Stefan Langenberg

Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie zur Untersuchung von Spurengas – Aerosolwechselwirkungen

Inaugural Dissertation zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der
Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

Bonn, August 1997

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Bonn

Referent:	Prof. Dr. U. Schurath IMK-3 Atmosphärische Aerosolforschung Forschungszentrum Karlsruhe
Korreferent:	Prof. Dr. F.W. Röllgen Institut für Physikalische Chemie, Bonn

Herrn Prof. Dr. U. Schurath danke ich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. F.W. Röllgen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dipl. Chem. Volker Proksch danke ich für die Durchführung zahlreicher Experimente im Rahmen seiner Diplomarbeit zur Entwicklung des Experimentes mit kalter Schwefelsäure.

Bei allen Mitarbeitern der Abteilung und den technischen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die kooperative Zusammenarbeit.

Herrn Dipl. Phys. Thomas Huthwelker (Max-Planck-Institut für Atmosphärenchemie in Mainz) danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Eis-Experimente.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „*Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre*“ gefördert.

meinen Eltern gewidmet

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen von Spurengasen mit Eis- und Schwefelsäureoberflächen im Temperaturbereich 195 – 265 K untersucht. Ziel der Messungen ist die Klärung der Frage, inwiefern durch Flugzeuge in Reiseflughöhe emittierte Spurengase durch heterogene Reaktionen an Eis- und Schwefelsäureaerosolpartikeln ab/adsorbiert, transportiert und umgewandelt werden. Die Klärung dieser Fragen ist wichtig zur Bewertung der Auswirkungen des Luftverkehrs auf die Atmosphäre. Zwei neuartige Versuchsapparaturen zur Durchführung dieser Untersuchungen werden beschrieben. Kernstück der Apparaturen sind Kapillarsäulen, die in einer Kühlkammer oder einem Badkryostaten bis auf – 80°C abgekühlt werden können. In diese Kapillaren wird entweder ein Eisfilm oder ein Schwefelsäurefilm von wenigen μm Dicke aufgebracht. Die zu untersuchenden Spurengase werden als Pfropf in die Säule injiziert. Aus der Peakfläche, der Retentionszeit und der Peakverbreiterung lassen sich Ad/Absorption, Diffusion in der flüssigen Phase und Reaktion der Gase quantitativ untersuchen. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind:

SO_2–Eis SO_2 wird an Eis physisorbiert. Die Adsorption kann durch eine Langmuir Isotherme beschrieben werden. Das SO_2 wird an wenigen aktiven Zentren adsorbiert, die nur 0,06% der Gesamtoberfläche ausmachen. Unter 266 K wurden keine Hinweise auf eine quasiflüssigen Oberflächenschicht gefunden, deren Existenz an Eis knapp unterhalb des Schmelzpunktes von verschiedenen Autoren vermutet wird.

n-Hexan/Aceton–Eis Dieses Paar einer in Wasser unlöslichen/sehr gut löslichen Verbindung wurde untersucht um festzustellen, ob das Adsorptionsverhalten von Eis durch Lösungsbildung unterhalb des Schmelzpunktes beeinflußt werden kann. Ein derartiger Effekt wurde jedoch nicht beobachtet. Die Adsorptionsisothermen der beiden Verbindungen sind in dem untersuchten Konzentrationsbereich näherungsweise linear. Das polare Aceton wird stärker als das unpolare n-Hexan adsorbiert.

O_3–Eis Ozon wird an Eis extrem langsam abgebaut. Die Reaktionswahrscheinlichkeit liegt zwischen $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-9}$, abhängig von der Ozonkonzentration. Die Kinetik der Reaktion läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß das Ozon zunächst an einem aktiven Zentrum adsorbiert wird und dort langsam reagiert. Der Zusatz von SO_2 beschleunigt den Ozonabbau.

SO_2–H_2SO_4 SO_2 wird physikalisch in kalter Schwefelsäure gelöst. Die Löslichkeit nimmt mit abnehmender Temperatur und abnehmender Schwefelsäurekonzentration zu. Die Diffusionskoeffizienten in Schwefelsäure sind

sehr klein, was auf einen ungewöhnlich großen hydrodynamischen Radius des SO_2 schließen läßt. Die Stokes-Einstein-Beziehung ($D_l \propto T/\eta$) kann für dieses System nicht verifiziert werden.

NO_2/N_2O_4–H_2SO_4 Beide Gase werden simultan in Schwefelsäure gelöst. Auf der Zeitskala des Experimentes findet größtenteils nur eine physikalische Lösung statt. Die Löslichkeit von N_2O_4 ist ca. $20 - 100$ mal größer als die von NO_2.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen den Schluß zu, daß die beobachteten Wechselwirkungen eine geringe Auswirkung auf die Chemie im Flugzeugnachlauf und in der Atmosphäre haben.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einführung

1.1 Einleitung

Bis vor 10 Jahren war die Chemie der Atmosphäre eine Chemie der Gasphasenreaktionen. Phänomene wie der saure Regen machten dann jedoch deutlich, daß Spurengase in Wolkentröpfchen umgewandelt und wieder aus der Atmosphäre ausgewaschen werden können. Die Aufklärung der Bildung des Ozonlochs zeigte, daß auch an Eiskristallen in polaren stratosphärischen Wolken bei ca. –80°C solche heterogenen Reaktionen ablaufen können. In der Reiseflughöhe von Flugzeugen herrschen ebenfalls sehr tiefe Temperaturen von –40 bis –70°C. Ähnliche heterogene Reaktionen von Spurengasen mit den Eispartikeln von Kondensstreifen werden daher auch im Nachlauf von Flugzeugen vermutet. Da die Eisteilchendichte in einem Kondensstreifen höher als in einer polaren stratosphärischen Wolke ist, könnten sowohl langsame Reaktionen als auch die Adsorption von Spurengasen an Eispartikeln und deren anschließende Sedimentation eine Bedeutung besitzen. Auf diese Weise könnte ein vertikaler Spurengastransport stattfinden. Zur Untersuchung solcher heterogener Prozesse wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Versuchsapparaturen entwickelt, die die Untersuchung der Wechselwirkungen von Spurengasen mit Eis und Schwefelsäureoberflächen ermöglichen. Das Meßprinzip und der Aufbau der Apparaturen sind in Kapitel 2 beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Adsorption von SO_2 an Eis und der Reaktion von Ozon an Eis sind in Kapitel 3 dargestellt. Verursacht durch die Schwefelemissionen des Flugverkehrs, wird eine Zunahme des globalen Schwefelsäureaerosols in der Stratosphäre befürchtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu Löslichkeiten und Reaktivitäten der Flugzeugabgasbestandteile SO_2 und NO_2 in kalter Schwefelsäure sind in Kapitel 4 beschrieben. Arbeitsmethoden von allgemeinerem Interesse sind im Anhang zusammengefaßt.

1.2 Auswirkungen des Luftverkehrs auf die Atmosphäre

Durch den Flugverkehr werden die Kerosinverbrennungsprodukte in einer Höhe von $10 - 15$ km in die obere Troposphäre und untere Stratosphäre injiziert. Neben den Hauptprodukten Wasser und Kohlendioxid entstehen pro kg Treibstoff aufgrund thermischer Reaktionen bis 18 g NO_x (NO und NO_2) und aufgrund des Schwefelgehalts des Treibstoffs ca. 1 g SO_2. Aufgrund der unvollständigen Verbrennung entstehen Kohlenwasserstoffe, CO und Ruß [1, 2, 3, 4]. Neben der Emission von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), die bis in die Stratosphäre aufsteigen, stellen diese Emissionen den schwersten menschlichen Eingriff in diesem Höhenbereich dar.

In der Stratosphäre bildet sich durch UV-Photolyse aus Sauerstoffmolekülen Ozon:

$$\begin{aligned} O_2 + h\nu &\rightarrow 2\,O \\ O + O_2 + M &\rightarrow O_3 + M \end{aligned} \tag{1.1}$$

Das gebildete Ozon wird durch Photolyse und Reaktion mit O-Atomen wieder abgebaut:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \tag{1.2}$$

$$O + O_3 \rightarrow 2\,O_2 \tag{1.3}$$

Ansonsten würde der gesamte Sauerstoff in Ozon umgewandelt. Auf diese Weise wird die Erde vor der schädlichen UV-Strahlung geschützt. Mit dem obigen *Chapman Mechanismus* lassen sich für die Stratosphäre Ozonkonzentrationen berechnen, die allerdings um den Faktor 2 zu groß sind. Man konnte jedoch zeigen, daß Reaktion 1.3 in folgender Weise zusätzlich katalysiert werden kann:

$$\begin{array}{rcl} X + O_3 & \rightarrow & XO + O_2 \\ O + XO & \rightarrow & X + O_2 \\ \hline O + O_3 & \rightarrow & 2\,O_2 \end{array} \tag{1.4}$$

Hierbei kann X=(NO, H, OH, Cl, Br) sein [5, 6]. Anfang der siebziger Jahre rückte das NO als Katalysator des Ozonabbaus in den Mittelpunkt des Interesses, da damals die Auswirkungen des beginnenden Überschallverkehrs untersucht wurden (CIAP Studie). Aufgrund der Vermutung, daß aufgrund einer NO-Injektion in die Stratosphäre die Ozonschicht abgebaut würde und aus wirtschaftlichen Erwägungen, wurde zunächst von dem Bau einer Flotte von Überschallflugzeugen abgesehen.

In den folgenden Jahren zeigte sich dann, daß das durch Photolyse von FCKW gebildete Cl-Radikal effektiv Ozon zerstören kann. Der aufgrund von Modellen vorhergesagte rasche Ozonabbau blieb allerdings zunächst scheinbar aus. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Cl-Radikale wieder in inaktive Verbindungen umgewandelt werden können. Diese Verbindungen sind HCl und $ClONO_2$ (Chlornitrat):

$$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3 \tag{1.5}$$

$$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M \tag{1.6}$$

1984 wurde über der japanischen Antarktisstation Syowa entdeckt, daß es in den Monaten September/Oktober über dem Südpol zur Bildung eines Ozonlochs kommt. Wie sich in den folgenden Jahren herausstellte, ist die Bildung des Ozonlochs während des polaren Frühlings unter anderem auf einen katalytischen Zyklus nach

$$\begin{array}{rcl} 2 \times (Cl + O_3 & \rightarrow & ClO + O_2) \\ 2\ ClO + M & \rightarrow & Cl_2O_2 + M \\ Cl_2O_2 + h\nu & \rightarrow & Cl + ClO_2 \\ ClO_2 + M & \rightarrow & Cl + O_2 + M \\ \hline 2\ O_3 & \rightarrow & 3\ O_2 \end{array} \tag{1.7}$$

zurückzuführen [7]. Die für diesen Zyklus benötigten Cl-Radikale entstehen durch Photolyse aus Cl_2 und HOCl, die während des polaren Winters durch heterogene chemische Reaktionen an *polaren stratosphärischen Wolken* (PSC) gebildet werden:

$$ClONO_2 + HCl(PSC) \rightarrow Cl_2 + HNO_3(PSC) \tag{1.8}$$

$$ClONO_2 + H_2O(PSC) \rightarrow HOCl + HNO_3(PSC) \tag{1.9}$$

$$HOCl + HCl(PSC) \rightarrow Cl_2 + H_2O \tag{1.10}$$

Gleichzeitig wird das NO_2 in der Stratosphäre durch Umwandlung in HNO_3 an Eis und Schwefelsäureaerosolpartikeln aus der Stratosphäre entfernt

$$2\ NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2 \tag{1.11}$$

$$N_2O_5 + H_2O(PSC) \rightarrow 2\ HNO_3(PSC), \tag{1.12}$$

wodurch die Cl-Deaktivierungsreaktion 1.6 zum Erliegen kommt. Die recht großen Eispartikel sedimentieren und transportieren die anhaftende HNO_3 in tiefere Luftschichten.

Als man gesehen hatte, welche Auswirkungen heterogene Reaktionen auf die Atmosphärenchemie haben, begann man in den USA und in Europa mit einer Neubewertung der Folgen des Flugverkehrs. Besondere Aufmerksamkeit richtete man dabei auf die Frage, ob die globale stratosphärische Aerosolschicht (siehe Abschnitt 1.3) durch SO_2 Emissionen der Flugzeuge verstärkt wird und ob dies zu einem globalen Ozonabbau führen könnte, wie dies bisher nur in der polaren Stratosphäre beobachtet werden konnte [8]. Weiterhin galt es, die Auswirkungen der NO_x Emissionen unter Berücksichtigung der heterogenen Verlustreaktionen zu bewerten. Die daraufhin durchgeführten Modellrechnungen, die die bereits bekannten heterogenen Reaktionen mitberücksichtigten, zeigten dann, daß mit einer geringfügigen Erhöhung der Sulfataerosoldichte und dadurch mit einem geringfügig stärkeren Ozonabbau zu rechnen ist. Aufgrund der heterogenen Verlustreaktion 1.12 haben jedoch die NO_x Emissionen einen weitaus geringeren Einfluß, als mit der CIAP Studie vorhergesagt wurde. Die Modelle sagen für die obere Troposphäre sogar eine Zunahme des Ozons durch Photosmogbildung voraus [9, 10, 11, 12, 13, 14, 1].

Die Bedeutung des Flugverkehrs wird auch in Hinblick auf den Treibhauseffekt diskutiert: Die Kondensstreifen können die Abstrahlung von Wärme von der Erde behindern. Außerdem verstärken die Wasseremissionen die Bildung von Cirruswolken. Daneben gibt es natürlich noch die direkte Wirkung des Treibhausgases CO_2. Ca. 1,5% des gesamten CO_2 Anstiegs wird derzeit durch den Flugverkehr verursacht.

Neben diesen Fragestellungen war das besondere Ziel des DFG Schwerpunktprogramms *„Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre“* Grundlagenwissen über bisher nicht beachtete Aspekte zu erarbeiten. Dies sind z.B. die Fragestellungen, ob neben HNO_3 auch andere Spurengase durch Adsorption an sedimentierende Aerosolpartikel vertikal transportiert werden können. Hierzu muß die Adsorption dieser Gase untersucht werden. Weiterhin sollte nach neuen heterogenen Reaktionen gesucht werden.

1.3 Modellierung heterogener Reaktionen an Aerosolpartikeln

Für den Ablauf von heterogenen Reaktionen sind insbesondere die wasserhaltigen stratosphärischen Aerosole von Interesse, eine Übersicht ist in Tab. 1.1 gegeben.

Überall in der Stratosphäre befindet sich ein Schwefelsäureaerosol, das aus flüssiger ca. 75wt% (Gewichtsprozent) Schwefelsäure besteht. Der Wassergehalt des Aerosols hängt von der Temperatur und der Umgebungsfeuchte ab. Bei sehr tiefen Temperaturen nehmen die Schwefelsäuretröpfchen Wasser aus der Atmosphäre auf, wodurch der Schwefelsäuregehalt bis auf 40wt% sinken kann. Die maximale Teilchendichte des Aerosols liegt in $18 - 20$ km Höhe. Diese Aerosolschicht ist überwiegend natürlichen Ursprungs. Sie wird fortwährend durch den Transport von COS in die Stratosphäre nachgebildet, das dort zu Schwefelsäure oxidiert wird. COS entsteht durch Oxidation von biogenen Schwefelverbindungen wie CS_2 und Dimethylsulfid in der Troposphäre [18]. Desweiteren können SO_2 und H_2S durch Vulkanausbrüche in die Stratosphäre transportiert werden. Durch die Ausbrüche

Tabelle 1.1: Eigenschaften wasserhaltiger Aerosole in der Stratosphäre nach Turco [15, 16] und Knollenberg [17]. NAT = Salpetersäuretrihydrat

	Sulfat-aerosol	PSC Typ 1	PSC Typ 2	Kondens-streifen
Vorkommen	global	arktische und antarktische Stratosphäre	antarktische Stratosphäre	lokal
Zusammensetzung	ca. 75wt% H_2SO_4	NAT	Wassereis	Wassereis
Zustand	flüssig	fest	fest	fest
Radius [μm]	$0,05-0,1$	$0,3-3$	$1-100$	$0,1-10$
Teilchenzahl N_0 [cm^{-3}]	$1-10$	$0,1-10$	<1	100
A/V [m^{-1}]	$1-100\times10^{-6}$	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}
Masse [Kg m^{-3}]	$<5\times10^{-9}$	10^{-9}	10^{-7}	5×10^{-5}

des El Chichon (Mexiko) 1982 und des Pinatubo (Philippinen) 1991 erhöhte sich die Aerosolteilchendichte etwa um den Faktor 10 [19].

In der antarktischen und arktischen Stratosphäre bilden sich unterhalb von 195 K Salpetersäuretrihydratkristalle (NAT), die die polaren stratosphärischen Wolken (PSC) vom Typ 1 bilden. Unterhalb von 187 K bilden sich auch Eiskristalle, die PSC vom Typ 2 bilden. Eine so niedrige Temperatur wird allerdings nur in der antarktischen Stratosphäre erreicht [16, 15].

Die atmosphärischen Aerosolpartikel haben nicht alle die gleiche Größe. Ihre Größenverteilung wird oft als logarithmisch-normalverteilt angenommen [20]. Eine solche Verteilungsfunktion ist in Abb. 1.1 dargestellt. Das Oberfläche/Volumenverhältnis A/V in einem Aerosol der Größenverteilung $f(r)$ und der Teilchenzahldichte N_0 ist dann

$$\frac{A}{V} = 4\pi N_0 \int_0^\infty r^2 f(r)\mathrm{d}r \tag{1.13}$$

bei kugelförmigen Partikeln. Entsprechend ist die Masse

$$\frac{m}{V} = \frac{4}{3}\pi\rho N_0 \int_0^\infty r^3 f(r)\mathrm{d}r. \tag{1.14}$$

Die Kinetik heterogener Reaktionen wird durch den effektiven Aufnahmekoeffizienten

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der reaktiven Oberflächenstöße}}{\text{Gesamtzahl der Oberflächenstöße}} \tag{1.15}$$

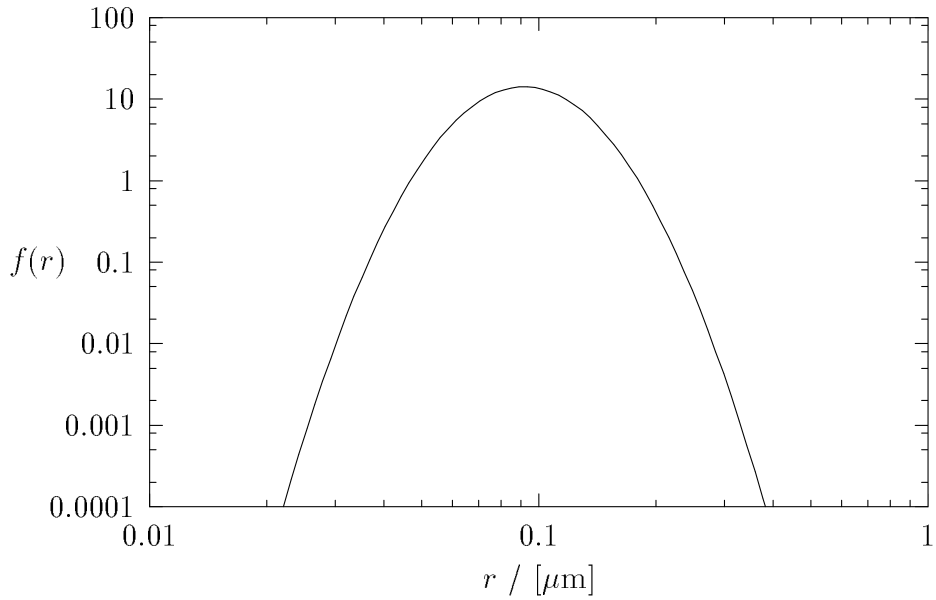


Abbildung 1.1: Logarithmische Normalverteilung mit $\bar{r} = 0,1$ μm, geometrische Standardabweichung $\sigma_g = 1,34$

beschrieben. Die Anzahl der abreagierenden Moleküle pro Zeit bei Stößen auf die Aerosolteilchen der Gesamtfläche A ist dann

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{4}\bar{v}A\gamma c \qquad \text{mit} \qquad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \tag{1.16}$$

Die Konzentrationsänderung in der Gasphase wird dann durch ein Gesetz 1. Ordnung beschrieben:

$$\frac{\mathrm{d}c_g}{\mathrm{d}t} = -\frac{A}{V}\,\frac{\bar{v}\gamma}{4}\,c_g. \tag{1.17}$$

Ein Einbau von heterogenen Reaktionen in bestehende atmosphärische Modelle ist daher relativ leicht möglich, falls γ bekannt ist.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung von γ besteht darin, ein Aerosol herzustellen, es bezüglich seiner Größenverteilung $f(r)$ zu charakterisieren und an diesem Aerosol den Spurengasverlust zu untersuchen. Mit einer bekannten Größenverteilung, bzw. A/V des Aerosols, kann die Reaktionsrate nach Gl. (1.17) und somit γ bestimmt werden. Zur Durchführung von solchen Experimenten im Temperaturbereich $183 - 333$ K ist z.B. am Forschungszentrum Karlsruhe das AIDA-Experiment aufgebaut worden [21]. Dabei handelt es sich um einen kühlbaren 78 m^3 großen Aluminiumbehälter, in dem über einen Zeitraum von mehreren Tagen die Wechselwirkung eines Aerosols mit einem Spurengas untersucht werden kann. Durch die Größe des Behälters sollen Reaktionen an der Behälterwand unterdrückt werden. Der Vorteil dieses Experimentes ist die Möglichkeit, heterogene und Gasphasenreaktionen miteinander koppeln zu können. Allerdings sind die Experimente mit AIDA aufwendig und teuer.

Zur experimentellen Bestimmung von γ gibt es allerdings einfachere Labormethoden, sie werden näher in Abschnitt 1.4 beschrieben. Wie im folgenden gezeigt wird, beschreibt γ keinen elementaren physikalischen Prozeß. Die Abhängigkeit von γ von thermodynamischen und kinetischen Größen bei Flüssigphasenreaktionen ist heute weitgehend geklärt.

1.3.1 Flüssige Partikel

Spurengase werden nach dem *Henry Gesetz* in einem Aerosoltröpfchen gelöst. Der dimensionslose Henrykoeffizient ist definiert als

$$K_H = \frac{c_l}{c_g}. \tag{1.18}$$

In der Literatur ist in der Regel aber der dimensionsbehaftete Henrykoeffizient

$$H = \frac{b}{p}, \tag{1.19}$$

in den Einheiten mol kg^{-1}bar^{-1} angegeben, der die Molalität b in der Flüssigphase und den Partialdruck p eines Spurengases in Beziehung setzt. Diese Form ist günstiger, da der Standardzustand als $p^0 = 1$ bar in der Gasphase und als $b^0 = 1$ mol kg^{-1} in der Flüssigphase definiert ist. Zwischen beiden Henrykoeffizienten besteht die Beziehung

$$K_H = \rho RTH, \tag{1.20}$$

wobei ρ die Dichte der flüssigen Phase ist.

Bei den heterogenen Reaktionen 1.8 und 1.10 unterscheiden sich die Löslichkeiten der Reaktionspartner stark. HCl liegt in dem Aerosol im Überschuß vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Minoritätskomponente kann dann als Reaktion pseudo 1. Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{\mathrm{d}c_l}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_l. \tag{1.21}$$

Bei vollständiger Einstellung des Phasengleichgewichtes beider Komponenten ist die Konzentrationsänderung der Minoritätskomponente in der Gasphase

$$\frac{\mathrm{d}c_g}{\mathrm{d}t} = -k_1 K_H L c_g, \tag{1.22}$$

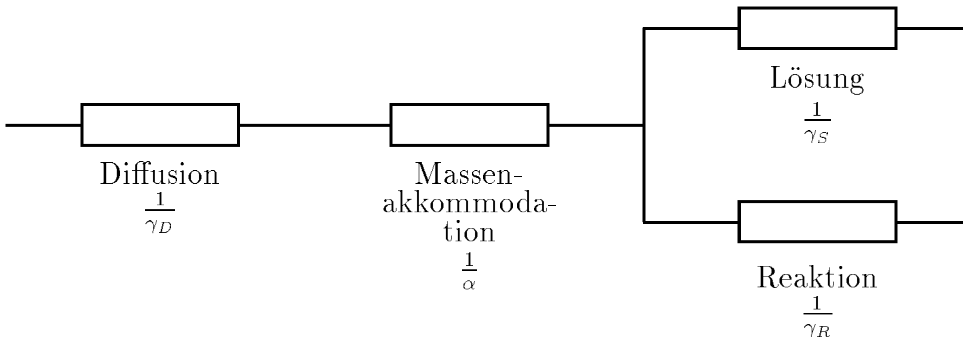


Abbildung 1.2: Konkurrierende Lösung und Reaktion eines Spurengases im einem Aerosoltröpfchen im Widerstandsmodell

wobei L der Flüssigphasen-Volumenanteil des Aerosols ist. Diese Gleichung beschreibt die tatsächliche Reaktionsrate allerdings unzureichend, da die Reaktion zusätzlich durch Transportschritte gehemmt ist. Falls das Aerosoltröpfchen eine Spurengassenke ist, bildet sich in der Gasphase an der Oberfläche ein Konzentrationsgradient. Außerdem kann die Reaktion in dem Partikel so schnell sein, daß die Minoritätskomponente schon nahe der Oberfläche abreagiert. Daher bildet sich auch in dem Tröpfchen ein Konzentrationsgradient, so daß nicht das gesamte Tröpfchenvolumen an der Reaktion teilnimmt.

Ein einfacher Ansatz zur Modellierung der gekoppelten Reaktions- und Transportschritte wurde von Hu *et al.* [22] vorgestellt. Hierbei wird der Transport eines Gases in die Flüssigphase analog einem elektrischen Widerstandsnetzwerk dargestellt, siehe Abb. 1.2. Die dimensionslosen Widerstände sind die Transportwiderstände durch Gasphasendiffusion $1/\gamma_D$, durch Massenakkommodation $1/\alpha$, durch gekoppelte Lösung und Diffusion $1/\gamma_S$ und durch gekoppelte Diffusion und Reaktion $1/\gamma_R$. Der Gesamttransportwiderstand ist dann

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_D} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma_S + \gamma_R}. \tag{1.23}$$

Für die Aufnahme eines Spurengases in ein Tröpfchen kann man für die einzelnen Transportwiderstände einfache Ausdrücke ableiten. Der durch Gasphasendiffusion bedingte Transportwiderstand ist

$$\frac{1}{\gamma_D} = \frac{\bar{v}r}{4D_g} - \frac{1}{2}, \tag{1.24}$$

wobei D_g der Gasphasendiffusionskoeffizient ist.

Nicht jeder Stoß eines Spurengasmoleküls mit der Aerosoloberfläche führt zur Aufnahme. Der Anteil der erfolgreichen Stöße wird mit dem Massenakkommodationskoeffizienten α beschrieben.

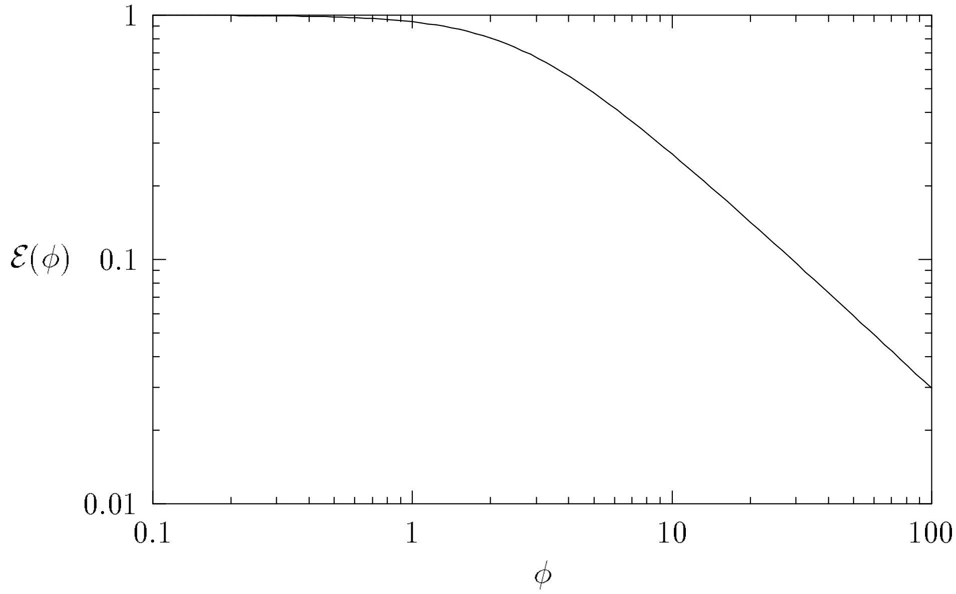


Abbildung 1.3: Effektivitätsfaktor als Funktion des Thiele Moduls bei kugelförmiger Geometrie

Der Transportwiderstand $1/\gamma_S$ beschreibt die Diffusion in den Tropfen hinein. Dieser Widerstand ist zeitabhängig. Er geht mit zunehmender Sättigung des Tröpfchens gegen ∞. Näherungsweise gilt

$$\frac{1}{\gamma_S} = \frac{\sqrt{\pi}\bar{v}}{8K_H}\sqrt{\frac{t}{D_l}}. \tag{1.25}$$

Der Transportwiderstand $1/\gamma_R$ beschreibt die gekoppelte Diffusion und Reaktion im Aerosoltröpfchen [23, 24], er ist

$$\frac{1}{\gamma_R} = \frac{3\bar{v}}{4K_H k_1 r \mathcal{E}(\phi)}. \tag{1.26}$$

Der Effektivitätsfaktor $\mathcal{E}(\phi)$ gibt an, in welchem Anteil des Aerosolvolumens die Reaktion stattfindet. Er ist eine Funktion des Thiele Moduls

$$\phi = r\sqrt{\frac{k_1}{D_l}}. \tag{1.27}$$

Bei einem kugelförmigen Teilchen und einer Reaktion pseudo 1. Ordnung (d.h. für Hydrolysen und der Reaktion mit einer im Gleichgewicht vorliegenden Majoritätskomponente) ist

$$\mathcal{E}(\phi) = \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\tanh\phi} - \frac{1}{\phi}\right). \tag{1.28}$$

Diese Funktion ist in Abb. 1.3 dargestellt. Für große ϕ ist $\mathcal{E}(\phi) \approx 3/\phi$. Bei schnellen Reaktionen bleibt dem Spurengas nicht genug Zeit, um in das Tröpfchen einzudringen. Die Reaktion findet daher nur an der Oberfläche statt.

Wie man sieht ist γ bei einer Flüssigphasenreaktion keine Konstante, sondern eine Funktion vieler physikalischer Größen. Viele dieser Größen sind vom Gewichtsanteil Schwefelsäure w und der Temperatur T abhängig, somit ist auch γ eine Funktion von w und T. Bei den Reaktionen 1.9 und 1.12 läßt sich γ heute sehr gut als Funktion von w und T darstellen [25].

Vergleicht man die Größe der unterschiedlichen Transportwiderstände, ist meist $1/\gamma_R$ der größte Widerstand. Bei sehr schnellen Reaktionen können jedoch die anderen Widerstände nicht vernachlässigt werden. Daher benötigt man für die Modellierung heterogener Reaktionen von N_2O_5 und $ClONO_2$ auch die Gasphasendiffusionskoeffizienten [26, 27] zur exakten Berechnung von γ oder für die Auswertung von Laborexperimenten.

1.3.2 Feste Partikel

Die physikalischen Prozesse, die bei der Reaktion von Spurengasen an festen Partikeln ablaufen, sind heute noch nicht vollständig bekannt. Ein einfaches Modell für die Reaktion eines Spurengases läßt sich ableiten, wenn man annimmt, daß die Reaktion an aktiven Zentren stattfindet [16, 28]. Für den Teilchenfluß zur Oberfläche hin gilt

$$J_A = \frac{1}{4}\bar{v}\alpha c_g(1-\Theta). \tag{1.29}$$

Θ ist der Bedeckungsgrad der Oberfläche. Die adsorbierten Teilchen desorbieren wieder mit der Flußrate

$$J_D = -k_D\sigma\Theta \tag{1.30}$$

oder reagieren mit der Rate

$$J_R = -k_R\sigma\Theta. \tag{1.31}$$

σ gibt die Zahl der aktiven Oberflächenplätze pro Fläche an. An der Oberfläche stellt sich daher ein quasistationäres Gleichgewicht ein, der effektive Fluß in die Oberfläche beträgt dann

$$J = \frac{1}{4}\gamma\bar{v}c_g = J_A - J_D - J_R. \tag{1.32}$$

Falls keine Reaktion stattfindet, erhält man die Langmuir Isotherme. Die Adsorptionsgleichgewichtskonstante ist dann

$$K = \frac{\bar{v}\alpha}{4\sigma k_D} = \frac{\Theta}{c_g(1-\Theta)}. \tag{1.33}$$

Der Transportwiderstand für die Reaktion ergibt sich aus Gl. (1.23), (1.32) und (1.33). Er ist

$$\frac{1}{\gamma_R} = \frac{\bar{v}}{4\sigma k_R}\left(\frac{1+Kc_g}{K}\right). \tag{1.34}$$

Da der Widerstand eine Funktion der Konzentration ist, handelt es sich nicht um einen Prozeß 1. Ordnung. Allerdings wird bei $Kc_g \ll 1$ $1/\gamma_R$ unabhängig von der Konzentration. Da es experimentelle Hinweise gibt, daß Gase wie HCl auch physikalisch in Eis gelöst werden können, kann man das in Abschnitt 1.3.2 vorgestelle Widerstandsmodell auch auf die Reaktion von Spurengasen an Eis übertragen.

Wenig weiß man über den eigentlichen Reaktionschritt an Eis. Bei den Reaktionen 1.8 und 1.9 wird ein ionischer Mechanismus vermutet [29]. Da Ionen üblicherweise nur in flüssiger Phase vorkommen, wird vermutet, daß die Reaktion in der quasiflüssigen Oberflächenschicht des Eises stattfindet. Die Existenz solcher quasiflüssigen Schichten wird bei allen Festkörperoberflächen vermutet, die sich nahe der Schmelztemperatur befinden [30, 31, 32, 33, 34]. Die Dicke dieser Schicht liegt im Bereich von $1 - 100$ nm, die Dicke nimmt mit abnehmender Temperatur stark ab. Mit verschiedenen physikalischen Methoden wurde versucht, die Dicke der Oberflächenschicht zu bestimmen, z.B. durch Protonenbeugung [35] und durch Ellipsometrie [36]. Unterhalb von 243 K ist die quasiflüssige Oberflächenschicht praktisch nicht mehr nachweisbar. Mit physikalischen Methoden läßt sich zwar eine Veränderung der Struktur des Eises in der Oberflächenschicht nachweisen, wie die Messungen zu interpretieren sind, ist aber stark umstritten. Während die einen tatsächlich die Existenz von unterkühltem, flüssigem Wasser annehmen, interpretieren andere diese Beobachtungen als Störung der Kristallstruktur an der Oberfläche [37, 38, 39]. Da die quasiflüssige Oberflächenschicht experimentell nur knapp unterhalb dem Schmelzpunkt nachgewiesen werden kann, ist ihre Bedeutung für den Ablauf von heterogenen Reaktionen bei tiefen Temperaturen ungewiß.

1.4 Experimentelle Methoden

Üblicherweise werden heterogene Reaktionen mit der Knudsen-Zelle und in Strömungsrohrreaktoren untersucht. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methoden werden im folgenden diskutiert. Andere Methoden sind die Untersuchung von Gas/Flüssig-Wechselwirkungen in Waschflaschen [40, 41, 42] und in Tröpfchenstrahlen [25].

1.4.1 Knudsen-Zelle

Die Knudsen-Zelle besteht aus zwei Kammern, die über ein Ventil miteinander verbunden sind, siehe Abb. 1.4. Die Zelle wird bei so niedrigem Druck betrieben,

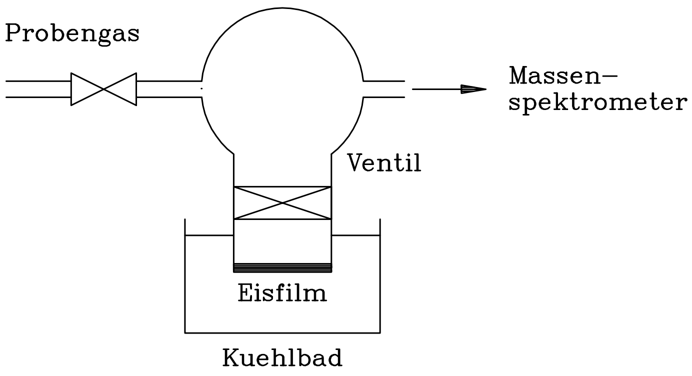


Abbildung 1.4: Knudsen Zelle

daß die Stöße der Moleküle mit der Wand häufiger als die Stöße untereinander sind (Knudsen Bedingung). In der unteren kleineren Kammer befindet sich das Substrat mit der Oberfläche A_S, dessen Wechselwirkungen mit dem Spurengas untersucht werden soll. In den oberen Behälter strömt das Spurengas über ein Ventil ein und durch eine Blende mit der Querschnittsfläche A_B in ein Massenspektrometer aus. Zur Messung von γ wird zunächst das Ventil zwischen den beiden Kammern verschlossen und der Massenfluß $\dot{n}_0$ in das Massenspektrometer registriert. Die Anzahl der Moleküle, die in das Massenspektrometer eintreten, ergibt sich durch die Stoßzahl auf die Blendenöffnung. Es ist

$$\dot{n}_0 = \frac{A_B \bar{v} c}{4}. \tag{1.35}$$

Anschließend wird das Ventil zur unteren Kammer geöffnet und der zeitliche Verlauf des Massenspektrometersignals $\dot{n}$ registriert. Der (zeitabhängige) Aufnahmekoeffizient ergibt sich dann zu

$$\gamma(t) = \frac{A_B}{A_S} \frac{\dot{n}_0 - \dot{n}(t)}{\dot{n}(t)}. \tag{1.36}$$

Bei einer Reaktion in/an dem Substrat ist unter den experimentellen Bedingungen $\gamma = \gamma_R$. Findet nur eine physikalische Lösung statt, dann ist $\gamma(t) = \gamma_S(t)$. In diesem Fall ist bei planarer Geometrie

$$\frac{1}{\gamma_S} = \frac{\sqrt{\pi}\bar{v}}{4K_H}\sqrt{\frac{t}{D_l}}. \tag{1.37}$$

Aus einer Auftragung von $1/\gamma(t)$ gegen $\sqrt{t}$ kann man das Produkt $K_H\sqrt{D_l}$ bestimmen. Mit abgeschätzten Werten für D_l kann man die Löslichkeit K_H ermitteln.

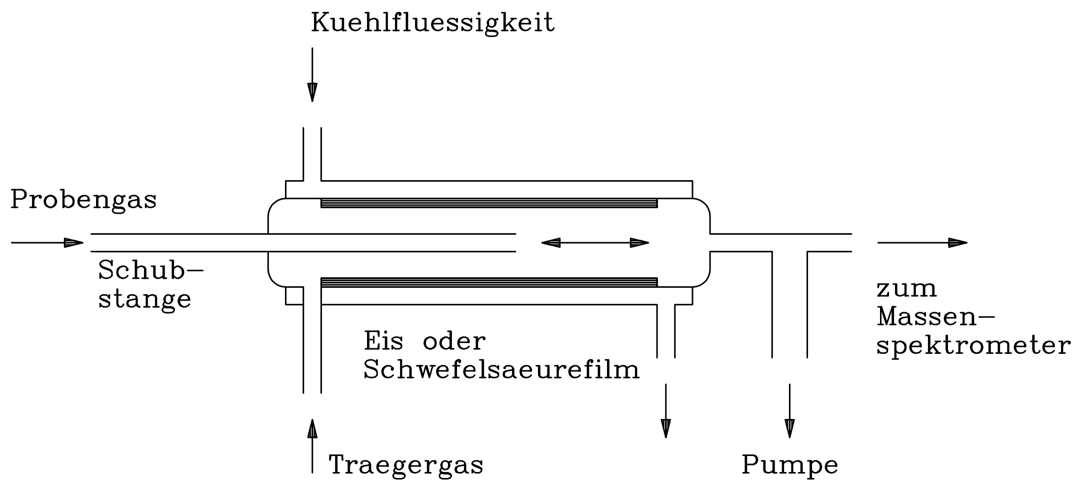


Abbildung 1.5: Strömungsrohr

Angewandt wurde dieses Verfahren z.B. bei der Untersuchung der Löslichkeit der Gase HCl und HBr in Schwefelsäure [43, 44]. Mit diesem Verfahren lassen sich nur sehr gut lösliche Gase untersuchen, da ansonsten γ zu klein ist.

Eine weitere Anwendung der Knudsen-Zelle ist die Messung von Dampfdrücken. Eine Mischung der zu untersuchenden Substanz und Schwefelsäure wird hierzu in der unteren Kammer vorgelegt. Mit einem Massenspektrometer wird dann der Dampfdruck über dieser Lösung gemessen [45].

1.4.2 Strömungsrohr

Das Substrat wird möglichst gleichmäßig auf die Innenwand eines thermostatisierbaren Strömungsrohres (Innendurchmesser ca. 2,5 cm) als einige μm dicker Film aufgetragen oder in einem flachen Schälchen als einige mm dicke Flüssigkeitsschicht exponiert, siehe Abb. 1.5. Das Strömungsrohr wird bei ca. 2 mbar betrieben. Bei diesem niedrigen Druck spielt der durch die Gasphasendiffusion hervorgerufene Transportwiderstand keine Rolle. Als Trägergas wird He mit einer Flußrate von ca. 1 l s^{-1} durch das Strömungsrohr geleitet. Am anderen Ende des Strömungsrohres tritt das Spurengas zum Nachweis in ein Massenspektrometer ein. Das zu untersuchende Spurengas wird über eine bewegliche Schubstange eingeleitet.

Bei einer reaktiven Aufnahme des Spurengases kann die Reaktionswahrscheinlichkeit ermittelt werden, indem man das Massenspektrometersignal als Funktion der Schubstangenposition z entlang der Rohrachse ermittelt. Es gilt dann für das Massenspektrometersignal

$$\dot{n} = \dot{n}_0 \exp\left(-\frac{\gamma \bar{v} z}{2rv}\right), \qquad (1.38)$$

dabei ist r der Rohrradius und v die Gasgeschwindigkeit. Das an der Rohrwandung aufgebrachte Substrat kann man mathematisch als ebene Fläche behandeln. Bei dieser Geometrie ist der Reaktionswiderstand bei einem flüssigen Substratfilm [46]:

$$\frac{1}{\gamma_R} = \frac{\bar{v}}{4K_H k_1 h \mathcal{E}(\phi)} \tag{1.39}$$

h ist die Filmdicke des Substrats und der Effektivitätsfaktor ist

$$\mathcal{E}(\phi) = \frac{\tanh\phi}{\phi}, \qquad \phi = h\sqrt{\frac{k_1}{D_l}}. \tag{1.40}$$

Bei sehr dicken Filmen ist $\mathcal{E}(\phi) = 1/\phi$.

Auch die nichtreaktive Spurengasaufnahme läßt sich mit dem Strömungsrohr untersuchen. Hierzu wird schlagartig die gesamte Substratoberfläche dem Spurengas ausgesetzt, indem sehr schnell die Schubstange zurückgezogen wird. Danach wird der zeitliche Verlauf des Massenspektrometersignals registriert. Für den Fall, daß die Änderung des Konzentrationsgradienten in dem Substratfilm sehr viel langsamer erfolgt als die Änderung des Konzentrationsgradienten entlang der Rohrachse, läßt sich ein einfaches Modell für den Verlauf des Detektorsignals entwickeln: Der Teilchenfluß in das Substrat ist nach [47]

$$J(t) = c_g(t,z) K_H \sqrt{\frac{D_l}{\pi t}}. \tag{1.41}$$

Die Änderung des Spurengasmassenflusses entlang der Rohrachse ist dann

$$\frac{\mathrm{d}\dot{n}(z)}{\mathrm{d}z} = -2\pi r \frac{\dot{n}(z)}{\dot{V}} \sqrt{\frac{D_l}{\pi t}}. \tag{1.42}$$

Durch Integration entlang der Rohrachse erhält man

$$\dot{n}(t) = \dot{n}_0 \exp\left(-\frac{2\pi r l K_H \sqrt{D_l}}{\sqrt{\pi}\dot{V}} \frac{1}{\sqrt{t}}\right). \tag{1.43}$$

Aus dem Signalverlauf ist dann ebenfalls $K_H\sqrt{D_l}$ bestimmbar. Entsprechende Messungen wurden z.B. für die Lösung von HCl und HOCl in Schwefelsäure durchgeführt [48]. Durch eine vollständige numerische Simulation des Aufnahmevorganges lassen sich K_H und D_l bei geringen Flußraten, bei denen die oben gemachten Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind, separat ermitteln [47].

1.4.3 Kapillarsäulen

Die für diese Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden basieren auf der Kapillar-Gaschromatographie. Eine Kapillarsäule kann man als sehr langes Strömungsrohr betrachten, dessen Innendurchmesser und Substratfilmdicke sehr gering sind. Bei Verwendung einer kleinen Strömungsgeschwindigkeit ist die radiale Transporthemmung zu vernachlässigen. Ein flüssiger Substratfilm wird daher von einem nichtreaktiven Spurengas vollständig gesättigt. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann man in diesem Fall H und D_l eines Spurengases unabhängig voneinander ermitteln. Da nur ein geringes Flüssigkeitsvolumen bei dem Experiment eingesetzt wird, wird die homogene Keimbildung wirksam unterbunden. Daher können auch Untersuchungen mit unterkühlter Schwefelsäure durchgeführt werden.

Auch zur Untersuchung von Reaktionen kann eine beschichtete Kapillarsäule verwendet werden. Aufgrund des großen Oberfläche/Volumenverhältnisses eignet sie sich zur Untersuchung langsamer heterogener Reaktionen mit $\gamma < 10^{-5}$.

Bei Verwendung von Eis als Substrat kann man mit einer solchen Säule auch die Adsorption von Spurengasen untersuchen. Solche Untersuchungen wurden bislang mit gepackten Säulen durchgeführt. Entweder wurde die Säule mit kleinen Eiskügelchen gefüllt, siehe z.B. [49], oder aber das Eis wurde auf einem anderen Trägermaterial aufsublimiert [50, 51]. Die gepackten Säulen haben den Nachteil, daß Substanzpeaks durch Eddy-Diffusion verbreitert werden und daß die geometrische Eisoberfläche schwierig zu bestimmen ist.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Experimentelles

2.1.1 Herstellung eisbelegter Kapillarsäulen

Zur Innenbeschichtung einer Quarzkapillare mit einem dünnen Eisfilm wird diese mit konstanter Geschwindigkeit in einen kalten Kasten gezogen und dort auf eine Aluminiumtrommel aufgewickelt, wobei gleichzeitig feuchtes Trägergas in den Kasten geleitet wird. An der Eintrittsstelle der Kapillare in den Kasten kondensiert das Wasser aus und gefriert. Einzelheiten der Kühlbox sind in [52] beschrieben. Der Aufbau ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Mit einem Schlangenkühler, der an der Deckelkonstruktion befestigt ist, kann die Box mit einem Umlaufkryostaten (Lauda RLS 6) bis auf 208 K abgekühlt werden. Zur Vermeidung von Temperaturgradienten wird in der Box die Luft mit einem Kleinventilator (Micronel) umgewälzt. Die Kastentemperatur wird mit zwei PT-100 Sensoren oben und unten in dem Kasten gemessen. Der Temperaturgradient zwischen beiden Sensoren liegt bei 1 K. Nach Veränderung der Kryostatentemperatur stellt sich die Kastentemperatur innerhalb von 30 min auf den neuen Wert ein.

Für die Experimente sind Kapillarsäulen (Hersteller: SGE, Länge l = 10 m, Durchmesser $d = 530$ μm $\pm 10\%$) mit unbehandelter und methylsilyldesaktivierter Innenoberfläche verwendet worden. Beide Kapillarentypen unterscheiden sich in ihrer Benetzbarkeit durch Wasser und organische Verbindungen. Eine unbehandelte Quarzoberfläche ist hydrophil, d.h. sie ist gut mit Wasser benetzbar, nicht jedoch mit organischen stationären Phasen, was eine Beschichtung der Quarzkapillare mit einer organischen stationären Phase nahezu unmöglich macht. Daher wird die Quarzoberfläche meist silyliert. Bei der Silylierung wird zunächst die Quarzoberfläche angeätzt, um Si-O-Si Gruppen zu Si-OH zu hydrolysieren. Diese Gruppen werden dann anschließend mit Trimethylchlorsilan oder einem anderen Sily-

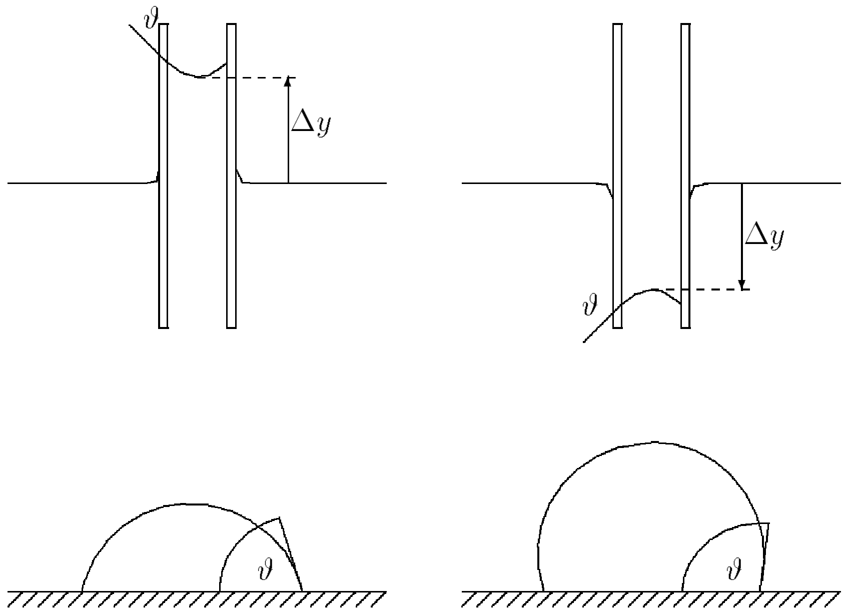


Abbildung 2.1: Bestimmung des Kontaktwinkels ϑ von Wasser mit der Steigmethode. Links: benetzbare Kapillare, Rechts: nicht benetzbare Kapillare

lierungsmittel verethert [53]. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche wird durch den Kontaktwinkel ϑ charakterisiert, siehe Abb. 2.1. Die Benetzbarkeit der Innenoberfläche der Quarzkapillaren kann mit der Kapillarsteigmethode [54, 55] untersucht werden. Hierbei wird die Kapillare in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und die Steighöhe Δy mit einem Kathetometer bestimmt. Falls die Flüssigkeit die Kapillareninnenwand benetzt, steigt sie in die Kapillare hinauf. Eine nicht benetzende Flüssigkeit wird aus der Kapillare herausgedrückt. Der Kontaktwinkel läßt sich dann aus Steighöhe Δy, der Oberflächenspannung γ_{lg} der Flüssigkeit und der Erdbeschleunigung g ermitteln:

$$\cos\vartheta = \frac{\Delta y \rho g r}{2\gamma_{lg}}. \tag{2.1}$$

Bei der unbehandelten Kapillare beträgt der Kontaktwinkel $\vartheta = 63 \pm 1^o$ und $\vartheta = 111 \pm 1^o$ bei der methylsilyldesaktivierten Kapillare.

Die unterschiedliche Benetzbarkeit der Oberflächen mit Wasser wird einen Einfluß auf die Größe und Form der auskondensierenden Wassertröpfchen bei der Kapillarenbeschichtung haben. Vermutlich wird die unbehandelte Quarzkapillare besser mit den gefrierenden Wassertröpfchen bedeckt.

Zur Beschichtung der Kapillaren stehen zwei verschiedene Aluminiumtrommeln zur Verfügung. Die in die Kühlbox eingebaute Aluminiumtrommel (Durchmesser

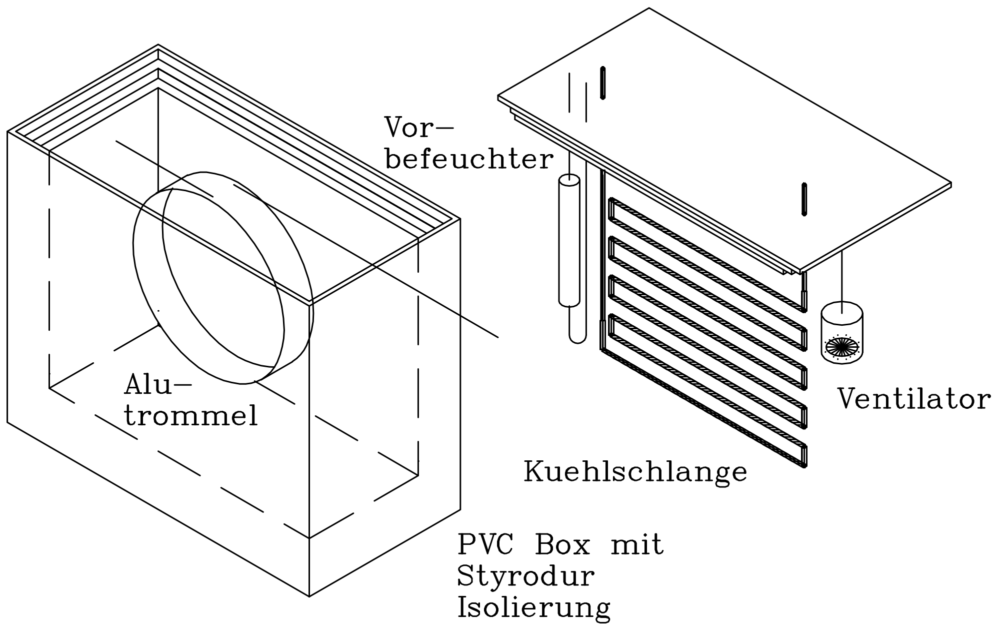


Abbildung 2.2: Skizze der Kühlbox zur Beschichtung der Kapillaren mit einem Eisfilm. Bei der gezeigten Variante des Versuchsaufbaus wird nach der Beschichtung der Kasten geöffnet und die Kapillare manuell nach außen geführt

190 mm) wird von außen über ein Zahnriemengetriebe mit der Untersetzung 1:12 von einem Schrittmotor (Isel) angetrieben. In den Trommelrand wurde ein Gewinde der Ganghöhe 2 mm eingefräst, es dient zur Führung der Kapillare auf der Trommel. Eine gefederte Teflonwalze drückt die Kapillare in diese Führungsrille. Die Breite der Trommel beträgt 35 mm, daher hat das Gewinde 17 Windungen. Auf die Trommel kann deshalb eine Säule mit maximal 10 m Länge aufgewickelt werden.

Bei der einen Trommel läuft das Kapillarende durch einen Schlitz am Rand der Trommel nach innen, wo es mit einer Graphitferrule und einer Kapillarsäulenführungsmutter befestigt wird. Ein Teflonschlauch ist mit einem Schrumpfschlauch am Ende der Kapillare verbunden, dieser Schlauch führt durch die Hohlachse der Trommel nach außen. Der Nachteil dieser Trommel ist, daß die Kapillare nicht vollständig von der Alutrommel gewickelt werden kann, ca. 1 m der Kapillare bleiben dabei jeweils unbeschichtet. Mit Tipp-Ex sind an der Kapillare Marken angebracht worden, bis zu denen die Kapillare von der Trommel abgewickelt werden kann.

Bei der anderen Trommel wird das Kapillarende in einer Länge von 60 cm an der Stirnfläche der Trommel befestigt und dort festgeklemmt. Die Beschichtung wird zunächst, wie oben beschrieben, durchgeführt. Anschließend wird die Kühlung abgeschaltet und der Kasten geöffnet, sobald die Kühlmittelschläuche genügend flexibel geworden sind. Der unbeschichtete Teil der Kapillare wird dann von der Aluminiumtrommel abgewickelt und durch eine Bohrung in der Kastenwand nach außen geführt. Damit kann man erreichen, daß sich nahezu kein unbeschichteter Teil der Kapillare in dem kalten Kasten befindet. Die Verwendung dieser Trommel ist allerdings erheblich aufwendiger, da nach dem Experiment die Kühlbox auseinandergeschraubt werden muß, um die Kapillare neu zu montieren.

Um eine Säule gleichmäßiger Schichtdicke herzustellen, muß während des Aufwickelns ein konstanter Wasserdampf-Massenfluß eingeleitet werden. Aus dem Molvolumen V_m des Eises und der Wickelgeschwindigkeit u läßt sich dann die Schichtdicke h berechnen, es ist

$$h = \frac{\dot{n}(\mathrm{H_2O})V_m}{\pi d u}. \tag{2.2}$$

Das Molvolumen von kompaktem Eis ist $V_m = 2 \times 10^{-5}$ m^3/mol. Die befeuchtete Luft wird erzeugt, indem man synthetische Luft als Trägergas durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche leitet. Das Wasser in der Flasche hat Raumtemperatur. Der Wasser-Massenfluß in die Säule ist dann

$$\dot{n}(\mathrm{H_2O}) = \frac{p(\mathrm{H_2O})\dot{V}}{RT}. \tag{2.3}$$

Den Wasser-Massenfluß kann man also konstant halten, wenn man den Luft-Volumenfluß konstant hält. Dies ist allerdings nicht ganz einfach, da sich während der Beschichtung aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Trägergases der Strömungswiderstand der Säule ändert. Den Trägergasvolumenfluß kann man jedoch konstant halten, wenn man den Massenfluß des Trägergases proportional dem Säulenvordruck p_i nachführt, da

$$\dot{n}(t) = \frac{\dot{V}}{RT} p_i(t). \tag{2.4}$$

Die Dicke der Eisschicht kann nach Gl. (2.2) aus dem Massenfluß Startwert $\dot{n}_o$ und dem Kapillarenvordruck p_i^o am Start der Beschichtung berechnet werden, es ist

$$h = \frac{V_m \dot{n}_o p(\mathrm{H_2O})}{\pi d u p_i^o}. \tag{2.5}$$

Bei dem Experiment baut sich die Eissäule durch Sublimation wieder ab, sobald trockenes Trägergas durch die Säule geleitet wird. Der eisbelegte Teil der Säule verkürzt sich dann mit der Geschwindigkeit

$$\dot{l} = \frac{V_m \dot{V} p(\mathrm{H_2O})}{\pi d h RT}. \tag{2.6}$$

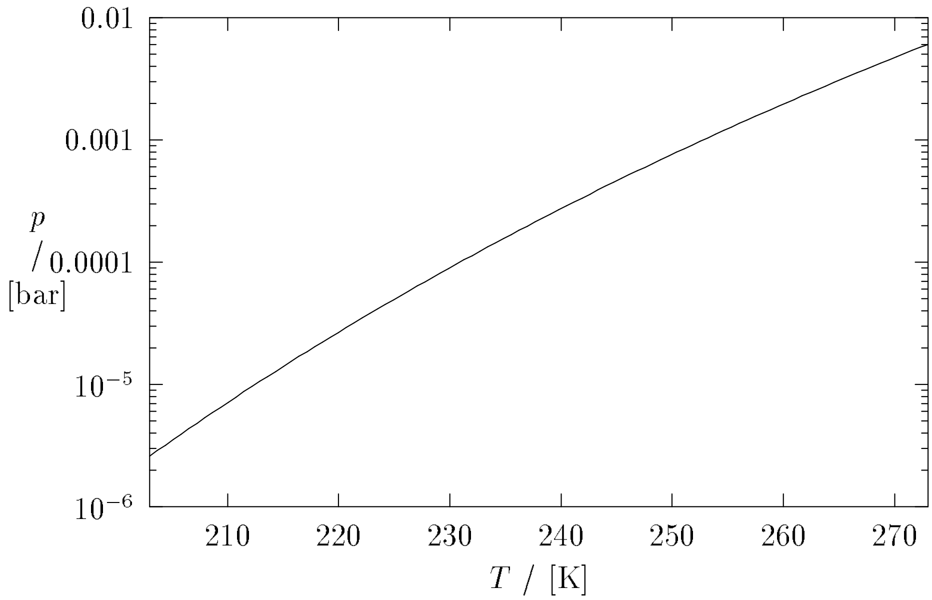


Abbildung 2.3: Wasserdampfpartialdruck über Eis im Bereich von 203 − 273 K nach [56]

Bei $T = 205$ K, $h = 2,5$ μm und $\dot{V} = 50$ ml/min beträgt die Abbaugeschwindigkeit $\dot{l} = 0,05$ mm/min. Bei 235 K liegt sie bei 5,4 mm/min. Dem Abbau des Eises kann durch Verwendung von vorbefeuchtetem Trägergas entgegengewirkt werden. Hierzu wird eine Edelstahlvorsäule (Länge 12 cm, Durchmesser 1 cm) verwendet, die mit bei Raumtemperatur wasserdampfgesättigtem Silica-Gel gefüllt ist. Diese Vorsäule befindet sich ebenfalls in der Säulenkühlbox. Es wird angenommen, daß bei tiefen Temperaturen der Dampfdruck von Wasser über Silica-Gel dem Dampfdruck von Wasser über Eis entspricht. Nach einem Experiment wird die Vorsäule mit wasserdampfgesättigter Luft regeneriert.

Zusätzlich findet aufgrund der Dekompression des Trägergases entlang der ganzen Säule ein zusätzlicher Abbau der Eisschicht statt, der auch nicht durch die Vorbefeuchtung des Trägergases verhindert werden kann. Die Abbaugeschwindigkeit des Eisfilms in radialer Richtung ist

$$\dot{n}(\mathrm{H_2O}) = \dot{n}p(\mathrm{H_2O})(1/p_i - 1/p_o). \tag{2.7}$$

Für die Änderung der Eisschichtdicke ergibt sich dann

$$\dot{h} = \frac{V_m \dot{n} p(\mathrm{H_2O})}{\pi d l}(1/p_o - 1/p_i). \tag{2.8}$$

Bei $p_i = 2$ bar, $p_o = 1$ bar, 205 K und $\dot{n} = 7,85 \times 10^{-5}$ mol/s ($\approx$ 100 sccm) ist $\dot{h} = 2,02 \times 10^{-7} \mu$m/s. Bei 235 K ist $\dot{h} = 2,53 \times 10^{-5} \mu$m/s. Eine Monolage Wasser

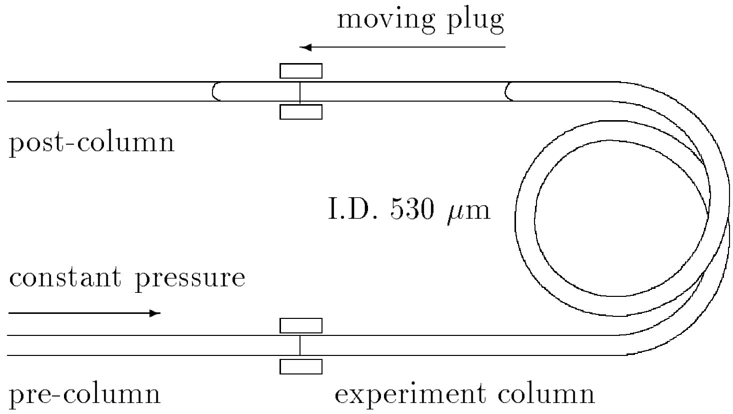


Abbildung 2.4: Ein Schwefelsäurepfropfen wird durch einen konstanten Vordruck aus einer Vorkapillare von 2 m Länge durch die zu beschichtende Kapillare gedrückt. Hinter dem Pfropfen verbleibt ein dünner Schwefelsäurefilm auf der Kapillarenwand. Der Pfropfen wird in einer nachgeschalteten Kapillare aufgefangen, um die Geschwindigkeit konstantzuhalten

hat eine Dicke von $3,2 \times 10^{-10}$ m. Somit tritt bei 205 K pro Sekunde ein Verlust von 6×10^{-4} und bei 235 K ein Verlust von 0,08 Monolagen auf. Die Verringerung der Eisschichtdicke kann allerdings eher hingenommen werden als die Verkürzung der Eissäule.

2.1.2 Schwefelsäure als stationäre Phase

Quarzkapillaren mit Schwefelsäure als stationärer Phase lassen sich nach Proksch mit der dynamischen Methode herstellen [57, 58]: Bei diesem Verfahren wird ein Schwefelsäurepfropf langsam durch die zu beschichtende Kapillare geschoben. Hinter dem Schwefelsäurepfropf verbleibt dann ein dünner Schwefelsäurefilm an der Kapillarenwand, dessen Dicke h sich mit einer von Guiochon [59] angegebenen Formel

$$h = 1,34r \left(\frac{u\eta}{\gamma_{lg}} \right)^{2/3} \tag{2.9}$$

aus der Pfropfengeschwindigkeit u und der Oberflächenspannung γ_{lg} abschätzen läßt.

Die Kapillarenbeschichtung wird mit dem in Abb. 2.4 skizzierten Versuchsaufbau durchgeführt. Die zu beschichtende Kapillare (Länge $l = 2,8$ m, Durchmesser $d = 530$ μm $\pm 10\%$) wird an der einen Seite mit einer Vorsäule (Länge $L = 2$ m) verbunden, die vollständig mit Schwefelsäure gefüllt ist. Die andere Seite wird mit einer Nachsäule verbunden, in der der Schwefelsäurepfropf aufgefangen wird.

Der Säurepfropf wird durch Anlegen eines geringen Gas-Überdrucks bewegt (ca. $50-100$ mbar). Der zur Bewegung des Pfropfens (Pfropfenlänge L) mit der Geschwindigkeit u im Bereich einiger mm s^{-1} benötigte Überdruck ist

$$\Delta p = \frac{8\eta L u}{r^2}. \tag{2.10}$$

Die für die Experimente verwendeten konzentrierten Säuren werden durch Mischen entsprechender Mengen 98wt% H_2SO_4 und Milli-Q Wasser hergestellt. Zur exakten Bestimmung des Säuregehaltes werden 100 μl der Säure in ein Eppi-cup eingewogen und mit 0,1 N NaOH gegen Bromthymolblau titriert. Die H_2SO_4-Gehalte lassen sich so auf 0,1wt% genau bestimmen.

Erste Vorversuche von Proksch zeigten, daß Schwefelsäure die Quarzoberfläche nicht vollständig benetzt und die Schwefelsäure zu Tröpfchen zusammenläuft. Wie in Abb. 2.1 dargestellt, wird die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch den Kontaktwinkel ϑ beschrieben. Eine Oberfläche ist vollständig benetzbar, falls $\vartheta = 0$. Der Kontaktwinkel hängt nach der *Young Gleichung* [54, 55]

$$\cos\vartheta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \tag{2.11}$$

von den Oberflächenspannungen an den Grenzflächen zwischen Festkörper (s), Flüssigkeit (l) und Gasphase (g) ab. Aus dieser Gleichung ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Herabsetzung von ϑ: 1. Vergrößerung von γ_{sl} durch chemische Aktivierung der Quarzoberfläche [54, 55]. 2. Verkleinerung von γ_{lg} durch Zusatz eines Detergenz zu der Säure. Die Versuche von Proksch zur chemischen Aktivierung der Quarzoberfläche führten zur keiner Verbesserung der Benetzbarkeit. Stabile Filme lassen sich aber durch Zusatz von 3 mmol l^{-1} Nonidet-P40 (Fluka, Ethylenphenolpoly-(ethylenglycolether)$_n$, $n = 11$) herstellen. Da durch das Detergenz die Oberflächenspannung der Schwefelsäure herabgesetzt wird, kann Gl. (2.9) nicht mehr zur Berechnung der Filmdicke verwendet werden. Da sich die Schwefelsäuremenge $m(H_2SO_4)$ in der Kapillare nach Ausspülen durch Titration mit 0,01 N NaOH bestimmen läßt, kann man die Filmdicke aus der Dichte der Schwefelsäure [60] und der Masse

$$m_l = m(H_2SO_4)/w \tag{2.12}$$

der stationären Phase berechnen. Der Fehler der Titration liegt bei 2%. Mit 68wt% H_2SO_4 und einer Pfropfengeschwindigkeit von $1,8 \times 10^{-3}$ m s^{-1} erhält man eine Filmdicke von 1,8 μm, was nach Gl. (2.9) einer effektiven Oberflächenspannung von 0,04 N m^{-1} entspricht. Die Oberflächenspannung der detergenzfreien Säure beträgt 0,076 N m^{-1} [61].

Die Variabilität der Filmdicke entlang der Säule wurde von Proksch durch Analyse einzelner Säulenabschitte untersucht. Hierbei wurde die Säule in 30 Stücke

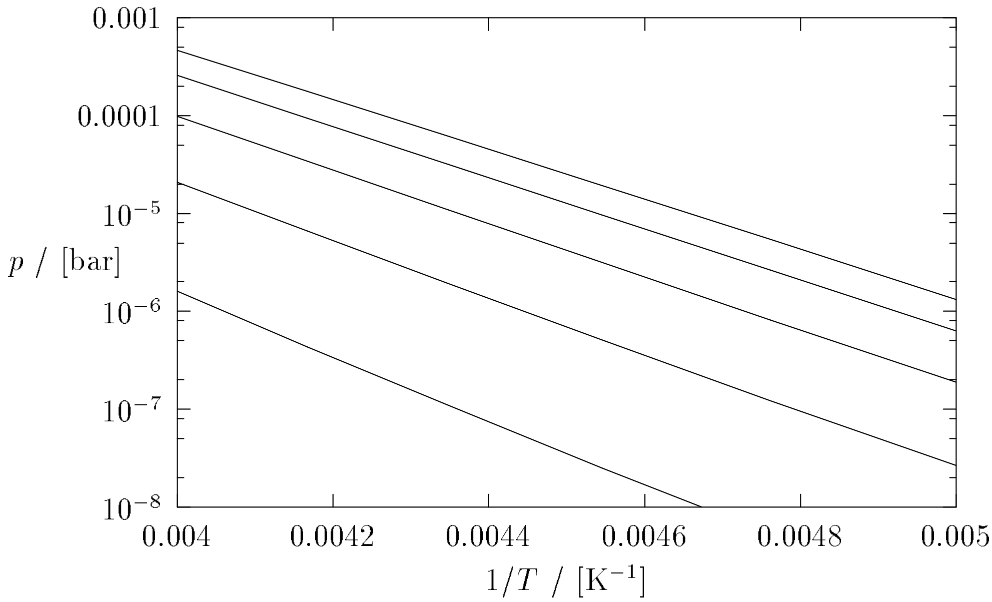


Abbildung 2.5: Wasserdampfpartialdruck über $H_2O - H_2SO_4$ bei 40, 50, 60, 70 und 80wt% (von oben nach unten), berechnet mit einer Modellfunktion von Taleb *et al.* [62]

von 10 cm Länge zerschnitten. Die einzelnen Stücke wurden mit 20 ml Milli-Q Wasser ausgespült. In jeder Probe wurde anschließend der Sulfatgehalt ionenchromatographisch bestimmt, siehe Anhang A.1. Die relative Schwankung der Schwefelsäuremenge und damit der Filmdicke betrug 8%.

Während des Beschichtungsvorganges und des Experimentes befindet sich die Quarzkapillare auf einem Säulenkäfig (Hewlett-Packard, Durchmesser auf 13 cm verengt). Nach der Beschichtung wird die Kapillare an einer Halterung an einem zu einem Badkryostaten (Lauda RLS 6) passenden Deckel befestigt. Die Kapillarenden werden mit Graphitferrulen mit Valco Verschraubungen verbunden, die durch den Deckel hindurchgeführt sind und in das Kühlbad hineinreichen. Die anderen Enden der Verschraubungen sind zum Anschluß der Probenaufgabe und des Detektors mit Teflon-PFA Schläuchen (Berghof) verbunden. Sofort nach der Beschichtung wird die Säule in den Badkryostaten ($T \leq 243$ K) eingetaucht, um den Film zu stabilisieren. Mit diesem Thermostat kann die Säule bis 193 K auf $\pm 0,1$ K gekühlt werden.

Beim Durchleiten von trockenem Trägergas verdunstet langsam Wasser aus dem Schwefelsäurefilm, wodurch sich die Säure vom Gaseintritt her langsam aufkonzentriert. Nimmt man an, das Trägergas wäre vollständig trocken und die Wasserabgabe würde über den gesamten Film erfolgen, dann ist die Änderung der

Schwefelsäurezusammensetzung gegeben durch

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = \frac{M(\mathrm{H_2O})}{m_l}\,\frac{p(\mathrm{H_2O})}{p_o}\,\dot{n}. \tag{2.13}$$

Die Änderungsrate hängt sehr stark von dem Wasserdampfpartialdruck über der konzentrierten Schwefelsäure ab, siehe Abb. 2.5. Die Verdunstung von Wasser ist dementsprechend bei den weniger konzentrierten Säuren höher. Bei dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Experiment mit 39wt% H_2SO_4 betrug die Gesamtänderung des Schwefelsäureanteils 2wt% über den gesamten Verlauf des Experiments.

2.2 Theorie der Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie tritt in einer langen Säule ein mit einem Trägergas bewegtes Probengas mit einer stationären Phase in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung besteht entweder in der Adsorption oder Lösung des Probengases. Bei den heute üblicherweise verwendeten Kapillarsäulen befindet sich die stationäre Phase als dünner Film von wenigen μm Dicke an der Innenwand einer Quarzkapillarsäule mit einem Durchmesser von $50 - 530$ μm. Während in der analytischen Chemie die Gaschromatographie zur Trennung von Substanzgemischen verwendet wird, dienen in dieser Arbeit die ihr zugrundeliegenden Prinzipien zur Messung von physikalischen Größen wie dem Henrykoeffizienten und dem Flüssigphasendiffusionskoeffizienten.

Die vollständige theoretische Beschreibung des Massentransports in einer Kapillarsäule ist extrem kompliziert. Allein schon die Formulierung der partiellen Differentialgleichungen und Randbedingungen würden mehrere Seiten füllen. Durch Einführung einiger Vereinfachungen wird die Massenbilanz jedoch handhabbar. Es wird hierzu ein kurzes Stück Δz der Kapillarsäule betrachtet. Es wird vereinfachend angenommen, daß in diesem Stück in radialer Richtung die Trägergasgeschwindigkeit v und die Konzentrationen c_g und c_s konstant sind. Die Massenbilanz ist dann in diesem Stück

$$\left(\frac{\partial c_g}{\partial t}\right)_z + \beta\left(\frac{\partial c_s}{\partial t}\right)_z + v\left(\frac{\partial c_g}{\partial z}\right)_t = D_a\left(\frac{\partial^2 c_g}{\partial z^2}\right)_t. \tag{2.14}$$

c_s bezeichnet die Konzentration in der stationären Phase, β ist das Phasenverhältnis und D_a der axiale Dispersionskoeffizient [63, 64]. Falls sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der mobilen und stationären Phase extrem schnell einstellt, gibt es eine Funktion k', die man als *Kapazitätsverhältnis* bezeichnet. Sie ist definiert als

$$k' = \beta\left(\frac{\partial c_s}{\partial t}\right)_z \Big/ \left(\frac{\partial c_g}{\partial t}\right)_z = \beta\left(\frac{\partial c_s}{\partial c_g}\right)_z = \left(\frac{\partial n_s}{\partial n_g}\right)_z. \tag{2.15}$$

Gl. (2.14) vereinfacht sich dann zu

$$\left(\frac{\partial c_g}{\partial t}\right)_z + \frac{v}{1+k'}\left(\frac{\partial c_g}{\partial z}\right)_t = \frac{D_a}{1+k'}\left(\frac{\partial^2 c_g}{\partial z^2}\right)_t. \tag{2.16}$$

2.2.1 Retentionszeit

Chromatographische Trennungen werden üblicherweise so durchgeführt, daß das zu trennende Substanzgemisch als Peak in die Säule injiziert wird. Diese Substanzen werden dann aufgrund ihrer unterschiedlichen effektiven Wanderungsgeschwindigkeiten $\tilde{v}$ getrennt. Diese Wanderungsgeschwindigkeit läßt sich aus Gl. (2.16) bei Vernachlässigung des axialen Dispersionsterms berechnen, es gilt

$$\tilde{v} = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{c_g} = -\left(\frac{\partial c_g}{\partial t}\right)_z \Big/ \left(\frac{\partial c_g}{\partial z}\right)_t = \frac{v(z)}{1+k'(c_g)}. \tag{2.17}$$

Eine Substanz, die nicht mit der Säule wechselwirkt, wird mit der Trägergasgeschwindigkeit $v(z)$ durch die Säule transportiert. Aufgrund der Trägergasdekompression in der Säule nimmt die Geschwindigkeit zum Säulenende hin zu. Die mittlere Trägergasgeschwindigkeit entlang der Säulenachse läßt sich mit dem Hagen-Poiseuille Gesetz für Gase berechnen [65]. Die Zeit, die das Trägergas braucht, um die Säule zu durchlaufen, bezeichnet man als *Totzeit*

$$t_0 = \int_0^l \frac{\mathrm{d}z}{v(z)}, \tag{2.18}$$

sie läßt sich durch Integration entlang der Säule mit der Länge l berechnen. Der Trägergasmassenfluß $\dot{n}$ hingegen ändert sich nicht in der Säule. Durch Integration der Gl. (2.18) erhält man dann für die Totzeit

$$t_0 = \frac{\pi(r-h)^2 l p_o}{\dot{n}RTj}, \tag{2.19}$$

wobei r der Kapillarenradius und h die Filmdicke der stationären Phase sind. Mit dem *James-Martin Korrekturfaktor* j berücksichtigt man die Kompressibilität des Trägergases. Er ist eine Funktion des Säulenvordrucks p_i und des Austrittsdrucks p_o:

$$j = \frac{3}{2}\,\frac{(p_i/p_o)^2-1}{(p_i/p_o)^3-1}. \tag{2.20}$$

Bei geringem Druckabfall über der Säule ist j nahezu 1 [52].

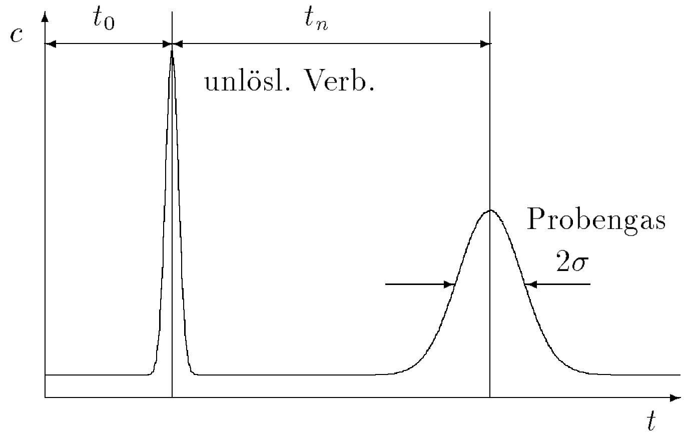


Abbildung 2.6: Bestimmung der Nettoretentionszeit durch gleichzeitige Injektion einer unlöslichen und einer löslichen Verbindung

Lineare Chromatographie

Falls die stationäre Phase eine Flüssigkeit ist, in der sich das Probengas physikalisch löst, besteht aufgrund des Henry-Gesetzes eine lineare Beziehung zwischen dem Partialdruck in der Gasphase und der Molalität in der Flüssigphase. Die Masse der Flüssigphase betrage m_l, dann gilt nach Gl. (2.15)

$$k' = \frac{m_l RTH}{\pi r^2 l}. \tag{2.21}$$

k' ist in diesem Falle unabhängig von der Konzentration. Daher bewegen sich alle Bereiche des Probengaspeaks mit der gleichen Geschwindigkeit. Die Retentionszeit t_r ist dann nach Gl. (2.17)

$$t_r = t_0(1 + k'). \tag{2.22}$$

Die Zeitdifferenz $t_n = t_r - t_0$ bezeichnet man als *Nettoretentionszeit*. Das Probengas befindet sich in einem Zeitraum, der der Totzeit entspricht in der Gasphase und in einen Zeitraum, der der Nettoretentionszeit entspricht in der stationären Phase. Somit ist

$$k' = t_n/t_0. \tag{2.23}$$

Bei Experimenten mit Kapillarsäulen kann t_0 leicht mit Gl. (2.19) berechnet werden. t_n ermittelt man durch gleichzeitige Injektion einer in der stationären Phase unlöslichen und der zu untersuchenden Verbindung, siehe Abb. 2.6. Bei einem gaussförmigen Signal fällt die mittleren Verweilzeit mit dem Peakmaximum zusammen.

Nichtlineare Chromatographie

Häufig besteht keine lineare Beziehung zwischen der Konzentration in der Gasphase und der stationären Phase. Dann ist k' nach Gl. (2.15) eine Funktion der Konzentration. Dies bedeutet, daß sich unterschiedliche Bereiche eines Peaks mit jeweils unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Säule bewegen, wodurch sich ein ursprünglich gaussförmiger Peak deformiert. Mit der *Peakmaximummethode* [64] lassen sich jedoch auch asymmetrische Peaks auswerten. Dabei wird durch Injektion immer größerer Mengen des Probengases eine Serie von Chromatogrammen aufgenommen. Es wird nun angenommen, daß Gl. (2.23) auch auf die Peakmaxima der asymmetrischen Peaks angewendet werden kann. Auf diese Weise erhält man k' als Funktion der Konzentration am Peakmaximum. Legt man eine geeignete Modellfunktion für $k'(c_g)$ zugrunde, lassen sich die Parameter dieser Funktion bestimmen. Falls k' extrem stark von der Konzentration abhängt, sollte durch eine Simulation von Chromatogrammen die Anwendbarkeit dieser Methode überprüft werden.

Alternativ läßt sich mit der *Methode der kleinen Störung* [64] k' als Funktion der Konzentration bestimmen. Hierbei wird ein Trägergas durch die Säule geleitet, das eine bestimmte Konzentration des Probengases enthält. In diesen Gasstrom wird dann die Mischung aus dem unlöslichen Vergleichgas und dem Probengas injiziert. Die Peakhöhe des Probengaspeaks sollte dabei gering gegenüber dem Dauerstrichkonzentrationssignal sein. Durch Variation der Probengaskonzentration im Trägergas läßt sich k' konzentrationsabhängig ermitteln.

2.2.2 Peakbreite

Während die Retentionszeit eines Peaks in erster Linie durch die Thermodynamik (Lösung oder Adsorption) bestimmt wird, ist die Peakverbreiterung bei der linearen Chromatographie auf kinetische Prozesse zurückzuführen. Dies gilt allerdings nur dann, wenn dem Probengas in der Säule genug Zeit bleibt, um sich in der stationären Phase zu lösen. Die Zeitkonstante dieses Lösungsprozesses kann folgendermaßen abgeschätzt werden [66]: Wenn der Abtransport der gelösten Probensubstanz aus der stationären Phase durch Flüssigphasendiffusion gehemmt ist, dann ist die mittlere Probensubstanzkonzentration in der stationären Phase in Abhängigkeit von der Zeit t gegeben durch

$$\frac{c}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \exp\left[-\left(\frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right)^2 D_l t \right]. \qquad (2.24)$$

Bricht man diese Reihe nach dem 1. Glied ab, erhält man ein Exponentialgesetz

$$\frac{c}{c_0} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp(-t/\tau), \qquad \tau = \frac{h^2}{\pi^2 D_l}. \qquad (2.25)$$

Das Gleichgewicht stellt sich daher nur ein, falls

$$t_n \gg \frac{h^2}{\pi^2 D_l} \tag{2.26}$$

ist. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, wird die Retentionszeit allein durch die Thermodynamik bestimmt.

Für den Fall der linearen Chromatographie existieren Formeln zur Berechnung der Peakverbreiterung in einer Kapillarsäule, die von Giddings [65, 67] abgeleitet wurden. Die Peakbreite wird durch das 2. Zentralmoment σ^2 des Peaks beschrieben, siehe Anhang A.3.3. Die Bodenzahl ist definiert als

$$N = \frac{t_r^2}{\sigma^2}. \tag{2.27}$$

Die Höhe eines theoretischen Bodens ist dann

$$\mathrm{HETP} = l/N. \tag{2.28}$$

Die Herkunft dieser Begriffe wird näher in Abschnitt 2.2.3 erläutert. Die HETP ist eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit. Falls es sich bei der stationären Phase um eine Flüssigkeit handelt, wird die HETP durch die *Golay Gleichung*

$$\mathrm{HETP} = \frac{2D_g}{v} + \frac{(1+6k'+11k'^2)}{96(k'+1)^2}\,\frac{d^2}{D_g}\,v + \frac{2k'j}{3(k'+1)^2}\,\frac{h^2}{D_l}\,v \tag{2.29}$$

beschrieben. Der erste Term beschreibt die Peakverbreiterung in axialer Richtung durch molekulare Diffusion. Der zweite Term beschreibt die Taylordiffusion [68]. Hiermit wird im Prinzip der Konzentrationsausgleich in radialer Richtung beschrieben. Der dritte Term beschreibt die Peakverbreiterung durch Diffusion in der Flüssigphase.

Bestimmung des Flüssigphasendiffusionskoeffizienten

Unter bestimmten Voraussetzungen sind die ersten beiden Terme der Gl. (2.29) zu vernachlässigen. Die Gl. (2.27), (2.28) und (2.29) vereinfachen sich dann zu

$$D_l \geq \frac{2h^2 t_n}{3\sigma^2}. \tag{2.30}$$

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten muß dann nur die Filmdicke der stationären Phase bekannt sein. Die ersten Terme von Gl. (2.29) sind gegenüber dem dritten Term zu vernachlässigen, falls k' und D_l klein sind. Um einen besseren Überblick über die Abhängigkeiten der HETP von k' und

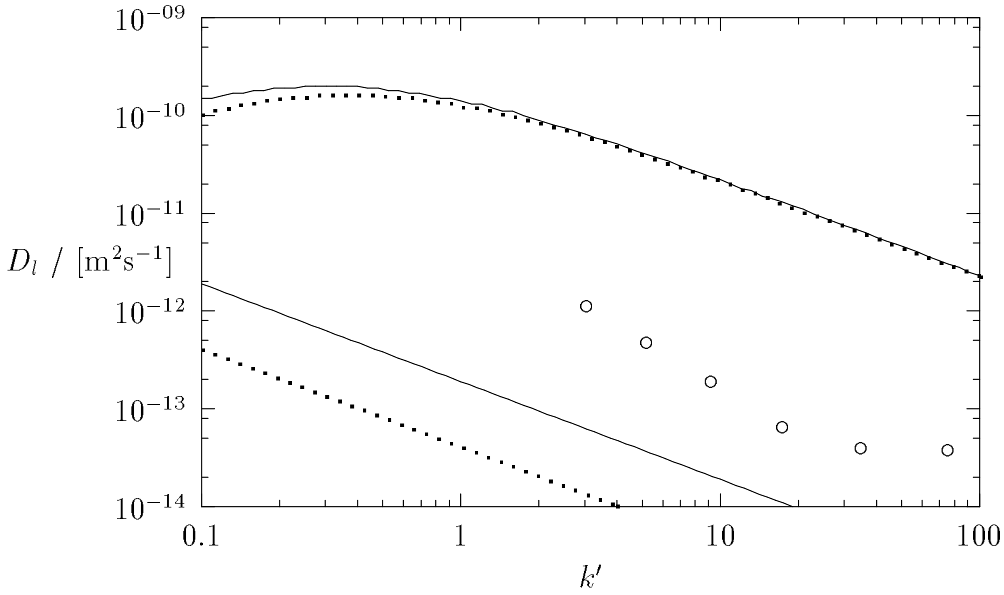


Abbildung 2.7: Festlegung des Bereichs, in dem H und D_l unabhängig voneinander bestimmt werden können. Unterhalb der oberen Kurven ist der Anteil der Peakverbreiterung durch Flüssigphasendiffusion > 75%. Oberhalb der unteren Linien ist Gl. (2.26) erfüllt. Durchgezogene Kurven: Flußgeschwindigkeit $v = 1,2$ m s^{-1}, gepunktete Kurven: $v = 0,25$ m s^{-1}. Filmdicke 2,1 μm, $D_g = 7,6 \times 10^{-6}$ m^{2}s^{-1}. Die Meßpunkte beziehen sich auf das Experiment aus Kapitel 4.1.1 mit 83wt% H_2SO_4

D_l zu erhalten, sind in Abb. 2.7 Bereiche eingezeichnet, unterhalb derer die HETP zu mehr als 75% durch den dritten Term, also durch die Diffusion in der Flüssigphase bestimmt wird. Die Rechnungen wurden für die Messung der Löslichkeit von SO_2 in 83wt% H_2SO_4 durchgeführt, siehe Abb. 4.1 in Kapitel 4.1.1. Die Kurvenform hängt von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Zu klein dürfen die Flüssigphasendiffusionskoeffizienten aber auch nicht sein, da sich sonst kein Lösungsgleichgewicht mehr einstellen kann. Nach unten hin ist der Bereich daher durch Gl. (2.26) begrenzt. Man sieht hier, daß die Sättigungsbedingung bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und bei tiefen Temperaturen bei dieser Messung gerade noch erfüllt wird.

Mit zunehmender Löslichkeit und damit zunehmenden k' nimmt die Empfindlichkeit der Peakbreite auf die Flüssigphasendiffusion ab. Die Taylordiffusion wird dann bestimmend. Daher ist die gleichzeitige Bestimmung von H und D_l bei extrem gut löslichen Verbindungen wie HCl und HNO_3 nicht möglich. Bei diesen Verbindungen sind auch die extrem hohen Retentionszeiten ein Problem, da die

Peaks mit zunehmender Retentionszeit immer breiter werden und man deshalb schnell an die Nachweisgrenze des Detektors gerät. Eine obere praktikable Grenze für die Retentionszeit liegt bei 1 h. Verkürzt man die Kapillare auf 10 cm, lassen sich Henrykoeffizienten $< 10^5$ mol kg^{-1}bar^{-1} bestimmen.

Bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde bisher davon ausgegangen, daß der Film in der Säule überall gleich dick ist. Durch Titration läßt sich nur der Mittelwert h bestimmen. Durch Analyse kurzer Abschnitte der Säule auf H_2SO_4 konnte jedoch gezeigt werden, daß die Dicke des Films in der Säule variiert, siehe Abschnitt 2.8. Diese Variation der Filmdicke wirkt sich auf die Bestimmung von D_l aus. Um die Auswirkungen der Filmdickenvariation zu untersuchen, teilt man die Säule gedanklich in N kurze Stücke. In jedem dieser Stücke betrage die Filmdicke h_i. Weiterhin wird angenommen, daß die Filmdicke h_i normalverteilt mit dem Mittelwert $\bar{h}$ ist. Für die Gesamtnettoretentionszeit gilt

$$t_n = \sum_i^N t_{n,i}. \tag{2.31}$$

Die Nettoretentionszeit in den einzelnen Kapillarenstücken hängt von h_i ab, es ist

$$t_{n,i} = \frac{t_n}{N}\frac{h_i}{\bar{h}}. \tag{2.32}$$

Die Peakverbreiterung in einem einzelnen Kapillarenstück ist nach Gl. (2.30)

$$\sigma_i^2 = \frac{2h_i^3 t_n}{3D_l\bar{h}N}. \tag{2.33}$$

Damit ist der nach Gl. (2.30) ermittelte Diffusionskoeffizient

$$D_{l,\mathrm{gem}} = \frac{2\bar{h}^2 t_n}{3\sum_i^N \sigma_i^2} = D_l\frac{\bar{h}^3}{\frac{1}{N}\sum_i^N h_i^3}. \tag{2.34}$$

Falls h_i eine normalverteilte Zufallsgröße ist, gilt

$$\frac{1}{N}\sum_i^N h_i^3 = 3\bar{h}\ \mathrm{var}(h) + \bar{h}^3. \tag{2.35}$$

Dies ergibt mit dem relativen Fehler $F(h) = \sqrt{\mathrm{var}(h)}/\bar{h}$ der Filmdicke für den gemessenen Diffusionskoeffizienten

$$D_{l,\mathrm{gem}} = D_l\,\frac{1}{3F^2(h)+1}. \tag{2.36}$$

Bei der Messung wird der tatsächliche Diffusionskoeffizient also unterschätzt. Bei einer Variation der Filmdicke um $F = 8\%$ ist der tatsächliche Diffusionskoeffizient 2% größer.

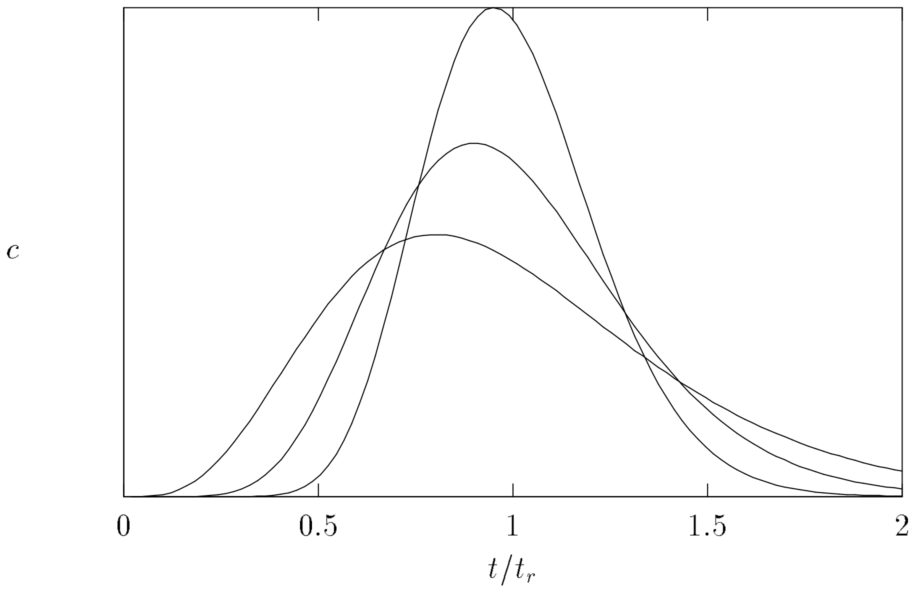


Abbildung 2.8: Elutionskurven nach Gl. (2.40) mit 5, 10 und 20 Zellen

2.2.3 Simulation von Chromatogrammen

Üblicherweise geht man bei der Simulation von Chromatogrammen von Gl. (2.16) aus, wobei man annimmt, daß sich das Gleichgewicht zwischen der mobilen und stationären Phase schnell einstellt. Aufgrund des axialen Dispersionsterms ist die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung recht schwierig und die Computersimulation zeitaufwendig [69, 70, 71, 72]. Wie jedoch im folgenden gezeigt wird, läßt sich das Problem extrem vereinfachen, wenn man den Dispersionsterm vernachlässigt. Man erhält dann die partielle Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial c_g}{\partial t}\right)_z + \frac{v}{1+k'}\left(\frac{\partial c_g}{\partial z}\right)_t = 0. \tag{2.37}$$

Diskretisiert man diese Gleichung in z, erhält man eine Serie von gekoppelten Differentialgleichungen [73]:

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = \frac{c_{i-1}-c_i}{\tau}\,\frac{1}{1+k'(c_i)}, \qquad \tau = \frac{\Delta z}{v}. \tag{2.38}$$

Im Fall der linearen Chromatographie existiert eine analytische Lösung für dieses System von gewöhnlichen Differentialgleichungen. Mit der Randbedingung

$$c_0(t) = \begin{cases} t = 0 & : \quad C_0 \\ t > 0 & : \quad 0 \end{cases} \tag{2.39}$$

erhält man für die Konzentration in der Zelle N in Abhängigkeit von der Zeit

$$c_N(t) = C_0 \frac{\left(\frac{1}{\tau(1+k')}\right)^N}{N!} t^{N-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau(1+k')}\right). \tag{2.40}$$

Der Konzentrationsverlauf ist in Abb. 2.8 für eine verschiedene Anzahl von Zellen dargestellt. Man sieht, daß obwohl kein Dispersionsterm in die Rechnung mit aufgenommen wurde, trotzdem aufgrund der gewählten Diskretisierung eine Dispersion auftritt. Mit zunehmender Zellenzahl wird sie schwächer. Durch Anwendung von Gl. (A.11) auf Gl. (2.40) erhält man die Retentionszeit als mittlere Verweilzeit

$$t_r = \tau N(1+k') \tag{2.41}$$

und das zweite Zentralmoment

$$\sigma^2 = t_r^2/N \tag{2.42}$$

Vergleicht man diese Gleichung mit Gl. (2.27), wird die Herkunft des Begriff „Theoretischer Boden“ deutlich. Ein theoretischer Boden entspricht also genau einer Simulationszelle. Bei der Simulation von Chromatogrammen kann die axiale Dispersion in der Säule berücksichtigt werden, indem mit der Golay Gleichung (2.29) die Bodenhöhe und die Bodenzahl für den zu simulierenden Peak ausgerechnet und die Zellenzahl bei der Simulation entsprechend gewählt wird.

Ist k' eine Funktion der Konzentration, muß das obige System von Differentialgleichungen numerisch gelöst werden. Hierzu wurde ein Turbo-Pascal Programm, unter Zuhilfenahme eines Unterprogramms aus [74] zur Lösung der Differentialgleichungen mit dem Runge-Kutta Verfahren entwickelt. Die Schrittweite Δt wurde gewählt als $\Delta t = \tau/400$. Bei Verwendung von 50 Zellen für die Simulation benötigt die Berechnung eines Peaks auf einem Pentium-PC nur wenige Sekunden. Da die Konzentration des Probengases eine druck- und temperaturabhängige Größe ist, wird stattdessen bei den Rechnungen der Molenbruch x des Probengases verwendet. Es gilt dann in einer einzelnen Zelle nach Gl. (2.38)

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = \frac{x_{i-1} - x_i}{\tau} \frac{1}{1+k'(x_i)}. \tag{2.43}$$

Bei der richtigen Wahl der Randbedingungen lassen sich mit diesem Programm sowohl Chromatogramme als auch Durchbruchskurven berechnen. Die Randbedingung für die Injektion eines Probengases nach Gl. (2.39) ist nicht realistisch, da ein Probengaspeak auch bei der Injektion schon eine endliche Breite besitzt. Bei den in Kapitel 4.2 beschriebenen Messungen mit NO_2 wurde ein 6-Wegeventil verwendet. Bei diesem Ventil wird eine Probenschleife kontinuierlich mit dem zu injizierenden Probengas mit dem Mischungsverhältnis x_0 gespült. Bei der Injektion wird die gefüllte Probenschleife in den Trägergasstrom geschaltet, siehe z.B. Abb. 4.5. In der Zuleitung zwischen 6-Wegeventil und Säule wird das zunächst kastenförmige Konzentrationsprofil durch Taylordiffusion zu einem Gaussprofil deformiert. Die Peakbreite σ_g dieses Peaks läßt sich aus dem Volumen V_P der Probenschleife und dem Trägergasfluß $\dot{V}$ abschätzen

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{12}} \frac{V_P}{\dot{V}}. \tag{2.44}$$

Die Konzentrationsänderung in der 1. Zelle ist dann

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{1+k'(x_i)} \left[-\frac{x_1}{\tau} + \frac{N V_P x_0 T}{\pi r^2 l T_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_g} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_g^2} \right) \right], \tag{2.45}$$

dabei ist T_r die Raumtemperatur und T die Temperatur in der Säule. Mit diesem Simulationsprogramm wurden die Peaks bei der Adsorption von SO_2 an Eis (Kapitel 3.1.2) und der Lösung von NO_2/N_2O_4 in kalter Schwefelsäure (Kapitel 4.2) berechnet.

Kapitel 3

Eis

3.1 Wechselwirkung mit SO_2

Die Wechselwirkungen von SO_2 mit Eis sind in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. Das Hauptinteresse dieser Untersuchungen galt der Aufklärung des Mechanismus der trockenen Deposition an schneebedeckten Oberflächen und der Aufnahme von SO_2 in Schneeflocken in der Troposphäre. Die Experimente beschränkten sich daher auf den Temperaturbereich $240 - 273$ K. Zahlreiche Experimente wurden mit gepackten Eissäulen durchgeführt. Diese Säulen wurden hergestellt, indem Glasrohre (Länge $12 - 22$ cm, Durchmesser 2,5 cm) mit kleinen Eiskügelchen von 100 μm Durchmesser gefüllt wurden. Um mögliche Oberflächendefekte der Eiskügelchen auszuheilen, werden die Säulen vor dem eigentlichen Experiment mehrere Tage unterhalb des Schmelzpunktes getempert. Das Oberfläche/Volumenverhältnis einer solchen Säule läßt sich grob aus der Schüttdichte und dem mittleren Eispartikeldurchmesser abschätzen. Eine weitere Information über den mittleren Teilchendurchmesser erhält man aus dem Druckabfall über der Säule beim Durchleiten eines Trägergases. Die gepackten Säulen lassen sich mit Trägergasflußraten von bis zu 2 l min^{-1} betreiben. Bei einem massenflußsensitiven SO_2 Detektor waren daher Messungen im Bereich von < 100 ppb möglich. Mit den gepackten Säulen wurden SO_2-Durchbruchskurven gemessen.

Sommerfeld und Lamb [49] bestimmten die adsorbierte SO_2 Menge im Temperaturbereich $243 - 270$ K und im Konzentrationsbereich $0 - 6$ ppm. Erwartungsgemäß nimmt die adsorbierte SO_2 Menge mit der Konzentration zu. Weiterhin fanden sie, daß die adsorbierte Menge bei 270 K größer ist als bei 243 K. Dieses ungewöhnliche Verhalten führen sie auf die Existenz einer quasiflüssigen Oberflächenschicht zurück, siehe Kapitel 1.3.2.

Clapsaddle und Lamb [75] wiederholten diese Experimente im Konzentrationsbereich < 100 ppb. Bei einer genauen Analyse ihrer Durchbruchskurven stellten sie fest, daß diese zunächst sehr schnell, dann aber nur sehr langsam gegen den Sättigungswert gehen. Durch abwechselnde Messung der SO_2-Konzentration vor und hinter der Säule konnten sie sehr genau feststellen, wie weit die Durchbruchskurve noch vom Sättigungswert entfernt ist. Zur Erklärung ihrer Beobachtungen nahmen sie an, daß das SO_2 zunächst an der Oberfläche hydratisiert wird und sich HSO_3^- Ionen bilden. Diese dringen dann durch Diffusion langsam in den Eiskristall ein. Die adsorbierte SO_2 Menge ermitteln sie durch Integration aus den Durchbruchskurven. Zur Kontrolle wurde der Inhalt der Säulen ionenchromatographisch auf Sulfat analysiert, das durch Oxidation mit H_2O_2 aus dem aufgenommenen SO_2 hergestellt wird. Die adsorbierte Menge nimmt schwächer als linear mit dem SO_2-Partialdruck zu, was sie mit der Bildung von HSO_3^- erklären, siehe Abschnitt 3.1.2. Auch bei ihren Untersuchungen zeigte sich, daß die aufgenommene SO_2 Menge in der Nähe des Schmelzpunktes zunimmt. Die Aufnahme von Säureanionen in Eis durch Diffusion konnte für die sehr gut lösliche HCl nachgewiesen werden [76]. Huthwelker versucht derzeit aus den Durchbruchskurven von Clapsaddle und Lamb das Produkt $K_H\sqrt{D}$ für SO_2 bzw. HSO_3^--Ionen zu ermitteln. Er zeigte, daß sich der langsame Anstieg der Durchbruchskurven analog zur Aufnahme eines Spurengases in dem Substrat in einem Strömungsrohrreaktor durch Gl. (1.43) beschreiben läßt [77]. Durch Anfitten dieser Gleichung an die Durchbruchskurve läßt sich dann $K_H\sqrt{D}$ bestimmen, siehe Tab. 3.1. Vergleicht man die von ihm ermittelten Werte, sieht man, daß $K_H\sqrt{D}$ mit der Temperatur zunimmt.

Conklin *et al.* [78] untersuchten, ob neben einer *intrinsischen* quasiflüssigen Oberflächenschicht flüssiges Wasser an der Oberfläche von Eiskristallen durch Schmelzpunkterniedrigung durch ionische Verunreinigungen des Eises entstehen kann. Sie verwendeten gepackte Eissäulen, wobei das Eis mit NaCl- und H_2O_2-haltigen Wasser hergestellt wurden. Zur Kontrolle wurden ebenfalls Experimente mit reinem Eis durchgeführt. Conklin *et al.* haben jeweils den Adsorptions- und Desorptionszweig der Durchbruchskurve gemessen. Aus den Durchbruchskurven konnten sie jedoch keine quantitativen Informationen gewinnen. Stattdessen bestimmten sie das zu Sulfat umgewandelte SO_2 durch ionenchromatographische Analyse des Säuleninhaltes. Sie fanden, daß die gebildete Sulfatmenge mit der Temperatur zunimmt. Der Zusatz von NaCl und H_2O_2 bewirkt eine weitere Steigerung. Conklin und Bales [79] führten eine weitere theoretische Analyse ihrer Meßdaten durch. Sie vermuten, daß sich die Verunreinigungen H_2O_2 und NaCl beim Gefrieren an der Eisoberfläche als konzentrierte Lösung abscheiden. Darin kann sich SO_2 sowohl physikalisch als auch durch Dissoziation als HSO_3^- lösen. In der Flüssigphase findet dann die langsame Oxidation zu Sulfat statt. Aus der gebildeten Sulfatmenge schließen sie auf die insgesamt aufgenommene S(IV)-Menge. Mit den bekannten Gleichgewichtskonstanten läßt sich dann die an dem Eis vorhandene Flüssigwassermenge abschätzen, siehe Abschnitt 3.1.2.

Weitere Experimente mit gepackten Eissäulen wurden mit den Spurengasen

NO [80], H_2O_2 [81] und HNO_3 [82] durchgeführt. Während NO praktisch nicht mit dem Eis wechselwirkt, werden HNO_3 und H_2O_2 sehr stark an das Eis gebunden. Dies ist vermutlich auf die Bildung von hochkonzentrierten wässerigen Lösungen an der Oberfläche durch Schmelzpunkterniedrigung zurückzuführen.

Mitra *et al.* [83] untersuchten die Aufnahme von SO_2 in wachsende und nicht wachsende Eiskristalle. Die aufgenommene Menge wurde nach Umwandlung in Sulfat mit H_2O_2 ionenchromatographisch bestimmt. Ähnlich wie bei den Experimenten mit gepackten Säulen beobachteten sie eine verstärkte SO_2 Aufnahme nahe dem Schmelzpunkt. Die SO_2 Aufnahme konnten sie durch Zusatz von H_2O_2 in der Gasphase verstärken.

Valdez *et al.* [84, 85] untersuchten die Aufnahme von SO_2 an natürlichem Schnee und einer künstlich durch Sublimation wachsenden Eisoberfläche. Bei der Aufnahme in natürlichem Schnee beobachten sie eine teilweise Oxidation zu Sulfat, was sie mit dem Vorhandensein von H_2O_2 in Schnee erklären. In wachsende Eiskristalle wird insbesondere nahe dem Schmelzpunkt SO_2 eingebaut, was wiederum mit der quasiflüssigen Oberflächenschicht erklärt wird.

Betrachtet man die bisherigen Experimente, ergeben sich folgende Fragen:

- Gibt es eine *intrinsische* quasiflüssige Oberflächenschicht oder bildet sich nahe dem Schmelzpunkt Flüssigwasser lediglich durch Schmelzpunkterniedrigung durch Verunreinigungen?
- Wie stark ist die Adsorption von SO_2 bei tiefen Temperaturen?
- Findet an reinem Eis eine Oxidation von SO_2 zu Sulfat statt?
- Findet eine Aufnahme von SO_2 durch Diffusion und Lösung statt?

3.1.1 Messung von Durchbruchskurven

Analog zu den Experimenten von Sommerfeld und Lamb [49] wurde in dieser Arbeit die Adsorption von SO_2 an Eis bei 207 K durch Messung von Durchbruchskurven untersucht. Da die Apparatur zum Zeitpunkt dieser Messungen nur mit einem Eintauchkühler gekühlt werden konnte, beschränken sich die Messungen auf diese Temperatur. Bei diesem Meßverfahren wird der Durchbruch einer Probengasfront durch eine mit Eis beschichtete Kapillarsäule verfolgt, vergl. Kapitel 2.1.1 [86]. Ist das Probengas eine inerte, nicht adsorbierbare Verbindung, z.B. SF_6, so tritt es nach der Totzeit aus der Säule aus. Wird das Probengas jedoch wie SO_2 adsorbiert, tritt es erst dann aus der Säule aus, wenn alle Adsorptionsplätze in der Säule im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase stehen. Bei linearer Adsorptionsisotherme und schneller Einstellung des Gleichgewichts ist die Durchbruchszeit

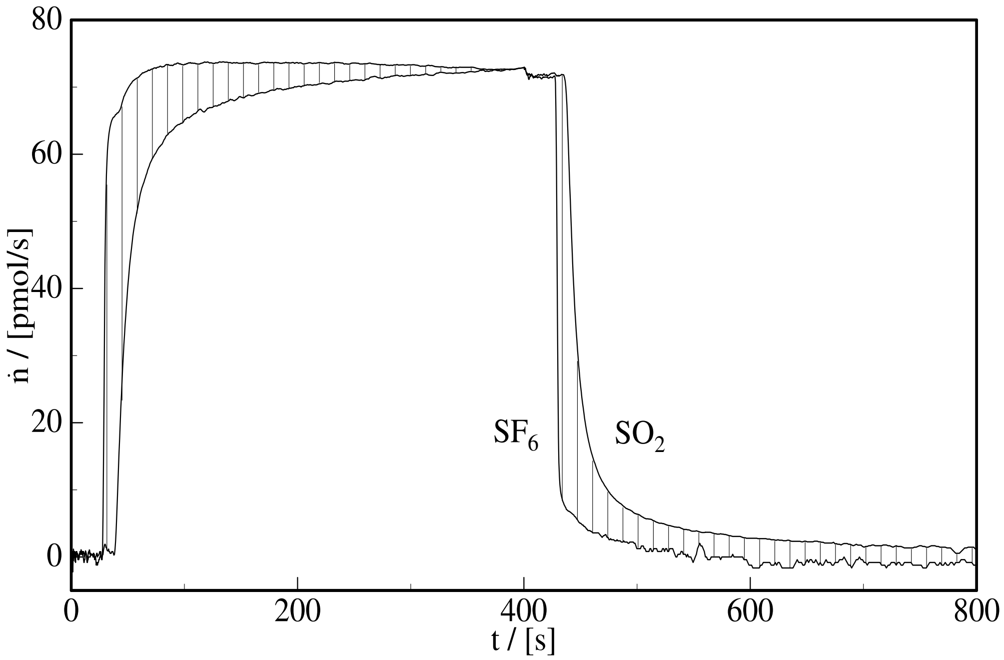


Abbildung 3.1: Durchbruchskurve von SO_2 und SF_6 bei 205 K. Die schraffierte Flächen geben die adsorbierte und desorbierte SO_2 Menge an

gleich der Retentionszeit eines entsprechenden Probengaspeaks. Bei einem massenflußabhängigen Detektor ergibt sich die adsorbierte Menge als Fläche zwischen der Durchbruchskurve der adsorbierbaren Verbindung und der einer inerten Substanz, siehe Abb. 3.1. Analog läßt sich die desorbierbare Menge bestimmen, indem man vom Probengasstrom wieder auf den Trägergasstrom zurückschaltet. Die Adsorptionsisotherme erhält man, indem man für verschiedene Probengaskonzentrationen die adsorbierte Menge bestimmt und gegen die Konzentration aufträgt. Die Eisfilmdicke betrug ca. 2 μm, eine Befeuchtung des Trägergases ist bei der Messung von Durchbruchskurven nicht möglich. Weitere Einzelheiten des Versuchsaufbaus sind in [52] beschrieben. Der Nachweis von SF_6 und SO_2 wird mit einem flammenphotometrischen Schwefeldetektor durchgeführt, siehe Anhang A.2.1. Es wurden jeweils Durchbruchskurven in dem Flußratenbereich $10-100$ ml min^{-1} aufgenommen. Ein typisches Paar von SF_6/SO_2 Durchbruchskurven ist in Abb. 3.1 dargestellt. Einen Ausschnitt dieser Abbildung zeigt Abb. 3.2.

Aufgrund von Adsorption durchbricht das SO_2 im Gegensatz zum nahezu nicht adsorbierbaren SF_6 (SF_6 ist unpolar und hat einen sehr hohen Dampfdruck) die Säule später. Definiert man den Zeitpunkt des halben Konzentrationsanstiegs als

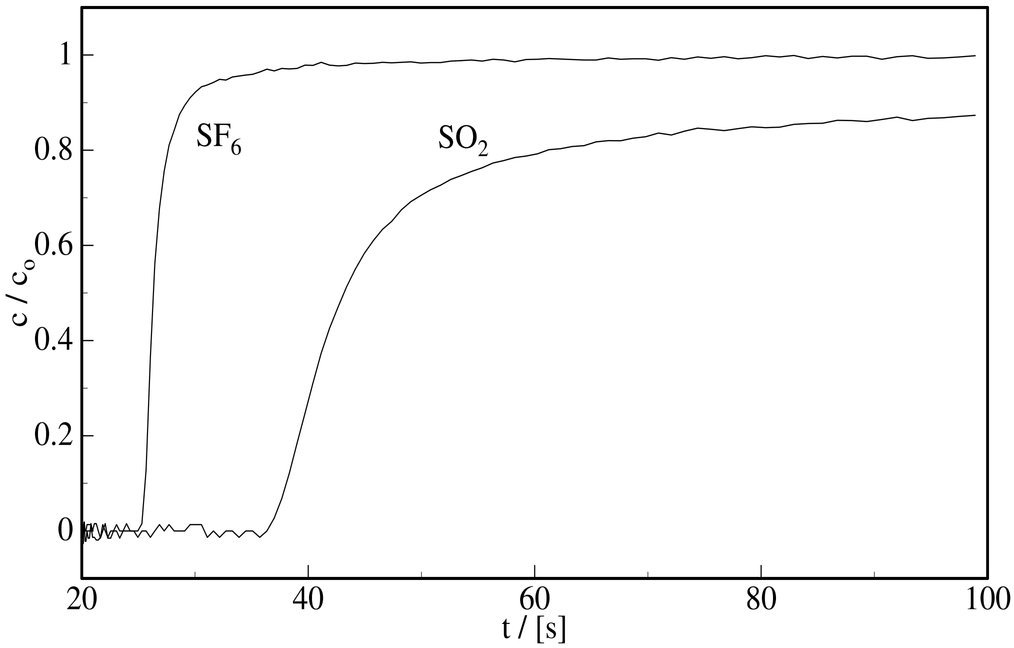


Abbildung 3.2: Vergleich der Durchbruchskurven von SF_6 und SO_2 bei 207 K. Die y-Achse der SF_6 Durchbruchskurve wurde so reskaliert, daß zum Ende der Datenaufnahme nach 400 s beide Kurven das gleiche Plateau erreichen

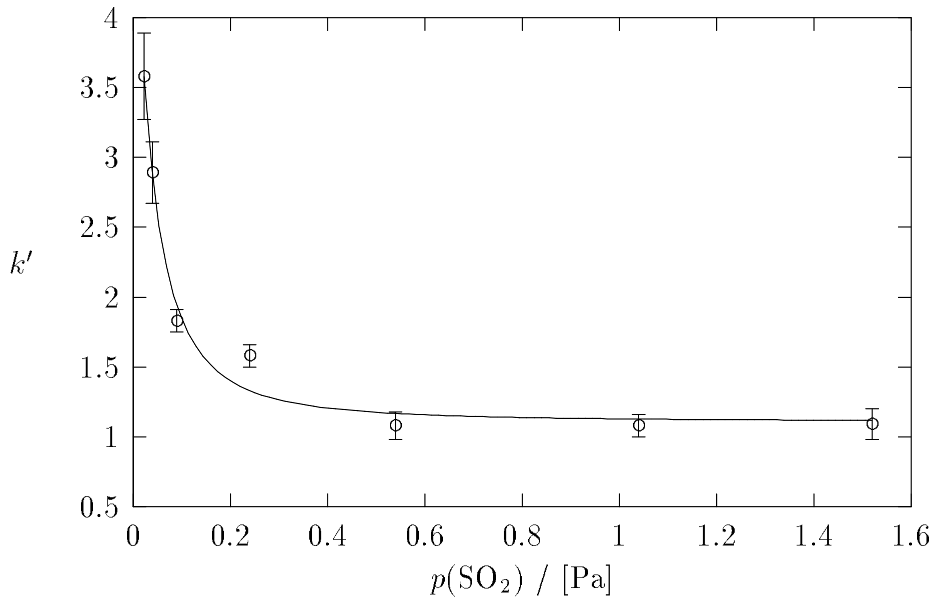


Abbildung 3.3: Kapazitätsverhältnis von SO_2 als Funktion der SO_2 Konzentration bei 207 K aus den Retentionszeiten der SF_6/SO_2 Durchbruchskurven ermittelt. Die Meßpunkte sind Mittelwerte von Messungen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten

Retentionszeit, ergibt sich aus beiden Durchbruchskurven das Kapazitätsverhältnis

$$k' = \frac{t_r(SO_2) - t_r(SF_6)}{t_0}. \tag{3.1}$$

Nach Messung von Durchbruchskurven in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen zeigte sich, daß das Kapazitätsverhältnis bei höheren Partialdrücken nahezu konstant ist, bei niedrigen Partialdrücken jedoch stark zunimmt, siehe Abb. 3.3. Dies bedeutet, daß bei niedrigen Partialdrücken die Adsorptionsisotherme stark nichtlinear, im höheren Partialdruckbereich jedoch fast linear verläuft. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 3.1.2 weiter diskutiert.

Betrachtet man den weiteren Verlauf der SO_2 Durchbruchskurve, sieht man, daß der Plateauwert des Detektorsignals nur langsam erreicht wird. Dies scheint ebenfalls auf eine langsame Aufnahme von SO_2 hinzudeuten, wie sie von Clapsaddle und Lamb [75] berichtet wird. Ein weiteres Indiz für eine irreversible SO_2 Aufnahme ergibt sich aus den Peakflächen zwischen den Durchbruchskurven, siehe Abb. 3.2. Es zeigt sich, daß die desorbierte SO_2 Menge stets geringer als die adsorbierte Menge ist. Daher wurde versucht, die SO_2 Aufnahme mit einem von Huthwelker [77] vorgeschlagenen Verfahren zu quantifizieren. Huthwelker geht von einem gekoppelten Lösungs- und Diffusionsprozeß des SO_2 in dem Eis aus. Der

Tabelle 3.1: Ermittlung von $K_H\sqrt{D}$ nach Huthwelker *et al.* [77] aus den Durchbruchskurven von Clapsaddle und Lamb [75] und Vergleich mit den ermittelten Obergrenzen aus dieser Arbeit

T [K]	$x(SO_2)$ ppb	$K_H\sqrt{D}$ [cm s$^{-1/2}$]	
268	90	0,0266	Huthwelker/Lamb
258	90	0,0152	"
243	95	0,0057	"
267	19200	$< 0,02$	diese Arbeit
207	9800	$< 0,01$	"

langsame Anstieg der SO_2 Durchbruchskurve kann dann nach Gl. (1.43) durch die Funktion

$$\dot{n}(t) = \dot{n}_0 \exp\left(-b/\sqrt{t - t_r(SO_2)}\right) \tag{3.2}$$

beschrieben werden. Durch nichtlineare Regression (Anhang A.3.1) lassen sich dann die Parameter b und $\dot{n}$ dieser Funktion aus dem langsam ansteigenden Teil einer Durchbruchskurve ermitteln. Die ermittelten Werte für b liegen zwischen $0,7 - 4,5$ s$^{1/2}$. Schließt man jedoch den Detektor direkt an die Probengasversorgung an, beobachtet man ebenfalls einen langsamen weiteren Anstieg des Detektorsignals, siehe Abb. 3.4. Diese Kurven unterscheiden sich hinsichtlich des Parameters b kaum von den Kurven, die mit der Eissäule aufgenommen worden sind. Der langsame Signalanstieg scheint hier also auf eine Eigenheit des Detektors zurückzuführen sein. Daher lassen sich aus b allenfalls Obergrenzen für $K_H\sqrt{D}$ angeben. Diese Grenzen liegen im Bereich der von Huthwelker ermittelten Werte. Sie sind im Vergleich in Tab. 3.1 aufgeführt.

Analog zu den Experimenten von Conklin *et al.* [78], die gepackte Eissäulen verwendeten, wurde versucht, durch ionenchromatographische Analyse des Säuleninhaltes nachzuweisen, ob lediglich eine Aufnahme oder auch eine Oxidation zu SO_4^{2-} an reinem Eis stattfindet. Zum Nachweis von irreversibel aufgenommenem SO_2 wird das Eis und das SO_2 verdampft und der Dampf in 2 ml H_2O_2-haltigem Milli-Q Wasser aufgefangen. Das H_2O_2-haltige Wasser (ca. 5 mmol l^{-1}) wird hergestellt, indem synthetische Luft durch 30% H_2O_2 der Reinheit „Zur Analyse“ geleitet und der H_2O_2 Dampf in Milli-Q Wasser aufgenommen wird. Durch Verdünnen von 30% H_2O_2 läßt sich diese Lösung nicht herstellen, da das H_2O_2 zuviel Sulfat enthält. Nach dem Übertreiben des SO_2 und Wassers aus der Kapillare mit einem Trägergas verbleibt die eventuell gebildete schwerflüchtige Schwefelsäure in der Kapillare, die durch Ausspülen der Säule mit 1 ml Milli-Q Wasser gesammelt werden kann. Zur Handhabung solch geringer Flüssigkeitsmengen haben sich 1,5 ml

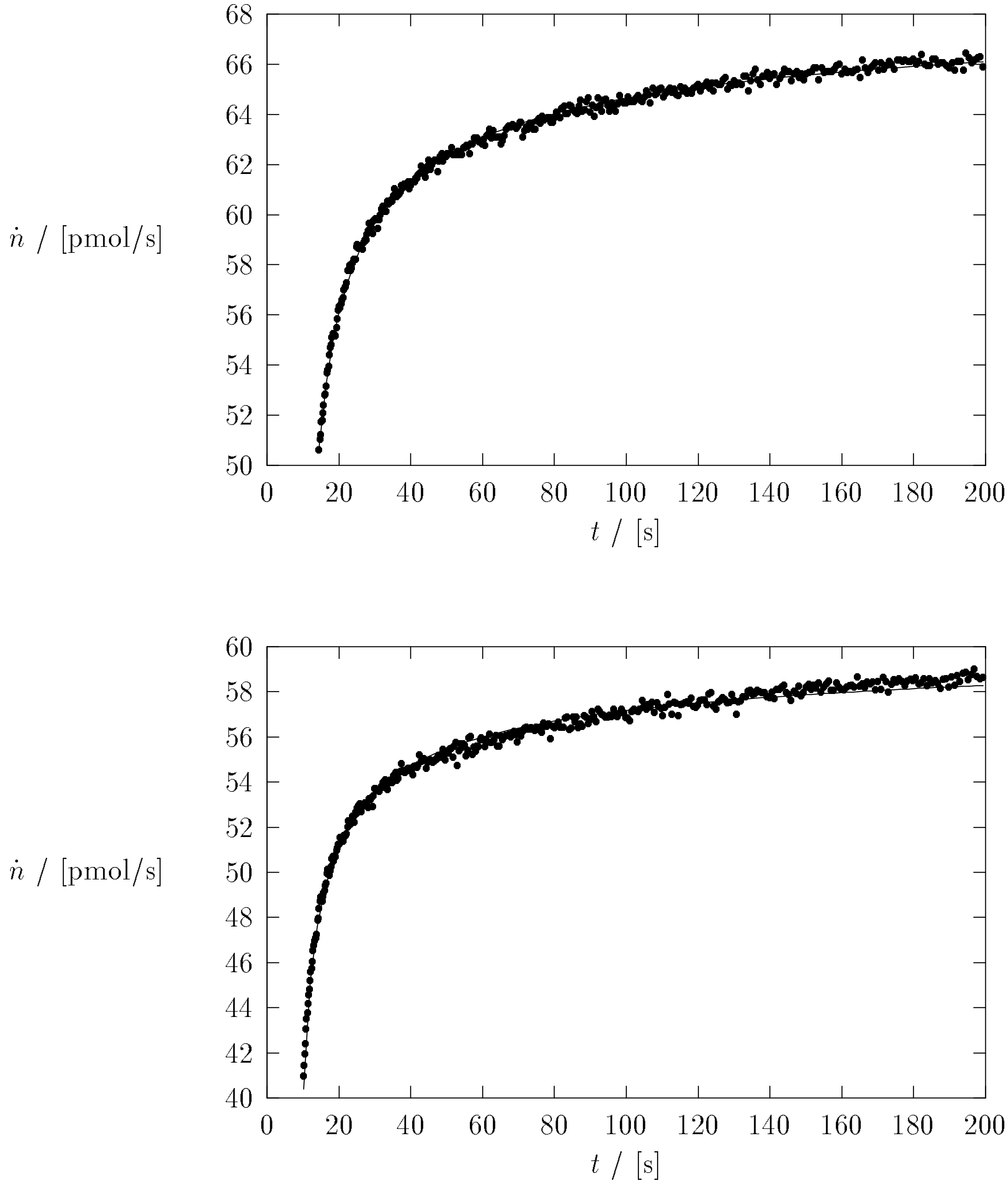


Abbildung 3.4: Vergleich der Durchbruchskurven bei Verwendung einer eisbelegten Kapillare (oben) bei 206 K und $\dot{V}$ = 63 ml min^{-1} und bei direktem Anschluß der Probenaufgabe an den Detektor (unten) bei $\dot{V}$ = 92 ml min^{-1}. Die durchgezogenen Kurven sind die Fits mit Gl. (3.2). Der Fitparameter b beträgt bei den beiden Kurven 0,683 bzw. 0,602 s$^{-1/2}$

PE-Reaktionsgefäße (Eppendorf), im Laborjargon Eppi-cups genannt, bewährt. Weitere Einzelheiten der ionenchromatographischen Analyse sind in Anhang A.1 beschrieben. Bei der Analyse von Proben eines Experimentes bei 207 K mit 9,9 ppm SO_2 wurde nach einer Einwirkdauer von 400 s in den beiden Proben nur sehr geringe Sulfatmengen ($c < 1\ \mu$mol l^{-1}) unterhalb der Nachweisgrenze gefunden. Ein Nachweis der Aufnahme und Oxidation von SO_2 konnte daher aufgrund der unzureichenden Analysenempfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

3.1.2 Aufnahme von SF_6/SO_2 Chromatogrammen

Die Bestimmung der SO_2 Adsorptionsisotherme durch Messung von Durchbruchskurven hat einige Nachteile:

- Die Durchbruchskurven für SF_6 und SO_2 müssen immer nacheinander vermessen werden, Schwankungen der Flußrate zwischen den Messungen beeinflussen das Ergebnis.
- Aufeinanderfolgende Messungen bei verschiedenen SO_2-Konzentrationen sind nicht möglich.
- Das Trägergas kann nicht vorbefeuchtet werden, die Messungen sind daher auf tiefe Temperaturen beschränkt.

Die weiteren Experimente wurden daher mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Peakmaximummethode durchgeführt.

Bestimmung der Adsorptionsisotherme

Durch Thermostatisierung der Säulenkammer mit einem Umlaufkryostaten und Vorbefeuchtung des Trägergases waren Experimente im Bereich von $207 - 266$ K möglich. Es wurde eine methylsilyldesaktivierte Quarzsäule verwendet, vor dem Einbau wurde sie mit Milli-Q Wasser gespült. Die Säulenbeschichtung wurde mit der Apparaturvariante durchgeführt, bei der das innere Ende der Quarzkapillare mit einem Teflonschlauch verbunden, durch die Achse der Aluminiumtrommel nach außen geführt wird, siehe Kapitel 2.1.1. Daher befanden sich neben 8 m eisbelegter Quarzsäule immer auch 1 m unbeschichtete Quarzsäule in der Säulenbox. Der Trägergasfluß durch die Säule wurde mit einem Massenflußregler ($10-100$ sccm) eingestellt. Hinter einer Vorsäule zur Trägergasvorbefeuchtung befand sich ein Druckaufnehmer (Bell-Howell) und der Probengasinjektor. Die SF_6/SO_2 Proben wurden manuell durch Injektion von $10 - 500\ \mu$l eines Gemisches, bestehend aus ca. 10 ppm SF_6 und 50 ppm SO_2, mit einer gasdichten Spritze aufgegeben.

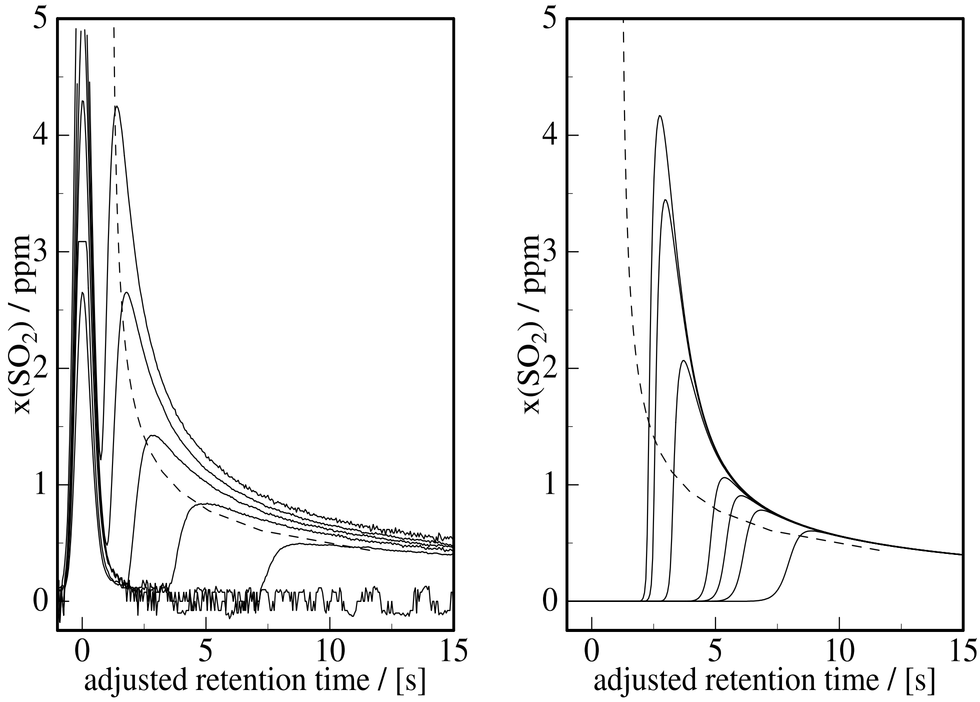


Abbildung 3.5: Links: Chromatogramme einer SF_6/SO_2 Mischung bei 235 K. Flußrate 20 ml min^{-1}, Rechts: Simulation bei 235 K mit 50 Zellen. Die gestrichelte Kurve gibt die Lage der experimentellen Peakmaxima wieder

Dieses Gemisch wurde aus einem Glaskolben mit Septum entnommen. Die Chromatogramme wurden unmittelbar nach der Präparation der Säule bei $2-3$ Temperaturen vermessen.

Beim Vergleich von SF_6/SO_2 Chromatogrammen bei der gleichen Temperatur, aber unterschiedlicher Injektionsmenge, sieht man, daß sich die Retentionszeiten mit zunehmender SO_2 Injektionsmenge verkürzen, siehe Abb. 3.5. Die Adsorptionsisotherme von SO_2 muß also stark nichtlinear sein. Zur weiteren Auswertung werden aus den Chromatogrammen die Lagen der SO_2 Peakmaxima ermittelt. Aus den Retentionszeiten der Peakmaxima und der nach Gl. (2.19) ermittelten Totzeit t_0 ergibt sich das Kapazitätsverhältnis

$$k' = \frac{t_r(\mathrm{SO_2}) - t_r(\mathrm{SF_6})}{t_0} \tag{3.3}$$

als Funktion des SO_2 Partialdrucks

$$p(\mathrm{SO_2}) = p_0\ x(\mathrm{SO_2}) = p_0\ \frac{\dot{n}(\mathrm{SO_2})}{\dot{n}} \tag{3.4}$$

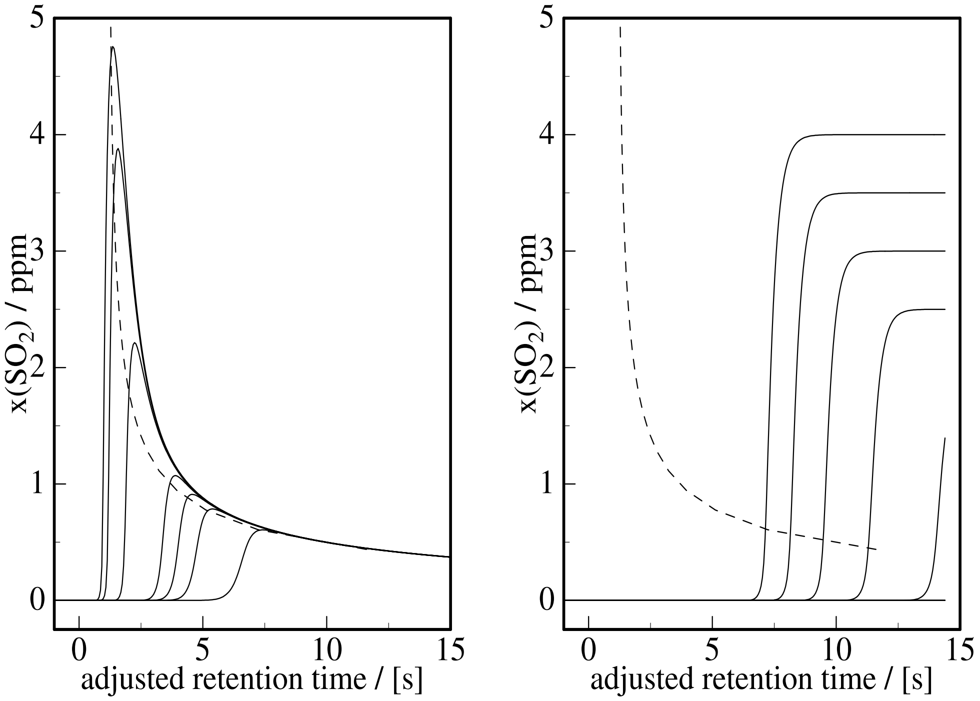


Abbildung 3.6: Wiederholung der Simulation, diesmal mit $k'_0 = 0$. Links: Simulation von Peaks mit 50 Zellen, Rechts: Simulation von Durchbruchskurven mit 25 Zellen bei Verwendung des gleichen Parametersatzes. Die gestrichelte Linie zeigt die Lage der experimentellen Peakmaxima an. Gegenüber den Peakmaxima der simulierten Peaks sind die Durchbruchskurven zu höheren Retentionszeiten hin verschoben

am Peakmaximum. Die Totzeit bezieht sich auf den eisbelegten Teil der Säule.

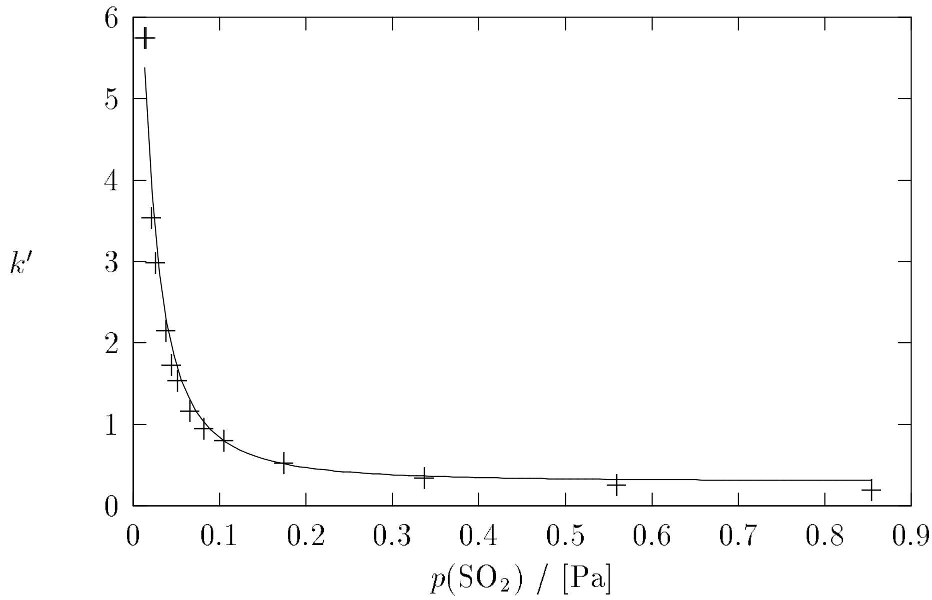
Zur weiteren Interpretation der Daten wird angenommen, daß sich die SO_2 Adsorption durch eine Langmuir Isotherme beschreiben läßt, siehe Kapitel 1.3.2. Die Oberflächenkonzentration ist dann

$$\Gamma(p) = \sigma \frac{K_p p}{1 + K_p p}. \tag{3.5}$$

Somit erhält man mit Gl. (2.15) für das vom Partialdruck des SO_2 abhängige Kapazitätsverhältnis

$$k' = \frac{2\sigma RT}{r} \frac{K_p}{(1 + K_p p)^2}. \tag{3.6}$$

Im Gegensatz zu den Meßwerten geht allerdings das Kapazitätsverhältnis nach dieser Gleichung für große p gegen Null. Daher wird diese Gleichung mit einem



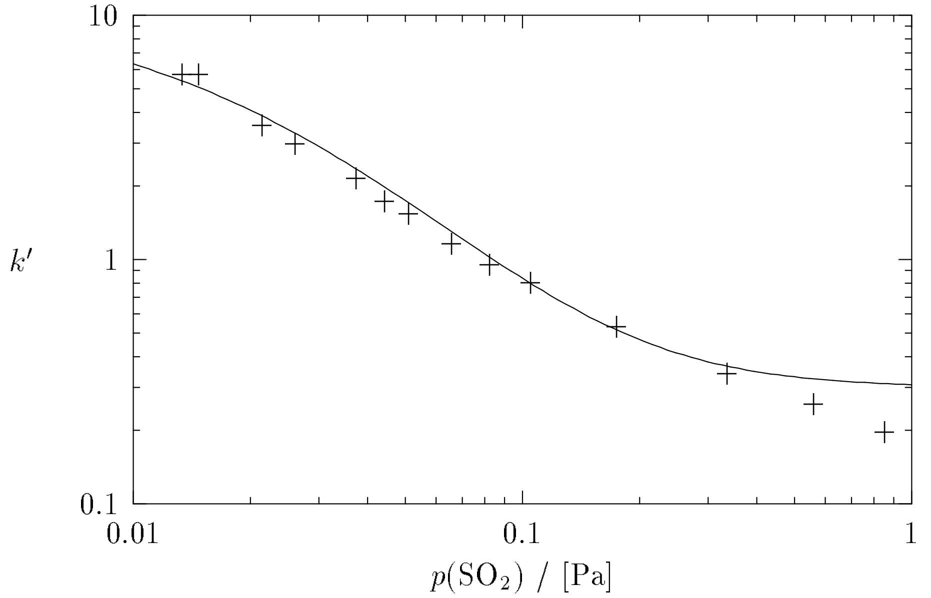


Abbildung 3.7: (+) Experimentelle Lagen der Peakmaxima bei 248 K. Gezeigt ist die Fitkurve nach Gl. (3.7)

Parameter k'_0 erweitert:

$$k' = \frac{2\sigma RT}{r}\frac{K_p}{(1+K_p p)^2} + k'_0. \tag{3.7}$$

Da alle k' Werte etwa den gleichen relativen Fehler aufweisen, werden bei einem direkten Fit der Parameter σ, K_p und k'_0 in Gl. (3.7) große Werte von k' zu stark gewichtet. Dieses Problem läßt sich durch Berechnung der Fehlerquadratsumme χ^2 für die Logarithmen der Meßwerte

$$\chi^2 = \sum_i^n (\ln y_i - \ln f(x, a_1, \ldots, a_m))^2, \tag{3.8}$$

anstelle der Gl. (A.8) lösen. Der Fit wird mit dem in Anhang A.3.1 beschriebenen Marquard-Levenberg Verfahren durchgeführt. Daher erhält man neben den Fitparametern selbst auch deren Fehler. Ein Vergleich der Fitfunktion mit den Meßdaten ist in Abb. 3.7 in linearer und doppeltlogarithmischer Auftragung gezeigt.

Es zeigt sich, daß eine starke Korrelation zwischen den Parametern σ und K_p auftritt. Dies bedeutet, daß eine unabhängige Bestimmung beider Parameter schwierig ist. Dies liegt daran, daß Gl. (3.7) sich bei $K_p p \gg 1$ zu

$$k' \approx \frac{2\sigma RT}{r}\frac{1}{K_p p^2} + k'_0 \tag{3.9}$$

vereinfacht.

Mit den ermittelten Fitparametern läßt sich anschließend die Anwendbarkeit der Peakmaximummethode überprüfen. Hierzu werden mit dem in Kapitel 2.2.3 angegebenen Verfahren unter Zuhilfenahme von Gl. (3.7) SO_2 Peaks simuliert. Deren Peakmaximalagen werden anschließend mit den Lagen der experimentellen Peakmaxima verglichen, siehe Abb. 3.5. Man sieht, daß die Lagen der simulierten Peaks gegenüber den experimentellen Peaks zu höheren Retentionszeiten hin verschoben sind. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich das Maximum eines Peaks aufgrund von Gl. (3.9) von allen Punkten des Peaks am schnellsten durch die Säule bewegt. Wiederholt man die Simulation, setzt aber diesmal $k'_0 = 0$, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung der Peakmaximalagen, siehe Abb. 3.6. Mit $k'_0 = 0$ werden anscheinend die Unzulänglichkeiten der Peakmaximamethode korrigiert. Die aus dem Fit ermittelten Werte für k'_0 liegen zwischen $0,14 - 0,3$ und zeigen keinen Temperaturtrend.

Auch die Adsorption von SO_2 an der eisfreien Quarzsäule wurde untersucht. Hierzu wurden ebenfalls SF_6/SO_2-Chromatogramme bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen und k' als Funktion von $p(SO_2)$ ermittelt. An der in Abb. 3.8 gezeigten Auftragung sieht man, daß auch die Adsorption an der Quarzoberfläche

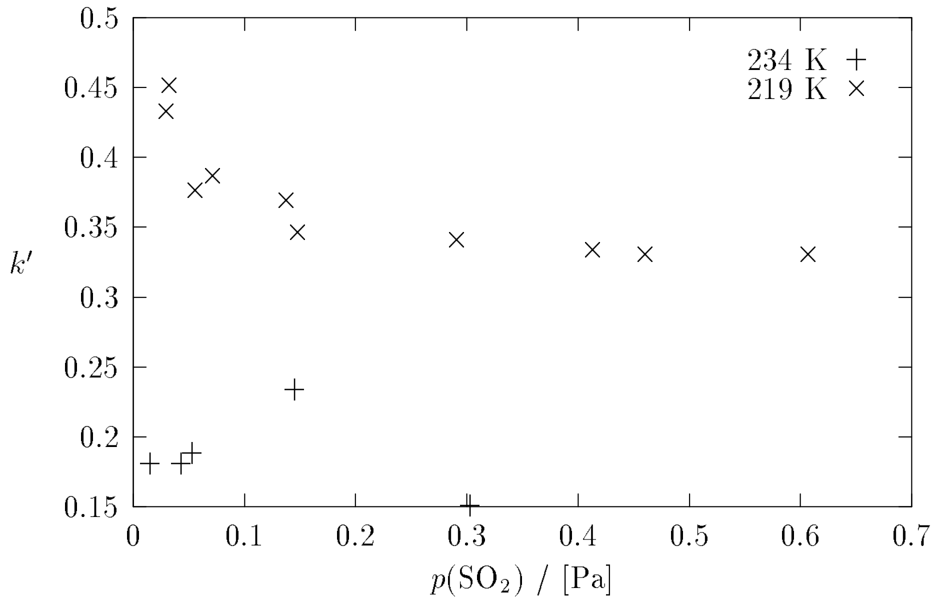


Abbildung 3.8: Ermittlung von k' an der unbelegten methylsilyldesaktivierten Säule

nichtlinear ist. Der Anstieg von k' mit abnehmenden $p(SO_2)$ ist allerdings weit weniger ausgeprägt als an der eisbelegten Säule. Mit zunehmender Temperatur nimmt k' stark ab. Oberhalb von 248 K lassen sich die SF_6- und SO_2-Peaks nicht mehr voneinander trennen.

Die Veränderung der Säule durch Tempern wurde in folgendem Experiment untersucht: Direkt nach der Säulenpräparation wurden bei 219 K SF_6/SO_2-Chromatogramme aufgenommen. Die Säule wurde anschließend über Nacht bei 265 K belassen. Am nächsten Morgen wird die Aufnahme der Chromatogramme unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Vergleicht man die in Abb. 3.9 gezeigten k'-$p(SO_2)$ Kurven, sieht man, daß durch das Tempern k' zugenommen hat.

Trägt man die aus allen Messungen ermittelten σ gegen die Temperatur auf, so ist kein Temperaturtrend zu erkennen, siehe Abb. 3.10. Die Streuung der Werte ist sehr groß, was auch nicht weiter verwunderlich ist, da sich jede hergestellte Eissäule von der vorhergehenden unterscheiden wird. Vergleicht man solche σ-Werte, die mit einer beschichteten Säule bei verschiedenen Temperaturen vermessen worden sind, so stimmen diese Werte innerhalb der großen Fehlergrenzen überein. Als Mittelwert aller Messungen erhält man $\sigma = 10^{-8}$ mol m^{-2}. Dies bedeutet, daß sich auf der gesättigten geometrischen Oberfläche der Eissäule nach diesem Modell 6×10^{11} cm^{-2} SO_2-Moleküle befinden. Üblicherweise geht man aber davon aus, daß eine Oberfläche etwa 10^{15} cm^{-2} Moleküle adsorbieren kann [28]. Dies bedeutet, daß die beobachtete Adsorption von SO_2 nicht an der gesamten Oberfläche,

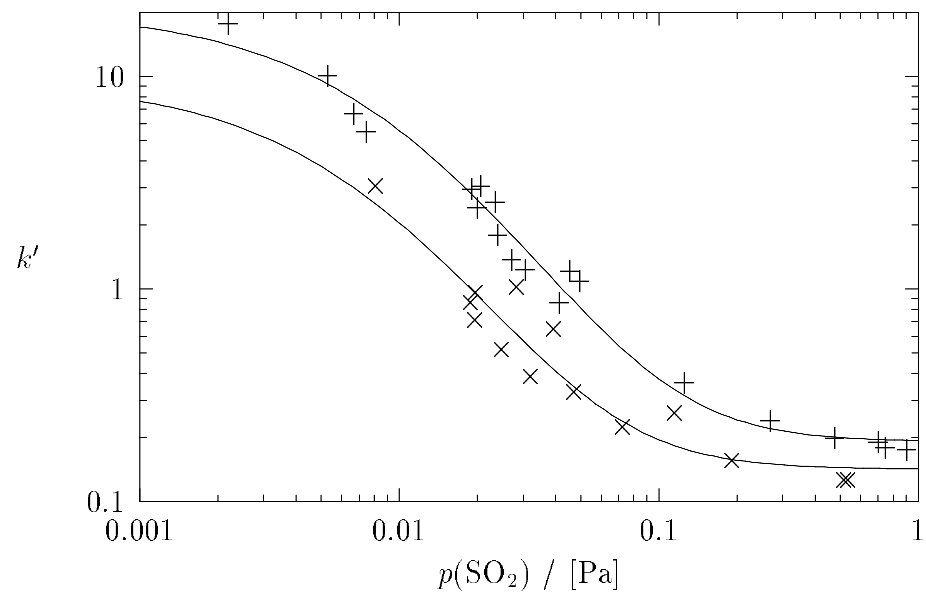


Abbildung 3.9: k' als Funktion von $p(SO_2)$ bei 219 K vor ($\times$) und nach (+) Tempern der Säule bei 265 K über Nacht. Vor dem Tempern ist $K_p = (1,2 \pm 0,6) \times 10^7$ bar^{-1}, $\sigma = (6 \pm 4) \times 10^{-9}$ mol m^{-2}. Nachher ist $K_p = (9,4 \pm 2,1) \times 10^6$ bar^{-1} und $\sigma = (1,6 \pm 0,7) \times 10^{-8}$ mol m^{-2}

sondern nur an besonders aktiven Oberflächenplätzen stattfindet, die ca. 0,06% der Gesamtoberfläche ausmachen.

Durch Auftragung von $\ln(K_p p^0)$ ($p^0 = 1$ bar) gegen $1/T$ lassen sich nach

$$-\ln K_p p^0 = \frac{\Delta_a H}{R}\frac{1}{T} - \frac{\Delta_a S}{R} \tag{3.10}$$

die Enthalpie $\Delta_a H$ und Entropie $\Delta_a S$ der Adsorption an diesen aktiven Oberflächenplätzen abschätzen, siehe Abb. 3.11. Man erhält $\Delta_a H = -(21 \pm 3)$ kJ mol^{-1} und $\Delta_a S = 39 \pm 10$ J K^{-1} mol^{-1}.

Neben der Adsorption an diesen aktiven Oberflächenplätzen wird auch eine Adsorption an der „normalen“ Eisoberfläche stattfinden, die mit dem Parameter k'_0 in Gl. (3.7) mitberücksichtigt wird.

Adsorption an heterogenen Oberflächen

Die Annahme, daß Eis nur einen Typ besonders aktiver Oberflächenplätze besitzt, ist sicherlich unrealistisch. Realistischer ist die Annahme unterschiedlich aktiver Oberflächenplätze, was für die Adsorption an heterogenen Oberflächen typisch ist

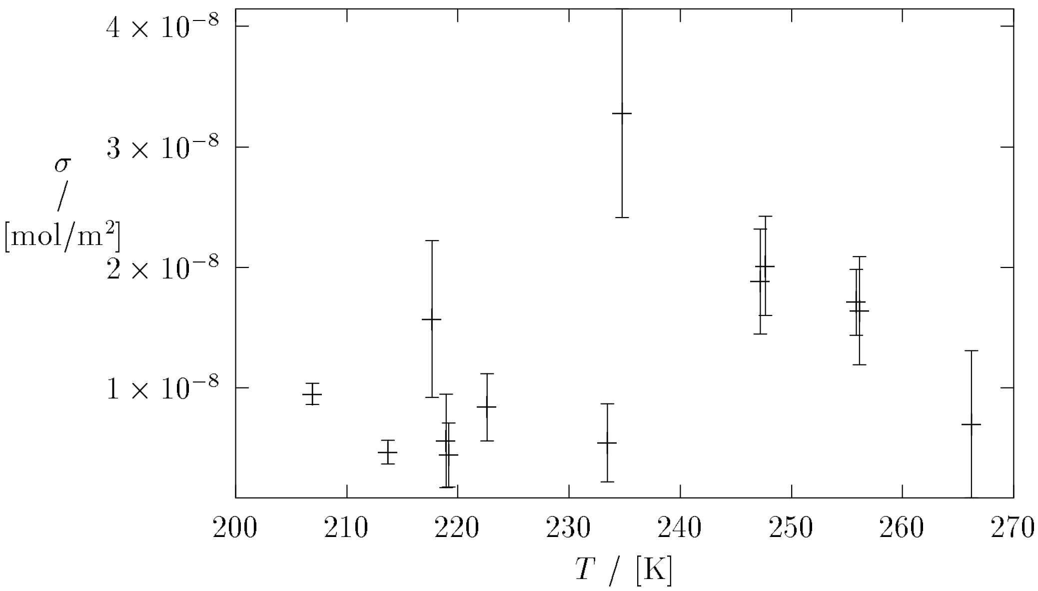


Abbildung 3.10: Ermittelte Adsorptionskapazitäten bei unterschiedlichen Temperaturen, die Fehlerbalken geben die Fehlergrenzen der Fitparameter an

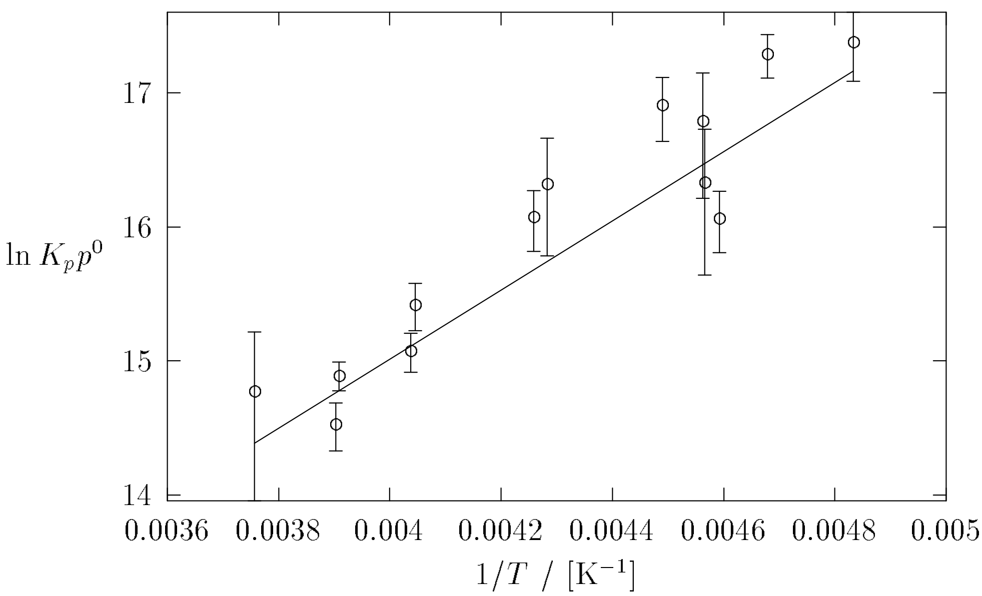


Abbildung 3.11: K_p als Funktion der Temperatur

[87]. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche ist dann gegeben durch

$$\Theta = \sum_i f_i \, \frac{K_{p,i} p}{1 + K_{p,i} p}, \tag{3.11}$$

wobei f_i den Anteil der Oberflächenplätze mit der Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{p,i}$ angibt. Die einzelnen Oberflächenplätze unterscheiden sich in ihrer differentiellen Desorptionswärme Q. K_p läßt sich daher schreiben als

$$K_p(Q) = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \tag{3.12}$$

Die Oberfläche läßt sich durch die Verteilungsfunktion $f(Q)$ charakterisieren, somit ergibt sich für den Bedeckungsgrad

$$\Theta = \int \frac{K_0 p \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)}{1 + K_0 p \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)} f(Q) \mathrm{d}Q. \tag{3.13}$$

Ein noch relativ einfacher Ansatz für die Verteilungsfunktion $f(Q)$ ist die Exponentialverteilung

$$f(Q) = \left\{ \begin{array}{lcl} Q < Q_{\mathrm{min}} & : & 0 \\ Q \geq Q_{\mathrm{min}} & : & \lambda \exp[-\lambda(Q - Q_{\mathrm{min}})] \end{array} \right. . \tag{3.14}$$

Allerdings erhält man auch mit dieser einfachen Verteilungsfunktion keine geschlossenen Lösungen mehr für Gl. (3.13). Führt man einige Näherungen durch, ergibt sich aus Gl. (3.13) und (3.14) die Freundlich Isotherme

$$\Gamma(p) = a_F p^{\lambda RT} \tag{3.15}$$

mit $0 < \lambda RT < 1$. Durch Anwendung von Gl. (2.15) erhält man unter Einbeziehung von k'_0

$$k' = \frac{2 a_F \lambda R^2 T^2}{r} \, p^{(\lambda RT - 1)} + k'_0. \tag{3.16}$$

Auch mit dieser Funktion mit 3 freien Parametern lassen sich die Datensätze fitten, allerdings erhält man für einige Datensätze physikalisch unsinnige Parameter mit $\lambda RT < 0$. Deshalb wurde die Auswertung mit diesem Ansatz nicht weiterverfolgt.

Lösung von SO_2 in unterkühltem Wasser

Es wird diskutiert, daß in Mikroporen von Eis auch bei tiefen Temperaturen flüssiges Wasser existieren könnte [88]. Hierzu muß der Dampfdruck von Wasser

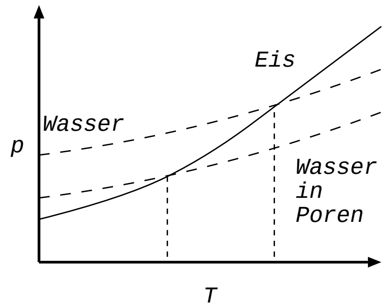


Abbildung 3.12: Am Eis-Schmelzpunkt schneiden sich die Dampfdruckkurve von Eis und Wasser. Der Dampfdruck des Wassers in den Mikroporen ist herabgesetzt, daher ist der Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen verschoben

über Eis dem Dampfdruck von Wasser über der unterkühlten Flüssigkeit entsprechen. In den Mikroporen ist die Wasseroberfläche stark gekrümmt, dadurch wird nach der Kelvin Gleichung der Dampfdruck herabgesetzt. Nimmt man vereinfachend an, das Wasser in den Mikroporen würde die Mikroporenwand vollständig benetzen, dann ergibt sich für den Dampfdruck von Wasser über einer Mikropore mit Radius r

$$p_l(\mathrm{H_2O}) = p_0(\mathrm{H_2O})\exp(-\frac{2\gamma_{lg}V_m}{rRT}), \tag{3.17}$$

wobei V_m das Molvolumen von flüssigem Wasser und γ_{lg} die Oberflächenspannung sind. Je kleiner der Radius der Mikropore ist, desto größer ist die Dampfdruckerniedrigung. In der folgenden Rechnung wird vereinfachend angenommen, daß V_m, γ_{lg}, alle Enthalpien und Entropien unabhängig von der Temperatur sind. Für den Dampfdruck von Wasser über Eis gilt ($p^0 = 1$ bar)

$$\ln\frac{p_s(\mathrm{H_2O})}{p_0} = -\frac{\Delta_s H}{RT} + \frac{\Delta_s S}{R}, \tag{3.18}$$

$\Delta_s H$ und $\Delta_s S$ sind die Sublimationsenthalpie und Entropie von Wasser. Der Dampfdruck über flüssigem Wasser ist

$$\ln\frac{p_l(\mathrm{H_2O})}{p_0} = -\frac{\Delta_v H}{RT} + \frac{\Delta_v S}{R}, \tag{3.19}$$

$\Delta_v H$ und $\Delta_v S$ sind die Verdampfungsenthalpie und Entropie. Es besteht mit der Schmelzenthalpie $\Delta_m H$ und Entropie $\Delta_m S$ der Zusammenhang

$$\Delta_s H = \Delta_v H + \Delta_m H, \tag{3.20}$$

$$\Delta_s S = \Delta_v S + \Delta_m S. \tag{3.21}$$

Damit ergibt sich aus Gl. (3.17)-(3.21)

$$\frac{2\gamma_{lg}V_m}{rRT} = \frac{\Delta_m H}{RT} - \frac{\Delta_m S}{R}. \tag{3.22}$$

Am Schmelzpunkt T_m des Eises ist die Schmelzentropie $\Delta_m S = \Delta_m H/T_m$, daher ist die Schmelzpunkterniedrigung ΔT dann

$$\Delta T = \frac{2\gamma_{lg}V_m T_m}{\Delta_m H}\,\frac{1}{r}. \tag{3.23}$$

Eine einfache Rechnung mit typischen Mikroporenradien zeigt, daß die Schmelzpunkterniedrigung auch bei tiefen Temperaturen eine wichtige Rolle spielen kann. Mit $\gamma_{lg} = 7,275 \times 10^{-2}$ N m^{-1}, $\Delta_m H = 6008$ J mol^{-1}, $V_m = 1,8 \times 10^{-5}$ m^{3}mol^{-1} [89] erhält man als Schmelzpunkterniedrigung für unterschiedliche Porenradien: $\Delta T(100\text{ nm}) = 1,2$ K, $\Delta T(10\text{ nm}) = 12$ K, $\Delta T(1\text{ nm}) = 120$ K.

Da eine Eisoberfläche mit Mikroporen eine höhere Oberflächenenergie haben wird als eine glatte Eisoberfläche, ist flüssiges Wasser in Mikroporen thermodynamisch nicht stabil. Dies ändert sich jedoch, wenn in diesem Wasser Substanzen gelöst werden. Ausgehend vom Raoultschen Gesetz erhält man dann für den Dampfdruck von Wasser über einer Mikropore in Abhängigkeit des Molenbruchs x_l von Wasser mit Gl. (3.17)

$$p_l(\mathrm{H_2O}) = p_0(\mathrm{H_2O})x_l \exp(-\frac{2\gamma_{lg}V_m}{rRT}). \tag{3.24}$$

Falls der Molenbruch x_s des Gelösten nicht zu groß ist, erhält man mit $\ln x_l \approx -x_s$

$$\frac{2\gamma_{lg}V_m}{rRT} + x_s = \frac{\Delta_m H}{RT} - \frac{\Delta_m S}{R}. \tag{3.25}$$

Man erhält dann für die Schmelzpunkterniedrigung

$$\Delta T = \frac{2\gamma_{lg}V_m T_m}{\Delta_m H}\,\frac{1}{r} + x_s\frac{RT_m^2}{\Delta_m H}. \tag{3.26}$$

Der Effekt der Schmelzpunkterniedrigung durch Lösungsbildung und die Schmelzpunkterniedrigung durch Mikroporen verhalten sich also additiv. Unter atmosphärischen Bedingungen spielt der zweite Term bei gering löslichen Gasen keine Rolle.

Bei einer bestimmten Temperatur sind alle Mikroporen mit Wasser gefüllt, deren Radius kleiner als der durch Gl. (3.26) gegebene Radius ist. In diesem Wasser können dann Spurengase absorbiert werden. Im Falle des SO_2 kommt hinzu, daß es dissoziieren kann. Die Gleichgewichtskonstante der ersten Dissoziationstufe ist

$$K_{I1} = \frac{b(\mathrm{H^+})b(\mathrm{HSO_3^-})}{b(\mathrm{SO_2})}. \tag{3.27}$$

Die S(IV)-Menge, die in der gesamten Flüssigwassermenge m_l gelöst ist, ist bei Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe

$$n(\mathrm{S(IV)}) = m_l \left(H(\mathrm{SO_2})p(\mathrm{SO_2}) + \sqrt{K_{I1} H(\mathrm{SO_2})p(\mathrm{SO_2})} \right). \tag{3.28}$$

Mit Gl. (2.15) erhält man für das Kapazitätsverhältnis

$$k' = \frac{m_l RT}{\pi r^2 l} \left(H(\mathrm{SO_2}) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{H(\mathrm{SO_2})K_{I1}}{p(\mathrm{SO_2})}} \right). \tag{3.29}$$

Mit dieser Funktion läßt sich qualitativ die Abhängigkeit von k' als Funktion von $p(SO_2)$ erklären. Mit tabellierten thermodynamischen Daten von Goldberg und Parker [90] lassen sich $H(SO_2)$ und K_{I1} auch bei tiefen Temperaturen berechnen. Gl. (3.29) enthält dann als einzig freien Fitparameter nur noch m_l. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und der Fitfunktion ist allerdings schlecht. Während man nach Gl. (3.29) in einer doppeltlogarithmischen Auftragung von k' gegen $p(SO_2)$ eine Steigung von $-1/2$ erwarten sollte, findet man tatsächlich eine Steigung von eher -1.

Bestimmung von k' bei großen SO_2 Injektionsmengen

Da die bisherigen Ergebnisse keine Hinweise auf eine quasiflüssige Oberflächenschicht ergeben hatten, wurde versucht, k' bei großen SO_2 Injektionsmengen temperaturabhängig zu bestimmen. Hierbei sollten die aktiven Oberflächenplätze nahezu vollständig abgesättigt sein, so daß entweder nur die Adsorption an der normalen Oberfläche oder aber die Absorption in der quasiflüssigen Oberflächenschicht beobachtet wird. In keinem Fall konnte allerdings erreicht werden, daß k' völlig unabhängig von der Injektionsmenge wird und somit alle aktiven Plätze abgesättigt sind. Daher wurden durch Interpolation jeweils die Kapazitätsverhältnisse bei einem SO_2-Partialdruck von 1 Pa ($\hat{=}$ 10 ppm) am Peakmaximum bestimmt.

Diese Experimente wurden sowohl mit methylsilyldesaktivierten Kapillaren als auch mit unbehandelten Quarzkapillaren als Trägermaterial für die Eisschicht durchgeführt. Es wurde die Kühlboxvariante verwendet, bei der beide Enden der Quarzkapillaren nach außen geführt werden und die kalte Quarzsäule vollständig mit Eis belegt ist.

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit von k' und damit die Stärke der Adsorption, so stellt man fest, daß bei der unbehandelten Kapillare die Adsorption an der Eisoberfläche mit zunehmender Temperatur schwächer wird, wie man es bei normaler Physisorption erwarten sollte. Oberhalb von 235 K lassen sich SO_2 und SF_6 nicht mehr trennen und somit k' auch nicht bestimmen. Im Gegensatz dazu steigt bei Eis auf der methylsilyldesaktivierten Kapillare oberhalb von 243 K

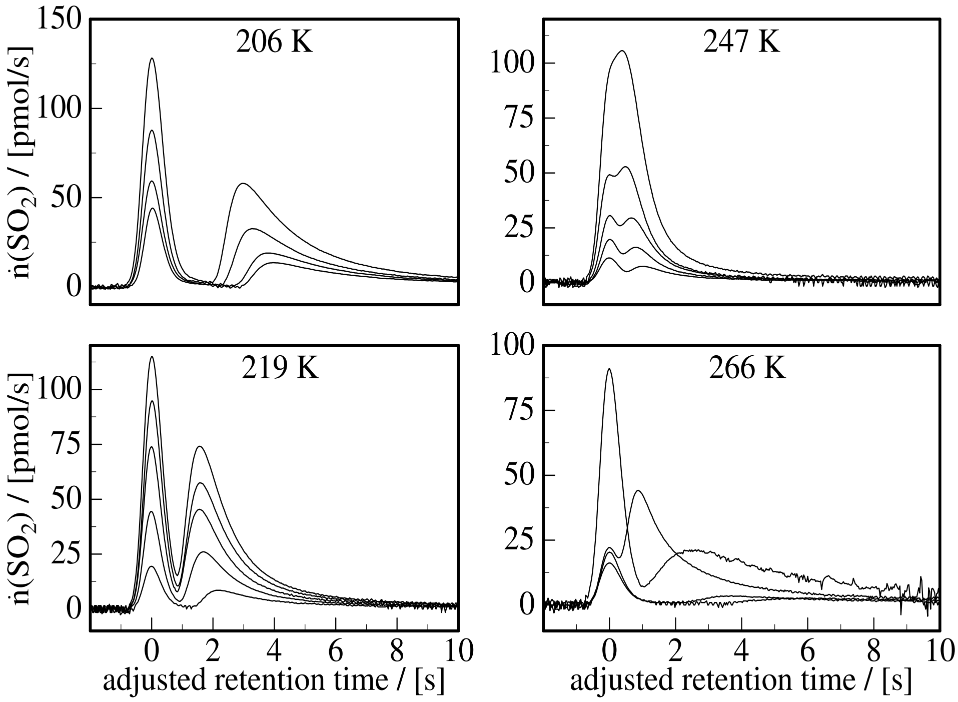


Abbildung 3.13: Chromatogramme von SF_6/SO_2 Mischungen bei verschiedenen Temperaturen und großen Injektionsmengen. Verwendet wurde eine unbehandelte Quarzkapillare. Die Trennbarkeit von SO_2 und SF_6 bei 266 K beruhte bei *diesem* Experiment auf einer ionischen Verunreinigung durch NO_3^-, die ein Teil des Eises anschmelzen ließ

k' wieder an, siehe Abb 3.14. Daher lassen sich mit dieser Eissäule selbst nahe dem Schmelzpunkt SO_2 und SF_6 trennen. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Säulenmaterialien ist, daß sich die Eisfilme in ihrer Mikroporösität unterscheiden. Eine andere mögliche Erklärung ist, daß nahe dem Schmelzpunkt flüssiges Wasser an der Phasengrenze methylsilyldesaktiviertes Quarz/Eis vorhanden ist. Beaglehole und Wilson [91] zeigten durch ellipsometrische Messungen, daß an der Grenzfläche zwischen einer reinen unbehandelten Quarzoberfläche und Eis kein Anschmelzen auftritt.

In einem Experiment konnte der Einfluß von ionischen Verunreinigungen auf die Wechselwirkung von SO_2 untersucht werden, siehe Abb. 3.13. Obwohl sich üblicherweise SO_2 und SF_6 knapp unterhalb des Schmelzpunktes bei Verwendung einer unbehandelten Quarzkapillare nicht mehr trennen lassen, war dies in diesem Experiment doch möglich. Wie sich nachher herausstellte, war die Säule vor dem Experiment nicht mit Milli-Q Wasser gespült worden. Eine ionenchromatographische Analyse des Säuleninhaltes nach dem Experiment ergab, daß diese, vermutlich

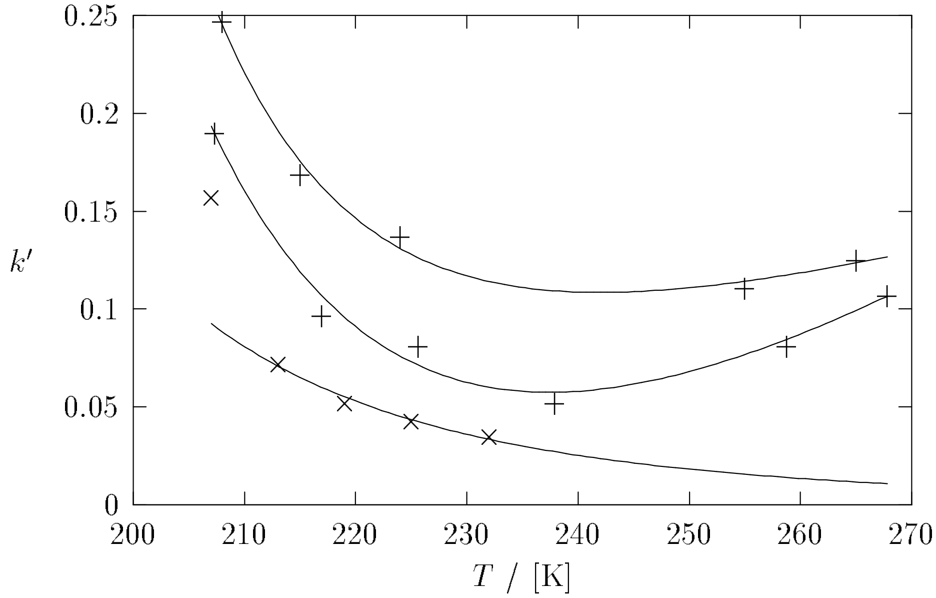


Abbildung 3.14: Vergleich der Abhängigkeit von k' an Eis bei einem SO_2-Partialdruck von 1 Pa bei Verwendung einer methylsilyldesaktivierten (+) und einer unbehandelten (×) Quarzsäule als Träger. Oberhalb von 235 K lassen sich SO_2 und SF_6 bei der unbehandelten Quarzsäule nicht mehr trennen und somit k' auch nicht bestimmen

aufgrund des Herstellungsprozesses, 160 nmol Nitrat enthielt. Dieses Nitrat wird beim Gefrieren des Eises nicht in den Kristall eingebaut, sondern an die Oberfläche abgegeben. Oberhalb des eutektischen Punktes des Nitrat/Eis-Gemischs (–18,5°C bei $NaNO_3/H_2O$) befindet sich dann eine konzentrierte Salzlösung an der Oberfläche. Der Anteil des Gelösten in der Schmelze ist dann bei $T = 266$ K

$$x_s = 1 - \exp\left[-\frac{\Delta_m H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right], \qquad (3.30)$$

$x_s = 0,07$. Unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten nach [90]

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509|Z_+||Z_-|\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \qquad (3.31)$$

entspricht dies bei einem (1,1) Elektrolyten einer Molalität der Nitratlösung von $b_s = 9,8$ mol kg^{-1}. Die gesamte Flüssigwassermenge beträgt dann

$$m_l = n(NO_3^-)/b_s, \qquad (3.32)$$

$m_l = 4,8 \times 10^{-8}$ kg. Dies entspricht etwa 0,06% der in der Kapillarsäule deponierten Eisschicht. Setzt man diese Flüssigwassermenge in Gl. (3.29) ein, erhält man mit den auf tiefe Temperaturen extrapolierten Gleichgewichtskonstanten k' Werte, die in der Größenordnung der beobachteten Werte liegen. Man kann aus diesen Ergebnissen schließen, daß Untersuchungen der Adsorption wasserlöslicher Spurengase an Eisoberflächen bei nicht zu niedrigen Temperaturen durch Elektrolytverunreinigungen verfälscht werden können.

Adsorption von Kohlenwasserstoffen

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Experimente mit SO_2 stellt sich die Frage, ob die Adsorptionsisothermen von anderen Substanzen an Eis ebenfalls stark nichtlinear sind und ob generell bei der methylsilyldesaktivierten Säule eine Temperaturanomalie auftritt. Daher wurde sowohl mit n-Hexan als auch mit Aceton Chromatogramme bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Methan wurde als nicht adsorbierbares Spurengas verwendet. Zum Nachweis wurde ein Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Aceton und n-Hexan wurden ausgewählt, weil sie über einen weiten Temperaturbereich einen vergleichbaren Dampfdruck haben, siehe Tab. 3.2. Aceton besitzt jedoch im Gegensatz zu n-Hexan ein Dipolmoment und ist in Wasser sehr gut löslich. Falls in der methylsilyldesaktivierten Säule in der Nähe des Schmelzpunktes flüssiges Wasser vorhanden sein sollte, sollte die Adsorption von Aceton im Gegensatz zur Adsorption von n-Hexan die wie beim SO_2 beobachtete Temperaturanomalie zeigen. Die effektiven Löslichkeiten von Aceton und SO_2 in Wasser sind größenordnungsmäßig gleich. Extrapoliert man z.B. den

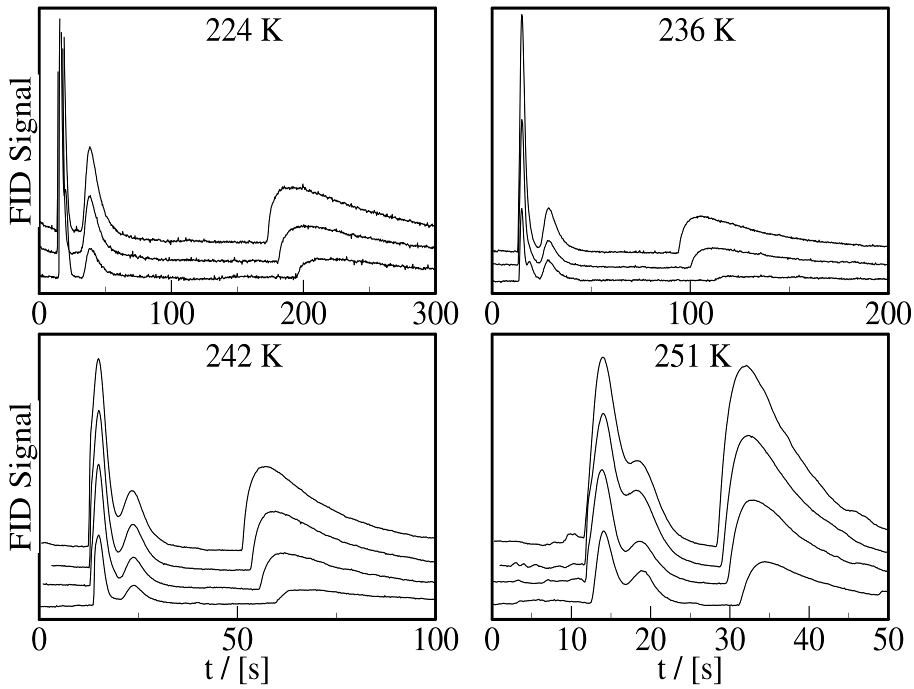


Abbildung 3.15: Chromatogramme einer Mischung von Methan, n-Hexan und Aceton bei verschiedenen Temperaturen. Flußrate 10 ml min^{-1}. Methan dient hier als nichtadsorbierbare Vergleichsubstanz

Tabelle 3.2: Vergleich der thermodynamischen Daten von Aceton und n-Hexan mit den ermittelten Adsorptionsenthalpien.

	Aceton	n-Hexan
Verdampfung	Lit.: L.B. [56] $\Delta_v H = 32,3$ kJ mol^{-1} $\Delta_v S = 98,2$ J K^{-1}mol^{-1}	Lit.: L.B. [56] $\Delta_v H = 31,5$ kJ mol^{-1} $\Delta_v S = 92,4$ J K^{-1}mol^{-1}
Lösung in H_2O	Lit.: Hoff *et al.* [92] $\Delta_s H = -37,9$ kJ mol^{-1} $\Delta_s S = -95,7$ J K^{-1}mol^{-1}	unlöslich
Adsorption	Lit.: Goss [50] $\Delta_{ad} H = -24$ kJ mol^{-1} Diese Arbeit: $\Delta_{ad} H = -(50 \pm 1)$ kJ mol^{-1}	Lit.: Orem und Adamson [93] Messung von BET Isothermen Diese Arbeit: $\Delta_{ad} H = -(20,2 \pm 0,3)$ kJ mol^{-1}

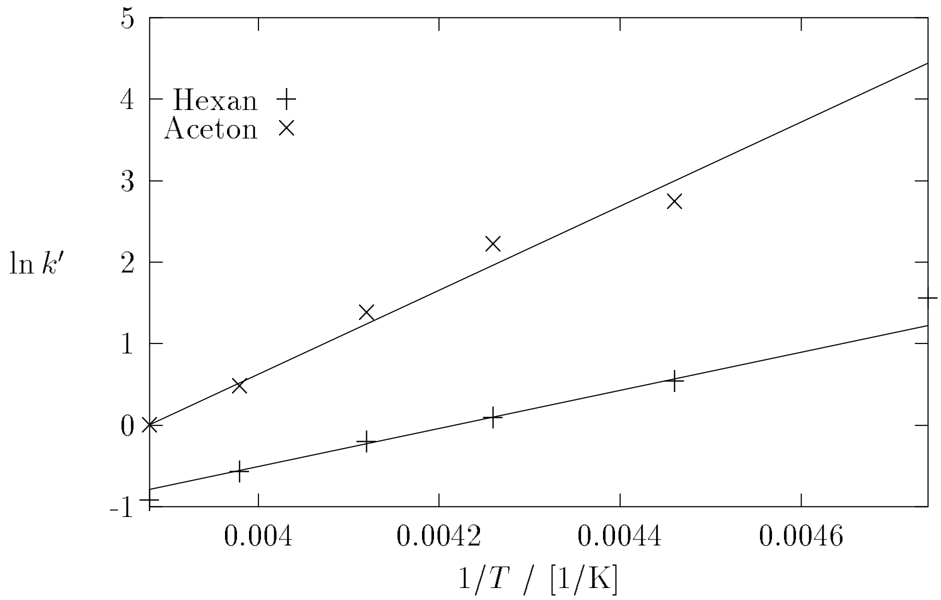


Abbildung 3.16: Temperaturabhängigkeit von k' von Aceton und n-Hexan an Eis bei Verwendung einer methylsilyldesaktivierten Eissäule.

Henrykoeffizienten von Aceton mit den thermodynamischen Daten der Tab. 3.2 auf 266 K, erhält man $H = 270$ mol kg^{-1}bar^{-1}. Der effektive Henrykoeffizient von SO_2

$$H_{eff} = H(\mathrm{SO_2}) + \sqrt{\frac{K_{\mathrm{I1}} H(\mathrm{SO_2})}{p(\mathrm{SO_2})}} \tag{3.33}$$

beträgt bei einem SO_2-Partialdruck von 1 Pa und der gleichen Temperatur $H_{eff} =$ 120 mol kg^{-1}bar^{-1}.

Die Retentionszeiten des Acetons sind deutlich höher als die von n-Hexan, siehe Abb. 3.15. Vergleicht man die Chromatogramme bei unterschiedlichen Injektionsmengen, sieht man, daß die Retentionszeiten des n-Hexans unabhängig von der Injektionsmenge sind, die des Acetons aber mit der Injektionsmenge abnehmen. Somit ist die Adsorptionsisotherme des Acetons ebenfalls nichtlinear. Die Nichtlinearität ist hier aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei SO_2. Eine Temperaturanomalie bei der Adsorption von Aceton ist nicht zu beobachten. Dies ist allerdings auch nicht weiter verwunderlich, da das Aceton ca. 10 mal stärker an Eis adsorbiert wird als SO_2. Die Physisorption dominiert daher über den ganzen Temperaturbereich.

Zur weiteren Auswertung wurde angenommen, daß der lineare Teil der Isotherme die Adsorption bestimmt. Alle Werte von k' bei einer Temperatur wurden daher gemittelt. Durch Auftragung von $\ln k'$ gegen $1/T$ kann nach

$$\frac{\partial \ln k'}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta_{ad}H + RT}{R} \tag{3.34}$$

die Adsorptionsenthalpie von Aceton und n-Hexan an der Eisoberfläche ermittelt werden, siehe Abb. 3.16. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.2 aufgeführt, zum Vergleich ist die Adsorptionsenthalpie von Aceton von Goss [50] aufgeführt.

3.1.3 Diskussion

Die durchgeführten Experimente ergeben keinen eindeutigen Beleg für eine langsame Aufnahme oder Oxidation von SO_2 an Eis. Mit den erhaltenen Meßdaten läßt sich der in einem Kondensstreifen an den Eiskristallen adsorbierte Anteil

$$\frac{n_{\text{ads}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{A}{V}\, RT\sigma K_p \tag{3.35}$$

abschätzen. Nimmt man für einen Kondensstreifen ein Oberfläche/Volumenverhältnis $A/V = 10^{-3}$ m^{-1} an, dann beträgt der adsorbierte Anteil bei 205 K 6×10^{-6} für SO_2 und 2×10^{-5} für Aceton. Somit stellen die Eispartikel eines Kondensstreifens keine Senke für diese Gase dar. Daher spielt auch der Spurengastransport durch Adsorption an sedimentierende Eiskristalle keine Rolle.

Eine vieldiskutierte quasiflüssige Oberflächenschicht auf Eis knapp unterhalb des Schmelzpunktes konnte nicht beobachtet werden. Allerdings konnte gezeigt werden, daß sich durch ionische oder andere lösliche Verunreinigungen auch unterhalb des Schmelzpunktes flüssiges Wasser bilden kann. Dadurch können die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Eis stark beeinflußt werden. Die damit verbundenen Phänomene können leicht als Existenzbeweis für eine quasiflüssige Oberflächenschicht auf reinem Eis fehlgedeutet werden.

3.2 Reaktion mit Ozon

3.2.1 Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Der Verlust von Ozon an reinem Wassereis ist sehr langsam. Eine obere Grenze für die Reaktionswahrscheinlichkeit auf Wassereis bei 195 K wird von Leu [94] mit $\gamma = 10^{-4}$ und von Dlugokencky und Ravishankara [95] mit $\gamma = 10^{-6}$ angegeben. Diese Untersuchungen wurden mit Strömungsrohrreaktoren (siehe Kapitel 1.4.2) durchgeführt. Mit den meisten Methoden ist es nicht möglich, Oberflächenverluste mit derart geringen Reaktionswahrscheinlichkeiten quantitativ zu untersuchen. Dies ist jedoch ebenfalls mit einer eisbelegten Kapillarsäule möglich.

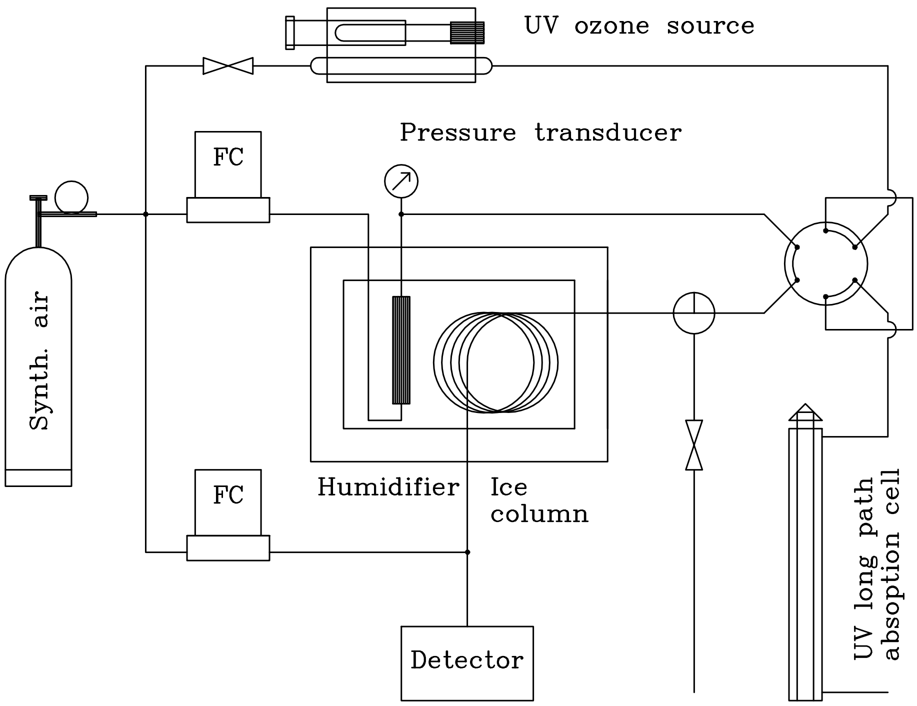


Abbildung 3.17: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Ozonabbaus an Eis

Zur Untersuchung des Ozonabbaus wurde der in Abb. 3.17 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Mit einer UV-Quelle wurde aus synthetischer Luft ein ozonhaltiges Prüfgas hergestellt. Die Ozonkonzentration wurde mit einer UV-Langpfadabsorptionsmeßstrecke bei 253,7 nm bestimmt. Aus diesem Prüfgasstrom wurden mit einem 6-Wegeventil mit 100 μl Probenschleife Peaks mit ozonhaltiger Luft in das durch die eisbelegte Säule fließende Trägergas injiziert. Diese Experimente wurden mit einer Quarzsäule mit unbehandelter Oberfläche durchgeführt, die auf einer Länge von 8,3 m mit Eis beschichtet wurde. Als Detektor wurde der in Anhang A.2.2 beschriebene Oberflächenchemilumineszenzdetektor verwendet.

Bei ersten Vorversuchen wurde mehrmals hintereinander die gleiche Ozonmenge bei unterschiedlichen Flußraten und somit unterschiedlichen Verweilzeiten in die mit Eis belegte Säule injiziert. Der Gesamtfluß durch den Detektor wurde bei allen Experimenten mit einem zweiten Flowcontroller auf 100 ml min^{-1} gehalten. Die Fläche Q der eluierten Ozonpeaks wird durch Anfitten einer EMG Funktion bestimmt, siehe Anhang A.3.3. Trägt man $\ln Q$ gegen die Verweilzeit in dem eisbelegten Teil der Säule auf, erhält man eine Gerade, was auf einen Ozonzerfall erster Ordnung hindeutet. Die Steigung dieser Geraden ist allerdings nicht unabhängig von der Konzentration, was im Widerspruch zu einer Kinetik nach 1.

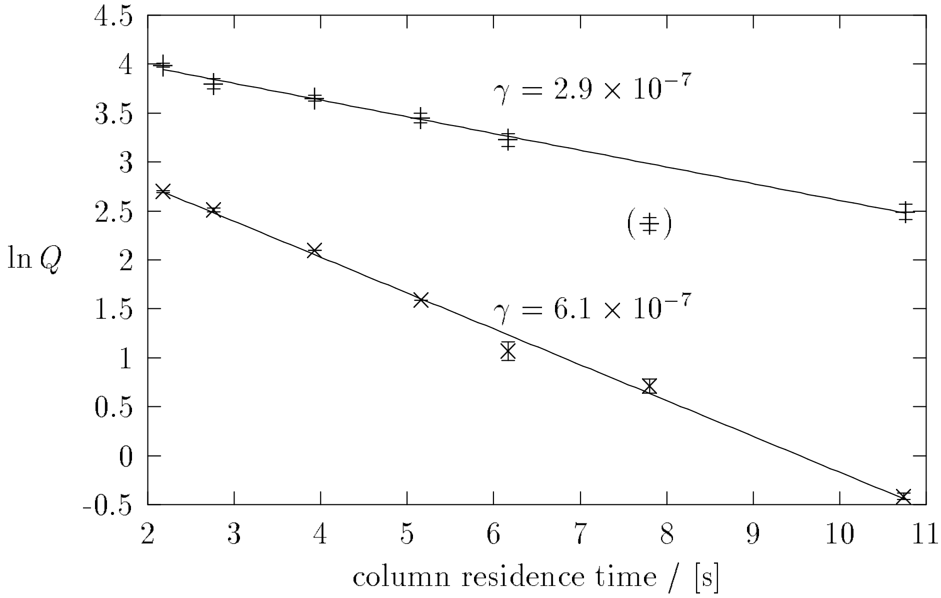


Abbildung 3.18: Peakfläche Q des eluierten Ozonpeaks gegen die Verweilzeit in der eisbelegten Säule bei 223 K. Die Ozonmischungsverhältnisse im injizierten Prüfgas betrugen (+) 6 und (×) 5 ppm

Ordnung steht. Bei höheren Ozonkonzentrationen ist die Steigung der Geraden geringer, siehe Abb. 3.18. Aus der Geradensteigung läßt sich mit Gl. (3.36) die Reaktionswahrscheinlichkeit von Ozon ermitteln. Diese Werte sind kaum größer als die Reaktionswahrscheinlichkeit an der leeren Quarzsäule. Da der Kontakt von Ozon mit eisfreien Teilen der Quarzsäule unvermeidbar ist, ist mit dieser Methode eine genaue Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit nicht möglich.

Die Versuchsdurchführung wurde daher in der Weise modifiziert, daß der Ozonpeak unterschiedliche Zeiten lang in dem eisbelegten Teil der Kapillare angehalten wird. Die Verweilzeit in dem unbelegten Teil der Apparatur ist dabei jeweils gleich. Mit dem Trägergas wurde der Ozonpeak in die Mitte des eisbelegten Teils der Kapillare eingeschleust. Der Peak wurde dann angehalten, indem von dem Steuercomputer der Trägergasfluß mit einem 3-Wegeventil (Lee) über ein Drosselventil abgeleitet wird. Vor dem eigentlichen Experiment wurde das Drosselventil auf den gleichen Strömungswiderstand wie die Kapillare eingestellt. Dies geschieht, indem der Vordruck durch Verstellen des Ventils auf den Vordruck vor der Kapillarsäule eingestellt wird. Bei diesen Experimenten betrug der Trägergasfluß 19 ml min^{-1}. Der Säulenvordruck beträgt dann 0,3 bar über Atmosphärendruck. Bei zwei Temperaturen wurde der Ozonabbau konzentrationsabhängig untersucht. Bei dem ersten Experiment bei 223 K betrug die Eisfilmdicke 8,1 μm. Bei dem zweiten Experiment bei 258 K betrug die Filmdicke 6,8 μm. Vor dem eigentlichen Experiment wurde die Eissäule mit ozonhaltiger Luft in einer Konzentration von einigen ppm gefüllt und über Nacht stehengelassen. So sollten eventuelle organische Verunreinigungen oxidativ zerstört werden. Bei dem Experiment bei 258 K wurde das Trägergas mit einer Vorsäule vorbefeuchtet. Zwischen diesen beiden Experimenten wurde der Ozondetektor durch Injektion von Ozon nach dem in Anhang A.2.2 angegebenen Verfahren kalibriert. Zur weiteren Auswertung wurde $\ln Q$ gegen die Arrestzeit aufgetragen, siehe Abb. 3.19 und 3.20. Auch hier ergibt sich eine Gerade nach

$$\ln Q = \ln Q_o - \frac{\gamma \bar{v}}{2r}\, t_{arr}. \tag{3.36}$$

Wie schon bei den Vorversuchen deutlich wurde, zeigte sich auch hier, daß für Ozon γ eine konzentrationsabhängige Größe ist.

Zur Beschreibung des Ozonabbaus an Eis wird daher angenommen, daß die Reaktion an aktiven Zentren abläuft, die bei höheren Konzentrationen abgesättigt sind, siehe Kapitel 1.3.2:

$$\begin{aligned} \mathrm{O_3 + Oberfl.} &\rightleftharpoons \mathrm{O_3 \circ Oberfl.} \\ \mathrm{O_3 \circ Oberfl.} &\rightarrow \mathrm{Produkte.} \end{aligned}$$

Mit diesem Mechanismus erhält man dann für Abbaurate von Ozon

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \frac{\gamma_0 \bar{v}}{2r} \frac{c}{1 + Kc}. \tag{3.37}$$

Die Konstante K beschreibt dabei die Adsorption am reaktiven Zentrum, die Konstante γ_0 die maximal mögliche Reaktionswahrscheinlichkeit. Nach Gl. (3.36) erhält man für die Bestimmung von γ

$$\gamma = -\frac{2r}{\bar{v}} \frac{1}{c} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}. \tag{3.38}$$

Wendet man diese Beziehung auf Gl. (3.37) an, erhält man bei nicht zu großen Umsätzen konzentrationsabhängige Werte für γ, wie experimentell beobachtbar. Es gilt dann

$$\gamma = \gamma_0 \frac{1}{1 + Kc}. \tag{3.39}$$

Bei bekannter Ozonkonzentration lassen sich dann K und γ_0 aus $x(\mathrm{O_3})$-γ-Wertepaaren ermitteln. Durch Integration von Gl. (3.37) erhält man als Konzentrations-Zeitgesetz

$$t = \frac{2r}{\gamma_0 \bar{v}} \left[K(c_0 - c) + \ln \frac{c_0}{c} \right]. \tag{3.40}$$

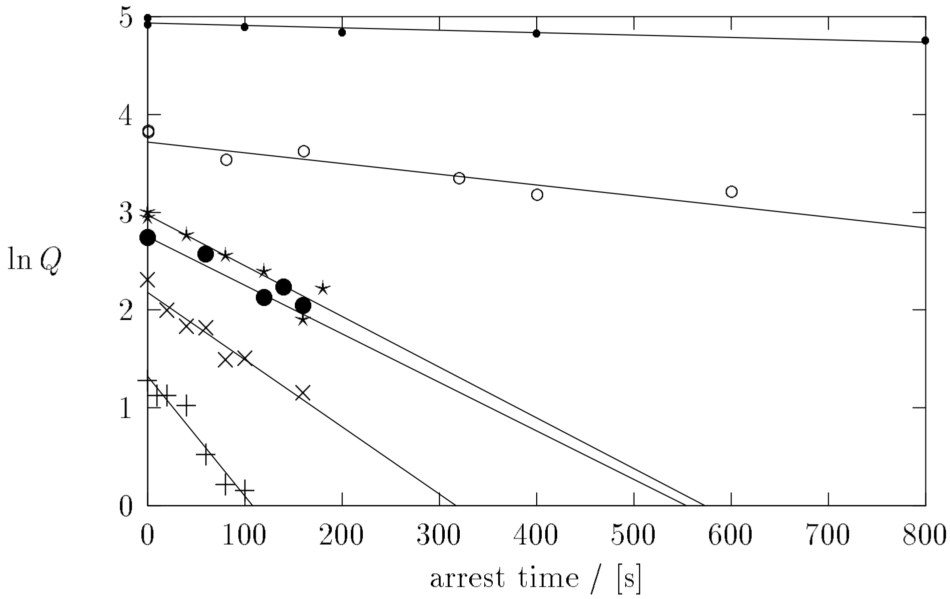


Abbildung 3.19: Peakfläche Q des eluierten Ozonpeaks gegen die Anhaltezeit in der eisbelegten Säule bei 223 K. Ozonmischungsverhältnis am Peakmaximum: $+$ 22 ppb, $\times$ 48 ppb, $\bullet$ 86 ppb, $\star$ 118 ppb, $\circ$ 316 ppb, $\bullet$ 1033 ppb

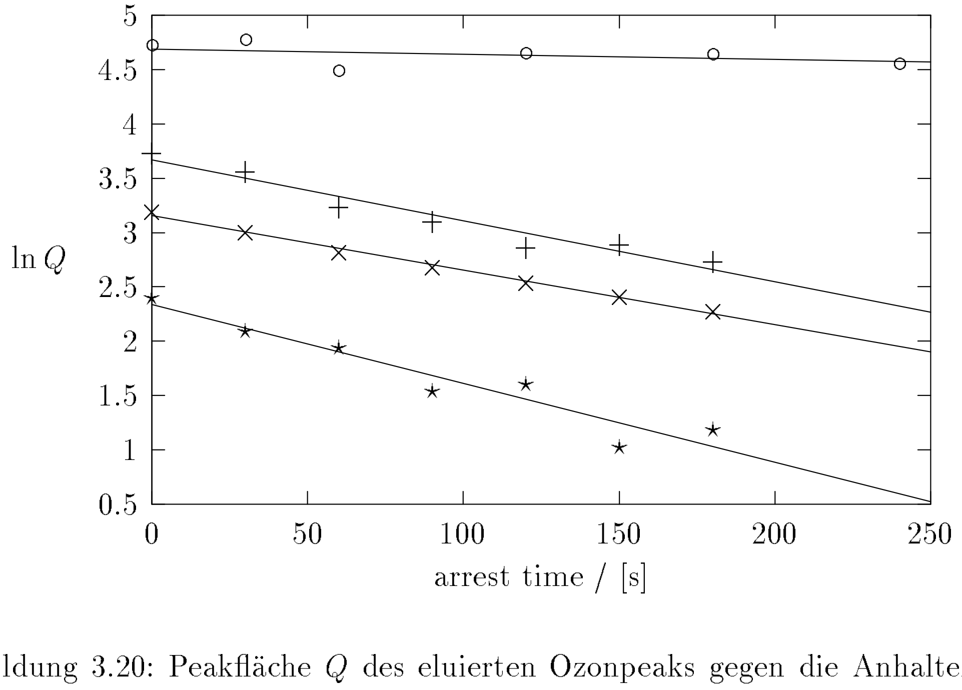


Abbildung 3.20: Peakfläche Q des eluierten Ozonpeaks gegen die Anhaltezeit in der eisbelegten Säule bei 258 K. Ozonmischungsverhältnis am Peakmaximum: $\circ$ 874 ppb, $+$ 325 ppb, $\times$ 134 ppb, $\star$ 57 ppb

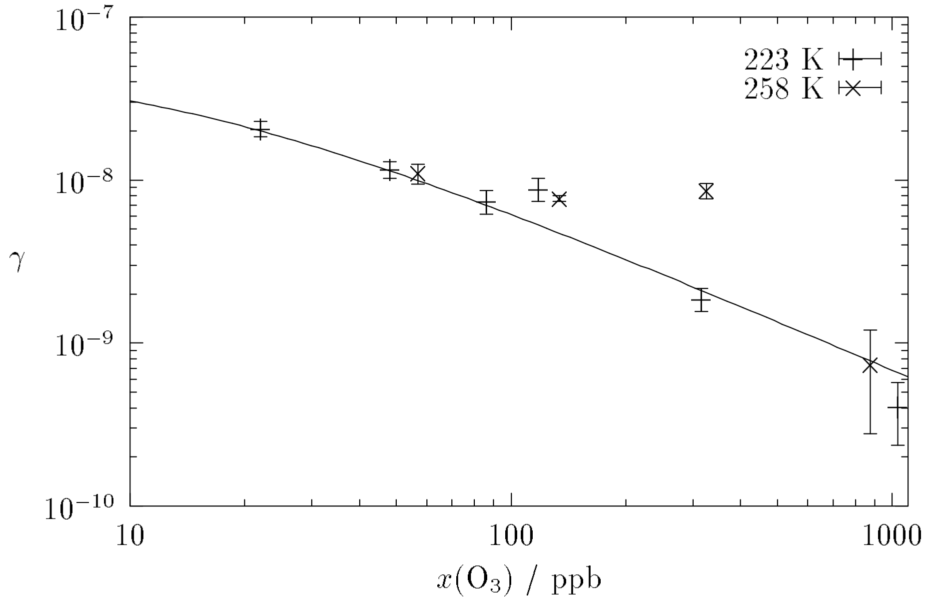


Abbildung 3.21: Bestimmung von γ_0 und K von Gl. (3.39) aus der Messung bei 223 K. Die Ergebnisse der Messung bei 258 K sind zum Vergleich gezeigt.

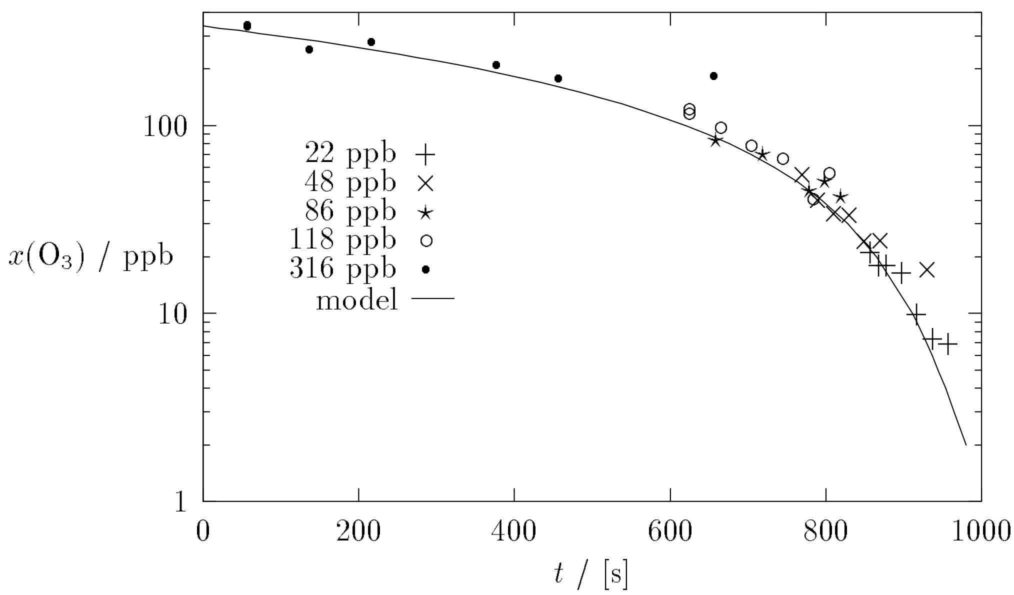


Abbildung 3.22: Vergleich des modellierten Ozonabbaus an Eis mit den Meßwerten bei 223 K. Die Startpunkte der Meßserien wurden so nach rechts verschoben, daß sie auf der Modellfunktion nach Gl. (3.40) liegen

Da das Ozonmischungsverhältnis während des Anhalteexperimentes zeitlich und räumlich stark variabel ist, ist eine exakte Bestimmung der Parameter K und γ_0 nicht möglich. Die Ozonkonzentration am Peakmaximum zu Beginn des Anhaltens in der Eissäule ist ungefähr

$$x(\mathrm{O_3}) = \frac{n_0(\mathrm{O_3})}{\sqrt{2\pi}\dot{n}\sigma}. \tag{3.41}$$

Dabei ist $n_0(O_3)$ die Gesamtmenge Ozon, die sich in dem Ozonpeak befindet. Sie wird aus der Kalibriergeraden nach Abb. A.7 aus der Peakfläche Q_o bei der Arrestzeit $t_{arr} = 0$ nach Gl. (3.36) ermittelt. $\dot{n}$ ist der Trägergasmassenfluß, σ^2 das zweite Zentralmoment des Ozonpeaks nach Gl. (A.19). σ^2 wird aus den Parametern des EMG Fits ermittelt. Dieser so ermittelte Mischungsverhältniswert entspricht dem Ozonmischungsverhältnis eines streng gaussförmigen Ozonpeaks am Peakmaximum. Mit Gl. (3.41) wird allerdings die Ozonkonzentration überschätzt. Andererseits hat der Ozonpeak zum Anhaltezeitpunkt noch eine geringere Breite als zum Detektionszeitpunkt. Außerdem wird ja auch nach dem Anhalten des Peaks während des Ausspülens weiteres Ozon abgebaut. Diese Faktoren bewirken eine Unterschätzung der Ozonkonzentration.

Mit den nach Gl. (3.41) ermittelten Mischungsverhältnissen wurden dann durch Anfitten von Gl. (3.37) die Parameter γ_0 und K für die Messung bei 223 K ermittelt, siehe Abb. 3.21. Bei der Messung bei 258 K war dies aufgrund der geringen Zahl der Messungen nicht möglich. Zum Vergleich sind die Datenpunkte mit in Abb. 3.21 aufgenommen worden. Aus dem Fit erhält man $\gamma_0 = 7 \times 10^{-7}$ und $K = 1,4 \times 10^6$ m^{3}mol^{-1}. Vergleicht man die Adsorptionskonstante mit der von SO_2 bei der gleichen Temperatur (Abschnitt 3.1.2), sieht man, daß die Adsorptionsgleichgewichtskonstante des Ozons 8 mal größer ist. Da Ozon einen höheren Dampfdruck als SO_2 hat, wäre zu erwarten geswesen, daß die Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Ozon kleiner als die von SO_2 ist. Daher ist das oben angenommene Modell eher als Parametrisierung der Meßdaten als als Beschreibung von Elementarschritten anzusehen.

Zum Nachweis des für den Ozonabbau angegebenen Mechanismus wäre es günstig, ein Anhalteexperiment über mehrere Zehnerpotenzen des Ozonmischungsverhältnisses durchzuführen. Dies ist in der Praxis jedoch nicht möglich, da sich das Ozon mit zunehmender Anhaltezeit immer schneller abbaut. Dies wird deutlich, wenn man sich Abb. 3.22 betrachtet, wo das nach Gl. (3.40) berechnete Ozonmischungsverhältnis gegen die Anhaltezeit aufgetragen worden ist. Die bei verschiedenen Injektionskonzentrationen durchgeführten Messungen stellen dann jeweils einen Ausschnitt aus dem Konzentrationsverlauf dar. Mit Gl. (3.40) lassen sich die Startpunkte der Meßserien bei 223 K so nach rechts verschieben, bis sie gemeinsam auf der Modellkurve liegen.

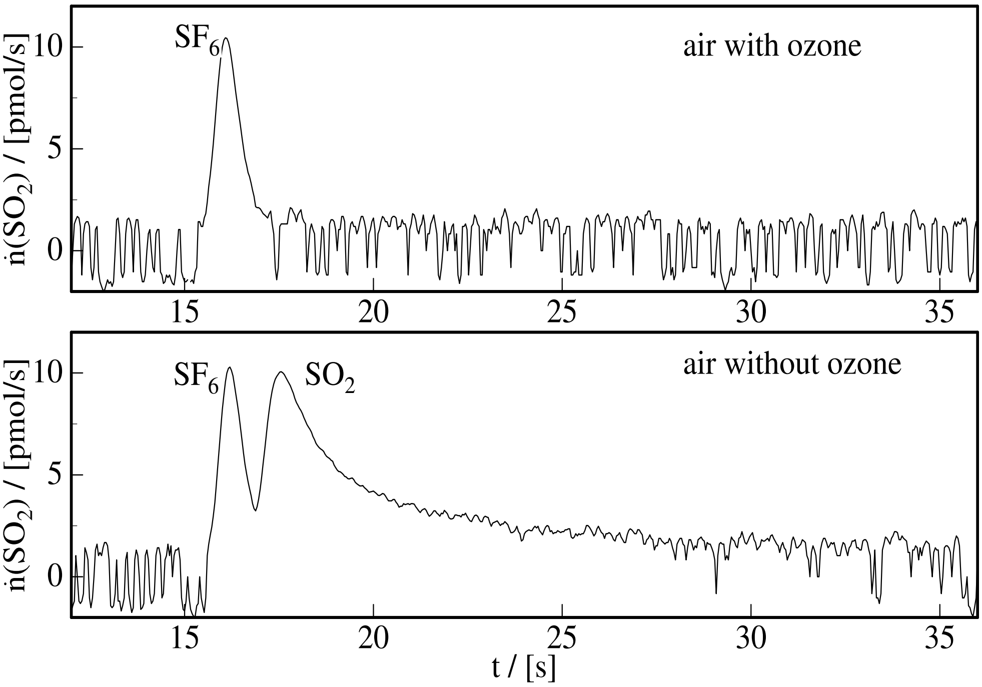


Abbildung 3.23: Chromatogramm von SO_2/SF_6 bei 227 K. Durch Zusatz von Ozon (ca. 20-30 ppm) verschwindet der SO_2 Peak völlig.

3.2.2 Reaktion von SO_2 mit Ozon

In der Gasphase reagieren Ozon und SO_2 praktisch nicht miteinander. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion beträgt $k_2 \leq 2 \times 10^{-22}$ cm^{3}s^{-1} [96]. Die Anwesenheit von SO_2 könnte den Abbau von Ozon an Eis gemäß der Reaktion

$$SO_2 + O_3 + H_2O(s) \rightarrow H_2SO_4 \tag{3.42}$$

beschleunigen. Daß dies der Fall ist, zeigt folgender einfache Versuch: In eine auf 227 K abgekühlte Eissäule wird eine SF_6/SO_2 Probe injiziert. Wie zu erwarten, erscheinen in dem Chromatogramm der SF_6 und der SO_2 Peak. Erzeugt man jedoch zusätzlich in dem Trägergas mit der photochemischen Quelle Ozon (20-30 ppm), verschwindet der SO_2 Peak aus dem Chromatogramm, siehe Abb. 3.23.

Einen groben Eindruck von der Geschwindigkeit des Ozonabbaus erhält man bei folgendem Experiment: Bei 223 K wurde jeweils die gleiche Menge Ozon bei Verwendung von Luft und SO_2/Luft (512 ppb) als Trägergas in die Säule injiziert. Die Flußrate betrug 20 sccm, die Verweilzeit im eisbelegten Teil der Säule $t_0 = 5,6$ s. Es zeigt sich, daß der Ozonpeak bei Verwendung von SO_2 als Trägergas stets kleiner ist, siehe Abb. 3.24. Dieser Effekt ist bei der kleinsten Ozonkonzen-

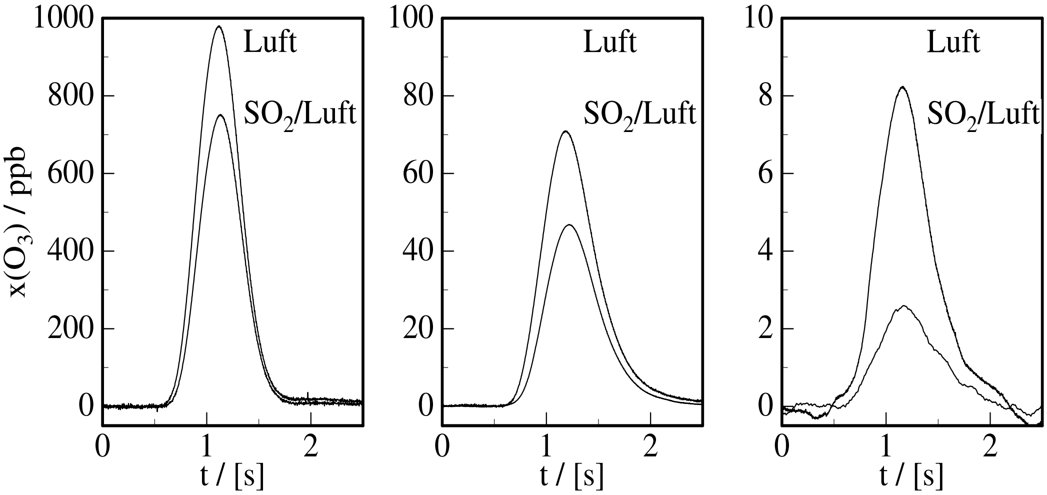


Abbildung 3.24: Vergleich von Ozonpeaks beim Durchgang durch eine eisbelegte Säule mit Luft und SO_2 dotierter Luft (512 ppb) als Trägergas, Temperatur 223 K. Das Peakflächenverhältnis beträgt 0,76; 0,65 und 0,24

tration besonders stark. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der hohen Ozonkonzentration nahezu das gesamte verfügbare SO_2 umgesetzt wird, während bei der kleinsten Ozonkonzentration noch SO_2 im Überschuß vorhanden ist. Auch hier ist eine exakte Auswertung schwierig, da die genauen Konzentrationsprofile in der Säule nicht bekannt sind. Für die kleinste Ozonkonzentration läßt sich für das Ozon eine mittlere Lebensdauer τ bezüglich der Reaktion mit SO_2 angeben. Die Beziehung zwischen dem Verhältnis der Peakflächen und der Lebensdauer ist bei Annahme einer Reaktion 1. Ordnung

$$\ln \frac{Q(\text{Luft-SO}_2)}{Q(\text{Luft})} = -\frac{t_0}{\tau}. \tag{3.43}$$

Die mittlere Ozonlebensdauer beträgt $\tau = 3,9$ s.

3.2.3 Diskussion

Mit den gemessenen Reaktionswahrscheinlichkeiten läßt sich die Lebensdauer von Ozon in polaren stratosphärischen Wolken vom Typ II (Wassereis) abschätzen. Die Ozonkonzentration beträgt dort $c(O_3) = 10^{12}$ cm^{-3}. Mit Gl. (3.39) ergibt dies eine Reaktionswahrscheinlichkeit von $\gamma = 2,1 \times 10^{-7}$. Nimmt man für eine polare stratosphärische Wolke eine Oberfläche von $A/V = 10^{-3}$ m^{-1} an [95], ergibt sich bei 223 K eine Lebensdauer von

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A}{V}\frac{\gamma \bar{v}}{4}, \tag{3.44}$$

τ = 700 Tagen. Somit spielt der direkte Ozonabbau an Eispartikeln keine Rolle. Da im Flugzeugnachlauf auch SO_2 vorhanden ist, könnte hier der Ozonabbau durch Reaktion 3.43 stattfinden. Nimmt man an, der Ozonverlust würde durch ein Gesetz 1. Ordnung beschrieben, läßt sich die Lebensdauer in einem Kondensstreifen mit der in Abschnitt 3.2.2 ermittelten Lebensdauer des Ozons in dem SO_2 haltigen Trägergas ermitteln. Nimmt man an, die Lebensdauern verhalten sich umgekehrt wie die Oberfläche/Volumenverhältnisse, ergibt sich bei einer unrealistisch hohen SO_2 Konzentration von 512 ppb eine Lebensdauer von 34 Tagen. Durch OH-Radikale wird das SO_2 innerhalb von wenigen Tagen in H_2SO_4 umgewandelt [1], daher sollte die Reaktion mit Ozon an Eis als SO_2 Senke keine Rolle spielen.

Der Erdboden stellt eine wichtige Senke für troposphärisches Ozon dar. Der Fluß J in den Erdboden läßt sich durch die Depositionsgeschwindigkeit

$$v_d = \frac{J}{c} \tag{3.45}$$

beschreiben. Depositionsgeschwindigkeiten sind wichtige Eingangsparameter in atmosphärenchemischen Modellen. Sie sind experimentell für eine große Zahl verschiedener Oberflächen bestimmt worden. Auch an der schneebedeckten Erdoberfläche wurden solche Messungen durchgeführt. Galbally und Roy [97] verwenden zur Messung von v_d eine Box aus Plastikfolie, die sie auf der zu untersuchenden schneebedeckten Oberfläche aufstellen. Zunächst wird in der Box ozonhaltige Luft (93 ppb) erzeugt. Anschließend wird der exponentielle Konzentrationsabfall durch Deposition beobachtet. Die Ozonverlustrate in der Box hängt von dem Erdoberfläche/Boxvolumenverhältnis A/V ab. Sie ist nach Gl. (3.45)

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -\frac{A}{V}\, v_d c(\mathrm{O_3}). \tag{3.46}$$

Galbally und Roy geben für Schnee Depositionsgeschwindigkeiten im Bereich $4,2 \times 10^{-5} - 1,25 \times 10^{-3}$ m s^{-1} an. Wesely *et al.* [98] ermitteln mit der Eddy-Korrelationstechnik einen Wert von $v_d = 3 \times 10^{-4}$ m s^{-1}. Beide beobachten an frisch gefallenem Schnee die geringste Depositionsgeschwindigkeit. Bei Ozon sollte die Reaktion an der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. v_d läßt sich deshalb durch Kombination von Gl. (3.46) und (1.17) berechnen:

$$v_d = \frac{\gamma \bar{v}}{4}. \tag{3.47}$$

Legt man $\gamma = 10^{-8}$ bei 258 K zugrunde, erhält man $v_d = 8 \times 10^{-7}$ m s^{-1}. Daß dieser Wert geringer ist als die experimentell ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten, liegt wohl daran, daß das Ozon aufgrund seiner geringen Reaktivität in die Schneeoberfläche eindringen kann. Die wirksame Oberfläche ist daher viel größer als die geometrische Oberfläche. Die Tatsache, daß an frischem Schnee die kleinsten Depositionsgeschwindigkeiten gemessen werden, deuten darauf hin, daß an Schnee reduzierende Verunreinigungen akkumuliert werden. So wurde in Abschnitt 3.2.2 eine Lebensdauer von Ozon von $\tau = 3,9$ s in Anwesenheit von SO_2 gefunden. Unter diesen Bedingungen beträgt die Depositionsgeschwindigkeit

$$v_d = \frac{r}{2\tau} = 3,4 \times 10^{-5} \text{m s}^{-1}. \tag{3.48}$$

Kapitel 4

H_2SO_4-Aerosol

4.1 Löslichkeit und Diffusion von SO_2

Das durch Verbrennung von schwefelhaltigem Treibstoff in Flugzeugtriebwerken entstandene SO_2 wird nach heutigem Kenntnisstand durch OH-Radikale über SO_3 in gasförmige H_2SO_4 umgewandelt [99]. In der Troposphäre findet die Umwandlung in H_2SO_4 nicht nur in der Gasphase, sondern auch in Wolkentröpfchen statt. Daher wurde vermutet, daß SO_2 im Nachlauf von Flugzeugen auch zu einem gewissen Teil in Schwefelsäuretröpfchen aufgenommen und dann durch Reaktion im gelösten Zustand oxidiert werden könnte.

4.1.1 Ergebnisse

Die Löslichkeit von SO_2 in Schwefelsäure wurde von Proksch mit einer schwefelsäurebeschichteten Kapillarsäule untersucht [58]: Hierzu wird eine in dem Badkryostaten gekühlte, schwefelsäurebeschichtete Kapillarsäule verwendet, siehe Kapitel 2.1.2. Mit einer gasdichten Spritze wurden $20 - 500$ μl einer Mischung aus $200 - 800$ ppm SO_2 und 8 ppm SF_6 in synthetischer Luft in die Säule injiziert. Das SF_6 diente hier wieder als nichtlösliche Vergleichssubstanz. Der Henrykoeffizient von SF_6 in Wasser bei Raumtemperatur beträgt 3×10^{-4} mol kg^{-1}bar^{-1} [100], die Löslichkeit in Schwefelsäure dürfte wegen des Aussalzeffektes noch geringer sein. Der Nachweis der Gase erfolgte mit dem flammenphotometrischen Schwefeldetektor, siehe Anhang A.2.1. Der Trägergasstrom wird mit einem Massenflußregler (MKS, 20 ml min^{-1}) eingestellt. Der Säulenvordruck wird mit einem Drucksensor (Bell-Howell) registriert. Bei einer Temperatur wurden mehrere Chromatogramme im Bereich von $4 - 20$ ml min^{-1} aufgenommen.

Da eine Lösung von SO_2 in Wasser nur eine schwache Säure ist, wird SO_2 nur physikalisch in Schwefelsäure gelöst. Die Wechselwirkung von SO_2 mit der Schwefelsäure wird daher allein durch die physikalische Löslichkeit bestimmt. Aus

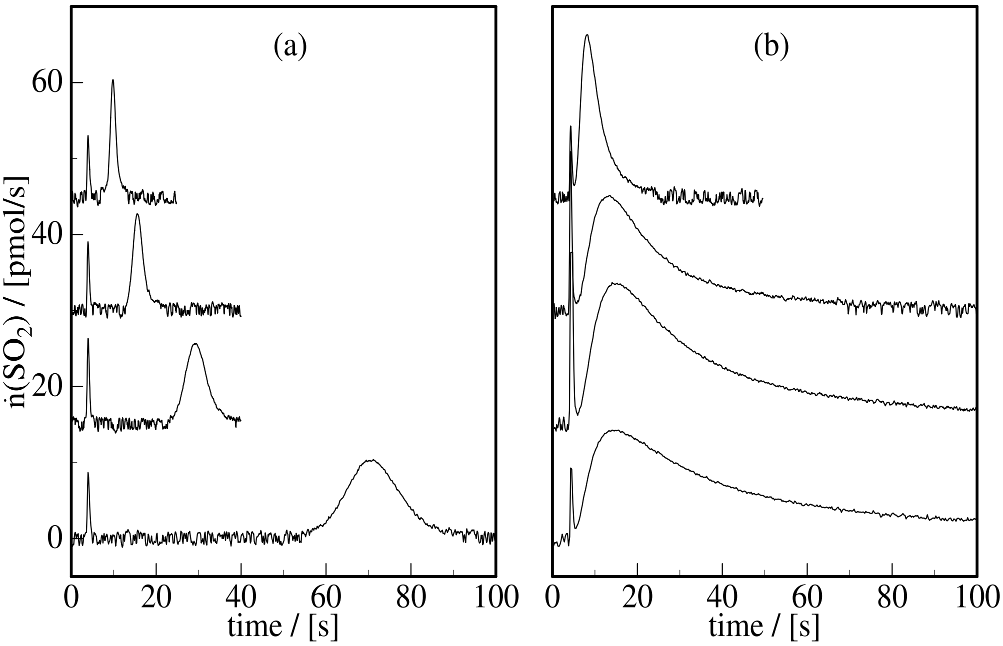


Abbildung 4.1: Chromatogramme von SF_6/SO_2 bei einer Flußrate von 20 ml min^{-1} bei 243, 233, 223 und 213 K. Schwefelsäure (a) 41wt%, Filmdicke 1,2 μm; (b) 83wt%, Filmdicke 2,1 μm

der Nettoretentionszeit $t_n = t_r(SO_2) - t_r(SF_6)$ und dem Trägergasmassenfluß $\dot{n}$ berechnet sich nach Gl. (2.15) die Löslichkeit

$$H = \frac{\dot{n} j\, t_n}{m_l p_o}. \tag{4.1}$$

Diese Beziehung gilt streng genommen nur für Gausspeaks. Anhand der Abb. 4.1 sieht man jedoch, daß man insbesondere bei tiefen Temperaturen asymmetrische Peaks erhält. Diese Asymmetrie ist darauf zurückzuführen, daß Gl. (2.26) nicht mehr erfüllt ist. Die Retentionszeiten und die zweiten Zentralmomente der SO_2 Peaks wurden daher durch Anfitten einer EMG Funktion ermittelt, siehe Anhang A.3.3. Zur Überprüfung, ob sich das Gleichgewicht vollständig eingestellt hat, wurden die Chromatogramme bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten aufgenommen und k' als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit v aufgetragen. Bei höheren Temperaturen ist k' erwartungsgemäß unabhängig von v. Bei tiefen Temperaturen und hohen Schwefelsäurekonzentrationen nimmt jedoch k' mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit zu. In diesem Fall wurde für die weitere Auswertung der Achsenabschnitt bei $v = 0$ durch eine lineare Extrapolation ermittelt. Durch die Unsicherheiten in der Bestimmung von k' ist die Genauigkeit der Bestimmung von H begrenzt. Der Fehler von H liegt bei 10%.

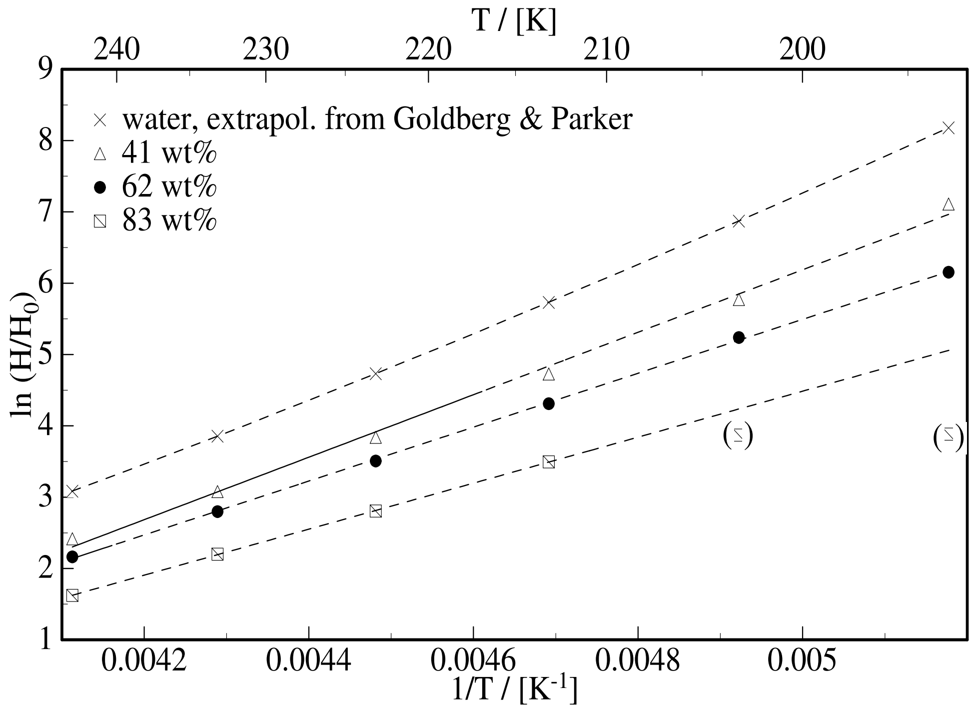


Abbildung 4.2: ln H als Funktion von Temperatur und Schwefelsäurekonzentration. Die eingeklammerten Werte wurden nicht in den Fit mit einbezogen. Der Unterkühlungsbereich ist durch strichelierte Linien angegeben.

Eine halblogarithmische Auftragung von H gegen $1/T$ ist in Abb. 4.2 gezeigt. Zum Vergleich sind in diese Auftragung theoretisch berechnete Henrykoeffizienten von SO_2 in unterkühltem Wasser eingetragen. Sie sind mit thermodynamischen Daten berechnet worden, die von Goldberg und Parker [90] aus SO_2-Löslichkeiten in Wasser im Temperaturbereich $278 - 393$ K abgeleitet wurden. Die Erniedrigung der SO_2 Löslichkeit mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration kann mit dem Aussalzeffekt [101] erklärt werden.

Betrachtet man das Phasendiagramm des Systems H_2SO_4-H_2O, stellt man fest, daß die Schwefelsäure bei dem Experiment gefrieren sollte [102]. Die thermodynamischen Gefrierpunkte der verwendeten Schwefelsäuren sind $T_f(41\text{wt}\%) = 217$ K; $T_f(62\text{wt}\%) = 240$ K; $T_f(83\text{wt}\%) = 281$ K. Bei einem Gefrieren des Schwefelsäurefilms ist zu erwarten, daß die Auftragung $\ln H$ gegen $1/T$ in Abb. 4.2 einen Bruch an den jeweiligen Schmelzpunkten aufweist. Dies ist jedoch nicht der Fall. Mit Ausnahme zweier Punkte bei tiefer Temperatur und 83wt% liegen alle Meßpunkte einer Säurekonzentration auf einer Geraden. Die Säure scheint also nicht zu gefrieren. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Middlebrook *et al.* [103], die das Gefrieren dünner Schwefelsäurefilme IR-spektroskopisch untersucht haben. Sie beobachteten erst ein Gefrieren ihrer Filme unterhalb von 200 K.

Das Gefrieren einer Flüssigkeit ist ein mehrstufiger Prozeß:

$$\text{Flüssigkeit} \stackrel{\text{Keimb.}}{\longrightarrow} \text{Keim} \stackrel{\text{Keimw.}}{\longrightarrow} \text{Festkörper}$$

Der erste Schritt, die Keimbildung, ist geschwindigkeitsbestimmend. Sobald ein Keim vorhanden ist, wächst dieser rasch zu einem Kristall. Die Bildung eines Keims ist ein statistischer Prozeß. Betrachtet man ein bestimmtes Volumen V einer unterkühlten Flüssigkeit, dann ist dieses Volumen nach der Zeit t mit einer Wahrscheinlichkeit $P(t)$ noch nicht gefroren. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch die Exponentialverteilung

$$P(t) = \exp[-(J_V V + J_A A)t] \tag{4.2}$$

gegeben [104]. Hierbei sind J_V die homogene und J_A die heterogene Nukleationsrate. Die heterogene Nukleationsrate beschreibt die Keimbildung an Oberflächen. Da die Wahrscheinlichkeit des Nichtgefrierens vom Probenvolumen abhängt, wird hier ein besonderer Vorteil der Kapillartechnik deutlich: Gegenüber Experimenten mit großen Schwefelsäurevolumina wird das Gefrieren durch Verwendung einer geringen Menge Säure als stationäre Phase wirksam unterbunden. Allerdings wird durch die große Kontaktfläche zwischen stationärer Phase und Kapillarenwand die heterogene Keimbildung begünstigt. Koop *et al.* [104] geben für die homogene Nukleationsrate eine Obergrenze von $J_V = 10^{-2}$ cm^{-3}s^{-1} an. Daraus ergibt sich nach Gl. (4.2) eine mittlere Zeit bis zum Gefrieren von $> 2,5$ h, wenn die heterogene Nukleation vernachlässigbar ist.

Die Temperaturabhängigkeit von H wird näherungsweise beschrieben durch

$$-\ln\frac{H}{H_o} = \frac{\Delta_s H}{R}\frac{1}{T} - \frac{\Delta_s S}{R}, \tag{4.3}$$

wobei $H_0 \equiv 1$ mol kg^{-1}bar^{-1} ist. Die Lösungsenthalpien und Entropien können daher durch lineare Regression dieser Gleichung nach Abb. 4.2 bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

An Abb. 4.1 sieht man deutlich, daß die SO_2 Peaks sehr viel breiter als die SF_6 Peaks sind. Dies ist, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, in diesem Fall hauptsächlich auf die langsame Diffusion in der Flüssigphase zurückzuführen. Durch Anwendung der Golay Gleichung (2.29) können die Flüssigphasendiffusionskoeffizienten von SO_2 berechnet werden. Der Gasphasendiffusionskoeffizient von SO_2 in Luft, der für die Rechnung benötigt wird, wird aus einem Meßwert bei Raumtemperatur [105] berechnet:

$$D_g = 1,22 \times 10^{-5}\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}\left(\frac{1,013\mathrm{bar}}{p}\right)\left(\frac{T}{293\mathrm{K}}\right)^{1,75}. \tag{4.4}$$

Tabelle 4.1: Lösungsenthalpie und Entropie von SO_2 in Schwefelsäure. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die lineare Regression. Die beiden eingeklammerten Datenpunkte in Abb. 4.2 wurden nicht in die Regression miteinbezogen

$w(H_2SO_4)$ wt%	h [μm]	$\Delta_s H$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_s S$ [J K^{-1}mol^{-1}]
0	–	$-39,8 \pm 0,1$	$-138,6 \pm 2,6$
41	1,2	$-36,4 \pm 1,2$	$-130,6 \pm 5,2$
62	1,5	$-31,4 \pm 0,3$	$-111,4 \pm 1,2$
83	2,1	$-26,8 \pm 0,2$	$-96,8 \pm 0,8$

Eine halblogarithmische Auftragung von D_l gegen T ist in Abb. 4.3 gezeigt. Diese Werte müssen allerdings wegen der möglichen Variabilität der Filmdicke als Untergrenze angesehen werden, siehe Kapitel 2.2.2.

Wenn man vereinfachend annimmt, das SO_2 Molekül würde sich wie eine Kugel in einem viskosen Medium bewegen, dann kann man den Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der *Stokes-Einstein Beziehung*

$$D_l = \frac{kT}{6\pi\eta a} \tag{4.5}$$

berechnen [89]. a bezeichnet man als den hydrodynamischen Radius des SO_2 Moleküles. Da die Viskosität von Schwefelsäure auch bei tiefen Temperaturen bekannt ist und nach Williams und Long [106] mit einer Interpolationsformel in Abhängigkeit von w und T berechnet werden kann, läßt sich der hydrodynamische Radius von SO_2 nach Gl. (4.5) berechnen. Entgegen der Erwartung sind die ermittelten Radien abhängig von Temperatur und Schwefelsäurekonzentration. Ermittelt man für jede untersuchte Säure einen Mittelwert des hydrodynamischen Radius und berechnet D_l unter Verwendung dieses Mittelwertes für den gesamten Meßbereich nach Gl. (4.5), dann erhält man die durchgezogenen Kurven in Abb. 4.3.

Von Luo [107] und Huthwelker [47] wurde das *kubische Zellenmodell* von Houghton [108] zur Berechnung von Flüssigphasendiffusionskoeffizienten in Schwefelsäure weiterentwickelt. Der Diffusionskoeffizient eines Teilchens mit der Molmasse M ist nach diesem Modell

$$D_l = \frac{RT\rho\lambda^2}{6\eta M}, \tag{4.6}$$

wobei λ die Länge der kubischen Zelle ist. Sie hängt stark von der Schwefelsäurekonzentration, aber nur schwach von der Temperatur ab. Auch nach diesem Modell sollte daher die Beziehung $D_l \propto T/\eta$ näherungsweise gültig sein. Dies steht

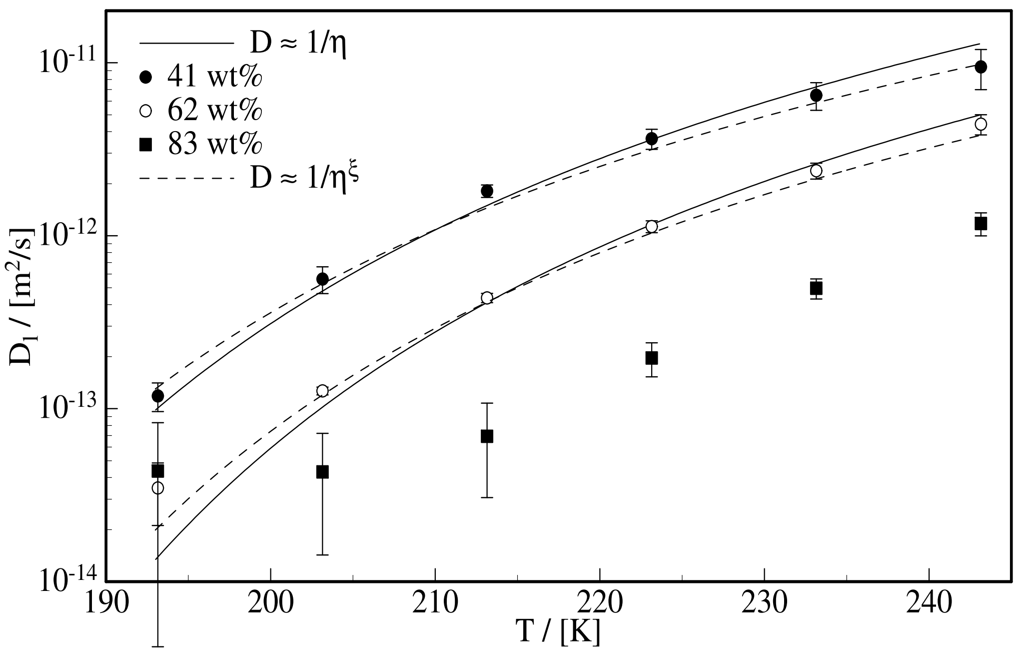


Abbildung 4.3: Diffusionskoeffizienten von SO_2 in Schwefelsäure, die aus den zweiten Zentralmomenten der SO_2-Peaks berechnet wurden. Die durchgezogene Kurve wurde mit Gl. (4.5) und einem hydrodynamischen Radius von 1,14 nm bei 41wt% und 0,84 nm bei 62wt% berechnet. Die gestrichelten Kurven wurden mit Gl. (4.7) und den im Text gegebenen Werten a_0 und ξ berechnet

im Gegensatz zu unseren Meßergebnissen, daraus schließen wir, daß das kubische Zellenmodell auf SO_2 in Schwefelsäure nicht anwendbar ist.

Von Heuberger und Sillescu [109] wurde die Anwendbarkeit der Gl. (4.5) auf die Diffusion von photochromen Molekülen in glasbildenden organischen Phasen nahe dem Glaspunkt untersucht. Sie fanden, daß in den Fällen, wo die Moleküle kleiner waren als das Lösungmittel, der Diffusionskoeffizient besser durch eine Temperaturabhängigkeit nach $D_l \propto T/\eta(T)^\xi$ mit $\xi < 1$ beschrieben werden konnte. Damit erhält man eine modifizierte Stokes-Einstein Beziehung

$$D_l = \frac{kT}{6\pi\eta_0(\eta/\eta_0)^\xi a_0}. \tag{4.7}$$

Bei Gültigkeit dieser Beziehung sollten alle Datenpunkte bei Auftragung von $\ln(D_l/T)$ gegen $-\ln(\eta/\eta_0)$ ($\eta_0 = 1$ cP) auf einer Geraden liegen. Dies ist für die Datenpunkte bei den Messungen mit 41wt% und 62wt% Schwefelsäure auch der Fall, nicht jedoch bei der Messung mit 83wt%. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Interpolationsfunktion zur Berechnung der Viskosität

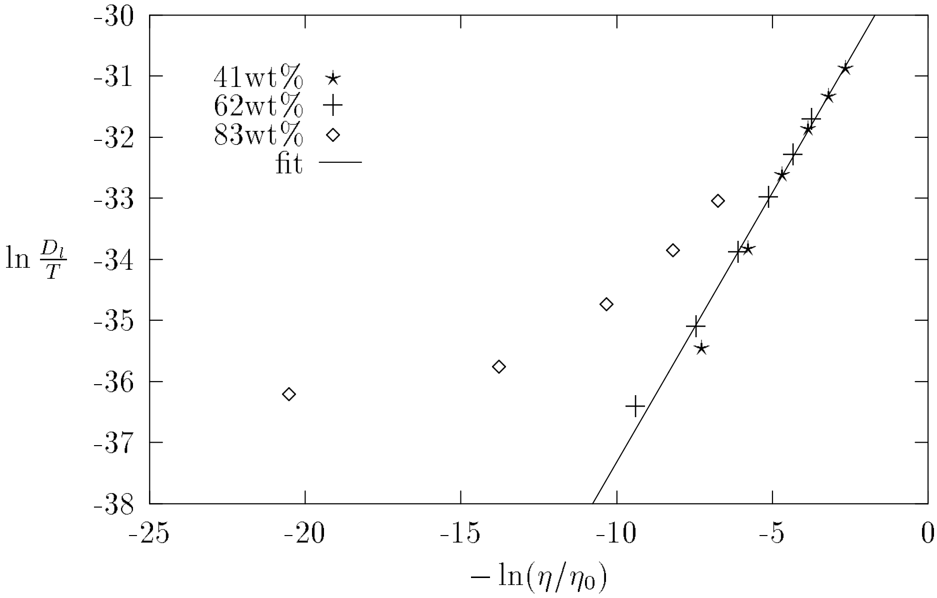


Abbildung 4.4: Logarithmische Auftragung von D_l/T gegen $\eta(T,w)$ zur Bestimmung der Parameter a_0 und ξ der Gl. (4.7)

über den Gültigkeitsbereich hinausextrapoliert werden mußte. Mittels linearer Regression wurden die Parameter der Gl. (4.7) bestimmt, sie sind $\xi = 0,88 \pm 0,03$ und $a_0 = (1,7 \pm 0,3)$ nm. Dieser hydrodynamische Radius ist weitaus größer als der SO_2 Stoßradius in der Gasphase. Er beträgt nur 0,2 nm [110]. Das liegt vermutlich daran, daß das SO_2 in der Schwefelsäure in hydratisierter Form vorliegt.

4.1.2 Diskussion

Bei relativ geringlöslichen Verbindungen stellt sich das Lösungsgleichgewicht eines Gases in flüssiger Schwefelsäure schnell ein. Das Verhältnis des gelösten Anteils eines Gases zum Anteil in der Gasphase ist gegeben durch

$$\frac{n_l}{n_g} = HRT\rho L, \tag{4.8}$$

wobei ρ die Dichte des Aerosols und L der Flüssigphasenanteil der aerosolhaltigen Luft ist. In den Pinatubo Aerosolen, die in Folge des Ausbruchs des Vulkans Pinatubo in der Stratosphäre beobachtet wurden, ist der Flüssigphasenanteil besonders hoch, er beträgt $L = 3 \times 10^{-12}$ [23]. Bei 200 K und einem Schwefelsäuregehalt des Aerosols von 83wt% liegt allerdings der gelöste SO_2 Anteil lediglich bei 10^{-8}. Daher ist ein Schwefelsäureaerosol weder in der Stratosphäre noch im Flugzeugnachlauf eine physikalische Senke für SO_2.

Durch Reaktion mit anderen Gasen in der Flüssigphase könnte ein Schwefelsäureaerosol als chemische SO_2 Senke wirken. Hierbei sind insbesondere die Reaktionen mit Gasen von Bedeutung, die selbst eine hohe Löslichkeit besitzen. Von Li [111] wird die Reaktion

$$SO_2 + H_2O + HNO_3 \rightarrow HONO + H_2SO_4 \tag{4.9}$$

als Quelle von HONO diskutiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Flüssigphasenreaktion ist allerdings gering, sie beträgt $k_2 \leq 0,01$ mol $l^{-1}s^{-1}$ (in verd. HNO_3 bei Raumtemperatur) [112]. Ähnlich sieht es mit der Reaktion

$$2SO_2 + 2H_2O + 2HONO \rightarrow 2H_2SO_4 + N_2O + H_2O \tag{4.10}$$

aus. Die Geschwindigkeitskonstante liegt hier mit $k_2 \approx 140$ mol $l^{-1}s^{-1}$ (bei pH=0) zwar deutlich höher [112], allerdings ist die Konzentration von HONO in der Säure wegen des relativ kleinen Henrykoeffizienten gering [113]. Eine größere Bedeutung könnte daher nach Worsnop [priv. Mitteilung] die Reaktion

$$H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 \tag{4.11}$$

haben, da das H_2O_2 extrem gut in Wasser und vermutlich auch in Schwefelsäure löslich ist, siehe [114]. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in Wasser bei pH=0 und Raumtemperatur liegt nach [115] bei $k_2 = 8 \times 10^4$ mol $l^{-1}s^{-1}$. Diese Reaktion kann mit dem Kapillarexperiment zukünftig untersucht werden, wenn man eine H_2O_2 dotierte Schwefelsäure verwendet. Weitere denkbare Reaktionen in der Flüssigphase sind die mit OH und HO_2-Radikalen [23].

Das kubische Zellenmodell wird häufig zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten verwendet. Sie werden zur Bestimmung von H bei Messungen mit Knudsen Zellen oder Strömungsrohrreaktoren benötigt. Durch Messung weiterer Diffusionskoeffizienten mit dem Kapillarexperiment kann zukünftig die Anwendbarkeit des kubischen Zellenmodell überprüft werden.

4.2 Löslichkeiten von NO_2 und N_2O_4

Die Reaktion von NO_2 mit Schwefelsäurepartikeln im Flugzeugnachlauf oder allgemein in der Stratosphäre könnte gemäß der Reaktion

$$2\,NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HONO + HNO_3. \tag{4.12}$$

zur Bildung von HONO führen [42]. Diese wird durch UV-Sonnenstrahlung mit $\lambda < 390$ nm mit einer Quantenausbeute von 1 rasch photolysiert [116]:

$$HONO + h\nu \rightarrow NO + OH. \tag{4.13}$$

HONO ist daher eine wichtige OH-Radikalquelle. Die Reaktion mit OH-Radikalen ist eine der wichtigsten chemischen Senken von Spurengasen in der Atmosphäre, daher besteht ein großes Interesse an allen chemischen Prozessen, die die OH-Radikalkonzentration (*Oxidationskapazität*) der Atmosphäre beeinflussen [117]. Eine erste Untersuchung der reaktiven Aufnahme von NO_2 in kalte Schwefelsäure wurde von Saastad *et al.* [118] mit einer Knudsen Zelle (Kapitel 1.4.1) vorgenommen. Sie beobachteten einen Aufnahmekoeffizienten von $\gamma < 5 \times 10^{-5}$. Die Ordnung der Reaktion 4.12 ist heute noch stark umstritten. Üblicherweise nimmt man an, daß die Reaktion in der Gas- und Flüssigphase in zwei elementaren Schritten stattfindet:

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \tag{4.14}$$

$$H_2O + N_2O_4 \rightarrow HONO + HNO_3. \tag{4.15}$$

Nach Schwartz und White [119] stellt sich bei Raumtemperatur in Wasser das Dimerisationsgleichgewicht schnell gegenüber der Abreaktion ein. Diesem Mechanismus entsprechend sollte man für die HONO Bildung eine Kinetik 2. Ordnung in $c(NO_2)$ erwarten. Dies wird durch Untersuchungen der Reaktion von NO_2 mit Wasser in einer Waschflasche bestätigt [40, 41]. Das gleiche gilt für diese Reaktion in der Gasphase [120]. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei Smogkammerexperimenten eine Kinetik 1. Ordnung in $c(NO_2)$ für die heterogene Reaktion von NO_2 mit Wasserdampf an der Reaktoroberfläche [121, 42]. Eine Kinetik 1. Ordnung wird von Kleffmann auch bei seinen Experimenten mit einer Waschflasche beobachtet [42]. Dies könnte allerdings darauf zurückzuführen sein, daß wegen der hohen eingesetzten NO_2 Konzentration nicht die Reaktion 4.15, sondern die Durchmischung der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend ist.

In konzentrierter Schwefelsäure steht die Salpetrige Säure im Gleichgewicht mit dem Nitrosoniumkation [122]:

$$HONO + H^+ \rightleftharpoons H_2O + NO^+. \tag{4.16}$$

Es wird derzeit ein alternativer Chloraktivierungsmechanismus für die polare Stratosphäre diskutiert, der durch NO^+ und HONO ausgelöst wird [123, 124]. Durch Reaktionen in flüssigen Partikeln, z.B. kalter Schwefelsäure

$$HONO + HCl \rightarrow H_2O + ClNO \tag{4.17}$$

$$NO^+ + HCl \rightarrow H^+ + ClNO$$

entsteht ClNO, das in der Gasphase leicht zu Cl Atomen photolysiert werden kann. Auf diese Weise wird photochemisch inaktive HCl in ozonzerstörende Cl-Radikale umgewandelt.

NO^+ und HONO reagieren in Schwefelsäure gemäß der Gleichung

$$\begin{aligned} 2\,NO^+ + 2\,HONO + 2\,H_2O &\rightarrow (HNO)_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H^+ \\ (HNO)_2 &\rightarrow N_2O + H_2O \end{aligned}$$

zu N_2O [42]. Es besitzt sowohl als Treibhausgas Bedeutung als auch als Quelle von stratosphärischem NO durch die Reaktion

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2\,NO \quad (62\%)$$

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2 \quad (38\%)$$

Dieses NO kann gemäß dem Zyklus 1.4 ozonzerstörend wirken.

Die Bedeutung der HONO Folgereaktionen hängt von der NO^+/HONO Konzentration in der Flüssigphase ab. Die Salpetrige Säure kann entweder direkt aus der Gasphase aufgenommen oder aus NO_2 gebildet werden [125]. Zur Abschätzung der heterogenen Bildungsrate von HONO müssen die NO_2 Löslichkeiten und die Reaktionsrate in der Flüssigphase bekannt sein.

4.2.1 Experimentelles

Die Löslichkeit und mögliche Reaktionen von NO_2/N_2O_4 in kalter Schwefelsäure wurde mit dem in Abb. 4.5 gezeigten Versuchsaufbau untersucht. Das NO_2 wird mit einem 6-Wegeventil mit 100 μl Probenschleife (Valco) in die mit H_2SO_4 beschichtete Kapillarsäule injiziert. Der für die Injektion benötigte konstante NO_2 Strom ($1-400$ ppm in Stickstoff) wird mit einem Permeationssystem erzeugt. Hinter dem 6-Wegeventil befindet sich eine Membranpumpe, die aus dem Permeationsstrom einen Teilstrom Gas durch die Probenschleife saugt. Der NO_2 Nachweis erfolgt mit einem NO-Chemilumineszenzdetektor mit vorgeschaltetem Gold-Konverter. Weitere Einzelheiten der NO_2-Probenaufgabe und Detektion sind in Anhang A.2.3 beschrieben. Ansonsten wurde der gleiche Versuchsaufbau wie bei den oben beschriebenen SO_2-Experimenten verwendet.

Zur Kalibrierung des Detektors und zur Bestimmung der Totzeit werden nach jeder Änderung der Temperatur 5,1 ppm NO in N_2 (Prüfgas, Messer Griesheim) in die Säule injiziert. Mit einem separaten Experiment wurde die mögliche Wechselwirkung von NO mit Schwefelsäure (68wt%) untersucht: Bei unterschiedlichen Trägergasflußraten im Bereich $4-20$ ml min^{-1} und somit unterschiedlichen Verweilzeiten werden NO-Peaks in die Säule injiziert und die Peakflächen der eluierten Peaks bestimmt. Die Peakflächen sind unabhängig von der Verweilzeit des NO, somit findet auf der Zeitskala des Experimentes keine Reaktion zwischen NO und der Säure statt. Die NO-Peaks zeigen auch keine Retention, da die Löslichkeit von NO in Schwefelsäure sehr gering ist. Bei 273 K und 59wt% Schwefelsäure beträgt die Löslichkeit nur 10^{-3} mol kg^{-1}bar^{-1} [126].

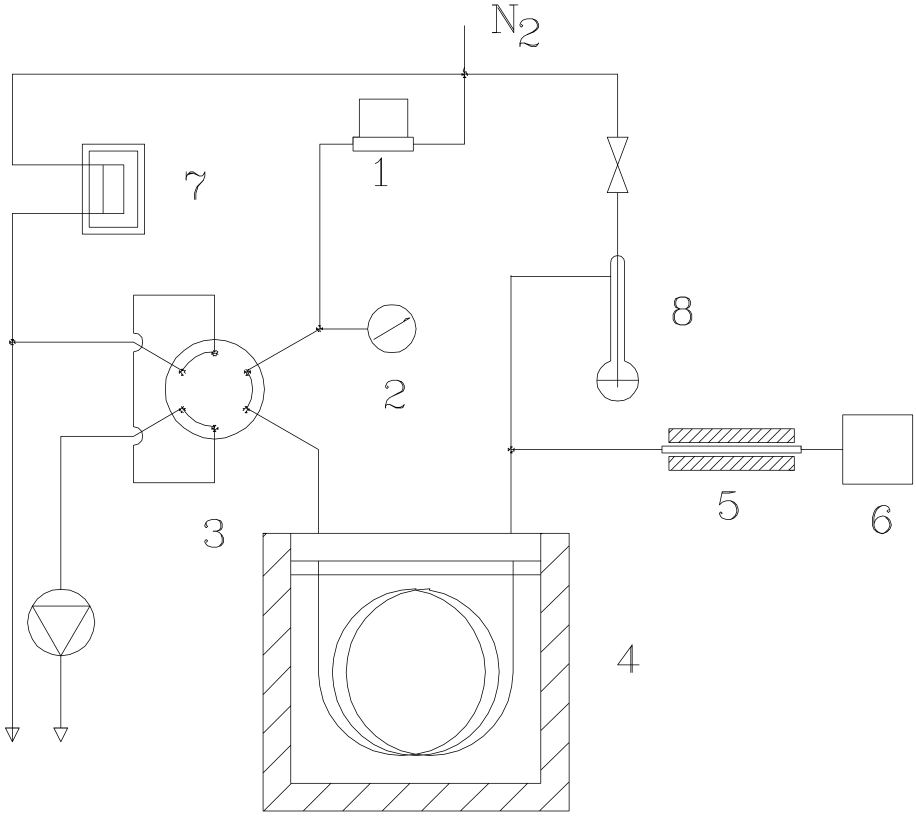


Abbildung 4.5: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Löslichkeit von NO_2/N_2O_4: 1 Massenflußregler, 2 Drucksensor, 3 Probenschleife, 4 Kryostatenbad mit gekühlter Kapillare, 5 Konverter, 6 NO-Chemilumineszenzdetektor, 7 NO_2 Permeationssystem, 8 Methanolquelle

Aus der Tatsache, daß bei der Injektion von NO_2 überhaupt NO_2 Peaks beobachtet werden können, kann man schon schließen, daß eine mögliche irreversible Reaktion mit Schwefelsäure nicht sehr schnell sein kann, siehe Abb. 4.6 und 4.7. Die beobachteten Peakformen sind allerdings im Gegensatz zu den SO_2-Peaks nicht gaussförmig. Es zeigt sich, daß sich die Peakformen besonders bei tiefen Temperaturen einem flach ansteigenden Dreieck mit steil abfallender Flanke annähern. Das Maximum der Dreieckspeaks, die in ein Tailing übergehen, verschiebt sich zu um so längeren Retentionszeiten, je mehr NO_2 injiziert wird.

Die ungewöhnlichen Peakformen läßt sich erklären, wenn man zunächst einmal annimmt, daß keine Folgereaktion in der stationären Phase stattfinden. NO_2 bildet sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase das Dimer N_2O_4. Diese beiden

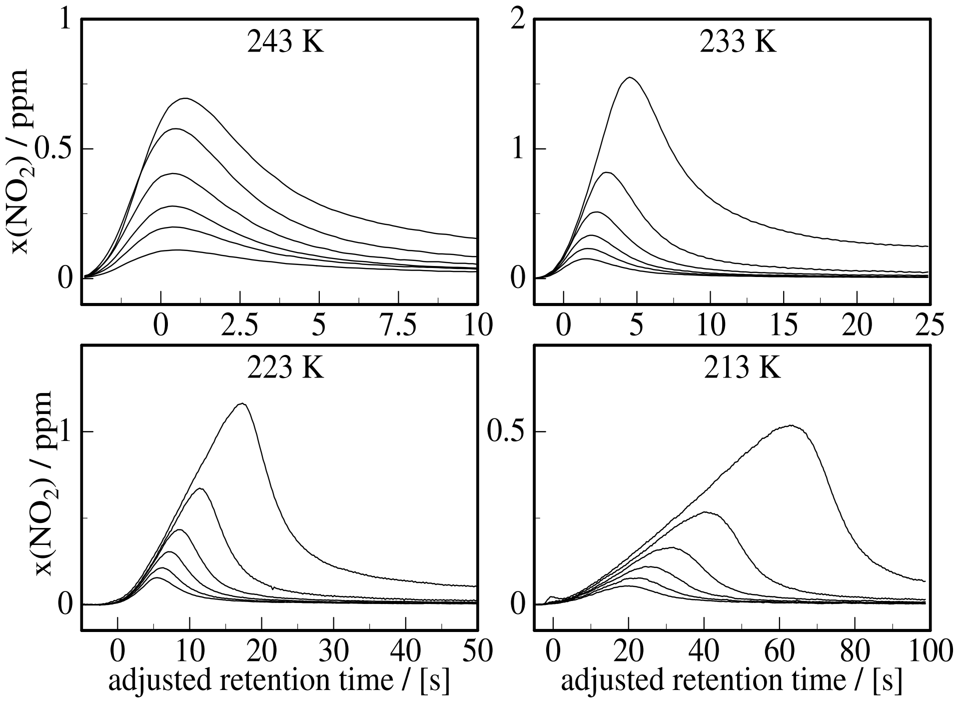


Abbildung 4.6: Chromatogramme von NO_2 mit 59wt% H_2SO_4 als stationäre Phase. Flußrate 20 ml min^{-1}

Verbindungen lösen sich dann unabhängig voneinander in dem Schwefelsäurefilm:

$$\begin{array}{lccc} \text{Gasphase:} & 2\ NO_2(g) & \rightleftharpoons & N_2O_4(g) \\ & \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow \\ \text{Flüssigphase:} & 2\ NO_2(l) & \rightleftharpoons & N_2O_4(l) \end{array} \tag{4.18}$$

Das Gleichgewicht wird durch Erhöhung der NO_2-Konzentration und durch Absenken der Temperatur in Richtung des N_2O_4 verlagert. Bei Injektion großer NO_2-Mengen ist der N_2O_4 Anteil höher. Die Löslichkeit von N_2O_4 muß also höher sein als die von NO_2, wenn bei höherem N_2O_4 Anteil größere Retentionszeiten beobachtet werden. Die Löslichkeiten von NO_2/N_2O_4 in Wasser verhalten sich ähnlich [127].

Bei einigen Chromatogrammen tritt auf der abfallenden Flanke des ersten Peaks ein zweiter kleinerer Peak auf, siehe Abb. 4.8. Mit zunehmender NO_2 Injektionsmenge wird dieser Peak größer und verlagert sich zu kürzeren Retentionszeiten. Zunächst wurde vermutet, daß dieser Peak auf die Freisetzung der nach Reaktion 4.12 gebildeten HONO zurückzuführen ist. Um dies nachzuweisen, wurde vor dem Detektor ein HONO-Denuder (Anhang A.2.4) eingebaut und jeweils Chromatogramme mit und ohne Denuder vermessen. Hierbei zeigte sich, daß der zweite

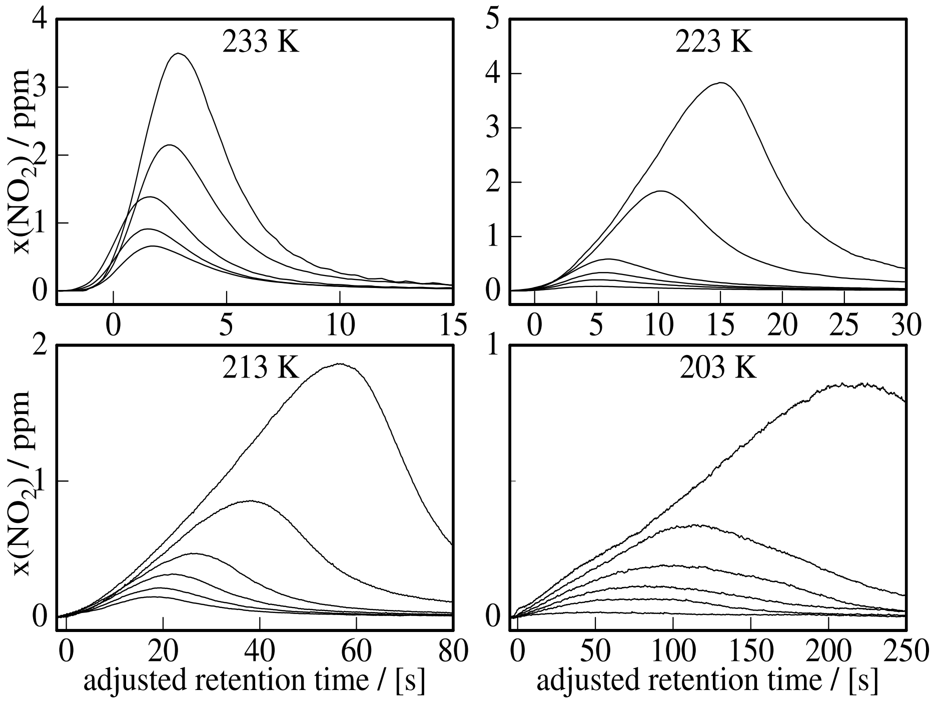


Abbildung 4.7: Chromatogramme von NO_2 mit 68wt% H_2SO_4 als stationäre Phase. Flußrate 20 ml min^{-1}

Peak auch bei Verwendung des Denuders auftrat. Es kann sich bei dem zweiten Peak also nicht um HONO handeln. Es ist jedoch denkbar, daß die HONO in der Reaktion

$$2\ \mathrm{HONO} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{NO} + \mathrm{NO_2} \tag{4.19}$$

wieder zerfällt [128]. Die Reaktionsprodukte NO und NO_2 werden dann aus der Säure freigesetzt und eventuell als zweiter Peak nachgewiesen.

4.2.2 Auswertung

Die Dissoziationsgleichgewichtskonstante von N_2O_4 ist definiert als

$$K_p = \frac{p^2(\mathrm{NO_2})}{p(\mathrm{N_2O_4})p^0} \tag{4.20}$$

mit $p^0 = 1$ bar. Aus Gleichgewichtskonstanten, die bei tiefen Temperaturen gemessen wurden [129], läßt sich folgende Fitfunktion zur Berechnung von K_p ableiten, siehe Abb. 4.9:

$$\ln K_p = -6572,7/T + 19,96. \tag{4.21}$$

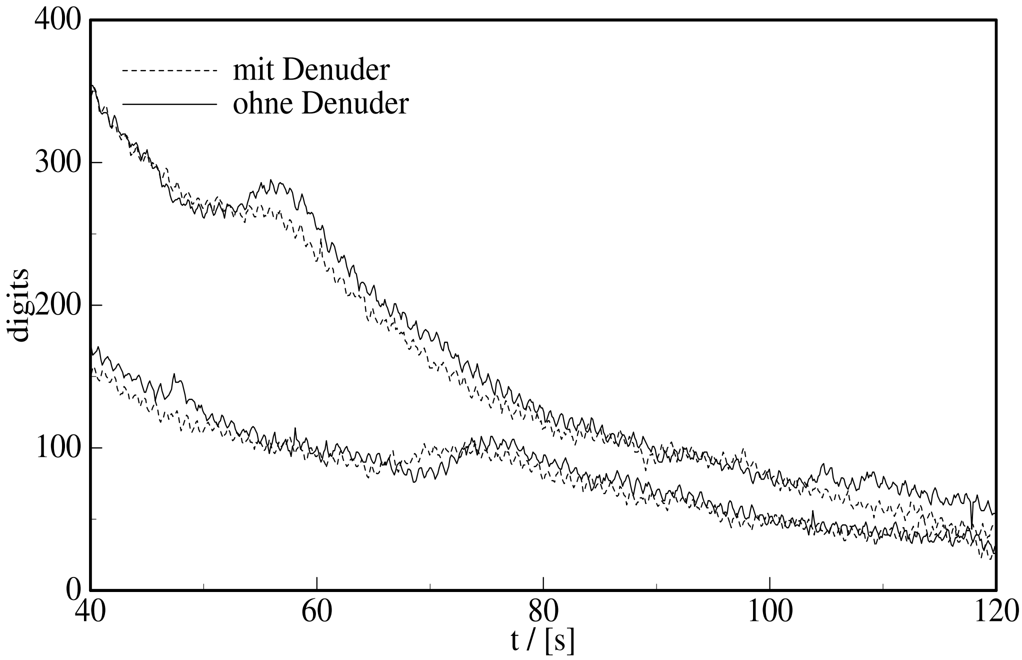


Abbildung 4.8: Bei einigen Experimenten wird ein zweiter Peak in den NO_2/N_2O_4 Chromatogrammen beobachtet. Das Beispiel hier bei 59wt% H_2SO_4 und 243 K. Der zweite Peak läßt sich nicht mit einem HONO-Denuder entfernen

Zur weiteren Analyse der Peakformen wird angenommen, daß sich alle Gleichgewichte des Schemas 4.18 vollständig einstellen. In diesem Fall muß der Transport von NO_2 und N_2O_4 nicht mehr getrennt behandelt werden. Stattdessen kann man den Transport der Pseudospezies $N_{IV} = NO_2 + 2\,N_2O_4$ betrachten. Mit der Definition von k' nach Gl. (2.15) ergibt sich dann

$$k' = \left(\frac{\partial n_l(\mathrm{N_{IV}})}{\partial n_g(\mathrm{N_{IV}})}\right)_z . \tag{4.22}$$

Die Mengen an N_{IV} in der Gas- und Flüssigphase sind dann an einem bestimmten Punkt in der Kapillare

$$n_g(\mathrm{N_{IV}}) = \frac{\pi r^2 \Delta z}{RT}\,[p(\mathrm{NO_2}) + 2p(\mathrm{N_2O_4})]\,; \tag{4.23}$$

$$n_l(\mathrm{N_{IV}}) = (m_l/l)\Delta z[H(\mathrm{NO_2})p(\mathrm{NO_2}) + 2H(\mathrm{N_2O_4})p(\mathrm{N_2O_4})]. \tag{4.24}$$

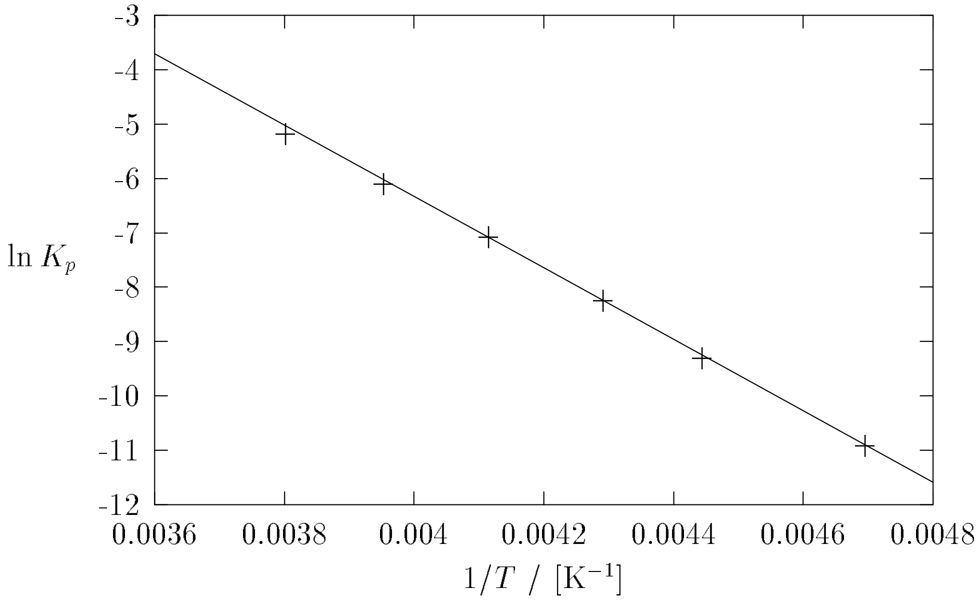


Abbildung 4.9: Dissoziationsgleichgewichtskonstante von N_2O_4 nach Harwood und Jones [129] mit Fitgerade nach Gl. (4.20)

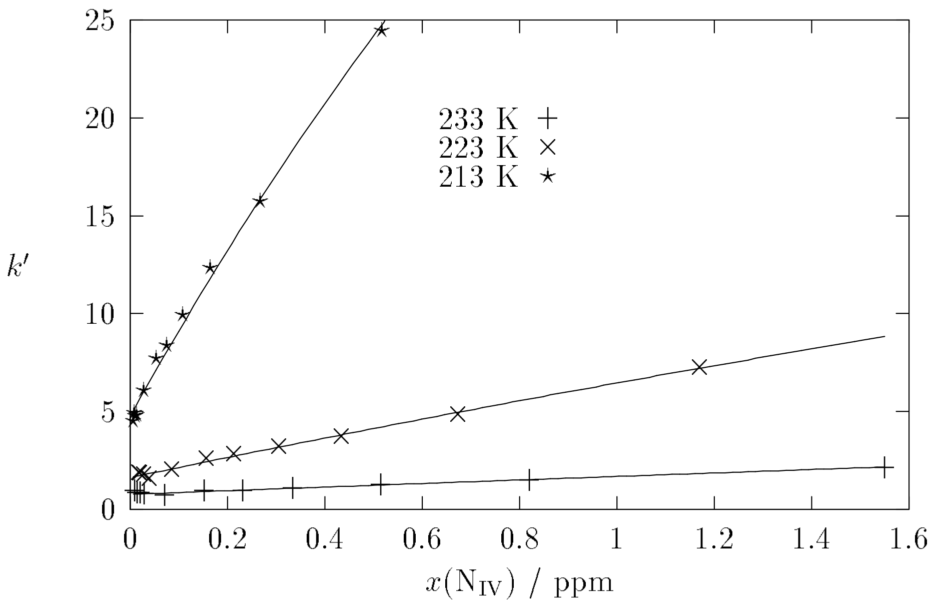


Abbildung 4.10: Nichtlineare Regression der Gl. (4.22) an die Peakmaximalagen bei dem Experiment mit 59wt% H_2SO_4

Tabelle 4.2: Löslichkeiten von NO_2 und N_2O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur und Schwefelsäurekonzentration. Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf die nichtlineare Regression

w wt%	h [μm]	T [K]	$H(NO_2)$ [mol kg^{-1}bar^{-1}]	$H(N_2O_4)$ [mol kg^{-1}bar^{-1}]
39	2,1	243	$0{,}5 \pm 0{,}1$	98 ± 10
		233	$2{,}6 \pm 0{,}1$	154 ± 4
		223	$7{,}7 \pm 0{,}3$	351 ± 7
		213	25 ± 3	1076 ± 47
		203	50 ± 7	4530 ± 162
59	1,1	243	$1{,}4 \pm 0{,}5$	347 ± 139
		233	$3{,}1 \pm 0{,}1$	252 ± 10
		223	$6{,}9 \pm 0{,}3$	417 ± 10
		213	$21{,}1 \pm 0{,}8$	951 ± 21
		203	65 ± 4	3335 ± 104
68	1,6	243	$0{,}5 \pm 0{,}2$	–
		233	$1{,}4 \pm 0{,}2$	33 ± 8
		223	$4{,}7 \pm 0{,}2$	77 ± 3
		213	$11{,}2 \pm 0{,}6$	207 ± 6
		203	37 ± 6	496 ± 31

Daraus erhält man mit den Gl. (4.20) und (4.22) für k' als Funktion des Mischungsverhältnis $x(N_{IV})$

$$k' = \frac{m_l RT}{\pi r^2 l} \, \frac{H(NO_2) + H(N_2O_4)\left(\sqrt{1 + \frac{8x(N_{IV})p_o}{K_p p^0}} - 1\right)}{\sqrt{1 + \frac{8x(N_{IV})p_o}{K_p p^0}}}. \tag{4.25}$$

Die Chromatogramme werden dann mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Peakmaximummethode ausgewertet. Hierzu wird angenommen, daß Gl. (4.25) jeweils auf die Peakmaxima angewendet werden kann. Die Löslichkeiten $H(NO_2)$ und $H(N_2O_4)$ werden als freie Fitparameter durch nichtlineare Regression bestimmt, siehe Abb. 4.10. Die auf diese Weise ermittelten Löslichkeiten sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Eine halblogarithmische Auftragung von H/H_0 der Gase NO_2 und N_2O_4 gegen $1/T$ ist in Abb. 4.11 dargestellt. In denjenigen Fällen, wo sich Geraden an die Meßpunkte anfitten ließen, wurden die Lösungsenthalpie und Entropie bestimmt, siehe Tab. 4.3.

Die Anwendbarkeit der Peakmaximummethode wurde durch Simulation der NO_2/N_2O_4-Peaks überprüft. Hierzu wird der Transport, wie in Kapitel 2.2.3 be-

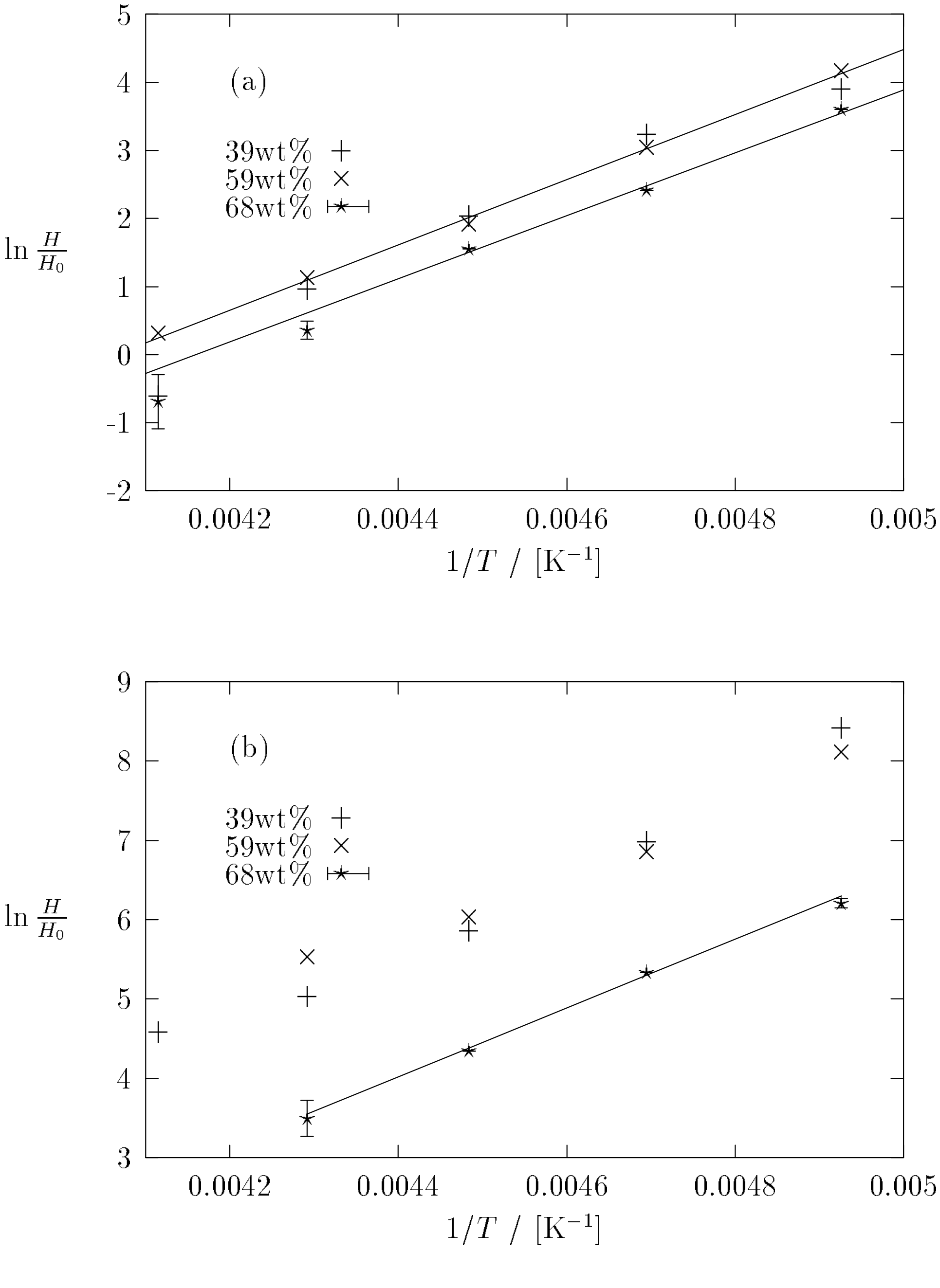


Abbildung 4.11: (a) Halblogarithmische Auftragung der Löslichkeit von NO_2. Die gezeichneten Geraden sind lineare Regressionen für die Experimente bei 59wt% und 68wt%. (b) Löslichkeiten von N_2O_4

Tabelle 4.3: Lösungsenthalpie und Entropie von NO_2 und N_2O_4 in Schwefelsäure. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die lineare Regression

	w wt%	$\Delta_s H$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_s S$ [J K^{-1}mol^{-1}]
NO_2	59	-39,9 $\pm$ 0,8	-162 $\pm$ 4
NO_2	68	-38,5 $\pm$ 0,2	-160 $\pm$ 8
N_2O_4	68	-36,0 $\pm$ 2,0	-125 $\pm$ 10

schrieben, durch einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen (2.38) dargestellt. k' wird mit Gl. (4.25) konzentrationsabhängig berechnet. Die Anzahl der Simulationszellen wird so gewählt, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Peaks erreicht wird. Die Löslichkeiten, die mit der Peakmaximummethode ermittelt wurden, werden als Eingangsdaten der Simulation verwendet. Ein Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Peaks ist in Abb. 4.12 dargestellt. Die simulierten Peaks geben wie die experimentellen Peaks die Abhängigkeit der Retentionszeit von der Injektionsmenge wieder. Allerdings beobachtet man bei den simulierten Peaks kein Tailing. Die Retentionszeiten der simulierten Peaks sind zu kürzeren Retentionszeiten hin verschoben. Der mit der Peakmaximummethode ermittelte Wert für die Löslichkeit von N_2O_4 ist daher als untere Grenze anzusehen. Aufgrund der Streuung der Retentionszeiten und damit der Unsicherheit der nichtlinearen Regression liegt der Fehler zur Bestimmung von $H(NO_2)$ bei 20%. Für $H(N_2O_4)$ ist der Fehler mit 30% noch größer, da der Fehler von K_p ebenfalls in die Rechnung mit eingeht.

4.2.3 Folgereaktionen in der Flüssigphase

Thermodynamik

Im folgenden ist nun zu klären, ob Folgereaktionen des NO_2/N_2O_4 in der kalten Schwefelsäure auftreten und wie diese das Auswerteverfahren beeinflussen würden. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 4.12 und 4.16 lassen sich mit den ermittelten Löslichkeiten und Literaturdaten berechnen. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 4.12 in der Flüssigphase ist in Molalitäten ausgedrückt

$$K_{1,l}(w,T) = \frac{b(HNO_3)b(HONO)}{b^2(NO_2)}. \tag{4.26}$$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion in der Gasphase wird mit Daten aus den JANAF Tabellen [130] berechnet, siehe Tab. 4.4. Dabei ist zu beachten, daß

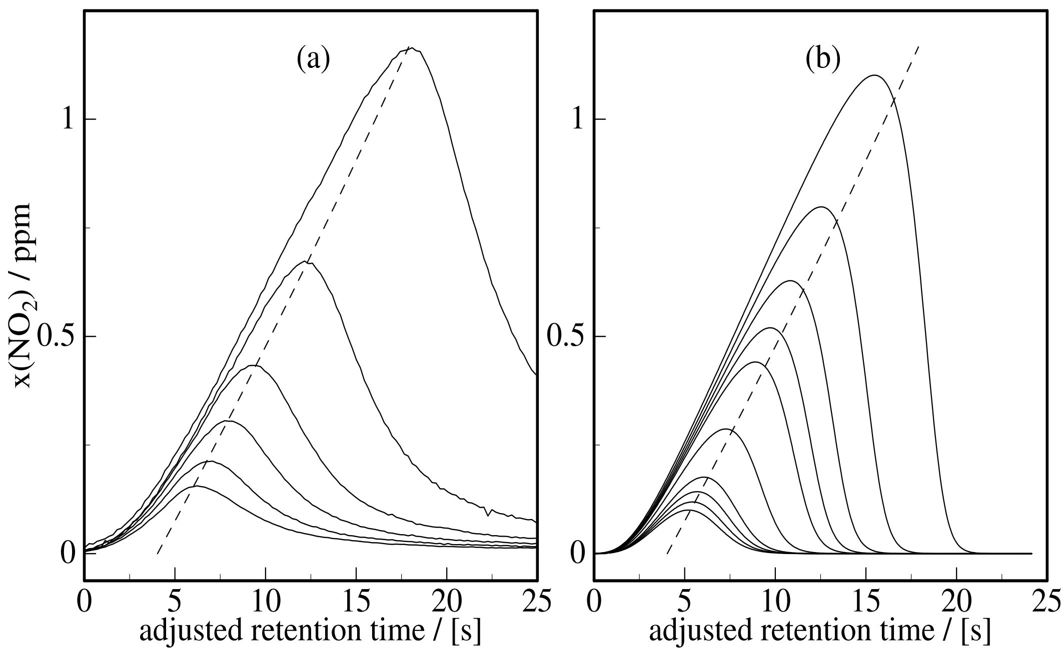


Abbildung 4.12: Vergleich von (a) experimentellen und (b) simulierten Peakformen bei 223 K und 59wt%. Die Simulation wurde mit 20 Zellen durchgeführt. Die NO_2 Injektionsmischungsverhältnisse sind 11.4, 15.1, 21.8, 36.4, 94.0 ppm bei den experimentellen Peaks und 1.4, 1.7, 2.1, 2.7, 5.0, 9.0, 11.4, 15.1, 21.8, 36.4 ppm bei den simulierten Peaks. Die gestrichelten Linien sind mit Gl. (4.25) berechnet worden. Sie geben die Lagen der experimentellen Peakmaxima wieder

HONO in der Gasphase sowohl in der cis als auch in der trans-Form vorliegt

$$\begin{aligned} K_{1,g} &= \frac{p(\mathrm{HNO_3})}{p^2(\mathrm{NO_2})p(\mathrm{H_2O})}[p(\text{cis-HONO}) + p(\text{trans-HONO})] \qquad (4.27) \\ &= K_{1,g}(\text{cis-HONO}) + K_{1,g}(\text{trans-HONO}). \end{aligned}$$

$K_{1,g}$(cis-HONO) und $K_{1,g}$(trans-HONO) lassen sich direkt aus den thermodynamischen Daten berechnen, siehe z.B. [89]. Im Temperaturbereich $T = 198 - 298$ K ergibt sich damit für $K_{1,g}$ die Fitfunktion

$$\ln K_{1,g} = \frac{4200,6\mathrm{K}}{T} - 17,026 - 0,779 \ln\left(\frac{T}{298,15\mathrm{K}}\right). \qquad (4.28)$$

Die Gleichgewichte in beiden Phasen sind über die Beziehung

$$K_{1,l} = \frac{H(\mathrm{HNO_3})H(\mathrm{HONO})}{H^2(\mathrm{NO_2})}\, p(\mathrm{H_2O})K_{1,g}. \qquad (4.29)$$

Tabelle 4.4: Thermodynamische Daten nach JANAF [130] zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten in der Gasphase

Substanz	$\Delta_f H$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_f S$ [J K^{-1}mol^{-1}]	c_p [J K^{-1}mol^{-1}]
NO_2	33,100	240,034	36,974
H_2O	-241,826	188,834	33,590
HONO (cis)	-76,735	249,416	45,354
HONO (trans)	-78,827	249,261	46,051
HNO_3	-134,306	266,400	53,336
$2\,NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HONO(cis)$	-35,415	-153,086	-8,848
$2\,NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HONO(trans)$	-37,507	-153,241	-8,151

miteinander verknüpft.

Die effektive Löslichkeit von HNO_3 kann aus Dampfdruckmessungen von Zhang *et al.* [45] abgeleitet werden. Im Temperaturbereich von $T = 190 - 230$ K geben sie den Dampfdruck von HNO_3 in der Form

$$\begin{aligned} \lg p(\mathrm{HNO_3}) &= \lg w(\mathrm{HNO_3}) + a_1(T) + a_2(T)w(\mathrm{H_2SO_4}) \\ &+ a_3(T)w(\mathrm{HNO_3}) \end{aligned} \tag{4.30}$$

mit

$$a_i = A_i + \frac{B_i}{T}$$

an. Mit $b(\mathrm{HNO_3}) = w(\mathrm{HNO_3})/M(\mathrm{HNO_3})$ und

$$H(\mathrm{HNO_3}) = \lim_{p \to 0} \left(\frac{\partial b(\mathrm{HNO_3})}{\partial p(\mathrm{HNO_3})} \right) \tag{4.31}$$

ist dann die effektive Löslichkeit

$$\ln \frac{H(\mathrm{HNO_3})}{H_0} = \frac{8497 - 2395w}{T} - 12,84 - 6,724w. \tag{4.32}$$

Einen Ausdruck für die physikalische Löslichkeit von HONO und die protonenkonzentrationsabhängige Gleichgewichtskonstante der Reaktion 4.16 kann man aus Löslichkeitsmessungen von HONO in Schwefelsäure nach Becker *et al.* [113] ableiten. Sie geben die effektive Löslichkeit

$$H_{\mathrm{eff}}(\mathrm{HONO}) = \frac{b(\mathrm{HONO}) + b(\mathrm{NO^+})}{p(\mathrm{HONO})} \tag{4.33}$$

$$H_{\mathrm{eff}}(\mathrm{HONO}) = H(\mathrm{HONO}) + H(\mathrm{HONO})K_{2,l} \tag{4.34}$$

von HONO in der Form

$$H_{\text{eff}}(\text{HONO}) = A\exp(100Bw) + D\exp(100Ew) \tag{4.35}$$

an. Dabei entspricht der erste Term der Gl. (4.34) dem ersten Term der Gl. (4.35), der physikalischen Löslichkeit. Ebenfalls entsprechen sich die zweiten Terme. Damit erhält man für den Temperaturbereich $T = 248 - 298$ K und den Konzentrationsbereich $w(H_2SO_4) = 0 - 67$wt% für die physikalische Löslichkeit

$$\ln \frac{H(\text{HONO})}{H_0} = \frac{4873 + 1286w}{T} - 12,45 - 9,15w \tag{4.36}$$

und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 4.16

$$\ln K_{2,l} = \frac{3029 - 4855w}{T} - 42,24 + 73,13w. \tag{4.37}$$

Bei 243 K ist $K_{1,g} = 1,52$ bar^{-1}. Damit ist in 39wt% Schwefelsäure $K_{1,l} = 4,3 \times 10^6$, falls $H(NO_2) = 0,5$ mol kg^{-1}bar^{-1} und $p(H_2O) = 2,5 \times 10^{-4}$ bar [62]. Im Gleichgewicht ist dann das Verhältnis $b(HNO_3)/b(NO_2) = 2,1 \times 10^3$. Mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration nimmt $K_{1,l}$ auf $6,5 \times 10^2$ bei 68wt% ab. Allerdings nimmt $K_{2,l}$ von $1,2 \times 10^{-4}$ in 39wt% auf 583 in 68wt% zu.

Nimmt man einmal an, die Gleichgewichte 4.12 und 4.16 würden sich ähnlich schnell wie die Lösungsgleichgewichte einstellen, dann wäre die Gesamtkonzentration Stickstoff in der Flüssigphase

$$\begin{aligned} b(\text{N}) &= b(\text{NO}_2) + 2b(\text{N}_2\text{O}_4) + b(\text{NO}^+) + b(\text{HONO}) + b(\text{HNO}_3), \\ &= b(\text{NO}_2) + 2b(\text{N}_2\text{O}_4) + 2b(\text{NO}^+) + 2b(\text{HONO}). \end{aligned} \tag{4.38}$$

Unter Einbeziehung der Phasengleichgewichte und der Gleichgewichtskonstanten erhält man

$$\begin{aligned} b(\text{N}) &= H(\text{NO}_2)p(\text{NO}_2) + 2H(\text{N}_2\text{O}_4)p(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &+ 2H(\text{NO}_2)p(\text{NO}_2)\sqrt{K_{1,l} + K_{1,l}K_{2,l}}. \end{aligned} \tag{4.39}$$

Die sofortige Einstellung der Flüssigphasengleichgewichte würde sich wie eine Zunahme der effektiven Löslichkeit von NO_2 auswirken. Der effektive Henrykoeffizient ist dann

$$H_{eff}(\text{NO}_2) = H(\text{NO}_2)\left(1 + 2\sqrt{K_{1,l} + K_{1,l}K_{2,l}}\right). \tag{4.40}$$

In dem oben angegebenen Beispiel beträgt $H_{eff}(NO_2) = 2074$ mol kg^{-1}bar^{-1} in 39wt% H_2SO_4. Falls sich die Gleichgewichte sehr schnell einstellen würden, wäre der NO_2 Peak bei sehr viel höheren Retentionszeiten zu erwarten.

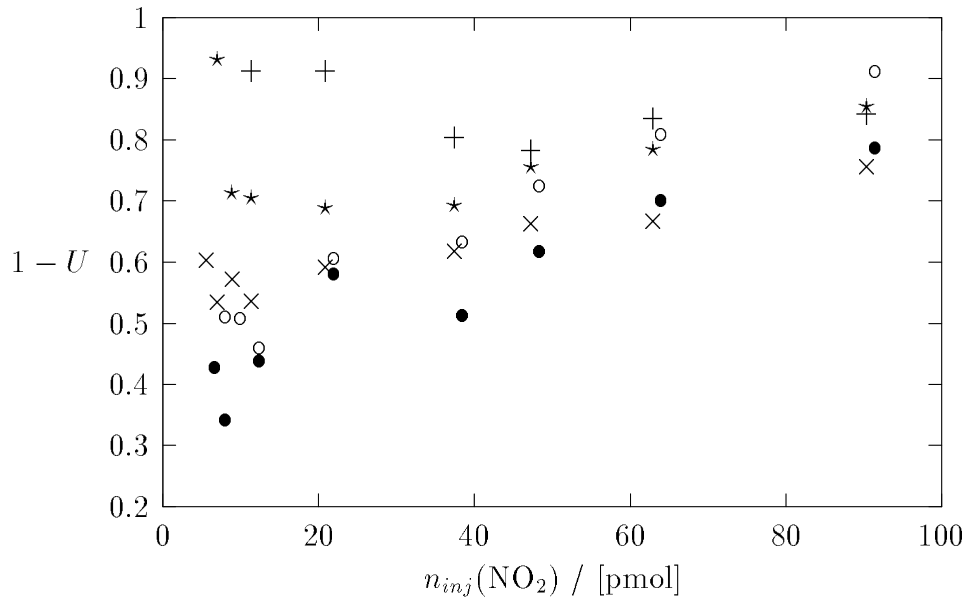


Abbildung 4.13: Restanteil von NO_2 bei der Reaktion mit 59wt% H_2SO_4 bei + 243, × 233, ⋆ 223, ∘ 213 und • 203 K

Kinetik

Derjenige Anteil des NO_2, der zu HONO und HNO_3 abreagiert, verschwindet aus dem NO_2 Peak. Die Peakflächen aller NO_2-Peaks wurden durch Integration bestimmt. Daraus ergibt sich die wieder eluierte NO_2 Menge $n_{elu}(NO_2)$. Aufgrund des starken Tailings der Peaks ist diese allerdings schwierig zu bestimmen. Bei bekannter Injektionsmenge kann daraus der Restanteil (U = Umsatz)

$$1 - U = \frac{n_{elu}(NO_2)}{n_{inj}(NO_2)} \qquad (4.41)$$

berechnet werden. Die Abhängigkeit des nicht abreagierten Anteils von der Injektionsmenge $n_{inj}(NO_2)$ ist in Abb. 4.13 dargestellt. Bei einer Reaktion 2. Ordnung wäre zu erwarten gewesen, daß der Restanteil mit zunehmender Konzentration abnimmt, ein solcher Trend ist jedoch nicht zu beobachten. Eine Aussage über Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeit für den tatsächlich beobachteten NO_2 Verlust durch unbekannte Reaktion(en) läßt sich daher nicht treffen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr langsam verglichen mit der Aufenthaltszeit des NO_2 in der Säule. Die Vernachlässigung der Folgereaktionen bei der Auswertung scheint daher gerechtfertigt zu sein.

4.2.4 Diskussion

Aufgrund der geringen physikalischen Löslichkeit von NO_2 wird atmosphärisches Schwefelsäureaerosol keine physikalische Senke für dieses Spurengas sein. Durch die nachfolgenden Flüssigphasenreaktionen wird allerdings die effektive Löslichkeit erhöht. Bei 203 K in 83wt% H_2SO_4 liegt das Gleichgewicht ganz auf Seiten der Produkte NO^+ und HNO_3. Wenn sich das Gleichgewicht in der Atmosphäre ausreichend schnell einstellen kann, beträgt der effektive Henrykoeffizient nach Gl. (4.40) $H_{eff}(NO_2) = 2,4 \times 10^4$ mol kg^{-1}bar^{-1}. Das Verteilungsverhältnis ist dann nach Gl. (4.8) für das Aerosol aus Abschnitt 4.1.2 ca. $2,5 \times 10^{-6}$, somit ist das Aerosol auch dann keine nennenswerte chemische Senke für NO_2 in der Gasphase.

In Aerosolen mit weniger als 55wt% H_2SO_4 ist HONO das Hauptreaktionsprodukt. Sie wird aufgrund der geringen Löslichkeit wieder an die Gasphase abgegeben. Die durchgeführten Experimente lassen den Schluß zu, daß die HONO Bildung langsam erfolgt, Reaktionsordnung und Geschwindigkeit lassen sich jedoch nicht bestimmen. Durch selektiven Nachweis von HONO, N_2O und anderen Reaktionsprodukten mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer wird dies zukünftig eventuell möglich sein.

In der oberen Troposphäre liegt die Lebensdauer von NO_2 bei 0,4 Tagen, sie wird im wesentlichen durch die Reaktion mit OH-Radikalen bestimmt [2]. Eventuelle Reaktionen in der Flüssigphase mit anderen Substanzen müßten daher aufgrund des geringen Henrykoeffizienten von NO_2 sehr schnell sein, um eine bedeutende Rolle spielen zu können.

Anhang A

Methoden

A.1 Ionenchromatographie

Zur Durchführung anionenchromatographischer Analysen stand ein HPLC System mit manuellem 6 Wegeinjektionsventil (Rheodyne) mit 300 μl Probenschleife, Leitfähigkeitsdetektor (Waters 430) und Integrator (Waters 740) zur Verfügung. Sämtliche Analysen wurden mit einer IC-PAK Säule (Waters) mit wässeriger 1 mmol l^{-1} Kaliumphthalatlösung als Eluenten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Flußrate betrug 1,2 ml min^{-1}.

Zur Herstellung des Eluenten werden 1 mmol Kaliumphthalat in einen Maßkolben eingewogen. Es werden dann 50 ml Acetonitril zugesetzt, um Bakterienbefall zu vermeiden. Anschließend wird mit Milli-Q Wasser (18,2 MΩcm) auf 1 l aufgefüllt. Der Eluent wird anschließend zur Entgasung und Beseitigung von Partikeln durch eine hydrophile 0,45 μm Membran vakuumfiltriert und unter Helium aufbewahrt.

Die Injektion der Probe wird durch mindestens 2 malige vollständige Füllung der Probenschleife durchgeführt. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen lassen sich die Ionen Cl^- (2,5 min), NO_2^- (3,5 min), NO_3^- (5,8 min) und SO_4^{2-} (7,2 min) nebeneinander bestimmen. In Klammern sind die Retentionszeiten angegeben. Zur Kalibrierung werden 5 Eichlösungen im Bereich 5 – 100 μmol l^{-1} zweimal vermessen. Sie werden durch Verdünnen einer Stammlösung von 0,01 mol l^{-1} hergestellt. Um ein Driften der Basislinie während der Analyse zu vermeiden, verwendet man nach Möglichkeit den entsprechenden Eluenten zur Aufnahme der Analysensubstanz und zur Herstellung der Eichlösungen. Der Fehler des Analysenverfahrens liegt bei 3%. Die Nachweisgrenze liegt bei 2,5 μmol l^{-1}.

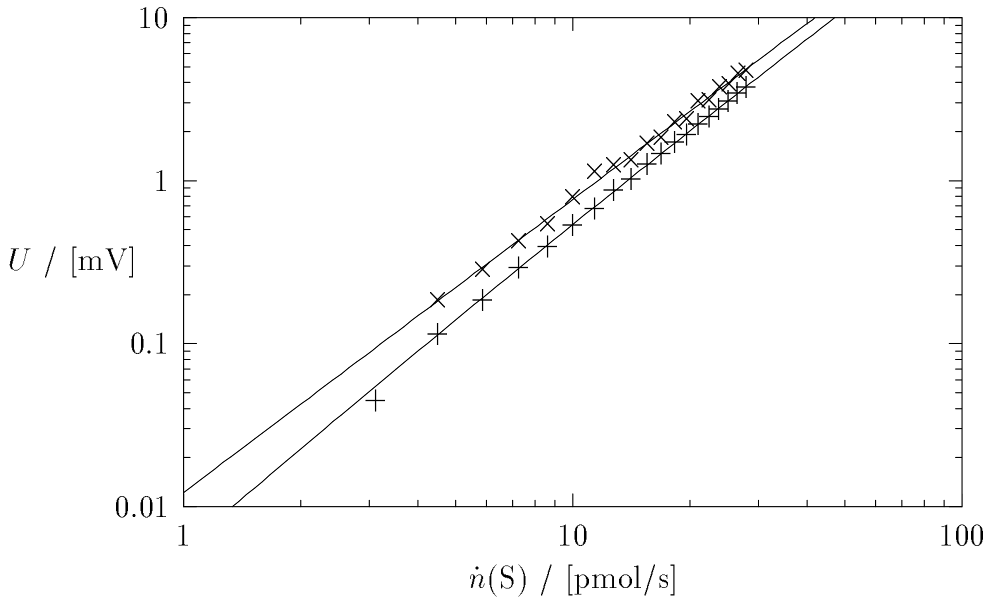


Abbildung A.1: Vergleich der Kalibrierkurven des flammenphotometrischen Schwefeldetektors mit H_2 (+) und SF_6 dotiertem H_2 (×) als Brenngas. Probengasfluß 190 ml/min, H_2-Fluß 210 ml/min

A.2 Spurengasanalytik

A.2.1 SO_2

Zum Nachweis von SO_2 wurde ein flammenphotometrischer Schwefeldetektor (Bendix) verwendet. Der Nachweis beruht auf der Bildung von S-Atomen in einer reduzierenden Wasserstoffflamme. Diese rekombinieren dann unter Aussendung von Licht bei u.a. 394 nm, das mit einem Photomultiplier mit vorgeschaltetem Interferenzfilter nachgewiesen wird [131]:

$$2\,\mathrm{S} \rightarrow \mathrm{S}_2^* \rightarrow \mathrm{S}_2 + h\nu$$

Weitere Details des Detektors sind in [52] beschrieben. Bedingt durch den oben beschriebenen Mechanismus ist der Detektor nichtlinear. Die Kalibrierung wird mit einem SF_6/Luftgemisch genau definierter Zusammensetzung im ppm Bereich durchgeführt. Mit einem Massenflußregler wird in den Detektor von der Prüfgasmischung ein definierter Massenfluß $\dot{n}(\mathrm{S})$ eingeleitet und das Meßsignal U registriert. Davon wird das Nullsignal U_0 abgezogen.

In der doppelt logarithmischen Auftragung (Abb. A.1) erkennt man, daß die Funktion

$$\ln(U - U_0) = a_1 + a_2 \ln \dot{n}(\mathrm{S}) + a_3[\ln \dot{n}(\mathrm{S})]^2 \tag{A.1}$$

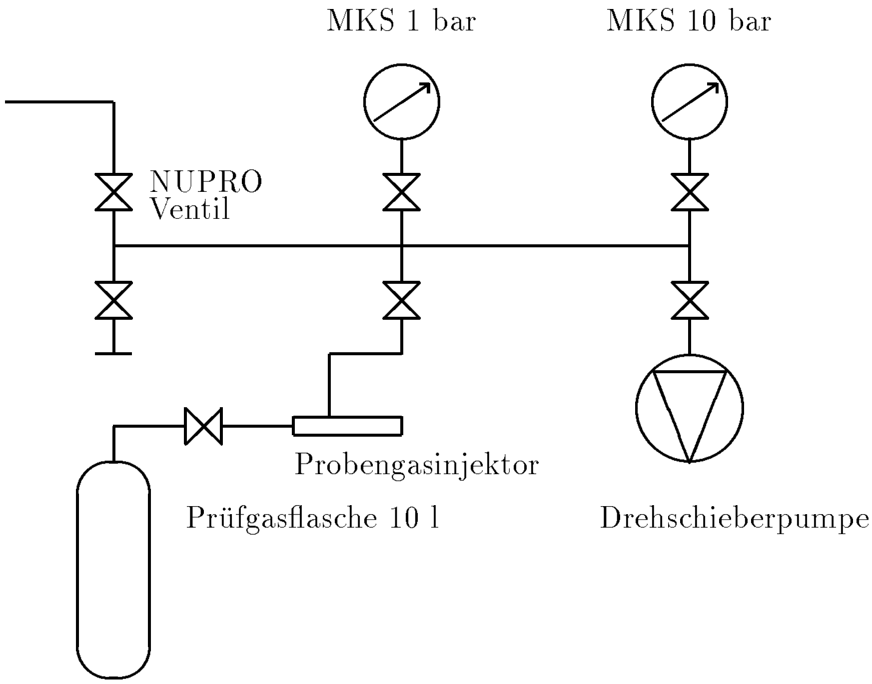


Abbildung A.2: Schema des Pumpstandes zur Herstellung von stabilen Prüfgasen definierter Zusammensetzung

eine geeignete Ausgleichsfunktion für die Kalibrierpunkte darstellt. Zur Umrechnung des Meßsignals in $\dot{n}(\mathrm{S})$ wird die Umkehrfunktion benötigt, sie ist

$$\dot{n}(\mathrm{S}) = \mathrm{sgn}(U - U_0) \exp\left[\sqrt{\left(\frac{a_2}{2a_3}\right)^2 + \frac{\ln|U - U_0| - a_2}{a_3}} - \frac{a_2}{2a_3}\right]. \qquad (\mathrm{A.2})$$

Mit der sgn Funktion wird das Vorzeichen des Rauschens rekonstruiert.

Aufgrund der Nichtlinearität des Detektors beobachtet man ein ungewöhnliches Signal/Rauschen Verhalten im $\dot{n}(\mathrm{S})$ Signal, siehe Abb. 3.23: Das Rauschen nimmt mit der Signalhöhe ab. Daher kann das Signal/Rausch Verhältnis durch Dotierung des Brenngases mit SF_6 verbessert werden [132]. Hierzu wurde in einigen Messungen mit 34 ppb SF_6 dotierter Wasserstoff (Messer Griesheim) verwendet. An dem Vergleich beider Kalibrierkurven mit und ohne Dotierung sieht man, daß die Steigung der Kurve mit Dotierung geringer ist, siehe Abb. A.1. Der Fitparameter a_2, der aufgrund des Chemilumineszenzmechanismus theoretisch 2 betragen sollte, verringert sich von 2,05 auf 1,8. Die Rauschbreite des $\dot{n}(\mathrm{S})$ Signals verringert sich dadurch um 30%.

Die zur Kalibrierung benötigten SF_6/Luft Gemische werden an einem Pumpstand hergestellt, dessen Aufbau in Abb. A.2 skizziert ist. Mit dem Pumpstand lassen sich handelsübliche Prüfgasflaschen (Messer Griesheim, Volumen 10 l, Aluminium mit desaktivierter Innenoberfläche) über einen speziellen NW16 Anschlußstutzen evakuieren und mit max. 10 bar befüllen. Bei einem Fülldruck unterhalb 5 bar können die Gase direkt ohne Druckminderer über einen Massenflußregler entnommen werden. Zur Befüllung wird die Flasche zunächst mehrmals mit dem entsprechenden Matrixgas gespült. Die Flasche wird dann mit dem Matrixgas auf Atmosphärendruck gebracht. Das Hauptventil der Prüfgasflasche wird dann verschlossen. Zwischen der Prüfgasflasche und dem Pumpstand wird ein spezieller Probengasinjektor eingebaut. Dieser gestattet es über ein Septum das Spurengas direkt mit einer gasdichten Spritze (Precision Sampling Corp.) aus einer Druckdose in die Prüfgasflasche zu injizieren. Alternativ können in einem Glaskolben Vorverdünnungen im Prozentbereich hergestellt werden, die über ein Septum aus dem Kolben entnommen werden. Anschließend wird die Prüfgasflasche mit dem Matrixgas bis zum gewünschten Druck beaufschlagt. Dieses Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen ist natürlich nur bei nicht reaktiven und nicht mit der Flaschenwand wechselwirkenden Spurengasen anwendbar. Das Volumen der Prüfgasflasche muß bekannt sein, es kann durch Anwendung des idealen Gasgesetzes mit einem Vergleichsvolumen bestimmt werden.

A.2.2 O_3

Da Ozon als reaktives Spurengas normalerweise nicht gaschromatographisch bestimmt wird, ist für Ozon kein geeigneter GC Detektor käuflich erhältlich. Daher wurde ein von Schurath *et al.* [133] beschriebener Ozon-Oberflächenchemilumineszenzdetektor weiterentwickelt. Dieses Gerät zeichnet sich durch eine hohe Nachweisempfindlichkeit und eine extrem kleine Zeitkonstante aus. Es wird schwerpunktmäßig für Ballonsondierungen des Ozonhöhenprofils und für vertikale Ozonflußmessungen verwendet. Der Nachweis des Ozons beruht auf der chemilumineszenten Reaktion mit 7-(*N,N*-Diethylamino)-4-methylcoumarin (Lambda Physik, Handelsname Coumarin 47). Hierbei wird das ozonhaltige Probengas mit einem Kleinventilator an einem Dünnschichtchromatographieplättchen vorbeigesaugt, das mit dem Farbstoff imprägniert ist. Die Photonen der Chemilumineszenzreaktion im Bereich von 440-550 nm werden mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Es handelt sich um kein absolut messendes Verfahren, eine Kalibrierung ist daher erforderlich. Außerdem nimmt mit der Zeit die Empfindlichkeit durch Abbau des Farbstoffs ab. Mit dem bisherigen Detektor kann man Ozonkonzentrationen bis in den ppt Bereich messen, allerdings ist die Massenflußempfindlichkeit wegen der hohen Probengasflußrate von 100 l min^{-1} gering. Da bei den eigenen Experimenten Flußraten von maximal 100 ml min^{-1} auftreten, mußte die Massenflußempfindlichkeit um den Faktor 1000 verbessert werden. Dies gelingt durch Minimierung des Volumens zwischen Photomultiplier und Farbstoffplättchens auf

0,48 ml. Die Zeitkonstante des Detektors beträgt dann bei 100 ml min^{-1} Flußrate 0,29 s.

Eine Explosionsskizze des weiterentwickelten Detektors ist in Abb. A.3 dargestellt. Das neukonstruierte Detektorunterteil besteht aus einem schwarzen PVC Zylinder, in den in eine zentrische Bohrung ein Seitenfensterphotomultiplier (Hamamatsu 931 B) eingesetzt wird. Vor dem lichtempfindlichen Fenster des Photomultipliers befindet sich eine Gewindebohrung, in die der Träger mit dem Farbstoffplättchen (Durchmesser 19 mm) eingeschraubt wird. Diese Plättchen werden aus einer Polyamidplatte, die mit Kieselgel 60 beschichtet ist, mit einer Nagelschere ausgeschnitten. Der Farbstoff wird mit einer methanolischen Lösung aufpipettiert, so daß sich auf jedem Plättchen 1 mg Farbstoff befindet. Durch zwei seitliche Bohrungen sind PFA-Teflonschläuche zur Probengaszu- und abführung eingesetzt. Diese Schläuche sind mit schwarzem Schrumpfschlauch ummantelt und auf eine Windung aufgerollt. Sie dienen so als Lichtfalle. Das Probengas wird durch eine Quarzkapillarsäule in den Detektor geleitet, die bis zur Reaktionskammer in den Zuleitungsschlauch eingeschoben ist. Durch den äußeren Zuleitungsschlauch kann zusätzliches Make-up Gas zugeführt werden. Der Photomultiplier ist mit einem O-Ring lichtdicht in den Detektorsockel eingepaßt. Die für den Photomultiplier benötigte Hochspannung wird mit einem Burle Pf 1042 Modul aus einer Versorgungsspannung von 12 – 15 V bereitgestellt. Neben den Versorgungsspannungsanschlüssen (rot und schwarz) und dem Signalausgang besitzt das Modul einen Steueranschluß (gelb), mit dem, mit einem regelbaren Widerstand von 0 - 2 KΩ mit Masse verbunden, die Hochspannung eingestellt werden kann. Bei einer Betriebsspannung von 13,5 V wurde die Hochspannung auf 900 V eingestellt. Der Photomultiplierstrom wird mit einem Keithley Microvoltmeter als Spannung gemessen, die an einem 268 KΩ Widerstand abfällt. Das niederohmige Ausgangssignal des Microvoltmeters wird über einen A/D Wandler mit einem Computer weiterverarbeitet.

Zur Kalibrierung des Detektors wird eine Ozonquelle und ein absolut messendes Ozonmeßgerät benötigt. Hierzu steht eine UV-Langwegabsorptionsstecke und eine Ozonprüfgasquelle zur Verfügung, der mechanische Aufbau ist in [134] beschrieben. Der Ozongenerator besteht aus einem Leichtmetallblock, der eine elliptisch ausgebohrte inwandig polierte Kammer umschließt. In der einen Brennachse der Kammer befindet sich eine Hg-Niederdrucklampe, in der anderen ein mit synthetischer Luft durchströmtes Quarzrohr. Durch UV-Strahlung bei 184 nm entstehen Sauerstoffatome, die zu Ozon reagieren:

$$\begin{aligned}
\mathrm{O_2} + h\nu &\rightarrow 2\,\mathrm{O}\cdot \\
\mathrm{O}\cdot + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} &\rightarrow \mathrm{O_3} + \mathrm{M} \\
\mathrm{O}\cdot + \mathrm{O_3} &\rightarrow 2\,\mathrm{O_2}
\end{aligned}$$

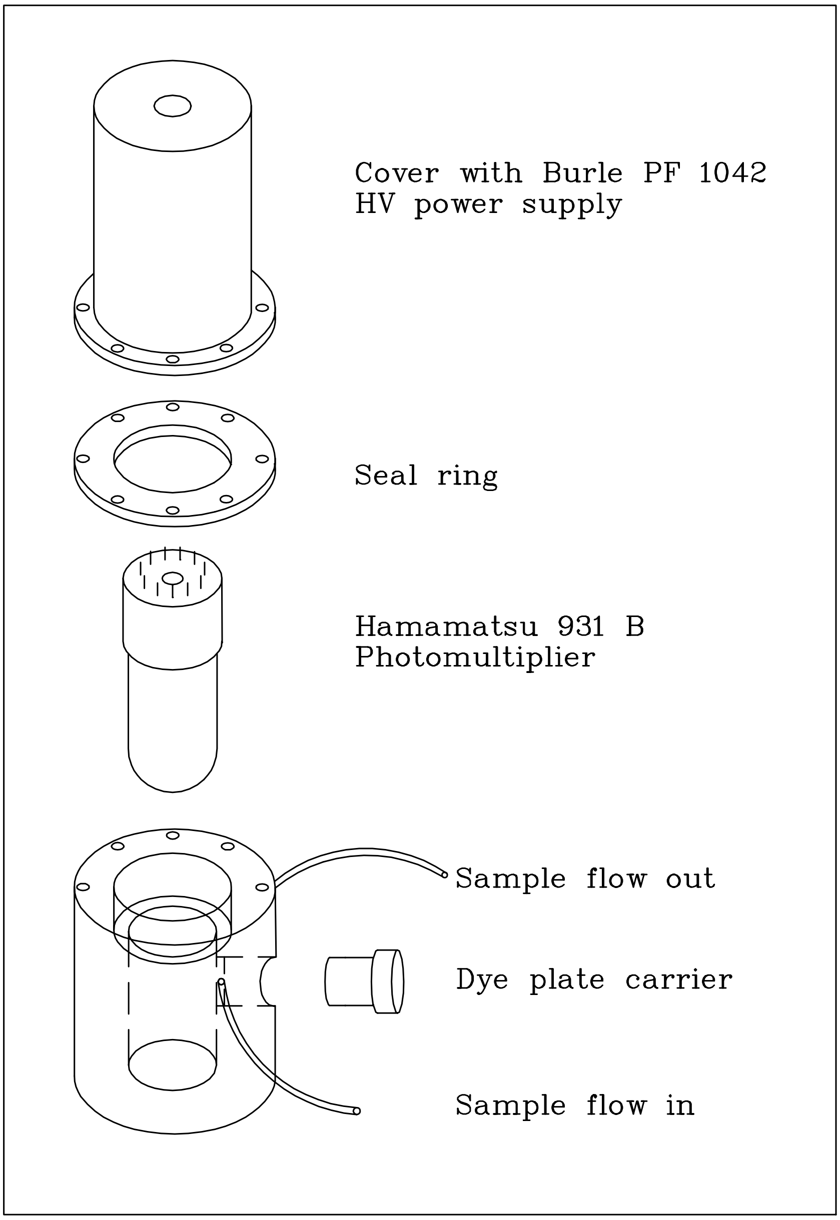


Abbildung A.3: Explosionsskizze des Ozon-Chemilumineszenzdetektors

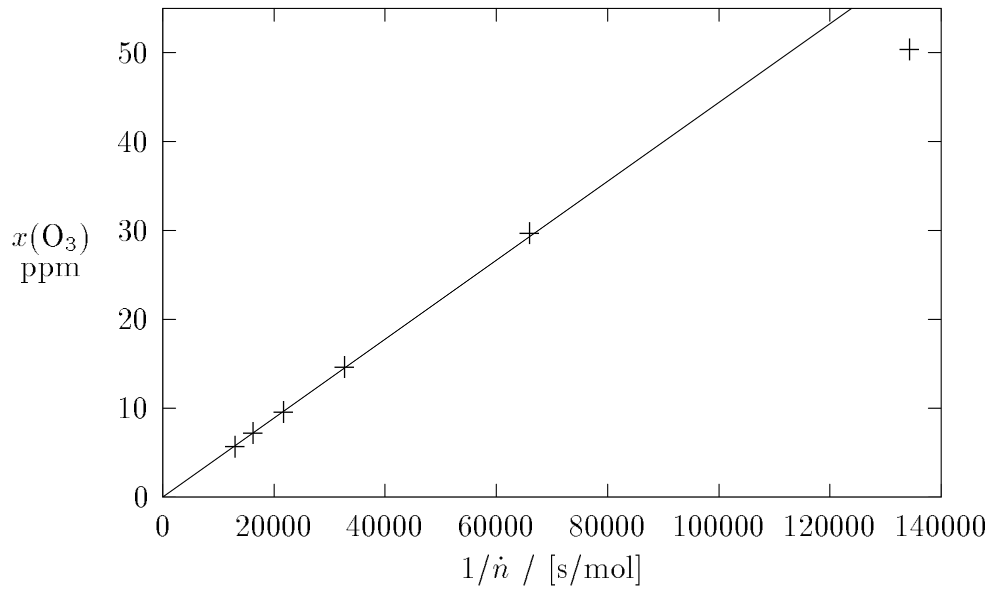


Abbildung A.4: Ozonkonzentration im Prüfgas als Funktion des reziproken Luftmassenflusses im Prüfgasgenerator. Bei sehr hohen Ozonkonzentrationen gewinnt die Rückreaktion der Ozonmoleküle mit Sauerstoffatomen an Bedeutung, weshalb der oberste Punkt von der Geraden abweicht

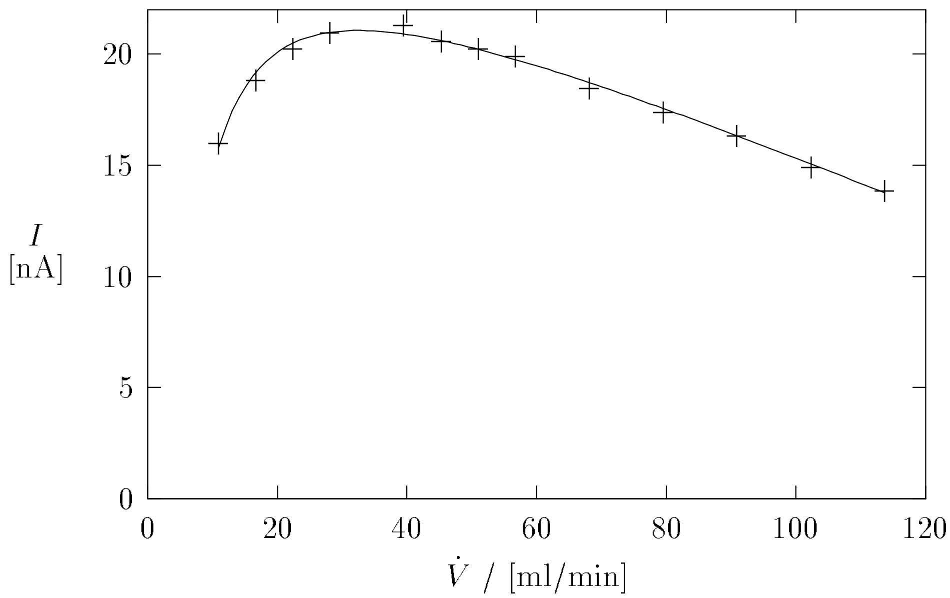


Abbildung A.5: Flußratenabhängigkeit des Meßsignals des Ozondetektors bei konstantem Ozonmassenfluß

Die Rückreaktion des Ozons spielt nur bei hohen Ozonkonzentrationen eine Rolle. Mit einem Abschirmrohr aus Messing kann die UV Intensität reduziert werden. Bei voll geöffnetem Abschirmrohr wurde die gebildete Ozonmenge in Abhängigkeit vom Trägergasmassenfluß bestimmt. Durch Auftragung des Ozonmischungsverhältnisses gegen den reziproken Massenfluß erhält man eine Gerade, siehe Abb. A.4. Daraus ergibt sich, daß die UV-Lampe $4,4 \times 10^{-10}$ mol s^{-1} Ozonmoleküle in Luft erzeugt.

Bei der Ozonkonzentrationsmessung in der UV-Langwegabsorptionszelle nutzt man die Tatsache aus, daß Luft bei einer Wellenlänge von 253,7 nm nicht, Ozon jedoch sehr stark absorbiert. Das UV-Licht wird durch eine Hg-Niederdrucklampe erzeugt und tritt durch einen schmalen Spalt in die Meßröhre (l = 1,5 m) ein. Durch ein Umkehrprisma am anderen Ende der Röhre wird das Licht auf einen UV-empfindlichen Photomultiplier mit vorgeschaltetem Interferenzfilter geleitet. Der effektive Lichtweg im Prüfgas beträgt 3,100 m. Die Ozonkonzentration bzw. das Mischungsverhältnis lassen sich dann aus dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma_\lambda l \, {}^1N = \frac{\sigma_\lambda \, l \, p x(\mathrm{O_3})}{kT} \tag{A.3}$$

und dem bekannten Absorptionsquerschnitt $\sigma_\lambda = (1,147 \pm 0,016) \times 10^{-21}$ m^2 berechnen. Die Nachweisgrenze der Absorptionszelle ist durch das Rauschen des Intensitätssignals festgelegt. Bei kleinen Konzentrationen liegt der absolute Fehler bei 3 ppb. Bei höheren Konzentrationen ist der Fehler der Konzentrationsbestimmung durch den Fehler des Absorptionsquerschnittes bestimmt.

Aufgrund des Verbrauchs des Farbstoffs durch die Reaktion mit Ozon, ist der Oberflächenchemilumineszenzdetektor nicht für Dauerstrichmessungen bei hohen Konzentrationen geeignet. Leitet man einen konstanten Massenfluß Ozon in den Detektor und beobachtet gleichzeitig die Chemilumineszenzintensität, so stellt man fest, daß die Intensität zunächst sehr schnell, dann aber nur langsam abnimmt. Zunächst werden wahrscheinlich aktive Farbstoffmoleküle an der Oberfläche abgebaut. Deshalb wurden die eingesetzten Farbstoffplättchen zunächst mit Ozon vorbehandelt, um eine höhere Stabilität zu erreichen.

Durch Variation des Make-up Gasflusses bei konstantem Ozon Massenfluß wurde die Flußratenempfindlichkeit des Ozondetektors untersucht, siehe Abb. A.5. Das Empfindlichkeitsoptimum auf den Ozonmassenfluß liegt bei 30 ml/min und nimmt zu höheren Flußraten geringfügig ab.

Zur Kalibrierung des Detektors wird direkt mit einem 6-Wegeventil mit 100 μl Probenschleife ozonhaltige Luft in den Detektor injiziert, siehe Abb 3.17. Die Ozonkonzentration wird dann mit der Absorptionsstrecke gemessen. Bei der Injektion erhält man schmale Peaks, siehe Abb. A.6, deren Fläche durch Anfitten einer EMG-Funktion (Abschnitt A.3.3) bestimmt wird. In einer doppeltlogarithmischen

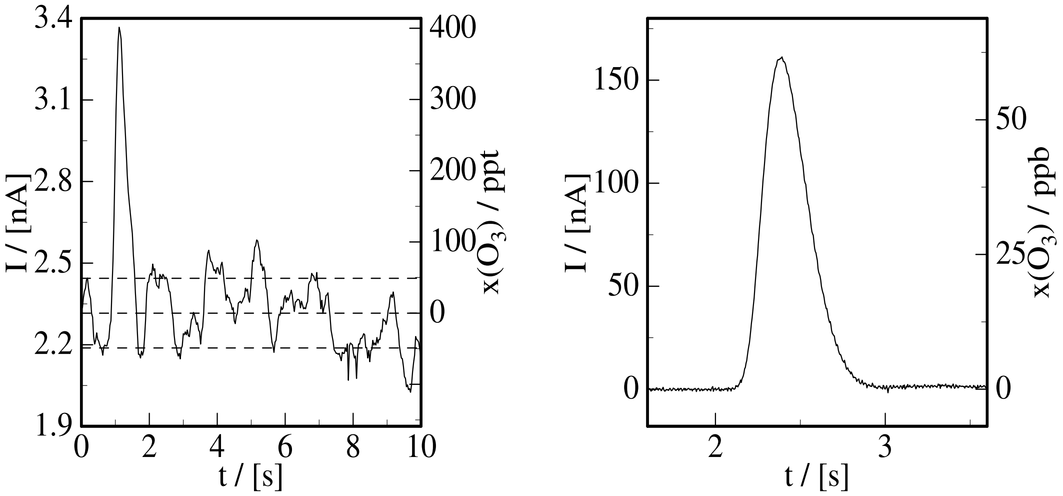


Abbildung A.6: Links: Ozonpeak nahe der Nachweisgrenze. Die gestrichelten Linien geben den Mittelwert und die Standardabweichung des Rauschens an. Rechts: Ozonpeak bei höheren Konzentrationen

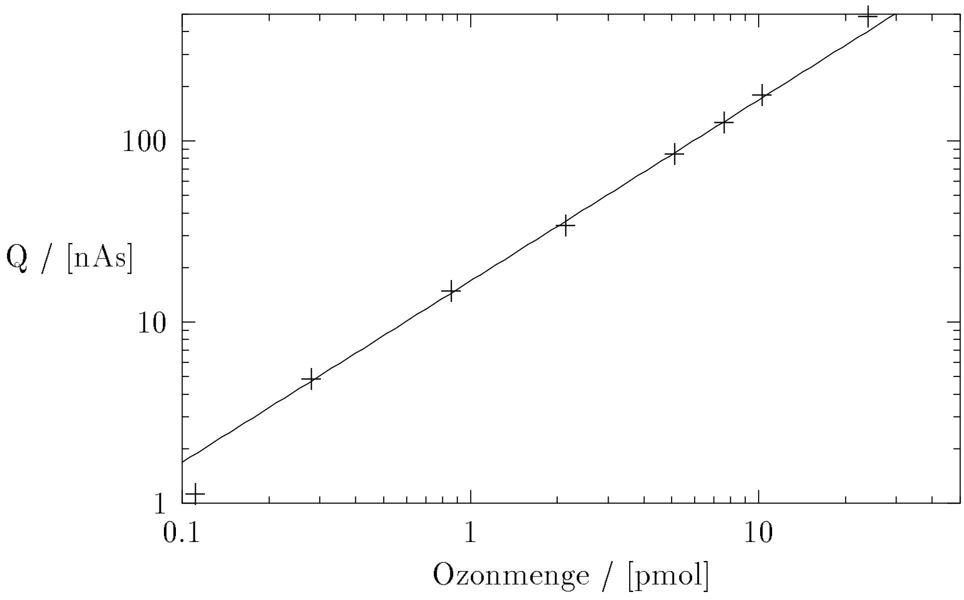


Abbildung A.7: Kalibrierung des Ozondetektors durch Injektion von Ozon mit dem 6-Wegeventil. Doppeltlogarithmische Auftragung der Peakfläche gegen die Injektionsmenge

Auftragung der Peakfläche gegen die injizierte Ozonmenge erhält man eine Gerade mit Steigung 1, siehe Abb. A.7.

Die Nachweisgrenze des Systems Chemilumineszenzdetektor-Probenaufgabe wird durch Injektion einer geringen Ozonmenge in den kalibrierten Detektor bestimmt. Die Nachweisgrenze eines Detektors ist diejenige Menge einer Substanz, die ein Signal erzeugt, das dreimal größer ist als die Rauschbreite. In diesem Fall kann man mit 99,9% Sicherheit davon ausgehen, daß das beobachtete Signal nicht auf ein zufälliges Ereignis zurückzuführen ist, siehe Abb. A.6. Bei einem Gesamtfluß von 100 ml/min liegt die Nachweisgrenze bei 150 ppt.

A.2.3 NO/NO_2

Der Nachweis von NO beruht auf der chemilumineszenten Reaktion von Ozon mit NO

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2,$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu.$$

Das im nahen Infrarot ($\lambda > 600$ nm) emittierte Licht wird mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Bei Ozonüberschuß ist das Photomultipliersignal direkt proportional zum NO Mischungsverhältnis im Probengasstrom. Weitere Einzelheiten des Verfahrens sind in [135] beschrieben. Der Aufbau des Detektors ist in Abb. A.8 dargestellt. In einer mit einem Rotfilter verschlossenen Reaktionskammer wird das Probengas mit ozonhaltigem Sauerstoff vermischt. Die Kammer wird bei niedrigem Druck betrieben, um Stoßlöschung des angeregten NO_2 zu vermeiden. Zur Unterdrückung des Dunkelstroms wird der Photomultiplier gekühlt. Er liegt bei einer Photomultiplierspannung von 900 V bei 0,7 nA. Nach Einschalten des Ozonisators nimmt das Nullsignal aufgrund des Ozonkammerleuchtens auf 8 nA zu. Der Detektor wird bei einem Probengasfluß von 25 ml min^{-1} und einem Sauerstofffluß von 8,5 ml min^{-1} betrieben. Bei maximaler Saugleistung erhält man unter diesen Bedingungen eine optimale Detektorempfindlichkeit. Der Kammerdruck beträgt dann 0,48 torr.

Das für die in Kapitel 4.2 beschriebenen Experimente benötigte NO_2 wird durch die Reaktion

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

aus reinem NO und Sauerstoff hergestellt. Die hierzu verwendete Glasapparatur wird mehrmals evakuiert und ausgeheizt, um anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. In einer Mischkugel von 1 l Inhalt wird ein Sauerstoffstrom von 60 ml min^{-1} mit einem NO-Strom von einigen ml min^{-1} vermischt. Das gebildete NO_2 wird dann im überschüssigen Sauerstoffstrom in einer mit ca. – 60°C kaltem Ethanol gekühlten Kühlfalle als N_2O_4 ausgefroren. Das Produkt ist meist noch durch die Anwesenheit

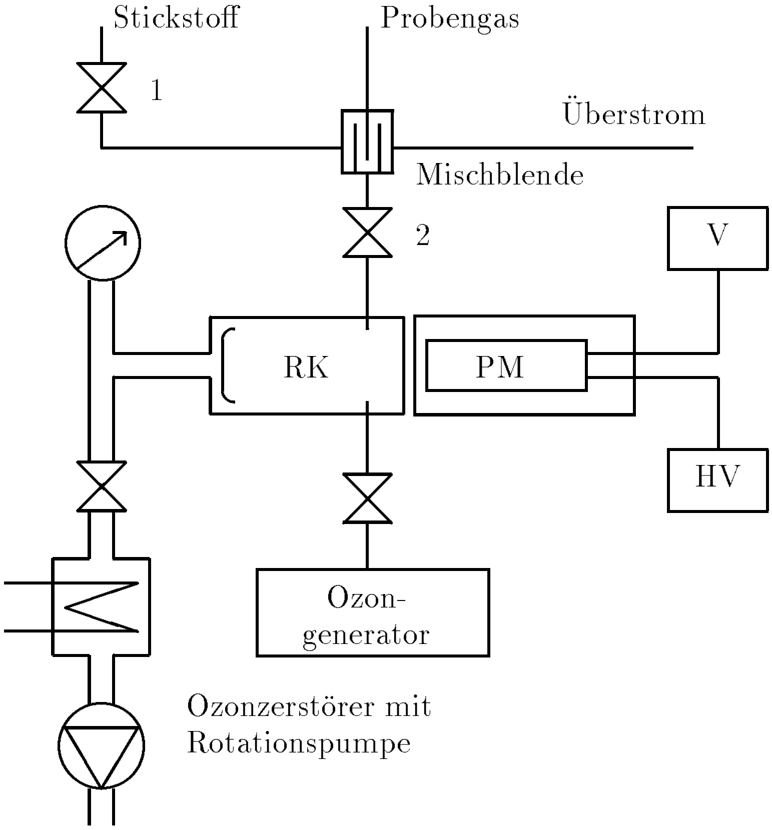


Abbildung A.8: Schematischer Aufbau des NO-Chemilumineszenzdetektors. RK Reaktionskammer 245 cm^3, PM Photomultiplier EMI 9658 R, HV Hochspannungsversorgung, V Verstärker. Die Flußanpassung mit der Mischblende wird so vorgenommen, daß zunächst Ventil 1 verschlossen wird und Ventil 2 soweit geöffnet wird, daß mehr als das gesamte Probengas in die Reaktionskammer gesaugt wird. Mit Ventil 1 wird dann ein leichter Überstrom eingestellt

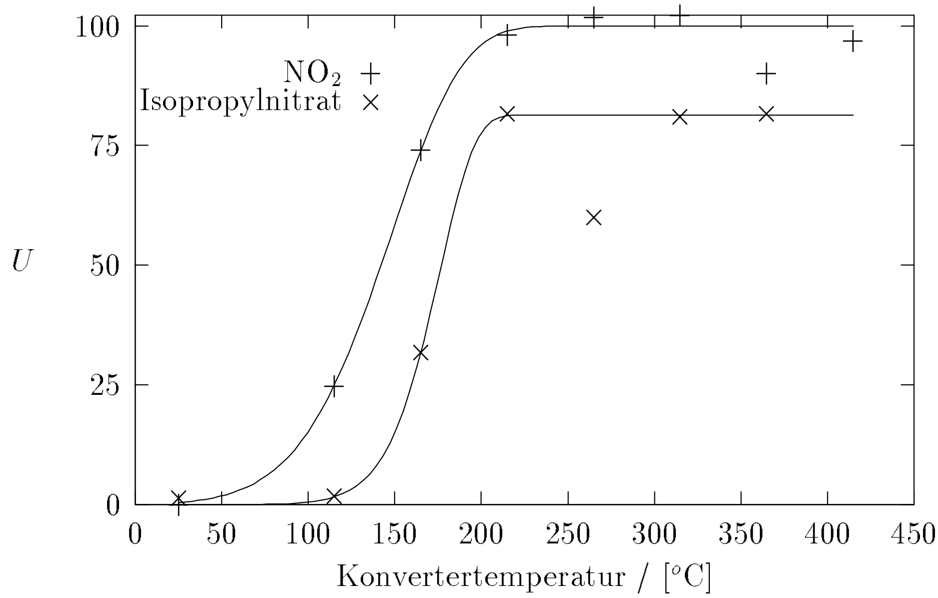


Abbildung A.9: Konversion U bei Verwendung von Methanol als Reduktionsmittel als Funktion der Temperatur. Bei Isopropylnitrat ist die absolute Konversion angegeben. Bei NO_2 wurde der Plateauwert als 100% angenommen

von N_2O_3 blau gefärbt. Daher wird das N_2O_4 im Sauerstoffstrom in eine zweite gekühlte Falle übergetrieben, wo sich weiße Kristalle abscheiden.

Zur weiteren Verwendung wird das N_2O_4 in ein Permeationsröhrchen gefüllt. Dies besteht aus einem ca. 40 mm langen 1/4" PTFE Teflonschlauch, der an beiden Enden mit 2 Swagelok-Verschraubungen verschlossen werden kann. Zur Befüllung des Röhrchens wird ein kleiner Glastrichter mit einem Silikonschlauch auf das an einem Ende verschlossene Röhrchen gesetzt. Das Röhrchen wird nun in kaltes Ethanol eingetaucht. Gleichzeitig leitet man Argon durch einen dünnen Teflonschlauch in das Röhrchen, um Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Unter Atemschutz wird dann das gerade verflüssigte NO_2/N_2O_4 aus der Kühlfalle in das Röhrchen umgefüllt, das anschließend sofort verschraubt wird.

Das Permeationsröhrchen wird dann in ein Permeationssystem (Bendix) eingebaut. Dies besteht aus einem Ofen, der mit Peltierelementen thermostatisiert werden kann. In dem Ofen befindet sich in einer Kammer das Permeationsröhrchen, durch dessen Wand das NO_2 kontinuierlich hindurchdiffundiert. Das NO_2 wird dann durch einen konstanten Stickstoffstrom abtransportiert. Hinter dem Ofen kann der Gasstrom dynamisch herunterverdünnt werden. Meist wurde die Permeationsquelle bei 25°C betrieben. Die Permeationsrate bezogen auf die Teflonoberfläche des Permeationsröhrchens ist dann $1,3 \times 10^{-9}$ mol s^{-1}cm^{-2}. Sie wurde durch Bestimmung der NO_2 Konzentration im Permeationsstrom ermittelt.

Nach Reduktion zu NO kann das NO_2 mit dem oben beschriebenen NO-Chemilumineszenzdetektor nachgewiesen werden. Gebräuchlich ist die Reduktion mit CO an einem Golddraht [136]. Bei diesem Experiment wurde ein 15 cm langer 1 mm dicker Golddraht verwendet, der in einem Quarzrohr geheizt werden kann [137]. Vorversuche mit CO als Reduktionsmittel ergaben jedoch, daß bei Steigerung der Temperatur kein Plateau der Konversion erreicht werden kann. Außerdem nahm die Konversion mit zunehmender CO Konzentration ab. Auch Methanol wird als sehr geeignetes Reduktionsmittel beschrieben [138], mit diesem Reduktionsmittel konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Bei Injektion der immer gleichen NO_2 Menge bei unterschiedlichen Konvertertemperaturen stellt man fest, daß oberhalb von 200°C die Peakfläche des NO_2 Peaks nicht weiter wächst. Daher wurde der Konverter bei allen weiteren NO_2 Messungen bei 265°C betrieben. Da kein NO_2 Konzentrationsstandard vorhanden war, war eine Bestimmung der absoluten Konversion von NO_2 nicht möglich. Diese läßt sich jedoch mit Isopropylnitrat durchführen. Hierzu wird eine Mischung von etwa 5 ppm Isopropylnitrat mit genau definierter Zusammensetzung hergestellt. Dies geschieht durch Injektion von 100 μl einer Lösung von 0,5 ml Isopropylnitrat in 50 ml Methanol in eine Prüfgasflasche, die anschließend mit Stickstoff befüllt wird, siehe Abschnitt A.2.1. Aus der Prüfgasflasche wird die Isopropylnitrat/Stickstoffmischung mit einem 6-Wegeventil in den Probengasstrom in den Konverter injiziert. Durch vorherige Injektion einer NO/Stickstoffprüfgasmischung von 5,1 ppm (Messer Griesheim, Toleranz 1%) wird der Detektor kalibriert. Somit ergibt sich die Konversion aus dem Verhältnis der injizierten Mengen und den Peakflächen. Es wurde eine absolute Konversion von 81% gefunden, siehe Abb. A.9.

Die Kalibrierung des NO_2-Detektorsystems wird unter der Annahme von 100% NO_2 Konversion durchgeführt. Unter den gleichen Bedingungen wie die NO_2 Peaks wird die NO/Stickstoffprüfgasmischung in den Detektor injiziert. Nach Bestimmung der Peakfläche $A(\mathrm{NO})$ nach dem in Abschnitt A.3.3 angegebenen Verfahren kann bei bekanntem Trägergasmassenfluß $\dot{n}$ und bekannter Trägergasinjektionsmenge n_{inj} eine Umrechnung des Detektorsignals $S(t)$ in das NO, bzw. NO_2 Mischungsverhältnis $x(t)$ am Detektoreingang vorgenommen werden. Für die injizierte NO Menge gilt

$$n_{\mathrm{inj}} x(\mathrm{NO}) = \dot{n} \int x(t) \mathrm{d}t. \tag{A.4}$$

Da für die Peakfläche des Detektorsignals gilt

$$A = \int S(t) \mathrm{d}t, \tag{A.5}$$

ergibt sich dann mit Gl. (A.4) die Umrechnung von Detektorsignal in das Mi-

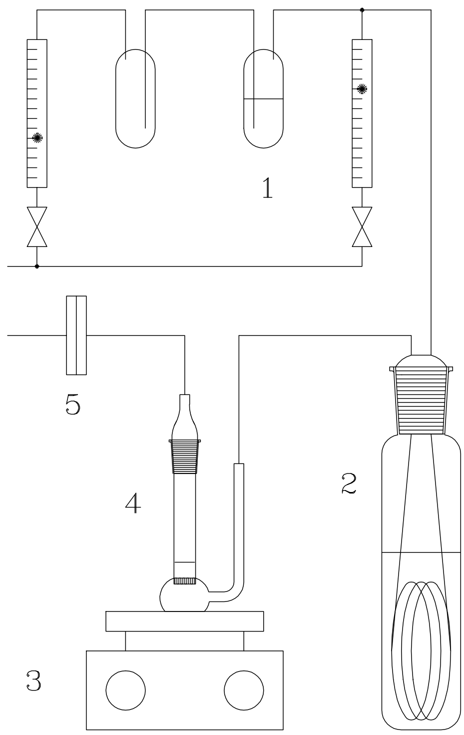


Abbildung A.10: Dynamische HONO Quelle: 1 Trägergasbefeuchtung, 2 HCl Permeationsquelle, 3 Magnetrührer, 4 Wirbelschichtreaktor mit $NaNO_2$, 5 10 μ Partikelfilter

schungsverhältnis

$$x(t) = S(t)\,\frac{n_{\text{inj}}}{\dot{n}}\,\frac{x(\text{NO})}{A(\text{NO})}. \tag{A.6}$$

Bei mehrfacher Injektion der gleichen NO_2 Menge in den Detektor nimmt die Peakfläche aufgrund von Konditionierungseffekten stets zu. In einem solchen Fall wurde für weitere Berechnungen der größte ermittelte Wert verwendet. Deshalb und aufgrund der Unsicherheiten in der absoluten Konversion wird ein Fehler von 20% der NO_2 Konzentrationsbestimmung angenommen.

A.2.4 HONO

Die Herstellung von Prüfgasen, die Salpetrige Säure enthalten, stellt ein besonderes Problem dar, da sie thermodynamisch instabil bezüglich des Zerfalls

$$2\,\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \tag{A.7}$$

sind. Da es sich bei der Zerfallsreaktion um eine Reaktion 2. Ordnung handelt, lassen sich HONO Spurengasmischungen durch Vermeidung von HONO Konzentrationsspitzen stabilisieren. Dieses Prinzip nutzen alle bekannten HONO Herstellungsverfahren aus. HONO läßt sich durch Zersetzung von NH_4NO_2 [139] oder durch Reaktion von verdünnter Schwefelsäure mit $NaNO_2$ in einem kontinuierlichen Kreuzstromreaktor herstellen [140]. Bei diesen Verfahren enthält das erzeugte Prüfgas allerdings auch die Folgeprodukte NO und NO_2. Ein sehr reines Prüfgas läßt sich nach Febo *et al.* [141] durch Reaktion von $NaNO_2$ mit gasförmiger HCl in einem Wirbelschichtreaktor herstellen. Diese HONO-Quelle wurde in der in Abb. A.10 gezeigten Form nachgebaut. Hierbei wird ein Stickstoffstrom von 100 ml/min auf 34% relative Feuchte vorbefeuchtet. Der Stickstoff fließt anschließend durch eine HCl Permeationsquelle. Diese Quelle wird bei Raumtemperatur betrieben. Sie besteht aus einer Glasflasche, die mit 32wt% HCl gefüllt ist. In die Säure taucht ein aufgerollter Teflonschlauch (PTFE-Teflon, Fa. Bohlender, Wandstärke 0,3 mm, Außendurchmesser 1,6 mm, Länge 2 m), wodurch der Stickstoff geleitet wird. Das HCl haltige Gas fließt dann durch eine G1 Fritte in ein Glasgefäß, das ca 1 cm hoch mit pulverisiertem Natriumnitrit gefüllt wird. Dabei wird das Salz mit einem Magnetrührer gerührt. Der Reaktor wird ebenfalls bei Raumtemperatur betrieben. Hinter dem Reaktor befindet sich ein 10 μ Partikelfilter, um eine Verschleppung von Salzpartikeln zu verhindern.

Zur Bestimmung des Umsatzes im Wirbelschichtreaktor wird zunächst die HCl Konzentration im Gasstrom hinter der Permeationsquelle bestimmt. Hierzu wird mehrmals 1h lang das Gas in 10 ml des IC-Eluenten eingeleitet (siehe Abschnitt A.1). Durch ionenchromatographische Bestimmung der Konzentration ergibt sich für die Quelle dann eine Permeationsrate von $16,1 \pm 0,5$ nmol min^{-1}. Auf die gleiche Weise wird dann das Prüfgas hinter dem Wirbelschichtreaktor analysiert. Der HONO Massenfluß im Prüfgas beträgt nach ionenchromatographischer Analyse 15,2 nmol min^{-1}. Dies entspricht einem HONO Mischungsverhältnis von 4 ppm. Der Umsatz im Reaktor beträgt somit 94%. Das Reaktionsfolgeprodukt NO wurde mit einem Chemilumineszenzdetektor (Abschnitt A.2.3) nachgewiesen. Die NO Konzentration beträgt 130 ± 16 ppb.

Ebenso wie die Herstellung ist auch der Nachweis von HONO schwierig. Prinzipiell läßt sie sich nach Konversion zu NO mit einem Chemilumineszenzdetektor nachweisen. Da jedoch HONO eine sehr stark adsorbierende Verbindung ist, ist ein quantitativer Nachweis mit dem zur Verfügung stehenden Detektorsystem nicht möglich. Allgemein bewährt haben sich Denuder zum Nachweis von HONO. Ein Denuder ist ein innenbeschichtetes Rohr, mit dem eine Spurengaskomponente selektiv aus einem Gasstrom entfernt werden kann. In dem Denuder diffundiert die HONO zu der mit einer alkalischen Substanz beschichteten Innenwand, wo sie selektiv chemisch gebunden wird. Die HONO Konzentration kann nun entweder durch Differenzmessung mit einem Chemilumineszenzdetektor oder aber durch ionenchromatographische Analyse des Denuders bestimmt werden. Zur Verwendung mit dem Kapillarsäulenexperiment (Kapitel 4.2) wurde ein besonders totvolumenarmer Denuder hergestellt. Wichtig war dabei, eine gleichmäßige Beschichtung der Innenoberfläche zu erreichen. Dies läßt sich mit dem Verfahren nach Ferm und Sjödin [142] erreichen: Einige Blutentnahmekapillaren (Länge 13 cm, Radius 1mm) werden zunächst einige Minuten lang mit 10% HF angeätzt. Anschließend benetzt man die Kapillaren innen mit einer Lösung von 1 g $KOH \cdot H_2O$ in 4 g Methanol. Man läßt dann die Lösung abtropfen und trocknet die Kapillaren im Trockenschrank. Anschließend wird zur Umwandlung in K_2CO_3 CO_2 durch die Kapillaren geleitet.

Die Wirksamkeit der Denuder wurde mit der HONO Quelle getestet. Wie oben beschrieben, wird zunächst die HONO Konzentration im Prüfgas bestimmt. Anschließend wird hinter die HONO der Denuder geschaltet und die HONO Konzentration hinter dem Denuder bestimmt. Ionenchromatographisch läßt sich keine HONO nachweisen, sie wird also vollständig vom Denuder aufgenommen. Für das Experiment ist es wichtig, daß der Denuder kein NO_2 aufnimmt. Dies wurde überprüft, indem unterschiedliche Konzentrationen von NO_2 in den Denuder bei einer Flußrate von 20 ml min^{-1} injiziert werden. Zwischen 82 und 98% NO_2 werden durch den Denuder hindurchgelassen.

A.3 Nichtlineare Regression

Zur Bestimmung der Modellparameter $a_1, \ldots, a_m$ einer Funktion $f(x, a_1, \ldots, a_m)$ durch nichtlineare Regression an einen Datensatz $x_1, \ldots, x_n$, $y_1, \ldots, y_n$ wurde ein Programmsystem, basierend auf Algorithmen und Programmen aus [74], in Turbo Pascal entwickelt. Bisher verfügbare kommerzielle Fitprogramme erwiesen sich als unbrauchbar. Allen diesen Verfahren gemeinsam ist die Minimierung der Fehlerquadratsumme oder, falls eine zusätzliche Information über den Fehler σ_i der Einzelwerte y_i gegeben ist, von

$$\chi^2 = \sum_i^n \left(\frac{y_i - f(x, a_1, \ldots, a_m)}{\sigma_i} \right)^2 . \tag{A.8}$$

A.3.1 Das Marqardt-Levenberg Verfahren

Dieses Verfahren ist sehr robust und findet auch dann das χ^2 Minimum, falls die Startwerte der Parameter $a_1, \ldots, a_m$ weit vom eigentlichen Minimum entfernt sind. Es handelt sich um ein Gradientenverfahren, d.h. bei der Optimierung bewegt man sich in Richtung des $\chi^2(a_1, \ldots, a_m)$ Gradienten. Zur Berechnung des Gradienten muß die Modellfunktion $f(a_1, \ldots, a_m)$ total differenzierbar sein. Die Berechnung der Differentiale kann aber numerisch vorgenommen werden. Ein weiterer Vorteil des Gradientenverfahrens ist, daß man bei der Ausgabe neben den Fitparametern die Covarianzmatrix C erhält, mit deren Hilfe man die Fehler (1σ Bereich)

$$\Delta a_i = c_{ii}\sqrt{\frac{\chi^2}{n-m}} \tag{A.9}$$

der Parameter berechnen kann. Streng genommen gilt diese Beziehung allerdings nur für die lineare Regression. Aus der Covarianzmatrix wiederum läßt sich die Korrelationskoeffizientenmatrix nach

$$s_{ij} = \frac{c_{ij}}{\sqrt{c_{ii}c_{jj}}} \tag{A.10}$$

berechnen, deren Nichtdiagonalelemente die Korrelation zwischen den Parametern i und j beschreiben. Eine hohe Korrelation bedeutet, daß eine unabhängige Bestimmung der Parameter i und j mit den gegebenen Meßdaten nicht möglich ist.

A.3.2 Das Simplex Verfahren

Dieses Verfahren kommt dort zum Einsatz, wo die Modellfunktion nicht vollständig differenzierbar ist oder die Differentialberechnung nicht mit vertretbarem Aufwand möglich ist. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn die Berechnung von f die numerische Lösung einer Differentialgleichung darstellt. Da das Verfahren ohne Gradienten auskommt, kann auch keine Covarianzmatrix berechnet werden. Es liefert daher keine Aussage über die Güte der Fitparameter. Das Verfahren liefert außerdem nur dann das χ^2 Minimum, wenn die Startwerte schon nahe am Minimum liegen.

A.3.3 Momentenanalyse durch nichtlineare Regression

Die in einer GC-Säule ablaufenden Prozesse nehmen Einfluß auf die Peakform und damit auf die Momente des eluierten Peaks. Das k-te Moment einer Verteilungsfunktion $S(t)$ ist definiert als [143]:

$$M_k = \int_{-\infty}^{+\infty} t^k S(t)\,\mathrm{d}t. \tag{A.11}$$

Das 0. Moment entspricht der Fläche unter der Kurve. Das normierte 1. Moment liefert dann die mittlere Verweilzeit

$$\bar{t} = M_1/M_0, \tag{A.12}$$

das zweite normierte Zentralmoment die Varianz der Verteilung

$$\sigma^2 = \frac{M_2 - M_1^2}{M_0^2}. \tag{A.13}$$

Die Anwendung von Gl. (A.11) hat jedoch in der Praxis zur Momentenberechnung gravierende Nachteile, da, insbesonders bei der Bestimmung höherer Momente, Meßsignale nahe dem Rauschen stark gewichtet werden. Daher hat es sich als vorteilhaft erwiesen, eine geeignete Modellfunktion durch nichtlineare Regression an die experimentelle Peakform anzupassen. Die Momente werden dann entweder direkt aus den Fitparametern oder durch Anwendung von Gl. (A.11) auf die Modellfunktion numerisch berechnet.

Eine für diese Zwecke bewährte Modellfunktion ist die *Exponentiell Modifizierte Gaussfunktion* [144, 145]. Man erhält sie durch Faltung einer Gaussfunktion

$$g(t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma_g} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - t_g}{\sigma_g}\right)^2\right] \tag{A.14}$$

mit einer Exponentialfunktion

$$h(t) = \tau^{-1} \exp(-t/\tau). \tag{A.15}$$

Die Faltungsoperation ist definiert als

$$\mathrm{EMG}(t) = g(t) * h(t) = \int_0^\infty g(t')h(t - t')\,\mathrm{d}t'. \tag{A.16}$$

Das Ergebnis ist dann

$$\mathrm{EMG}(t) = \frac{A}{2\tau}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{\sigma_g}{\tau\sqrt{2}} - \frac{t - t_g}{\sigma_g\sqrt{2}}\right)\right] \exp\left(\frac{\sigma_g^2}{2\tau^2} - \frac{t - t_g}{\tau}\right). \tag{A.17}$$

Diese Funktion beschreibt z.B. das Signal, das man erhält, wenn ein durch Gl. (A.14) gegebener Gausspeak in einem Detektor mit Zeitkonstante τ deformiert wird. Die mittlere Verweilzeit der EMG Funktion ist

$$\bar{t} = t_g + \tau \tag{A.18}$$

und das zweite Zentralmoment

$$\sigma^2 = \sigma_g^2 + \tau^2. \tag{A.19}$$

Die Modellfunktionen nach Wade *et al.* [146] und Giddings [144] sind zwar direkt aus der Theorie der Gaschromatographie abgeleitet, ihre Berechnung ist jedoch aufwendig und die Verwendung des Marqardt-Levenberg Verfahrens daher nicht möglich. Daher wurden diese Modelle nicht zur Momentenberechnung verwendet. In den meisten Fällen zeigte sich außerdem, daß die EMG-Funktion die beobachteten Peakformen innerhalb der Rauschbreite befriedigend genug beschreibt. Auf Fälle, in denen spezielle Peakformen nicht durch die EMG-Funktion beschrieben werden konnten (z.B. Abb. 4.5 und 4.6), wurde im Text ausdrücklich hingewiesen.

Literaturverzeichnis

[1] U. Schumann. On the effect of emissions from aircraft engines on the state of the atmosphere. *Ann. Geophysicae*, 12:365–384, 1994.

[2] F. Arnold; J. Scheid; T. Stilp. Measurements of jet aircraft emissions at cruise altitude I: The odd-nitrogen gases NO, NO_2, HNO_2 and HNO_3. *Geophys. Res. Lett.*, 12:2421–2424, 1992.

[3] D.W.Fahey; E.R. Keim; E.L. Wooldridge; R.S. Gao; K.A. Boering; B.C. Daube; S.C. Wofsy; R.P. Lohmann; E.J. Hintsa; A.E. Dessler; C.R. Webster; R.D. May; C.A. Brock; J.C. Wilson; R.C Miake-Lye; R.C. Brown; J.M. Rodriguez; M. Loewenstein; M.H. Proffitt; R.M. Stimpfle; S.W. Bowen; K.R. Chan. In situ observations in aircraft exhaust plumes in the lower stratosphere at midlatitudes. *J. Geophys. Res.*, 100:3065–3074, 1995.

[4] P. Schulte; H. Schlager. In-flight measurements of cruise altitude nitric oxide emission indices of commercial jet aircraft. *Geophys. Res. Lett.*, 23:165–168, 1996.

[5] M.J. Molina. Die Abnahme des Ozongehaltes in der Polaratmosphäre (Nobel Vortrag). *Angew. Chem.*, 108:1900–1907, 1996.

[6] P.J. Crutzen. Mein Leben mit O_3, NO_x und anderen YZO_x-Verbindungen (Nobel-Vortrag). *Angew. Chem.*, 108:1878–1898, 1996.

[7] S. Solomon. Progress towards a quantitative understanding of antarctic ozone depletion. *Nature*, 347:347–354, 1990.

[8] D.J. Hofmann. Aircraft sulfur emissions. *Nature*, 349:659, 1991.

[9] D. K. Weisenstein; M.K.W. Ko; J.M. Rodriguez; N.D. Sze. Impact of heterogeneous chemistry on model calculated ozone change due to high speed civil transport aircraft. *Geophys. Res. Lett.*, 18:1991–1994, 1991.

[10] S. Bekky; J.A. Pyle. Two dimensional assessment of the impact of aircraft sulfur emissions on the stratospheric sulfate aerosol layer. *J. Geophys. Res.*, 97:15839–15847, 1992.

[11] S. Bekki; J.A. Pyle. Potential impact of combined NO_x and SO_x emissions from future high speed civil transport aircraft on stratospheric aerosols and ozone. *Geophys. Res. Lett.*, 20:723–726, 1993.

[12] G. Pitari; V. Rizi; L. Ricciardulli; G. Visconti. High-speed civil transport impact: Role of sulfate, nitric acid trihydrate, and ice aerosols studied with a two dimensional model including aerosol physics. *J. Geophys. Res*, 98:23141–21164, 1993.

[13] D.K. Weisenstein; M.K.W. Ko; J.M. Rodriguez; N.D. Sze. Effects on stratospheric ozone from high-speed civil transport: Sensitivity to stratospheric aerosol loading. *J. Geophys. Res*, 98:23133–23140, 1993.

[14] X.X. Tie; G. Brasseur; X. Lin; P. Friedlingstein; C. Granier; P. Rasch. The impact of high altitude aircraft on the ozone layer in the stratosphere. *J. Atmos. Chem.*, 18:103–128, 1994.

[15] R.P. Turco; P. Hamill. Supercooled sulfuric acid droplets: Perturbed stratospheric chemistry in early winter. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96:323–334, 1992.

[16] R.P. Turco; O.B. Toon; P. Hamill. Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole. *J. Geophys. Res.*, 94:16493–16510, 1989.

[17] R.G. Knollenberg. Measurements of the growth of the ice budget in a persisting contrail. *J. Atmos. Sci.*, 29:1367–1374, 1972.

[18] R. Jaenicke, Hrsg. *Atmosphärische Spurenstoffe*. VCH, 1987.

[19] Zur Sache, Themen parlamentarischer Beratung. In Referat Öffentlichkeitsarbeit Deutscher Bundestag, Hrsg., *Schutz der Erde*, Band 1. 1990.

[20] R. Callaghan; I.J. Lim; D.E. Murdock; J.J. Sloan; D.J. Donaldson. Laboratory simulations of polar stratospheric clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 21:373–376, 1994.

[21] H. Bunz; W. Lindner; O. Möhler; K.H. Naumann; H. Saathoff; W. Schöck; U. Schurath. Chemische Prozesse an Atmosphärischen Aerosolen – Untersuchungen in der AIDA-Anlage. *FZK Nachrichten*, 29:173–184, 1997.

[22] J.H. Hu; Q. Shi; P. Davidovits; D.R. Worsnop; M.S. Zahniser; C.E. Kolb. Reactive uptake of Cl_2(g) and Br_2(g) by aqueous surfaces as a function of Br^- and Cl^- concentration: The effect of chemical reaction at the interface. *J. Phys. Chem.*, 99:8768, 1995.

[23] D.R. Hanson; A.R. Ravishankara; S. Solomon. Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations. *J. Geophys. Res.*, 99:3615–3629, 1994.

[24] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, 1972.

[25] G.N. Robinson; D.R. Worsnop; J.T. Jayne; C.E. Kolb; P. Davidovits. Heterogeneous uptake of $ClONO_2$ and N_2O_5 by sulfuric acid solutions. *J. Geophys. Res.*, 102:3583–3601, 1997.

[26] T. Carstens. Dissertation, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich Wilhelms Universität, 1997.

[27] D. Hupperich. Dissertation, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich Wilhelms Universität, 1997.

[28] A. Tabazadeh; R.P. Turco. A model for heterogeneous chemical processes on the surfaces of ice and nitric acid trihydrate particles. *J. Geophys. Res.*, 98:12727–12740, 1993.

[29] S.F. Banham; A.B. Horn; T.G. Koch; J.R. Sodeau. Ionisation and solvation of stratospherically relevant molecules on ice films. *Faraday Discuss.*, 100:321–332, 1995.

[30] N.H. Fletcher. Surface structure of water and ice. *Phil. Mag.*, 7:255, 1962.

[31] A.R. Ubbelohde. *Melting and Crystal Structure*. Clarendon Press, Oxford, 1965.

[32] J.G. Dash. Surface melting. *Contemporary Physics*, 30:89–100, 1989.

[33] D. Nenow. Surface premelting. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 9:185–225, 1984.

[34] Y. Fukugawa. Faszination der Schneekristalle - wie ihre bezaubernden Formen entstehen. *Chemie in unserer Zeit*, 31:58–65, 1997.

[35] I. Golecki; C. Jaccard. Intrinsic surface disorder in ice near the melting point. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11:4229, 1978.

[36] D. Beaglehole; N. Nason. Transition layer on the surface of ice. *Surf. Sci*, 96:357–363, 1980.

[37] C.A. Knight. Surface layers on ice. *J. Geophys. Res.*, 101:12921–12928, 1996.

[38] M.B. Baker; J.D. Dash. Comment on 'surface layers on ice' by C.A. Knight. *J. Geophys. Res.*, 101:12929–12931, 1996.

[39] C.A. Knight. Reply. *J. Geophys. Res.*, 101:12933–12936, 1996.

[40] J.N. Cape; R.L. Storenton-West; S.F. Devine;. The reaction of nitrogen dioxide at low concentrations with natural waters. *Atmos. Environ.*, 27A:2613–2621, 1993.

[41] Y.N. Lee; S.E. Schwartz. Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressures. *J. Phys. Chem.*, 85:840–848, 1981.

[42] P. Wiesen; J. Kleffmann; R. Kurtenbach; K.H. Becker. Mechanistic study of the heterogeneous conversion of NO_2 into HONO and N_2O on acid surfaces. *Faraday Discuss.*, 100:121–127, 1995.

[43] D.M. Golden L.R. Williams. Solubility of HCl in sulfuric acid at stratospheric temperature. *Geophys. Res. Lett.*, 20:2227–2230, 1993.

[44] L.R. Williams; D.M. Golden; D.L. Huestis. Solubility of HBr in sulfuric acid at stratospheric temperatures. *J. Geophys. Res.*, 100:7329–7335, 1995.

[45] R. Zhang; P.J. Wooldridge; M.J. Molina. Vapor pressure measurement for the $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ and $H_2SO_4/HCl/H_2O$ systems: Incorporation of stratospheric acids into background sulfate aerosols. *J. Phys. Chem.*, 97:8541–8548, 1993.

[46] L.F. Keyser; S.B. Moore; M.T. Leu. Surface reaction and pore diffusion in flow-tube reactors. *J. Phys. Chem.*, 95:5496–5502, 1991.

[47] T. Huthwelker. Modellierung der Aufnahme von Spurenstoffen in $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Lösungen unter stratosphärischen Bedingungen. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, angefertigt am Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz), August 1994.

[48] D.R. Hanson; A.R. Ravishankara. Uptake of HCl and HOCl onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction. *J. Phys. Chem.*, 97:12309–12319, 1993.

[49] R.A. Sommerfeld; D. Lamb. Preliminary measurement of SO_2 on ice. *Geophys. Res. Lett.*, 13:349–351, 1986.

[50] K.U. Goss. Adsorption of organic vapors on ice and quartz sand at temperature below 0 °C. *Environ. Sci. Technol.*, 27:2826–2830, 1993.

[51] J.T. Hoff; F. Wania; D. Mackay; R. Gillham. Sorption of nonpolar organic vapors by ice and snow. *Environ. Sci. Technol.*, 29:1982–1989, 1995.

[52] S. Langenberg. Kapillar-Gaschromatographie mit Eis als stationärer Phase: Modelluntersuchungen zur Adsorption von SO_2 in Kondensstreifen. Diplomarbeit, Rheinische-Friederich-Wilhelms-Universität, 1993.

[53] B.J. Tarbet; J.S. Bradshaw; K.E. Markides; M.L. Lee; B.A. Jones. The chemistry of capillary column technology. *LC GC International*, 1:42–54, 1988.

[54] K.D. Bartle; B.W. Wright; M.L. Lee. Characterisation of glass, quartz, and fused silica capillary columns surfaces from contact angle measurements. *Chromatographia*, 14:387, 1981.

[55] M.W. Ogden; H.M. McNair. Characterisation of fused-silica capillary tubing by contact angle measurements. *J. Chromatogr.*, 354:7–18, 1986.

[56] *Landold-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.* Springer, 1969.

[57] G. Redant; P. Sandra; M. Verzele. Some observations on dynamic coating of capillary columns. *Chromatographia*, 15:13, 1982.

[58] V. Proksch. Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten von Spurengasen im stratosphärischen Schwefelsäureaerosol: Untersuchungen mit Hilfe der Kapillarsäulen-Chromatographie. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Dezember 1995.

[59] G. Guiochon. Prediction of the average film thickness in capillary columns prepared by the dynamic method. *J. Chrom. Sci.*, 9:512, 1971.

[60] B. Luo; K.S. Carslaw; T. Peter; S.L. Clegg. Vapour pressure of $H_2SO_4/HNO_3/HCl/HBr/H_2O$ solutions to low stratospheric temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, 22:247–250, 1995.

[61] L. Sabinina; L. Terpugow. Die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure-Wasser. *Z. Physikal. Chemie*, A173:237–241, 1935.

[62] D.E. Taleb; J.L. Ponche; P. Mirabel. Vapor pressures in the ternary system water-nitric acid-sulfuric acid at low temperature: A reexamination. *J. Geophys. Res.*, 101:25967–25977, 1996.

[63] C.S. Bürgisser; M. Cernic; M. Borkovec; H. Stichler. Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: An alternative to batch studies. *Environ. Sci. Technol.*, 27:943–948, 1993.

[64] J.F.K. Huber; R.G. Gerritse. Evaluation of dynamic gas-chromatographic methods for the determination of adsorption and solution isotherms. *J. Chromatogr.*, 58:137, 1971.

[65] J.C. Giddings. *Unified Separation Science.* Wiley, 1991.

[66] W. Jost. Diffusion in solids, liquids, gases. In E. Hudchinson, Hrsg., *Physical Chemistry - A Series of Monographs.* Academic Press, New York, 1952.

[67] J.C. Giddings. Part 1: Principles and theory. In *Dynamics of Chromatography.* Marcel Dekker, New York, 1965.

[68] G. Taylor. *Proc. R. Soc. London*, A219:186, 1953.

[69] J.C. Smit; H.C. Smit; E.M. de Jager. Computer implementation of simulation models for non-linear, non-ideal chromatography part 1. *Anal. Chim. Acta*, S. 1–26, 1980.

[70] J.C. Smit; H.C. Smit; E.M. de Jager. Computer implementation of simulation models for non-linear, non-ideal chromatography part 2. *Anal. Chim. Acta*, S. 151–169, 1980.

[71] F.T. Dunckhorst; G. Houghton. Digital computer simulation of non-linear equilibrium chromatography with axial dispersion. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5:93, 1966.

[72] G.L. Frey; E. Grushka. Numerical simulation of the complete mass balance equation in chromatography. *Anal. Chem.*, 68:2147–2154, 1996.

[73] K. Yamaoka; T. Nakagawa. Moment analysis of non-linear gas chromatography by computer simulation. *J. Chromatogr.*, 103:221–227, 1975.

[74] W.H. Press. *Numerical Recipes in Pascal.* Cambridge University Press, 1989.

[75] C. Clapsaddle; D. Lamb. The sorption behaviour of SO_2 at temperatures between $-30°$C and $-5°$C. *Geophys. Res. Lett.*, 16:1173–1176, 1989.

[76] F. Dominé; E. Thibert; F. Van Langehem; E. Silvente; P. Wagnon. Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results. *Geophys. Res. Lett.*, 21:601–604, 1994.

[77] T. Huthwelker; T. Peter; D. Lamb; M. Baker; B. Swanson. A theoretical model for SO_2 uptake into packed ice beds. In *ICCP-Conference*, Zürich, August 1996.

[78] M.H. Conklin; R.A. Sommerfeld; S.K. Laird; J.E. Villinski. Sulfur dioxide reaction on ice surfaces: Implications for dry deposition to snow. *Atmos. Environ.*, 27A:159–166, 1993.

[79] M.H. Conklin; R.C. Bales. SO_2 uptake on ice spheres: liquid nature of the ice-air interface. *J. Geophys. Res.*, 98:16851–16855, 1993.

[80] R.A. Sommerfeld; M.H. Conklin; S.K. Laird. NO adsorption on ice at low concentrations. *J. Coll. Int. Sci.*, 149:569–574, 1992.

[81] M.H. Conklin; A. Sigg; A. Neftel; R.C. Bales. Atmosphere-snow transfer functions for H_2O_2: microphysical considerations. *J. Geophys. Res.*, 98:18367–18376, 1993.

[82] S.K. Laird; R.A. Sommerfeld. Nitric acid adsorption on ice: a preliminary study. *Geophys. Res. Lett.*, 22:921–923, 1995.

[83] S.K. Mitra; S. Barth; H.R. Pruppacher. A laboratory study on the scavenging of SO_2 by snow crystals. *Atmos. Environ.*, 24A:2307–2312, 1990.

[84] M.P. Valdez; G.A. Dawson; R.C. Bales. Sulfur dioxide incorporation into ice depositing from the vapor. *J. Geophys. Res.*, 94:1095–1103, 1989.

[85] M.P. Valdez; R.C. Bales; D.A. Stanley; G.A. Dawson. Gaseous deposition to snow. 1. Experimental study of SO_2 and NO_2 deposition. *J. Geophys. Res.*, 92:9779–9787, 1987.

[86] D.H. James; C.S.G. Phillips. The chromatography of gases and vapours. part III. the determination of adsorption isotherms. *J. Chem. Soc.*, S. 1066–1070, 1954.

[87] V. Ponec; Z. Kmor; S. Černý. *Adsorption on solids.* Butterworths, 1974.

[88] B.F. Henson; K.R. Wilson; J.M. Robinson. A physical adsorption model of the dependence of $ClONO_2$ heterogeneous reactions on relative humidity. *Geophys. Res. Lett.*, 23:1021–1024, 1996.

[89] P.W. Atkins. *Physical Chemistry.* Oxford University Press, 1986.

[90] R.N. Goldberg; V.B. Parker. Thermodynamics of solution of SO_2(g) in water and of aqueous sulfur dioxide solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 90:341–358, 1985.

[91] D. Beaglehole; P. Wilson. Extrinsic premelting at the ice-glass interface. *J. Phys. Chem.*, 98:8096–8100, 1994.

[92] J.T. Hoff; D. Mackay; R. Gillham; W. Ying Shiu. Partitioning of organic chemicals at the air-water interface in environmental systems. *Environ. Sci. Technol.*, 27:2174–2180, 1993.

[93] M.W. Orem; A.W. Adamson. Physical adsorption of vapor on ice. *J. Coll. Interf. Sci.*, 31:278, 1969.

[94] M.T. Leu. Heterogeneous reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: implications for antarctic ozone depletion. *Geophys. Res. Lett.*, 15:851–854, 1988.

[95] E.J. Dlugokencky; A.R. Ravishankara. Laboratory measurements of direct ozone loss on ice and doped-ice surfaces. *Geophys. Res. Lett.*, 19:41–44, 1992.

[96] D.D. Davis; J. Prusazcyk; M. Dwyer; P. Kim. A stop-flow time-of-flight mass spectrometry kinetics study. reaction of ozone with nitrogen dioxide and sulfur dioxide. *J. Phys. Chem.*, 78:1775–1779, 1974.

[97] I.E. Galbally; C.R. Roy. Destruction of ozone at the earth's surface. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 106:599–620, 1980.

[98] M.L. Wesely; D.R. Cook; R.M. Williams. Field measurements of small ozone fluxes to snow, wet bare soil, and lake water. *Boundary-Layer Met.*, 20:459–471, 1981.

[99] T. Reiner; F. Arnold. Laboratory flow reactor measurements of the reaction $SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M$: Implications for gaseous H_2SO_4 formations in the plume of jet aircraft. *Geophys. Res. Lett.*, 20:2659–2662, 1993.

[100] B.A. Cosgrove; J. Walkley. Solubilities of gases in H_2O and ^2H_2O. *J. Chromatogr.*, 216:161–167, 1981.

[101] M.L. Masterson; T.P. Lee. Salting coefficients from scaled particle theory. *J. Phys. Chem.*, 74:1776–17821, 1970.

[102] C.M. Gable; H.F. Betz; S.H. Maron. Phase equilibria of the system sulfur trioxide-water. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:1445–1448, 1950.

[103] A.M. Middlebrook; L.T. Iraci; L.S. McNeill; B.G. Koehler; M.A. Wilson; O.W. Saastad; M.A. Tolbert; D.R. Hanson. Fourier transform-infrared studies of thin H_2SO_4/H_2O films: Formation, water uptake, and solid-liquid phase changes. *J. Geophys. Res.*, 98:20473–20481, 1993.

[104] T. Koop; B. Luo; U.M. Biermann; P.J. Crutzen; T. Peter. Freezing of $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ solutions at stratospheric temperatures: Nucleation statistics and experiments. *J. Phys. Chem. A*, 101:1117–1133, 1997.

[105] S.P.S. Andrew. A simple method of measuring gaseous diffusion coefficients. *Chem. Eng. Sci.*, 4:269–272, 1955.

[106] L.R. Williams; F.S. Long. Viscosity of supercooled sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.*, 99:3748–3751, 1995.

[107] B.P. Luo; S.L. Clegg; T. Peter; R. Müller; P.J. Crutzen. HCl solubility and liquid diffusion in aequeous sulfuric acid under stratospheric conditions. *Geophys. Res. Lett.*, 21:49–52, 1994.

[108] G. Houghton. Cubic cell model for self-diffusion in liquids. *J. Chem. Phys.*, 40:1628, 1964.

[109] G. Heuberger; H. Sillescu. Size dependence of tracer diffusion in supercooled liquids. *J. Phys. Chem.*, 100:15255–15260, 1996.

[110] R.C. Reid; J.M. Prausnitz; B.E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill, New York, 4 Ausgabe, 1987.

[111] S.M. Li. Equilibrium of particle nitrite with gas phase HONO: Tropospheric measurements in the high arctic during polar sunrise. *J. Geophys. Res.*, 99:25469–25478, 1994.

[112] L.R. Martin; D.E. Damschen; H.S. Judeikis. The reaction of nitrogen oxides with SO_2 in aqueous aerosols. *Atmos. Environ.*, 15:191–195, 1981.

[113] K.H. Becker; J. Kleffmann; R. Kurtenbach; P. Wiesen. Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.*, 100:14984–14990, 1996.

[114] T.A. Staffelbach; G.L. Kok. Henry's law constants for aqueous solutions of hydrogen peroxide and hydroxymethyl hydroperoxide. *J. Geophys. Res.*, 98:12713–12717, 1993.

[115] L.R. Martin; D.E. Damschen. Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *Atmos. Environ.*, 15:1615–1621, 1981.

[116] A. Bongartz; J. Kames; F. Welter; U. Schurath. Near-UV absorption cross sections and cis/trans equilibrium of nitrous acid. *J. Phys. Chem.*, 95:1076–1082, 1991.

[117] G. Lammel; P. Wiesen. Stickstoffverbindungen in der Troposphäre. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 44:477–480, 1996.

[118] O.W. Saastad; T. Ellermann; C.J. Nielsen. On the adsorption of NO and NO_2 on cold H_2O/H_2SO_4 surfaces. *Geophys. Res. Lett.*, 20:1191–1193, 1993.

[119] S.E. Schwartz; W.H. White. Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, S. 3–109, 1983.

[120] C. England; W.H. Corcoran. Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13:373–384, 1974.

[121] R. Svennson; E. Ljungström; O. Lindquist. Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmos. Environ.*, 21:1529–1539, 1987.

[122] F. Seel; R. Winkler. Das Gleichgewicht salpetrige Säure–Stickoxidkation im System Schwefelsäure–Wasser. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 25:217–232, 1960.

[123] R. Zhang; M.T. Leu; L.F. Keyser. Heterogeneous chemistry of HONO on liquid sulfuric acid: A new mechanism of chlorine activation on stratospheric sulfate aerosols. *J. Phys. Chem.*, 100:339–345, 1996.

[124] F.F. Fenter; M.J. Rossi. Heterogeneous kinetics of HONO on H_2SO_4 solutions and on ice: Activation of HCl. *J. Phys. Chem.*, 100:13765–13775, 1996.

[125] J.D. Burley; H.S. Johnston. Nitrosyl sulfuric acid and stratospheric aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 19:1363–1366, 1992.

[126] Inorganic and metal-organic compounds. In W.F. Linke; A. Seidell, Hrsg., *Solubilities.* American Chemical Society, 1965.

[127] S.E. Schwartz; W.H. White. Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxoacids in dilute aqueous solution. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 4:1–45, 1981.

[128] J.Y. Park; Y-N. Lee. Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 92:6294–6302, 1988.

[129] R. Zhang; M.T. Leu; L.F. Keyser. Hydrolysis of N_2O_5 and $ClONO_2$ on $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ ternary solutions under stratospheric conditions. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1493–1496, 1995.

[130] M.W. Chase; C.A. Davies; J.R. Downey; D.J. Frurip; R.A. McDonald; A.N. Syverud. JANAF Thermochemical Tables. In *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Band 14, Supplement 1. 3 Ausgabe, 1985.

[131] S.O. Farwell; C.J. Barinaga. Sulfur-selective detection with the FPD: Current enigmas, practical usage, and future directions. *J. Chromatogr. Sci.*, 24:483–494, 1986.

[132] Y.-N. Lee; X. Zhou. Aqueous reaction kinetics of ozone and dimethylsulfide and its atmospheric implications. *J. Geophys. Res*, 99:3597–3605, 1994.

[133] U. Schurath; W. Speuser; R.W.H. Schmidt. Principle and application of a fast sensor for atmospheric ozone. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340:544, 1991.

[134] K.H. Becker; A. Heindrichs; U. Schurath. Ein transportables Gerät zur Kalibrierung von Ozonanalysatoren durch Messung der optischen Absorption. *Staub - Reinhalt. Luft*, 35:326–329, 1975.

[135] J.W. Drummond; A. Volz; D.H. Ehalt. An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements. *J. Atmos. Chem.*, 2:287–306, 1985.

[136] M.J. Bollinger; R.E. Sievers; D.W. Fahey; F.C. Fehsenfeld. Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid, and *n*-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide. *Anal. Chem.*, 55:1980–1986, 1983.

[137] J. Kames. *Henry-Koeffizienten und Hydrolysekonstanten organsicher Nitrate in der Atmosphäre – Physikochemische Parameter zur Beschreibung heterogener Verlustprozesse.* Dissertation, Rheinische-Friederich-Wilhelms-Universität Bonn, 1993.

[138] S.A. Nyarady; R.M. Barkley; R.E. Sievers. Redox chemiluminescence detector: Application to gas chromatography. *Anal. Chem.*, 57:2074–2079, 1985.

[139] Z. Vecera; P.K. Dasgupta. Measurement of ambient nitrous acid and a reliable calibration source for gaseous nitrous acid. *Environ. Sci. Technol.*, 25:255–260, 1991.

[140] M. Taira; Y. Kanda. Continuous generation system for low-concentration gaseous nitrous acid. *Anal. Chem.*, 62:630–633, 1990.

[141] A. Febo; C. Perrino; M. Gherardi; R. Sparapani. Evaluation of a high-purity and high-stability continuous generation system for nitrous acid. *Environ. Sci. Technol.*, 29:2390–2395, 1995.

[142] M. Ferm; A. Sjödin. A sodium carbonate coated denuder for determination of nitrous acid in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 19:979–983, 1985.

[143] H.C. Smit; J.C. Smit; E.M. de Jager. The role of the theoretical plate concept and gamma density functions in studies on mass transport and mass loadability of chromatographic columns. *Chromatographia*, 22:123–131, 1988.

[144] K.J. Goodman; J.T. Brenna. Curve fitting for restoration of accuracy for overlapping peaks in gas chromatography/combustion isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 66:1294–1301, 1994.

[145] A. Felinger. Deconvolution of overlapping skewed peaks. *Anal. Chem.*, 66:3066, 1994.

[146] J.L. Wade; A.P. Bergold; P.W. Carr. Theoretical description of nonlinear chromatography, with applications to physicochemical measurements in affinity chromatography and implications for preparative-scale separations. *Anal. Chem.*, 59:1286–1295, 1987.

Mathematische Symbole

Es sind nur solche Größen aufgeführt, die im gesamten Text eine einheitliche Bedeutung haben.

b	Molalität
c	Konzentration
d	Kapillardurchmesser
D_g	Gasphasendiffusionskoeffizient
D_l	Flüssigphasendiffusionskoeffizient
$\mathcal{E}$	Effektivitätsfaktor
g	Erdbeschleunigung
h	Filmdicke stationäre Phase
H	Henrykoeffizient
j	James-Martin Druckkorrekturfaktor
k'	Kapazitätsverhältnis
k_1	Reaktionsrate 1. Ordnung
K_H	dimensionsloser Henrykoeffizient
l	Länge der Kapillare
m	Masse
m_l	Masse stationäre Phase
M	molare Masse
$\dot{n}$	Massenfluß
N	Bodenzahl
p	Druck
p_i	Säulenvordruck
p_o	Säulenaustrittsdruck
p^0	Standarddruck 1 bar
R	Gaskonstante
t_n	Nettoretentionszeit
t_0	Totzeit
t_r	Retentionszeit
T	Temperatur
v	Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit
$\bar{v}$	mittlere Molekülgeschwindigkeit
$\tilde{v}$	Strömungsgeschwindigkeit einer adsorbierbaren Substanz
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenfluß
w	Gewichtsanteil
x	Molenbruch
z	Koordinate (Säulenachse)

α	Massenakkomodationskoeffizient
β	Phasenverhältnis
γ	effektiver Aufnahmekoeffizient
γ_D	Aufnahmekoeffizient (Gasphasendiffusion)
γ_R	Aufnahmekoeffizient (Reaktion und Diffusion)
γ_S	Aufnahmekoeffizient (Lösung und Diffusion)
Γ	Oberflächenkonzentration
η	Viskosität
ϕ	Thiele Modul
ρ	Dichte
Θ	Bedeckungsgrad
ϑ	Kontaktwinkel

Publikationen

Originalarbeiten

U. Schurath; V. Proksch; S. Langenberg. Solubilities and Diffusion of trace gases in cold sulfuric acid films, eingereicht bei *Atmos. Environ.*

Tagungsberichte und Erweiterte Tagungszusammenfassungen

S. Langenberg; U. Schurath. A new method to study trace gas interactions with ice at very low temperature. In G. Angeletti and G. Restelli (Hrsg.), *Proceedings of the Sixth European Symposium 'Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants'*, EUR 15609, S. 942–947, Luxembourg, 1994. European Commission.

S. Langenberg; U. Schurath. A new method to study heterogeneous interactions of trace gases in contrails. In *'Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft Upon the Atmosphere'*, Mitteilung 94-06, S. 128–133, Köln, 1994. DLR.

S. Langenberg; U. Schurath. Temperature dependent trace gas – water ice interactions. In K.H. Becker (Hrsg.), *Tropospheric Oxidation Mechanisms*, EUR 16171, S. 501–506, Luxembourg, 1995. EC/EUROTRAC/GDCh, European Commission.

U. Schurath; V. Proksch; S. Langenberg. Solubilities and diffusion of solutes in cold sulfuric acid films. In P. Mirabel (Hrsg.), *Homogeneous and Heterogeneous Chemical Processes in the Troposphere*, EUR 16766, S. 30–35, Luxembourg, 1996. EC/EUROTRAC, European Commission.

S. Langenberg; V. Proksch; U. Schurath. Determination of solubilities of NO_2/N_2O_4 in sulfuric acid at low temperature. In P.M. Borell; P. Borell; T. Cvitaš; K. Kelly und W. Seiler (Hrsg.), *Proc. EUROTRAC'96 'Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere'*, Band 1, S. 349–353, Southampton, 1997. EC, Computational Mechanics Publications.

S. Langenberg; V. Proksch; U. Schurath. Solubilities and reactions of trace gases in cold sulfuric acid aerosols. *J. Aerosol. Sci.*, 27(Supplement 1):S655–S656, 1996.

Poster

S. Langenberg; U. Schurath. Adsorption und Reaktion der Spurengase SO_2/O_3 an Eisoberflächen. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft, Bremen, 25.–27. Mai 1995.

S. Langenberg; V. Proksch; U. Schurath. Gaschromatographie an Wassereis – Modelluntersuchungen zur heterogenen Physikochemie in Kondensstreifen. Kolloquium des DFG Schwerpunktprogramms *Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre*, DLR Köln-Porz, 1-2 März 1995 und 11–12 Dezember 1996.

LEBENSLAUF

Persönliche Daten:

Name:	Stefan Langenberg
Adresse:	Bennauerstr. 24, 53115 Bonn
Geburtsdatum:	21. 02. 67

Schulausbildung:

August 1973 – Juli 1977	Clemens August Grundschule in Bonn
August 1977 – Juni 1986	Clara-Schumann-Gymnasium in Bonn

Studium:

September 1986	Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität in Bonn
Januar 1989	Diplom-Vorprüfung
Juni 1992	Diplomprüfung
Juli 1992 - Juli 1993	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Schurath
August 1992 - Juli 1993	Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
seit Juli 1993	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie
seit Juli 1993	Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Schurath im Fach Physikalische Chemie