

# Atmosphärische Aerosolprozesse

- Labor- und Modelluntersuchungen -

Habilitationsschrift

zur Erlangung der

Venia Legendi

vorgelegt dem Fachbereich 9 - Chemie  
der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal

von

Rainer Vogt

Aachen, 2002

## Abstract

In this work two experimental methods are described which were developed to investigate heterogeneous reactions occurring on solid aerosol surfaces. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and diffuse transmission infrared spectroscopy were utilized to elucidate the reaction mechanism and kinetics of the reactions of the nitrogen oxide compounds  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , and  $\text{N}_2\text{O}_5$  with sea salt, mineral dust and soot surfaces.  $\text{NaCl}$  was used as a model compound for crystalline sea salt aerosol. It was shown that the reactions of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  represent important sinks for the nitrogen oxide budget. The  $\text{NO}_2$  reaction plays only a minor role in the atmosphere.

It was found that during the heterogeneous reactions of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , and  $\text{N}_2\text{O}_5$  with mineral dust the first reaction step involves surface OH-groups. During all reactions surface saturation was observed. The kinetics of the reaction of  $\text{NO}_2$  with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was found to be approximately second order in  $\text{NO}_2$ . The kinetics of the  $\text{HNO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  reactions are first order. It could be shown that after surface saturation had occurred the reactivity could be widely restored by exposure to water vapor. The reaction of  $\text{NO}_2$  is slow and is of negligible importance in the atmosphere. The reactions of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  with mineral dust appear to be fast and should be included in atmospheric models.

During the reactions of  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  with soot surface species with the functional groups R-CO, R- $\text{NO}_2$ , R-ONO, and R- $\text{ONO}_2$  could be identified. The reaction order of the  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  reactions are smaller than one. The uptake kinetics could be fitted using a fast and a slow saturation reaction. Because for both processes the number of reactive surface sites is limited, the soot reactions play only a minor role in the photooxidant budget of the atmosphere.

Within this work an autocatalytic halogen activation mechanism was developed, which was shown to represent a significant source for reactive bromine and chlorine in the marine boundary layer. The reactions were included in a photochemical box model and halogen radical concentrations and ozone destruction rates were calculated for marine boundary layer conditions. In addition, a new sulfur-(IV) oxidation mechanism involving HOCl and HOBr was proposed which would dominate and significantly increase the sulfur oxidation in the marine boundary layer. The bromine and chlorine activation scheme was investigated in combination with a newly developed iodine reaction scheme. It was shown that the chlorine and bromine activation was enhanced by iodine chemistry. Further the mechanism describes the enrichment of particulate iodine in the chemical form of iodate, which has been observed in the marine environment.

1	Einleitung	4
1.1	Aerosolquellen der Atmosphäre	4
1.2	Seesalzaerosol	5
1.3	Mineralisches Aerosol	6
1.4	Rußaerosol	7
1.5	Jodchemie und Anreicherung von Jod im marinen Aerosol	7
2.	Experiment- und Modelluntersuchungsmethoden	9
2.1	Diffuse Reflexions-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS)	9
2.1.1	Die DRIFTS-Reaktionskammer	10
2.1.2	Kalibrierung	11
2.1.3	Bestimmung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten und der Reaktionsordnung	12
2.2	Diffuse Transmissionsspektroskopie	15
2.3.	Photochemische Boxmodellierung	16
3.	Laboruntersuchungen heterogener Reaktionen an Aerosoloberflächen	18
3.1.	Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen an Seesalzoberflächen	18
3.1.1	Mechanismus und Kinetik der Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen mit NaCl und NaBr	18
3.1.2	Der Einfluss von Wasserdampf	21
3.1.3	Die Bedeutung der Reaktionen von NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> und N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit Seesalzaerosol in der Atmosphäre	23
3.2	Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen an mineralischen Stauboberflächen	24
3.2.1	Reaktion von $\gamma$ -Aluminiumoxid mit NO <sub>2</sub>	24
3.2.2	Reaktion von HNO <sub>3</sub> an mineralischen Stauboberflächen	27
3.2.3	Der Einfluss von Wasserdampf	29
3.2.4	Zusammenfassung der Mineralstaubexperimente	30
3.2.5	Die Bedeutung der Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen mit mineralischen Stäuben in der Atmosphäre	31
3.3	Reaktionen von NO <sub>2</sub> und HNO <sub>3</sub> mit Ruß	32
3.3.1	Reaktion von NO <sub>2</sub> mit Funkengeneratorruß und Dieselruß	32
3.3.2	Reaktion von HNO <sub>3</sub> mit Funkengeneratorruß	34
3.3.3	Zusammenfassung der Rußexperimente	35
3.3.4	Bedeutung der Rußreaktionen in der Atmosphäre	36
4	Modellierung von Aerosolprozessen am Beispiel der unverschmutzten	

	marinen Grenzschicht	37
4.1	Autokatalytische Halogenaktivierung	37
4.2	Jodchemie in der marinen Grenzschicht	42
5	Zusammenfassung	45
6	Literatur	47
7	Publikationsliste	52
8	Danksagung	55

# 1 Einleitung

Luftgetragene Partikel spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphäre. Aerosolpartikel haben zum Beispiel wegen der Absorption und Streuung der auf die Erde einwirkenden Wärmestrahlung einen direkten Einfluss auf die Strahlungsbilanz. Neben der direkten Wirkung können Aerosolpartikel auch als Kondensationskerne für Wolken dienen und so durch ihre indirekte Wirkung das Erdklima beeinflussen (Charlson *et al.*, 1992; Kiehl, 1999). Verschiedene chemische Reaktionen von Gasen mit Aerosolpartikeln sind entdeckt worden, die zum Teil einen Einfluss auf das Photooxidantienbudget der Atmosphäre haben können (Ravishankara, 1997; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Gard *et al.*, 1998). Heterogene Reaktionen von Spurengasen, wie z.B. Ozon, Stickstoffoxidverbindungen, Schwefelsäure, oder auch Radikale an Partikeloberflächen können deren Hygroskopizität und damit das Partikelwachstum und die Lebensdauer beeinflussen.

Gegenwärtig gibt es eine zum Teil sehr kontrovers geführte Diskussion über mögliche Gesundheitseffekte von atmosphärischen Partikeln. Besonders die lungengängige Fraktionen (PM<sub>10</sub>) und die feineren Partikel (PM<sub>2.5</sub>) sind Gegenstand epidemiologischer Studien (Dockery *et al.*, 1993; Vedal, 1997; Wichmann *et al.*, 2000). Die Ursachen für die beobachteten Effekte sind zur Zeit noch unklar. Aerosolprozesse, die die Oberfläche von Partikeln beeinflussen, könnten allerdings eine wichtige Rolle spielen.

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle und Modell-Methoden entwickelt und beispielhaft zur Untersuchung heterogener Reaktionen am Seesalz-, Mineralstaub-, und Rußaerosol angewandt. Ein Boxmodell der marinen Grenzschicht wurde im Hinblick auf Aerosolprozesse erweitert und es wurde ein Halogenaktivierungsmechanismus sowie ein neuer Mechanismus der marinen Jodchemie aufgestellt und deren Rolle in der marinen Grenzschicht berechnet.

## 1.1 Aerosolquellen der Atmosphäre

Luftgetragene Partikel entstehen in einer Vielzahl von Prozessen, von denen das Seesalzaerosol und das Mineralstaubaerosol die größten globalen Quellen besitzen. Andere wichtige Prozesse sind die Verbrennung organischen Materials, bei dem Ruß- und Aschepartikel freigesetzt werden. Ebenfalls signifikant sind industrielle Prozesse, bei denen große Mengen Staub, Metalloxide und Ruß emittiert werden. Aus gasförmigen Vorläufersubstanzen können Partikel in der Atmosphäre gebildet werden (sekundäre Aerosolbildung). Die wichtigsten Komponenten sind Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und -nitrat, sowie sekundäres organisches Aerosol (Liu *et al.*, 2000; Hughes *et al.*, 1999).

## 1.2 Seesalzaerosol

Große Mengen Seesalzaerosol entstehen, wenn auf den Ozeanen der Wind Wellen und Gischt erzeugt und die kleineren Tröpfchen vom Wind fortgetragen in der Luft suspendiert bleiben. Die globale Quellstärke liegt bei ca. 1000 - 2000 Tg Jahr<sup>-1</sup> (Georgii & Warneck, 1999). Durch Verdunstung kann ein Großteil des Wassers abgegeben werden, so dass eine konzentrierte Salzlösung zurückbleibt, die auskristallisieren kann, wenn die relative Luftfeuchtigkeit unter den Deliqueszenzpunkt fällt. Die Lebensdauer des Seesalzaerosols hängt stark vom Tröpfchendurchmesser und von der Windgeschwindigkeit ab.

Heterogene Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen, wie z.B. NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und ClONO<sub>2</sub> mit Seesalzaerosolkomponenten wurden intensiv im Labor untersucht (Finlayson-Pitts, 1993; Finlaysson-Pitts & Pitts, 2000; Zetzsch & Behnke, 1992; Behnke *et al.*, 1999). Hinweise auf eine heterogene Reaktion von HNO<sub>3</sub> mit Seesalzaerosol, die tatsächlich in der marinen Grenzschicht stattfindet, wurden in einer Feldstudie kürzlich in-situ beobachtet. Gard *et al.* (1998) benutzten ein Echtzeit-Einzelpartikelmassenspektrometer, um individuelle Aerosolpartikel bzgl. ihres relativen Chlorid- und Nitratgehalts zu analysieren. In Abb. 1 ist der effiziente Austausch von Chlorid- durch Nitrationen im Seesalzaerosol einer Luftmasse dargestellt, die über dem Pazifischen Ozean mit Seesalzaerosol angereichert wurde und in der Metropole von Los Angeles auf erhöhte Stickstoffoxidemissionen traf (Gard *et al.*, 1998).

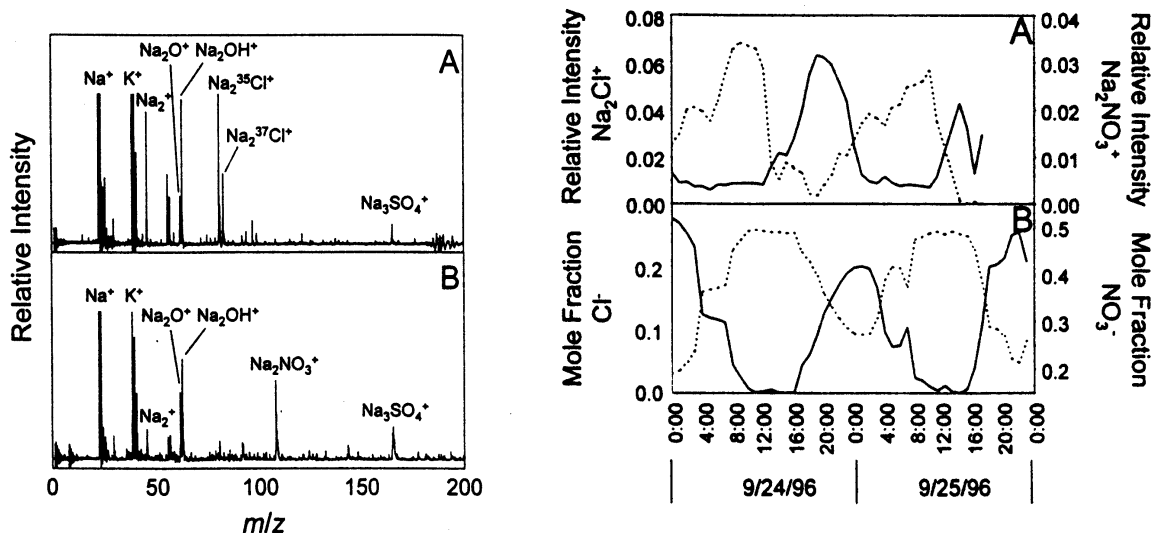


Abb. 1: Links: In-situ Massenspektren einzelner Seesalzpartikel vor (A) und nach (B) Reaktion in einer Luftmasse im südkalifornischen Long Beach (24./25.9.1996). Rechts: Starke Variation des relativen Chlorid- und Nitratgehalts von individuellen Seesalzaerosolpartikeln (A) (Long Beach, 24./25.9.1996). Dargestellt ist die relative Intensität der Na<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>- und Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen, die jeweils in Einstundenintervallen zusammengefasst wurde. Rechts: Modellrechnung der Cl<sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Aerosolzusammensetzung (Gard *et al.*, 1998).

Deutlich erkennbar ist die Abnahme der Chlorid- und gleichzeitige Zunahme der Nitratkonzentration der Seesalzpartikel, die innerhalb weniger Stunden in Gegenwart  $\text{NO}_x$  beladener Luft eintrat. Die beobachtete Änderung der Aerosolzusammensetzung wurde mit einem Trajektorienmodell unter Berücksichtigung der Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$  berechnet.

### 1.3 Mineralisches Aerosol

Das mineralische Aerosol besitzt neben dem Seesalzaerosol die größte globale Quellstärke in Höhe von ca. 2000 - 5000  $\text{Tg Jahr}^{-1}$  (Jonas und Rhode, 1995). Es entsteht durch Winderosion aufgewirbelter Bodenpartikeln. Die Hauptquellgebiete befinden sich in den trockenen Regionen, im wesentlichen in den großen Wüsten. Aber auch durch anthropogene Aktivitäten, wie z.B. Ackerbau und Windeinwirkung, gelangt mineralischer Staub in die Atmosphäre. Das Auftreten mineralischen Aerosols ist nicht auf die Quellgebiete begrenzt. Obwohl mineralische Staubpartikel relativ groß sind, können feinere Partikel ( $<20 \mu\text{m}$ ) bis zu 5000 km transportiert werden (Savoie *et al.* 1989; Jonas & Rhode, 1995).

Aus Feldmessungen und Laboruntersuchungen gibt es zahlreiche Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen Mineralstaub und atmosphärischen Spurengasen. So wurde bei Bestimmung des Gesamtnitratgehalts über dem Pazifischen und Indischen Ozean eine Korrelation mit der Konzentration des mineralischen Aerosols gefunden (Fujita *et al.* 1994; Wolff *et al.* 1984; Savoie *et al.* (1987)). Tabazadeh *et al.* (1998) berichten, dass mineralisches Aerosol sowie Aerosol aus der Biomassen-Verbrennung eine wichtige globale Senke für  $\text{HNO}_3$  darstellen.

Die Bedeutung der heterogenen Reaktionen von Mineralstaub und Stickstoffoxidverbindungen sowie gasförmiger Schwefelverbindungen für die globale Atmosphäre wurde zuerst von Zhang *et al.* (1996) in einer Modellstudie untersucht. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass diese Reaktionen zu einer Abnahme der  $\text{NO}_x$ - und OH-Konzentration von bis zu 50% und zu einer deutlich verminderten Ozonproduktionsrate führen können. Dentener *et al.* (1996) kamen zu dem Ergebnis, dass in großen Teilen der Erde mehr als 40% des in der Atmosphäre vorhandenen Nitrats mit mineralischen Aerosolen assoziiert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die heterogenen Reaktionen von mineralischen Modellstäuben mit  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  untersucht, ein Reaktionsmechanismus aufgestellt und reaktive Aufnahmekoeffizienten bestimmt.

## 1.4 Rußaerosol

Die globale Quellstärke von Ruß ist wesentlich geringer als die des Seesalz- oder Mineralstaubaerosols und beträgt ca.  $10 \text{ Tg Jahr}^{-1}$  (Seinfeld & Pandis, 1998). Ruß entsteht durch unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe, wie z.B. in Kraftwerken und Automobil- und Flugzeugtriebwerken. Ruß stellt mit  $1.5$  bis  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  einen signifikanten Anteil des Aerosols in urbanen Regionen (Adams *et al.*, 1989; Seinfeld & Pandis, 1998). Da Ruß besonders in Form kleiner Partikel (Durchmesser  $< 0.2 \mu\text{m}$ ) auftritt, kann die Rußoberfläche in der Luft Werte bis zu  $150 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  erreichen, obwohl der Hauptmasse des Aerosols von anderen Partikelklassen gestellt wird.

In den vergangenen Jahren wurde diskutiert, ob und in wieweit heterogene Reaktionen an Rußpartikeln von Bedeutung für das troposphärische Oxidantienbudget sein können. Die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Ruß wurde als Quelle für die in Städten beobachtete Salpetrige Säure (HONO) vorgeschlagen (Ammann *et al.*, 1998). Gemessene Reaktionswahrscheinlichkeiten variieren um bis zu sieben Größenordnungen (Tabor *et al.*, 1994; Kalberer *et al.*, 1996; Rogaski *et al.*, 1997; Kleffmann *et al.*, 1999; Saathoff *et al.*, 2001). Als gasförmige Produkte wurden sowohl NO, als auch HONO nachgewiesen (Gundel *et al.*, 1989; Ammann *et al.*, 1996; Kleffmann *et al.*, 1999; Longfellow *et al.*, 1999). Ebenfalls wurde diskutiert, dass  $\text{HNO}_3$  sehr schnell mit Ruß unter Bildung von NO und wahrscheinlich  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_2^-$  reagiert (Thlibi & Petit, 1994; Rogaski *et al.*, 1997; Lary *et al.*, 1997; Lary *et al.*, 1999). Diese Befunde sind von zentraler Bedeutung für das Photooxidantienbudget, da  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NO}_x$  zurückverwandelt würde und infolgedessen Stickstoffoxidverbindungen weniger schnell als  $\text{HNO}_3$  aus der Atmosphäre entfernt würden. Diesen Beobachtungen folgend konnte in einer Boxmodellstudie (Hauglustaine, 1996) das troposphärische  $[\text{HNO}_3]/[\text{NO}_x]$  Verhältnis unter Berücksichtigung der Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit Ruß sehr viel genauer simuliert werden, als bei Abwesenheit der  $\text{HNO}_3$ -Ruß-Reaktion.

Für quantitative Modellberechnungen und eine zuverlässige Abschätzung der Konsequenzen für das  $\text{NO}_x$ -Budget wurden in dieser Arbeit die Reaktionswahrscheinlichkeiten für  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  bestimmt, die über das Anfangsstadium der Reaktionen hinaus gültig sind und die Oberflächensättigungsprozesse berücksichtigen.

## 1.5 Jodchemie und Anreicherung von Jod im marinen Aerosol

In der marinen Grenzschicht können eine große Anzahl organischer Jodverbindungen nachgewiesen werden, von denen das Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) die am weitesten verbreitete Verbindung ist. Die globale Quellstärke der Ozeane wird mit ca.  $1\text{-}2 \text{ Tg Jahr}^{-1}$  (Cicerone, 1981) angegeben. Neben Methyljodid wurde eine Anzahl weiterer organischer



Jodverbindungen im Meerwasser und in der Atmosphäre nachgewiesen, die von Makroalgen und Phytoplankton freigesetzt werden. Der gegenwärtige Kenntnisstand der Quellen, der atmosphärischen Konzentrationen und bekannten Reaktionzyklen wurde kürzlich in einem Übersichtsbeitrag zusammengefasst (Vogt, 1999).

Schon in den sechziger Jahren wurde eine Anreicherung der marinen Aerosolpartikel mit Jod relativ zur Seesalzkonzentration beobachtet (Duce *et al.*, 1965; Moyers & Duce, 1972). Als mögliche Erklärungen wurde einerseits die Bedeckung der Ozeanoberfläche mit einem Film organischer Jodverbindungen diskutiert, die beim Entstehungsprozess der Seesalztröpfchen mit in das Aerosol übergehen. Andererseits können vom Meer emittierte organische Jodverbindungen in der Atmosphäre photochemisch abgebaut werden und die entstandenen anorganischen Jodverbindungen vom Seesalzaerosol aufgenommen werden (Chameides & Davis, 1980; Jenkin *et al.*, 1985; Chatfield & Crutzen, 1990; Jenkin, 1992; Davis *et al.*, 1996). Allerdings konzentrieren sich die in der Literatur beschriebenen Mechanismen auf die Gasphasenchemie und enthalten einen stark vereinfachten Mechanismus der Aerosolprozesse.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein detaillierter Gasphasen- und Aerosolreaktionsmechanismus aufgestellt werden, der die Chlor-, Brom- und Jodchemie koppelt und die Anreicherung von Jod im Aerosolpartikel beschreibt.

## 2 Experiment- und Modelluntersuchungsmethoden

Der reaktive Aufnahmekoeffizient,  $\gamma$ , ist für atmosphärische Modellrechnungen ein wichtiger Parameter, der zur Beschreibung der Wechselwirkung von Spurengasen mit Aerosoloberflächen verwendet wird. Zur Bestimmung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten werden eine große Zahl experimentellen Methoden eingesetzt (Ravishankara, 1997). In flüssigen Aerosoltröpfchen wird für die Modellbeschreibung der Massenaufnahmekoeffizient,  $\alpha$ , der Flüssigphasendiffusionskoeffizient,  $D$ , sowie die Flüssigphasenreaktionskonstanten,  $k_{aq}$ , benötigt (Ravishankara, 1997; Sander & Crutzen, 1996).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue Methoden zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik entwickelt. Im Gegensatz zum Knudsenzellexperiment (Golden *et al.*, 1973; Caloz *et al.*, 1997), dem Aerosolströmungsreaktor (Abbatt *et al.*, 1998) oder der Messung von Gasphasenkomponenten an Filterproben (Kleffmann *et al.*, 1999), wird bei der im folgenden Kapitel 2.1 beschriebenen DRIFTS-Methode mittels FTIR-Spektroskopie die Bildung und Reaktion von Oberflächenverbindungen analysiert und die Aufnahmekinetik der reaktiven Spurengase bestimmt. Die DRIFTS-Methode sowie eine Variante, die diffuse Transmissions-Infrarot-Spektroskopie, wurde zur Untersuchung von Seesalz-, Ruß- und mineralischen Stauboberflächen eingesetzt. Ergebnisse zur Aufnahmekinetik sind im Kapitel 3.1, 3.2 und 3.3. zusammengefasst.

Um die atmosphärische Relevanz heterogener Reaktionen abzuschätzen, kann der Umsatz unter Berücksichtigung der Spurengaskonzentration, der in der Atmosphäre zur Verfügung stehenden reaktiven Aerosoloberfläche sowie des Aufnahmekoeffizienten berechnet werden. Allerdings gibt es komplexe Reaktionszyklen variabler Kettenlänge, so dass eine quantitative Aussage nur mit Hilfe von Modellrechnungen getroffen werden kann. In Kapitel 2.2. wird das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte und verfeinerte, photochemische Boxmodell beschrieben. Am Beispiel der marinen Grenzschicht wurde ein komplexer Halogenaktivierungsmechanismus entdeckt, der illustriert mit entsprechenden Modellergebnissen im Kapitel 4 beschrieben ist.

### 2.1 Diffuse Reflexions-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS)

Die diffuse Reflexions-Infrarot-Spektroskopie wird seit längerem zur Untersuchung von Feststoffen mit geringem Probevorbereitungsaufwand eingesetzt (Griffiths & Fuller, 1982). Im Bereich der heterogenen Katalysatorenforschung wird die DRIFT-Spektroskopie zur Untersuchung der Bindungsform von Reaktanten, wie z.B. von CO, oder Kohlen-

wasserstoffen an Aluminiumoxidkatalysatoren eingesetzt (Crăciun *et al.*, 1996). Zur Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus heterogener Reaktionen an atmosphärisch relevanten Oberflächen wurde die Methode erstmalig im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und eingesetzt (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994; Vogt *et al.*, 1996a; Börensen *et al.*, 2000a).

### 2.1.1 Die DRIFTS-Reaktionskammer

In Abb. 2 ist die Reaktionskammer schematisch dargestellt. Die Vakuumkammer (Harrick Scientific Corp.) wurde so an ein Strömungssystem angeschlossen, dass die zu untersuchende Probe mit der gewünschten Reaktantenkonzentration durchströmt wurde. Zur Untersuchung langsamer Reaktionen wurde der Trägergasstrom durch die leicht angepresste Probe (TeVrucht & Griffiths, 1989) geleitet und am Boden der Probenahmehalterung abgepumpt. Diese Strömungsanordnung gewährleistet eine konstante Reaktantenkonzentration über der gesamten Probenoberfläche (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994). Der typische Druck in der Reaktionskammer ist im Bereich von 2 bis 30 mbar. Die gewünschte Reaktantenkonzentration wird durch Variation des Verdünnungsfaktors zwischen  $10^{11}$  und  $10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  eingestellt.

Zur Konditionierung kann die zu untersuchende Probe im Trägergasstrom auf bis zu 500 °C erwärmt werden. Die Vakuumkammer wird mit einer DRIFTS-Optik (Harrick-Scientific Corp.) in ein FTIR Spektrometer eingebaut. Die diffuse Reflexionsoptik erlaubt die in Abb. 2 wiedergegebene Strahlenführung. Der Infrarot-Lichtstrahl wird durch ein ZnSe - Fenster, das gegen die zu untersuchenden Reaktanten, wie z.B. Stickstoffoxidverbindungen, Ozon, oder Wasserdampf beständig ist, auf die Probe fokussiert. Das gestreute Licht wird von einem zweiten Spiegel aufgefangen und auf den IR-Detektor fokussiert.

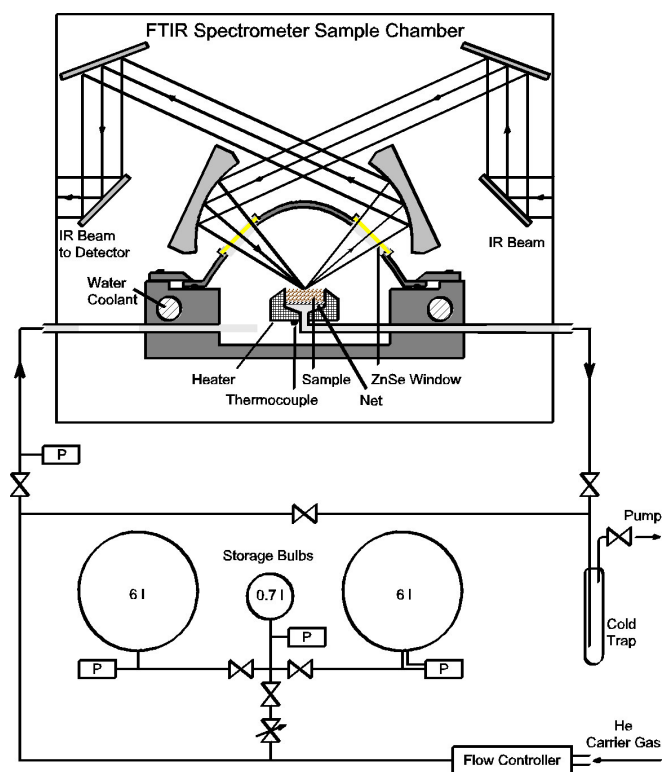
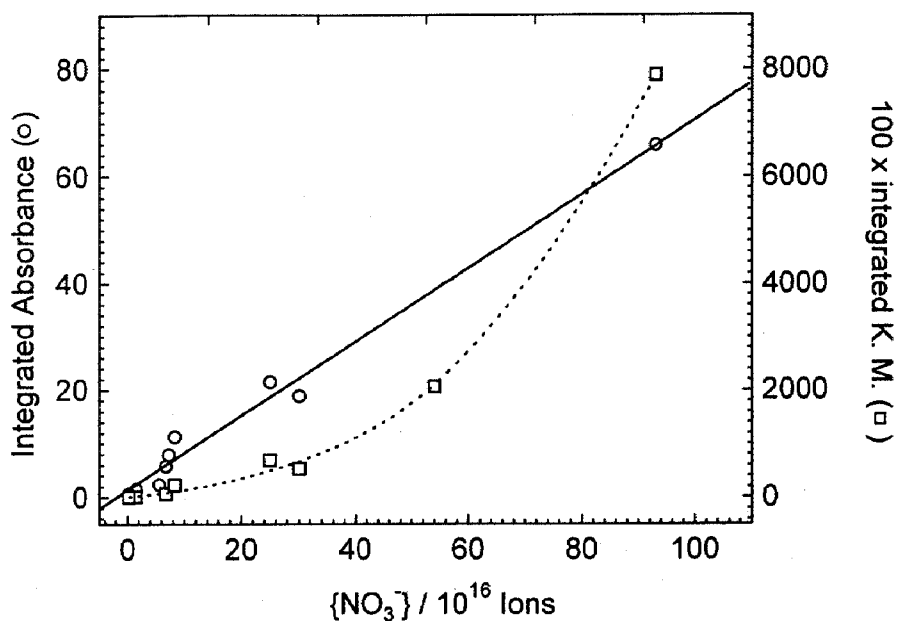


Abb. 2. DRIFTS-Zelle mit Strömungssystem (Börensens *et al.*, 2000a)

### 2.1.2 Kalibrierung

In einem typischen DRIFTS-Experiment wird das zuvor gemahlene und eingewogene Aerosolsubstrat (wie z.B. NaCl, NaBr, Seesalz, Aluminiumoxid oder mineralischer Staub) in die Probehaltung gefüllt (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994). Der Trägergasstrom wird eingeschaltet und der gewünschte Reaktant mit konstanter Flussrate zugegeben. Das Referenzspektrum wird unmittelbar vor Reaktionsbeginn aufgenommen. Die im Laufe der Reaktion gebildeten Oberflächenprodukte haben eine charakteristische Absorption, die zur Analyse des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik verwandt wird. In der DRIFT-Spektroskopie von Pulvermischungen, die sowohl die Lichtabsorption, als auch den Streukoeffizienten beeinflussen, wird häufig die Kubelka-Munk-Funktion<sup>1)</sup> zur quantitativen Analyse verwendet (Griffiths & Fuller, 1982). In der hier beschriebenen Anwendung der DRIFT-Spektroskopie wird im Laufe der Reaktion die Oberflächenzusammensetzung nur geringfügig geändert, so dass das Streuverhalten und der Streukoeffizient der pulverförmigen Probe weitgehend konstant bleiben, während die Änderung der chemischen Oberflächenzusammensetzung die IR-Absorption beeinflussen. Deshalb ist es verständlich, dass analog zur Transmissionsspektroskopie das Lambert-Beer-Gesetz gültig ist und die IR-Extinktion linear von der Konzentration abhängt. In Abb. 3 ist dies am Beispiel der  $\nu_3$ -Nitratbande illustriert.

1) Die Kubelka-Munk-Funktion,  $f(R)$ , beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis,  $R$  (der verdünnten Probe zu einer ideal streuenden Referenzsubstanz), dem Streukoeffizienten,  $S$ , dem Absorptionskoeffizienten,  $a$ , und der Konzentration der Probe,  $[c]$ :  $f(R) = (1-R)^2 / (2R) = (\ln 10) a [c] / S$  (Olinger & Griffiths, 1988).



**Abb.3.** Integrierte Extinktion (○) und integrierte Kubelka-Munk-Funktion<sup>1)</sup> (□) der  $\nu_3$ -Nitratbande als Funktion der Anzahl der Nitrationen in der gesamten Probe. Die Abbildung zeigt eine Zusammenstellung vieler NaCl – Proben, die in einer DRIFTS-Kammer mit  $\text{NO}_2$  zur Reaktion gebracht wurden. Die Nitratkonzentration wurde nach Beendigung der Reaktion chemisch analysiert und ist als Gesamtanzahl Nitrationen dargestellt. Der Nitrat-Absorptionskoeffizient wird durch die Steigung angegeben,  $f(\nu_3) = 7.1 \times 10^{-17}$  integr. Abs.  $\text{ion}^{-1}$ . (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

### 2.1.3 Bestimmung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten und der Reaktionsordnung

Die Kinetik einer heterogenen Reaktion wird häufig in der Form des reaktiven Aufnahmekoeffizienten,  $\gamma$ , angegeben. Der reaktive Aufnahmekoeffizient (auch Reaktionswahrscheinlichkeit genannt) ist als Quotient der Anzahl der reaktiven Stöße ( $dN(G)/dt$ ) und Gesamtanzahl der Stöße ( $Z$ ) des reaktiven Gases mit der Oberfläche definiert,

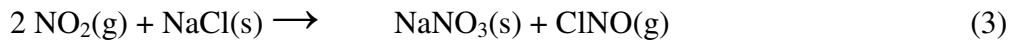
$$\gamma = (dN(G)/dt) / Z \quad (1)$$

$$Z = (1/4) A [G] ((8RT)/(\pi M_g))^{0.5} \quad (2)$$

wobei  $A$  die absolute Probenoberfläche,  $[G]$  die Konzentration des Gases, und  $M_g$  das Molekulargewicht des Gases sind.

Mit dem DRIFTS-Experiment wird nicht die Änderung der Gasphasenkonzentration, sondern die Bildung des Reaktionsprodukts auf der Oberfläche gemessen. Beispielsweise wird bei der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit NaCl die zeitliche Änderung der Nitratabsorption verfolgt, die nach entsprechender Kalibrierung in die Nitratbildungsrate,  $dN(\text{NO}_3^-)/dt$ , umgerechnet werden

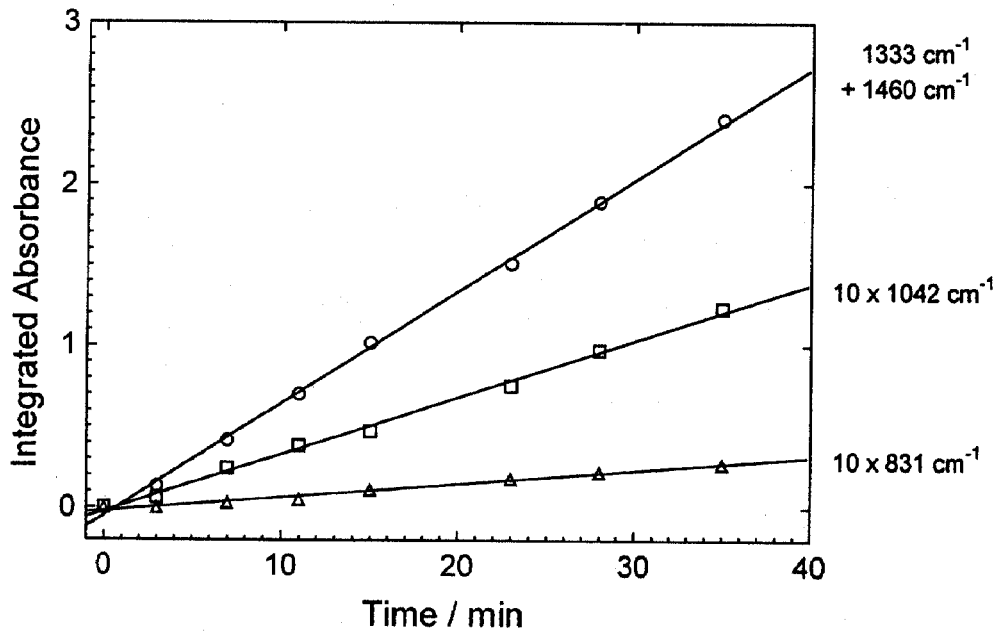
kann. Unter der Voraussetzung, dass die Stöchiometrie bekannt ist und Nitrationen nur nach Gleichung (3) gebildet werden, gilt:



$$- \text{dN}(\text{NO}_2)/\text{dt} = 2 \text{dN}(\text{NO}_3^-)/\text{dt} \quad (4)$$

In Abb. 4 ist die Extinktion (d.h. Absorbanz =  $\log(I_0/I)$ ) der drei Nitratschwingungsbanden,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , und  $\nu_3$ , in Abhängigkeit der Reaktionszeit dargestellt. Unter Verwendung der Nitratkalibrierung aus Abb. 3 kann mit Gl. (4), und Gl. (1) - (2) der reaktive Aufnahmekoeffizient der Nitratbildung berechnet werden. Im Falle einer langsamen Reaktion, wie z.B. der von NaCl mit  $\text{NO}_2$ , steht die gesamte Oberfläche der Substanzprobe zur Verfügung, so dass die BET-Oberfläche der eingewogenen Probe zur  $\gamma$ -Berechnung verwendet werden muss. Die Gasphasenkonzentration des Reaktanten bleibt wegen der langsamen Reaktionsrate und wegen der kompletten Durchströmung der gesamten Probe mit Trägergas auch in den tieferen Schichten nahezu konstant (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

Da die maximale Strömungsgeschwindigkeit, die bei derartiger Durchströmung erreicht werden kann, begrenzt ist, können in dieser Versuchsanordnung Aufnahmekoeffizienten bis maximal  $\gamma < 10^{-4}$  bestimmt werden (Börensén, 2000c). Für schnellere Reaktionen, wie zum Beispiel von  $\text{HNO}_3$ , oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit mineralischem Staub, wurde die Strömungsgeschwindigkeit erhöht, indem nicht am Boden der Probe das Gas abgepumpt wurde, sondern ein Abpumpzugang im oberen Teil der Reaktionskammer angebracht wurde. Zugleich wird nur noch eine dünne Probeschicht (10-20 mg) auf ein Glasplättchen aufgebracht. Wie in Kap. 3.2.1 detaillierter beschrieben ist, wird zur Berechnung des Aufnahmekoeffizienten die geometrische Substratoberfläche verwendet, die evt. für eine Diffusion des Reaktanten in tiefer liegende Schichten korrigiert werden muss.



**Abb. 4.** Integrierte Extinktion in Abhängigkeit der Zeit in der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{NaCl}$ . Die beiden Nitratbanden bei  $1333\text{ cm}^{-1}$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$  (siehe Kap. 3.1.1) wurden kombiniert und die Banden bei  $1042\text{ cm}^{-1}$  und  $831\text{ cm}^{-1}$  mit 10 multipliziert (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

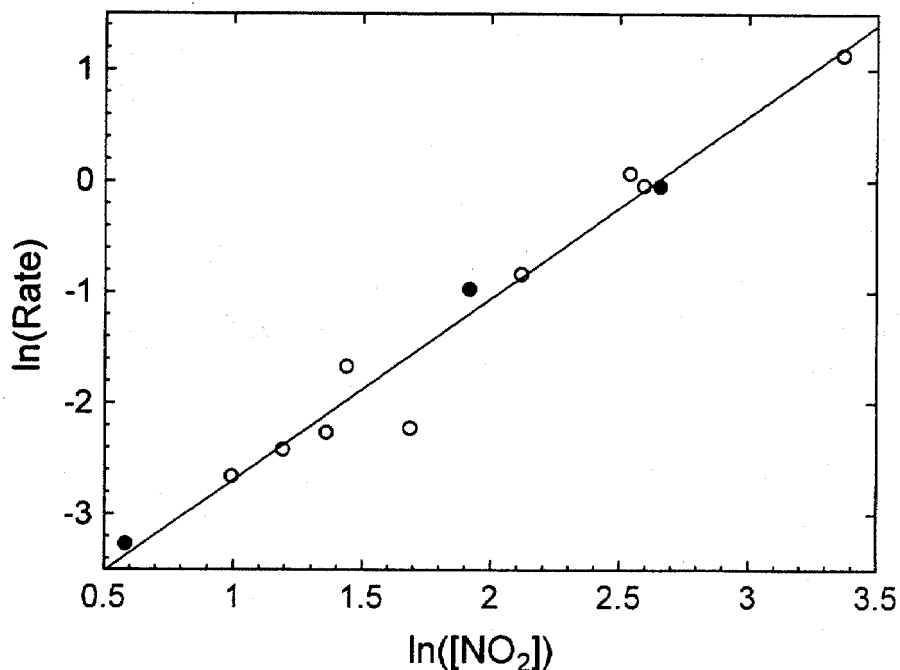
Der Aufnahmekoeffizient ist nur für Reaktionen 1. Ordnung unabhängig von der Reaktantenkonzentration. Ist die Reaktionsordnung,  $n > 1$ , wird die Reaktionsrate und damit auch  $\gamma$  mit zunehmender Konzentration größer. Ist die Reaktionsordnung,  $n < 1$ , wird  $\gamma$  mit abnehmender Konzentration größer. Die allgemeine Form des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes lautet

$$dN\{P\}/dt = k \{A\}^m [G]^n \quad (5)$$

wobei  $\{P\}$  die Anzahl der gebildeten Produktspezies auf der Oberfläche,  $\{A\}$  die Anzahl der reaktiven Oberflächenplätze,  $m$  und  $n$  die Reaktionsordnung sind. Während der Anfangsphase der Reaktion ist  $\{A\}$  konstant, so dass (5) sich leicht integrieren lässt.

$$N\{P\} = k \{A\}^m [G]^n t \quad (6)$$

Wird die Produktbildungsrate, die mit der DRIFTS-Methode gemessen wird, gegen die Gasphasenkonzentration doppelt-logarithmisch aufgetragen, ergibt sich aus der Steigung die Reaktionsordnung,  $n$ , (siehe Abb. 5).



**Abb. 5.** Doppelt-logarithmische Auftragung der Nitratbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der NO<sub>2</sub> Konzentration für die Reaktion  $\text{NaCl} + 2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{ClNO}$ . Die Steigung,  $n=1.6(\pm 0.3)$  gibt die Reaktionsordnung in NO<sub>2</sub> an (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

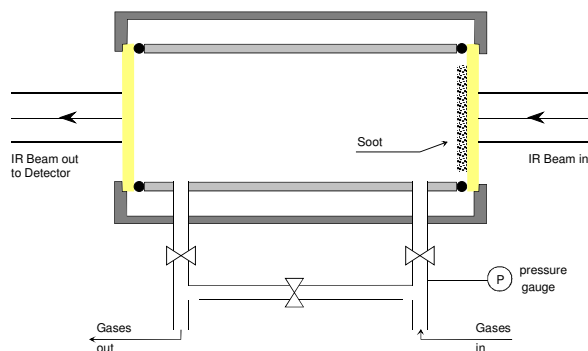
## 2.2 Diffuse Transmissionsspektroskopie

Bei der Untersuchung optisch dichter, wenig reflektierender Proben, wie z.B. Ruß, zeigte sich, dass mit der DRIFTS-Apparatur wegen der starken Eigenabsorption nur sehr schwache Interferogramme aufgenommen werden konnten. Deshalb wurde eine Reaktionskammer aufgebaut, in der die Proben mittels *Diffuser Transmissionsspektroskopie* analysiert werden (Kirchner et al., 2000). Rußproben können auf zwei verschiedene Arten auf IR-transparente Fenster aufgebracht werden: 1.) Ruß wird direkt aus einer n-Hexan- oder Diesel-Kraftstoff-Flamme auf KBr oder BaF<sub>2</sub> Fenstern abgeschieden, oder 2.) Rußpartikel werden aus dem Aerosol auf einem Teflonfilter gesammelt und auf ein ZnSe-Fenster (25 mm Durchmesser) durch leichtes Andrücken übertragen. Das rußbedeckte Fenster wird in einer 10 cm Vakuumzelle montiert und im Heliumträgergasstrom der definierten Konzentrationen des Reaktanten ausgesetzt (Abb. 6).

Die Reaktionskammer wird vom IR-Strahl des FTIR-Spektrometers durchstrahlt. Wegen der dünnen Schichtdicke gelangt ein Teil des Lichts durch die Probe und z.T. nach Streuung an den Partikeln zum IR-Detektor. An der Partikeloberfläche befindliche Substanzen oder funktionelle Gruppen absorbieren einen Teil des IR-Lichts, so dass sich ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einer erhöhten Grundabsorption ergibt. Wie in Kap. 3.3.



beschrieben ist, wurde Ruß verschiedener Verbrennungsarten unterschieden und die Aufnahmekinetik von Stickstoffoxidverbindungen anhand der IR-Absorption neu gebildeter funktioneller Gruppen analysiert.



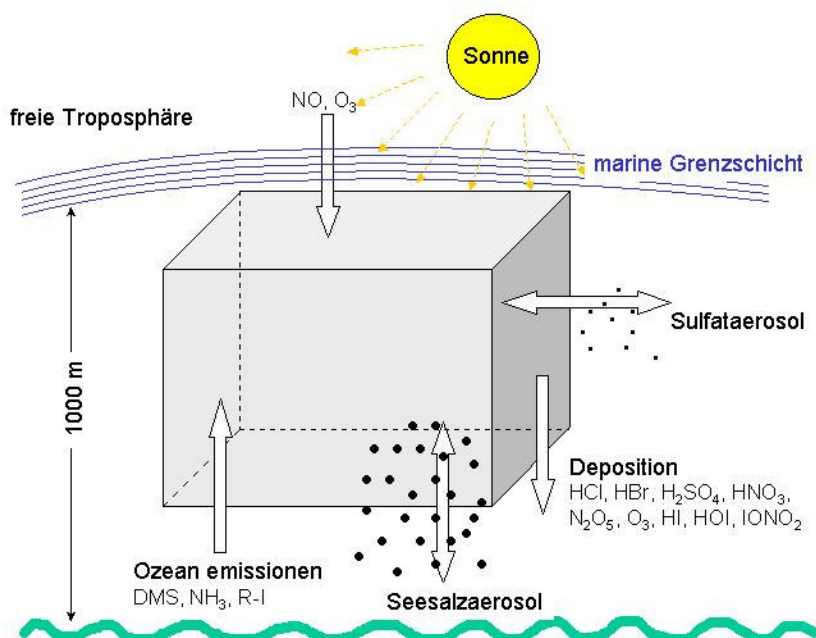
**Abb. 6.** Reaktionskammer zur Untersuchung von Rußreaktionen mit Diffuser Transmissionspektroskopie. Die Rußprobe von 100-200  $\mu\text{g}$  wird auf ein ZnSe-Fenster aufgebracht (Kirchner *et al.*, 2000).

### 2.3 Photochemische Boxmodellierung

Zur Untersuchung komplexer Reaktionsmechanismen und zur Abschätzung ihrer Bedeutung in der Atmosphäre unter bestimmten Rahmenbedingungen werden in der Regel Boxmodelle verwendet. Das in dieser Arbeit eingesetzte und verfeinerte Boxmodell ist ausführlich von Sander & Crutzen (1996) und Vogt *et al.* (1996b) beschrieben worden. In Abb. 7 ist das Modell schematisch dargestellt. Es berücksichtigt Emissionen von DMS,  $\text{NH}_3$ , sowie die jodorganischen Verbindungen  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , und  $\text{CH}_2\text{ClI}$  und den Eintrag von  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  aus der freien Troposphäre. Die eingesetzten Depositionsgeschwindigkeiten,  $v_d$ , der Gasphasenkomponenten auf der Ozeanoberfläche liegen im Bereich von  $2 \text{ cm s}^{-1}$  für starke Säuren,  $0.2 \text{ cm s}^{-1}$  für schwächere Säuren, und  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  für lösliche Gase, wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCHO}$  oder  $\text{SO}_2$ . Die Photolyseraten werden vor dem Modellauf für die gewünschte geographische Breite und Jahreszeit für ca. 37 Spezies (darunter  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{ClNO}_x^-$ ,  $\text{BrNO}_x^-$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HOBr}$ ,  $\text{BrO}_x^-$  und  $\text{IO}_x^-$ -Verbindungen) berechnet. Im Laufe des Modelltages werden die Photolyseraten dem jeweiligen Sonnenstand entsprechend einer Sinuskurve angepasst. Die ca. 100 Gasphasenreaktionen des Modells berücksichtigen die  $\text{HO}_x^-$ ,  $\text{NO}_x^-$ ,  $\text{ClO}_x^-$ ,  $\text{BrO}_x^-$  und  $\text{IO}_x^-$ -Kreisläufe sowie eine stark vereinfachte  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$  und DMS-Chemie (Sander & Crutzen, 1996).

Neben der Gasphasenchemie werden auch chemische Reaktionen in zwei verschiedenen Aerosoltypen, dem Seesalz- und dem Sulfataerosol simuliert. In den beiden Flüssigphasen des

Modells werden Radikalreaktionen der  $\text{HO}_x$ - und  $\text{SO}_x$ -Familien sowie der Halogenkomponenten,  $\text{ClO}_x$ ,  $\text{BrO}_x$  und  $\text{IO}_x$  berücksichtigt. Ebenfalls sind die Einstellung der Säure-Base-Gleichgewichte sowie Interhalogenid-Gleichgewichte enthalten (Kap. 4.1; Sander & Crutzen, 1996; Vogt *et al.*, 1996b).



**Abb. 7.** Schematisches Diagramm des photochemischen Boxmodells der marinen Grenzschicht. Die Pfeile stellen den Austausch von Gasen und Aerosol mit der Ozeanoberfläche und der freien Troposphäre dar.

Für den Übergang von der Gasphase in die Flüssigphase werden Transferkoeffizienten unter Berücksichtigung der Aerosolparameter (Aerosolvolumenkonzentration, Log-Normalverteilung, Gasphasendiffusionskonstanten und Massenakkommodationskoeffizienten,  $\alpha$ ) berechnet. Unter Berücksichtigung der Henrykonstanten wird der Austausch zwischen der Gas- und der Aerosolphase der reversiblen Austauschprozesse beschrieben. Im Falle irreversibler, heterogener Reaktionen an der Aerosoloberfläche werden Transferkoeffizienten unter Verwendung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten,  $\gamma$ , berechnet. Für das Seesalzaerosol wird eine Lebensdauer von 2 Tagen angenommen. Mit dieser Zeitkonstante werden alle in der Seesalzaerosolphase enthaltenen Verbindungen aus dem betrachteten Kompartiment ("Box") entfernt, während  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  Ionen als frisches Aerosol nachgeliefert werden. Das Sulfataerosol verfügt wegen des kleineren mittleren Durchmessers ( $d=0.2 \mu\text{m}$ ) über fast die gleiche Oberfläche ( $30 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ) wie das Seesalzaerosol ( $d=5.8 \mu\text{m}$ ), obwohl dies eine 30-fach höhere Volumenkonzentration hat. Es zeigte sich, dass diese zusätzliche Reaktionsoberfläche von entscheidender Bedeutung für die Halogenaktivierung in der marinen Grenzschicht sein kann (siehe Kap. 4.1. und Vogt *et al.*, 1996b).

### 3 Laboruntersuchungen heterogener Reaktionen an Aerosoloberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kinetik und Mechanismen der heterogenen Reaktionen der Stickstoffoxidverbindungen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und teilweise  $\text{N}_2\text{O}_5$  an Seesalz-, mineralischen Staub- und Rußoberflächen untersucht. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung realer Aerosolpartikel können die verwendeten Substrate nur als Modellverbindungen im Rahmen erster Laboruntersuchungen angesehen werden. Die Ergebnisse liefern erste Einblicke in den Reaktionsmechanismus und erlauben eine Abschätzung der Bedeutung für die Atmosphäre.

#### 3.1 Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen an Seesalzoberflächen

Die in den folgenden Kapiteln 3.1.1. - 3.1.3. beschriebenen Untersuchungen heterogener Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen mit Seesalz wurden an kristallinen Seesalzkomponenten durchgeführt. Kristalline Seesalzpartikel können in weiten Teilen der Atmosphäre, wie z.B. im Bereich trockener Regionen, die an Ozeane angrenzen, erwartet werden. Es ist anzunehmen, dass Seesalzpartikel in der marinen Grenzschicht wegen der hohen relativen Luftfeuchtigkeit deliqueszent sind und wegen der zu erwartenden Efflorenzhysterese (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000) auch bei geringerer Luftfeuchtigkeit noch als übersättigte Salzlösung vorliegen. Als Modellschubstanzen wurden trockenes  $\text{NaCl}$ -,  $\text{NaBr}$ -, oder  $\text{KCl}$  - Pulver verwendet, das zu Kristalliten im Größenbereich von 1-5  $\mu\text{m}$  feingemahlen wurde.

##### 3.1.1 Mechanismus und Kinetik der Reaktionen von Stickstoffoxiden mit $\text{NaCl}$ und $\text{NaBr}$

Die in Kap. 2.1.1 beschriebene DRIFTS – Technik wurde am Beispiel der Reaktion von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NO}_2$  (3) entwickelt. Die eingewogene Menge eines  $\text{NaCl}$ -Kristalls wurde in einer Pulvermühle (Wig-L-Bug, Crescent Dental Manufacturing Co.) für 5 min gemahlen. Das Pulver wurde, wie in Kap. 2.1.1. und Vogt & Finlayson-Pitts (1994) beschrieben ist, in der DRIFTS-Reaktionskammer den zu untersuchenden Gasen ausgesetzt. In Abb. 8 a, b ist eine typische Spektrensequenz zweier Experimente dargestellt, in denen  $\text{NaCl}$  mit  $\text{NO}_2$  oder  $\text{HNO}_3$  reagierte (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994). Die beobachteten Absorptionsbanden sind sowohl in ihrer Position als auch in der Reihenfolge des Auftretens identisch. Im Laufe der Reaktion werden Nitrat-Absorptionsbanden ( $\nu_3$ : 1330-1460  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ : 1042-1055  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_2$ : 831-836  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet. Eine gründliche Analyse vieler solcher Experimente erlaubt die Schlussfolgerung, dass im Anfangsstadium der Reaktion Nitrationen gebildet werden, die isoliert voneinander in das  $\text{NaCl}$ -Gitter eingebettet sind. Im Laufe der Reaktion wachsen sie zu

'Nitratinseln', die eine charakteristische breite Absorptionsbande haben (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

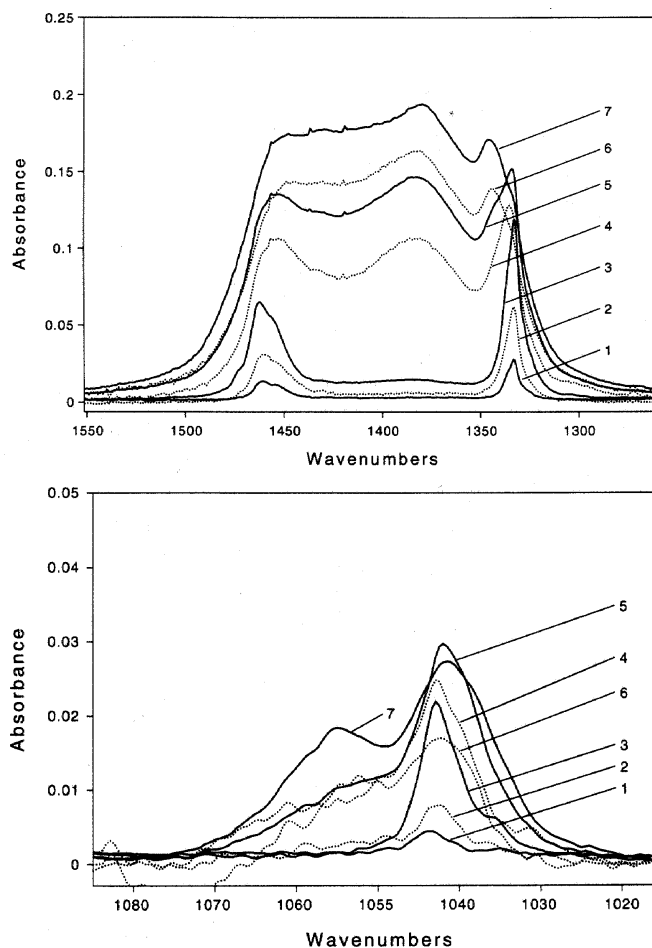


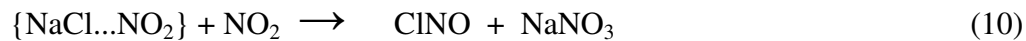
Abb. 8 Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich von 1550-1260  $\text{cm}^{-1}$  (a) und 1090-1010  $\text{cm}^{-1}$  (b) während der Reaktion von  $\text{NO}_2$  (durchgezogene Spektren) und  $\text{HNO}_3$  (gepunktete Spektren) mit NaCl. Spektren 1, 3, 5, und 7 wurden nach 0.5, 2, 23, bzw. 45 min Reaktion mit  $[\text{NO}_2]=1.3 \times 10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  aufgenommen. Die Spektren 2, 4, und 6 wurden nach 0.5, 2 bzw. 15 min Reaktion mit  $[\text{HNO}_3] = 2 \times 10^{14}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  aufgenommen (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

Wie in Kap. 2.1.3. beschrieben ist, kann durch doppelt-logarithmische Auftragung der Nitratbildungsrate als Funktion der  $\text{NO}_2$ -Konzentration die Reaktionsordnung in  $\text{NO}_2$  bestimmt werden. Aus der Steigung in Abb. 5 ergibt sich die Reaktionsordnung von  $n=1.6(\pm 0.3)$ . Da bei Experimenten mit höheren  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen die Annahme der konstanten  $\text{Cl}^-$ -Oberflächenkonzentration nur eingeschränkt gilt und damit eine systematisch zu gering berechnete Nitratbildungsrate zur Folge haben kann, ist die angegebene Reaktionsordnung als untere Grenze anzusehen. Unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheiten ist die Reaktion wahrscheinlich zweiter Ordnung.

Eine Reaktion zweiter Ordnung könnte erklärt werden, wenn  $\text{N}_2\text{O}_4$ , das stets in geringer Konzentration vorliegende  $\text{NO}_2$ -Dimere, der eigentliche Reaktant ist.



Unter Verwendung von Gl. (1) und (2) kann der von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration unabhängige reaktive Aufnahmekoeffizient (siehe Kapitel 2.1.3) für  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma(\text{N}_2\text{O}_4) = (1.3 \pm 0.6) \times 10^{-4}$  berechnet werden (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994; 1995). Eine alternative Erklärungsmöglichkeit wäre ein zweistufiger Reaktionsmechanismus, in deren erstem Schritt ein Zwischenkomplex,  $\{\text{NaCl} \dots \text{NO}_2\}$ , gebildet würde.



Wenn das Gleichgewicht (9, -9) auf der linken Seite liegt und die zweite Reaktion (10) geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt unter Verwendung der Gleichgewichtskonstante,  $K_{\text{eq}9} = k_9/k_{-9}$

$$d\{\text{NO}_3^-\}/dt = k_{10} K_{\text{eq}9} [\text{NO}_2]^2 \{\text{Cl}^-\} \quad (11)$$

Die Nitratbildungsrate wäre also 2. Ordnung in  $\text{NO}_2$ . Der reaktive Aufnahmekoeffizient,  $\gamma(\text{NO}_2)$ , wird unter Berücksichtigung von Gleichungen (1, 2 und 4)

$$\gamma(\text{NO}_2) = 2 \text{ dN}\{\text{NO}_3^-\} / \text{dt} / ((1/4) A [\text{NO}_2] ((8RT)/(\pi M_{\text{NO}_2}))^{0.5}) \quad (12)$$

In Gleichungen (12) und (11) wird deutlich, dass  $\gamma(\text{NO}_2)$  mit der eingesetzten  $\text{NO}_2$ -Konzentration ansteigt. Typische Werte für  $\gamma(\text{NO}_2)$  liegen im Bereich von  $1 \times 10^{-8}$  bis  $5 \times 10^{-8}$  bei einer  $\text{NO}_2$ -Konzentration von  $10^{14}$  bis  $10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994; 1995)

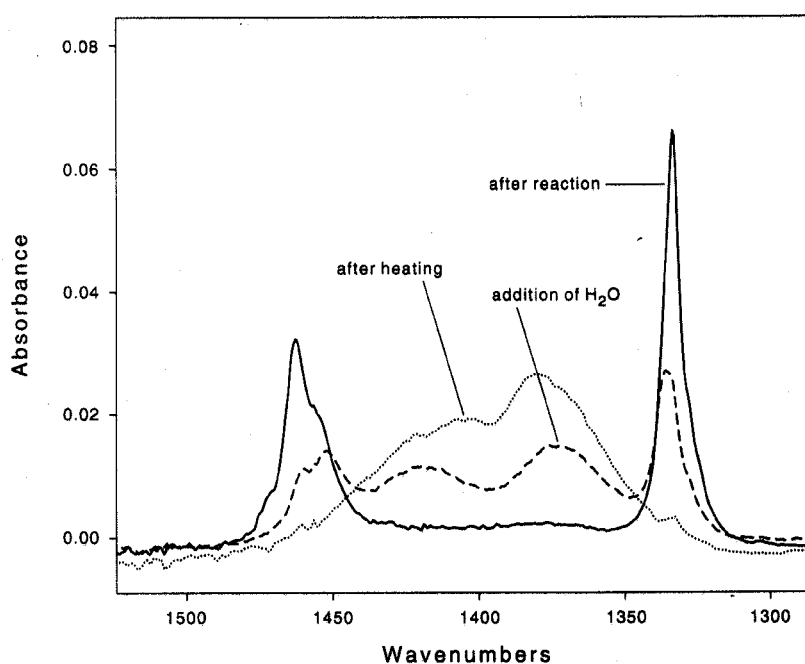
Analog zur Reaktion von  $\text{NaCl}$  mit  $\text{NO}_2$  wurde die Kinetik der entsprechenden  $\text{NaBr} + \text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  Reaktion untersucht.



Die Reaktionsordnung wurde zu  $n(\text{NO}_2)=1.6(\pm 0.2)$  bestimmt (Vogt *et al.*, 1996a). Analog zum Vorgehen bei der NaCl-Reaktion konnte der reaktive Aufnahmekoeffizient zu  $\gamma(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \times 10^{-4}$  bestimmt werden. Für den von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration abhängigen Aufnahmekoeffizienten  $\gamma(\text{NO}_2)$  ergeben sich ebenfalls Werte in der Größenordnung von  $\gamma(\text{NO}_2) \approx 10^{-8}$ .

### 3.1.2 Der Einfluss von Wasserdampf

Häufig weisen marine Aerosolpartikel ein Chloriddefizit auf. Dieses ist teilweise so stark ausgeprägt, dass sämtliche Chloridionen gegen Nitrationen ausgetauscht sind und die Partikel dann aus fast reinem Natriumnitrat bestehen (Goschnik *et al.*, 1993; Gard *et al.*, 1998). Andererseits zeigten Laborexperimente mit geringen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen, dass die Reaktion von NaCl mit  $\text{HNO}_3$  schon nach einer Monolage oder wenigen Chloridschichten zum Stillstand kommt (Laux *et al.*, 1994).



**Abb. 10.** Änderung des Absorptionsspektrums einer NaCl-Probe, die mit  $\text{NO}_2$  reagiert hat, nach Zugabe von Wasserdampf und anschließendem Erhitzen. Die durchgezogene Kurve zeigt das Spektrum nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  ( $4.5 \times 10^{14}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) nach 16 min. In Gegenwart von Wasserdampf (17 mbar, gestrichelt) und nach Erhitzen auf 413 K für 1.5 h sind die für isolierte Nitrationen charakteristischen Banden verschwunden und das Spektrum ähnelt kristallinem  $\text{NaNO}_3$  (gepunktete Linie) (Vogt & Finlayson-Pitts, 1994).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass in Gegenwart von Wasserdampfpartialdrücken bereits weit unterhalb des Deliqueszenzpunktes von

Natriumchlorid (78% relative Luftfeuchtigkeit) Nitrationen auf der NaCl-Oberfläche beweglich werden und nach Abpumpen eines Großteils des adsorbierten Wassers, kleine  $\text{NaNO}_3$ -Kriställchen und NaCl-Oberfläche zurückbleiben. Abb. 10 zeigt DRIFT-Spektren, die diesen interessanten Effekt illustrieren. Das gepunktete Spektrum weist eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum einer mechanischen  $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ - Mischung auf und zeigt keine isolierten Nitrationen mehr. Der gleiche Effekt konnte auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden: Ein NaCl-Kristall (Fig. 11a) wurde gasförmiger  $\text{HNO}_3$  ausgesetzt (Fig 11b). Die dünne  $\text{NaNO}_3$ -Schicht kann im Elektronenmikroskop nicht nachgewiesen werden. Wird jedoch derselbe Kristall Wasserdampf ausgesetzt, können im Elektronenmikroskop deutlich Kristalle beobachtet werden, die im EDX-Spektrum als  $\text{NaNO}_3$  identifiziert werden konnten (Allen *et al.*, 1996). In der Atmosphäre kann ein ähnlicher zyklischer Trocknungs- und Rekristallisationsprozess durchlaufen werden, der letztendlich zur vollständigen Reaktion des Seesalzpartikels führen würde. Andererseits würde auch die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein deliqueszentes Seesalzpartikel zur Freisetzung von HCl und dem beobachteten Chloridverlust führen.

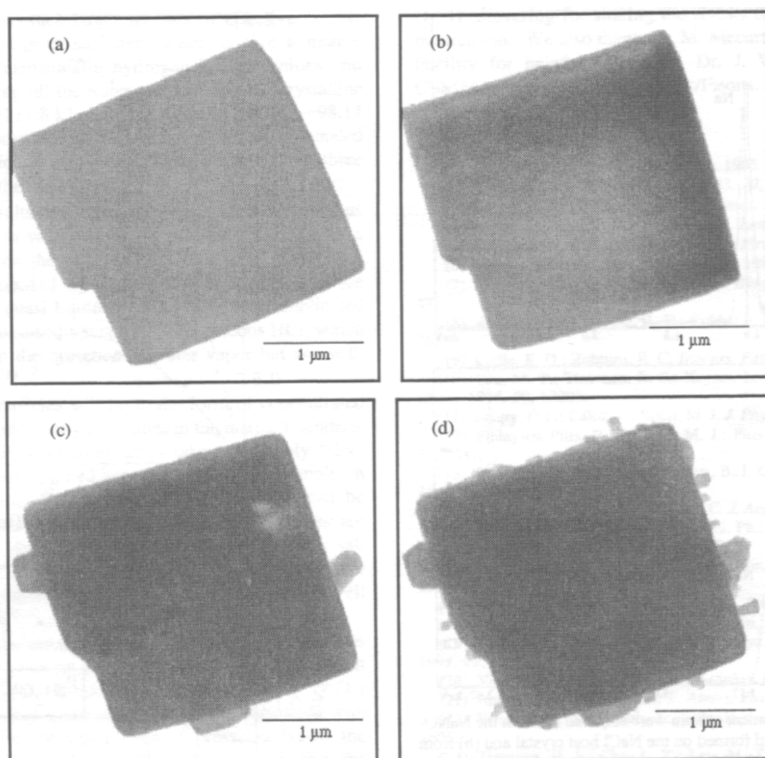


Abb. 11. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines NaCl-Kristalls (a) vor  $\text{HNO}_3$ -Zugabe, (b) nach Reaktion mit  $\text{HNO}_3$  ( $1.2 \times 10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  für 15 min), (c) nach der  $\text{HNO}_3$ -Reaktion wurde der Kristall Wasserdampf ( $<20$  mbar) ausgesetzt, (d) nach einem kompletten zweiten  $\text{HNO}_3$  Reaktions- und Wasserdampfzyklus (Allen *et al.*, 1996).

### 3.1.3 Die Bedeutung der Reaktionen von NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Seesalzaerosol in der Atmosphäre

Unter Verwendung der im Rahmen dieser und anderer Arbeiten bestimmten Reaktionswahrscheinlichkeiten lässt sich die Bedeutung der Reaktionen in der Atmosphäre abschätzen. Die Konzentrationen können in einer verschmutzten, städtischen Luftmasse Spitzenwerte in Höhe von 100 ppb NO<sub>2</sub> entsprechend einer Gleichgewichtskonzentration von 0.07 ppt N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1 ppb N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 5 ppb HNO<sub>3</sub> erreichen. Vergleicht man die Reaktionswahrscheinlichkeiten der Gase mit NaCl ( $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_4}=1.3 \times 10^{-4}$ ,  $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5} = 2.5 \times 10^{-3}$  bzw.  $\gamma_{\text{HNO}_3}=2 \times 10^{-2}$ ; De Moore *et al.*, 1997) errechnet sich, dass die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- oder HNO<sub>3</sub>-Reaktionen fünf bzw. sieben Größenordnungen schneller als die NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reaktion ablaufen und letztere deshalb nur von untergeordneter Bedeutung in der verschmutzten, wie auch der unverschmutzten marinen Grenzschicht ist (Vogt *et al.*, 1996a).

Andererseits sind die HNO<sub>3</sub>- und die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Reaktionen am Seesalzaerosol signifikante Senkenprozesse für Stickstoffoxidverbindungen in der marinen Grenzschicht. Eine Abschätzung der heterogenen Verlustrate,  $k_{\text{HNO}_3}$ , ergibt sich unter Vernachlässigung der Gasphasendiffusion:

$$k_{\text{HNO}_3} = \frac{d\text{N}(\text{HNO}_3)/dt}{[\text{HNO}_3]} = (1/4) \gamma_{\text{HNO}_3} A_{\text{Salt}} ((8RT)/(\pi M_{\text{HNO}_3}))^{0.5} \quad (15)$$

Wird für die Seesalzaerosoloberfläche,  $A_{\text{Salt}}=30 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ , entsprechend einer Seesalzkonzentration von  $9.4 \mu\text{g m}^{-3}$  (Vogt *et al.* 1996b) und  $\gamma_{\text{HNO}_3}=2 \times 10^{-2}$  eingesetzt, ist  $k_{\text{HNO}_3} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , entsprechend einer HNO<sub>3</sub>-Lebensdauer von 5.9 Stunden. Im Vergleich zur HNO<sub>3</sub>-Photolyse oder 'trockenen' Deposition auf der Meeresoberfläche ( $k_{\text{phot}}=2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , bzw.  $k_{\text{deposition}}=5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; Sander & Crutzen, 1996) ist die Reaktion am Seesalzaerosol somit klar der deutlich dominierende Prozess.

Die heterogene Reaktionsrate für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> errechnet sich entsprechend zu  $k_{\text{N}_2\text{O}_5}=4.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  für trockenes NaCl ( $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}=2.5 \times 10^{-3}$ ; De Moore *et al.*, 1997) und  $k_{\text{N}_2\text{O}_5}=3.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für deliqueszentes NaCl Aerosol ( $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}=2 \times 10^{-2}$ ; Zetzsch & Behnke, 1992). Auch für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stellt die Reaktion mit Seesalz damit eine wichtige Reaktion dar, bei der die reaktive Chlorverbindung ClNO<sub>2</sub> freigesetzt wird.

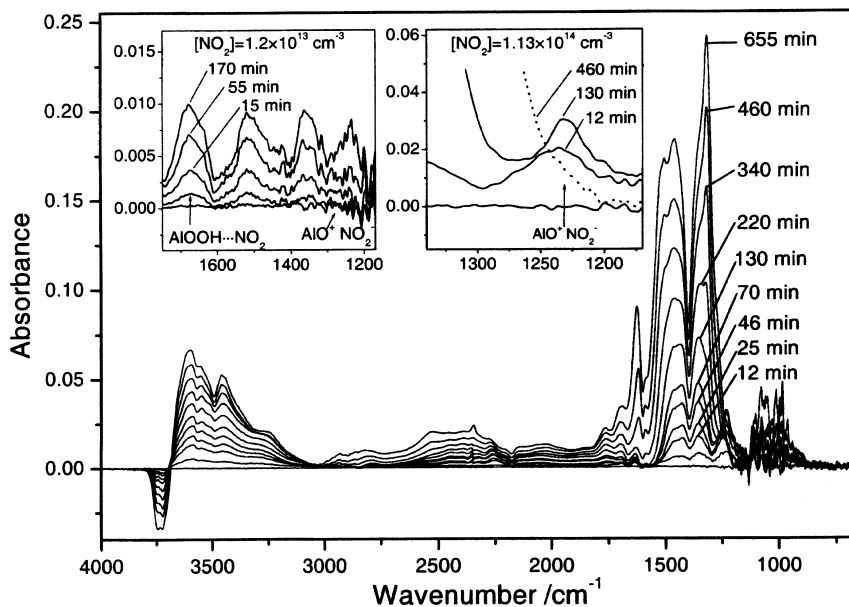


## 3.2 Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen an mineralischen Stauboberflächen

In den folgenden Kapiteln 3.2.1 bis 3.2.5 sind Untersuchungsergebnisse zur Reaktivität und zur Bedeutung der Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen an mineralischen Stauboberflächen in der Atmosphäre zusammengefasst. Der Mechanismus der  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  Reaktionen wurde zunächst detailliert an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Modellverbindung für Mineralstaub untersucht. Weitere Untersuchungen wurden an Stäuben aus der Sahara, der Wüste Gobi, und aus Arizona durchgeführt.

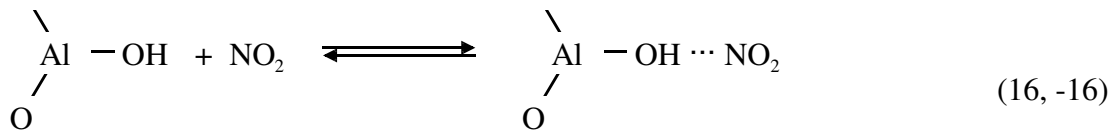
### 3.2.1 Reaktion von $\gamma$ -Aluminiumoxid mit $\text{NO}_2$

In Abb. 12 sind Absorptionsbanden gezeigt, die während der Reaktion von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  beobachtet wurden. Die stärkste Bande im Bereich von  $1550\text{ cm}^{-1}$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\nu_3$ -Schwingung zugeordnet werden, die infolge der aufgehobenen Entartung in mehrere Einzelbanden aufgespalten ist (Börensens *et al.*, 2000a). Eine weitere Absorptionsbande taucht bei  $1235\text{ cm}^{-1}$  auf, die im Laufe der Reaktion wieder an Intensität verliert und  $\text{NO}_2^-$  Ionen zugeordnet werden kann. Weiterhin deutet die Abnahme der Absorptionsbande bei  $3745\text{ cm}^{-1}$  auf die Reaktion einer Oberflächenspezies mit OH-Gruppen hin. Die Absorptionsspektren der Reaktion von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HNO}_3$  zeigen prinzipiell die gleichen Banden wie die der  $\text{NO}_2$ -Reaktion, mit der Ausnahme, dass die Bande bei  $1235\text{ cm}^{-1}$  fehlt.

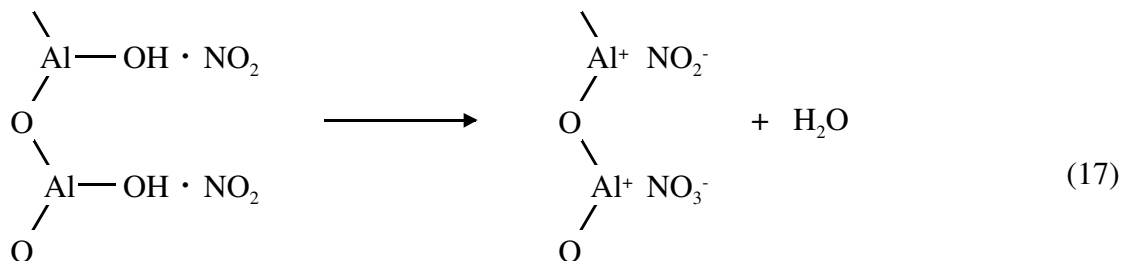


**Abb. 12:** Absorptionsspektren während der Reaktion von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{NO}_2$  ( $[\text{NO}_2] = 1.1 \times 10^{14}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ). Der rechte vergrößerte Bereich zeigt das Verschwinden der anfänglich beobachteten Bande bei  $1235\text{ cm}^{-1}$ . Der linke vergrößerte Bereich zeigt eine Absorptionsbande, die bei einer geringeren  $\text{NO}_2$ -Konzentration ( $[\text{NO}_2] = 1.2 \times 10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) beobachtet wird und einer adsorbierten Spezies  $\{\text{AlOOH}\} \cdots \text{NO}_2$  zugeordnet wird (Börensens *et al.*, 2000a).

In Experimenten mit geringer  $\text{NO}_2$ -Konzentration konnte ein  $\{\text{AlOOH}\}\cdots\text{NO}_2$  Komplex in Form einer schwachen Absorptionsbande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (Abb. 12). Dies wird durch physisorbiertes  $\text{NO}_2$ , das an OH-Oberflächengruppen gebunden ist und mit  $\text{NO}_2$  aus der Gasphase im Gleichgewicht steht, beschrieben:



Im zweiten Reaktionsschritt führt die Dissoziation von zwei benachbarten  $\text{NO}_2$ - Molekülen zur Bildung von oberflächenkoordinierten  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Ionen.



Die ebenfalls in Abb. 12 erkennbaren azidischen OH-Schwingungen im Wellenzahlbereich von  $3700\text{ cm}^{-1}$  bis  $3300\text{ cm}^{-1}$  stammen von adsorbierter  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HONO}$ , die in den folgenden Gleichgewichten stehen:



Das Verschwinden der anfänglich beobachteten  $\text{NO}_2^-$ -Bande ( $1235\text{ cm}^{-1}$ ) im Laufe der Reaktion deutet auf eine Verschiebung des Gleichgewichts (19, -19) hin, so dass bei abnehmender  $\{\text{AlOOH}\}$  Konzentration  $\text{HONO}$  von der Oberfläche desorbiert. Die im Vergleich zur schwachen Säure  $\text{HONO}$  stärkere Säure  $\text{HNO}_3$  verbleibt auf der Oberfläche (18, -18).

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben, gilt das Geschwindigkeitsgesetz

$$d\{\text{NO}_3^-\}/dt = k \{\text{Al}_2\text{O}_3\}^m [\text{NO}_2]^n \quad (20)$$

bzw. während der Anfangsphase unter der Annahme einer konstanten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration und bei konstanter  $\text{NO}_2$ -Konzentration

$$\{\text{NO}_3^-\} = k \{\text{Al}_2\text{O}_3\}^m [\text{NO}_2]^n t \quad (21)$$

wobei  $\{\text{NO}_3^-\}$  die Nitratoberflächenkonzentration,  $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$  die Konzentration der reaktiven Oberflächenplätze und  $m$  und  $n$  die Reaktionsordnung ist. In Abb. 13 ist der zeitliche Verlauf der integrierten  $\nu_3$ -Bande für verschiedene  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen dargestellt. Die Nitratkonzentration steigt linear an, bis eine Oberflächensättigung nach Belegung von ca. 30 % der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche erfolgt (Börensens *et al.*, 2000a). Experimente mit verringerter  $\text{NO}_2$ -Konzentration zeigten, dass es in den ersten Minuten vor Erreichen der konstanten Reaktionsrate einen Bereich mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit gibt, der auf Reaktionsplätze mit höherer Reaktivität hindeutet.

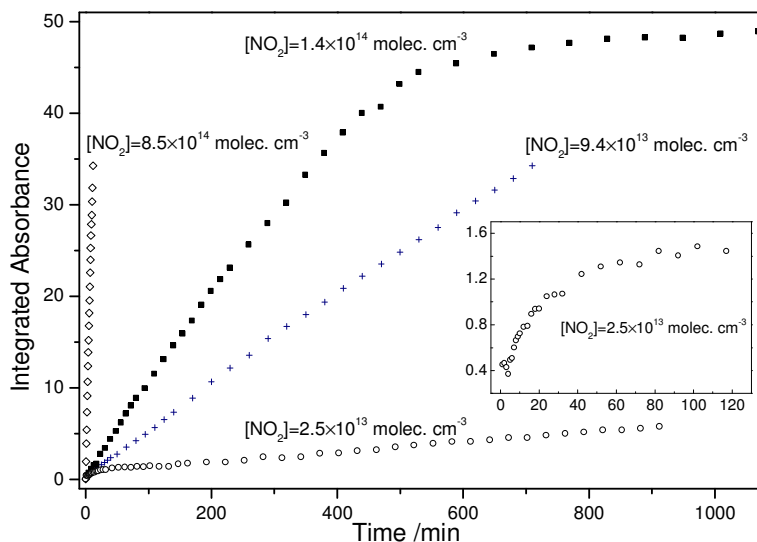


Abb. 13. Integrierte Extinktion der Absorptionsbanden im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung ( $1550\text{-}1235\text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen während der Reaktion von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{NO}_2$  bei verschiedenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen. Die eingefügte Grafik zeigt, dass die anfängliche Reaktionsrate deutlich größer ist (Börensens *et al.*, 2000a).

Wie in Kapitel 2.1.3. beschrieben wird die Reaktionsordnung in  $\text{NO}_2$  zu  $n=1.9(\pm 0.1)$  bestimmt und steht mit dem aufgestellten Mechanismus im Einklang (Börensens *et al.*, 2000a).

Um die Reaktionsrate in einen reaktiven Aufnahmekoeffizienten umrechnen zu können, wurde nach der Reaktion die gebildete Nitrationenkonzentration auf der Probe mittels

Ionenchromatographie bestimmt. Es wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Nitrat-Konzentration auf der Oberfläche und der integrierten Extinktion der Nitrat- $\nu_3$ -Bande gefunden (siehe Kapitel 2.1.3; Börensen *et al.*, 2000a). Im Falle einer langsamen Reaktion wie der von  $\text{NO}_2$  mit Aluminiumoxid und insbesondere, wenn das Gas durch das Pulver hindurchgepumpt wird, kann man als absolute Oberfläche der Probe die gesamte BET-Oberfläche annehmen. Da die  $\text{NO}_2$ -Aufnahme annähernd einer Kinetik zweiter Ordnung folgt, ist der Aufnahmekoeffizient von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration abhängig und liegt im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  (Abb. 14).

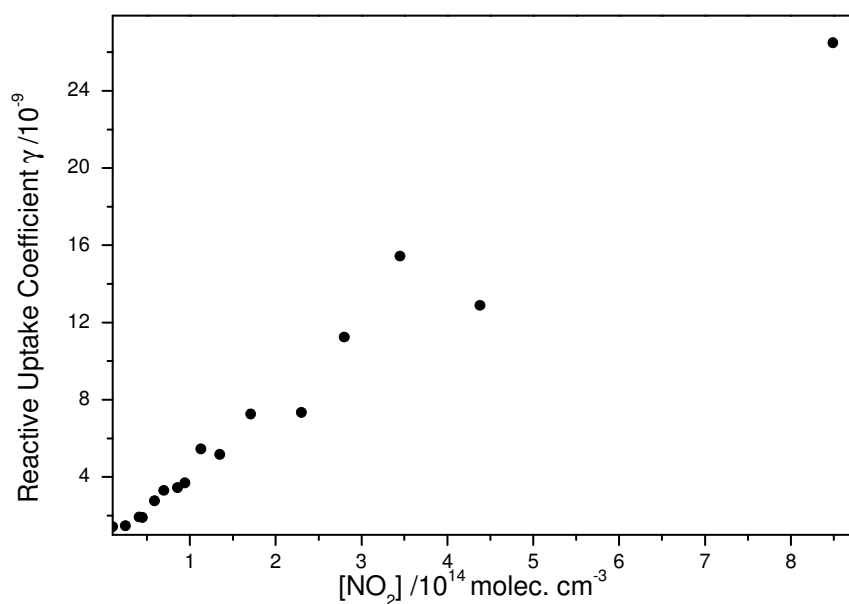


Abb. 14. Reaktiver Aufnahmekoeffizient der  $\text{NO}_3^-$ -Bildung der  $\text{NO}_2$  Reaktion mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei verschiedenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen (Börensen *et al.*, 2000a).

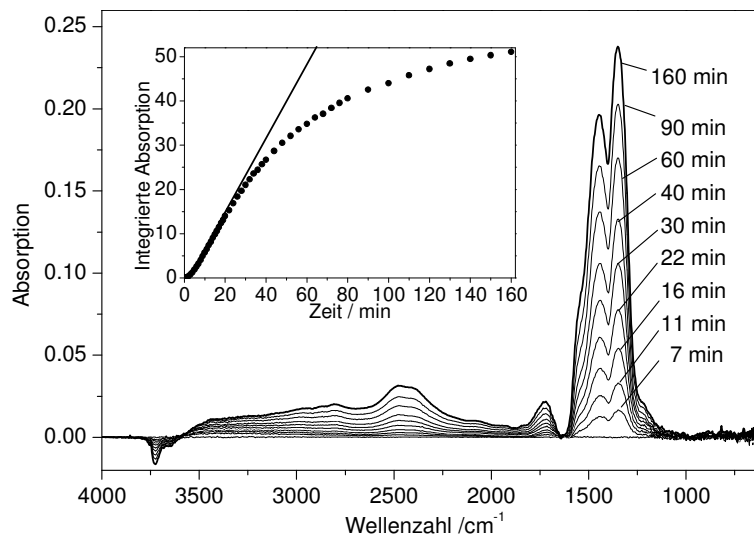
### 3.2.2 Reaktion von $\text{HNO}_3$ an mineralischen Stauboberflächen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Reaktion von  $\text{HNO}_3$  an verschiedenen Modellsubstanzen beschrieben und diskutiert. Diese Reaktionen sind zu schnell, als dass der Trägergasstrom durch die Probe geleitet werden könnte. Stattdessen wird der Aufbau verwendet, bei dem die reaktiven Gase über die Probe strömen (Börensen, 2000c). Die Proben selbst wurden als dünne Schicht auf ein Glasplättchen aufgebracht.

Die während der Reaktion mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommenen Spektren zeigen die gleichen Hauptmerkmale wie bei der  $\text{NO}_2$ -Reaktion zuvor beobachtet: eine intensive Absorption der aufgespaltenen Nitrat- $\nu_3$ -Bande, die Nitrat-Kombinationsschwingung, den Verlust von OH-Gruppen an der Oberfläche sowie die wachsende Absorption azider OH-Gruppen. Die Nitrit-

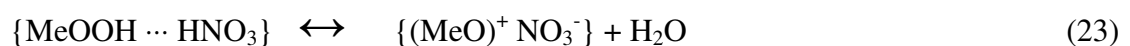
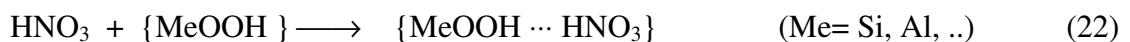
Bande wurde nicht beobachtet. Die Kinetik ähnelt ebenfalls dem beim  $\text{NO}_2$  beobachteten Verhalten: Die integrierte Extinktion der Nitratbande und damit die Anzahl der Nitrationen auf der Probe, nimmt zu Anfang der Reaktion gleichmäßig zu, um dann mit zunehmender Belegung in die Sättigung zu gehen. Im Unterschied zu  $\text{NO}_2$  folgen jedoch sämtliche Reaktionen mit  $\text{HNO}_3$  einer Kinetik erster Ordnung und haben wesentlich höhere Reaktionsraten.

Ein Beispiel für die während der Reaktion von Sahara-Staub mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abb. 15 zusammen mit der Entwicklung der Nitrat-Bande gezeigt. Die Reaktionsordnung wurde zu  $n = 1,01(\pm 0,10)$  und der Aufnahmekoeffizient zu  $\gamma = 5,4 \times 10^{-2}$  bestimmt (Börensens *et al.*, 2000b).



**Abb. 15:** Absorptionsspektren aufgenommen während der Reaktion von  $\text{HNO}_3$  ( $[\text{HNO}_3] = 7,3 \times 10^{12}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) an Sahara-Staub nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die eingefügte Graphik zeigt die zeitliche Entwicklung der integrierten Extinktion der Nitratbanden. Die Nitratbildung beginnt mit annähernd konstanter Rate und geht im späteren Reaktionsverlauf in die Sättigung (Börensens *et al.*, 2000b).

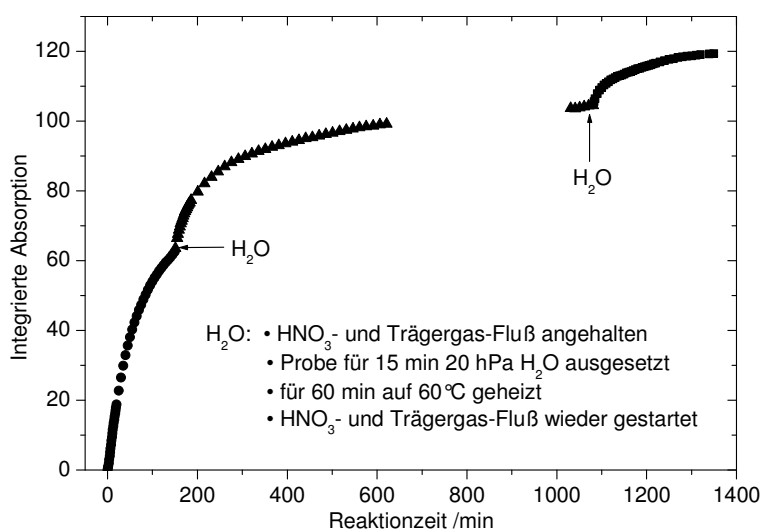
Bei allen Experimenten mit  $\text{HNO}_3$  wurden unabhängig von der Modellsubstanz dieselben Reaktionsprodukte beobachtet: die Bildung von Nitrat und Wasser sowie der Verlust von freien OH-Gruppen auf der Oberfläche. Weiterhin folgen alle untersuchten Reaktionen einer Kinetik erster Ordnung. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit OH-Gruppen an der Oberfläche erfolgt.



Die Frage, ob  $\text{HNO}_3$  direkt aus der Gasphase oder nach Physisorption und Lösung in oberflächen-adsorbiertem Wasser reagiert, kann anhand dieser Experimente nicht beantwortet werden. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit zeigen Davies & Cox (1998) jedoch, dass die Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$  über die Dissoziation in Gegenwart von oberflächen-adsorbiertem Wasser läuft.

### 3.2.3 Der Einfluss von Wasserdampf

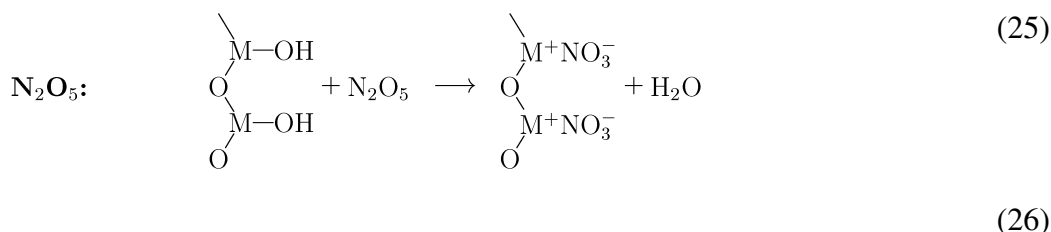
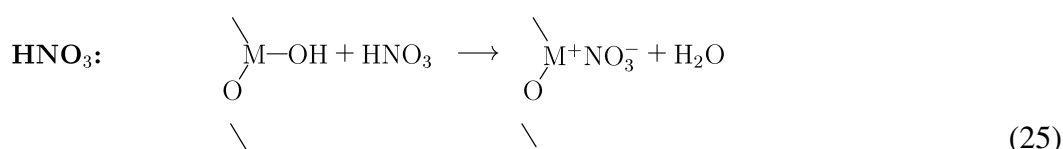
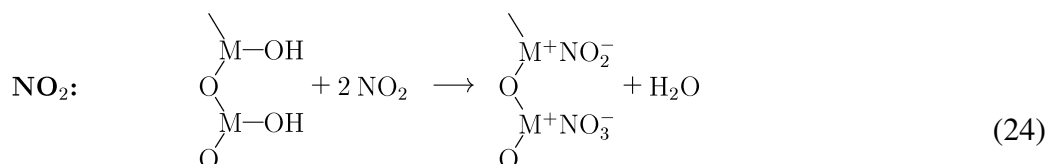
Zur Untersuchung der Auswirkung von Wasserdampf auf das an der Oberfläche gebildete Nitrat wurde zunächst eine Reaktion von  $\text{HNO}_3$  an Sahara-Staub unter den üblichen, trockenen Bedingungen durchgeführt. Nachdem die  $\text{HNO}_3$ -Zufuhr gestoppt war, wurde die Probe Wasserdampf mit einem Druck von ca. 20 mbar ausgesetzt. Nach Trocknung bei  $60^\circ\text{C}$  wurde der Staub erneut der gleichen Konzentration an  $\text{HNO}_3$  ausgesetzt. Nachdem die Nitrat-Bande nicht mehr weiter anwuchs, wurde der Wasser/Trocknungszyklus nochmals wiederholt (Abb. 16). Es zeigte sich nach dem Kontakt mit Wasser eine wieder erhöhte Reaktionsrate, die allerdings schneller als bei der vollständig unreaktierten Probe wieder abfiel. Dennoch war eine Erhöhung der maximalen Gesamtmenge an Nitrat auf der Oberfläche festzustellen, was zeigt, dass durch die Wasserbehandlung bereits belegte Oberflächenplätze regeneriert wurden.



**Abb. 16.** Erneuerung von reaktiven Oberflächenplätzen durch die Behandlung mit Wasserdampf. Gezeigt ist die Entwicklung der integrierten Extinktion der Nitrat- $\nu_3$ -Bande (Börensens *et al.*, 2000b)

### 3.2.4 Zusammenfassung der Mineralstaubexperimente

Es wurden die Reaktionen der Stickstoffoxidverbindungen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  an verschiedenen Mineralstäuben untersucht, die als Modellsubstanzen für das globale mineralische Aerosol dienen sollen. Die verwendete DRIFT-Spektroskopie erlaubte die Identifizierung während der Reaktion gebildeter Oberflächenprodukte und die Quantifizierung ihrer Bildungsgeschwindigkeiten. Vergleichsmessungen in einer Knudsenzelle lieferten Aussagen über den Verlust und die Freisetzung gasförmiger Verbindungen und dienten zur unabhängigen Überprüfung der mit der DRIFTS-Technik bestimmten Aufnahmekoeffizienten. Durch die sich ergänzenden Ergebnisse der experimentellen Methoden konnten Reaktionsmechanismen vorgeschlagen werden. Der erste Reaktionsschritt ist der Angriff von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  an freie OH-Gruppen an der Oberfläche des mineralischen Staubs. Die Reaktionsgleichungen (24) - (26) geben die Summengleichungen der jeweiligen Reaktionen wieder, wobei M (= Al, Si,...) für ein Metallatom an der Oberfläche des Kristallgitters steht. Im Fall von  $\text{NO}_2$  kommt es zur Disproportionierung und Bildung von Nitrat und Nitrit. Letzteres kann als HONO in die Gasphase übergehen.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  bilden ausschließlich Nitrat (Börensens *et al.*, 2000b).



Die Nitrataufnahme war bei allen betrachteten Reaktionen bei einer Oberflächenbelegung von ca. 30% gesättigt. Experimente, bei denen die reagierten Proben mit Wasserdampf behandelt wurden, zeigten jedoch, dass eine Reaktivierung von Oberflächenplätzen möglich ist, durch

das die Reaktionsgeschwindigkeit wieder erhöht wird und die maximale Aufnahmekapazität für Nitrat vergrößert wird.

**Tabelle 1:** Zusammenfassung der ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  an Mineralischen Stäuben  $\gamma_{\text{wahr}}$  gibt den reaktiven Aufnahmekoeffizienten an, der für  $\text{HNO}_3$  unter Verwendung der geometrischen Oberfläche und für  $\text{N}_2\text{O}_5$  unter Verwendung der geometrischen Oberfläche und eines Diffusionsmodell berechnet wurde (Börensens, 2000c; Vogt *et al.*, 2001).

Reaktion	Konz.-Bereich /Molek. $\text{cm}^{-3}$	Produkte	RO <sup>†</sup>	Aufn.-Koeff. $\gamma_{\text{wahr}}$	BET $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
<u><math>\text{NO}_2</math></u>					
+ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$1,2-85 \cdot 10^{13}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	1,86	$1,3-26 \cdot 10^{-9}$	10,15
<u><math>\text{HNO}_3</math></u>					
+ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$3,1-46 \cdot 10^{11}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	1,01	$7,70 \cdot 10^{-3}$	10,15
+ Sahara	$1,0-65 \cdot 10^{11}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	1,01	$5,44 \cdot 10^{-2}$	49,67
+ Arizona	$1,0-21 \cdot 10^{11}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	0,85	$1,63 \cdot 10^{-2}$	6,83
+ Gobi	$3,3-41 \cdot 10^{11}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	0,94	$1,08 \cdot 10^{-2}$	10,85
<u><math>\text{N}_2\text{O}_5</math></u>					
+ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$1,5-27 \cdot 10^{11}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	1,00	$2,70 \cdot 10^{-3}$	10,15
+ Sahara	$3,3-38 \cdot 10^{11}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$	0,97	$2,30 \cdot 10^{-3}$	49,67

<sup>†</sup>Reaktionsordnung

### 3.2.5 Die Bedeutung der Reaktionen von Stickstoffoxidverbindungen mit mineralischen Stäuben in der Atmosphäre

Eine Abschätzung der Bedeutung des mineralischen Aerosols als Senke für Stickstoffoxidverbindungen kann in folgender, vereinfachter Betrachtung geschehen: Unter der Annahme einer Staubkonzentration von  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , einer Staubbichte von  $\rho = 3.0 \text{ g cm}^{-3}$  und eines typischen Partikeldurchmessers von  $3 \mu\text{m}$  ergibt sich eine Gesamtoberfläche von  $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  ( $17 \mu\text{m}^{-2} \text{ cm}^{-3}$ ). Wenn man ein  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis von 1 ppb annimmt, kann die Stoßzahl mit dieser Oberfläche und zusätzlich unter Verwendung des in dieser Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten von  $\gamma_{\text{NO}_2} = 10^{-9}$  die Anzahl der vom Staub aufgenommenen  $\text{NO}_2$ -Moleküle berechnet werden. Für eine Lebensdauer des Mineralstaubs in der Atmosphäre von einer Woche ergibt sich analog nach Gl. (15) eine Anzahl von  $N_{\text{NO}_2} = 2.3 \times 10^{10} \text{ Moleküle m}^{-3}$ , die vom Staub aufgenommen werden. Da aus jeweils zwei  $\text{NO}_2$ -Molekülen ein Nitration entsteht, werden innerhalb einer Woche  $1.1 \times 10^{-6} \mu\text{g m}^{-3}$  Nitrat



gebildet. Unter diesen Bedingungen ist die Nitratbildung am mineralischen Aerosol durch die  $\text{NO}_2$ -Reaktion vernachlässigbar. Zur Berechnung der Nitratbildung durch die Reaktionen mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  werden die in den Experimenten mit Sahara-Staub ermittelten Aufnahmekoeffizienten verwendet. Für  $[\text{HNO}_3]=1$  ppb ergäbe sich mit  $\gamma_{\text{HNO}_3}=5.4 \times 10^{-2}$  bei der angenommenen Residenzzeit von 1 Woche eine Nitratkonzentration von  $106 \mu\text{g m}^{-3}$ . Für  $[\text{N}_2\text{O}_5] = 20$  ppt Mischungsverhältnis in der Nacht berechnet sich mit  $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}=2.3 \times 10^{-3}$  eine Nitratkonzentration von  $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Die so abgeschätzten Nitratkonzentrationen stellen allerdings Obergrenzen dar, da Oberflächensättigung und Regeneration durch Wasserdampf, sowie die Gasphasen-Diffusionslimitierung im Falle der  $\text{HNO}_3$  nicht berücksichtigt worden sind. Andererseits liegen die Werte in der Größenordnung tatsächlich in der Atmosphäre gemessener Nitratkonzentrationen (Wolff, 1984) und zeigen, dass die heterogenen Reaktionen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  relevant sind.

Zhang *et al.* (1994) berechneten, dass sich durch die Einbeziehung des mineralischen Aerosols eine Verringerung der  $\text{NO}_y$ -Konzentration um 50% ergibt und dass unter Berücksichtigung der heterogenen Reaktionen die Aerosolnitratkonzentration von  $1.8\text{-}11.5 \mu\text{g m}^{-3}$  in der gleichen Größenordnung liegt wie die der Reaktion am Sulfat-Aerosol. Dentener *et al.* (1996) haben die Bedeutung des Mineralstaubs in einem globalen Chemie-Transportmodell abgeschätzt und fanden, dass in weiten Teilen der Erde mehr als 40% des  $\text{NO}_y$  durch Verlustprozesse auf Mineralstaub aus der Atmosphäre entfernt werden. Auch wenn dort mit einem Aufnahmekoeffizienten von  $\gamma = 0.1$  gerechnet wurde, muß davon ausgegangen werden, dass auch mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten die Reaktion mit Mineralstaub eine wichtige globale Senke für  $\text{HNO}_3$  in der Atmosphäre darstellt.

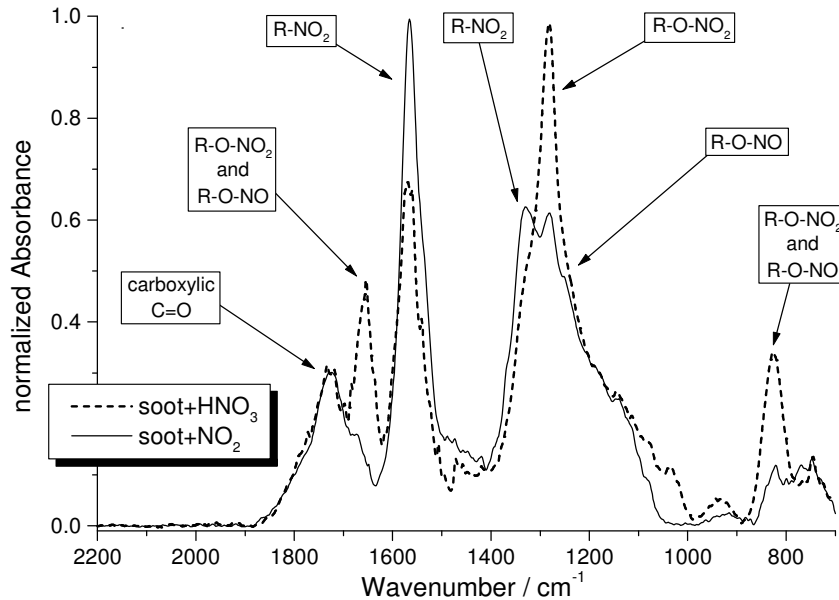
### 3.3 Reaktionen von $\text{NO}_2$ und $\text{HNO}_3$ mit Ruß

FTIR Spektren von Rußproben verschiedener Quellen (Dieselkraftstoff-Flamme, Dieselmotor, Funkengenerator GfG 1000 Palas GmbH, Degussa FW2 Ruß) sind in Kirchner *et al.* (2000) dargestellt. Es konnten auf dem Ruß diverse funktionelle Gruppen identifiziert werden, wobei die verschiedenen Rußsorten signifikante Unterschiede z.B. in der Präsenz von OH- und Carboxyl-Gruppen aufweisen.

#### 3.3.1 Reaktion von $\text{NO}_2$ mit Funkengeneratorruß und Dieselruß

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben ist, wurden  $100\text{-}200 \mu\text{g}$  Palas GfG-Ruß auf ein ZnSe Fenster aufgebracht, in der Reaktionskammer montiert und im Strömungssystem mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$

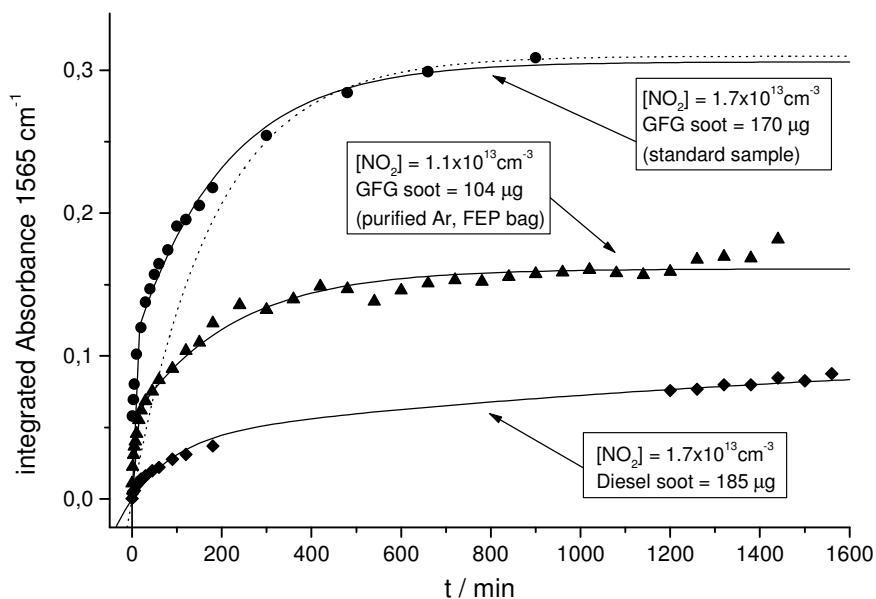
zur Reaktion gebracht. In Abb. 17 sind Absorptionsspektren sowie eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu funktionellen Gruppen dargestellt (Chughtai *et al.*, 1994; Smith & Chughtai, 1995).



**Abb. 17:** Absorptionsbanden der Reaktionsprodukte der Reaktion von Palas GfG Ruß mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  (Kirchner *et al.*, 2000), sowie eine Zuordnung der funktionellen Gruppen nach Chughtai *et al.*, (1994) und Smith & Chughtai (1995).

Bei allen  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  Experimenten zeigte sich, dass die Absorptionsbanden in eine Sättigung laufen. Die Höhe hängt dabei in erster Linie von der eingesetzten Rußmenge ab. Die experimentellen Daten können unter der Annahme einer anfänglich schnellen Sättigungsreaktion und einer darauffolgenden, langsameren Sättigungsreaktion mit Reaktionsprodukten identischer IR-Absorptionsbanden modelliert werden (Abb. 18).

In einem separaten Experiment wurde die maximale Anzahl der Oberflächenplätze durch Messung der Abnahme der  $\text{NO}_2$ -Konzentration abgeschätzt ( $4.4 \times 10^{17}$  Plätze  $\text{mg}^{-1}$  Ruß). Unter der Annahme einer spezifischen Rußoberfläche von  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wurde der reaktive Aufnahme-koeffizient abgeschätzt. In Abhängigkeit der Konzentration wurde  $\gamma \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  für den schnellen, und  $\gamma \approx 10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  für den langsamen Prozeß bestimmt. Die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Dieselfahrzeugruß ist langsamer, wie in Abb. 18 an der verzögerten Sättigung und der geringeren Sättigungsabsorption zu erkennen ist.

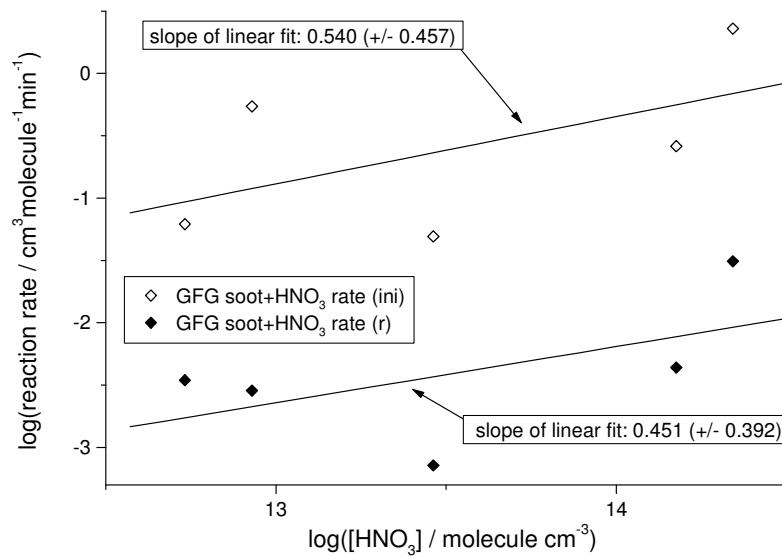


**Abb. 18:** Integrierte Extinktion der Bande bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  während der Reaktion von Palas GFG Ruß und Dieselfahrzeugruß mit  $\text{NO}_2$ . Die durchgezogenen Kurven wurden unter der Annahme einer schnellen und langsamen Reaktion berechnet. Die gepunktete Kurve zeigt eine Modellierung unter der Annahme nur einer Sättigungsreaktion (Kirchner *et al.*, 2000).

### 3.3.2 Reaktion von $\text{HNO}_3$ mit Funkengeneratorruß

100-200  $\mu\text{g}$  Palas GfG Ruß wurden auf ein ZnSe Fenster aufgebracht und einem konstanten Fluß von  $\text{HNO}_3$  ausgesetzt. In Abb. 17 wurden die Infrarot-Absorptionsbanden den Oberflächenspezies mit den funktionellen Gruppen  $\text{R-ONO}_2$  ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{R-NO}_2$  ( $1565\text{ cm}^{-1}$ ), und  $\text{R-ONO}$  ( $1280\text{ cm}^{-1}$  und  $830\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet.

Analog der  $\text{NO}_2$ +Ruß-Reaktion wurde ebenfalls Sättigung der Absorptionsbanden beobachtet. Die Kinetik der Oberflächenbelegung konnte mit zwei Exponentialfunktionen unter der Annahme angepasst werden, dass eine schnelle und eine langsame Reaktion zu Produkten mit identischen IR-Absorptionsspektren führen. In Abb. 19 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten des langsamen und des schnellen Prozesses für Experimente mit verschiedenen  $\text{HNO}_3$  Konzentrationen zusammengefasst. Die Steigung der doppeltlogarithmischen Auftragung gibt die Reaktionsordnung, die für beide Prozesse  $\sim 0.5$  beträgt. Die Reaktionswahrscheinlichkeit der spektroskopisch erfassten Reaktionsprodukte wird unter der Annahme, dass die Zahl der reaktiven Oberflächenplätze,  $N_{\text{max}}$ , die gleiche wie bei der  $\text{NO}_2$  Reaktion ist, berechnet. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für  $\text{HNO}_3$  variiert von  $\gamma \approx 8 \times 10^{-4}$  bis  $\gamma \approx 5 \times 10^{-6}$  für den schnellen Prozess und von  $\gamma \approx 2 \times 10^{-6}$  bis  $\gamma \approx 1 \times 10^{-7}$  für den langsamen Prozess im Konzentrationsbereich  $[\text{HNO}_3] = 5.4 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$  bis  $2.2 \times 10^{14}\text{ Moleküle cm}^{-3}$  (Kirchner *et al.*, 2000).



**Abb. 19:** Anfangs- (ini) und Sättigungs- (r) Reaktionsraten der reaktiven Rußoberflächenplätze für die HNO<sub>3</sub>-Reaktion als Funktion der HNO<sub>3</sub>-Konzentration. Die Steigung gibt die Reaktionsordnungen an, die sowohl für den schnellen (ini) und den langsamen Prozeß (r) etwa  $0.5(\pm 0.4)$  beträgt (Kirchner *et al.*, 2000).

### 3.3.3 Zusammenfassung der Rußexperimente

Zur Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik der NO<sub>2</sub>- und HNO<sub>3</sub>-Reaktion mit Ruß wurde eine Methode entwickelt, bei der 100-200 µg Ruß als dünner Film auf ein Fenster aufgebracht und HNO<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub> ausgesetzt werden. Die Analyse verschiedener Rußproben zeigte signifikante Unterschiede im IR-Spektrum, so dass auf eine verschiedenartige chemische Zusammensetzung der Oberfläche geschlossen werden kann. Oberflächenprodukte konnten mittels diffuser Transmissions-IR-Spektroskopie gemessen werden. Die Absorptionsbanden der Oberflächenspezies mit den funktionellen Gruppen R-CO, R-NO<sub>2</sub>, R-ONO, und R-ONO<sub>2</sub> wurden identifiziert. Für Funkengeneratorruß wurde die Reaktionsordnung,  $n_{(\text{NO}_2)} = 0.2(\pm 0.3)$  und  $n_{(\text{HNO}_3)} = 0.5(\pm 0.6)$  bestimmt. Sowohl für NO<sub>2</sub>, als auch HNO<sub>3</sub> wurde eine Oberflächensättigung mit  $2.2 \times 10^{14}$  Reaktionsplätzen cm<sup>-2</sup> beobachtet. Das kinetische Verhalten kann durch eine schnelle und eine parallel laufende langsame Reaktion beschrieben werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten wurden für NO<sub>2</sub> zu  $\gamma_{\text{ini}} = 10^{-3}$ - $10^{-6}$  für die Anfangsphase und für die folgende Reaktion zu  $\gamma_{\text{react}} = 10^{-6}$ - $10^{-8}$  bestimmt. Die Daten stimmen gut mit Aufnahmekoeffizienten von Kleffmann *et al.* (1999) ( $\gamma = 10^{-9}$ - $10^{-7}$ ) und Saathoff *et al.* (2001) ( $\gamma < 4 \times 10^{-8}$ ) überein.

Für  $\text{HNO}_3$  wurde in der Anfangsphase ein Aufnahmekoeffizient von  $\gamma_{\text{ini}} = 8 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-6}$  und für den weiteren Verlauf,  $\gamma_{\text{react}} = 2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-7}$  bestimmt, in guter Übereinstimmung mit Saathoff et al. (2001) ( $\gamma < 3 \times 10^{-7}$ ). Die Reaktivität von Dieselruß war etwa eine Größenordnung kleiner.

### 3.3.4 Bedeutung der Rußreaktionen in der Atmosphäre

Als Ergebnis dieser Arbeit sind für die  $\text{NO}_2$ - und  $\text{HNO}_3$ - Reaktionen relativ kleine Aufnahmekoeffizienten bestimmt worden. Eine vereinfachte Abschätzung der heterogenen Reaktionsraten ergibt unter Vernachlässigung der Gasphasendiffusion:

$$k_{\text{HNO}_3} = \frac{dN(\text{HNO}_3)/dt}{[\text{HNO}_3]} = 1/4 \gamma_{\text{HNO}_3} A_{\text{Ruß}} V_{\text{HNO}_3} \quad (27)$$

Wird für die Rußoberfläche,  $A_{\text{Ruß}} = 3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  ( $300 \mu\text{m}^{-2} \text{ cm}^{-3}$ ) und für  $\gamma_{\text{HNO}_3}$  oder  $\gamma_{\text{NO}_2}$   $1 \times 10^{-6}$  angenommen, errechnet sich die Reaktionsrate zu  $2.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass diese Reaktionsrate nur bis zum Umsatz von maximal  $2.2 \times 10^{14}$  Molekülen  $\text{cm}^{-2}$  Ruß, i.e.  $7.2 \times 10^8$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  ( $=0.03 \text{ ppb}$ ), erfolgt. Der Umsatz von 0.03 ppb  $\text{HNO}_3$ , oder im Falle der  $\text{NO}_2$ -Reaktion die Bildung von 0.03 ppb HONO ist sehr klein.

In Atmosphärenmodellen sollte Ruß als Reaktant eingesetzt werden, dessen Oberfläche im Laufe der Reaktion verbraucht wird. Im Einklang mit Saathoff *et al.* (2001) kann der Schluss gezogen werden, dass der Einfluss der Rußreaktionen auf das Photooxidantienbudget vernachlässigbar klein ist.

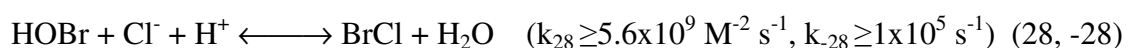
## 4 Modellierung von Aerosolprozessen am Beispiel der unverschmutzten marinen Grenzschicht

Messungen von Halogenverbindungen (Pzenny *et al.*, 1993; Foster *et al.*, 2001) und das Konzentrationsverhältnis unterschiedlich reaktiver Kohlenwasserstoffe lassen auf die Gegenwart reaktiven Chlors in der marinen Grenzschicht schließen. Ebenfalls deuten Satellitenmessungen von BrO auf großflächiges Vorhandensein reaktiver Bromverbindungen in der Troposphäre hin (Wagner & Platt, 1998; Richter *et al.*, 1998; Hebestreit *et al.*, 1999). Die bislang bekannten Bildungsmechanismen basieren auf der Reaktion von Stickstoffoxidverbindungen, die jedoch in der unverschmutzten marinen Grenzschicht nicht in ausreichender Konzentration vorhanden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein autokatalytischer Halogenaktivierungs-Mechanismus entwickelt, der eine signifikante Quelle für reaktives Brom und Chlor in der marinen Grenzschicht darstellt. Darüber hinausgehend wurden zwei neue Schwefel(IV)-Oxidationsreaktionen durch HOCl und HOBr vorgeschlagen, die in der marinen Grenzschicht die Schwefeloxidation dominieren und wesentlich beschleunigen sollten.

In Kapitel 4.2 sind die Ergebnisse von Berechnungen der Brom- und Chloraktivierung in Kombination mit der Jodchemie in der marinen Atmosphäre zusammengefasst. Ein neuer Jodreaktionsmechanismus wurde aufgestellt, der im besonderen auch die Anreicherung von Jod in der Partikelphase erklärt.

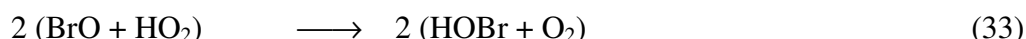
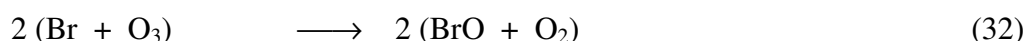
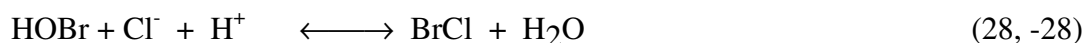
### 4.1 Autokatalytische Halogenaktivierung

Der autokatalytische Halogenaktivierungsmechanismus ist detailliert in Vogt *et al.* (1996b) beschrieben. Die Kettenreaktion kann durch verschiedene Reaktionen gestartet werden. So oxidiert beispielsweise die in geringer Konzentration im Laufe der Schwefeloxidationskette gebildete Caro'sche Säure ( $\text{HSO}_5^-$ ) Bromidionen im Seesalzaerosol zu elementarem Brom (Mozurkewich, 1995). Weitere Starterreaktionen können die direkte Oxidation von Bromid durch freie Radikale wie z.B. OH, oder  $\text{HO}_2$  sein. In Gegenwart von Sonnenlicht wird Brom rasch photolysiert und zu HOBr umgesetzt. HOBr wird effizient vom Seesalzaerosol aufgenommen, da es rasch mit den in hoher Konzentration vorliegenden Chloridionen reagiert.

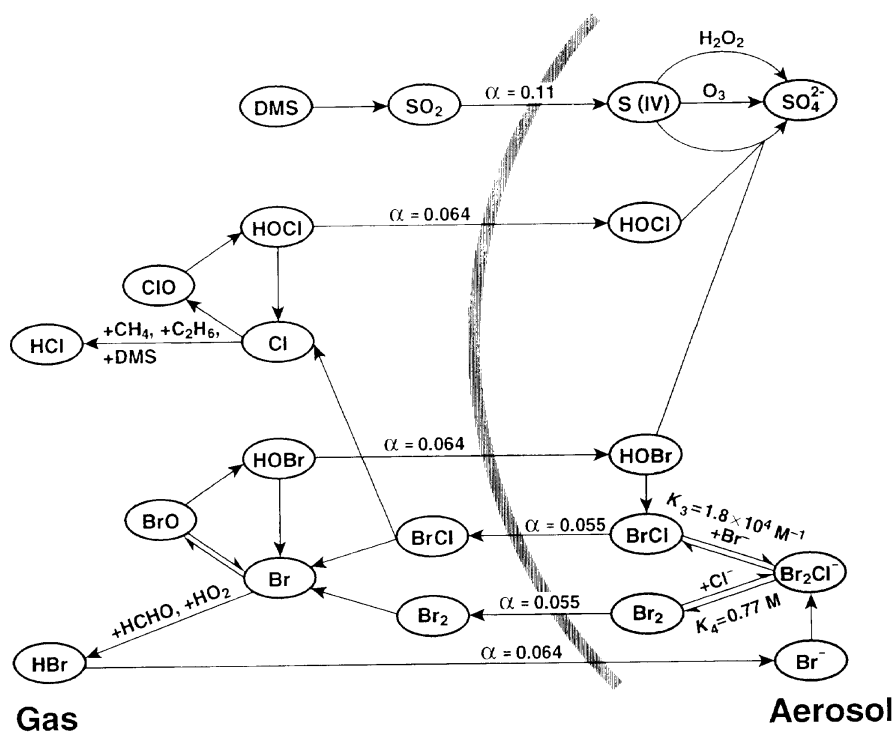


Die Reaktion von HOBr mit  $\text{Br}^-$  ist zwar schneller als mit  $\text{Cl}^-$ , jedoch überwiegt letztere aufgrund des großen Chlorid- zu Bromidverhältnisses (700/1) im frischen Seesalzaerosol bei weitem. Die Rückreaktion (-28) ist zwar ebenfalls sehr schnell, allerdings überwiegt die

Reaktion mit  $\text{Br}^-$  und Freisetzung von  $\text{Br}_2$  in folgendem autokatalytischen Reaktionszyklus (Vogt *et al.*, 1996b):



In der Summenreaktion wird deutlich, dass die Bromidoxidation durch  $\text{HO}_2$ , Ozon und  $\text{H}^+$ -Ionen in Gegenwart von Sonnenlicht vorangetrieben und durch  $\text{HOBr}$  und  $\text{Cl}^-$  katalysiert wird. In Abb. 20 sind die Halogenkreisläufe vereinfacht dargestellt. Im Hauptaktivierungszyklus wird bei einem Durchlauf aus einem Br-Atom ein Brommolekül, das seinerseits nach Photolyse zwei Bromatome ergibt. Eine wichtige Seitenkette besteht in der Verflüchtigung von  $\text{BrCl}$ , das wie  $\text{Br}_2$  oder  $\text{Cl}_2$  in wässriger Phase nur gering löslich ist.



**Abb. 20.** Vereinfachtes Schema der Halogenkreisläufe in der marinen Grenzschicht. Die Reaktionen auf der rechten Seite erfolgen im deliqueszenten Seesalzaerosol. Die ebenfalls angegebenen Massenakkommodationskoeffizienten,  $\alpha$ , und Gleichgewichtskonstanten,  $K$ , wurden in Modellrechnungen verwandt (Vogt *et al.*, 1996b).

Experimentelle Untersuchungen der vorgeschlagenen Reaktionen an gefrorenen Salzlösungen und an deliqueszenten NaCl/NaBr-Aerosol scheinen die effiziente Freisetzung von BrCl und Br<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup> Verhältnis zu bestätigen (Kirchner *et al.*, 1997; Abbatt *et al.*, 1998; Fickert *et al.*, 1999).

Die Halogenreaktionen wurden in das im Kapitel 2.3 beschriebene Boxmodell eingebaut. In Abb. 21 ist ein Modellauf gezeigt, der ohne gasförmige Halogenverbindungen gestartet wurde. In den ersten sechs Nachtstunden wird durch NO<sub>3</sub>-Radikale eine Schwefel(IV)-Oxidationskette gestartet, in deren Verlauf HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> und eine kleine Menge Brom gebildet wird. Nach Sonnenaufgang wird rasch in der oben beschriebenen Weise HOBr gebildet. Am zweiten Modelltag werden am frühen Morgen Mischungsverhältnisse von [BrCl] = 3.8 ppb und [Br<sub>2</sub>] = 2.2 ppb, sowie ein Tagesmaximum von [HOBr] = 7 ppb erreicht. Die Gegenwart von Bromatomen hat eine zusätzliche, katalytische Ozonzerstörung zur Folge: Im Vergleich zu der Ozonphotolyse (O<sub>3</sub> → O(<sup>1</sup>D); O(<sup>1</sup>D)+H<sub>2</sub>O → 2 OH) und den chemischen Ozonabbaureaktionen (OH+O<sub>3</sub> → HO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> → OH+2O<sub>2</sub>) können am 2. Modelltag ca. 10% Ozon durch Bromkatalyse abgebaut werden. Werden im Modell auch die heterogenen Reaktionen am Sulfataerosol, das in der marinen Grenzschicht ungefähr den gleichen Oberflächenanteil hat wie das Seesalzaerosol, berücksichtigt, hat dies besonders ein Recycling von HBr zu reaktivem Brom zur Folge. Der berechnete bromkatalysierte Ozonabbau erhöht sich auf bis zu 40% des im Basislauf berechneten Ozonabbaus (Vogt *et al.*, 1996b).

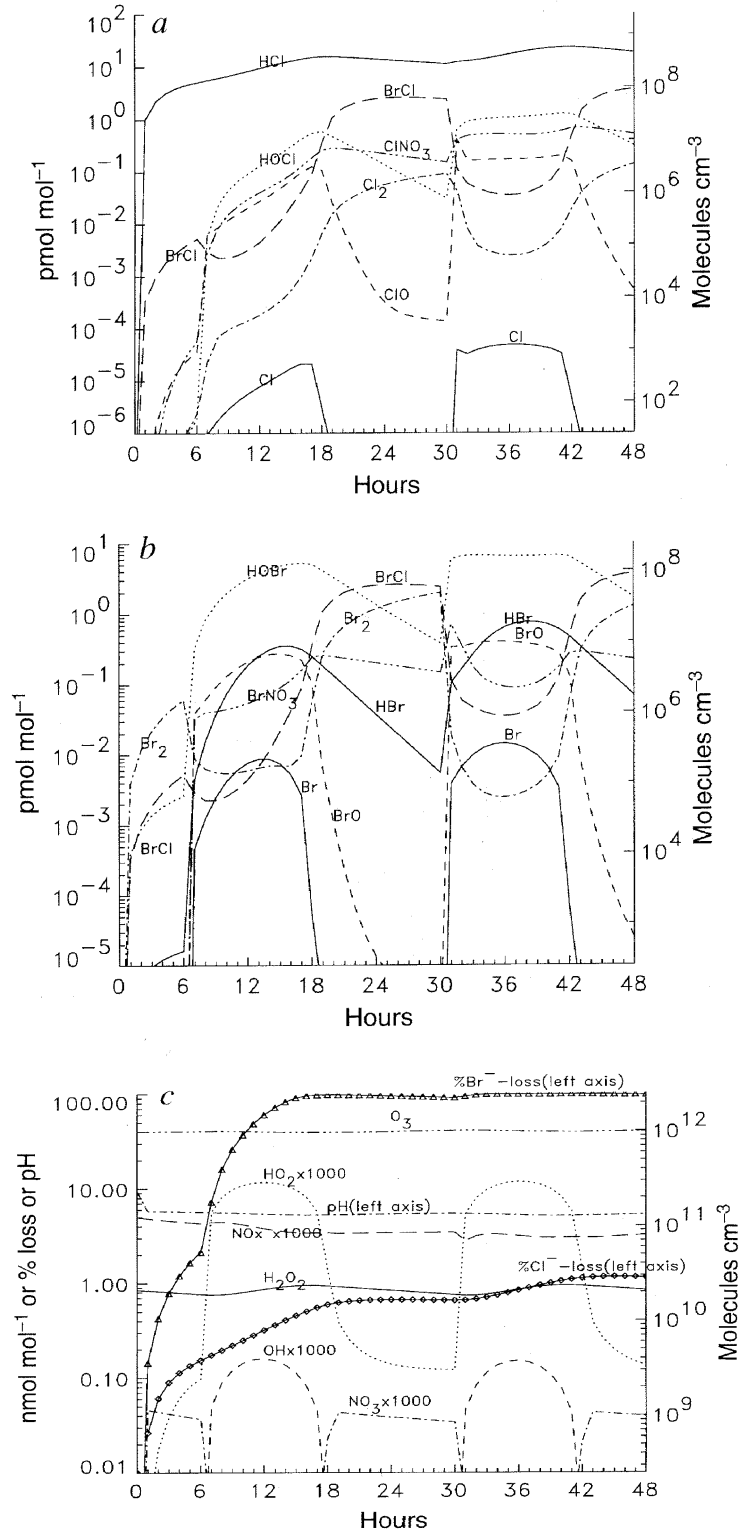
Die Freisetzung von BrCl und seine anschließende Photolyse stellt eine signifikante Quelle von Chloratomen dar. Die im Modell errechneten Chloratomkonzentrationen erreichen 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup>, wenn die Recyclingreaktionen auf dem Sulfataerosol berücksichtigt werden. Die Dynamik der Halogenaktivierung ist so groß, dass bereits am zweiten Tag die Hälfte der Gleichgewichtskonzentrationen erreicht ist. Aus Messungen des Tagesgangs von Nicht-Methankohlenwasserstoffen konnten in der marinen und polaren Grenzschicht Chloratomkonzentrationen in der Größenordnung von 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> cm<sup>-3</sup> abgeleitet werden (Singh *et al.*, 1996; Jobson *et al.*, 1994). Neuere Untersuchungen des Ozon-Tagesverlaufs im subtropischen Nordwest-Pazifik (Nagao *et al.*, 1999) und Cape Grim, Tasmanien, (Ayers *et al.*, 1999) deuten ebenfalls auf die Gegenwart von Brom hin, die im Einklang mit der beschriebenen Halogenaktivierung sind. Andererseits sollte nicht der generelle Schluss gezogen werden, dass reaktive Chlor- und Bromverbindungen dieser Konzentrationen stets in der marinen Grenzschicht vorliegen. Vielmehr kann es unter beständigen meteorologischen Bedingungen zur autokatalytische Halogenaktivierung kommen.



Die vom Seesalzaerosol aufgenommene HOCl und HOBr können sehr effizient zur S(IV)-Oxidation beitragen:



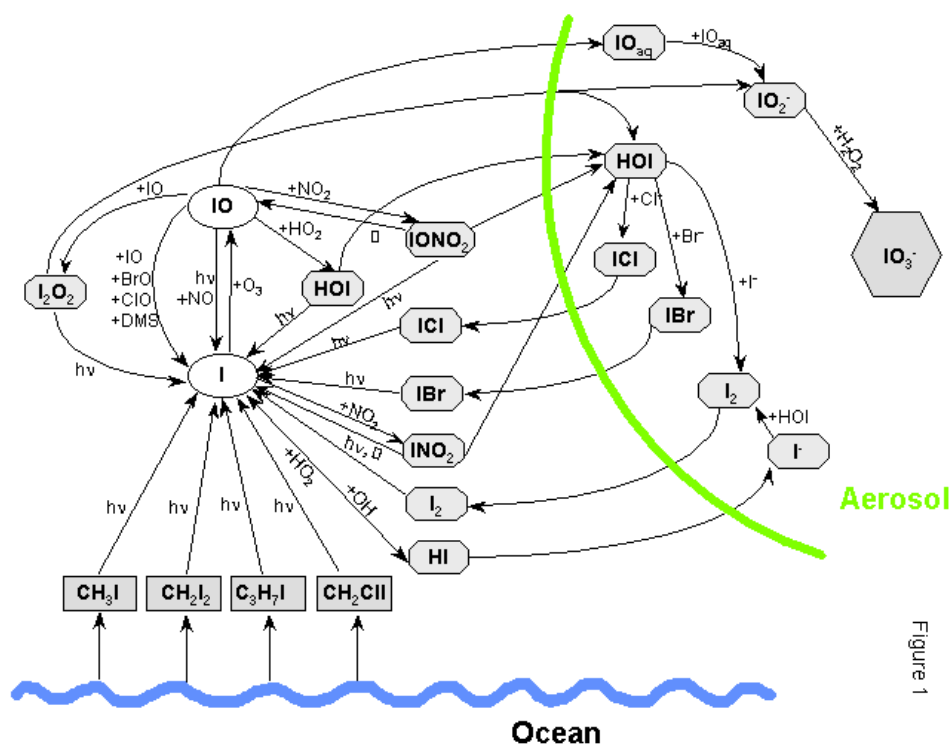
Unter der Annahme, dass  $\text{HSO}_3^-$  bei pH 3-6 im Seesalzaerosol die dominierende S(IV)-Spezies ist und mit der gleichen Rate reagiert wie  $\text{SO}_3^{2-}$ , errechnet sich, dass am zweiten Tag der Simulation 40% des aufgenommenen  $\text{SO}_2$  von HOCl und 20% von HOBr oxidiert werden. Das übrige  $\text{SO}_2$  wird im wesentlichen durch Ozon und  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert (Chameides & Stelson, 1992). Entscheidend für die Gesamtmenge  $\text{SO}_2$ , die im Seesalzaerosol oxidiert wird, ist nicht nur die Verfügbarkeit von Oxidantien, sondern auch der Transport von  $\text{SO}_2$  zum Partikel hin und anschließender Phasentransfer, sowie dessen Löslichkeit. Im Vergleich zu einer Simulation in Abwesenheit von reaktiven Halogenverbindungen errechnet sich ein 2.4- bis 3.6-facher Anstieg der S(IV)-Oxidation im Seesalzaerosol (Vogt *et al.*, 1996b; Keene *et al.*, 1998).



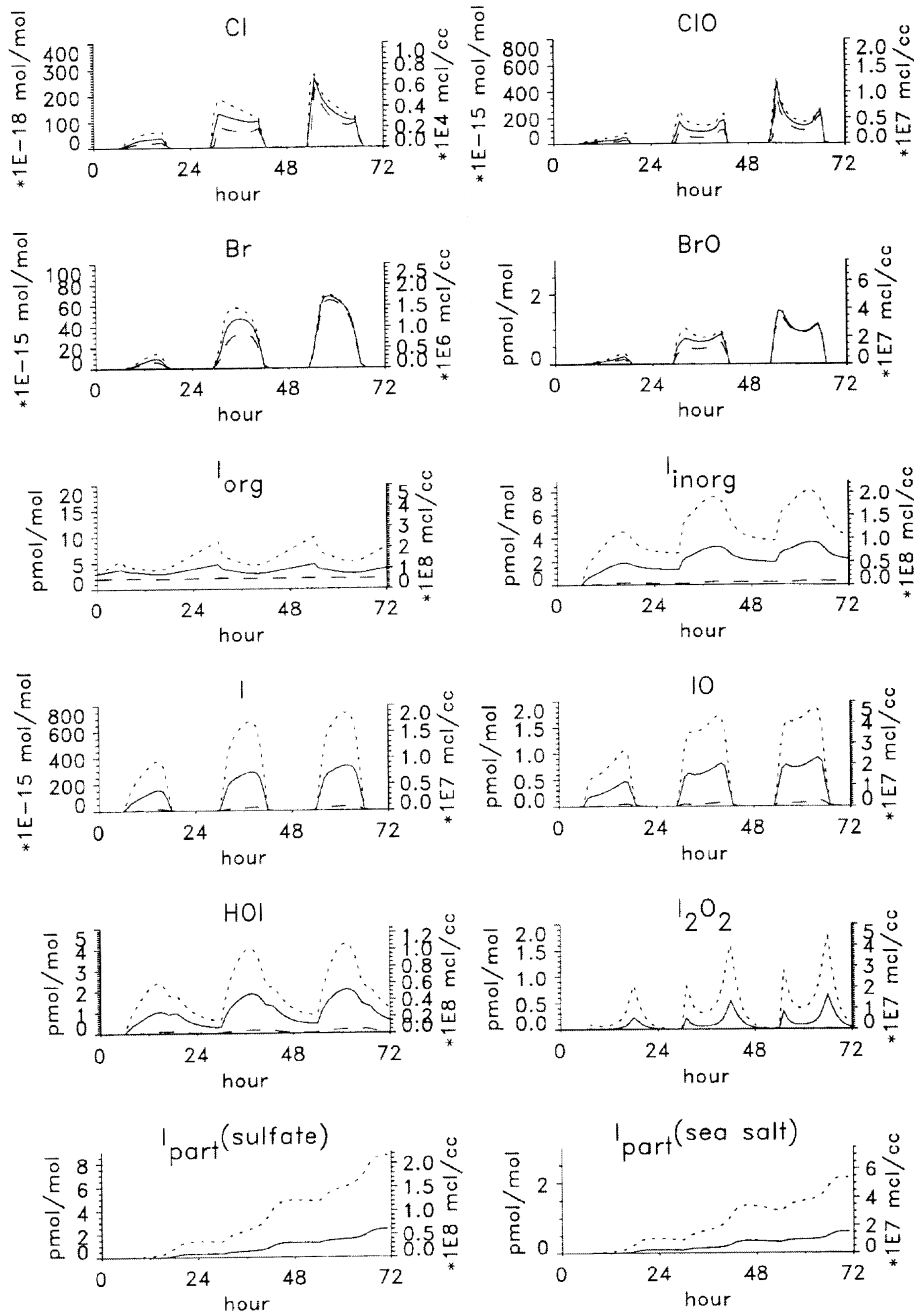
**Abb. 21.** Mit dem Boxmodell berechnete molare Mischungsverhältnisse (linke Achse) und Anzahlkonzentrationen (rechte Achse) gasförmiger Chlor- (a) und Bromverbindungen (b) in den ersten 48h Reaktion in der marinen Grenzschicht. In (c) sind die berechneten Mischungsverhältnisse von HO<sub>2</sub>, OH, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>, sowie der Bromid- und Chloridverlust des Seesalzaerosols dargestellt (Vogt *et al.*, 1996b).

## 4.2 Jodchemie in der marinen Grenzschicht

In dieser Arbeit wurde ein detailliertes Jodreaktionsschema erarbeitet, das in das vorher beschriebene Boxmodell (Kap. 2.3) eingebaut wurde. Als organische Jodverbindungen, die von der Ozeanoberfläche in die Atmosphäre abgegeben werden, wurden neben  $\text{CH}_3\text{I}$ , auch  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClI}$ , und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  berücksichtigt. Diese werden rasch photolysiert und in die Jodverbindungen  $\text{IO}$ ,  $\text{HOI}$ ,  $\text{IONO}_2$ ,  $\text{INO}_2$  und  $\text{I}_2\text{O}_2$  umgesetzt. Das vollständige Reaktionsschema ist ausführlich in Vogt *et al.* (1999) beschrieben. Neu in dem Reaktionsschema sind besonders die heterogenen Reaktionen im Seesalz- und Sulfataerosol. Die wichtigsten Reaktionen in der Aerosolphase sind die Reaktionen von  $\text{HOI}$  mit  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$ , die als Produkte  $\text{ICl}$  und  $\text{IBr}$  bilden, die wegen ihrer geringen Löslichkeit in die Gasphase entweichen (Abb. 22). Die Freisetzung von Chlor- und Bromatomen durch  $\text{ICl}$  und  $\text{IBr}$ -Photolyse verbindet die Jodreaktionszyklen mit den Brom- und Chlorzyklen und führt zu einer effizienteren Halogenaktivierung als in Abwesenheit der Jodverbindungen.



**Abb. 22.** Vereinfachtes Schema des Jodkreislaufs in der marinen Grenzschicht. Organische Iodverbindungen sind in Rechtecken dargestellt, temporäre Reservoirverbindungen in der Gas- und Aerosolphase sind in grauen Achtecken dargestellt (Vogt *et al.*, 1999).

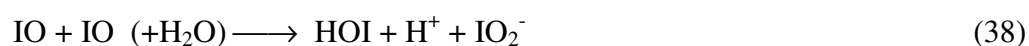
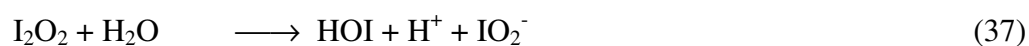


**Abb. 23.** Mit dem photochemischen Boxmodell berechnete Mischungsverhältnisse der Halogenverbindungen in der marinen Grenzschicht (Basislauf: fett). Die gepunkteten Kurven wurden in einer Sensitivitätsstudie mit dreifach erhöhter Iodkonzentration berechnet. Die gestrichelten Kurven wurden mit verringerter Iodkonzentration (ausschließlich Emission von  $\text{CH}_3\text{I}$ ) berechnet. Die unteren beiden Diagramme zeigen die berechnete Anreicherung von Jod in der Partikelphase des Sulfat- ( $I_{\text{part}}(\text{sulfate})$ ) und Seesalzaerosol ( $I_{\text{part}}(\text{Seasalt})$ ) (Vogt *et al.*, 1999).

In Abb. 23 sind die berechneten Halogenkonzentrationen für drei Szenarien mit unterschiedlichen Quellstärken organischer Jodverbindungen gezeigt. Wenn Methyljodid die einzige organische Jodquelle ist (gestrichelte Kurven), sind die Konzentrationen der Jodspezies relativ gering und die Chlor- und Bromkonzentrationen entsprechen denen im

Kap. 4.1. in Abwesenheit von Jod berechnet. Werden allerdings alle organischen Jodemissionen eingeschaltet, wobei die Konzentrationen tatsächlich gemessenen Werten entsprechen, wird eine deutlich erhöhte Halogenaktivierung berechnet (Vogt *et al.*, 1999). In den Boxmodellberechnungen wurde in Abhängigkeit von den eingesetzten Jodquellstärken ein signifikanter Ozonabbau berechnet (Chameides & Davis, 1980; Chatfield & Crutzen, 1990; Jenkin, 1992; Vogt *et al.*, 1999).

Der erweiterte Jodreaktionsmechanismus kann auch die Anreicherung von Jodat im Aerosol erklären, wie von Wimschneider & Heumann (1995) experimentell beobachtet wurde. Das IO-Dimere, I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oder IO werden vom Aerosol aufgenommen und reagieren zu IO<sub>2</sub><sup>-</sup>, das von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Jodat oxidiert werden kann.



Die Modellrechnungen ergeben, dass das Jodat hauptsächlich im Sulfataerosol angereichert wird, da es über die gleiche Oberfläche verfügt, aber wegen des kleineren Partikeldurchmessers eine wesentlich längere Lebensdauer in der marinen Grenzschicht aufweist.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei experimentelle Methoden zur Untersuchung heterogener Reaktionen an festen Aerosoloberflächen entwickelt. Mittels diffuser Reflexions-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS) und diffuser Transmissions-Infrarotspektroskopie wurden die Reaktionsmechanismen und die Kinetik der Reaktionen der Stickstoffoxidverbindungen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit Seesalz-, Mineralstaub- und Rußoberflächen untersucht. Für trockenes  $\text{NaCl}$  als Modellverbindung für Seesalzaerosol konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  wichtige Senken für Stickstoffoxidverbindungen darstellen, während der  $\text{NO}_2$ -Reaktion eine untergeordnete Bedeutung in der Atmosphäre zukommt.

Die heterogenen Reaktionen von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit mineralischem Staub erfolgen zunächst an OH-Gruppen der Oberfläche. Im Laufe der Reaktion tritt Oberflächensättigung ein. Die Kinetik der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist etwa zweiter Ordnung, während die  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Reaktionen an den untersuchten mineralischen Stäuben einer Kinetik erster Ordnung folgen. Es konnte gezeigt werden, dass nach Oberflächensättigung die Reaktivität durch Zugabe von Wasserdampf größtenteils wieder hergestellt werden kann. Während die Reaktion von  $\text{NO}_2$  langsam ist und in der Atmosphäre keine Bedeutung hat, sind die Reaktionen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  an Mineralstaub schnelle Reaktionen, die in Atmosphärenmodellen berücksichtigt werden sollten.

Als Produkte der Reaktionen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  an Rußoberflächen konnten Oberflächenspezies mit den funktionellen Gruppen R-CO, R- $\text{NO}_2$ , R-ONO und R- $\text{ONO}_2$  identifiziert werden. Die Reaktionsordnung der  $\text{NO}_2$ - und  $\text{HNO}_3$ -Reaktion ist kleiner als eins. Die Aufnahmekinetik konnte mittels einer anfänglich schnellen und einer langsamen Sättigungsreaktion interpretiert werden. In jedem Fall ist die Zahl der reaktiven Oberflächenplätze begrenzt, weshalb den Rußreaktionen im Hinblick auf das Photooxidantienbudget der Atmosphäre eine untergeordnete Bedeutung zukommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein autokatalytischer Halogenaktivierungs-Mechanismus entwickelt, der eine signifikante Quelle für reaktives Brom und Chlor in der marinen Grenzschicht darstellt. Die Reaktionen wurden in ein Boxmodell der marinen Grenzschicht eingebaut und Halogenradikonzentrationen und Ozonabbauraten berechnet. Darüber hinausgehend wurde ein neuer Schwefel(IV)-Oxidationsmechanismus durch HOCl und HOBr vorgeschlagen, der in der marinen Grenzschicht die Schwefeloxidation dominieren und wesentlich beschleunigen sollte. Die Brom- und Chloraktivierung wurde in Kombination mit einem neu aufgestellten Jodreaktionsmechanismus untersucht, wobei sich eine beschleunigte

Chlor- und Bromaktivierung zeigte. Weiterhin konnte die Anreicherung von Jod in der Partikelphase in der chemischen Form von Jodat erklärt und berechnet werden.

## 6 Literatur

- Abbatt, J. P. D., and Waschewsky, G. C. G. (1998). *J. Phys. Chem.* 102, 3719-3725.
- Adams, K. M.; Davis, Jr., L. I.; Japar, S. M. and Pierson, W. R. (1989). *Atmos. Environ.* 23, 693-700.
- Allen, H., J. M. Laux, Vogt, R., Finlayson-Pitts, B. J. and Hemminger, J. C. (1996). *J. of Phys. Chem.*, 100, 6371-6375.
- Ammann, M., Kalberer, M., Tabor, K., Tobler, L., Zellweger, C., Weingartner, E., Nyeki, S., Parrat, Y., Li, F., Piguet, D., Rössler, E., Jost, D.T., Gäggeler, H.W., Baltensperger, U. (1996). 7th European Symp. on Phys.-Chem. Behaviour of Atmos. Pollutants: The Oxidizing Capacity of the Troposphere, Oct. 2-4, Venice, Italy.
- Ammann, M.; Kalberer, M.; Jost, D. T.; Tobler, L.; Rössler, E.; Piguet, D.; Gäggeler, H. W. and Baltensperger, U. (1998). *Nature* 395, 157-160.
- Ayers, G. P., Gillett; R. W., Cainey, J. M., Dick, A. L. (1999). *J. Atmos. Chem.* 33, 299-319.
- Börensén, C., Kirchner, U., Scheer, V., Vogt, R., and Zellner, R. (2000a). *J. Phys. Chem. A* 104, 5036-5045.
- Börensén, C., Seisel, S., Vogt, R., and Zellner, R. (2000b). *Proceedings of the EC/Eurotrac-2 Jointworkshop*, Lausanne, Sep. 11-13, 2000, 181-184.
- Börensén, C. (2000c). Dissertation, Universität Essen, November 2000.
- Behnke, W., Elend, M., Krüber, H., Zetzsch, C., (1999). *J. Atmos. Chem.* 34, 87-99.
- Caloz, F., Fenter, F. F., Rossi, M. J. (1977). *Rev. Sci. Instrum.* 68, 3180-3186.
- Chameides, W. L., and Stelson, A. W. (1992). *J. Geophys. Res.* 97D, 20565-20580.
- Chameides, W. L. and Davis, D. D. (1980) *J. Geophys. Res.* 85, 7383-7398.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley, Jr., J.A., Hansen, J.E., Hofmann, D.J. (1992). *Science* 255, 423-430.
- Chatfield, R. B., and Crutzen, P. J. (1990). *J. Geophys. Res.* 95D, 22319-22341.
- Cicerone, R.J. (1981). *Rev. Geophys. and Space Phys.* 19, 123-139.
- Crăciun, R., Miller, J., Dulămită, N., Jackson, J. E. (1996), *Prog. Catal.* 5, 55-76.
- Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKeen, S., Bandy, A., Thornton, D., Rowland, F. S., and Blake, D. (1996). *J. Geophys. Res.*, 101D, 2135-2147.
- Davies, J. A. and R. A. Cox (1998). *J. Phys. Chem. A*, 102, 7631--7642, 1998.



- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., and Molina, M. J. (1997). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL Publication 97-4*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.
- Dentener, F. F., Carmichael, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J. and Crutzen, P. J. (1996). *J. Geophys. Res.*, 101, 22.869-22.889.
- Dockery, D.W., Pope III, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E. (1993). *New England Journal of Medicine* 329, 1753-1759.
- Duce, R. A., Winchester, J. W., Van Nahl, T. W. (1965). *J. Geophys. Res.* 70, 1775.
- Fickert, S., Adams, J. W., Crowley, J. N. (1999). *J. Geophys. Res.* 104, 23719-23727.
- Finlayson-Pitts, B. J.(1993). *Research on Chemical Intermediates* 19, 235-249.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr., J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press San Diego, London.
- Foster, K. L., Plastridge, R.A, Bottenheim, J. W., Shepson, P.B., Finlayson-Pitts, B. J., and Spicer, C. W. (2001). *Science* 291, 471.
- Fujita, S. and Takahashi, A. (1994) *Technischer Bericht, Central Inst. for Electric Power Ind. Tokyo*. Rep. T9 3091.
- Gard, E.E., Kleeman, M.J., Gross, D.S., Hughes, L.S., Allen, .JO., Morriscal, B.D., Ferguson, D. P., Dienes, T., Gälli, M.E., Johnson, R. J., Call, G. R., and Prather, K.A. (1998). *Science* 279, 1184-1187.
- Georgii, H. W., and Warneck, P., Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds (1999). In R. Zellner, Edt., *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, S. 111-117, Steinkopff, Springer Darmstadt New York.
- Golden, D. M., Spokes, D. N., Benson, S. W. (1973). *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 12, 534-546.
- Goschnick, J., M., Fichtner, M., Lipp, J. Schuricht und H. J. Ache (1993). *Applied Surf. Science* 70/71, 63-67.
- Gundel, L. A., Guyot-Sionnest, N. S., Novakov, T. (1989). *Aerosol Science Technology* 10, 343-351.
- Griffiths, P. R. and Fuller, M. P. (1982). In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy; Clark, R., Hester, R. Eds.*, Heyden and Sons: Vol. 9. London.
- Hauglustaine, D.A., Ridley, B.A., Solomon, S., Hess, P.G., Madronich, S. (1996). *Geophys. Res. Lett.* 23, 2609-2612.

- Hebestreit, K., Stutz, J., Rosen, D., Matveiv, V., Peleg, M., Luria, M., Platt, U. (1999) *Science* 283, 55-57.
- Hughes, L.S., Allen, J.O., Kleeman, M.J., Johnson, R.J., Cass, G.R., Gross, D.S., Gard, E. E., Gälli, M. E., Morrical, B. D., Fergenson, D. P., Dienes, T., Noble, C.A., Liu, D.-Y, Silva, P.J., Prather, K.A. (1999). *Environ. Sci. Technol.* 33, 3506-3515.
- Jenkin, M. E., Cox, R. A., and Candeland, D. E. (1985). *J. Atmos. Chem.* 2, 359-375.
- Jenkin, M. E., (1992). *Tech. rept. AEA-EE-0405*, United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell Laboratory, Oxon, OX11 0RA, UK.
- Jobson, B. T., Niki, H., Yokouchi, Y., Bottenheim, J., Hopper, F., and Leaitch, R.(1994). *J. Geophys. Res.* 99D, 25355-25368.
- Jonas, P.R. und Rhode, H. (1994). In *Climate Change, Kapitel Aerosol*, Cambridge University Press, New York.
- Kalberer, M., Tabor, K., Ammann, M., Parrat, Y., Weingartner, E., Piguet, D., (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 15487-15493.
- Keene, W.C., R. Sander, A.A.A. Pzenny, R. Vogt, P.J. Crutzen, J. N. Galloway (1998). *J. Aerosol Sci.*, 29, 339-356.
- Kiehl, J. T.(1999). *Science* 283, 1273-1275.
- Kirchner, U., Benter, T., Schindler, R. N. (1997). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101, 975.
- Kirchner, U., Scheer, V., and Vogt, R. (2000). *J. of Phys. Chem. A* 104, 8909-8915.
- Kleffmann, J.; Becker, K. H., Lackhoff, M., and Wiesen, P. (1999) *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 5443-5450.
- Lary, D.J., Toumi, R., Lee, A. M., Newchurch, M., Pirre, M., Renard, J. B., (1997) *J. Geophys. Res.* 102, 3671-3682.
- Lary, D. J., Shallcross, D.E., Toumi, R. (1999). *J. Geophys. Res.* 104, 15929-15940.
- Laux, J. M., Hemminger, J. C., and Finlayson-Pitts, B. J., (1994). *Geophys. Res. Lett.* 21, 1623-1626.
- Liu, D.-Y, Prather, K.A., Hering, S.V. (2000). *Aerosol Sci. Technol.* 33, 71-86.
- Longfellow, C. A.; Ravishankara, A. R. and Hanson, D. R. (1999). *J. Geophys. Res.* 104, 13833-13840.
- Moyers, J.L.und Duce, R.A. (1972). *J. Geophys: Res.* 77, 5229-5239.
- Mozurkewich, M. (1995). *J. Geophys. Res.* 100 (D7), 14199-14207.
- Nagao, I., Matsumoto, K., Tanaka, H. (1999). *Geophys. Res. Lett.* 26, 3377-3380.

- Olinger, J. M. und Griffiths, P. R., (1988). *Anal. Chem.* 60, 2427-2435.
- Pszenny, A. A. P., Keene, W. C., Jacob, D. J., Fan, S., Maben, J. R., Zetwo, M. P., Springer-Young, M., & Galloway, J. N. (1993). *Geophys. Res. Lett.* 20, 699-7021.
- Ravishankara, A. R. (1997) *Science* 276, 1058-1065.
- Rogaski, C.A., Golden, D. M., Williams, L.R. (1997). *Geophys. Res. Lett.* 24, 381-384.
- Richter, A., Wittrock, F., Eisinger, M., Burrows, J. P. (1998). *Geophys. Res. Lett.* 25, 2683-2686.
- Saathoff, H., Naumann, K.-H., Riemer, N., Möhler, O., Schurath, U., Vogel, H., und Vogel, B. (2001). *Geophys. Res. Lett.* 28, 1957-1960.
- Sander, R. and Crutzen, P. J. (1996). *J. Geophys. Res.* 101D, 9121-9138.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero und E. S. Saltzman, (1989). *J. Geophys. Res.* 94, 5069-5080.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero und R. T. Nees, (1987). *J. Geophys. Res.*, 92, 933-942.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, S.102.
- Singh, H. B., Gregory, G. L., Anderson, B., Browell, E., Sachse, G. W., Davis, D. D., Crawford, J., Bradshaw, J. D., Talbot, R., Blake, D. R., Thornton, D., Newell, R., & Merrill, J. (1996). *J. Geophys. Res.* 101, 1907-1917.
- Tabazadeh, A., Jacobsen, M. Z., Singh, H. B., Toon, O.B., Lin, S. N., Chatfield, R. B., Thakur, A. N., Talbot, R.W. und Dibb, J. E. (1998). *Geophys. Res. Lett.*, 25, 4185-4188.
- Tabor, K., Gutzwiller, L., Rossi, M. J. (1994). *J. Phys. Chem.* 98, 6172-6186.
- TeVrucht, M. L. E. and Griffiths, P. R (1989). *Appl. Spectrosc.*43, 1492-1494.
- Thlibi, J. and Petit, J. C. (1994). *Proc. on an international scientific colloquium: Impact of emissions from aircraft and spacecraft upon the atmosphere, Cologne, Germany, April 18-20, 1994*
- Vedal, S. (1997). *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47, 551-581.
- Vogt, R. und Finlayson-Pitts, B. J. (1994). *J. of Phys. Chem.*, 98, 3747; And addition (1995) *J. Phys. Chem.*, 99, 13052.
- Vogt, R., Elliott, C., Allen, H.C., Laux, J. M., Hemminger, J. C., and Finlayson-Pitts, B. J. (1996a). *Atmos. Environ.* 30, 1729-1737.
- Vogt, R., Crutzen, P. J. and Sander, R. (1996b). *Nature* 383, 327-330.

Vogt, R., (1999). Chapter E, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Editor O. Hutzinger. Volume: *Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere*, Editors P. Fabian and O.N. Singh, Springer Verlag Heidelberg.

Vogt, R., Sander, R., von Glasow, R., Crutzen, P. J. (1999). *J. Atmos. Chem.* 32, 375-395.

Vogt, R., Börensen, C., Seisel, S., and Zellner, R. (2001) In Eurotrac-2 Annual Report 2000, Chemical Mechanisms Development (CMD) *Mechanism Development*, EC/Eurotrac-2 Joint Workshop, 11-13 Sept, 2000, Lausanne, Switzerland.

Wagner, T. and Platt, U., (1998) *Nature* 395, 466.

Wichmann, H-E., C. Spix, T. Tuch, G. Wölke, A. Peters, J. Heinrich, W.G. Kreyling and J. Heyder (2000). *Health Effect Institute Research Report* 98.

Wimschneider, A. and Heumann, K.G. (1995). *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, 191-196.

Wolff, G. T., (1984). *Atmos. Environ.*, 18, 977-981.

Zetzsch, C., and Behnke, W. (1992). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 488-493.

Zhang, Y., Y. Sunwood, V. Kotamathi und G. R. Carmichel (1994). *J. Appl. Metereol.* 33, 813-824.

## 7 Publikationsliste

1. R. Vogt and R. N. Schindler: "Product channels in the photolysis of HOCl". *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 66, 133 (1992).
2. R. Vogt and R. N. Schindler: "A determination of the rate constant for the reaction of O-atoms with HOCl at room temperature". *Geophysical Research Letters*, 19, 1935 (1992).
3. R. Vogt and R. N. Schindler: "A kinetic investigation of the reaction between F-atoms and Cl<sub>2</sub>O". *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 96, 1840 (1992).
4. R. Vogt and R. N. Schindler: "Eine gaskinetische Studie zur Reaktion von HOCl mit F-, Cl- und H-Atomen bei Raumtemperatur". *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 97, 819 (1993).
5. R. Vogt: "Gaskinetische und photochemische Untersuchungen am HOCl. Aufbau eines Strömungsexperiments mit einem Massenspektrometer als Detektor". *Dissertation, Universität Kiel* (1992).
6. R. Vogt and B. J. Finlayson-Pitts: "A Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic Study of the Surface Reaction of NaCl with NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>". *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 3747 (1994); And addition in *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 13052 (1995).
7. R. Vogt and B. J. Finlayson-Pitts: "Tropospheric HONO and the Reaction of Oxides of Nitrogen with NaCl". *Geophysical Research Letters*, 21, 2291 (1994).
8. R. Vogt, C. Elliott, H. C. Allen, J. M. Laux, J. C. Hemminger and B. J. Finlayson-Pitts: "Some new laboratory approaches to studying tropospheric heterogeneous reactions". *Atmospheric Environment*, 30, 1729-1737 (1996).
9. P. Beichert, L. Wingen, J. Lee, R. Vogt, M. J. Ezell, M. Ragains, R. Neavyn and B. J. Finlayson-Pitts: "Rate constants for the reactions of chlorine atoms with some simple alkanes at 298 K: Measurements of a self-consistent set using both absolute and relative rate methods". *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 13156-13162 (1995).
10. R. Vogt and B. J. Finlayson-Pitts: "Unique Photochemistry associated with surface nitrate". *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 17269-17272 (1995).
11. R. Vogt, P. J. Crutzen and R. Sander: "A mechanism for halogen release from sea salt aerosol in the remote marine boundary layer". *Nature* 383, 327-330 (1996).
12. H. Allen, J. M. Laux, R. Vogt, B. J. Finlayson-Pitts and J. C. Hemminger: "Water-induced reorganization of ultrathin nitrate films on NaCl: Implication for the tropospheric chemistry of sea salt particles". *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 6371-6375 (1996).

13. R. Sander, R. Vogt, G. W. Harris, P.J. Crutzen: "Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds and hydrocarbons in the arctic troposphere during spring". *Tellus* 49B, 522-532 (1997).
14. W. C. Keene, R. Sander, A.A.A. Pzenny, R. Vogt, P.J. Crutzen, J. N. Galloway: "Aerosol pH in the boundary layer". *J. Aerosol Sci.*, 29, 339-356 (1998).
15. R. Vogt: "Iodine Compounds in the Atmosphere". *The Handbook of Environmental Chemistry*, Editor O. Hutzinger. Volume: Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere, Chapter E, Editors P. Fabian and O.N. Singh, Springer Verlag Heidelberg (1999).
16. Platz, L. K. Christensen, J. Sehested, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, C. Sauer, Ian Barnes, K.H. Becker, R. Vogt: "Atmospheric chemistry of 1,3,5-trioxane: UV spectra of  $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\bullet)$  and  $(c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}_2(\bullet)$  radicals, kinetics of the reactions of  $(c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}_2(\bullet)$  radicals with  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ , and the atmospheric fate of the alkoxy radical  $(c\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}(\bullet)$ ". *The Journal of Physical Chemistry*, 102, 4829-4838 (1998).
17. R. Vogt, R. Sander, R. von Glasow, P. J. Crutzen: "Iodine chemistry and halogen activation in the Marine Boundary Layer: A model study". *J. Atmos. Chem.* 32, 375-395 (1999).
18. M.M. Maricq, R.E. Chase, D. H. Podsiadlik, R. Vogt: "Vehicle exhaust particle size distributions: A comparison of tailpipe and dilution tunnel measurements". *SAE series* 1999-01-1461 (1999).
19. T. J. Wallington, O. Sokolov, and M. D. Hurley, G., S. Tyndall, J. J. Orlando, I. Barnes, K. H. Becker and R. Vogt: "Atmospheric Chemistry of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl: Photolysis, Reaction with Hydroxyl Radicals and Ozone". *Environment, Science & Technology*, 33, 4233-4238 (1999).
20. C. Börensén, U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, and R. Zellner: "Mechanism and Kinetics of the Reactions of  $\text{NO}_2$  or  $\text{HNO}_3$  with Alumina as a Mineral Dust Model Compound". *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 5036-5045 (2000)
21. U. Kirchner, V. Scheer, and R. Vogt: "FTIR Spectroscopic investigation of the Mechanism and Kinetics of the heterogeneous Reactions of  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  with Soot". *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 8909-8915 (2000)
22. B. Wehner, S. Philippin, A. Wiedensohler, V. Scheer, and R. Vogt. "Volatility of Aerosol Particles measured next to a highway", *J. Aerosol Sci.* 32 Suppl. 1, S117 (2001)
23. U. Kirchner, and R. Vogt. "Single particle MS analysis of soot particles during the AIDA Campaign", *J. Aerosol Sci.* 32 Suppl. 1, S695 (2001).

24. R. Vogt, U. Kirchner, V. Scheer, K.P. Hinz, A. Trimborn, and B. Spengler. "Identification of diesel exhaust particles at an Autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry", *J. Aerosol Sci.* 34, 319-337 (2003)
25. M. Ullerstam, R. Vogt, S. Langer, E. Ljungström. "The kinetics and mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by ozone on mineral dust", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 4694 - 4699 (2002).
26. U. Kirchner, R. Vogt, C. Natzeck and J. Goschnick, "Single particle MS, SNMS, SIMS, XPS, and FTIR spectroscopic analysis of soot particles during the AIDA campaign" submitted for publication *J. Aerosol Sci.* 34 1323-1346 (2003).
27. M. Ullerstam, M. S. Johnson, R. Vogt, E. Ljungström, "DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral dust", *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 4069–4096 (2003)
28. R. Vogt, V. Scheer, R. Casati, T. Benter. "On-road measurement of particle emission in the exhaust plume of a diesel passenger car" *Environ. Sci. Technol.* 37, 4070-4076 (2003).

## 8 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen lieben Eltern, deren freizügige, aber stets richtungsweisende Erziehung die Grundlage für das Gelingen dieser Arbeit war.

Meiner Frau Capitolina-Justina und Tochter Sophie-Lauryn möchte ich danken, dass sie viele späte Arbeitsstunden ertragen mussten.

Prof. Barbara Finlayson-Pitts möchte ich herzlich für die stetige Unterstützung während meiner Anstellungen an der California State University Fullerton und University of California Irvine, die erlebte Dynamik und die stetig präsente gute Stimmung in der Arbeitsgruppe danken.

Prof. Paul Crutzen danke ich für seine stimulierenden Diskussionen, sein ständiges Interesse und für die Möglichkeit in der hervorragenden Forschungsumgebung des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz gearbeitet haben zu können.

Dr. Frode Maaseidvaag danke ich für seine Vision, die erlebte Freizügigkeit bei der Arbeit in der Ford Forschungszentrum Aachen GmbH und seine stetige Förderung der Umweltforschung in der Ford Motor Company.

Meinen Kollegen oder Mitarbeitern Prof. Heather Allen, Dr. Christoph Börensen, Christopher Elliot, Prof. John Hemminger, Prof. Bill Keene, Dr. Ulf Kirchner, Dr. Rolf Sander, Volker Scheer, Dr. Sabine Seisel, Dr. Roland von Glasow und Prof. Reinhard Zellner möchte ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die geduldige Unterstützung und das experimentelle Geschick danken.

Finanziell wurden Teile dieser Arbeit gefördert durch ein DFG Forschungsstipendium, die Joan Irvine Smith & Athalie R. Clarke Foundation, das BMBF (AFS 07AF210A), sowie die Ford Forschungszentrum Aachen GmbH.