
- Austin, J. und Scinocca, J.: Long-term projections of stratospheric ozone, in: SPARC CCMVal (2010), SPARC Report on the Evaluation of Chemistry-Climate Models,

- SPARC Report No. 5, WCRP-132, WMO/TD-No. 1526, editiert durch Eyring, V., Shepherd, T. G., und Waugh, D. W., pp. 347–378, 2010.
- Ballenthin, J. O., Thorn, W. F., Miller, T. M., Viggiano, A. A., Hunton, D. E., Koike, M., Kondo, Y., Takegawa, N., Irie, H., und Ikeda, H.: In situ HNO_3 to NO_y instrument comparison during SOLVE, *J. Geophys. Res.*, 108, 4188, 2003.
- Bartels-Rausch, T., Eichler, B., Zimmermann, P., Gäggeler, H. W., und Ammann, M.: The adsorption enthalpy of nitrogen oxides on crystalline ice, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 235–247, 2002.
- Bejan, I., Abd El Aal, Y., Barnes, I., Benter, T., Bohn, B., Wiesen, P., und Kleffmann, J.: The photolysis of ortho-nitrophenols: a new gas phase source of HONO, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 2028–2035, 2006.
- Belyaev, S. P. und Levin, L. M.: Techniques for collection of representative aerosol samples, *J. Aerosol Sci.*, 5, 325–338, 1974.
- Bianco, R., Wang, S., und Hynes, J. T.: Theoretical study of the dissociation of nitric acid at a model aqueous surface, *J. Phys. Chem. A*, 111(43), 11 033–11 042, 2007.
- Blaum, K.: Massenspektrometrie und Teilchenfallen, Vorlesung an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- Borrmann, S., Solomon, S., Dye, J. E., und Luo, B. P.: The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2133–2136, 1996.
- Borrmann, S., Solomon, S., Avallone, L., Toohey, D., und Baumgardner, D.: On the occurrence of ClO in cirrus clouds and volcanic aerosol in the tropopause region, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2011–2014, 1997.
- Borrmann, S., Luo, B., und Mishchenko, M.: Application of the T-matrix method to the measurement of aspherical (ellipsoidal) particles with forward scattering optical particle counters, *J. Aerosol Sci.*, 31, 789–799, 2000.
- Brasseur, G. P., Cox, R. A., Hauglustaine, D., Isaksen, I., Lelieveld, J., Lister, D. H., Sausen, R., Schumann, U., Wahner, A., und Wiesen, P.: European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions, *Atmos. Environ.*, 32, 2329–2418, 1998.
- Brockstieger, H., Berns, H., und Bensberg, S.: Leitfaden für Nutzer und Entwicklungsingenieure zur Vorbereitung von Zulassungen im DLR Entwicklungsbetrieb, Tech. rep., Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, 2008.
- Burkhardt, U. und Kärcher, B.: Process-based simulation of contrail cirrus in a global climate model, *J. Geophys. Res.*, 114, D16 201, 2009.
- Butkovskaya, N. I., Kukui, A., Pouvesle, N., und Le Bras, G.: Formation of nitric acid in the gas-phase $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaction: Effects of temperature and water vapor, *J. Phys. Chem.*, 109, 6509–6520, 2005.

- Campos, T. L., Weinheimer, A. J., Zheng, J., Montzka, D. D., Walega, J. G., Grahek, F. E., Vay, S. A., Collins, J. E., Wade, L. O., Sachse, G. W., Anderson, B. E., Brune, W. H., Tan, D., Faloon, I., Baughcum, S. L., und Ridley, B. A.: Measurement of NO and NO_y emission indices during SUCCESS, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1713–1716, 1998.
- Cariolle, D., Evans, M. J., Chipperfield, M. P., Butkovskaya, N., Kukui, A., und Le Bras, G.: Impact of the new HNO₃-forming channel of the HO₂+NO reaction on tropospheric HNO₃, NO_x, HO_x and ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4061–4068, 2008.
- Carslaw, K. S., Clegg, S. L., und Brimblecombe, P.: A thermodynamic model of the system HCl-HNO₃-H₂SO₄-H₂O, including solubilities Of HBr, from <200 to 328 K, *J. Phys. Chem.*, 99, 11 557–11 574, 1995.
- Chapman, S.: A theory of upper atmospheric ozone, *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3, 103–125, 1930.
- Clough, P. und Trush, B.: Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone, *Trans. Faraday. Soc.*, 60, 359–370, 1967.
- Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, New York, 1956.
- Crutzen, P. J.: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 96, 320–325, 1970.
- Crutzen, P. J.: A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, 106, 1385–1399, 1973.
- Danilin, M. Y., Ebel, A., Elbern, H., und Petry, H.: Evolution of the concentrations of trace species in an aircraft plume - trajectory study, *J. Geophys. Res.*, 99, 18 951–18 972, 1994.
- De Reus, M., Borrmann, S., Heymsfield, A. J., Weigel, R., Schiller, C., Mitev, V., Frey, W., Kunkel, D., Kürten, A., Curtius, J., Sitnikov, N., Ulanovsky, A., und Ravagnani, F.: Evidence for ice particles in the tropical stratosphere from in-situ measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6775–6792, 2009.
- Dentener, F. J. und Crutzen, P. J.: Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols - impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, 7149–7163, 1993.
- Dominé, F. und Thibert, E.: Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3627–3630, 1996.
- Emmons, L. K., Carroll, M. A., Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Atherton, C., Penner, J., Sillman, S., Levy, H., Rohrer, F., Wauben, W. M. F., VanVelthoven, P. F. J., Wang, Y., Jacob, D., Bakwin, P., Dickerson, R., Doddridge, B., Gerbig, C., Honrath, R., Hubler, G., Jaffe, D., Kondo, Y., Munger, J. W., Torres, A., und Volz-Thomas, A.: Climatologies of NO_x and NO_y: A comparison of data and models, *Atmos. Environ.*, 31, 1851–1904, 1997.

- Emmons, L. K., Hauglustaine, D. A., Müller, J. F., Carroll, M. A., Brasseur, G. P., Brunner, D., Staehelin, J., Thouret, V., und Marenco, A.: Data composites of airborne observations of tropospheric ozone and its precursors, *J. Geophys. Res.*, 105, 20 497–20 538, 2000.
- Fahey, D. W., Eubank, C. S., Hübler, G., und Fehsenfeld, F. C.: Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, 3, 435–468, 1985.
- Fahey, D. W., Keim, E. R., Woodbridge, E. L., Gao, R. S., Boering, K. A., Daube, B. C., Wofsy, S. C., Lohmann, R. P., Hintsa, E. J., Dessler, A. E., Webster, C. R., May, R. D., Brock, C. A., Wilson, J. C., Miake-Lye, R. C., Brown, R. C., Rodriguez, J. M., Loewenstein, M., Proffitt, M. H., Stimpfle, R. M., Bowen, S. W., und Chan, K. R.: In-situ observations in aircraft exhaust plumes in the lower stratosphere at midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, 100, 3065–3074, 1995.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., und Shanklin, J. D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207–210, 1985.
- Feigl, C.: Aufbau und Charakterisierung eines Messsystems für NO , NO_2 und NO_y : Laboruntersuchungen und Einsatz in der unteren arktischen Stratosphäre, Dissertation, Institut für Physik der Atmosphäre, DLR, Oberpfaffenhofen, 1998.
- Finlayson-Pitts, B. J., Wingen, L. M., Sumner, A. L., Syomin, D., und Ramazan, K. A.: The heterogeneous hydrolysis of NO_2 in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 223–242, 2003.
- Forster, P. M. und Shine, K. P.: Radiative forcing and temperature trends from stratospheric ozone changes, *J. Geophys. Res.*, 102, 10 841–10 855, 1997.
- Fortner, E. C., Zhao, J., und Zhang, R. Y.: Development of ion drift-chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 76, 5436–5440, 2004.
- Friedrich, A.: Regelung eines Einlassventils für ein flugzeuggetragenes Massenspektrometer, Praktikumsbericht, DLR, FH Jena, 2010.
- Gao, R. S., Popp, P. J., Fahey, D. W., Marcy, T. P., Herman, R. L., Weinstock, E. M., Baumgardner, D., Garrett, T. J., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Bui, T. P., Ridley, B. A., Wofsy, S. C., Toon, O. B., Tolbert, M. A., Kärcher, B., Peter, T., Hudson, P. K., Weinheimer, A. J., und Heymsfield, A. J.: Evidence that nitric acid increases relative humidity in low-temperature cirrus clouds, *Science*, 303, 516–520, 2004.
- Gerz, T., Dürbeck, T., und Konopka, P.: Transport and effective diffusion of aircraft emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25 905–25 913, 1998.
- Girardet, C. und Toubin, C.: Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey, *Surf. Sci. Rep.*, 44, 163–238, 2001.
- Gränicher, H.: Messung beendet - was nun? Einführung und Nachschlagewerk für die Planung und Auswertung von Messungen, vdf Hochschulverlag AG, 1996.

- Grewe, V., Brunner, D., Dameris, M., Grenfell, J., Hein, R., Shindell, D., und Staehelin, J.: Origin and variability of upper tropospheric nitrogen oxides and ozone at northern mid-latitudes, *Atmos. Environ.*, 35, 3421–3433, 2001.
- Groß, J.-U., Brühl, C., und Peter, T.: Impact of aircraft emissions on tropospheric and stratospheric ozone. Part I: Chemistry and 2-D model results, *Atmos. Environ.*, 32, 3173–3184, 1998.
- Gutzwiller, L., Arens, F., Baltensperger, U., Gägeler, H. W., und Ammann, M.: Significance of semivolatile diesel exhaust organics for secondary HONO formation, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 677–682, 2002.
- Hanke, M., Umann, B., Uecker, J., Arnold, F., und Bunz, H.: Atmospheric measurements of gas-phase HNO_3 and SO_2 using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 417–436, 2003.
- Hanson, D. R. und Ravishankara, A. R.: The reaction probabilities of ClONO_2 and N_2O_5 on polar stratospheric cloud materials, *J. Geophys. Res.*, 96, 5081–5090, 1991.
- Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., und Solomon, S.: Heterogeneous reactions in sulfuric-acid aerosols - a framework for model-calculations, *J. Geophys. Res.*, 99, 3615–3629, 1994.
- Harrison, R. M., Peak, J. D., und Collins, G. M.: Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, 101, 14 429–14 439, 1996.
- Haschberger, P. und Lindermeir, E.: Observation of NO and NO_2 in the young plume of an aircraft jet engine, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1083–1086, 1997.
- Hegglin, M. I., Brunner, D., Peter, T., Hoor, P., Fischer, H., Staehelin, J., Krebsbach, M., Schiller, C., Parchatka, U., und Weers, U.: Measurements of NO, NO_y , N_2O , and O_3 during SPURT: Implications for transport and chemistry in the lowermost stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1331–1350, 2006.
- Heintzenberg, J. und Charlson, R. J.: Clouds in the perturbed climate system, Kap. 1, Strüngmann Forum Reports, MIT Press, 2009.
- Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., und Wiesen, P.: A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3207–3212, 2001.
- Hendricks, J., Lippert, E., Petry, H., und Ebel, A.: Heterogeneous reactions on and in sulfate aerosols: Implications for the chemistry of the midlatitude tropopause region, *J. Geophys. Res.*, 104, 5531–5550, 1999.
- Heymsfield, A. J.: On measurements of small ice particles in clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L23 812, 2007.
- Hirokawa, J., Kato, T., und Mafune, F.: In situ measurements of atmospheric nitrous acid by chemical ionization mass spectrometry using chloride ion transfer reactions, *Anal. Chem.*, 81, 8380–8386, 2009.

- Högberg, P.: Tansley review No. 95 - N-15 natural abundance in soil-plant systems, *New Phytol.*, 137, 179–203, 1997.
- Hudson, P. K., Shilling, J. E., Tolbert, M. A., und Toon, O. B.: Uptake of nitric acid on ice at tropospheric temperatures: Implications for cirrus clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106, 9874–9882, 2002.
- Huey, L. G.: Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry: Speciation of reactive nitrogen and future directions, *Mass Spetrom. Rev.*, 26, 166–184, 2007.
- Huey, L. G. und Lovejoy, E. R.: Reactions of SiF_5^- with atmospheric trace gases: Ion chemistry for chemical ionization detection of HNO_3 in the troposphere, *Int. J. Mass Spectrom.*, 155, 133–140, 1996.
- Huey, L. G., Hanson, D. R., und Howard, C. J.: Reactions of SF_6^- and I^- with atmospheric trace gases, *J. Phys. Chem.*, 99, 5001–5008, 1995.
- Huey, L. G., Villalta, P. W., Dunlea, E. J., Hanson, D. R., und Howard, C. J.: Reactions of CF_3O^- with atmospheric trace gases, *J. Phys. Chem.*, 100, 190–194, 1996.
- Huey, L. G., Dunlea, E. J., Lovejoy, E. R., Hanson, D. R., Norton, R. B., Fehsenfeld, F. C., und Howard, C. J.: Fast time response measurements of HNO_3 in air with a chemical ionization mass spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 103, 3355–3360, 1998.
- Huey, L. G., Tanner, D. J., Slusher, D. L., Dibb, J. E., Arimoto, R., Chen, G., Davis, D., Buhr, M. P., Nowak, J. B., Mauldin, R. L., Eisele, F. L., und Kosciuch, E.: CIMS measurements of HNO_3 and SO_2 at the South Pole during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, 38, 5411–5421, 2004.
- Hunton, D. E., Viggiano, A. A., Miller, T. M., Ballenthin, J. O., Reeves, J. M., Wilson, J. C., Lee, S. H., Anderson, B. E., Brune, W. H., Harder, H., Simpas, J. B., und Oskarsson, N.: In-situ aircraft observations of the 2000 Mt. Hekla volcanic cloud: Composition and chemical evolution in the Arctic lower stratosphere, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 145, 23–34, 2005.
- Huthwelker, T., Ammann, M., und Peter, T.: The uptake of acidic gases on ice, *Chem. Rev.*, 106, 1375–1444, 2006.
- Hynes, R. G., Fernandez, M. A., und Cox, R. A.: Uptake of HNO_3 on water-ice and coadsorption of HNO_3 and HCl in the temperature range 210–235 K, *J. Geophys. Res.*, 107, 4797, 2002.
- Jacob, D.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131–2159, 2000.
- Johnston, H. S.: Global ozone balance in the natural stratosphere, *Rev. Geophys.*, 13, 637–649, 1975.
- Joseph, D. W. und Spicer, C. W.: Chemiluminescence method for atmospheric monitoring of nitric acid and nitrogen oxides, *Anal. Chem.*, 50, 1400–1403, 1978.

- Jurkat, T.: Airborne ion trap CIMS using SF_5^- reagent ions: Atmospheric trace gas detection in the tropopause region and in aircraft exhaust plumes, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010.
- Jurkat, T., Voigt, C., Arnold, F., Schlager, H., Aufmhoff, H., Schmale, J., Schneider, J., Lichtenstern, M., und Dörnbrack, A.: Airborne stratospheric ITCIMS-measurements of SO_2 , HCl , and HNO_3 in the aged plume of volcano Kasatochi, *J. Geophys. Res.*, in press, 2010.
- Kärcher, B.: Aircraft-generated aerosols and visible contrails, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1933–1936, 1996.
- Kärcher, B.: Heterogeneous chemistry in aircraft wakes: Constraints for uptake coefficients, *J. Geophys. Res.*, 102, 19 119–19 135, 1997.
- Kärcher, B.: Aviation-produced aerosols and contrails, *Surv. Geophys.*, 20, 113–167, 1999.
- Kärcher, B. und Basko, M. M.: Trapping of trace gases in growing ice crystals, *J. Geophys. Res.*, 109, D22 204, 2004.
- Kärcher, B. und Spichtinger, P.: Clouds in the perturbed climate system, Kap. 11: Cloud-controlling factors of cirrus, p. 235 et seq., Strüngmann Forum Reports, MIT Press, 2009.
- Kärcher, B. und Voigt, C.: Formation of nitric acid/water ice particles in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L08 806, 2006.
- Kärcher, B., Hirschberg, M. M., und Fabian, P.: Small-scale chemical evolution of aircraft exhaust species at cruising altitudes, *J. Geophys. Res.*, 101, 15 169–15 190, 1996.
- Kärcher, B., Abbatt, J. P. D., Cox, R. A., Popp, P. J., und Voigt, C.: Trapping of trace gases by growing ice surfaces including surface-saturated adsorption, *J. Geophys. Res.*, 114, D13 306, 2009.
- Karol, I. L., Ozolin, Y. E., Kiselev, A. A., und Rozanov, E. V.: Plume transformation index (PTI) of the subsonic aircraft exhausts and their dependence on the external conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 373–376, 2000.
- Keim, E. R., Fahey, D. W., DelNegro, L. A., Woodbridge, E. L., Gao, R. S., Wennberg, P. O., Cohen, R. C., Stimpfle, R. M., Kelly, K. K., Hints, E. J., Wilson, J. C., Jonsson, H. H., Dye, J. E., Baumgardner, D., Kawa, S. R., Salawitch, R. J., Proffitt, M. H., Loewenstein, M., Podolske, J. R., und Chan, K. R.: Observations of large reductions in the NO/NO_y ratio near the mid-latitude tropopause and the role of heterogeneous chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3223–3226, 1996.
- Kim, S., Huey, L. G., Stickel, R. E., Tanner, D. J., Crawford, J. H., Olson, J. R., Chen, G., Brune, W. H., Ren, X., Lesh, R., Wooldridge, P. J., Bertram, T. H., Perring, A., Cohen, R. C., Lefer, B. L., Shetter, R. E., Avery, M., Diskin, G., und Sokolik, I.: Measurement of HO_2NO_2 in the free troposphere during the intercontinental chemical transport experiment - North America 2004, *J. Geophys. Res.*, 112, D12S01, 2007.

- Kleffmann, J. und Wiesen, P.: Technical Note: Quantification of interferences of wet chemical HONO LOPAP measurements under simulated polar conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6813–6822, 2008.
- Kleffmann, J., Lorzer, J. C., Wiesen, P., Kern, C., Trick, S., Volkamer, R., Rodenas, M., und Wirtz, K.: Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO), *Atmos. Environ.*, 40, 3640–3652, 2006.
- Knop, G. und Arnold, F.: Nitric-acid vapor measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionization mass-spectrometry, *Planet. Space Sci.*, 33, 983–986, 1985.
- Kondo, Y., Kawakami, S., Koike, M., Fahey, D. W., Nakajima, H., Zhao, Y., Toriyama, N., Kanada, M., Sachse, G. W., und Gregory, G. L.: Performance of an aircraft instrument for the measurement of NO_y , *J. Geophys. Res.*, 102, 28 663–28 671, 1997.
- Kondo, Y., Toon, O. B., Irie, H., Gamblin, B., Koike, M., Takegawa, N., Tolbert, M. A., Hudson, P. K., Viggiano, A. A., Avallone, L. M., Hallar, A. G., Anderson, B. E., Sachse, G. W., Vay, S. A., Hunton, D. E., Ballenthin, J. O., und Miller, T. M.: Uptake of reactive nitrogen on cirrus cloud particles in the upper troposphere and lowermost stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1154, 2003.
- Koop, T., Luo, B. P., Tsias, A., und Peter, T.: Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions, *Nature*, 406, 611–614, 2000.
- Kraabøl, A. G. und Stordal, F.: Modelling chemistry in aircraft plumes 2: The chemical conversion of NO_x to reservoir species under different conditions, *Atmos. Environ.*, 34, 3951–3962, 2000.
- Krämer, M. und Afchine, A.: Sampling characteristics of inlets operated at low U/U_0 ratios: new insights from computational fluid dynamics (CFX) modeling, *J. Aerosol Sci.*, 35, 683–694, 2004.
- Krämer, M., Schiller, C., Voigt, C., Schlager, H., und Popp, P. J.: A climatological view of HNO_3 partitioning in cirrus clouds, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 134, 905–912, 2008.
- Krepelova, A., Newberg, J., Huthwelker, T., Bluhm, H., und Ammann, M.: The nature of nitrate at the ice surface studied by XPS and NEXAFS, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 8870–8880, 2010.
- Lawrence, M. G. und Crutzen, P. J.: The impact of cloud particle gravitational settling on soluble trace gas distributions, *Tellus B*, 50, 263–289, 1998.
- Lee, D. S., Fahey, D. W., Forster, P. M., Newton, P. J., Wit, R. C. N., Lim, L. L., Owen, B., und Sausen, R.: Aviation and global climate change in the 21st century, *Atmos. Environ.*, 43, 3520–3537, 2009.
- Lee-Whiting, G. und Yamazaki, L.: Semi-analytical calculations for circular quadrupoles, *Nucl. Instrum. Methods*, 94, 319–332, 1971.
- Levy, H.: Normal atmosphere - large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141–143, 1971.

- Logan, J. A.: An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 104, 16 115–16 149, 1999.
- Lovejoy, E. R. und Wilson, R. R.: Kinetic studies of negative ion reactions in a quadrupole ion trap: Absolute rate coefficients and ion energies, *J. Phys. Chem. A*, 102, 2309–2315, 1998.
- Lynch, D. K., Sassen, K., Starr, D. O., und Stephens, G., eds.: *Cirrus*, Oxford University Press, 2002.
- Marcy, T. P., Gao, R. S., Northway, M. J., Popp, P. J., Stark, H., und Fahey, D. W.: Using chemical ionization mass spectrometry for detection of HNO_3 , HCl , and ClONO_2 in the atmosphere, *Int. J. Mass Spectrom.*, 243, 63–70, 2005.
- Mauldin, R. L., Tanner, D. J., und Eisele, F. L.: A new chemical ionization mass spectrometer technique for the fast measurement of gas phase nitric acid in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 3361–3367, 1998.
- Meier, A. und Hendricks, J.: Model studies on the sensitivity of upper tropospheric chemistry to heterogeneous uptake of HNO_3 on cirrus ice particles, *J. Geophys. Res.*, 107, 4696, 2002.
- Meijer, E. W., van Velthoven, P. F. J., Wauben, W. M. F., Beck, J. P., und Velders, G. J. M.: The effects of the conversion of nitrogen oxides in aircraft exhaust plumes in global models, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3013–3016, 1997.
- Meilinger, S. K., Tsias, A., Dreiling, V., Kuhn, M., Feigl, C., Ziereis, H., Schlager, H., Curtius, J., Sierau, B., Arnold, F., Zöger, M., Schiller, C., und Peter, T.: HNO_3 partitioning in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2207–2210, 1999.
- Meilinger, S. K., Kärcher, B., und Peter, T.: Microphysics and heterogeneous chemistry in aircraft plumes - High sensitivity on local meteorology and atmospheric composition, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 533–545, 2005.
- Merck: Sicherheitsdatenblatt HNO_3 100 %, Tech. rep., Merck KGaA, 2010.
- Meschede, D.: *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, 2006.
- Miller, T. M., Ballenthin, J. O., Meads, R. F., Hunton, D. E., Thorn, W. F., Viggiano, A. A., Kondo, Y., Koike, M., und Zhao, Y. J.: Chemical ionization mass spectrometer technique for the measurement of HNO_3 in air traffic corridors in the upper troposphere during the SONEX campaign, *J. Geophys. Res.*, 105, 3701–3707, 2000.
- Mitchell, G. D.: A review of permeation tubes and permeators, *Separ. Purif. Method.*, 29, 119–128, 2000.
- Möhler, O. und Arnold, F.: Flow reactor and triple quadrupole mass-spectrometer investigations of negative-ion reactions involving nitric-acid - Implications for atmospheric HNO_3 detection by chemical ionization mass-spectrometry, *J. Atmos. Chem.*, 13, 33–61, 1991.

- Murphy, D. M. und Koop, T.: Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 131, 1539–1565, 2005.
- Murphy, D. M., Thompson, D. S., und Mahoney, M. J.: In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, 282, 1664–1669, 1998.
- Neuman, J. A., Huey, L. G., Ryerson, T. B., und Fahey, D. W.: Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1133–1136, 1999.
- Neuman, J. A., Gao, R. S., Schein, M. E., Ciciora, S. J., Holecek, J. C., Thompson, T. L., Winkler, R. H., McLaughlin, R. J., Northway, M. J., Richard, E. C., und Fahey, D. W.: A fast-response chemical ionization mass spectrometer for in situ measurements of HNO_3 in the upper troposphere and lower stratosphere, *Rev. Sci. Instrum.*, 71, 3886–3894, 2000.
- Neuman, J. A., Gao, R. S., Fahey, D. W., Holecek, J. C., Ridley, B. A., Walega, J. G., Grahek, F. E., Richard, E. C., McElroy, C. T., Thompson, T. L., Elkins, J. W., Moore, F. L., und Ray, E. A.: In situ measurements of HNO_3 , NO_y , NO , and O_3 in the lower stratosphere and upper troposphere, *Atmos. Environ.*, 35, 5789–5797, 2001.
- Neuman, J. A., Huey, L. G., Dissly, R. W., Fehsenfeld, F. C., Flocke, F., Holecek, J. C., Holloway, J. S., Hubler, G., Jakoubek, R., Nicks, D. K., Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Sueper, D. T., und Weinheimer, A. J.: Fast-response airborne in situ measurements of HNO_3 during the Texas 2000 Air Quality Study, *J. Geophys. Res.*, 107, 4436, 2002.
- Neuman, J. A., Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Brock, C. A., Wiedinmyer, C., Frost, G. J., Holloway, J. S., und Fehsenfeld, F. C.: Nitric acid loss rates measured in power plant plumes, *J. Geophys. Res.*, 109, D23 304, 2004.
- Parrish, D. D. und Fehsenfeld, F. C.: Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, *Atmos. Environ.*, 34, 1921–1957, 2000.
- Penner, J. E., Lister, D. H., Griggs, D. J., und Dokken D. J. McFarland, M., eds.: *Aviation and the Global Atmosphere*, IPCC, 1999.
- Perner, D. und Platt, U.: Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical-absorption, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 917–920, 1979.
- Peter, T.: Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 785–822, 1997.
- Petry, H., Hendricks, J., Mollhoff, M., Lippert, E., Meier, A., Ebel, A., und Sausen, R.: Chemical conversion of subsonic aircraft emissions in the dispersing plume: Calculation of effective emission indices, *J. Geophys. Res.*, 103, 5759–5772, 1998.
- Petzold, A., Fiebig, M., Flentje, H., Keil, A., Leiterer, U., Schröder, F., Stifter, A., Wendisch, M., und Wendling, P.: Vertical variability of aerosol properties observed at a continental site during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98), *J. Geophys. Res.*, 107, 8128, 2002.

- Popp, P. J., Gao, R. S., Marcy, T. P., Fahey, D. W., Hudson, P. K., Thompson, T. L., Kärcher, B., Ridley, B. A., Weinheimer, A. J., Knapp, D. J., Montzka, D. D., Baumgardner, D., Garrett, T. J., Weinstock, E. M., Smith, J. B., Sayres, D. S., Pittman, J. V., Dhaniyala, S., Bui, T. P., und Mahoney, M. J.: Nitric acid uptake on subtropical cirrus cloud particles, *J. Geophys. Res.*, 109, D06 302, 2004.
- Popp, P. J., Marcy, T. P., Watts, L. A., Gao, R. S., Fahey, D. W., Weinstock, E. M., Smith, J. B., Herman, R. L., Troy, R. F., Webster, C. R., Christensen, L. E., Baumgardner, D. G., Voigt, C., Kärcher, B., Wilson, J. C., Mahoney, M. J., Jensen, E. J., und Bui, T. P.: Condensed-phase nitric acid in a tropical subvisible cirrus cloud, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L24 812, 2007.
- Pruppacher, H. und Klett, J.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1997.
- Ren, X., Gao, H., Zhou, X., Crounse, J. D., Wennberg, P. O., Browne, E. C., LaFranchi, B. W., Cohen, R. C., Mckay, M., Goldstein, A. H., und Mao, J.: Measurement of atmospheric nitrous acid at Blodgett Forest during BEARPEX2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6283–6294, 2010.
- Roberts, J. M., Veres, P., Warneke, C., Neuman, J. A., Washenfelder, R. A., Brown, S. S., Baasandorj, M., Burkholder, J. B., Burling, I. R., Johnson, T. J., Yokelson, R. J., und de Gouw, J.: Measurement of HONO, HNCO, and other inorganic acids by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS): Application to biomass burning emissions, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 981–990, 2010.
- Rossow, W. B. und Schiffer, R. A.: Advances in understanding clouds from ISCCP, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 80, 2261–2287, 1999.
- 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., und Orkin, V. L.: Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies - evaluation number 15, JPL Publication 06-2, NASA, 2006.
- Schäuble, D., Voigt, C., Kärcher, B., Stock, P., Schlager, H., Krämer, M., Schiller, C., Bauer, R., Spelten, N., de Reus, M., Borrmann, S., Weers, U., und Peter, T.: Airborne measurements of the nitric acid partitioning in persistent contrails, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8189–8197, 2009.
- Schiller, C., Krämer, M., Afchine, A., Spelten, N., und Sitnikov, N.: Ice water content of Arctic, midlatitude, and tropical cirrus, *J. Geophys. Res.*, 113, D24 208, 2008.
- Schlager, H., Konopka, P., Schulte, P., Schumann, U., Ziereis, H., Arnold, F., Klemm, M., Hagen, D. E., Whitefield, P. D., und Ovarlez, J.: In situ observations of air traffic emission signatures in the North Atlantic flight corridor, *J. Geophys. Res.*, 102, 10 739–10 750, 1997.
- Schlager, H., Petzold, A., Ziereis, H., Dörnbrack, A., Grimm, F., Arnold, F., und Schiller, C.: In-situ observations of particulate NO_y in cirrus clouds for different atmospheric conditions, in: *Proceedings of the European Workshop on Aviation, Aerosols, Contrails*,

- and Cirrus Clouds, editiert durch Schumann, U. und Amanatidis, G. T., pp. 68–73, European Commission, Brussels, Seeheim, Germany, 2001.
- Schmitt, J.: Aufbau und Erprobung eines in-situ NO/NO_y-Mess-Systems am Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica, Dissertation, Institut für Physik der Atmosphäre, DLR, Oberpfaffenhofen, 2003.
- Schneider, J., Arnold, F., Burger, V., Droste-Franke, B., Grimm, F., Kirchner, G., Klemm, M., Stilp, T., Wohlfrom, K. H., Siegmund, P., und van Velthoven, P. F. J.: Nitric acid (HNO₃) in the upper troposphere and lower stratosphere at midlatitudes: New results from aircraft-based mass spectrometric measurements, *J. Geophys. Res.*, 103, 25 337–25 343, 1998.
- Schröder, F., Kärcher, B., Durore, C., Ström, J., Petzold, A., Gayet, J. F., Strauss, B., Wendling, P., und Borrmann, S.: On the transition of contrails into cirrus clouds, *J. Atmos. Sci.*, 57, 464–480, 2000.
- Schröder, F. P., Kärcher, B., Petzold, A., Baumann, R., Busen, R., Hoell, C., und Schumann, U.: Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2789–2792, 1998.
- Schulte, P., Schlager, H., Ziereis, H., Schumann, U., Baughcum, S. L., und Deidewig, F.: NO_x emission indices of subsonic long-range jet aircraft at cruise altitude: In situ measurements and predictions, *J. Geophys. Res.*, 102, 21 431–21 442, 1997.
- Schumann, U.: On conditions for contrail formation from aircraft exhausts, *Meteor. Z.*, N.F. 5, 4–23, 1996.
- Schumann, U.: The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes - Results from the AERONOX project, *Atmos. Environ.*, 31, 1723–1733, 1997.
- Schumann, U., Schlager, H., Arnold, F., Baumann, R., Haschberger, P., und Klemm, O.: Dilution of aircraft exhaust plumes at cruise altitudes, *Atmos. Environ.*, 32, 3097–3103, 1998.
- Schumann, U., Weinzierl, B., Reitebuch, O., Schlager, H., Minikin, A., Forster, C., Baumann, R., Sailer, T., Graf, K., Mannstein, H., Voigt, C., Rahm, S., Simmet, R., Scheibe, M., Lichtenstern, M., Stock, P., Rüba, H., Schäuble, D., Tafferner, A., Rautenhaus, M., Gerz, T., Ziereis, H., Krautstrunk, M., Mallaun, C., Gayet, J. F., Lieke, K., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., Stohl, A., Gasteiger, J., Olafsson, H., und Sturm, K.: Airborne observations of the Eyjafjalla volcano ash cloud over Europe during air space closure in April and May 2010, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 22 131–22 218, 2010.
- Seinfeld, J. und Pandis, S.: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- Sölch, I.: Ein Euler-Lagrange’sches Zirruswolken Modell mit expliziter Aerosol- und Eis-Mikrophysik: Studien zur Aggregation von Eispartikeln, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009.

- Sölch, I. und Kärcher, B.: A large eddy model for cirrus clouds with explicit aerosol and ice microphysics and Lagrangian ice particle tracking, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, in review, 2010.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., und Wuebbles, D. J.: On the depletion of antarctic ozone, *Nature*, 321, 755–758, 1986.
- Solomon, S., Borrmann, S., Garcia, R. R., Portmann, R., Thomason, L., Poole, L. R., Winker, D., und McCormick, M. P.: Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region, *J. Geophys. Res.*, 102, 21 411–21 429, 1997.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, Z., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., und Miller, H. L., eds.: IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2007.
- Staehelin, J., Prévôt, A., und Barnes, I.: Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band1A: Atmosphäre, Kap. Photochemie der Troposphäre, pp. 207–341, Springer Verlag, 2000.
- Staehelin, J., Harris, N. R. P., Appenzeller, C., und Eberhard, J.: Ozone trends: A review, *Rev. Geophys.*, 39, 231–290, 2001.
- Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J., und George, C.: Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid, *Nature*, 440, 195–198, 2006.
- Tabazadeh, A., Toon, O. B., und Jensen, E. J.: A surface chemistry model for nonreactive trace gas adsorption on ice: Implications for nitric acid scavenging by cirrus, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2211–2214, 1999.
- Talbot, R. W., Dibb, J. E., Scheuer, E. M., Kondo, Y., Koike, M., Singh, H. B., Salas, L. B., Fukui, Y., Ballenthin, J. O., Meads, R. F., Miller, T. M., Hunton, D. E., Viggiano, A. A., Blake, D. R., Blake, N. J., Atlas, E., Flocke, F., Jacob, D. J., und Jaegle, L.: Reactive nitrogen budget during the NASA SONEX mission, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3057–3060, 1999.
- Thibert, E. und Dominé, F.: Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO_3 in ice, *J. Phys. Chem.*, 102, 4432–4439, 1998.
- Tremmel, H. G., Schlager, H., Konopka, P., Schulte, P., Arnold, F., Klemm, M., und Droste-Franke, B.: Observations and model calculations of jet aircraft exhaust products at cruise altitude and inferred initial OH emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 10 803–10 816, 1998.
- Ullerstam, M. und Abbatt, J. P. D.: Burial of gas-phase HNO_3 by growing ice surfaces under tropospheric conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3596–3600, 2005.
- Ullerstam, M., Thornberry, T., und Abbatt, J. P. D.: Uptake of gas-phase nitric acid to ice at low partial pressures: evidence for unsaturated surface coverage, *Faraday Discuss.*, 130, 211–226, 2005.

- Umann, B., Arnold, F., Schaal, C., Hanke, M., Uecker, J., Aufmhoff, H., Balkanski, Y., und 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 $\gamma(\text{HNO}_3)$ from atmospheric data, *J. Geophys. Res.*, 110, D22 306, 2005.
- Viggiano, A. A.: In-situ mass-spectrometry and ion chemistry in the stratosphere and troposphere, *Mass Spectrom. Rev.*, 12, 115–137, 1993.
- Voigt, C., Schlager, H., Ziereis, H., Kärcher, B., Luo, B. P., Schiller, C., Krämer, M., Popp, P. J., Irie, H., und Kondo, Y.: Nitric acid in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L05 803, 2006.
- Voigt, C., Kärcher, B., Schlager, H., Schiller, C., Krämer, M., De Reus, M., Vössing, H., Borrmann, S., und Mitev, V.: In-situ observations and modeling of small nitric acid-containing ice crystals, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3373–3383, 2007.
- Voigt, C., Schumann, U., Jurkat, T., Schäuble, D., Schlager, H., Petzold, A., Gayet, J. F., Krämer, M., Schneider, J., Borrmann, S., Schmale, J., Jessberger, P., Hamburger, T., Lichtenstern, M., Scheibe, M., Gourbeyre, C., Meyer, J., Kübbeler, M., Frey, W., Eichler, H., Butler, T., Lawrence, M. G., Holzäpfel, F., Arnold, F., Wendisch, M., Döpelheuer, A., Gottschaldt, K., Baumann, R., Zöger, M., Sölch, I., Rautenhaus, M., und Dörnbrack, A.: In-situ observations of young contrails - overview and selected results from the CONCERT campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9039–9056, 2010.
- von Kuhlmann, R. und Lawrence, M. G.: The impact of ice uptake of nitric acid on atmospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 225–235, 2006.
- Wang, Y., Jacob, D. J., und A., L. J.: Global simulation of tropospheric O_3 - NO_x -hydrocarbon chemistry 3. Origin of tropospheric ozone and effects of nonmethane hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 103, 10 757–10 767, 1998.
- Wang, Z. und Sassen, K.: Cirrus cloud microphysical property retrieval using lidar and radar measurements. Part II: Midlatitude cirrus microphysical and radiative properties, *J. Atmos. Sci.*, 59, 2291–2302, 2002.
- Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosamas, C. E., Hjorth, J., Lebras, G., Moortgat, G. K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., und Sidebottom, H.: The nitrate radical - physics, chemistry, and the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 25, 1–203, 1991.
- Weinheimer, A. J., Campos, T. L., Walega, J. G., Grahek, F. E., Ridley, B. A., Baumgardner, D., Twohy, C. H., Gandrud, B., und Jensen, E. J.: Uptake of NO_y on wave-cloud ice particles, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1725–1728, 1998.
- Wennberg, P. O., Cohen, R. C., Stimpfle, R. M., Koplow, J. P., Anderson, J. G., Salawitch, R. J., Fahey, D. W., Woodbridge, E. L., Keim, E. R., Gao, R. S., Webster, C. R., May, R. D., Toohey, D. W., Avallone, L. M., Proffitt, M. H., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Chan, K. R., und Wofsy, S. C.: Removal of stratospheric O_3 by radicals - In-situ measurements of OH, HO_2 , NO, NO_2 , ClO, and BrO, *Science*, 266, 398–404, 1994.

- Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Jaegle, L., Jacob, D. J., Hints, E. J., Lanzendorf, E. J., Anderson, J. G., Gao, R. S., Keim, E. R., Donnelly, S. G., Del Negro, L. A., Fahey, D. W., McKeen, S. A., Salawitch, R. J., Webster, C. R., May, R. D., Herman, R. L., Proffitt, M. H., Margitan, J. J., Atlas, E. L., Schauffler, S. M., Flocke, F., McElroy, C. T., und Bui, T. P.: Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O_3 in the upper troposphere, *Science*, 279, 49–53, 1998.
- Wohlfrom, K.-H.: Measurements of atmospheric trace gases and ions by aircraft-based mass spectrometers: New insights into ozone, aerosols, and the impact of air traffic on the atmosphere, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- Zhou, X. L., Gao, H. L., He, Y., Huang, G., Bertman, S. B., Civerolo, K., und Schwab, J.: Nitric acid photolysis on surfaces in low- NO_x environments: Significant atmospheric implications, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2217, 2003.
- Ziereis, H., Schlager, H., Schulte, P., van Velthoven, P. F. J., und Slemr, F.: Distributions of NO , NO_x , and NO_y in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61° N during POLINAT 2, *J. Geophys. Res.*, 105, 3653–3664, 2000.
- Ziereis, H., Minikin, A., Schlager, H., Gayet, J. F., Auriol, F., Stock, P., Baehr, J., Petzold, A., Schumann, U., Weinheimer, A., Ridley, B., und Ström, J.: Uptake of reactive nitrogen on cirrus cloud particles during INCA, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05 115, 2004.
- Zöger, M., Afchine, A., Eicke, N., Gerhards, M. T., Klein, E., McKenna, D. S., Mörschel, U., Schmidt, U., Tan, V., Tuitjer, F., Woyke, T., und Schiller, C.: Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman- α photofragment fluorescence hygrometers, *J. Geophys. Res.*, 104, 1807–1816, 1999.
- Zondlo, M. A., Barone, S. B., und Tolbert, M. A.: Uptake of HNO_3 on ice under upper tropospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1391–1394, 1997.
- Zondlo, M. A., Mauldin, R. L., Kosciuch, E., Cantrell, C. A., und Eisele, F. L.: Development and characterization of an airborne-based instrument used to measure nitric acid during the NASA Transport and Chemical Evolution over the Pacific field experiment, *J. Geophys. Res.*, 108, 8793, 2003.

