

Universität Bayreuth

Forschungsstelle Atmosphärische Chemie

Freisetzung von photolabilen und reaktiven
Halogenverbindungen aus salzhaltigen
Aerosolen unter simulierten troposphärischen
Reinluftbedingungen in einer Aerosol-
Smogkammer

Dissertationsschrift von
Dipl.-Geoökologe Frank Siekmann

vorgelegt der Fakultät für Biologie, Chemie und
Geowissenschaften, Universität Bayreuth

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.01.2004 bis 11.06.2008 in der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie unter der Betreuung von Herrn Prof. Cornelius Zetzsch angefertigt.

Vollständiger Abdruck der, von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Promotionsgesuch eingereicht am: 11.06.2008

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 04.11.2008

Prüfungsausschuss:

Prof. Cornelius Zetzsch (1. Gutachter)

Prof. Thomas Foken (2. Gutachter)

Prof. Bernd Huwe (Vorsitz)

Prof. Hartmut Frank

Prof. Egbert Matzner

Danksagung

Ich danke herzlich Herrn Professor Dr. Cornelius Zetzsch für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Überlassung des interessanten Themas und für seine kontinuierliche Bereitschaft zur Diskussion.

Danken möchte ich ebenso Herrn Dr. Wolfgang Behnke für seine Unterstützung bei der Berechnung der Radikal-Konzentrationen und der Durchführung von ersten Messungen zu dem Thema der Halogenaktivierung.

Bei Heinz-Ulrich Krüger bedanke ich mich für viele konstruktive Ratschläge und die Hilfe bei vielen technischen Fragestellungen.

Außerdem danke ich meinen Kollegen der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie für die angenehme Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft; speziell bei Ayhan Sen für seine Mithilfe bei dem Aufbau der Smogkammer.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, für die ihre stetige Unterstützung während des Studiums und der Dissertation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Einleitung	3
2.2 Quellen von reaktiven Halogenverbindungen (RHV) in der arktischen Troposphäre	6
2.2.1 Seesalzaerosole	6
2.2.2 Eisblumen	9
2.2.3 Organohalogene	10
2.3 Ozon in der Atmosphäre	11
2.3.1 Bildung und Abbau	11
2.3.2 Bedeutung	13
2.4 Reaktive Halogenverbindungen in der Troposphäre und deren Bedeutung für den Ozonabbau	14
2.4.1 Photolyse von Halogenmolekülen	14
2.4.2 Abbau von Ozon	15
2.4.3 Halogen-Freisetzung aus Seesalz	18
2.4.4 Reaktionen von Halogenradikalen mit Kohlenwasserstoffen	21
2.4.5 Interaktionen von Halogenverbindungen mit anderen Stoffen	22
3. Material und Methoden	24
3.1 Aufbau der Smogkammer	24
3.2 Verwendete Sonnensimulatoren	27
3.3 Aerosoldosierung	30
3.4 Feuchte- und Temperaturmessung	31
3.5 Messungen von Partikelgröße und –verteilung	32
3.5.1 Classifier (TSI, 3071)	32
3.5.2 Partikelzähler (CNC) TSI 3020	33

3.6 Ozon	33
3.6.1 Ozongenerator (Sorbios)	33
3.6.2 Ozon Analysator (UPK 8002)	34
3.6.3 Ozon-Photolyse zur Erzeugung von OH-Radikalen	34
3.7 Messung von Kohlenwasserstoffen (Gaschromatographie)	35
3.7.1 Kryo-Anreicherung	35
3.7.2 Gaschromatographie (FID)	37
3.8 Messung der Filterproben (Ionenchromatographie)	38
3.9 UV-VIS-Spektroskopie	40
4. Ergebnisse	41
4.1 Charakterisierung des Seesalzaerosols; Aufenthaltsdauer und Größenverteilung	41
4.1.1 Salzkristalle	42
4.1.2 Salztröpfchen	45
4.1.3 Ursachen für die Veränderung der Größenverteilungen	48
4.2 Experimentelle Simulation der Halogen-Freisetzung durch Seesalz	52
4.2.1 Versuchsvorbereitung	52
4.2.2 Auswertung der Kohlenwasserstoff- und Ozon-Daten	52
4.2.2.1 Auswertung durch graphische Auftragung	54
4.2.2.2 Auswertung mittels Rechenprogramm (Basic)	55
4.2.2.3 Berechnungen von Br, BrO und ClO	56
4.2.3 Berechnungen der Photolysekonstanten in der Smogkammer	58
4.2.3.1 Relative Strahlungsintensitäten	59
4.2.3.2 Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten relevanter Substanzen	60
4.2.3.3 Ermittlung der Überlappung von Lampenspektrum, Absorption und Quantenausbeute	61
4.2.3.4 Ergebnisse	63
4.2.4 Einflussgrößen der Reaktivität bei den Smogkammer- Experimenten	71

4.2.4.1 Verwendung eines Sonnensimulators mit Leuchtstoffröhren (Osram Eversun und Philips TL/12; 80 bzw. 40W)	72
4.2.4.1.1 Aerosolkonzentration (Salzkonzentration der Ausgangslösung)	72
4.2.4.1.2 Lichteinflüsse (UV-Anteil des Sonnensimulators)	78
4.2.4.1.3 Änderung der Temperatur	82
4.2.4.2 Verwendung eines HMI-Sonnensimulators (1200, 4000W)	85
4.2.4.2.1 Lichteinflüsse (Schwächung des UV-Anteils durch Glasfilter)	85
4.2.4.2.2 Zusammensetzung der Ausgangslösung (Br-Gehalt)	87
4.2.4.2.3 Zusammensetzung der Ausgangslösung (Ansäuerung der Probe)	89
5. Diskussion	92
5.1 Aerosolkonzentration in der Smogkammer	92
5.2 Bewertung des Lichteinflusses	94
5.3 Zusammensetzung der Salzlösung	96
5.4 Berechnung der Radikalkonzentrationen aus dem Ozonabbau	100
5.5 Vergleich der Ergebnisse mit den natürlichen polaren Bedingungen	102
6. Zusammenfassung	105
7. Summary	107
8. Literaturverzeichnis	109
9. Anhang	116

1. Einführung

Die Arbeit befasst sich mit der Freisetzung von reaktiven Halogenverbindungen aus Salzaerosolen in Smogkammer-Versuchen.

Aus Feldversuchen in arktischen Gebieten weiß man, dass es im Frühjahr Zeiträume gibt, bei denen die Ozonkonzentration in der Troposphäre deutlich abnimmt. Diese, zum Teil drastische Ozonabnahme hat man auf das Vorhandensein von reaktiven Halogenverbindungen (insbesondere von bromhaltigen Komponenten) zurückgeführt. Da es in diesen Gebieten keine, oder zumindest nur geringe Belastungen durch anthropogene Eintragungen gibt, müssen natürliche Quellen ausschlaggebend sein. Eine der Quellen ist das Seesalz, welches durch Wellenschlag des Ozeans („sea-spray“) oder über gefrorenen Eisoberflächen (Eisblumen) in die Troposphäre gelangt. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Aerosolerzeugung und die chemischen Reaktionen der Halogene in der Troposphäre eingehend erläutert.

Das Seesalz besteht zum größten Teil aus NaCl, aber auch andere Komponenten sind darin enthalten. Tabelle 1.1 zeigt einen Auszug der Zusammensetzung von Meerwasser bei einem Salzgehalt von 35 ‰.

Tabelle 1.1: Zusammensetzung von natürlichem Meerwasser (bei 35‰ Salzgehalt) (Turekian, 1968); (Halogene sind fett gedruckt).

Element	Gehalt [ppm]	Element	Gehalt [ppm]
<i>Cl</i>	19400	<i>B</i>	4.5
<i>Na</i>	10800	<i>Si</i>	2.9
<i>Mg</i>	1290	<i>Li</i>	0.17
<i>S</i>	900	<i>Rb</i>	0.12
<i>Ca</i>	410	<i>P</i>	0.088
<i>K</i>	390	<i>I</i>	0.064
<i>Br</i>	67	<i>Ba</i>	0.021
<i>Sr</i>	8.1	<i>Mo</i>	0.01

Die Untersuchungen fanden in einer Teflon-Smogkammer statt, welche in einem kühlbaren Labor der Universität Bayreuth eigens für diese Arbeiten aufgebaut worden ist. Experimente in der Smogkammer haben den Vorteil, dass die atmosphärischen Reaktionen in der Gasphase relativ gut simuliert werden können. Die komplexen Bedingungen in der Natur werden durch definierte Vorgaben, z.B. Beschränkung auf wenige Reaktionssubstanzen, vereinfacht und lassen so Aussagen über die Einflüsse einzelner Stoffe zu. Im Kapitel 3 (Material und Methoden) wird detailliert auf diese Methodik eingegangen.

Die Ergebnisse der Smogkammer-Versuche zur Halogenaktivierung durch Seesalzaerosole, sowie die Vorversuche (z.B. Aerosolverhalten in der Kammer) und die Auswertemethodik der Versuche, werden in Kapitel 4 dargestellt. Hierbei soll gezeigt werden, inwiefern unterschiedliche Einflüsse die Halogenaktivierung beeinflussen. Abschließend erfolgt in Kapitel 5 die Diskussion der Ergebnisse.

Ursprünglich war diese Arbeit ein Teilprojekt zum, von der Universität Heidelberg koordinierten und vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) geförderten Verbundvorhaben „Verteilung und Wirkung reaktiver Halogenverbindungen in der Troposphäre“ (ReHaTrop), welches allerdings im Frühjahr 2005 zu Ende ging. Die meisten Experimente wurden daher (in diesem einen Jahr waren auch der Aufbau des Labors in Bayreuth, sowie der Aufbau der speziell zu diesem Projekt benötigten Einrichtungen notwendig) erst nach Ablauf des Vorhabens unternommen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einleitung

In der Troposphäre sind reaktive Halogenverbindungen (insbesondere Halogenoxide) aufgrund ihres Einflusses auf die Ozonkonzentration von hoher Bedeutung. Am deutlichsten ist dieser Einfluss innerhalb der marinen Grenzschicht in den polaren Gebieten zu beobachten.

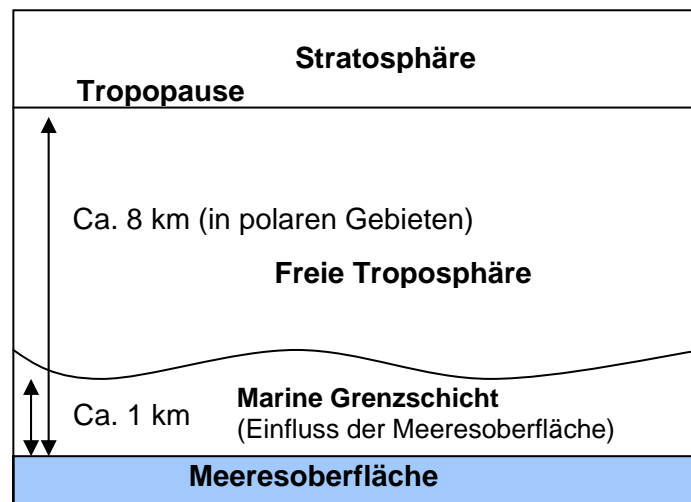


Abbildung 2.1: Aufbau der Troposphäre in polaren Gebieten.

Die plötzliche starke Abnahme von Ozon in der Grenzschicht der arktischen Troposphäre wurde erstmals 1986 (Bottenheim et al., 1986) beobachtet (von 30-40 ppb auf < 1 ppb). Damals wurden Phasen mit sehr geringen Ozonkonzentrationen während des polaren Frühjahrs an der Messstation Alert (Kanada) gemessen. Diese Phasen mit geringer Ozonkonzentration zeigten eine starke Antikorrelation mit Messungen von BrO. Die BrO-Konzentrationen stiegen während des Ozonabnahmeprozesses von 1-3 ppt (Hintergrund) (van Roozendaal et al., 2000) auf bis zu 30 ppt an. Spätere Messungen wiesen ähnliche Ergebnisse auf, sowohl in der Arktis (u.a. Hausmann und Platt, 1994; Tuckermann 1997), als auch in der Antarktis (u.a. Kreher et al., 1997; Wessel et al. 1998).

In Abbildung 2.2 ist ein Beispiel einer derartigen Antikorrelation an Ozon- und BrO-Konzentrationen während des Frühjahrs 1996 zu sehen. In diesem Fall sind die Messungen in Spitzbergen durchgeführt worden.

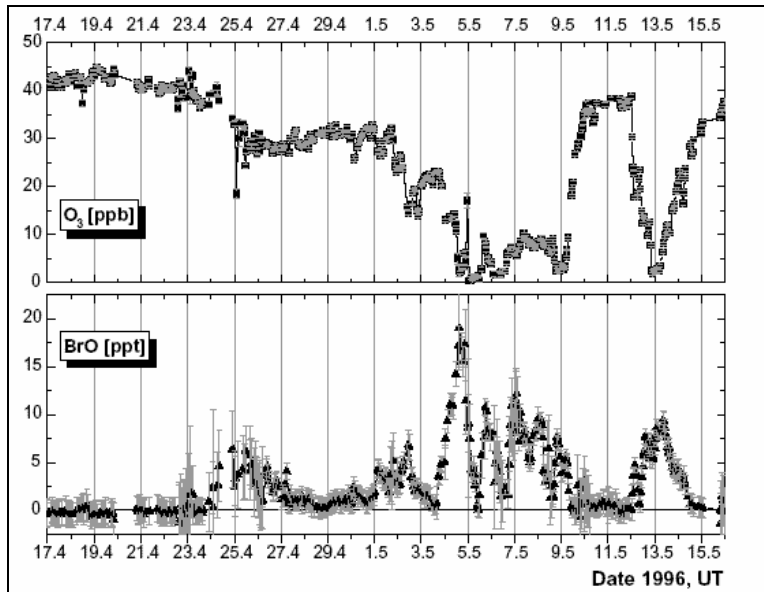


Abbildung 2.2: Ozon und BrO-Konzentrationen während des Frühjahrs 1996 in Ny Alesund, Spitzbergen (Tuckermann et al., 1997).

Da dieses Phänomen in der Arktis und Antarktis nur im Frühjahr zu beobachten ist, ließ dies die Schlussfolgerung zu, dass es einen Zusammenhang zwischen der Ozonabnahme, der Halogenaktivierung und den meteorologischen Bedingungen der polaren Gebiete gibt.

In den arktischen Gebieten ruhen mangels Sonneneinstrahlung die photochemischen Prozesse während der Winterzeit. Ebenso wird durch eine stabile Schichtung (Inversion) innerhalb der polaren Troposphäre (bis zu ca. 8 km Höhe) ein vertikaler Austausch der Luft verzögert.

Im Frühjahr (März/April) verhindern weiterhin Inversionsschichten in den unteren 1000 m der polaren Atmosphäre die aufwärts gerichtete Durchmischung der Grenzschicht, allerdings setzen nun die Prozesse der Photochemie ein, welche reaktive Halogenverbindungen freisetzen können. Nur im Frühjahr sind daher alle Voraussetzungen für die Halogenfreisetzung erfüllt; diese Prozesse sollen nachfolgend beschrieben werden.

Mit Beginn des arktischen Sommers, sowie während des Herbstes löst sich die Luftinversion auf und ermöglicht wieder eine vertikale Durchmischung der Troposphäre. Diese Durchmischung ist

insbesondere für den Eintrag von Ozon der freien Troposphäre bzw. stratosphärischem Ozon bedeutend, welches den Ozonabbau in der Troposphäre durch die Halogene überlagert bzw. ausgleicht.

Eine vereinfachte Darstellung des Einflusses der unterschiedlichen Jahreszeiten ist in Abb. 2.3 dargestellt.

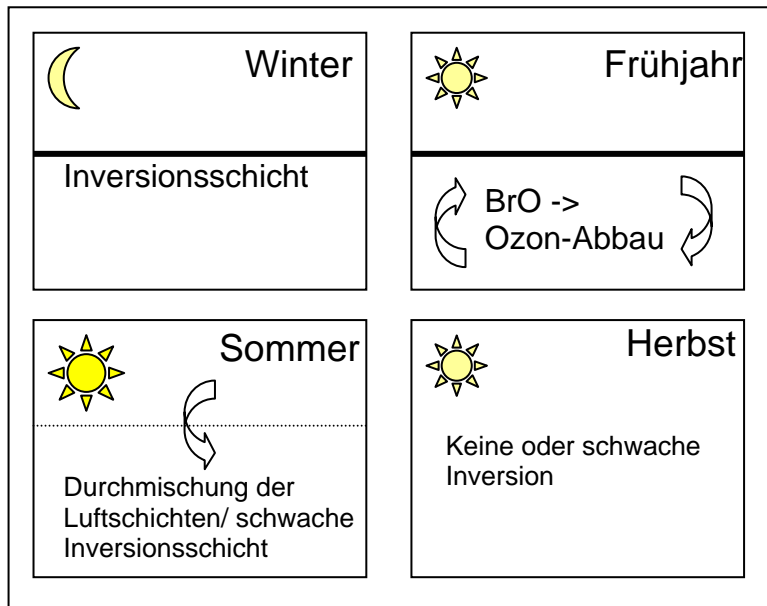


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der meteorologischen Bedingungen in den polaren Gebieten und ihre Einflüsse auf die Halogenaktivierung (nach Lehrer et al., 2004).

In späteren Messungen wurde gezeigt, dass der troposphärische Ozonabbau durch Halogene nicht nur auf das Frühjahr der Arktis und Antarktis beschränkt ist, u.a. wurden BrO-Konzentrationen von bis zu 175 ppt am Toten Meer gemessen (Hebestreit et al., 1999).

2.2 Quellen von reaktiven Halogenverbindungen (RHV) in der arktischen Troposphäre

Es gibt 2 Hauptquellen für RHV in der arktischen Troposphäre, die erste ist die Freisetzung aus Seesalzaerosolen (die Freisetzung durch so genannte Eisblumen wird gesondert behandelt, aber auch hier ist die Quelle der RHV das Seesalz), die zweite der Abbau (zumeist Photolyse) von Organohalogenen.

Aktuelle Messungen von NO_x in der Arktis schließen Stickstoffverbindungen als Reaktionspartner für die Freisetzung aus (z.B. Lehrer und Platt, 2004), sie treten nicht in ausreichender Häufigkeit auf. Beispielsweise könnten N_2O_5 und NO_3 mit Br^- aus dem Seesalz reagieren und HBr oder photolabile Stoffe wie BrNO_3 freisetzen (Behnke et al., 1997; s. auch Kap. 2.4.5).

2.2.1 Seesalzaerosole

Neben dem mineralischen Staub, der über den Wüsten freigesetzt wird, stellen die Meere die größte Quelle für natürliches Aerosol in der Atmosphäre dar. Zwischen 10 m und 1000 m über der Meeresoberfläche ist die Anzahldichte der Seesalzkpartikel im Vertikalprofil nahezu konstant. In Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit an der Meeresoberfläche liegen die Werte zwischen 1 und 100 Partikeln pro cm^3 Luft (Borrmann, 2006). Oberhalb dieser marinen atmosphärischen Grenzschicht nimmt die Anzahldichte der Partikel schnell ab (Blanchard und Woodcock, 1980).

Auf den Ozeanen führen brechende Wellen und Gischt zur Freisetzung kleiner und kleinster Tröpfchen ("sea spray") in die oberflächennahe Luft. Wesentliche Anteile davon werden durch die Turbulenz der marinen Grenzschicht nach oben transportiert (schon Windgeschwindigkeiten oberhalb von 3 m/s genügen, um diesen Prozess auszulösen) und können teilweise trocknen. Dadurch entstehen die Aerosolpartikel, die zusammenfassend als Seesalzaerosol bezeichnet werden. Die Lebensdauer des Seesalzaerosols hängt stark vom Tröpfchendurchmesser und der Windgeschwindigkeit ab.

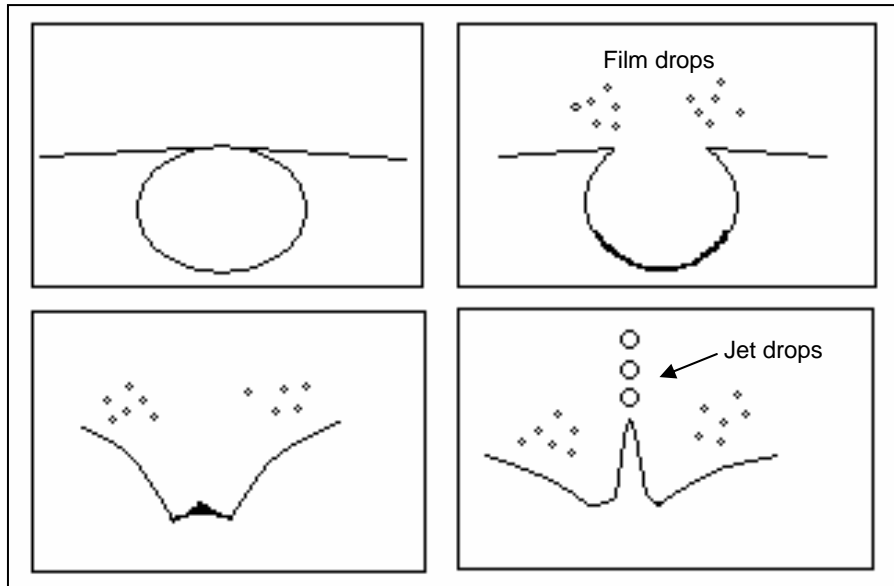


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Seesalz-Aerosol Bildung (nach Warneck, 2000).

Man kann hierbei 3 unterschiedliche Arten der Entstehung von Seesalzaerosolen unterscheiden, wobei nur die als „jet drops“ und „film drops“ bezeichneten Tropfenarten für die weiteren Prozesse von Bedeutung sind (s. Abb. 2.4).

Bei beiden Arten entstehen die Aerosole durch Zerplatzen von Luftblasen an der Meeresoberfläche. Die aufsteigenden Blasen können Durchmesser von 100 μm (kleinere Blasen würden sich im Wasser lösen) bis mehreren mm (größere würden beim Aufsteigen im Wasser in kleinere Blasen zerfallen) haben.

Die „jet drops“ entstehen, wenn die Luftblasen beim Aufplatzen von ihrem Boden aus in einem aufsteigenden, zentralen Jet zwischen 1 und 10 kleine Tropfen emittieren. Der zentrale Jet wird durch die Oberflächenspannung der Blasen erzeugt, denn deren Oberflächenenergie wird in kinetische Energie umgesetzt. Die „jet drops“ führen beim Abtrocknen zu Seesalzpartikeln im Mikrometerbereich. Die entstehenden Tropfen erreichen Größen bis zu etwa 10% der Blasendurchmesser und werden bis zu 15 Zentimeter in die Luft geschleudert.

Beim Zerplatzen der Blasen reißt aber auch der Oberflächenfilm in "kleine Stückchen" auf, die dann zu einigen hundert Tröpfchen, den "film drops", im Mikrometer- bis Submikrometerbereich werden (Cipriano und Blanchard, 1981). Auch hier ist die Menge der Tröpfchen vom Blasendurchmesser abhängig.

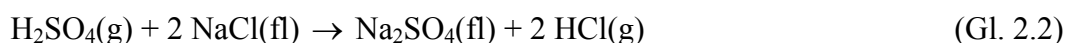
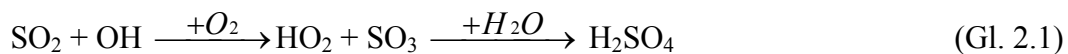
Eine andere Form der Seesalzaerosole sind die "spume drops" (Gischt). Sie werden dadurch erzeugt, dass der Wind von den Wellenkämmen Flüssigkeit abreißt, die dann in größere Tropfen zerfällt. Da diese Tropfen Größendurchmesser oberhalb von 10 µm haben, fallen sie in Sekunden bis Minuten wieder ins Wasser zurück und sind für die Reaktionen in der Gasphase von untergeordneter Bedeutung (Borrmann, 2006).

Die so freigesetzten Tropfen verdampfen in der feuchten Meeresluft einen Anteil ihres Wassers und schrumpfen dabei um 50% bis 70% ihres Anfangsdurchmessers, in Abhängigkeit von der vorherrschenden relativen Luftfeuchte. Aufgrund der hohen Hygroskopizität der in den Tropfen enthaltenen Salze verdunstet das Wasser nicht vollständig, sondern die Tropfen erreichen eine Endgröße, die ein Gleichgewicht zwischen der Salzkonzentration im Tropfen und der relativen Luftfeuchte darstellt.

Daher sind die wenigsten der Seesalzpartikel echte kristalline Salzteilchen, sondern vielmehr konzentrierte Lösungströpfchen. Vollständig Eintrocknen würde das Seesalzaerosol bei relativen Luftfeuchten unter 40% (Hysterese; der Rekristallisationspunkt liegt bei NaCl, dem Hauptbestandteil des Seesalzes bei 40%, der Deliqueszenzpunkt bei 75%; s. auch Abb. 4.1). Eine so geringe relative Luftfeuchte wird in der marinen Troposphäre nicht erreicht, in der unteren marinen Grenzschicht liegt sie durchschnittlich bei 75 bis 85%.

Neben der Freisetzung der Aerosole kann in diesem Zusammenhang auch der Prozess der "sea spray acidification" erläutert werden. Der pH-Wert des Meerwassers liegt bei durchschnittlich 8,4. Bei diesem Wert wäre keine Freisetzung von reaktiven Halogenen zu erwarten, da aus Seesalzaerosolen erst unterhalb pH-Wert 6,5 (Fickert et al., 1999) effizient Halogene freigesetzt werden (vgl. Kap. 2.4.3; H⁺ wird benötigt).

Zur Ansäuerung des Seesalzaerosols kann z.B. atmosphärisches SO₂ bzw. gasförmige Schwefelsäure beitragen, wobei HCl freigesetzt wird:



Durch diese Reaktionen kann das Aerosol pH-Werte kleiner 3 erreichen (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000; Pathak et al., 2004) und damit erhöht sich die Reaktivität von HOBr im Vergleich zum neutralen Aerosol deutlich (Pratte und Rossi, 2006; s. Kap. 2.4.3). Bei einer Absenkung des pH-Wertes unter $\text{pH} = 6,5$ sind keine wesentlichen Veränderungen der Halogenfreisetzung bzw. erhöhte Aufnahme an HOBr zu erwarten (Fickert et al., 1999).

Die Arktis wird dabei deutlich stärker durch anthropogene Eintragungen beeinflusst (z. B. aus Europa, Russland und Nordamerika) als die Antarktis, die als isoliertes System angesehen werden kann.

2.2.2 Eisblumen

Eisblumen sind Formen von See-Eis-Kristallen und treten relativ häufig in der Arktis oder Antarktis über der gefrorenen Meeresoberfläche auf. Bei ruhiger See können so genannte Nilas entstehen, das ist die Bildung einer dünnen elastischen Eisschicht aus Eispodden auf der Meeresoberfläche (s. Abb. 2.5).



Abbildung 2.5: Eisblumen auf dünnem See-Eis (Nilas) (Kaleschke, 2004).

Hierbei wachsen die Kristalle auf einem Flüssigkeitsfilm von konzentriertem Salzwasser (Slush), welches sich auf dem Meereis bildet (Martin et al., 1995). Durch Kapillarkräfte gelangt dieses Salzwasser in die Kristalle, so dass sich die Ionenkonzentration in den Kristallen verdreifacht (im Bezug zum Ionengehalt des Seewassers). Die feinen Kristalle können leicht durch den Wind transportiert werden und so Aerosole mit hohem Salzgehalt erzeugen (Rankin, 2000; Rankin et

al., 2002; Jacobi et al., 2006). Allerdings ist die Aufenthaltsdauer dieser Kristalle in der Troposphäre bisher nicht vollständig ermittelt worden.

Eisblumen sind auf fast allen Neueis-Flächen während der kalten Jahreszeit in der Arktis und Antarktis zu finden (Perovich und Richter-Menge, 1994), sie werden bis zu einigen cm groß und verwandeln eine vormals glatte in eine sehr raue Oberfläche.

2.2.3 Organohalogene

Da das Hauptthema der Arbeit die Halogenfreisetzung aus Seesalz ist, sollen die Organohalogene nur kurz angesprochen werden. Diese Quelle ist in den mittleren Breiten von größerer Bedeutung. Organohalogene können aus einer Vielzahl von natürlichen und anthropogenen Quellen stammen (Schall et al., 1996; Vogt et al., 1999; Carpenter, 2003).

Die wichtigste Quelle ist hierbei die Emission aus Algen in den Ozeanen (vor allem in Küstengebieten), es werden dabei insbesondere Br- oder I-haltige Substanzen emittiert, wie z.B. CH_3Br und CH_3I (Schall und Heumann, 1993; Carpenter et al., 2001). Diese Substanzen können leicht photolysiert werden und haben daher eine geringe Aufenthaltsdauer in der Troposphäre (z.B. CH_3Br = 8 Monate (Yvon und Butler, 1996)). Eine andere wichtige Emissionsquelle solcher Stoffe ist die Verbrennung von Biomasse. Bei einigen Substanzen überwiegen anthropogene Quellen, für den Fall des CH_3Br (eines der häufigsten Organohalogene in der Atmosphäre) nimmt man an dass 50% anthropogenen Ursprungs sind.

Bei den anthropogenen Quellen ist zu bedenken, dass auch sehr langlebige Organohalogene emittiert werden. Diese können in die Stratosphäre transportiert werden und sind dort für den Ozonabbau verantwortlich.

Wie bereits erwähnt, ist der Beitrag zum Ozonabbau in der Troposphäre durch den Abbau der Organohalogene in den höheren Breiten wesentlich geringer als z.B. durch das Seesalz. Die Gründe hierfür sind, dass die Photolysedauer unter arktischen Frühjahrsbedingungen erhöht ist und zudem die Emission aus Algen und das Vorkommen anthropogener Eintragungen in den arktischen Gebieten gering sind.

Bei dieser Art von Freisetzung haben die I-haltigen Komponenten eine wesentlich höhere Bedeutung als bei der Freisetzung durch Seesalz, da sie aufgrund ihres geringen Anteils im Seesalz eine geringere Freisetzungsrates haben. Biogen freigesetzte jodhaltige Kohlenwasserstoffe

sind sehr reaktiv und haben daher eine sehr kurze Lebensdauer (z.B. $\text{CH}_3\text{I} = 5$ Tage; $\text{CH}_2\text{I}_2 = 5$ min) (Vogt et al., 1999).

2.3 Ozon in der Atmosphäre

In diesem Abschnitt sollen das Vorkommen und die Bedeutung des Ozons in den polaren Gebieten beschrieben werden. Auf die Reaktionen mit Halogenverbindungen, die schließlich zum Abbau des Ozons führen, wird im nächsten Kapitel eingegangen.

2.3.1 Bildung und Abbau

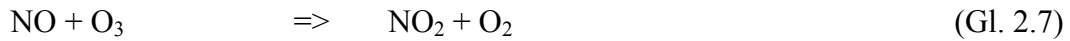
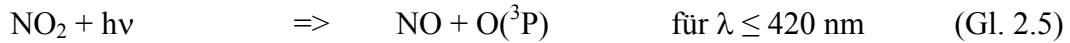
An jedem bestimmten Ort in der Atmosphäre sind immer 2 Quellen des Ozons zu unterscheiden, eine in-situ Bildung und ein vertikaler oder horizontaler Transport.

Eine direkte Bildung von Ozon durch die Photolyse von O_2 ist nur in der Stratosphäre möglich, da hierbei Wellenlängen unterhalb 240 nm notwendig sind. Es wird angenommen, dass 50 % des Ozons in der Troposphäre ursprünglich in der Stratosphäre gebildet wurde (Fishman und Crutzen, 1978).



Die Produktion von Ozon in der Troposphäre wird in erster Linie durch photolytische Prozesse von NO_x oder Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen beeinflusst. Das heißt auch, dass in diesem Fall die Bildung von Ozon durch den Menschen beeinflusst wird. In polaren Gebieten sind, wie bereits erläutert, diese Einflüsse wesentlich geringer als in bevölkerungsreichen Regionen. Hier ist der Austausch der Luftmassen von Stratosphäre und Troposphäre noch bedeutsamer. So ist auch zu erklären, dass die Meteorologie, das heißt in diesem Fall das Vorhandensein einer stabilen Inversionsschicht in den unteren 1000 m der polaren Atmosphäre eine entscheidende Rolle spielt (s. Kap. 2.1; Einleitung).

Während tagsüber Ozon durch NO_2 gebildet wird, ist NO nachts für den Abbau von Ozon verantwortlich. Bildung und Abbau stehen hierbei in einem natürlichen Gleichgewicht.



Das entstandene NO kann allerdings durch anthropogene Emissionen, z.B. flüchtige Kohlenwasserstoffe, zu NO₂ zurückoxidiert werden und steht so einer erneuten Ozonbildung zur Verfügung.

Außerdem können Reaktionen von NO_x mit CO und CH₄ zur Ozonbildung beitragen. Allerdings müssen die NO_x-Konzentrationen bestimmte Schwellenwerte erreichen, damit diese Reaktionen stattfinden. In der Arktis werden Konzentrationen von durchschnittlich 20 ppt (Beine et al., 1997) erreicht, daher ist die Bedeutung dieser Reaktionen gering (s. auch Kap. 2.2).

Aus diesem Grund wird in Regionen mit relativ niedrigen NO_x-Konzentrationen, wie in der Arktis, der Ozongehalt in erster Linie von der Halogenchemie sowie dem vertikalen Luftaustausch mit der Stratosphäre bestimmt.

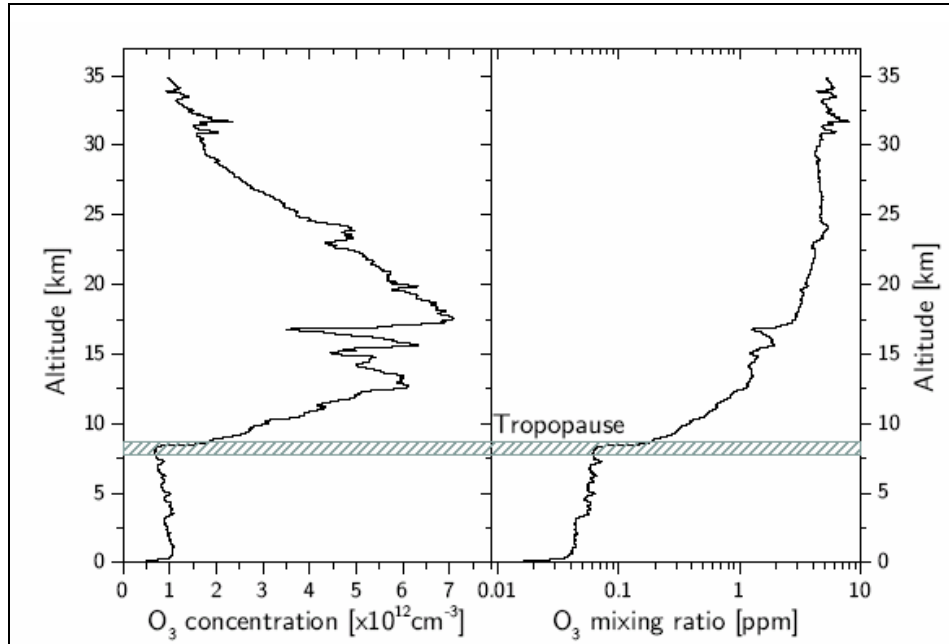
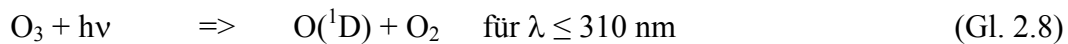


Abbildung 2.6: Unterschiedliche Darstellungen des Ozonprofils (Konzentration und Mischungsverhältnis), gemessen während der ALERT 2000 Feldkampagne (aus Hönninger, 2002).

2.3.2 Bedeutung

Im Allgemeinen wird der Abbau von Ozon mit dem so genannten Ozonloch in der Stratosphäre in Verbindung gebracht. Die Ozonschicht hat hier eine wichtige Funktion, da sie die für Tiere und Pflanzen gefährliche UV-Strahlung absorbiert. Wie aus Abbildung 2.6 ersichtlich ist, befindet sich ein Großteil des atmosphärischen Ozons in der Stratosphäre.

Die für diese Arbeit wichtigen Prozesse finden allesamt in der Troposphäre statt. Da die UV-Strahlung nicht bis hierhin vordringt, hat das Ozon eine andere Bedeutung. Obwohl nur 10% des atmosphärischen Ozons sich in der Troposphäre befindet, ist es doch von entscheidender Bedeutung für den Abbau und Umwandlung von Substanzen. Es ist der wichtigste Vorläufer für die Bildung von OH-Radikalen (Gl. 2.8 und 2.9).



Die Konzentration der so gebildeten OH-Radikale hängt stark von der Sonneneinstrahlung ab, da die Bildung photolytisch vonstatten geht (s. auch Kap. 3.6.3, Ozon-Photolyse zur Erzeugung von OH-Radikalen).

OH-Radikale werden auch als Waschmittel der Atmosphäre bezeichnet, sie haben die Eigenschaft relativ schnell mit z.B. Kohlenwasserstoffen reagieren zu können und bestimmen somit deren atmosphärische Aufenthaltsdauer.

Eine andere Möglichkeit ist die Reaktion von OH mit Ozon, wobei O_2 und HO_2 entstehen (s. Gl. 2.17). HO_2 ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Regenerierung von reaktiven Halogenverbindungen (s. nachfolgendes Kapitel). Desweiteren sind eine Vielzahl anderer Bildungs- und Reaktionsmöglichkeiten möglich, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

2.4 Reaktive Halogenverbindungen in der Troposphäre und deren Bedeutung für den Ozonabbau

Reaktive Halogenverbindungen (RHV) umfassen eine Gruppe von Substanzen, die im Vergleich mit anderen Halogenverbindungen wie XNO_x oder HX eine hohe Reaktivität besitzen. Dies sind z.B. Halogenatome (X), ihre Monooxide (XO), höhere Oxide (X_mO_n), die Säuren (HOX), die Molekülform X_2 und die Kombination XY.

Wobei X und Y für die Halogen-Atome Cl, Br und I stehen (aufgrund der kurzen atmosphärischen Aufenthaltsdauer, sowie des geringen Anteils im Seesalz kann F vernachlässigt werden). Die Reaktionswege für die unterschiedlichen Halogene sind bezüglich der für diese Arbeit maßgeblichen Troposphären-Chemie sehr ähnlich (Hönninger, 2002). Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen können jedoch stark variieren.

2.4.1 Photolyse von Halogenmolekülen

Bei bestimmten meteorologischen Bedingungen können z.B. aus dem Seesalz Halogenmoleküle (XY) freigesetzt werden (Kap. 2.2). Die freigesetzten Halogenmoleküle werden während des Tages relativ schnell photolysiert und leiten somit die in dieser Arbeit relevanten Abbaukreisläufe ein.

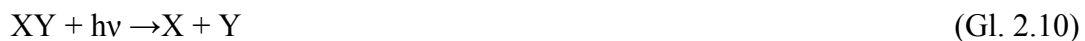


Tabelle 2.1: Photolysefrequenz j [s^{-1}] berechnet für 70° Sonneneinstrahlung und 80° nördliche Breite bei einer Albedo von 0.9 (Röth et al., 1996).

Substanz	Photolysefrequenz j [s^{-1}]
<i>Cl₂</i>	<i>0.0021</i>
<i>BrCl</i>	<i>0.012</i>
<i>Br₂</i>	<i>0.044</i>
<i>I₂</i>	<i>0,26</i>

Wie man deutlich erkennen kann, photolysiert Br wesentlich schneller als Cl (ca. Faktor 20), auch die Kombination BrCl weist eine höhere Photolysefrequenz als Cl₂ auf (Absorptionsquerschnitte, s. Abb. 4.13). Die Photolyse führt zu den Halogenradikalen X und Y, welche sowohl sehr schnell mit Ozon als auch mit Kohlenwasserstoffen reagieren können und deshalb eine kurze Lebensdauer in der Troposphäre aufweisen (Photoxyverhalten bezüglich der Sonnensimulatoren s. Kap. 3.2.3).

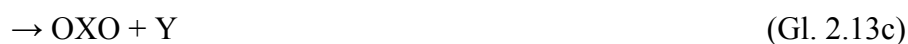
Molekulares Jod hat die höchste Photolyserate, es ist allerdings nur in geringen Mengen im Seesalz enthalten (s. Tab. 1.1), und somit ist die Freisetzung von jodhaltigen Halogenverbindungen in diesem Fall von untergeordneter Bedeutung.

2.4.2 Abbau von Ozon

Halogenatome und ihre Monoxide sind die Schlüsselsubstanzen beim troposphärischen Ozonabbau in den polaren Gebieten (Barrie et al. 1988; Fan und Jacob, 1992; Hausmann und Platt, 1994; Simpson et al., 2007). Insbesondere die Rolle von Brom während des polaren Frühlings ist hierbei großer Bedeutung. Es gibt 2 Hauptzyklen, in denen Halogenradikale Ozon in der Troposphäre abbauen können, in erster Linie geschieht dies in der marinen Grenzschicht (MGS, s. Abb. 2.1).

Eine Möglichkeit des Ozonabbaus wird durch Kreislauf 1 beschrieben, hierbei reagieren die Monooxide miteinander und es entstehen erneut Halogenradikale.

Kreislauf 1:



Wobei Gleichung 2.13c nicht zum Ozonabbau führt, da durch Photolyse von OXO, XO und O entstehen; letzteres kann wiederum mit O₂ zu Ozon reagieren (eine Ausnahme bildet OIO, hierbei entstehen bevorzugt I und O₂ (Ashworth et al., 2002)).

Ansonsten bekommt man die Gesamtreaktion:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Reaktion von XO mit YO.

Bei Betrachten der Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 2.2) wird deutlich, warum insbesondere Br bei dieser Reaktion von Wichtigkeit ist; die alleinige Reaktion von ClO wäre sehr langsam. Obwohl das Br/Cl-Verhältnis im Seesalz ca. 1/670 ist, (s. Tab. 1.1) trägt Br daher in einem größeren Maße zum Ozonabbau bei.

Tabelle 2.2: Geschwindigkeitskonstanten [cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹] bei T = 298K für ausgewählte Reaktionen aus dem Ozonabbau-Kreislauf 1 (DeMore et al., 1997; Atkinson, 2007).

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante k [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]
<i>ClO + ClO → Produkte</i>	$1.6 \cdot 10^{-14}$
<i>BrO + ClO → Produkte</i>	$1.4 \cdot 10^{-11}$
<i>BrO + BrO → Produkte</i>	$3.2 \cdot 10^{-12}$
<i>IO + ClO → Produkte</i>	$1.2 \cdot 10^{-11}$
<i>IO + BrO → Produkte</i>	$8.5 \cdot 10^{-11}$
<i>IO + IO → Produkte</i>	$9.9 \cdot 10^{-11}$
<i>Cl + O₃ → ClO + O₂</i>	$1.2 \cdot 10^{-11}$
<i>Br + O₃ → BrO + O₂</i>	$1.2 \cdot 10^{-12}$
<i>I + O₃ → IO + O₂</i>	$1.3 \cdot 10^{-12}$

In Gegenwart von Jod ist die Reaktion am effektivsten (z.B. IO + IO → Produkte; k = 9.9•10⁻¹¹). Allerdings ist unter natürlichen Bedingungen der Anteil von Jod am Ozonabbau aufgrund der

geringen Verbreitung in Seesalz-Aerosolen (I/Cl-Verhältnis ca. $1/10^7$) relativ klein. In den Smogkammerversuchen wurde daher Jod zumeist nicht gesondert betrachtet.

Wie bereits besprochen (Kap. 2.2.3) ist Jod bei der Freisetzung durch Organohalogene von größerer Wichtigkeit (s. z.B. Carpenter, 2002).

Ein weiterer Abbaumechanismus wird im Kreislauf 2 beschrieben. Es werden hierbei während der Reaktion von Halogenen und OH mit Ozon die Zwischenprodukte XO und HO₂ gebildet, die zur Bildung von HOX führen.

Kreislauf 2:



oder Aufnahme von HOX auf Salzoberfläche (s. Kap. 2.4.3)

Tabelle 2.3: Geschwindigkeitskonstanten [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$] bei $T = 298\text{K}$ für ausgewählte Reaktionen aus dem Ozonabbau-Kreislauf 2 (DeMore et al., 1997; Atkinson, 2007).

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante k [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$	$5.0 \cdot 10^{-12}$
$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2$	$2.1 \cdot 10^{-11}$
$IO + HO_2 \rightarrow HOI + O_2$	$8.4 \cdot 10^{-11}$

Dieser 2. Kreislauf beinhaltet HO₂ (Hintergrundwerte in arktischen Gebieten ca. 1 ppt). Auch hier ist Br die für den Ozonabbau bestimmende Substanz. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Reaktion von XO mit HO₂ (s. Tab. 2.2 und 2.3).

Eine Regeneration der Halogen-Atome ist auch durch die Reaktionen Gl. 2.19 und/oder Gl. 2.20 möglich.



(für Cl vernachlässigbar, da Geschwindigkeitskonstante zu gering ist)



(für die polaren Gebiete unwahrscheinlich, da Stickoxidkonzentration nicht hoch genug)

Bei XO-Konzentrationen, wie sie in der freien Troposphäre üblich sind (1-3 ppt), ist der erste Kreislauf ineffektiv. Erst bei einer Konzentration von $\text{BrO} = 15$ ppt würden beide Kreisläufe gleich viel zur Halogenradikal-Produktion beitragen (bei $\text{HO}_2 = 1$ ppt). Die XO-Abhängigkeit ist beim 1. Kreislauf quadratisch, beim Zweiten linear.

Insbesondere der 2. Kreislauf spielt bei der autokatalytischen Halogenfreisetzung aus Seesalz eine entscheidende Rolle (s. nachfolgender Abschnitt); wogegen der 1. Kreislauf in der marinen Grenzschicht, wenn bereits höhere XO-Konzentrationen vorhanden sind, von größerer Bedeutung ist (Barrie und Platt, 1997).

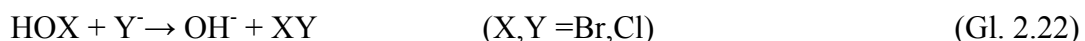
2.4.3 Halogen-Freisetzung aus Seesalz

Allgemein basiert die katalytische Freisetzung von Halogenen aus Seesalz auf der Aufnahme von gasförmigen HOX auf eine saure Salzoberfläche (u.a. Fan und Jacob, 1992; Mozurkewich, 1995; Vogt et al., 1996). Die Bildung von HOX wurde bereits in Kapitel 2.3.2 (Reaktion mit Ozon) beschrieben. HOX kann im Aerosol Halogen-Ionen (Y^-) in die Molekülform XY umwandeln (Gl. 2.21).



Diese Reaktion führt zur Freisetzung von gasförmigen reaktiven Brom- und Chlorspezies aus Seesalz. Diese werden photolysiert (Kap. 2.3.1) und können durch z.B. durch die Ozonabbaukreisläufe wieder regeneriert werden.

Bei höheren pH-Werten würde sich OH^- bilden (Gl. 2.22), welches wiederum das HOX in das unreaktivere XO^- umwandeln kann, sodass die Reaktionen deutlich verlangsamt werden.



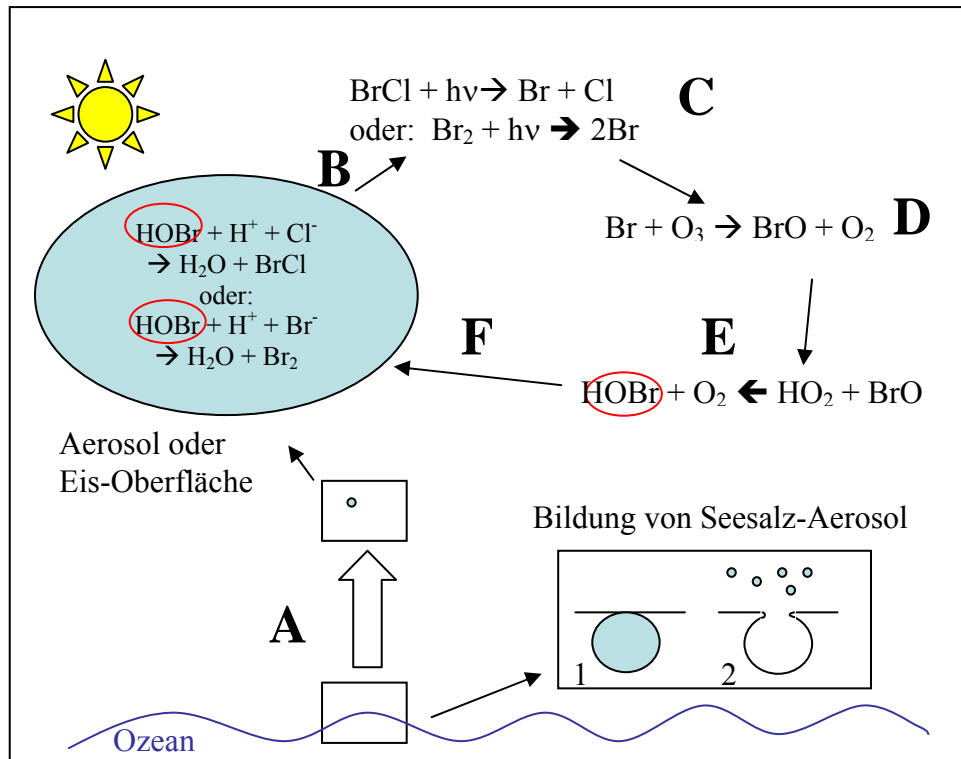
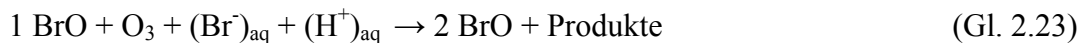


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Ozon-Abbaus durch Br durch Seesalz-Aerosole.

In Abbildung 2.6 ist eine schematische Darstellung der Halogenfreisetzung durch Seesalz zu sehen. Angefangen mit der Bildung von Seesalz-Aerosolen (A), über die Freisetzung von gasförmigen reaktiven Halogenverbindungen (B), die Photolyse dieser Verbindungen (C), dem Ozonabbau durch die entstandenen Halogenradikale (D), bis zu der Regenerierung (E) und Wiederaufnahme (F) von HOBr in das Aerosol, durch den der Kreislauf erneut eingeleitet wird.

Im Fall von $X = \text{Br}$ ergibt sich bei Betrachten der Abbildung 2.7 eine vereinfachte Gesamtreaktion:



Die Bildung von 2 reaktiven bromhaltigen Komponenten aus 1 BrO wird auch Bromexplosion (Platt und Lehrer, 1996; Wennberg, 1999) genannt. Die notwendigen Bedingungen, die eine solche exponentielle Freisetzung bewirken, sind u.a. von Hoenninger (2002) beschrieben:

1) Die Bromexplosion setzt voraus, dass die Br_2 bevorzugt freigesetzt wird und nicht BrCl , da nur dann mehr als 1 Br-Atom für jedes HOBr produziert wird. Zudem wird eine bestimmte Menge an reaktiven Br benötigt um den Prozess zu initialisieren.

2) Nur wenn HOX , durch Aufnahme auf die Salzoberfläche, wieder Halogenmoleküle freisetzt ergibt sich ein exponentieller Verlauf der Halogenradikal-Konzentration. Wird HOX photolysiert wird kein zusätzliches Radikal produziert.

3) Man kann anhand der Reaktion erkennen, da H^+ benötigt wird, dass diese Reaktion bei kleineren pH-Werten umgesetzt wird. Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert wird, ist hierzu ein pH-Wert von $< 6,5$ notwendig. Neben der Ansäuerung durch H_2SO_4 und HNO_3 (s. Kap. 2.2.1) ist auch eine so genannte „self-acidification“ des Salzes durch z.B. die Reaktion aus Gl. 2.24 denkbar.



4) Um hohe Konzentrationen von reaktiven Br zu erhalten, müssen die meteorologischen Bedingungen vorhanden sein (Inversionsschichten, Licht; s. Kap. 2.1).

5) Es wird angenommen, dass für eine effektive Halogenfreisetzung das Aerosol an sich nicht genügend Oberfläche anbietet, z.B. könnten Eisblumen diese Oberflächen bieten, zudem ist in diesem Fall der Salzanteil noch angereichert (s. Kap. 2.2.2).

6) Das freigesetzte Br verursacht einen Ozonabbau in der marinen Grenzschicht. Wenn das Ozon vollständig verbraucht ist, wird Br in HBr umgewandelt und entweder in einem Aerosol aufgenommen oder als Br^- deponiert. Bei einer erneuten Bromexplosion (z.B. wenn die Inversionsschicht sich auflöst und Ozon aus höheren Schichten in die untere Troposphäre mischt), kann das Br wieder in die Gasphase zurück gelangen. Der Kreislauf kann während des polaren Frühjahres mehrere Male durchlaufen werden.

2.4.4 Reaktionen von Halogenradikalen mit Kohlenwasserstoffen

Insbesondere Cl reagiert schnell mit Kohlenwasserstoffen und bildet HCl (Gl. 2.25); Br kann nur mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren, oder mit bereits oxidierten Substanzen (z.B. Aldehyde). Unter typischen arktischen Bedingungen reagieren in der marinen Grenzschicht ca. 98% der Br-Radikale mit Ozon: Diese Reaktion stellt damit die wichtigste Senke dar. Für Cl beträgt dieser Anteil lediglich 50% (Lehrer et al., 2004); I reagiert nur mit Ozon und anderen Radikalen.



Die Geschwindigkeitskonstante für $X = \text{Cl}$ liegt für die meisten Alkane bei ca.

$$k = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

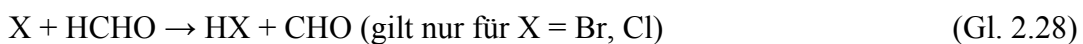
Bei den Smogkammerversuchen werden die Cl-Radikale durch den Abbau der hinzu gegebenen Kohlenwasserstoffe anhand dieser Reaktion ermittelt.

HX ist leicht wasserlöslich und wird schnell durch z.B. Niederschläge aus der Troposphäre entfernt. Dies ist damit die wichtigste Senke für Halogene in der Troposphäre. Ebenfalls ist die Reaktion mit OH-Radikalen möglich.



Diese Reaktion ist allerdings relativ langsam ($k = 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, für $X = \text{Cl}$).

Alternativ ist auch die Reaktion von Halogenradikalen mit z.B. Formaldehyd oder HO_2 nach Gleichung 2.25 denkbar.



2.4.5 Interaktionen von Halogenverbindungen mit anderen Stoffen

Die für diese Arbeit wichtigsten Reaktionen von Halogenverbindungen sind die bisher beschriebenen Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen und Ozon. Reaktive Halogenverbindungen können aber noch weitere, zum Teil ökologisch bedeutsame Wechselwirkungen eingehen.

Die Reaktion von BrO mit Dimethylsulfid (DMS) ist vor allem in der noch unverschmutzten marinen Grenzschicht (beispielsweise in polaren Regionen) wichtig (Toumi 1994; von Glasow und Crutzen 2004). Die einzige andere Senke für DMS wäre die Reaktion mit OH-Radikalen.

DMS, welches von Organismen in den Ozeanen (Phytoplankton) produziert und teilweise in die Atmosphäre emittiert wird, ist ein wichtiger Vorläufer von Sulfataerosolen, welche als Kondensationskeime über den Ozeanen eine wichtige Rolle bei der Wolkenbildung spielen.

Der Einfluss der Halogenchemie führt zur Oxidation von DMS zu DMSO (Gl. 2.29) und somit zu einer geringeren Umsetzung zu SO₂ (s. auch Gl. 2.1). Der Verbleib und die Reaktionen von DMSO sind allerdings noch weitestgehend unklar.



Desweiteren ist die Beziehung zwischen Halogenen und Quecksilber (Hg) in den polaren Gebieten von hoher Bedeutung.

Quecksilber liegt, nach der Emission aus anthropogenen (chemische Industrie) oder natürlichen Quellen, in der Atmosphäre als Hg⁰ vor und besitzt neben der geringen Löslichkeit in Wasser auch eine geringe chemische Aktivität. Dies ermöglicht, dass Hg über weite Strecken transportiert werden kann und somit auch in polaren Regionen vorhanden ist.

In der Arktis wurde beobachtet, dass analog zum Ozonabbau die Deposition von Hg in Gegenwart von reaktiven Halogenverbindungen vermehrt stattfindet. Dieser Prozess ist mit der Umwandlung von Hg⁰ zu Hg(II) verbunden, wobei letzteres hoch toxisch und bioakkumulierend ist.

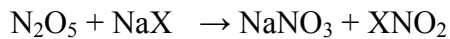
Hg (II) bildet dabei schwer flüchtige oder wasserlösliche Verbindungen; in dieser Form kann das Schwermetall entweder direkt aus der Luft ausgewaschen werden, oder sich an Aerosolteilchen binden und mit diesen zusammen ablagern (Ebinghaus et al., 2004).



Auch in diesem Fall ist die Bromchemie wesentlich bedeutsamer, als die Reaktion mit Chlor (Cl oder ClO) (Galvert und Lindberg, 2003).

Die Rolle von Stickstoffverbindungen ist bei der Halogenfreisetzung in den polaren Gebieten relativ gering (geringe Konzentrationen an N-Verbindungen in der polaren Atmosphäre, s. Kap. 2.2 und 2.3).

Bei hohen Konzentrationen könnte die Halogenfreisetzung durch N_2O_5 oder NO_3 erfolgen (vgl. Kap.2.2).



Das XNO_2 kann nun weiter mit dem Seesalz reagieren (Behnke et al., 1997; Frenzel et al., 1998; Schweitzer et al., 1999).



Desweiteren könnte z.B. durch die Reaktion von NO und XO Halogenatome entstehen (Platt und Hönninger, 2002).



3 Material und Methoden

Ziel der Untersuchungen war es, die Freisetzung von reaktiven Halogenen, insbesondere Cl und Br, unter arktischen Bedingungen zu simulieren (s. Abb. 2.7) und die jeweiligen Radikalkonzentrationen bei unterschiedlichen Einflussgrößen (Strahlung, Temperatur, Zusammensetzung und Konzentration des Aerosols) zu ermitteln.

Hierzu wurden Salzlösungen (Konzentration: 0,05 – 2 g/l) in eine mit Ozon und Kohlenwasserstoffen zuvor befüllte Teflonfolienkammer gegeben. Unter der Kammer wurden unterschiedliche Arten von Lampen installiert, die als Sonnensimulatoren dienten. Zudem bewirkten die Lampen durch Wärmeabgabe einen Temperaturgradienten in der Kammer und sorgten so für eine ständige Durchmischung der Luftschichten.

Durch die Messung der Konzentrationsabnahme von Ozon und den Kohlenwasserstoffen n-Butan, 2,2-Dimethylbutan, 2,2,3,3-Tetramethylbutan und Toluol, sowie Perfluorhexan (inert gegen Abbau durch OH- und Halogenradikale) sollte eine Diagnose auf die am Abbau beteiligten Radikale OH, Cl und Br ermöglicht werden.

3.1 Aufbau der Smogkammer

Frühere Experimente hatten gezeigt, dass eine Aktivierung von Chlor (bzw. die Bildung von Cl_2) aufgrund der Oxidation von HCl durch Ozon und RO_2 -Radikale an der Glaswand katalysiert und somit ein wenig umweltrelevanter Prozess vorgetäuscht wird (Zetzsch, 1993).

Aus diesem Grund war es nicht möglich die bereits vorhandene, in Bayreuth wieder installierte Smogkammer aus Glas zu benutzen. Die Untersuchungen über die Halogenaktivierungen durch Seesalz wurden daher in einer eigens für diese Versuche konstruierten Teflonfolienkammer (FEP 200A, Dupont; 50 μm Foliendicke) vorgenommen.

Die Kammer wurde in einem Kältelabor (Temperaturen bis -25°C möglich) an der Universität Bayreuth aufgebaut, sie hat einen Durchmesser von 1,33 m und eine Höhe von 2,60 m. In Abbildung 3.1 ist ein Foto der Teflonfolienkammer zu sehen. Man erkennt die 3 Metallringe an der 2 Teflonfolienbahnen (je 4,2 m x 1,5 m), sowie die Boden- und die Deckenfolie (je 1,5 m x

1,5 m) befestigt wurden. Die beiden Teflonfolienbahnen sind an ihren Enden zusammengeschweißt und zwischen 2 Metallringen eingespannt worden, so dass sich eine zylindrische Form der Smogkammer ergab (s. auch Abb. 3.3).



Abbildung 3.1: Teflonfolienkammer (3500 l) im Kältelabor der Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie der Universität Bayreuth.

Die Teflonfolie wurde aufgrund ihrer nahezu vollständigen chemischen Inertheit, der guten Hitzebeständigkeit (FEP bis 205°C), der guten mechanischen (z.B. in Bezug auf Reißfestigkeit und Verschweißen) und optischen Eigenschaften ausgewählt. Das Material ist außerdem bis weit in den UV-Bereich durchlässig (s. Abb. 3.2; FEP = Copolymerisat aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen).

Die Einrichtung der Kammer erfolgte durch das Einsetzen von Anschlüssen (Teflonflansche) für die Ozondosierung und -analyse, Gaschromatographie, Aerosoldosierung, Kohlenwasserstoff-Dosierung, Filterproben, Kammerspülung mit Reinluft, sowie Feuchte- und Temperaturmessung.

Die ersten Experimente zeigten, dass die Ventilatoren in dem Kältelabor zu einer Beschädigung der aufgestellten Teflonfolienkammer führten und machten den Aufbau eines Windschutzes (Grundgerüst aus Metall + dickwandige PVC-Folie) notwendig.

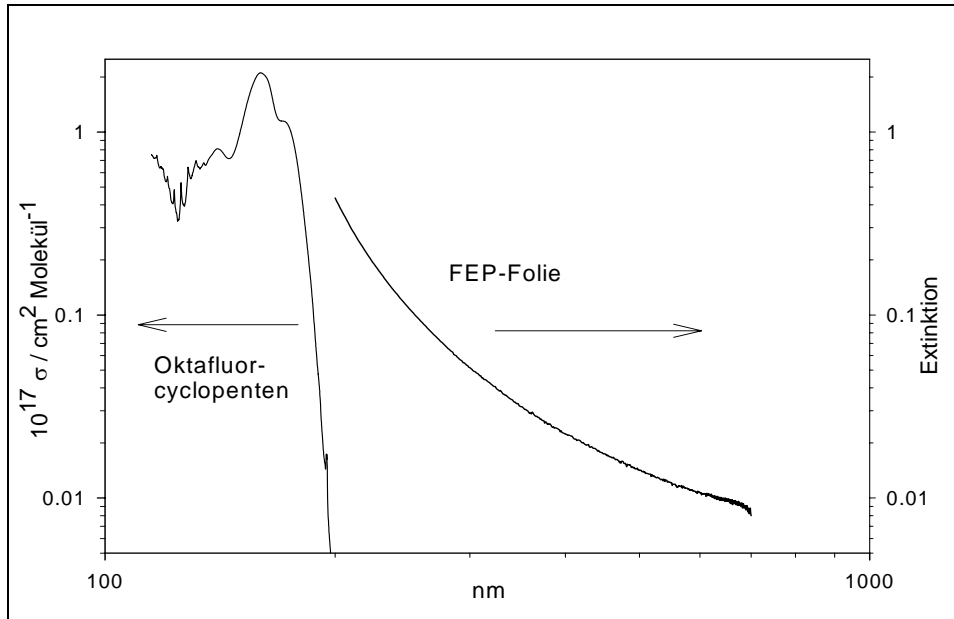


Abbildung 3.2: Absorptionsspektrum der FEP-Folie (gemessen mit Uvikon 860), im kurzwelligen Bereich wird der Einfluss von Streulicht größer (Anstieg wird nicht allein durch Absorption hervorgerufen; Vergleich mit Absorptionsquerschnitt von Oktafluor-cyclopenten (ähnliche Zusammensetzung; Limao-Vieira et al., 2008).

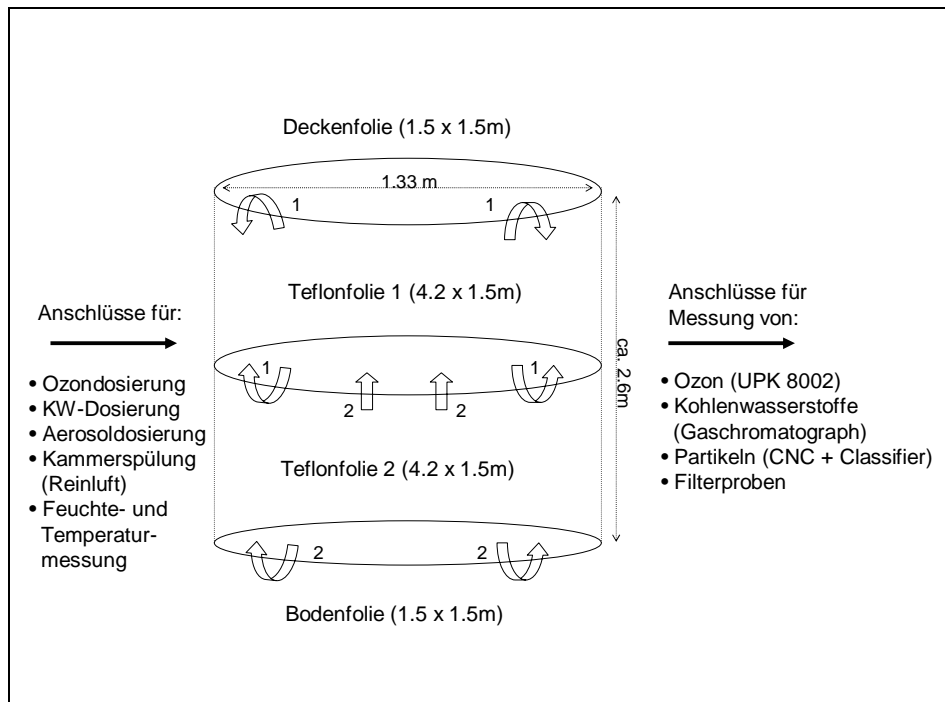


Abbildung 3.3: Aufbau der Teflonfolienkammer mit Auflistung der Anschlüsse für Dosierung und Messung.

3.2 Verwendete Sonnensimulatoren

Da die photochemischen Reaktionen (s. Kapitel 2) bei der Halogenaktivierung von großer Wichtigkeit sind, ist die Wahl der verwendeten Sonnensimulatoren für die Interpretation der Ergebnisse von entscheidender Bedeutung. Es sind bei den Experimenten 2 unterschiedliche Arten von Lampen benutzt worden.

Die Spektren wurden mit einem Czerny-Turner Monochromator (Bentham M300; Typ HRA) gemessen. Hierbei wird das Licht mittels eines Hohlspiegels auf ein drehbares Beugungsgitter gelenkt, welches das Licht einer bestimmten Wellenlänge über einen zweiten Hohlspiegel durch den Ausgangspalt in den Multiplier weiterleitet. Der Multiplier wandelt die ankommenden Photonen in ein elektrisches Signal um, welches mit Hilfe einer Funktion in $[\text{Wm}^{-2}]$ umgerechnet wird. Die Lichtintensität ist in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 3.4-3.6) jeweils in relativen Einheiten $[\text{Wm}^{-2}]$ angegeben (unterschiedliche Spaltbreiten). Aufgenommen wurden die Spektren von 200 bis 600 nm, bei einer Schrittweite von 1 nm.

Ein Sonnensimulator mit Solarienleuchtstoffröhren (12 Osram Eversun L80W/79R bzw. Eversun L80W/Super und 6 Philips TL/12 (40W)) ist entwickelt worden, um eine möglichst gute Anpassung an das Sonnenlicht zu gewährleisten. Durch den zusätzlichen Einsatz der TL/12-Lampen erreicht man eine Erhöhung des UV-B-Gehaltes des Lichts und somit eine höhere photochemische Aktivität.

Abbildung 3.4 zeigt die Spektren bei unterschiedlicher Zusammensetzung des Sonnensimulators. Die TL/12- bzw. die Eversun-Leuchtstoffröhren wurden dazu einzeln vermessen und das jeweilige Spektrum errechnet, die geringere Mantelfläche der TL/12-Lampen (80%) gegenüber der Eversunlampen wurde hierbei berücksichtigt. Zusätzlich wurde ein Untergrund abgezogen, welcher als Streulicht interpretiert worden ist (laut Herstellerangabe haben die TL/12-Lampen ein Spektrum, das im UV-Bereich bis 270 nm reicht).

Für die einzelnen Smogkammerversuche wurde die Zusammensetzung der Lampen teilweise variiert, um die Einflussgröße Licht besser beurteilen zu können.

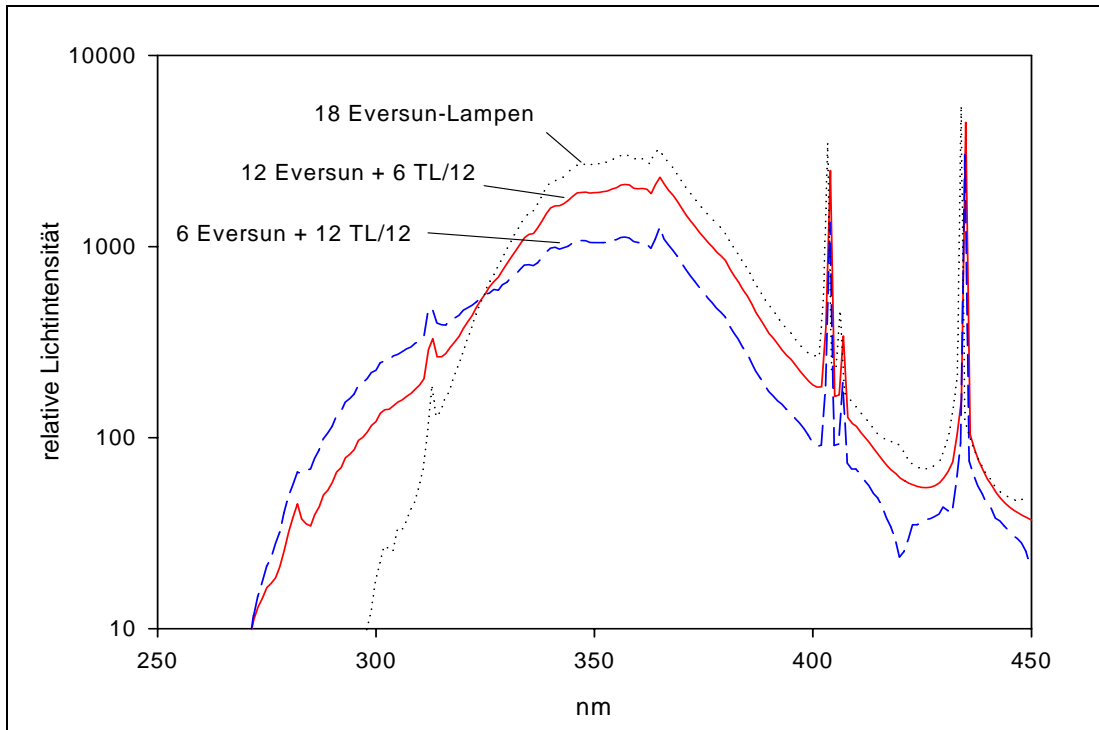


Abbildung 3.4: Spektren von Sonnensimulatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in $[Wm^{-2}]$, (relativ, ohne Berücksichtigung der Kalibrierfunktion; gemessen mit Monochromator Bentham M300).

Desweiteren wurden Messungen mit einer HMI-Lampe (**H**ydraryrum **M**edium Arc Length **I**odide, Osram, 1200W bzw. 4000W) durchgeführt, dieser Sonnensimulator ist bereits bei früheren Seesalz-Experimenten in Hannover (Fraunhofer-Institut) verwendet worden. Da die Intensität dieser Lampen im UV-Bereich sehr hoch ist, war es notwendig die Leistung der Lampen durch eine Glasplatte oder Lochblenden zu reduzieren.

Abbildung 3.5 zeigt das Spektrum der Lampe bei Benutzung einer Lochblende (Schwächung der Lichtintensität um 50%). Die Verwendung der Lochblenden (25 oder 50% Durchlässigkeit) führte zu einer Minderung der Lichtintensität, ohne das Spektrum der Lampe zu beeinflussen.

In diesem Fall ist zu berücksichtigen, dass der Monochromator bei geringen Lichtintensitäten ungenaue Werte liefert (der Monochromator musste unempfindlich eingestellt werden, da die Lichtintensität bei hohen Wellenlängen groß ist). Daher ist das kurzwellige Ende des Spektrums der HMI-Lampe hinsichtlich der Wellenlänge ebenfalls nur ungenau zu bestimmen, den Messungen nach liegt es bei ca. 260 nm (ein Wert, der mit den Herstellerangaben übereinstimmt).

In einigen Versuchen wurde eine Glasscheibe zwischen den Smogkammerboden installiert, um für die HMI-Lampe das natürliche Sonnenspektrum besser simulieren zu können. Die Glasscheibe diente als Kantenfilter (ähnlich dem atmosphärischen Ozon), um den UV-B Bereich des Lichts zu schwächen (vgl. Sonnenspektrum Abb.4.12).

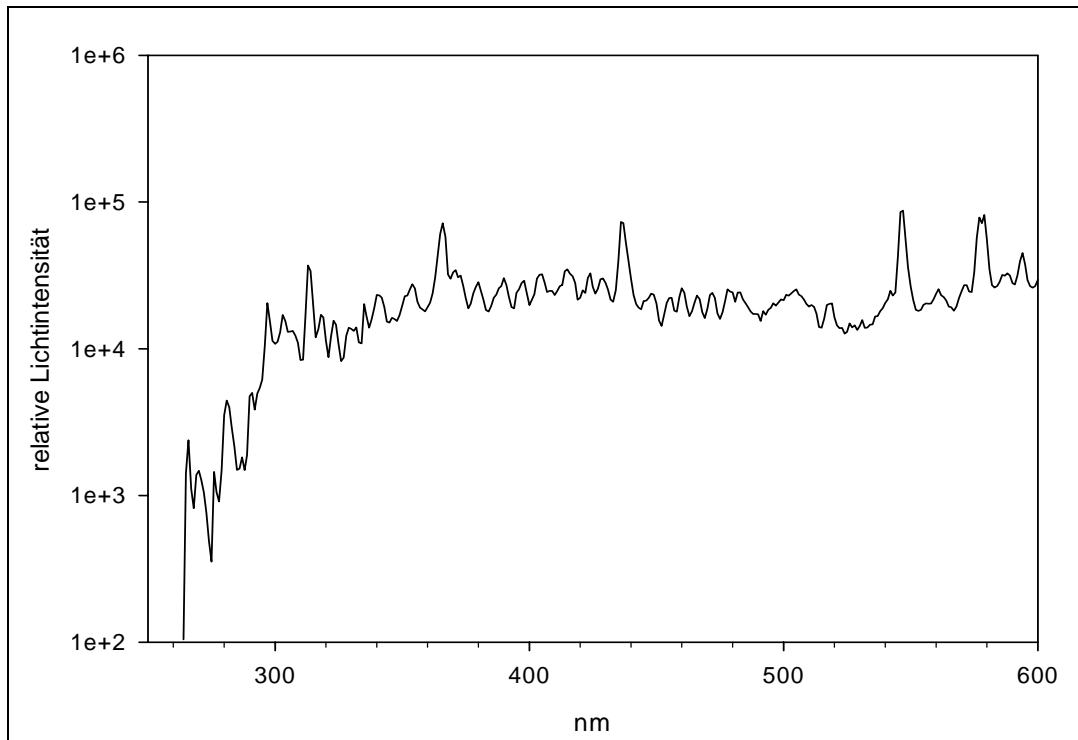


Abbildung 3.5: Spektrum der HMI-Lampe (1200W); 50% Lichtschwächung durch Lochblende in $[\text{Wm}^{-2}]$ (relativ, ohne Berücksichtigung der Kalibrierfunktion; gemessen mit Monochromator Bentham M300).

Um die Wirksamkeit der Glasscheibe besser darstellen zu können wurde eine TL/12-Lampe mit und ohne Glasscheibe vermessen. In Abbildung 3.6 kann man erkennen, dass die Glasscheibe das Spektrum im UV-Bereich bei ca. 290 nm abschneidet.

In den Versuchen, bei denen eine Glasscheibe benutzt wurde, wurde zusätzlich die Scheibe mit einem Wasserfilm (eine Pumpe sorgte für den stetigen Austausch des Wassers) benetzt; dies hatte 2 Vorteile. Zum einen wurden durch den Wasserfilm Teile des Infrarot-Lichts (Wärmestrahlung) herausgefiltert, sodass die Kammer sich nicht so stark erwärmte, zum anderen wurde das Glas gekühlt, da sich ansonsten Sprünge bildeten.

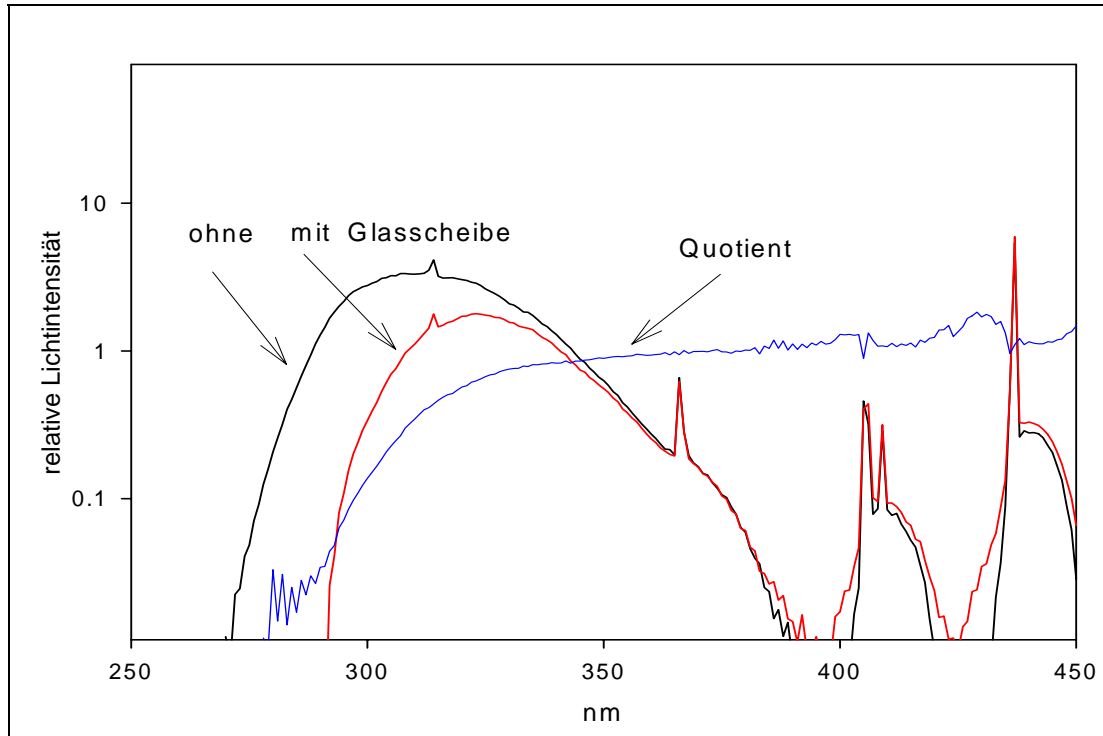


Abbildung 3.6: Spektrum der TL/12-Lampe (40W) mit und ohne Glasscheibe (5 mm) in $[\text{Wm}^{-2}]$ (relativ, ohne Berücksichtigung der Kalibrierfunktion; gemessen mit Monochromator Bentham M300).

3.3 Aerosoldosierung

Die Salzlösungen wurden mittels Ultraschall-Vernebler dosiert, bis eine relative Feuchte von mindestens 75% in der Kammer erreicht war. Bei dieser relativen Feuchte liegt das gesamte Aerosol in Tropfenform vor. In den Versuchen ist dies eine notwendige Bedingung für die Halogenfreisetzung.

Zunächst wurden im Ultraschall-Vernebler Hochfrequenzschwingungen erzeugt und somit Tröpfchen gebildet, diese Tröpfchen wurden mittels Luftstrom in die Teflonkammer gegeben. Es wurde synthetische Druckluft verwendet, wobei die in der Luft vorhandenen Kohlenwasserstoffe durch einen Null-Luft-Generator (SL 50 Messer Griesheim) katalytisch zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert worden sind, die Menge an CO_2 und Wasser wurde durch einen zusätzlich vorgeschalteten Luftfilter (Balston, Modell 75-60) minimiert. In der Kammer verdampft das Wasser aus dem Aerosol, so dass bis zu einer relativen Luftfeuchte von ca. 37% Salzkristalle

entstehen. Bei höheren Luftfeuchten verdampft weiterhin das Wasser im Aerosol, es bleibt allerdings als Tröpfchen erhalten (gesättigte Salzlösung). Wird eine relative Luftfeuchte von 75% erreicht, nehmen die vorher entstandenen Salzkristalle wieder Wasser auf und die gesamte Aerosolmenge liegt wieder als Tröpfchen vor (Hysterese, s. Abb.4.1).

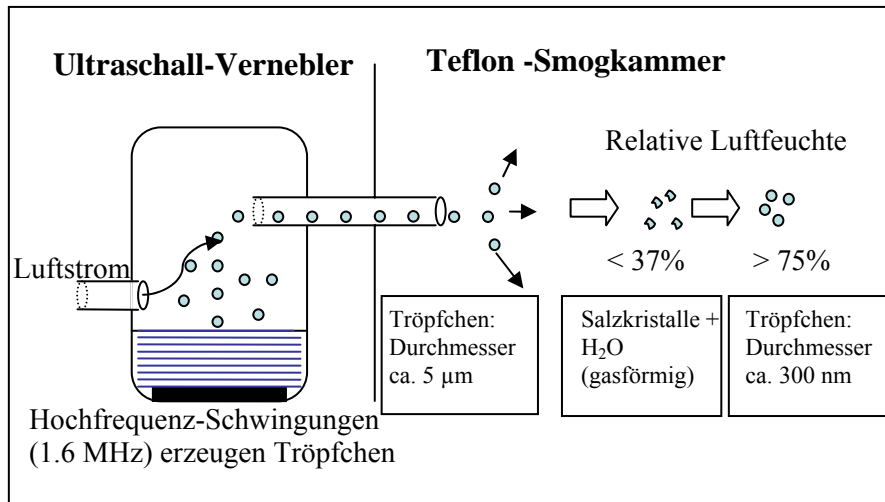


Abbildung 3.7: Herstellung von Seesalzaerosol für Smogkammerversuche mittels Ultraschall-Vernebler.

In Abbildung 3.7 ist die Herstellung des Seesalzaerosols schematisch dargestellt, in den Versuchen sollte das so genannte „sea-spray“ (s. Kap. 2.2.1) simuliert werden.

Um eine bessere Verteilung der Tröpfchen in der Kammer zu bewirken, wurde in der Kammer ein CPU-Lüfter eingebaut. Der Lüfter wurde dabei vor dem Einlassstutzen für das Aerosol, d.h. unter dem Luftstrom installiert.

3.4 Feuchte- und Temperaturmessung

Um die relative Luftfeuchte und Temperatur während des Experiments jederzeit kontrollieren zu können - insbesondere bei der Aerosoldosierung ist dies von großer Wichtigkeit - wurde hierfür ein Messfühler (Hygrotest 6400) in der Kammer installiert.

3.5 Messungen von Partikelgröße und -verteilung

Die Messungen wurden mit einem Classifier (Trennung der verschiedenen Partikelgrößen) und einem Partikelzähler vorgenommen. Neben der Größenverteilung der Partikel konnte so auch die Aufenthaltsdauer des Aerosols in der Kammer bestimmt werden.

3.5.1 Classifier (TSI, 3071)

Ein β -Strahler (^{85}Kr) lädt die Partikel immer im gleichen Verhältnis auf. Die „elektrische Mobilität“ dieser Partikel steht im Verhältnis zu ihrer Größe, so dass monodisperse Partikel in den Kondensationskernzähler (CNC) gelangen. Das heißt, wenn die Spannung im Classifier geändert wird, ändert sich die Größe der Partikel die anschließend in den Partikelzähler geleitet werden (s. Abb. 3.8).

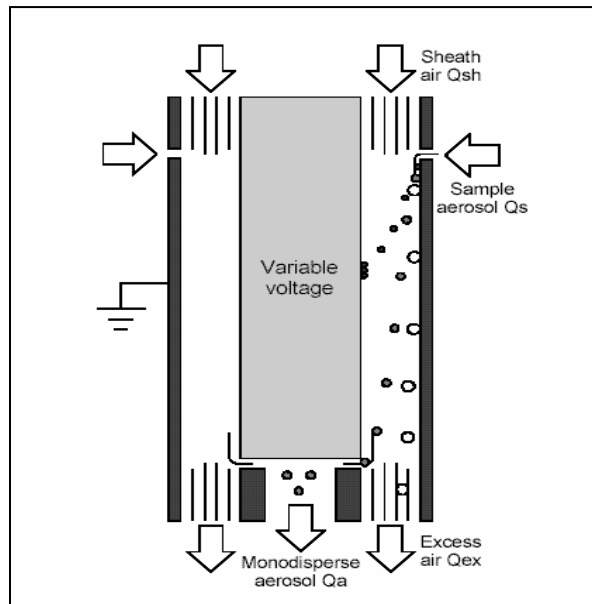


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Arbeitsweise des Classifiers (aus Zhou, 2001).

Für die Auswertung der Größenklassen muss die Ladung der einzelnen Partikel berücksichtigt werden, hierbei wird von einer Boltzmann-Verteilung ausgegangen (s. Tab. 9.1, Anhang). Die spätere Ladungskorrektur ist notwendig, da die Partikel unterschiedlich geladen sein können.

Kleinere Partikel sind kaum geladen ($< 1\%$), größere Partikel ($1 \mu\text{m}$) zu ca. 85% , sie sind aber oft auch mehrfach geladen (wirken dadurch kleiner). Durch die Korrektur wird berücksichtigt, dass mehrfach geladene Teilchen mit einem zu geringen Partikeldurchmesser detektiert werden.

3.5.2 Partikelzähler (CNC) TSI 3020

Die Partikel aus dem Classifier gelangen dann in den Partikelzähler. Hierbei wird ein Butanolstrom (gesättigt) von 30°C auf 10°C abgekühlt und dadurch übersättigt. Das Butanol lagert sich am Partikel an, dadurch werden die Partikel größer und sind besser zu messen. Die Zählung der Partikel im CNC erfolgt über einen Photodetektor, der das Streulicht misst.

Anschließend werden die Messdaten (Partikelgröße und -anzahl) an einen PC (HP-Basic) weitergeleitet, wo sie dann bearbeitet werden können (z.B. Ladungskorrektur, s. 3.5.1)

3.6 Ozon

Die Zugabe von Ozon erfüllt während des Experiments 2 Aufgaben; durch die Photolyse von Ozon werden OH-Radikale (s. Kap. 3.6.3) erzeugt, zum anderen kann Ozon mit den Halogenen reagieren (s. Kap. 2) und deshalb ist der additive Abbau (neben der Photolyse) ein wichtiger Indikator für die Intensität der Reaktionen mit dem Salzaerosol.

3.6.1 Ozongenerator (Sorbios)

Die Ozonerzeugung erfolgt über eine stille Entladung eines O_2 -Stroms (Reinheitsgrad 4.5). An einem Draht in Innern des Generators wird eine Spannung angelegt, wodurch es zu einer so genannten Corona-Entladung im unmittelbaren Umfeld des Drahtes kommt. Daraufhin werden Elektronen freigesetzt, die wiederum den O_2 -Strom ionisieren und dadurch Ozon bilden. Es ist daher notwendig, möglichst Sauerstoff mit einem hohen Reinheitsgrad zu verwenden, da z.B. in Gegenwart von Stickstoff Stickoxide produziert werden können.

3.6.2 Ozon Analysator (UPK 8002)

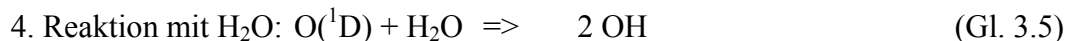
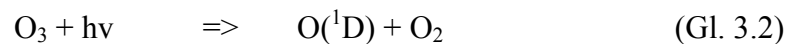
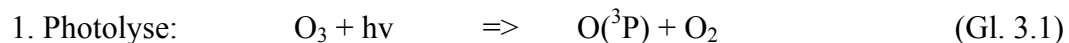
Die bei der flammenlosen Reaktion zwischen den Gasen Ethen und Ozon auftretende Chemilumineszenz wird durch den Analysator photometrisch nachgewiesen. Dabei ist die sich ändernde Photonenemission ein Maß für die Ozon-Konzentration in der angesaugten Messluft.

Das Signal (mV) wird alle 10 Sekunden an einen PC (HPChem-Station) weitergegeben und während des Experimentes kontinuierlich aufgezeichnet.

3.6.3 Ozon-Photolyse zur Erzeugung von OH-Radikalen

Der bei der Photolyse von Ozon gebildete atomare Sauerstoff befindet sich im Grundzustand $O(^3P)$, wenn die Wellenlänge des Lichts 440-610 nm ist. Diese Atome können mit Luftsauerstoff wieder zu Ozon reagieren (Gl. 3.1 und 3.3).

Wird die Photolyse durch UV-Strahlung mit Wellenlängen < 310 nm ausgelöst, so entstehen Sauerstoff-Atome, die sich im angeregten Zustand befinden $O(^1D)$ (Gl. 3.2). Diese können dann mit H_2O zu OH-Radikalen weiterreagieren (Gl. 3.5). Hier besteht auch die Möglichkeit der Reaktion mit Luftmolekülen, die wiederum $O(^3P)$ bilden würden (Gl. 3.4).



3.7 Messung von Kohlenwasserstoffen (Gaschromatographie)

Mit Hilfe des Abbaus der Kohlenwasserstoffe (KW) war es möglich, die daran beteiligten Radikale (OH und Cl) zu berechnen.

Tabelle 3.1: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen ausgewählter Kohlenwasserstoffe mit OH und Cl (in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$); (Atkinson, 1994, 2003; Aschmann und Atkinson, 1995; Shi und Bernhard, 1997; Hooshiyar und Niki, 1995).

Molekül	k_{OH} bei 298K	Temperaturabhängigkeit von k_{OH} *	k_{Cl} **
Perfluorhexan (inert)	0		0
n-Butan	2.36×10^{-12}	$1,81 \cdot 10^{-17} \cdot T^2 \cdot e^{(114 \pm 22)/T}$	1.97×10^{-10}
2,2-Dimethylbutan	2.23×10^{-12}	$3,37 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-(809 \pm 84)/T}$	1.68×10^{-10}
2,2,3,3-Tetramethylbutan	9.72×10^{-13}	$1,99 \cdot 10^{-17} \cdot T^2 \cdot e^{-(178 \pm 123)/T}$	1.56×10^{-10}
Toluol	5.96×10^{-12}	$1,81 \cdot 10^{-12} \cdot e^{355/T}$	5.9×10^{-11}

* gilt für den Temperaturbereich (245-300 K) der Smogkammer-Versuche

** k_{Cl} temperaturunabhängig

Die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten der verwendeten Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 3.1 aufgelistet; wie bereits in Kapitel 2 erläutert, reagieren Br-Radikale nur mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, oder mit bereits oxidierten Substanzen (z.B. Aldehyde). Die Konzentration von Br konnte daher ausschließlich durch die Ozonabnahme bestimmt werden.

Perfluorhexan (PFH) diente als inerte Standard, der weder mit OH- noch mit Cl-Radikalen reagieren kann. Er wurde für die Normierung der anderen Kohlenwasserstoffe genutzt, da bei der Probenahme und Anreicherung (s. Kap. 3.7.1) unterschiedliche Probenmengen auf die GC-Säule gelangen können.

3.7.1 Kryo-Anreicherung

Die Konzentrationen der KW in der Smogkammer betragen jeweils 10-50 ppb (PFH zumeist in doppelter Konzentration). Für die Analyse im Gaschromatograph (GC) war daher eine Anreicherung zur besseren Erfassung der Konzentrationsveränderungen der KW notwendig.



Abbildung 3.9: Foto der Anreicherungs-Vorrichtung für die GC-Analyse.

Die Anreicherungsapparatur war durch eine Edelstahl-Kapillare mit der Kammer verbunden. Mit Hilfe einer Pumpe wurde die Probe angesaugt (ca. 10ml/min) und durch ein GLT-Rohr (glass lined tube) geleitet, welches sich in einem Messingzylinder befand (s. Abb. 3.9). Für die Probenahme konnte der Zylinder mit flüssigem Stickstoff (auf ca. -100°C) gekühlt werden. Die Probe wurde ausgefroren und somit angereichert (3 min, d.h. ca. 30 ml) und mit einem Mal, durch Heizen des GLT-Rohres (auf $+120^{\circ}\text{C}$), auf die GC-Säule gegeben. Eine Übersichtszeichnung der Anreicherung und die Schaltanordnung befinden sich im Anhang (Abb. 9.1 und 9.2).

Durch die Anreicherung lag die Nachweisgrenze für die Kohlenwasserstoffe bei ca. 70 ppt (entspricht ca. 1 Flächenwert bei FID-Detektorbereich 1). Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden die Kohlenwasserstoffe (n-Butan, PFH, 2,2-DMB, 2,2,3,3-TMB und Toluol) in einen 10 l Dreihalskolben gegeben und mittels Luftstrom (Reinluft, s. Kap. 3.3) verdünnt; die Messungen der Konzentrationsabnahme erfolgten in regelmäßigen Zeitabständen (s. Abb. 3.10).

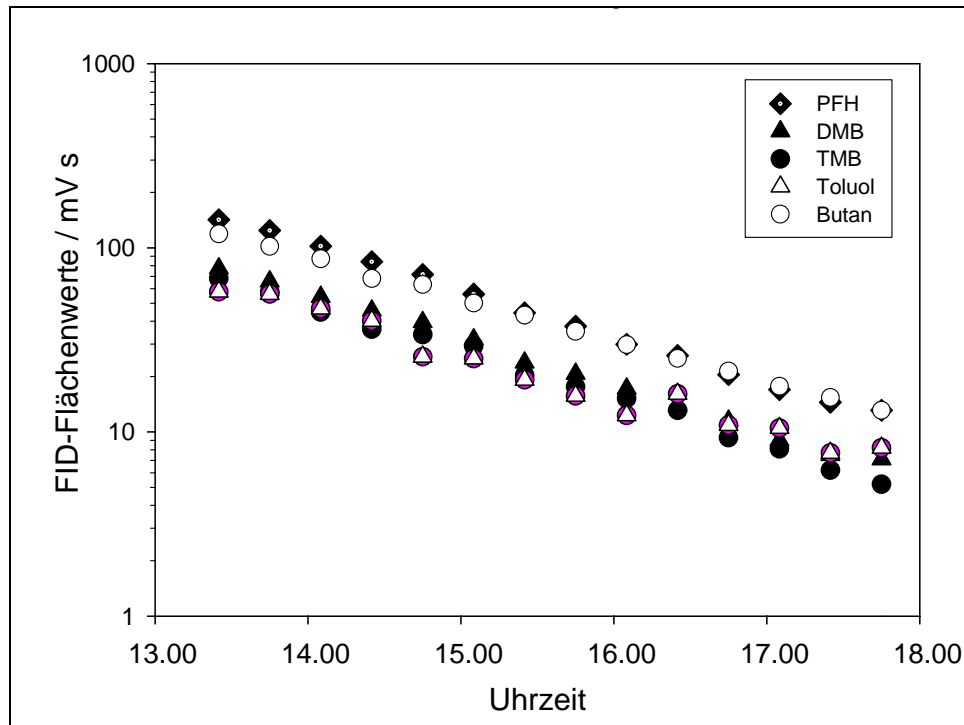


Abbildung 3.10: Entwicklung der FID-Flächenwerte von Kohlenwasserstoffen bei gleichmäßiger Verdünnung der Kammer.

3.7.2 Gaschromatographie (FID)

Die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Kohlenwasserstoffe wurden mittels GC-FID (Siemens, Sichromat) gemessen. In Abbildung 3.11 ist ein Beispiel einer solchen Messung dargestellt.

Mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) lassen sich brennbare Kohlenwasserstoffe nachweisen. Die Komponenten, die aus der Trennsäule austreten, werden in einer Wasserstoffflamme verbrannt. Die dabei entstehenden Ionen werden von der Messelektrode mit Hilfe einer Zugspannung aufgefangen, im Verstärker weiterverarbeitet und anschließend als Signal (mV) an den PC (HPChem-Station) weitergegeben.

Innerhalb des Linearitätsbereiches verhält sich das Messsignal proportional zur Anzahl von Kohlenstoffatomen, die pro Zeiteinheit verbrannt werden.

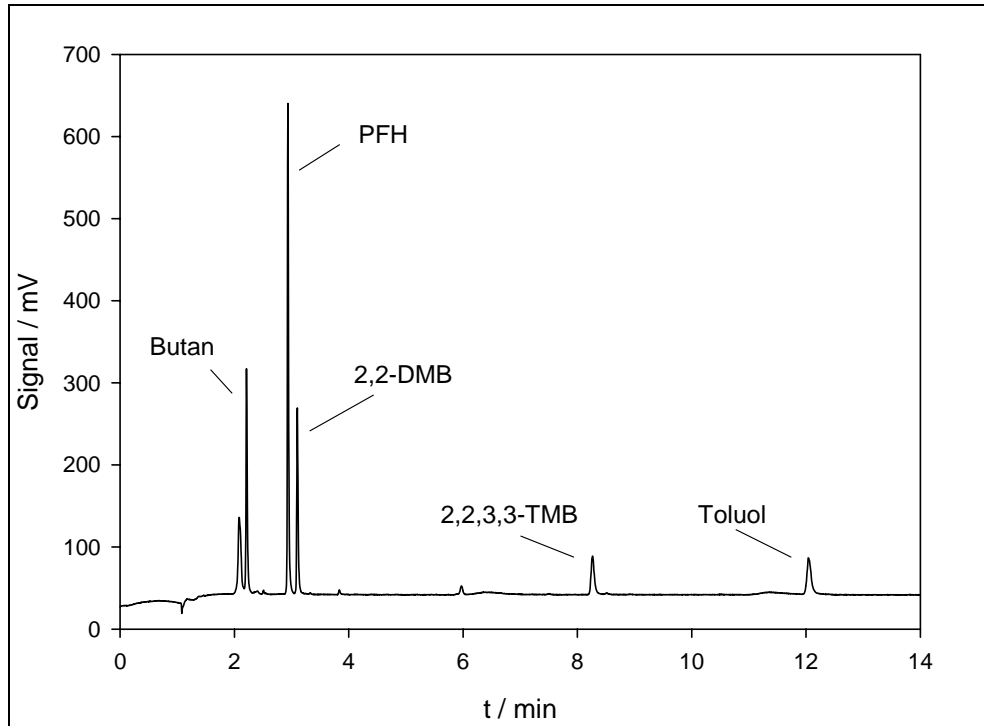


Abbildung 3.11: Beispiel einer GC-FID Messung der Kohlenwasserstoffe.

Geräteparameter:

Ofentemperatur: 180°C isotherm

Detektortemperatur: 270°C

Injektortemperatur: 80°C

Säulentyp: Al-Plot; 50 m Länge; Innendurchmesser 0,32 mm

Trägergas: He oder H₂

3.8 Messung der Filterproben (Ionenchromatographie)

Um den Gehalt der Ionen im Aerosol (salzhaltige Wassertröpfchen) ermitteln zu können, wurden Filterproben (Teflonfilter) gezogen und im Ionenchromatographen (Sykam; S1000, S3110, S4110) analysiert. Für die Probenahme wurde die Messluft in der Kammer mit Hilfe einer Membranpumpe angesaugt und durch einen Teflonschlauch geleitet. In diesem Schlauch wurde ein Filterhalter aus Edelstahl befestigt, in dem sich der Teflonfilter befand. Die Pumpe war zusätzlich an eine Gasuhr angeschlossen um das Probevolumen kontrollieren zu können.



Abbildung 3.12: Foto des Ionenchromatographen mit Probengeber (links).

Nach der Probenahme wurde der Filter herausgenommen und in ein Vial mit 1ml Eluent-Lösung (s. Geräteparameter) gegeben. Nachdem die Probe im Ultraschallbad gelöst und anschließend zentrifugiert worden ist, wurde der Filter herausgenommen und die Lösung im Ionenchromatographen analysiert.

Die Trennung der Komponenten in der Ionenchromatographie (IC) basiert auf der Wechselwirkung der Eluent- und Probe-Ionen in der mobilen Phase mit den entgegengesetzt geladenen Austauschergruppen an der stationären Phase. Aus diesem Ionenaustausch resultiert ein unterschiedliches Elutionsverhalten für die Probe-Ionen, primär abhängig von den Parametern Ladung, Ionenradius und Dissoziation.

Geräteparameter:

Trennsäule:	Dionex IonPac AS4
Eluent:	1,1/1,57 mmol/L Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃
Durchflussrate:	1,3 ml/min
Suppressor:	3 ml/min 0,025 mol/L H ₂ SO ₄
Detektor:	Leitfähigkeit (Sykam S3110)
Probemenge:	100 µl

3.9 UV-VIS-Spektroskopie

Die Aufnahmen von UV-VIS-Spektren (UltraViolet-Visible-Spektren) wurden mit einem Uvikon 860 (Kontron Instruments) aufgenommen. Hierbei wird die Fähigkeit der Testsubstanzen genutzt, Strahlung bei Wellenlängen zwischen 200 und 800 nm zu absorbieren und somit die Intensität des Lichts zu schwächen. Verwendet wurde diese Messmethodik um Absorptionsspektren von gasförmigen Substanzen (z.B. Br₂) zu ermitteln, sowie das Absorptionsspektrum der Teflonfolie zu bestimmen. Die Lichtquellen im Spektrometer sind eine Quarz-Halogen-Lampe (340 – 900 nm) und eine Deuterium-Lampe (180 – 340 nm).

Es handelt sich hierbei um ein Zweistrahl-Spektrometer, bei dem ein Strahlengang für eine Küvette mit Lösemittel als Referenz verwendet werden kann. Für die Messung von gasförmigen Substanzen wurde statt des Lösemittels eine leere Küvette benutzt.

Das Ausmaß der Extinktion E bzw. der Transmission T einer Substanz bei einer bestimmten Wellenlänge λ ist durch das Lambert-Beersche Gesetz definiert.

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log_{10}\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) = E(\lambda) = d \cdot c_i \cdot \varepsilon_i(\lambda) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

mit

I_0 = Intensität des Lichts vor dem Durchgang durch die Messküvette

I = Intensität des Lichts nach dem Durchgang durch die Messküvette

d = Lichtweglänge [cm]

c_i = Konzentration der Substanz i [mol/l]

ε_i = Molarer Extinktionskoeffizient [l/mol • cm] der Substanz i an der Wellenlänge λ

Die Messungen erfolgten jeweils bei Raumtemperatur, die Test- sowie die Referenzküvette (Quarzküvetten) hatten eine Schichtdicke von 1 cm (d).

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung des Seesalzaerosols; Aufenthaltsdauer und Größenverteilung

Die ersten Messungen in der Smogkammer wurden für die Bestimmung der Aufenthaltsdauer und der Größenverteilung der Seesalzpartikel durchgeführt. In Kapitel 3 wurde die Dosierung des Salzaerosols für die Smogkammerversuche eingehend erläutert.

Es kann angenommen werden, dass die Größe der Aerosole abhängig von der Konzentration der verwendeten Salzlösung und der relativen Luftfeuchte in der Kammer ist. Die Größe wiederum hat maßgeblichen Einfluss auf die Aufenthaltsdauer der Aerosole. Mathematisch ist die Aufenthaltsdauer als die Zeit definiert, in der die Konzentration der betreffenden Substanz auf den e-ten Teil (bzw. 37%) der Ausgangskonzentration abnimmt (nachdem alle Quellen dieser Substanz ausgeschlossen worden sind).

Je höher die Konzentration der Salzlösung ist, umso größer sind die daraus entstehenden Aerosole. Die Ursache hierfür ist die Konzentration der durch den Ultraschallvernebler erzeugten Ausgangstropfen; diese können in der Kammer vollständig (bei relativen Luftfeuchten unterhalb 40%) oder teilweise eintrocknen (s. Kapitel 2.2.1). Die Menge an Wasser, die aus der feuchter werdenden Kammer wieder aufgenommen wird und somit auch die Größe des Aerosols, sind abhängig von der Salzmenge pro Partikel.

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, erhöht sich der Durchmesser des Aerosols in Tropfenform um den Faktor 1,6 bis 2,5 bezogen auf den Durchmesser des Aerosols in Kristallform. Die Höhe des Faktors ist bei den Aerosoltröpfchen wiederum von der relativen Feuchte abhängig (Willeke und Baron, 1993).

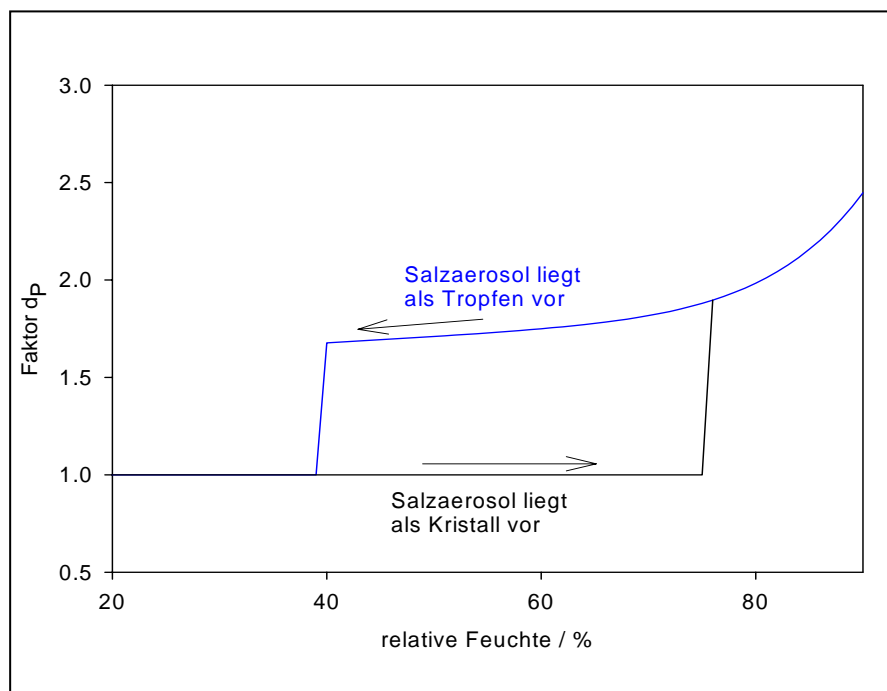


Abbildung 4.1: Partikeldurchmesser von NaCl-Aerosolen in Abhängigkeit der relativen Feuchte.

4.1.1 Salzkristalle

In Abbildung 4.2 ist die Entwicklung der Größenverteilung des Seesalzaerosols (Salzkristalle, da die relative Feuchte unterhalb 40% war) im Smogkammerversuch dargestellt. Aus dieser Entwicklung kann die Aufenthaltsdauer des Aerosols errechnet werden.

Die Abbildung zeigt die Abnahme der Partikelanzahl pro Größenklasse in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Man kann erkennen, dass mit abnehmender Partikelanzahl bzw. zunehmender Dauer des Versuchs sich das Häufigkeitsmaximum von ca. 300 auf 370 nm verschoben hat. Ein Grund hierfür könnte z.B. die Koagulation kleinerer Partikel sein; die genauen Ursachen werden in Kapitel 4.1.3 näher erläutert.

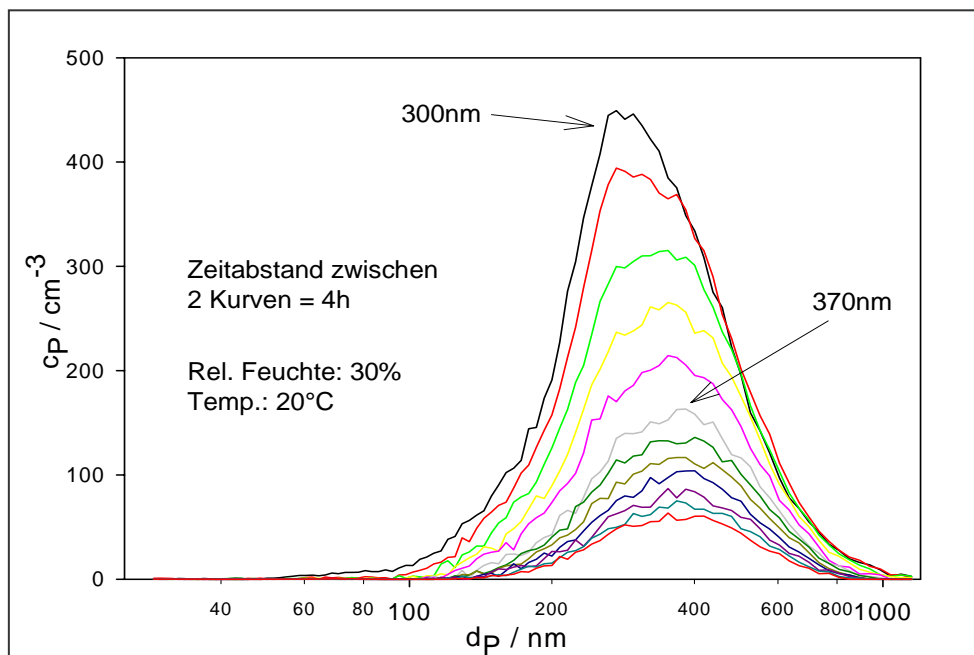


Abbildung 4.2: Entwicklung der Größenverteilung des Seesalzaerosols (1 g/l; Salzkristalle) während eines Smogkammerlaufs.

Für die Berechnung der Aufenthaltsdauer (τ) ist eine mögliche Koagulation der Aerosolpartikel von großer Wichtigkeit. Wenn man nur die Veränderung der Partikelanzahl mittels CNC betrachtet, kann dieser Effekt übersehen werden. Um die Aufenthaltsdauer exakt bestimmen zu können, muss daher das Volumen der Partikel als Grundlage genommen werden.

Abbildung 4.3 zeigt, dass bei Betrachtung der Aufenthaltsdauer Unterschiede zwischen den beiden Auswertemethoden (Summe Anzahl bzw. Volumen) zu erkennen sind. Bei einer Auftragung der y-Achse im natürlichen Logarithmus ist die Aufenthaltsdauer (τ) der Kehrwert der jeweiligen Geraden-Steigung ($\tau = t / (\ln(c_0/c))$).

Während der Verlauf der Volumenabnahme als kontinuierlich angesehen werden kann und einen Wert von 22,1 h ergibt, ist die untere Kurve (Abnahme der Anzahl der Partikel) zunächst steiler. Dass heißt, in diesem Fall wird eine zu geringe Aufenthaltsdauer errechnet; die Aufenthaltsdauer beträgt in diesem Fall 20,8 h.

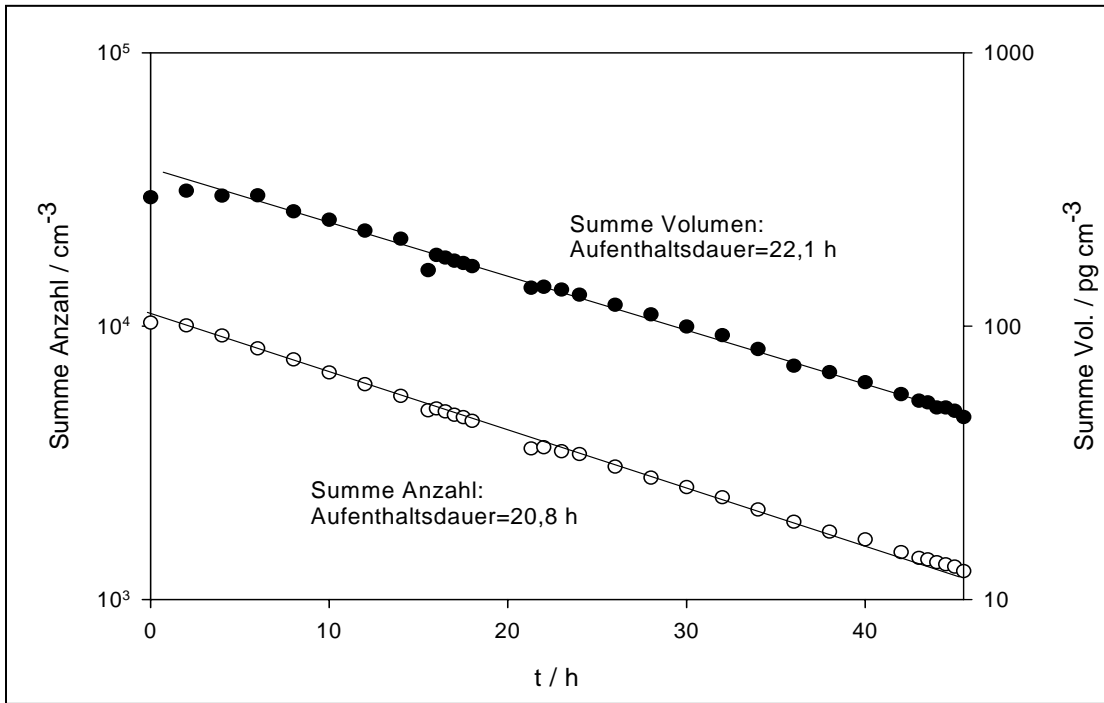


Abbildung 4.3: Vergleich der Summe von Partikelanzahl und Partikelvolumen (Seesalz-Aerosol; 1 g/l) für die Berechnung der Aufenthaltsdauer (Auswertung des Versuchs in Abb. 4.2).

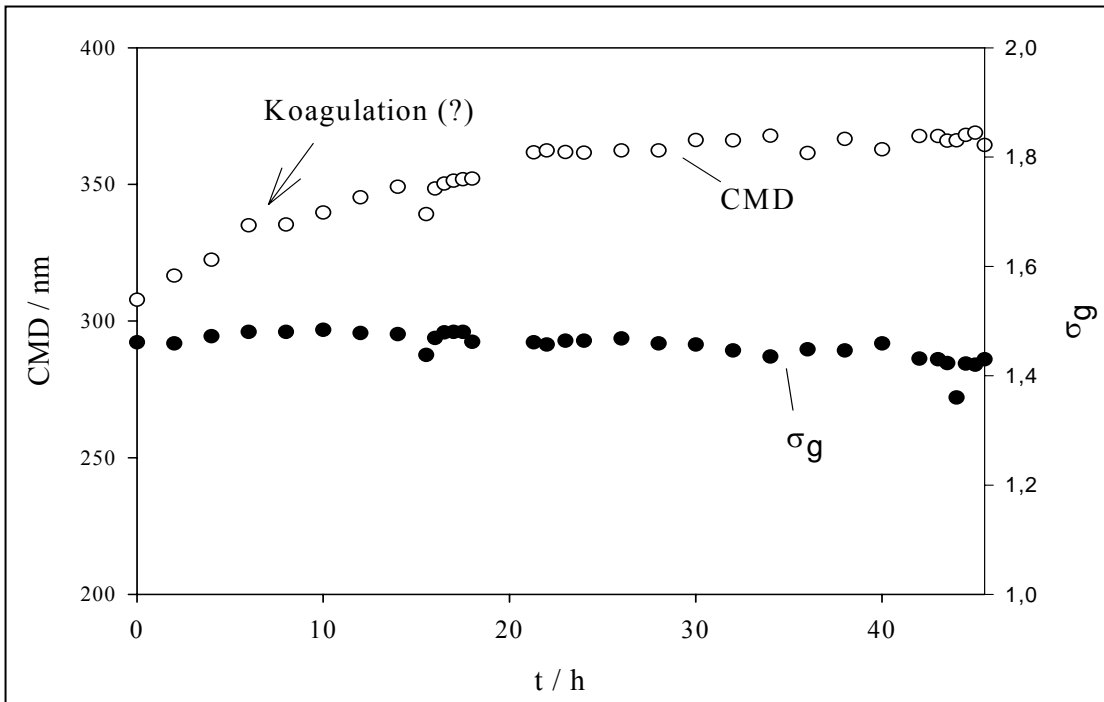


Abbildung 4.4: Verlauf von mittlerem Partikeldurchmesser (CMD) und geometrischer Standardabweichung (σ_g) während eines Smogkammerlaufes mit Seesalz (1 g/l; Auswertung des Versuchs in Abb. 4.2).

In Abbildung 4.4 kann man deutlich erkennen, dass der mittlere Partikeldurchmesser (CMD, weiße Kreise) im Laufe des Versuchs anstieg. Da die Verteilung der unterschiedlichen Größenklassen bzw. die geometrische Standardabweichung (σ_g , schwarze Kreise) während des Versuchs relativ konstant war, sowie die aus Abbildung 4.3 ermittelte Abweichung der Aufenthaltsdauer im Vergleich zu der Größenklassenverschiebung aus Abbildung 4.2 relativ klein war, ist es fraglich ob allein Koagulation für den Anstieg des Partikeldurchmessers (CMD) verantwortlich war.

Um den Anteil der Koagulation quantifizieren zu können, wurde deshalb die theoretische Veränderung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers bestimmt (Kap 4.1.3).

4.1.2 Salztröpfchen

Die Versuche über die Einflussgrößen der Halogenaktivierung wurden ausschließlich bei relativen Feuchten über 76% durchgeführt (s. auch Kapitel 2 Theoretische Grundlagen und 3.3 Aerosoldosierung), da das gesamte Aerosol dann in Tropfenform vorlag und nur in diesem Fall Halogene aus dem Salzaerosol freigesetzt werden.

Die Bestimmung der Aufenthaltsdauer ist für die Planung der Versuche wichtig, da z.B. eine abschwächende Reaktion mit der abnehmenden Aerosoldichte erklärt werden kann.

Um eine optimale Durchführung zu gewährleisten, musste zunächst eine geeignete Konzentration der zu dosierenden Salzlösung bestimmt werden. Hierbei war zwischen der höheren Halogenfreisetzung (höhere Konzentration) und der längeren Aerosol-Aufenthaltsdauer (geringere Konzentration der Ausgangslösung) abzuwägen.

Wie zu erwarten war, haben die Aerosoltröpfchen eine allgemein geringere Aufenthaltsdauer als die Salzkristalle (s. Kap. 4.1.1), da sie durch die Aufnahme von Wasser aus der Kammerluft größer werden. Zudem erhöht sich die Aufenthaltsdauer mit sinkender Konzentration. Das Ergebnis der Partikelmessungen zweier unterschiedlicher Salzlösungen ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

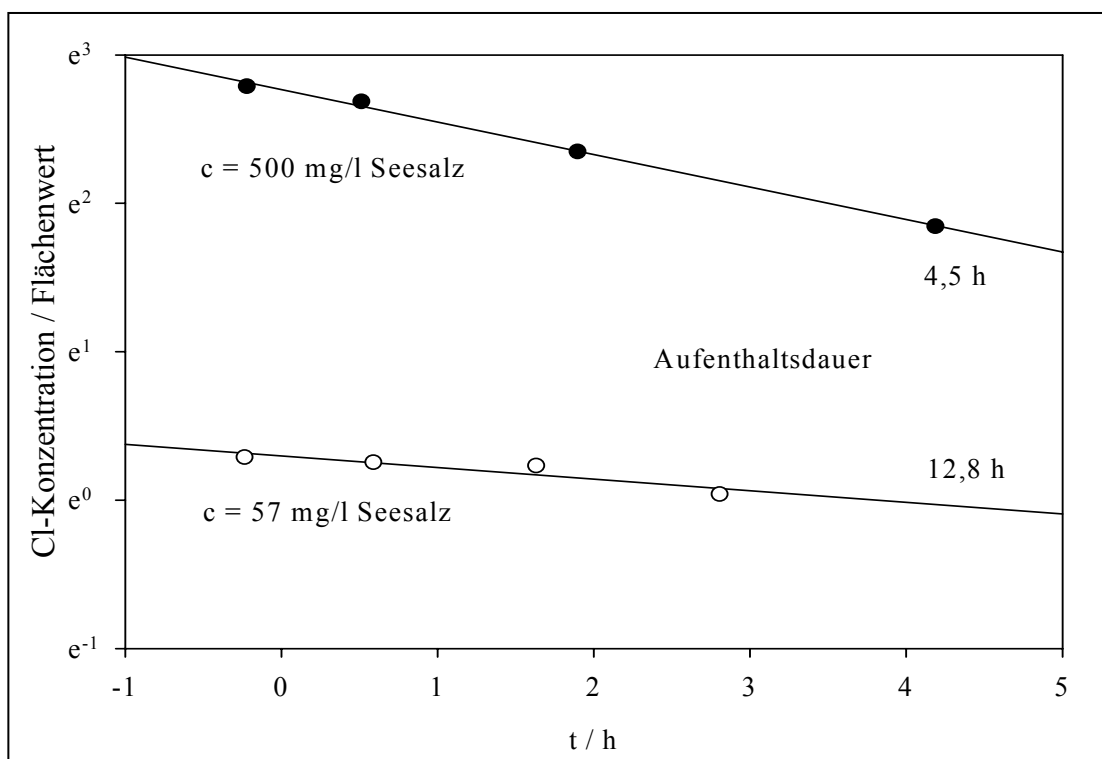


Abbildung 4.5: Vergleich der Aufenthaltsdauer zwischen Aerosolen mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration (Flächenwerte aus Ionenchromatographie).

Berechnet wurden Aufenthaltsdauern von 12,8 h für die geringer konzentrierte Salzlösung (57 mg/l) bzw. von 4,5 h für die höher konzentrierte Salzlösung (500 mg/l). In diesem Fall wurde die Auswertung mittels Ionenchromatographie vorgenommen. Vergleichend hierzu ist die Aufenthaltsdauer der Salzkristall (1 g/l) mit ca. 22 h sehr hoch.

Für viele Versuche war eine Aufenthaltsdauer von ca. 4 h ausreichend, da bei vielen Versuchen die Abnahme der Referenz-Kohlenwasserstoffe (s. Kap. 3.7 und 4.2.2) bis unterhalb der Messgrenze innerhalb dieses Zeitraums geschah (dies war u.a. abhängig von der Wahl des Sonnensimulators, s. Kap. 3.2). Die höheren Konzentrationen wurden daher meist bevorzugt verwendet, auch da die Abnahme der Aufenthaltsdauer nicht proportional zur Konzentrationszunahme war und so der Vorteil der höheren Halogenfreisetzung überwog.

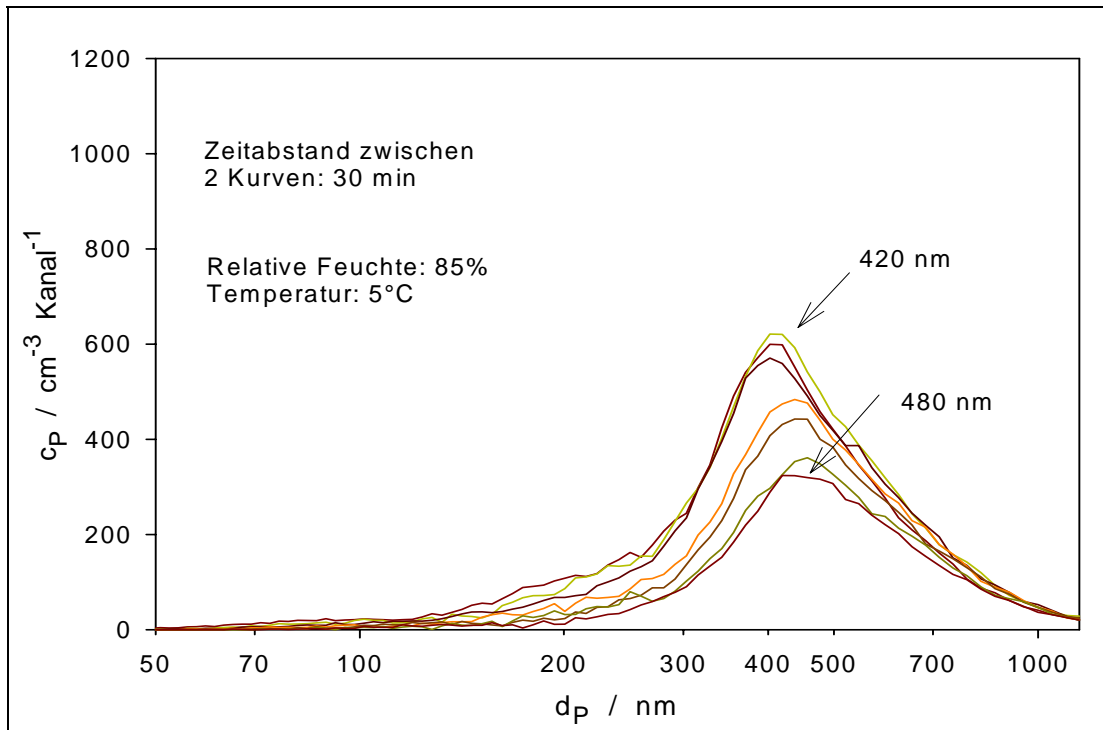


Abbildung 4.6: Entwicklung der Größenverteilung des Seesalzaerosols (0,5 g/l; Salztropfchen) innerhalb eines Smogkammerlaufs.

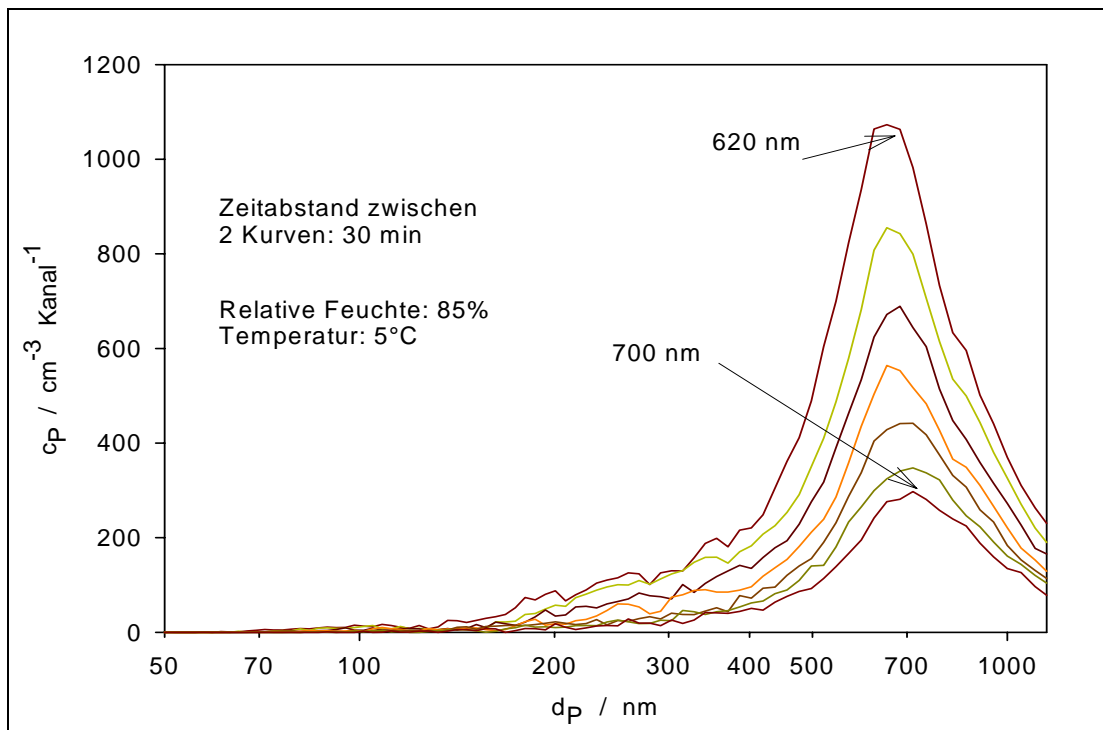


Abbildung 4.7: Entwicklung der Größenverteilung des Seesalzaerosols (2,0 g/l; Salztropfchen) innerhalb eines Smogkammerlaufs.

In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind die Entwicklungen der Größenverteilungen von Smogkammer-Versuchen mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen (0,5 und 2 g/l „Tropic-Marin“-Seesalz) dargestellt, die Versuchsbedingungen waren ansonsten vergleichbar (relative Feuchte, Temperatur und Dosierdauer).

Bei dem Versuch mit der geringeren Salzkonzentration (0,5 g/l) wurden durchschnittlich kleinere Partikeldurchmesser gemessen; da, wie bereits besprochen (Kap. 4.1), die Größe des Aerosols bzw. die Aufnahme von Wasser von der Salzmenge pro Partikel abhängig ist. Die Maxima liegen hier bei ca. 420-480 nm (Anstieg durch Koagulation und größenabhängige Aufenthaltsdauer, s. Kap. 4.1.3); bei der höheren Salzkonzentration weisen die Partikeldurchmesser mit 620–700 nm die größte Häufigkeit auf.

Durch den größeren Abstand zweier aufeinander folgender Kurven bei Abbildung 4.7 erkennt man, dass bei höheren Konzentrationen der Ausgangslösungen, bzw. auch damit größeren Partikeln, die Aufenthaltsdauer des Aerosols geringer wird. Bei einer Salzkonzentration von 2 g/l betrug die Aufenthaltsdauer noch ca. 2,5 h (zum Vergleich lag sie bei Konzentrationen von 0,5 g/l bei durchschnittlich 4,5 h; s. auch Abb. 4.5).

4.1.3 Ursachen für die Veränderung der Größenverteilungen

Aus den beiden vorangegangenen Kapiteln ist ersichtlich, dass sich die Größenverteilungen der Aerosole im Laufe eines Experimentes verändert haben. Zur Klärung der Ursache wurde zunächst der Einfluss der Koagulation berechnet. Die Berechnung des Einflusses wurde anhand der Smogkammer-Daten aus dem Versuch aus Abbildung 4.2 (1 g/l; Salzkristalle) vorgenommen.

Die Koagulation kann durch folgende Gleichungen (4.1 bis 4.3) ermittelt werden, da die Durchmesser der Partikel unterschiedlich sind, handelte es sich in diesem Fall um eine polydisperse Koagulation. Bei der Größenverteilung wird von einer log-normal Verteilung ausgegangen, hieraus kann nun der Koagulations-Koeffizient K [cm^3/s] berechnet werden (nach Lee und Chen, 1984). Die Koagulation hängt in erster Linie von der Partikelanzahldichte und der Größe der Partikel ab.

$$K = \frac{2kT}{3\eta} * \left[1 + e^{\ln^2 \sigma_g} + \frac{2,49\lambda}{CMD} * \left(e^{0,5 \ln^2 \sigma_g} + e^{2,5 \ln^2 \sigma_g} \right) \right] \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Mit

k = Boltzmann Konstante = $1.38 \cdot 10^{-16}$ [g cm/K]

T = Temperatur [K]

η = Gasviskosität [g/cm² s]

σ_g = geometrische Standardabweichung

λ = mittlere freie Weglänge [μm]

CMD = mittlerer Durchmesser [μm]

Für den in den Abbildungen 4.2 bis 4.4 dargestellten Versuch war $\sigma_g = 1,5$ und $CMD = 0,300 \mu\text{m}$.

Bei der Versuchstemperatur von 293 K beträgt $\eta = 1,8 \cdot 10^{-4}$ g/cm² s und $\lambda = 0.066 \mu\text{m}$.

Als Ergebnis erhält man einen Koagulations-Koeffizienten von $K = 5,40 \cdot 10^{-10}$ cm³ s⁻¹.

Die Veränderung der Anzahl der Partikel $N(t)$ durch den Koagulations-Koeffizienten wird mit der Gleichung 4.2 berechnet. In diesem Fall war die Anzahldichte am Anfang des Versuchs $N_0 = 10000$ Partikel cm⁻³, die Berechnung wurde für $t = 72000$ s (20 Stunden Versuchsdauer) vorgenommen.

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K t} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Somit ist $N(t) = 7200$ Partikel cm⁻³.

Die Veränderung des Partikeldurchmessers wird berechnet durch:

$$CMD_t = CMD_0 \left(\frac{N_0}{N_t} \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Dies führt zu einem Anstieg des durchschnittlichen Durchmessers auf 335 nm nach 20h. Der Unterschied zu den Messwerten (370 nm nach 20h, s. Abb. 4.2 und 4.4) ist deutlich zu erkennen und lässt darauf schließen, dass die Koagulation in diesem Fall nur einen Teil der Veränderungen bewirkt. Der andere Teil kann sich aus dem unterschiedlichen Verhalten der verschiedenen großen Partikel bezüglich ihrer Aufenthaltsdauer erklären.

Es ist möglich, die Aufenthaltsdauer für die unterschiedlichen Größenklassen zu errechnen, indem man die Abnahme aus Abbildung 4.3 für die einzelnen Durchmesser graphisch aufträgt und die jeweilige Steigung ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

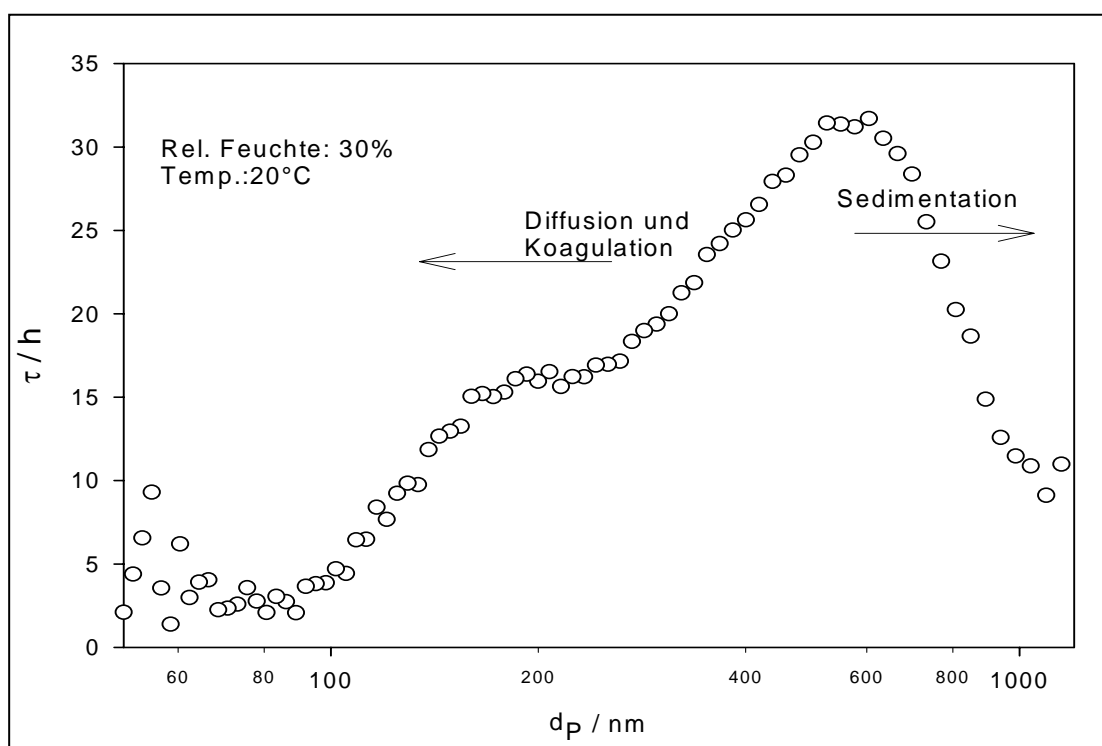


Abbildung 4.8: Aufenthaltsdauer nach Partikeldurchmesser.

Die kleineren Teilchen werden durch Diffusion z.B. an den Kammerwänden abgeschieden, die größeren Partikel vermehrt durch Sedimentation. Im Bereich von 150 bis 200 nm erkennt man eine Ausbuchtung, deren Ursache nicht vollständig geklärt werden konnte. Unklar ist, ob dieser Effekt durch Koagulation hervorgerufen wird, oder ob es sich um eine Ungenauigkeit bei der Ladungskorrektur (s. Kapitel 3.5.1) für den Classifier handelt.

Bei der Ladungskorrektur wird von einer Boltzmann-Verteilung (s. Anhang, Tab. 9.1) ausgegangen, wobei berücksichtigt wird, dass mehrfach geladene Teilchen mit einem zu geringen Partikeldurchmesser detektiert werden. Der Verteilungsschlüssel nach Boltzmann bezieht sich allerdings nur auf kugelförmige Partikel, in diesem Versuch lag das Aerosol aber als Kristalle vor.

Aus Abbildung 4.8 erkennt man nun, dass die Partikel mit der längsten Aufenthaltsdauer Durchmesser von 500 bis 600 nm haben. Dieses Partikelverhalten erklärt die Diskrepanz zwischen dem berechneten durch Koagulation hervorgerufenen Maximum und dem gemessenen. Das heißt, je länger der Versuch dauert, desto mehr verschiebt sich das Maximum zu den größeren Partikeldurchmessern (bis 500 – 600 nm erreicht sind).

Abschließend kann man sagen, dass die Koagulation bei Salzkonzentrationen von > 500 mg/l nur eine geringe Bedeutung hat (die meisten Smogkammerexperimente wurden bei höheren Salzkonzentrationen durchgeführt); zum einen aufgrund des größeren Partikeldurchmessers, zum anderen durch die geringe durchschnittliche Versuchsdauer von 3 bis 4 h. Die größenabhängige Aufenthaltsdauer hat demzufolge wesentlich mehr Einfluss auf die Partikelverteilung während des Versuchs, als die Koagulation. Der Beitrag der Koagulation wird umso wichtiger, je kleiner die Partikel sind.

4.2 Experimentelle Simulation der Halogen-Freisetzung durch Seesalz

4.2.1 Versuchsvorbereitung

Sämtliche Experimente zur Halogenaktivierung wurden in Teflon-Smogkammern im Kältelabor vorgenommen. Nachdem sich die jeweilige Versuchstemperatur (Raumtemperatur bis -25°C) in der Klimakammer eingestellt hat, begann der Versuch mit der Dosierung von Kohlenwasserstoffen und Ozon.

Die Kohlenwasserstoffe Butan, Perfluorhexan, 2,2-Dimethylbutan, 2,2,3,3-Tetramethylbutan und Toluol wurden in eine Gasmaus dosiert und das Gasgemisch anschließend mittels gasdichter Spritze in die Smogkammer gegeben. Das Volumen des Gemisches wurde so eingestellt, dass in der Kammer Konzentrationen von ca. 15 ppb pro Kohlenwasserstoff, bzw. ca. 30 ppb für den inerten Standard Perfluorhexan, vorlagen.

Danach erfolgte die Dosierung von Ozon (s. Kapitel 3.6), dessen Konzentrationen, je nach Versuch, bei ca. 300 – 800 ppb lagen.

Die Salzlösung wurde dann mittels Ultraschallvernebler in die Kammer gegeben, bis in der Smogkammer eine relative Feuchte von $> 75\%$ erreicht war (s. Kapitel 3.3). Bis sich die endgültige Verteilung in der Kammer eingestellt hatte, dauerte es ungefähr 30 min. Nach dieser Zeit wurde ein Chromatogramm aufgenommen (Dunkelmessung der Kohlenwasserstoffe) und der Sonnensimulator eingeschaltet.

4.2.2 Auswertung der Kohlenwasserstoff- und Ozon-Daten

Aus der Konzentrationsabnahme der Kohlenwasserstoffe wurden die OH- und Cl-Radikal-Konzentrationen ermittelt. Für die Auswertung wurden zwei unterschiedliche Methoden der Radikalbestimmung verwendet. Die Ermittlung der Radikalkonzentrationen mittels graphischer Auftragung der Daten und mittels eines Rechenprogramms, welches die einzelnen Fehlerquadrate minimiert.

Bei beiden Methoden wurden die Flächenwerte der einzelnen Kohlenwasserstoffe aus der GC-Messung zunächst, mit Hilfe des inerten Standards PFH (reagiert nicht mit OH- und Cl-Radikalen) normiert.

Eine Verdünnung wegen des Druckausgleichs durch die Probenahme wurde in der Teflonkammer vermieden (im Gegensatz zu den Smogkammern aus Glas), da sich die Teflonbahnen dem Innenvolumen anpassen können. Trotzdem kommt es zu einer gewissen Unregelmäßigkeit beim Ausfrieren der Probe (Kap. 3.7.1), außerdem sind eventuelle Undichtigkeiten der Kammer nicht auszuschließen. Die Konzentrationsänderung der Kohlenwasserstoffe kann mit folgender Gleichung korrigiert werden.

$$[KW]_{t,korr.} = \frac{[PFH]_0}{[PFH]_t} [KW]_t \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die so korrigierten Kohlenwasserstoffdaten können nur durch OH- und Cl-Radikale beeinflusst werden, so dass die Konzentrationsabnahme durch die Gleichung 4.5 beschreiben werden kann.

$$[KW]_t = [KW]_0 e^{-(k_{OH}[OH] + k_{Cl}[Cl])t} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die Kohlenwasserstoffe wurden so ausgesucht, dass die Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten für Cl und OH unterschiedlich sind.

Tabelle 4.1: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen ausgewählter Kohlenwasserstoffe mit OH und Cl bei 298 K (in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Atkinson, 1994, 2003; Aschmann und Atkinson, 1995; Shi und Bernhard, 1997; Hooshiyar und Niki, 1995).

Molekül	k_{OH}	k_{Cl}	k_{Cl}/k_{OH}
<i>Perfluorhexan (inert)</i>	0	0	
<i>n-Butan</i>	2.36×10^{-12}	1.97×10^{-10}	83
<i>2,2-Dimethylbutan</i>	2.23×10^{-12}	1.68×10^{-10}	75
<i>2,2,3,3-Tetramethylbutan</i>	9.72×10^{-13}	1.53×10^{-10}	157
<i>Toluol</i>	5.96×10^{-12}	5.9×10^{-11}	10

Die Berechnungen für die Zwischenergebnisse (z.B. Umrechnungen der Zeiten, Berechnung von $\ln [KW] / dt$) und die Erzeugung der Grafiken wurden mit dem Programm SigmaPlot vorgenommen. Die verwendeten Berechnungsdateien (xlm-Format) sind im Anhang beigelegt.

4.2.2.1 Auswertung durch graphische Auftragung

Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass aufgrund des unterschiedlichen Abbauverhaltens der einzelnen Kohlenwasserstoffe jede OH- und Cl-Radikalkonzentration in der Smogkammer eine unterschiedliche Konzentrationsabnahme bewirkt. Trägt man nun $\ln (c/c_0) / k_{OH}$ gegen den Quotienten k_{Cl} / k_{OH} auf, ergibt sich eine Gerade $y = ax + b$, oder genauer in diesem Fall:

$$\begin{aligned}
 -d \ln [KW] / dt &= k_{OH} [OH] + k_{Cl} [Cl] \\
 \Rightarrow \ln \frac{[KW]_0}{[KW]_t} &= k_{OH} \int [OH] dt + k_{Cl} \int [Cl] dt \\
 \Rightarrow \frac{1}{k_{OH}} * \ln \frac{[KW]_0}{[KW]_t} &= \int [OH] dt + \frac{k_{Cl}}{k_{OH}} \int [Cl] dt \quad (Gl. 4.6)
 \end{aligned}$$

Demnach ergibt der Schnittpunkt mit der y-Achse das Integral der OH-Konzentration und die Steigung (bei x-Achse k_{Cl} / k_{OH} , s. auch Tab. 4.1) das Integral der Cl-Konzentration. Dies kann für jeden beliebigen Messpunkt (GC-Messung der Kohlenwasserstoffe) wiederholt werden, so dass man für das Smogkammerexperiment einen zeitlichen Verlauf der Radikalkonzentration ermitteln kann. In Abbildung 4.9 ist ein Beispiel für eine solche Ermittlung von OH- und Cl-Radikalen dargestellt.

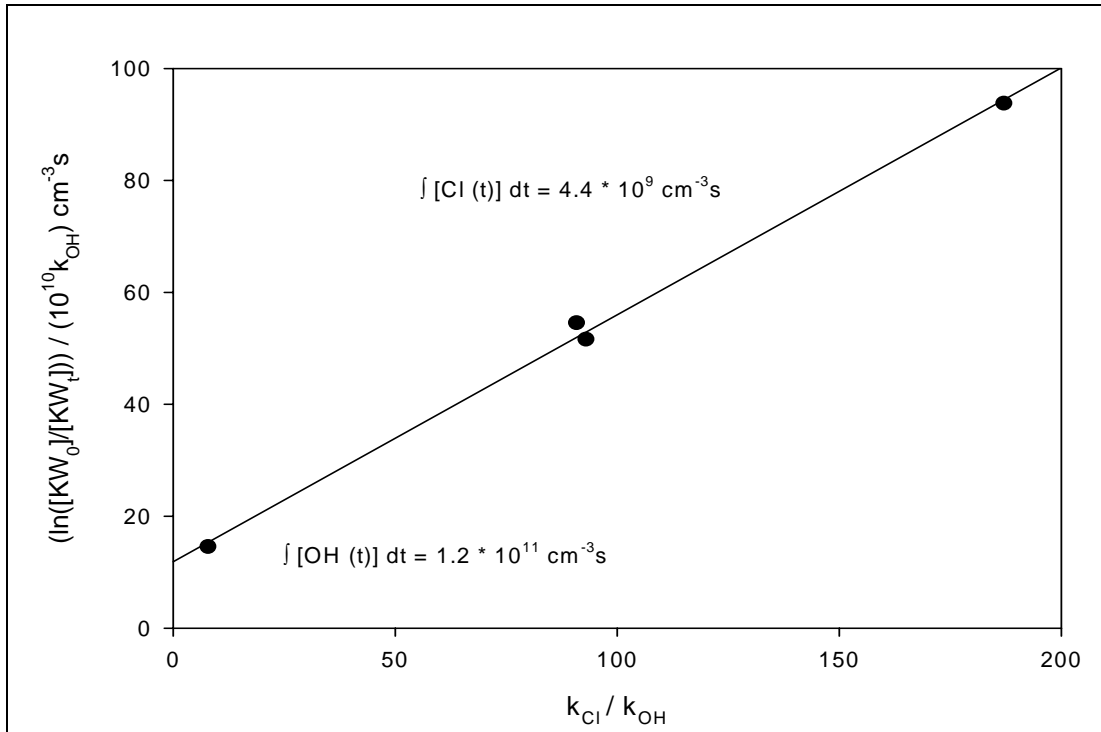


Abbildung 4.9: Beispiel einer Berechnung von OH- und Cl-Radikalen zum Zeitpunkt t während eines Smogkammerexperimentes.

4.2.2.2 Auswertung mittels Rechenprogramm (Basic)

Eine andere Möglichkeit ist, die Radikalkonzentrationen in einem Computerprogramm (Basic) zu berechnen. Dies geschieht indem die jeweiligen Konzentrationen der OH- und Cl-Radikale in einer Weise variiert werden, so dass die Summe der Fehlerquadrate bezüglich der Kohlenwasserstoff-Daten des Messpunktes t minimiert wird. Bei dieser Auswertemethode wird durch Wichtung der Daten auch berücksichtigt, dass Toluol bevorzugt mit OH-Radikalen und 2,2,3,3-Tetramethylbutan zum größten Teil mit Cl reagiert.

Startwerte waren für $[OH] = 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ bzw. für $[Cl] = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Die Schrittweite der Veränderungen ist nach und nach verringert worden, dies wurde 1000-mal für jeden Messpunkt gerechnet. Das gesamte Rechenprogramm ist im Anhang beigelegt.

Insgesamt wurden mit beiden Verfahren ähnliche Ergebnisse erzielt (Abb. 4.10). Allerdings zeigt der Vergleich beider Auswertungen auch, dass aufgrund der gleichen Datensätze als Berechnungsgrundlage eine niedrigere OH-Radikalkonzentration, höhere Werte für die Cl-

Radikalkonzentration bedeutet und umgekehrt. Betrachtet man sämtliche Versuche, ist aber eine Tendenz nicht zu beobachten.

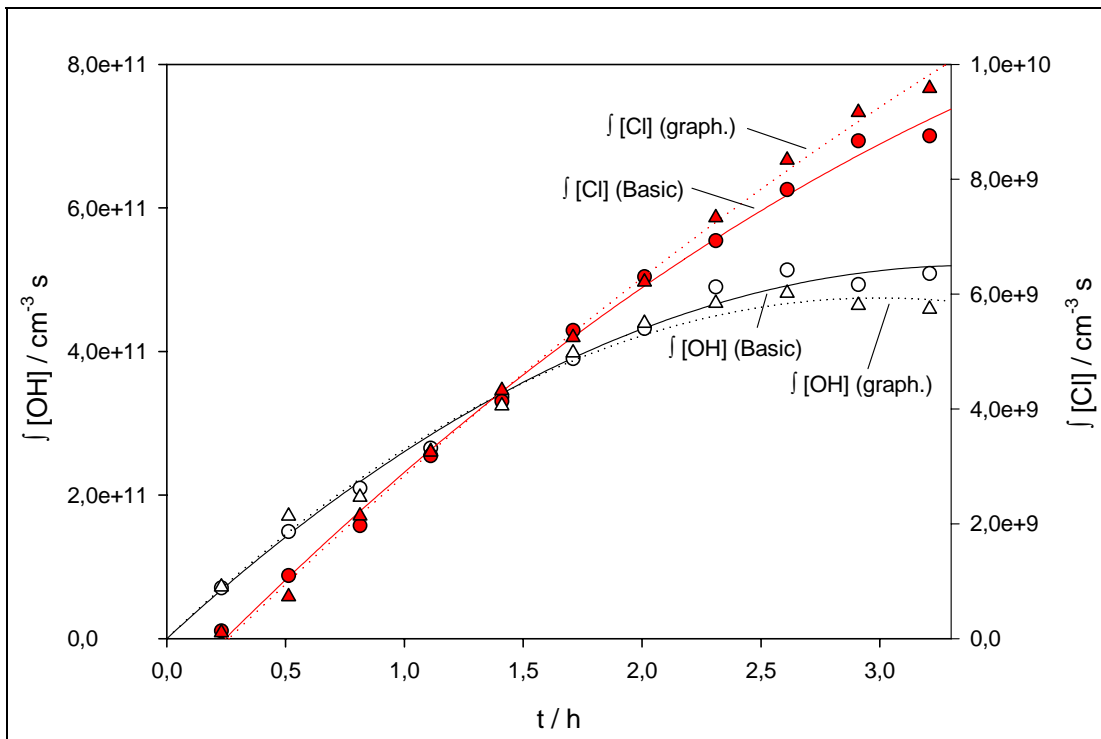


Abbildung 4.10: Vergleich der OH- und Cl-Radikal Verläufe bei unterschiedlicher Auswertungsmethode.

4.2.2.3 Berechnungen von Br, BrO und ClO

Die Bestimmung von OH- und Cl-Radikalen anhand der Kohlenwasserstoffdaten diente als Maß für die Reaktivität in der Smogkammer und wurde für jeden Versuch durchgeführt. Da die Br-Radikale mit den verwendeten Kohlenwasserstoffen nicht reagieren, konnte der Konzentrationsverlauf nur durch die Ozonabnahme abgeschätzt werden.

Hierzu benötigte man zusätzlich einen Referenzversuch ohne den Einsatz von Brom (reine NaCl-Lösung für die Aerosol-Erzeugung). Der additive Ozonabbau (Unterschied zwischen dem Versuch mit Br-haltigen Aerosol und reinem NaCl-Aerosol, s. Abb. 4.11) war Grundlage für die Berechnung der Br-Konzentration in der Smogkammer. Diese Berechnung wurde beispielhaft für

einen Versuch durchgeführt, bei der die Intensität der Halogenreaktionen hoch war (Ergebnisse, s. Kap. 5.4).

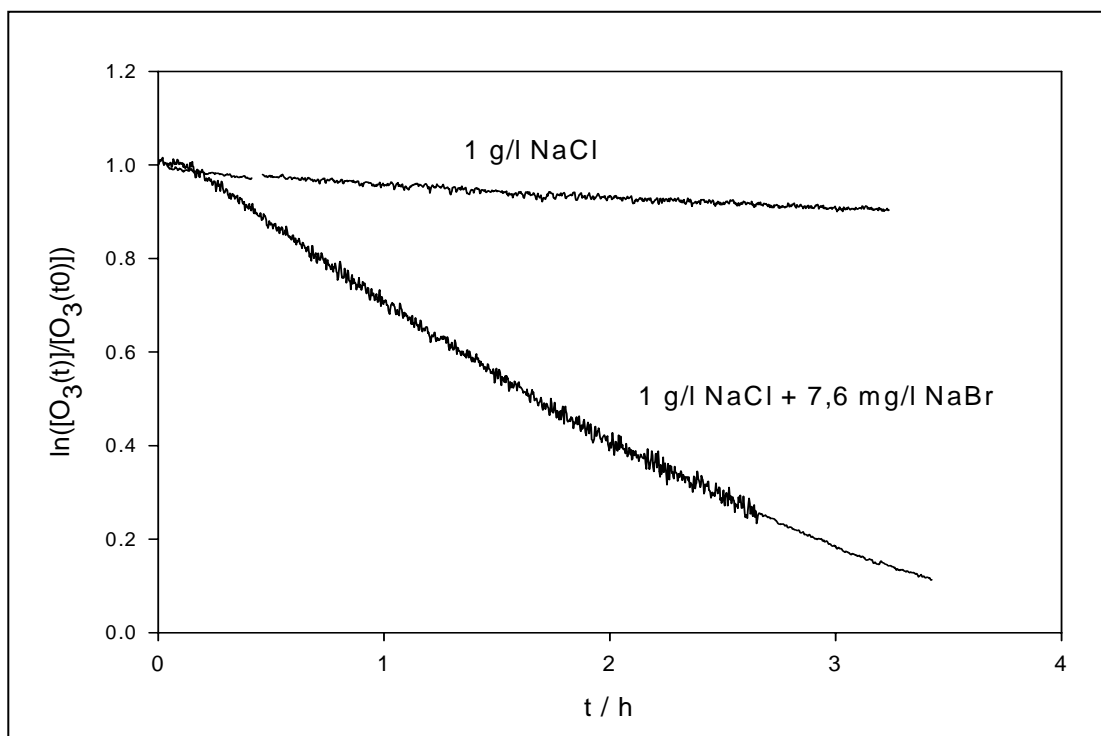


Abbildung 4.11: Ozonabnahme in Gegenwart von Salzaerosolen.

Für die Berechnung der Monooxid-Konzentrationen BrO und ClO wurden die Reaktionen der Br- und Cl-Radikale mit Ozon als jeweiliger Quellterm zugrunde gelegt (Gl. 2.14). Die Cl-Konzentration wurde durch den Abbau der Kohlenwasserstoffe bestimmt (s. vorheriger Abschnitt).

Die Abnahme der Monooxide beruhte auf den Reaktionen mit BrO und ClO (Gl. 2.13), mit HO₂ (Gl. 2.17) und der Photolyse von BrO und ClO (eigene Berechnungen, s. Tab. 9.3). Die HO₂-Konzentration konnte in den Smogkammer-Experimenten nicht direkt gemessen werden und musste daher abgeschätzt werden.

Da die Konzentrationen von BrO und ClO sich gegenseitig beeinflussen wurde zunächst die BrO-Konzentration mit Hilfe eines vorgegebenen ClO-Wertes berechnet und anschließend beide Werte sukzessive angenähert.

4.2.3 Berechnungen der Photolysekonstanten in der Smogkammer

In diesem Abschnitt der Arbeit soll bewertet werden, inwiefern die Reaktionen bei arktischen Reinluftbedingungen (vgl. Kap. 2.4) auf die Smogkammer-Experimente übertragbar sind. Die Reaktionen aus Abbildung 2.7 sollten für die Versuche möglichst realitätsnah simuliert werden. Dabei ist insbesondere die Photolyse der einzelnen Stoffe (Reaktion C, sowie die Photolyse von Ozon) für den Versuchsaufbau von entscheidender Bedeutung.

Die Erzeugung des Seesalz-Aerosols ist bereits in Kapitel 3.3 erläutert worden. Aus diesen Aerosolen werden reaktive Halogenverbindungen, wie z.B. Br₂, BrCl und Cl₂ freigesetzt, welche anschließend photolysiert werden. In Tabelle 2.1 ist die Photolysefrequenz der einzelnen Halogenverbindungen unter arktischen Bedingungen (Kap. 2.4.1) angegeben, wobei bromhaltige Komponenten wesentlich schneller photolysiert werden als beispielsweise Cl₂ (Faktor 5 bzw. 20). Diese Werte können mit den Daten aus den Smogkammerversuchen verglichen werden.

Für die Photolysefrequenz sind die Lampenleistung bzw. das Spektrum der eingesetzten Sonnensimulatoren (durch Berücksichtigung der Wellenlänge, kann die Intensität für die anschließende Berechnung von [W/m²] in [Photonen/cm²s] umgerechnet werden), sowie der Absorptionsquerschnitt und die Quantenausbeute der einzelnen Substanzen entscheidend. Aus diesen Daten kann die Photolysekonstante k_p nach Gleichung 4.7 errechnet werden.

$$k_p = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) \quad \text{in [s}^{-1}\text{]} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

mit $\sigma(\lambda)$ = Absorptionsquerschnitt [cm² Molekül⁻¹]

$\phi(\lambda)$ = Quantenausbeute [-]

$I(\lambda)$ = Strahlungsintensität des Sonnensimulators [Photonen cm⁻² s⁻¹]

Der eingesetzte Monochromator zur Bestimmung der Lampenspektren ließ keine direkte Berechnung der Photolyserate zu, da für $I(\lambda)$ nur relative Strahlungsintensitäten gemessen werden konnten.

Allerdings besteht die Möglichkeit die Photolyserate einer Substanz in einem Experiment selbst zu bestimmen und somit auch die Photolyseraten anderer Stoffe zu berechnen.

$$\frac{k_{p(\text{Subst.1})}}{\sum_{\lambda 1}^{\lambda 2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \frac{k_{p(\text{Subst.2})}}{\sum_{\lambda 1}^{\lambda 2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \frac{k_{p(\text{Subs.3})}}{\sum_{\lambda 1}^{\lambda 2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \dots \quad (\text{Gl. 4.8})$$

4.2.3.1 Relative Strahlungsintensitäten

Die Spektren der Sonnensimulatoren sind in Kapitel 3.2 beschrieben, die UV-Durchlässigkeit des Teflonbodens der Smogkammer in Kapitel 3.1. Vergleichend hierzu ist das Sonnenspektrum an der Erdoberfläche in Abbildung 4.12 dargestellt. Anzumerken ist, dass dieses Spektrum für den Juni bei 50° nördlicher Breite gilt (mitteleuropäischer Sommer).

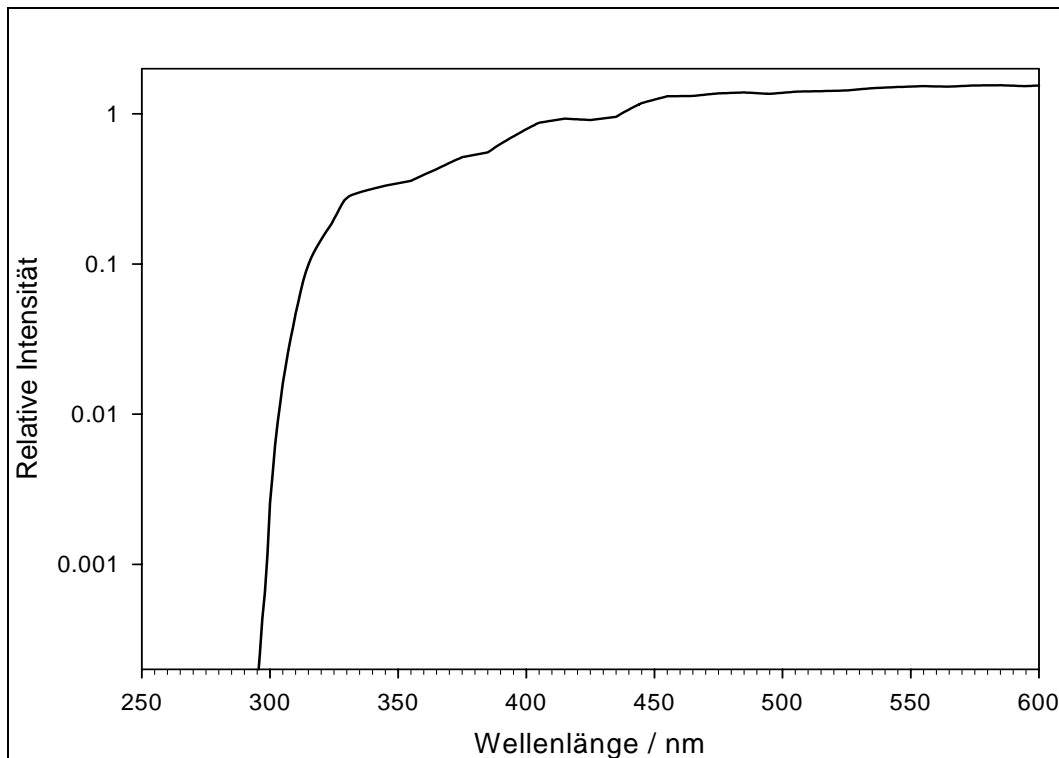


Abbildung 4.12: Sonnenspektrum an der Erdoberfläche für 50° nördliche Breite; Monat Juni (Daten der Sonnenintensitäten nach Frank und Klöpffer, 1988).

Das Spektrum an der Erdoberfläche ist abhängig von dem Einstrahlwinkel und der Albedo, bei geringerem Einstrahlwinkel (z.B. in polaren Regionen oder im Winter) muss das Licht eine größere Schichtdicke an Ozon in der Stratosphäre (UV-Filter) passieren und dadurch wird die Intensität der kurzen Wellenlängen stärker geschwächt.

Die untere Abgrenzung der Wellenlängen bei 290 nm durch die Absorption von Ozon ist der wichtigste Unterschied zu den für die Smogkammerarbeiten verwendeten Sonnensimulatoren. Dies ist insbesondere bei der Interpretation der Ergebnisse der Smogkammeruntersuchungen mit HMI-Lampen (ohne Verwendung eines Glasfilters, Wellenlängen bis 260 nm) zu berücksichtigen.

4.2.3.2 Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten relevanter Substanzen

Die Absorptionsquerschnitte von Ozon, sowie von Br₂, BrCl und Cl₂ als Funktion der Wellenlänge sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

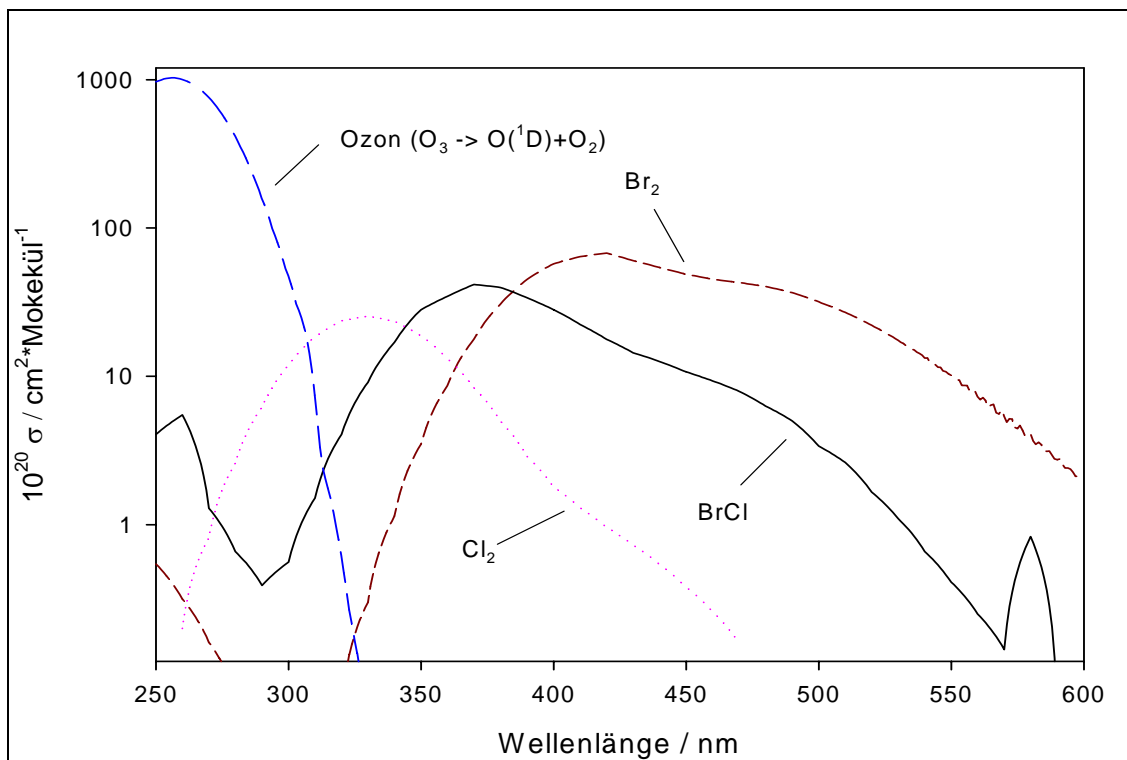


Abbildung 4.13: Absorptions-Querschnitte von Ozon, Cl₂, BrCl und Br₂ (Atkinson et al., 2004, 2007; Br₂ eigene Messung), mit Berücksichtigung der Quantenausbeute.

Br₂, BrCl und Cl₂ haben unterschiedliche Absorptionsquerschnitte (hieraus ergeben sich die unterschiedlichen Photolysefrequenzen), aus ihnen kann durch Berücksichtigung des Lampenspektrums und der Quantenausbeute (bei den dargestellten Halogenverbindungen wird von einer Quantenausbeute von 1 ausgegangen, (Atkinson et al., 2007)) ein sogenanntes Aktionsspektrum ermittelt werden (s. nachfolgenden Abschnitt).

Für Ozon wurde der Absorptionsquerschnitt mit der Quantenausbeute der Reaktion $O_3 + hv \Rightarrow (^1D)O + O_2$ multipliziert, da nur in diesem Fall Ozon „verbraucht“ wird (vgl. Gl. 3.1 – 3.5).

Desweiteren sind eine Reihe von Halogenverbindungen in diesem Zusammenhang zu beachten (s. Kap. 2.4), dies sind beispielsweise BrO, ClO, HOCl, HOBr, OClO, OBrO und als jodhaltige Komponente I₂. Deren Absorptionsquerschnitte und Aktionsspektren mit den jeweiligen Sonnensimulatoren, sowie die daraus berechneten Photolyseraten sind im Anhang beigelegt.

4.2.3.3 Ermittlung der Überlappung von Lampenspektrum, Absorption und Quantenausbeute

Bei der Mehrzahl der Versuche wurde ein Sonnensimulator, bestehend aus 12 Osram Eversun- und 6 TL/12-Leuchtstoffröhren verwendet. Das Spektrum dieser Lampen und die Absorption (unter Berücksichtigung der Quantenausbeute) wurden für die Berechnung multipliziert, dass heißt es wurde die Überlappung dieser Faktoren berechnet.

Vergleichend hierzu wurde die gleiche Rechnung mit dem Spektrum der HMI-Lampe (1200W, ohne Glasfilter) vorgenommen, da bei diesen Experimenten die höchste Halogenaktivierung zu beobachten war.

Das Ergebnis dieser Rechnung ist ein so genanntes Aktionsspektrum, welches für die Photolyse einer Substanz und den verwendeten Sonnensimulator spezifisch ist. Aus diesen Aktionsspektren kann anschließend die Photolyserate der jeweiligen Stoffe berechnet werden (sofern eine Photolyserate in einem eigenen Experiment bestimmt worden ist, s. nachfolgender Abschnitt; (Gl. 4.9)). Die Fläche unterhalb der Kurve ist ein Maß für die Intensität der Photolyse.

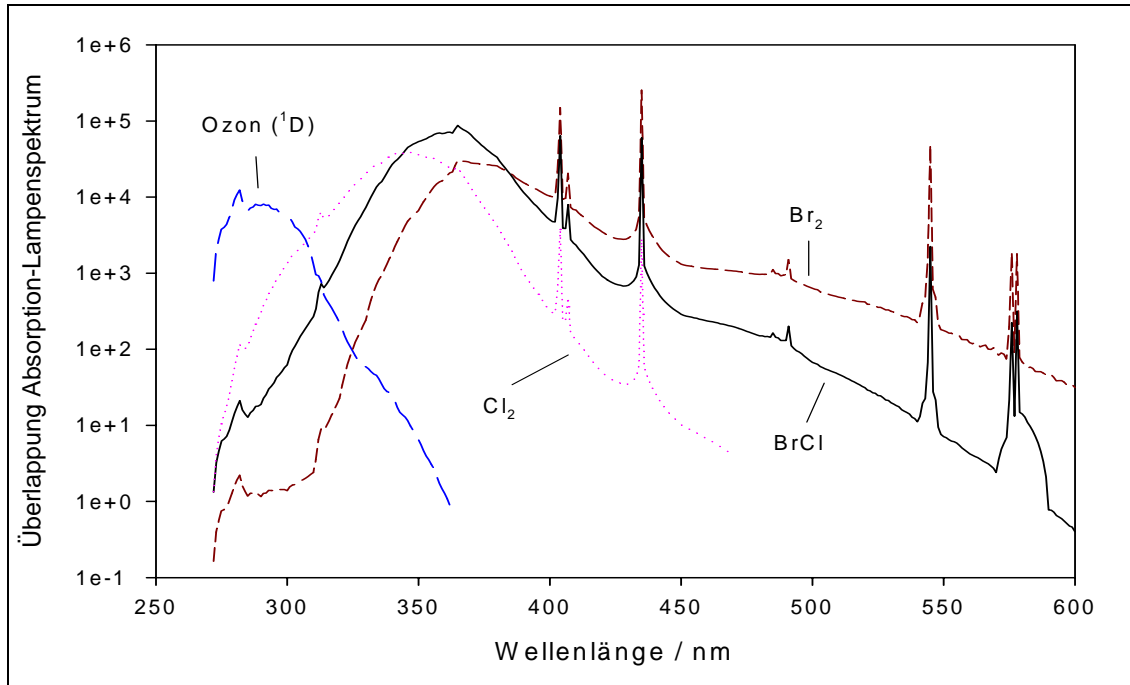


Abbildung 4.14: Überlappung des Absorptions-Querschnitts von Ozon, Cl_2 , BrCl und Br_2 (unter Berücksichtigung der Quantenausbeute) mit dem Spektrum des Sonnensimulators (12 x Osram Eversun, 80W und 6 x Philips TL/12, 40W; s. Abb. 3.4).

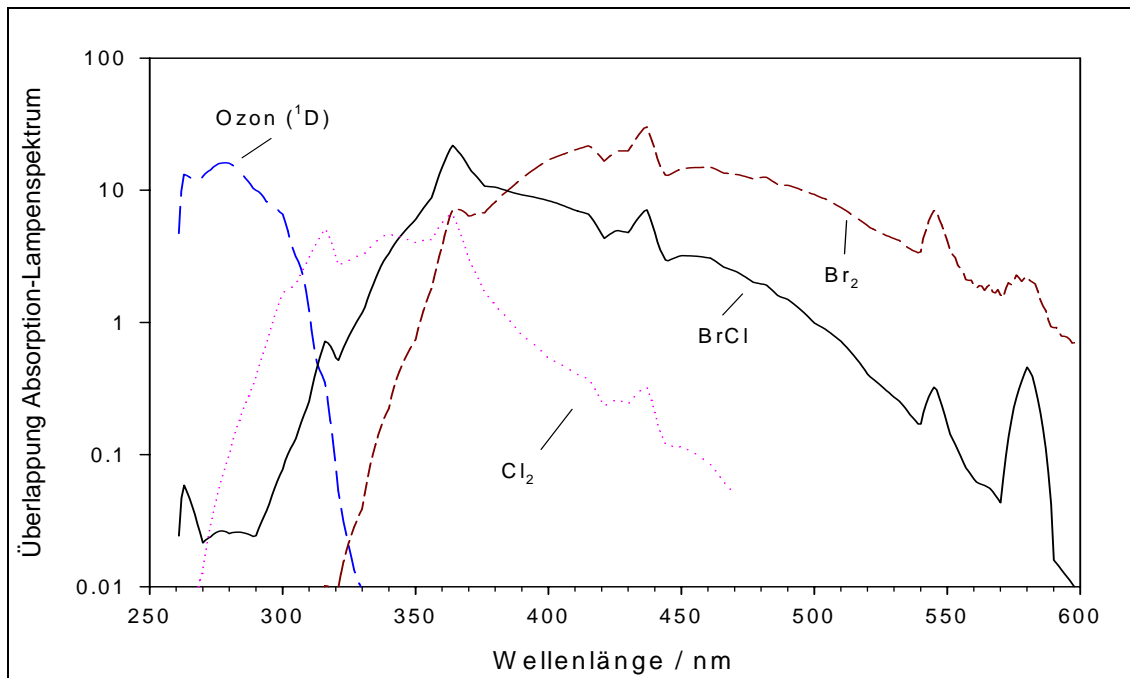


Abbildung 4.15: Überlappung des Absorptions-Querschnitts von Ozon, Cl_2 , BrCl und Br_2 (unter Berücksichtigung der Quantenausbeute) mit dem Spektrum der HMI-Lampe (s. Abb. 3.5, geglättet).

4.2.3.4 Ergebnisse

Zur Quantifizierung der Photolyse der relevanten Substanzen wurde die Photolyserate von Cl_2 in Smogkammer-Experimenten selbst bestimmt. Hierzu wurden gasförmiges Cl_2 (1% in N_2 ; 20 bis 40 ppb) und die 5 Referenz-Kohlenwasserstoffe (ca. je in doppelter Menge; s. Kap. 3.7) in die Smogkammer gegeben und mit dem jeweiligen Sonnensimulator beleuchtet. Die Abnahme von Cl_2 wurde durch die Reaktion von Cl mit den Kohlenwasserstoffen mittels GC-FID-Messungen dokumentiert.

Um die Reaktionen besser beobachten zu können - die Photolyse von Cl_2 ist relativ schnell - wurde die HMI-Lampe mittels Lochblende auf ca. 10% Strahlungsintensität und der Sonnensimulator aus Eversun- und TL/12-Leuchtstoffröhren, durch die Inbetriebnahme nur jeder 6. Lampe um den Faktor 6, abgeschwächt.

In Abbildung 4.16 kann man erkennen, dass bei den Versuchen mit der HMI-Lampe neben der Entstehung von Cl auch geringe Mengen OH vorhanden sind. Diese OH -Konzentrationen können durch Verunreinigungen aus der synthetischen Reinluft oder den Smogkammerwänden produziert worden sein. Es ist dabei anzunehmen (betrachtet man den Gesamtverlauf), dass für den ersten Wert von $\int[\text{OH}] dt$ eine zu hohe Konzentration berechnet worden ist (möglicher Berechnungsfehler, basierend auf der Abnahme einiger Kohlenwasserstoffe).

Bei Verwenden des Sonnensimulators aus Leuchtstoffröhren ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten, wenngleich in einem noch geringeren Ausmaß (Abb. 4.18). Trotzdem musste die Abnahme der Kohlenwasserstoffe um diesen Betrag korrigiert werden, um nur den Abbau, der durch Cl verursacht worden ist, zu ermitteln. Ebenfalls wurde die Verdünnung der Probe, z.B. bei der Probenahme (bzw. unterschiedliche Volumina bei Anreicherung der Luftproben) berücksichtigt.

Die Fehlerbalken sind für die $\int[\text{Cl}] dt$ -Werte relativ klein, so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei beiden Photolyse-Experimenten der berechnete Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Cl -Radikale eine gute Übereinstimmung mit den tatsächlichen Werten aufweist.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf von Cl_2 in ppb wurde anhand des Kohlenwasserstoffverbrauchs ermittelt.

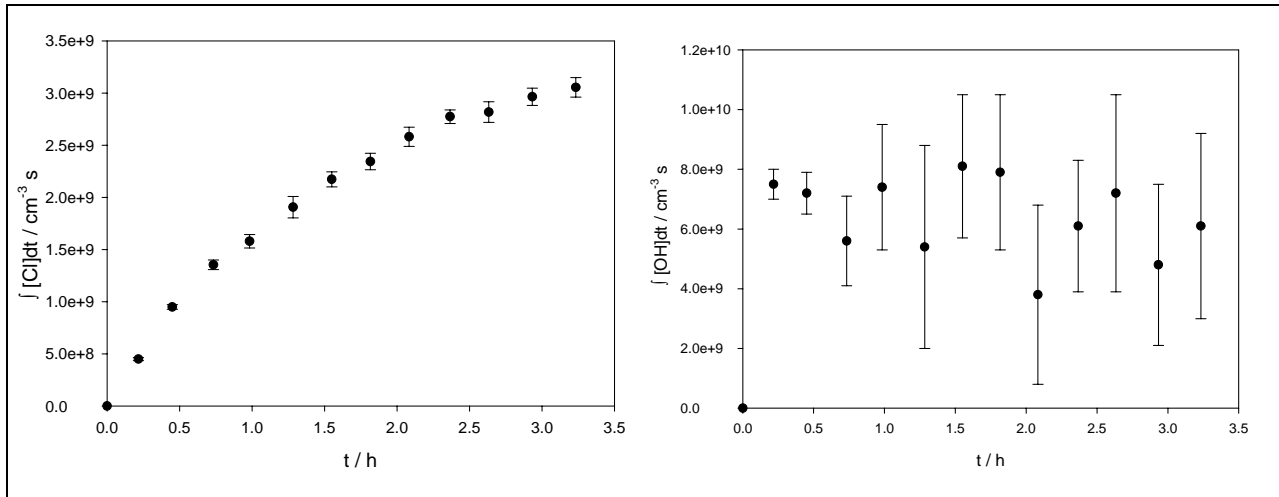


Abbildung 4.16: Zeitverläufe von Cl- und OH-Radikalen während eines Cl_2 -Photolyse-Experimentes mit einem HMI-Sonnensimulator (1200W, Schwächung des Lichtdurchgangs durch Lochblende auf ca. 10%).

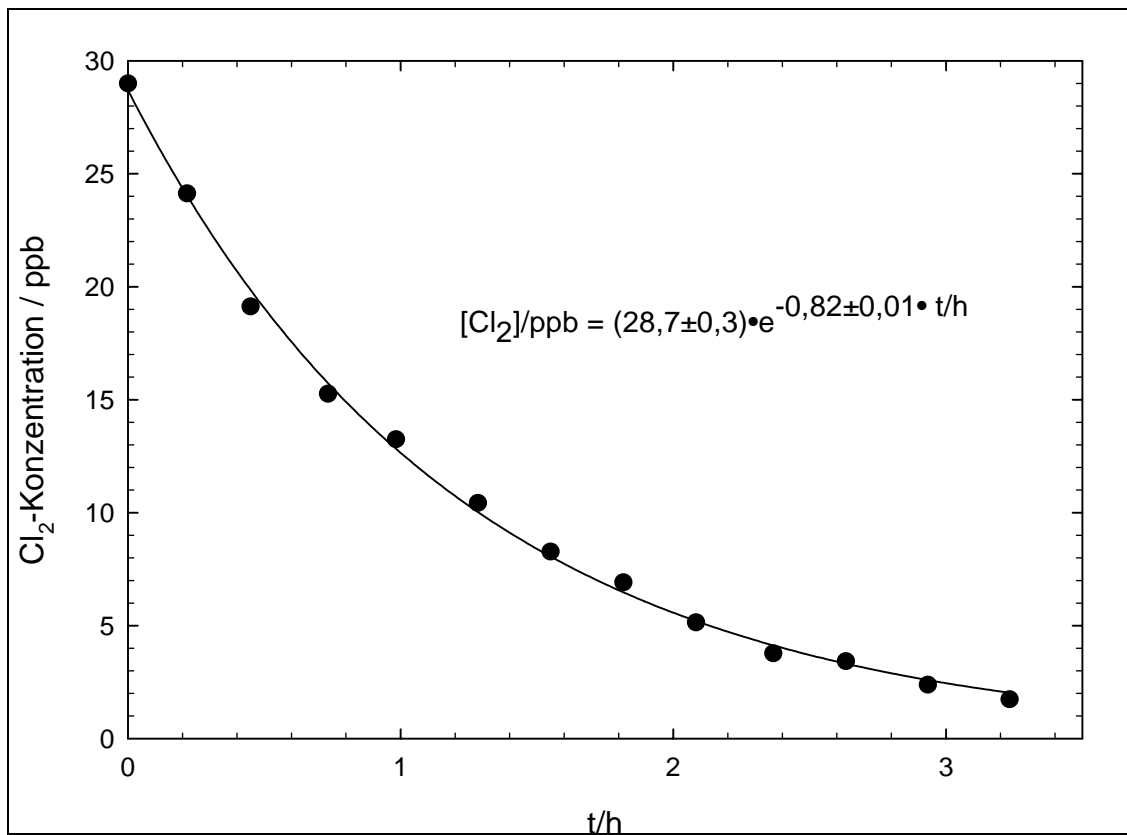


Abbildung 4.17: Konzentrationsabnahme von Cl_2 durch Photolyse mit HMI-Sonnensimulator (1200W, Schwächung des Lichtdurchgangs mittels Lochblende auf ca. 10%; Spektrum der Lampe, s. Abb. 3.5).

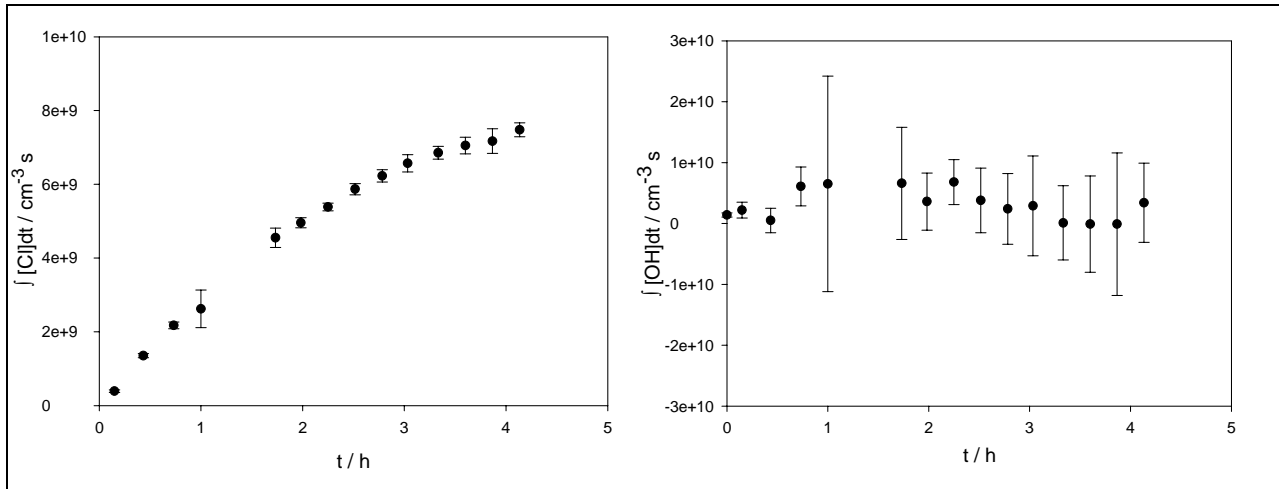


Abbildung 4.18: Zeitverläufe von Cl- und OH-Radikalen während eines Cl₂-Photolyse-Experimentes mit einem Sonnensimulator aus 2 Eversun und 1 TL/12 Leuchtstoffröhren.

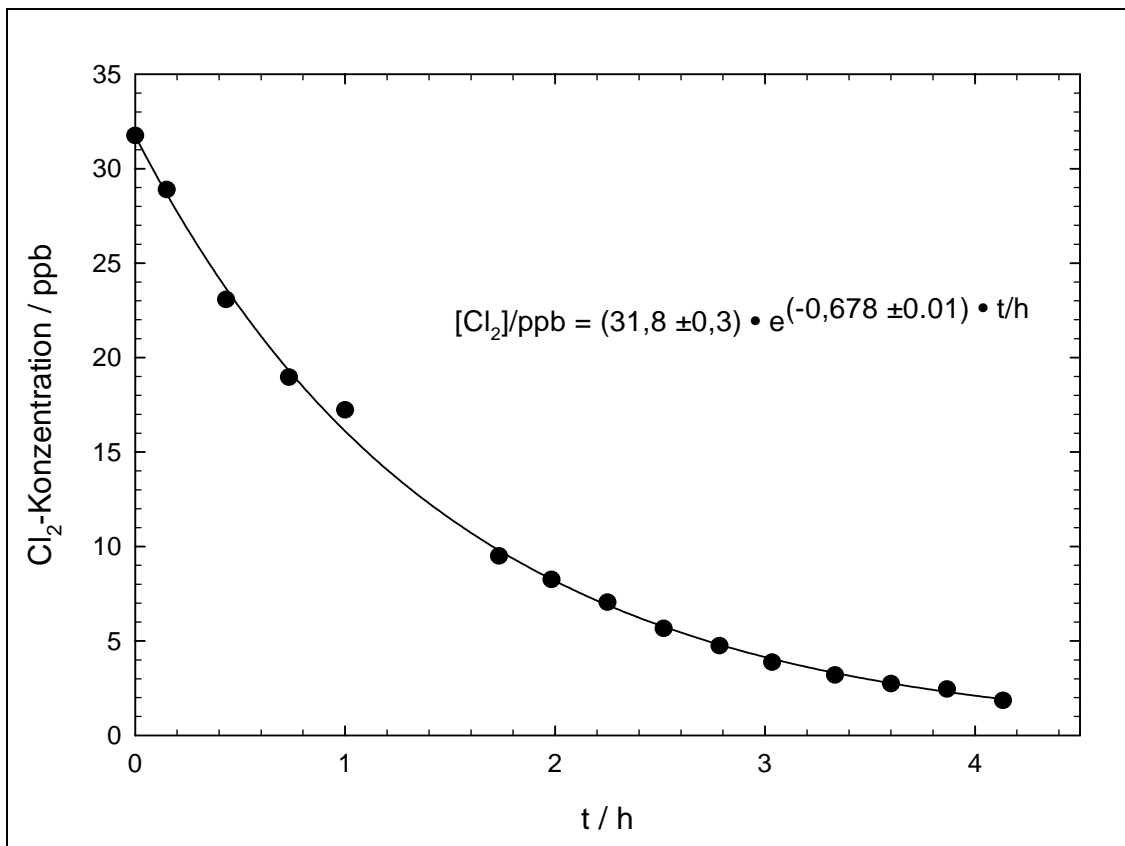


Abbildung 4.18: Konzentrationsabnahme von Cl₂ durch Photolyse mit Sonnensimulator aus 2 Eversun und 1 TL/12 Leuchtstoffröhren 80 bzw. 40W (Spektrum der Lampen, s. Abb. 3.4).

Nachdem man den Abbau von Cl_2 berechnet hat, bekommt man durch die Ermittlung der Steigung (bei Annahme eines exponentiellen Abfalls) die Photolysekonstante. Die Verläufe der Kurven sagen hierbei aus, dass es sich um Reaktionen 1. Ordnung handelt und eventuelle Parallel- oder Rückreaktionen vernachlässigt werden können.

Die so ermittelten Photolysekonstanten sind für die HMI-Lampe (Verringerung der Lichtintensität um Faktor 10) $2,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und für den Sonnensimulator mit 2 Eversun- und 1 TL/12-Leuchtstoffröhre (Verringerung der Lichtintensität um Faktor 6) $1,88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die Berechnung erfolgt dann nach Gleichung 4.9, wobei die Summe $\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)$ für die jeweilige Substanz aus Abbildung 4.14 bzw. 4.15 ersichtlich ist.

$$\frac{k_{p(\text{Cl}_2)}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \frac{k_{p(\text{BrCl})}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \frac{k_{p(\text{Br}_2)}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \frac{k_{p(\text{O}_3)}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

für

$$\lambda_1 = 250 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 600 \text{ nm}$$

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Werte für Cl_2 sind mit dem jeweiligen Abschwächungsfaktor multipliziert worden und geben die Photolysefrequenz für die Bedingungen der Smogkammer-Experimente mit Seesalz wider, welche in den nächsten Kapiteln besprochen werden sollen.

Vergleichend mit Tabelle 2.1, in der die einzelnen Photolyseraten für die natürlichen Bedingungen in polaren Gebieten aufgelistet sind, sind die Werte für Cl_2 bei beiden Sonnensimulatoren um den Faktor < 2 geringer. Nimmt man diesen Wert als Grundlage ergeben sich, aufgrund der unterschiedlichen Spektren der eingesetzten Sonnensimulatoren, für die weiteren Substanzen zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den beiden Lampenarten.

Tabelle 4.2: Anhand der Photolyse von Cl₂ berechnete Photolysefrequenzen (von 250 bis 600 nm) für BrCl, Br₂ und Ozon für 2 unterschiedliche Sonnensimulatoren.

Substanz	Photolysefrequenz j [s ⁻¹]	
	<i>HMI (50% Lichtintensität)</i>	<i>12 Eversun + 6 TL/12</i>
Cl ₂	1,14•10 ⁻³	1,13•10 ⁻³
BrCl	3,97•10 ⁻³	2,29•10 ⁻³
Br ₂	9,34•10 ⁻³	1,52•10 ⁻³
O ₃ (¹ D)	1,00•10 ⁻³	0,14•10 ⁻³

Für die HMI-Lampe, deren Spektrum für Wellenlängen oberhalb 290 nm mit dem der Sonne (gemessen an der Erdoberfläche) vergleichbar ist (s. Abb. 3.5 und Abb. 4.12), wird der errechnete Faktor von ca. 1,8 für Cl₂ (Quotient der Photolysefrequenz j für natürliche polare Bedingungen / Sonnensimulator) mit zunehmender Wellenlänge der Absorptionsquerschnitte immer größer. Der Grund ist, dass nun die kleineren Wellenlängen nicht mehr so sehr ins Gewicht fallen (Spektrum der Lampe reicht deutlich weiter in den kurzwelligen Bereich).

Bei Br₂, dass bei Wellenlängen oberhalb der natürlichen Begrenzung der Wellenlänge in der unteren Troposphäre von 290 nm absorbiert ist dieser Faktor ca. 5. Wobei einschränkend zu sagen ist, dass die Berechnungen nur für Wellenlängen bis 600 nm vorgenommen worden sind.

Der Sonnensimulator aus 12 Eversun- und 6 TL/12-Lampen hat ein Intensitäts-Maximum bei 360 nm, dass heißt das Spektrum hat eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Absorptionsquerschnitt von Cl₂ und einschränkend auch von BrCl. Hieraus folgt aber auch eine geringere Photolyse- rate für langwellig absorbierende Halogene, wie Br₂. Sind die Photolyse- frequenzen von Cl₂ bei beiden Sonnensimulatoren noch nahezu identisch, ist die für Br₂ schon deutlich geringer. Der Quotient der Photolysefrequenz für natürliche polare Bedingungen / Sonnensimulator beträgt in diesem Fall ca. 33, da bei dieser Art Lampen im langwelligen Bereich nur wenig Licht emittiert wird.

Ozon ist bei dieser Betrachtung ein Sonderfall, da die Photolyse bzw. der Abbau von vielen unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden kann, zudem ist der Absorptionsquerschnitt mit denen der Halogenverbindungen nur bedingt vergleichbar.

Die Berechnungen lassen aber eine Aussage zu, inwiefern sich die beiden Sonnensimulatoren bezüglich der Ozon-Photolyse unterscheiden. So ist der Faktor 10 zwischen der HMI-Lampe und den Eversun bzw. TL/12-Lampen durchaus realistisch. Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben worden ist, ist die Interpretation der einzelnen Spektren gerade bei kleinen Intensitäten, wie sie bei Wellenlängen unterhalb 290 nm vorkommen, etwas problematisch. Da Ozon insbesondere in diesen Bereichen absorbiert, sind die berechneten Werte mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

Basierend auf den Werten aus Tabelle 2.1, ist die höhere Lichtintensität bei kleinen Wellenlängen bzw. das geringere Wellenlängenminimum bei 260 und 270 nm für die unterschiedlichen Sonnensimulatoren der wesentliche Unterschied zu den natürlichen Bedingungen.

Für Wellenlängen oberhalb 290 nm (bis 600 nm) gilt, dass die HMI-Lampe (50%) um den Faktor 5 (Faktor von Br_2) schwächer als das Sonnenlicht (unter polaren troposphärischen Bedingungen) ist. Bei dem Sonnensimulator aus Leuchtstoffröhren (12 Osram Eversun + 6 Philips TL/12) ist dieser Faktor aufgrund der geringeren Lichtintensität bei hohen Wellenlängen noch größer.

Die unterschiedlichen Photolyseraten haben große Auswirkungen auf die Reaktionsmechanismen der Smogkammerversuche, insbesondere auf die Geschwindigkeiten mit der diese Reaktionen ablaufen. In Kapitel 2.4.2 sind bereits die wichtigsten Reaktionen beschrieben worden.

Neben der verringerten Photolyse von Halogenverbindungen, ist Ozon bei dieser Betrachtung von Bedeutung.

Hervorzuheben ist die Bedeutung von HO_2 (Gl. 2.15, Bildung durch Ozon und OH und Gl. 2.16, Reaktion mit XO), da davon ausgegangen werden kann, dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Das hierfür notwendige OH entsteht in den Smogkammer-Experimenten aus der Photolyse von Ozon (s. Gl. 2.7 und 2.8) bei Wellenlängen < 310 nm. Eine ausreichende Freisetzung setzt daher einen erhöhten UV-Anteil des Sonnensimulators voraus; insofern ist die erhöhte Intensität bei kleinen Wellenlängen für die Smogkammerversuche notwendig.

Zum anderen wird davon ausgegangen, dass OH bei der Initiierung der Halogenfreisetzung eine wichtige Rolle zukommt (Behnke, 2001). Durch die Reaktion von OH mit Br^- in der flüssigen

Phase kommt es zur Bildung von HOBr^\cdot , welches im Endeffekt Br_2 in die Gasphase freisetzen kann (s. Gl. 4.10 bis 4.13).



Bei den im Anhang dargestellten Verbindungen sind ähnliche Aussagen bezüglich deren Photolyseverhalten in der Smogkammer zu machen. Absorbieren die Substanzen in den kurzwelligen Bereichen, so besteht eine gute Übereinstimmung mit den Daten (Röth et al., 1996, Atkinson et al., 2007), welche für natürliche Bedingungen ermittelt worden sind. Je langwelliger die Substanz absorbiert, umso größer wird der Unterschied (die Photolyseraten für die Sonnensimulatoren werden in Vergleich geringer).

Die Photolyse von HOX ist im Allgemeinen sehr schwach; bei der Photolyse von HOCl entsteht hauptsächlich $\text{HO} + \text{Cl}$ und in einem geringen Maß ($\Phi < 0,02$ bei 308nm; Atkinson, 2007) $\text{HCl} + \text{O}(^3\text{P})$. Für die Photolyse von HOBr sind die Hauptprodukte dementsprechend $\text{HO} + \text{Br}$.

Über die Quantenausbeuten der Monooxide (ClO und BrO) gibt es bisher keine gesicherten Informationen, so dass auch in diesem Fall von einer Quantenausbeute von 1 ausgegangen wurde (Atkinson, 2007). Bei Wellenlängen oberhalb 260 nm entsteht durch den photolytischen Prozess aus BrO, $\text{Br} + \text{O}(^3\text{P})$ (Cox et al., 1982).

Wie in Kapitel 2.4.2 bereits beschrieben, entsteht bei der Photolyse von OCIO bevorzugt $\text{ClO} + \text{O}(^3\text{P})$, wobei letzteres mit O_2 zu O_3 reagieren kann und somit den Ozonabbau bremst. Im wesentlich geringeren Ausmaß entsteht $\text{Cl} + \text{O}_2$ (Wahner, 1987; Atkinson, 2007). Analog hierzu sind die Produkte der Photolyse von OBrO, $\text{BrO} + \text{O}(^3\text{P})$. Die Quantenausbeute des zweiten Reaktionsweg ($\text{Br} + \text{O}_2$) kann in diesem Fall nicht mit Sicherheit angegeben werden (Knight et al., 2000). Dies ist von Bedeutung, da bei dieser Reaktion kein weiteres Ozonmolekül produziert wird.

HCl und HBr können bei Wellenlängen > 250 nm nicht, oder nur in einem geringen Ausmaß photolysiert werden und sind daher nicht aufgelistet worden.

Zu den berechneten Photolysefrequenzen in Tabelle 9.3 ist anzumerken, dass die Absorptionsspektren teilweise nicht über den gesamten Bereich von 250 bis 600 nm in der Literatur verfügbar waren. Vor allem im Fall von BrO und OBrO können so zu geringe Konstanten ermittelt worden sein.

4.2.4 Einflussgrößen der Reaktivität bei den Smogkammer-Experimenten

Ein wichtiger Schritt zum Verständnis der einzelnen Reaktionen bei Smogkammer-Experimenten ist die Variation der Einflussgrößen. Wie im vorherigen Kapitel bereits erläutert, kommt der Auswahl der Sonnensimulatoren eine besondere Bedeutung zu, speziell hinsichtlich der Wellenlängenbegrenzung im UV-Bereich.

Aber auch Parameter wie die Aerosoldichte, Konzentration und Zusammensetzung der Salzlösung und Temperatur können einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Die Mehrzahl der Versuche wurden mit einem Sonnensimulator aus 12 Osram Eversun und 6 TL/12-Lampen durchgeführt (80 bzw. 40W; Spektrum, s. Kap. 3.2). Um die Bedeutung der einzelnen Einflussgrößen zu konkretisieren wurden im Berichtszeitraum Versuche durchgeführt, um die Reaktivität (insbesondere die Freisetzung von reaktiven Halogenen) in der Smogkammer zu erhöhen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Kapitel 4.2.4.1 beschrieben.

Da teilweise die gewonnenen Ergebnisse durch die relativ geringe Reaktionsintensität schwer zu interpretieren waren, wurden anschließend auch Versuche mit wesentlich höherem UV-Einsatz durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine HMI-Lampe (1200 oder 4000W) verwendet (Spektrum, s. Kap. 3.2), in diesem Fall ist in erster Linie die Zusammensetzung der Salzlösung verändert worden (s. Kap 4.2.4.2).

Als Ausgangslösung für die Salzaerosole wurden entweder Gemische aus NaCl und NaBr (in einigen Fällen auch NaI) oder eine künstliche Seesalzmischung (Tropic Marin; teilweise wurde durch Zugabe von NaBr der Bromgehalt des Seesalzes zusätzlich erhöht) verwendet. Die Zusammensetzung dieser Salzmischung ist im Anhang (Tab. 9.2) zu sehen (vgl. natürliche Zusammensetzung von Seesalz in Tab. 1.1).

Die jeweiligen Salze wurden in destilliertem Wasser gelöst und mittels Ultraschallvernebler in die Smogkammer dosiert (s. Kap. 3.3).

Die einzelnen Ergebnisse werden in Kapitel 5 noch einmal diskutiert, in diesem Abschnitt werden auch die beiden unterschiedlichen Lampenarten verglichen.

4.2.4.1 Verwendung eines Sonnensimulators mit Leuchtstoffröhren (Osram Eversun und Philips TL/12; 80 bzw. 40W)

4.2.4.1.1 Aerosolkonzentration (Salzkonzentration der Ausgangslösung)

a) Vergleich von unterschiedlichen Konzentrationen bezüglich der Halogenaktivierung

Vergleicht man unterschiedliche Ausgangskonzentrationen der Salzlösungen bezüglich der Halogenaktivierung ist eine deutlich höhere Freisetzung an Halogenen bei höheren Konzentrationen zu erkennen. In Abbildung 4.20 und 4.21 sind die Radikalverläufe von Smogkammer-Experimenten mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen (0,1 und 0,5 g/l bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen) zu sehen. Während die OH-Verläufe als annähernd identisch angesehen werden können, sind bei den Verläufen der Cl-Radikale deutliche Unterschiede zu erkennen.

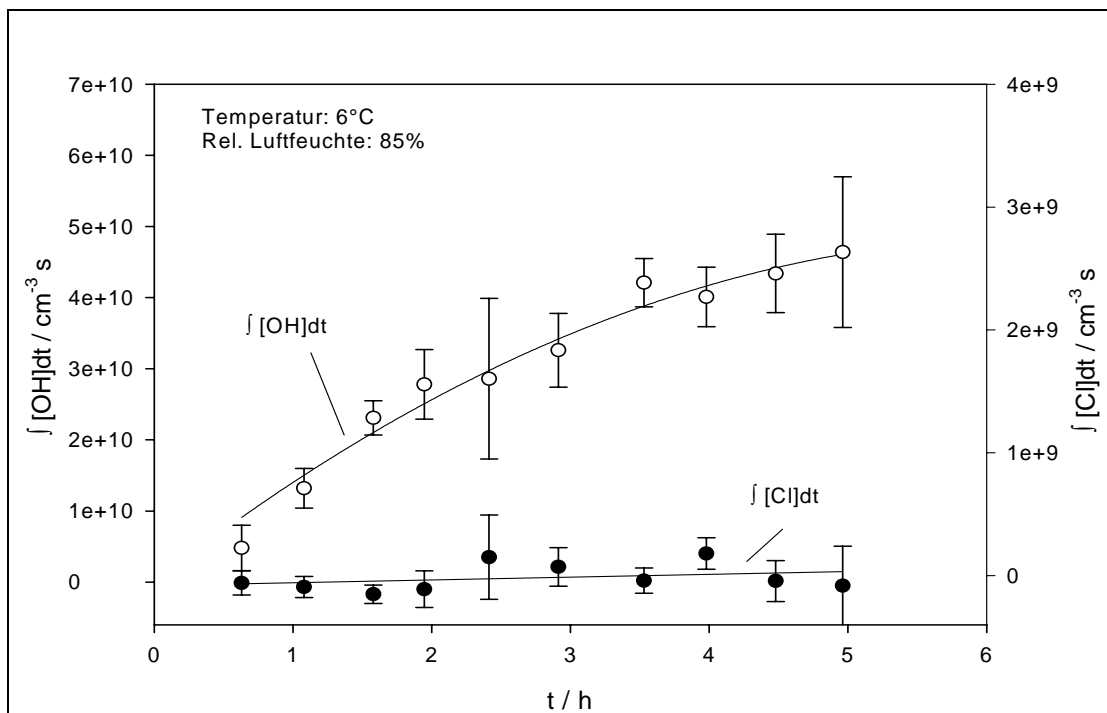


Abbildung 4.20: Verläufe der OH- und Cl-Konzentrationen in Gegenwart von Ozon (500 ppb) und Seesalzaerosol aus einer 0,1 g/l Salzlösung (Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr).

Bei dem Versuch mit 0,1 g/l Seesalz als Ausgangslösung ist eine nur sehr geringe Halogenaktivierung (bzw. Freisetzung von Cl-Radikalen) zu beobachten, wogegen die höher konzentrierte Lösung eine durchschnittliche Cl-Konzentration von ca. $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ aufweist (innerhalb der ersten 4 Stunden).

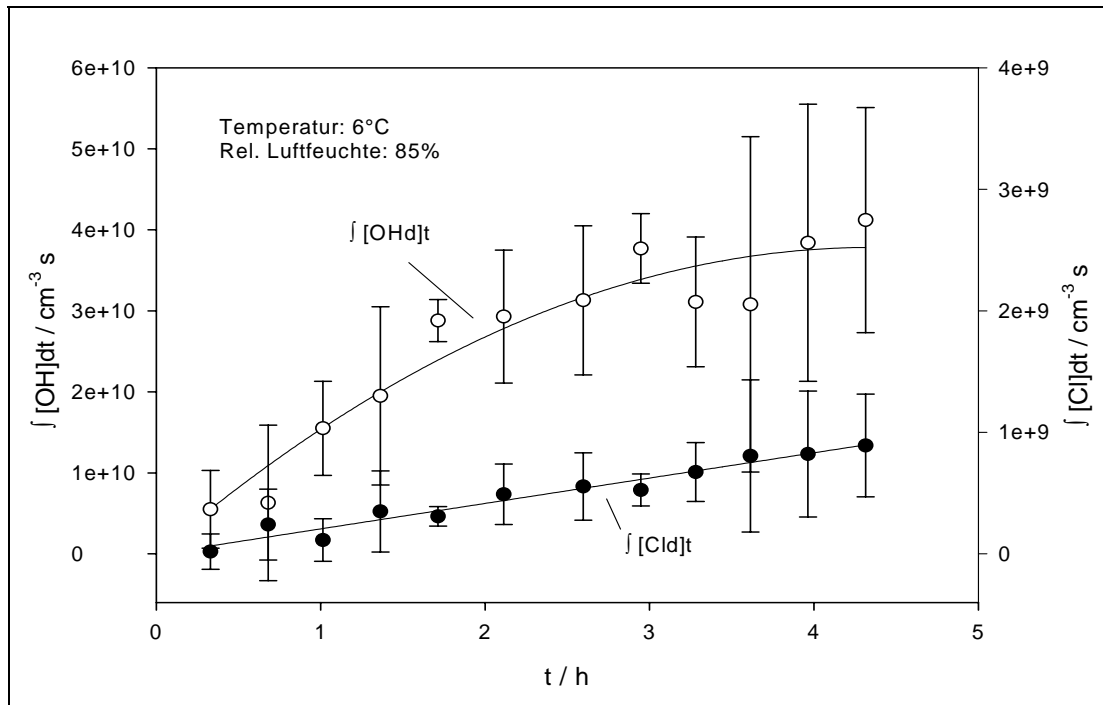


Abbildung 4.21: Verläufe der OH- und Cl-Konzentrationen in Gegenwart von Ozon (500 ppb) und Seesalzaerosol aus einer 0,5 g/l Salzlösung (Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr).

Mit steigender Konzentration der Salzlösungen steigt auch die Cl-Konzentration in der Kammer. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass bei zu gering konzentrierten Ausgangslösungen die Reaktivität bei den Smogkammerversuchen so gering war, dass eine Halogenaktivierung nicht beobachtet werden konnte.

b) Verringerung der Konzentration für längere Analysezeiten

In dieser Messreihe wurde die Dauer der Smogkammer-Versuche auf ca. 16 h erhöht. Dies geschah aufgrund der Annahme, dass die Freisetzung von reaktivem Br zunächst nur langsam erfolgt bis eine ausreichend hohe Menge produziert worden ist und es erst dann zu einem exponentiellen Verlauf der Halogenfreisetzung kommt. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben worden

ist, liegt die Aufenthaltsdauer des Seesalzaerosols, bei der verwendeten Konzentration von 0,5 bis 1 g/l und einer relativen Feuchte von über 75%, bei ungefähr 5 Stunden.

Ein exponentieller Verlauf der Halogenaktivierung wird durch die Limitierung der Aufenthaltsdauer des Seesalzaerosols erschwert. Anders als in der Natur, wo durch ständige Produktion von Salzaerosolen (Kap. 2.2.1) eine zeitlich gleichmäßige Aerosoldichte vorhanden ist, nimmt in den Smogkammer-Experimenten die für die Reaktionen verfügbare Aerosolmenge im Laufe des Versuchs ab.

Desweiteren ist zu beachten, dass man nur einen relativ kurzen Zeitabschnitt, das heißt nur wenige Stunden in Smogkammerversuchen beobachten kann, da die Aufenthaltsdauer des Aerosols bzw. die Abnahme der Aerosoldichte die Analysezeiten begrenzen.

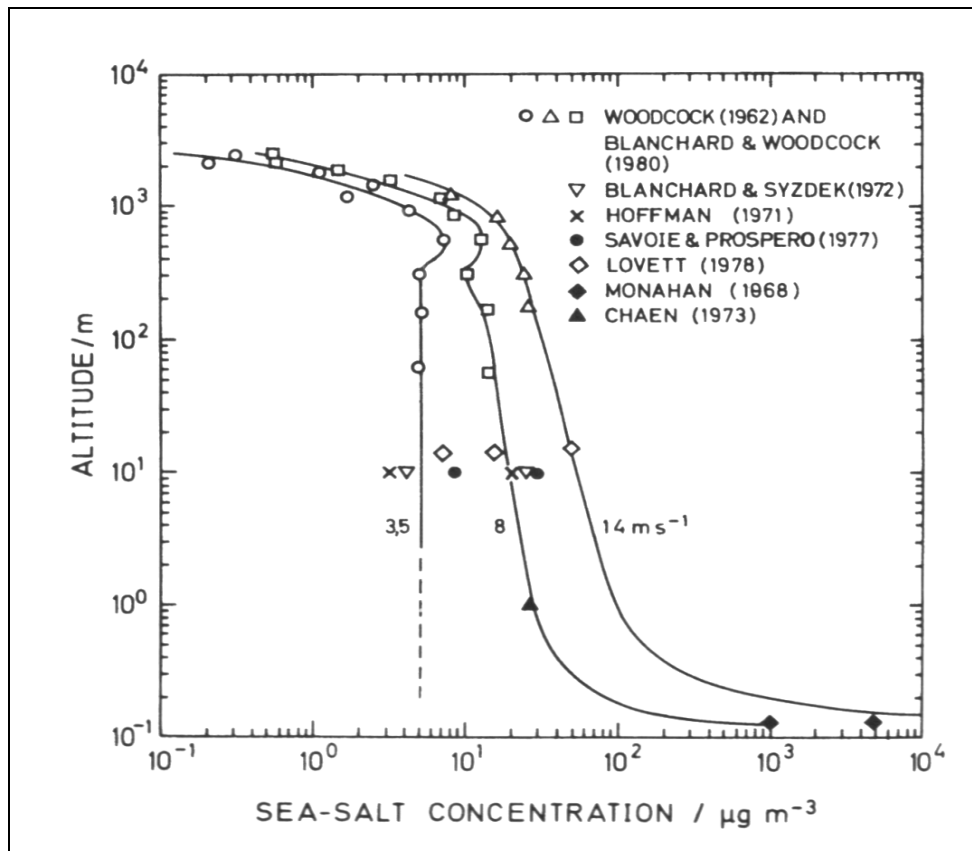


Abbildung 4.22: Höhenabhängige Verteilung der Seesalzkonzentration über dem Ozean für verschiedene Windgeschwindigkeiten (Blanchard und Woodcock, 1980; aus Warneck, 2000).

Die aus den Classifier-Daten errechnete Aerosoldichte beträgt für die Smogkammer-Experimente zwischen 100 bis 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (je nach Ausgangslösung und Temperatur). Diese Konzentrationen sind gegenüber den Literaturwerten (z.B. Blanchard und Woodcock, 1980) erhöht. Hier geht man davon aus, dass je nach Windgeschwindigkeit, in der unteren Troposphäre (bis ca. 1000 m) die Seesalz-Konzentration bei 5 bis 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt (Abb. 4.22). Die in der Smogkammer ermittelten Aerosoldichten werden nur knapp oberhalb der Ozeanoberfläche erreicht.

Um längere Messreihen zu ermöglichen, musste die Aufenthaltsdauer der Salzaerosole verlängert werden, dies würde auch zu Aerosoldichten führen, die über den Ozeanen tatsächlich erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde die Konzentration der Salzlösung (zur Erzeugung des Aerosols) auf 0,05 g/l verringert (Aersoldichte von 50 bis 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Dies hatte zur Folge, dass die Referenz-Kohlenwasserstoffe kaum abnahmen bzw. eine Berechnung der Cl-Konzentrationen nicht möglich gewesen ist ([Cl] um den 0-Wert.). In Abbildung 4.23 erkennt man, dass insgesamt die Konzentrationsveränderung der Kohlenwasserstoffe (bereits mit PFH normiert) in den beobachteten 16 Stunden sehr gering war.

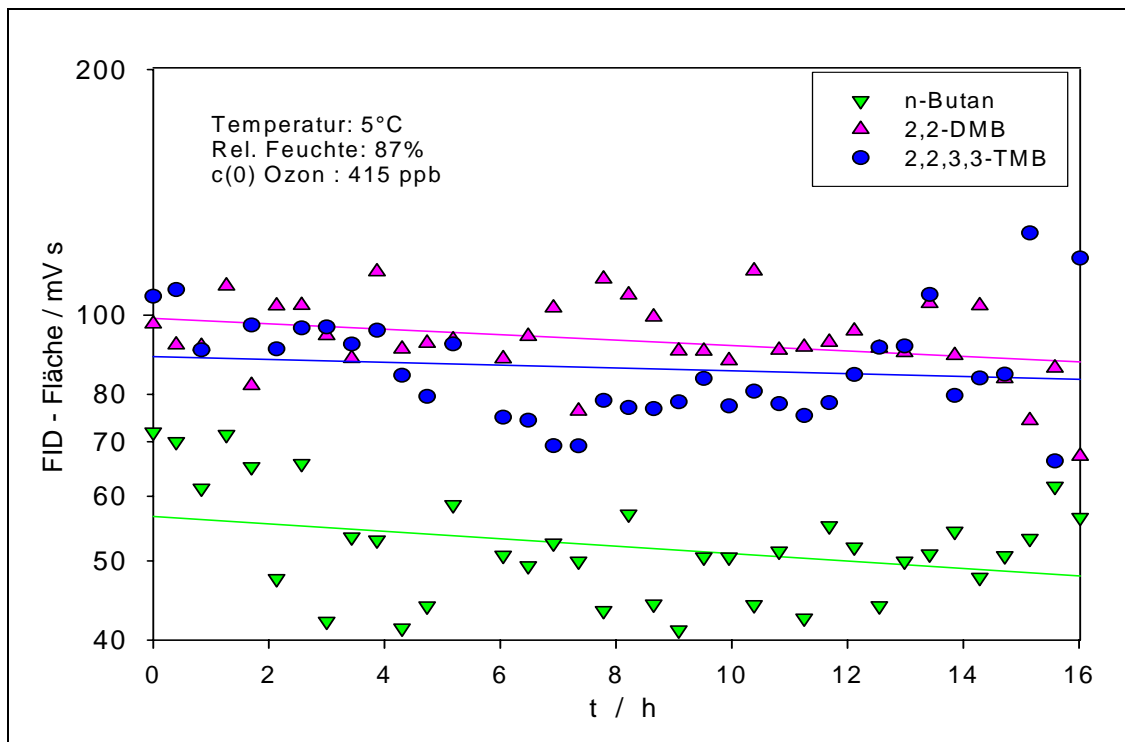


Abbildung 4.23: Abnahme der Kohlenwasserstoff-Konzentrationen während eines Smogkammer-Experiments mit Seesalzaerosolen (0,05 g/l Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr).

Die Konzentration der verwendeten Salzlösung wurde in späteren Versuchen auf 0,2 g/l erhöht und sehr langsam (ca. 2 Stunden) mit dem Ultraschall-Vernebler in die Kammer dosiert, dadurch sollte zusätzlich die Koagulation in der Dosiervorrichtung minimiert werden. Diese Maßnahme führte zu einer Aerosol-Aufenthaltsdauer von ca. 9 Stunden (Abb. 4.24).

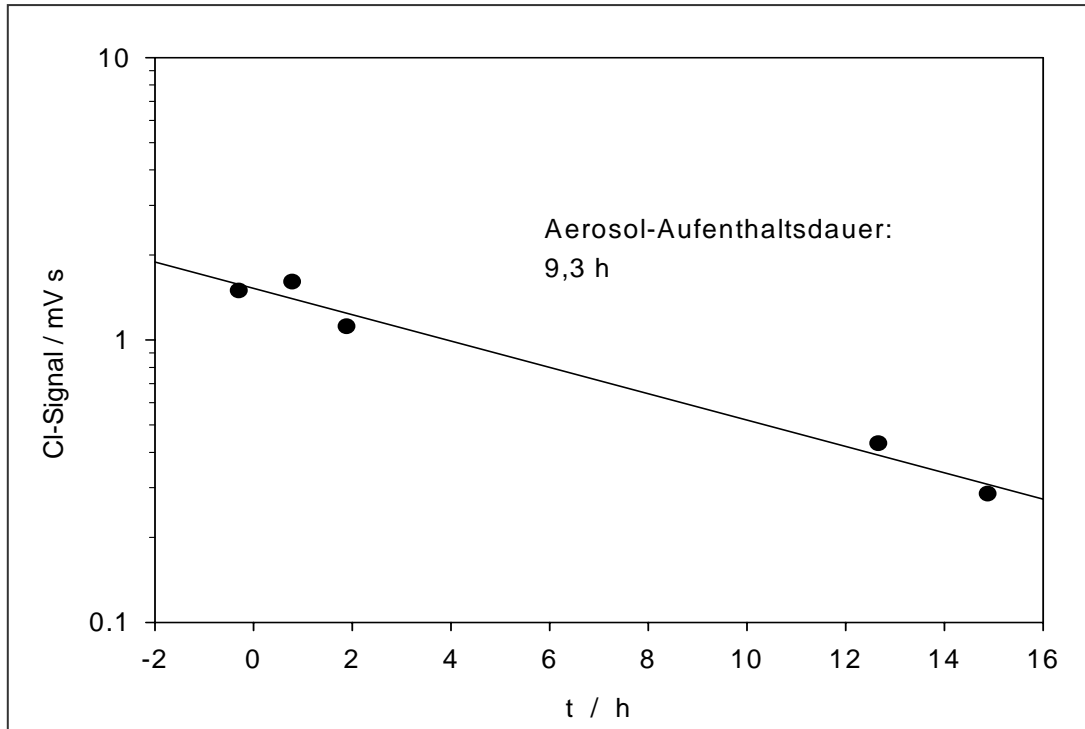


Abbildung 4.24: Aerosolaufenthaltsdauer des Salzaerosols (0,2 g/l, 5°C); Bestimmung mittels Ionenchromatographie.

Wie man anhand des Konzentrationsverlaufs von Cl erkennen kann (Abb. 4.25), war demnach auch nach 16 h keine Freisetzung von Cl-Radikalen zu beobachten.

Dass heißt, dass auch eine Konzentration von 0,2 g/l nicht ausreichend war, um eine messbare Halogenaktivierung auszulösen. Betrachtet man hierzu die Limitierung durch die Aufenthaltsdauer der Aerosole bei höheren Konzentrationen, so muss abschließend gesagt werden, dass Smogkammerversuche mit Analysezeiten von mehr als 5 Stunden bei diesem Versuchsaufbau nicht möglich sind.

Die OH-Konzentration nahm während des Versuches stetig ab (Abb. 4.26). Der Grund hierfür ist die Limitierung durch die Ozon-Aufenthaltsdauer bzw. die abnehmende Ozonkonzentration in der Smogkammer.

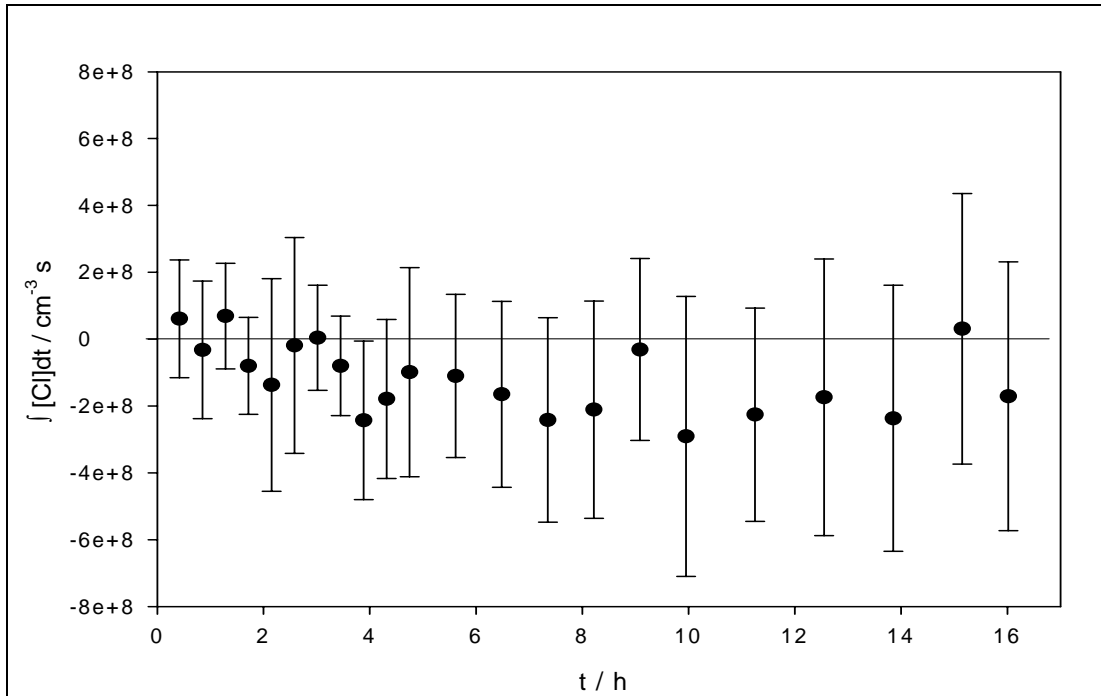


Abbildung 4.25: Verlauf der Cl-Konzentration in Anwesenheit von Seesalzaerosolen (0,2 g/l Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr) und Ozon ($c(0)$: 305 ppb) bei 5°C und einer relativen Luftfeuchte von 87%.

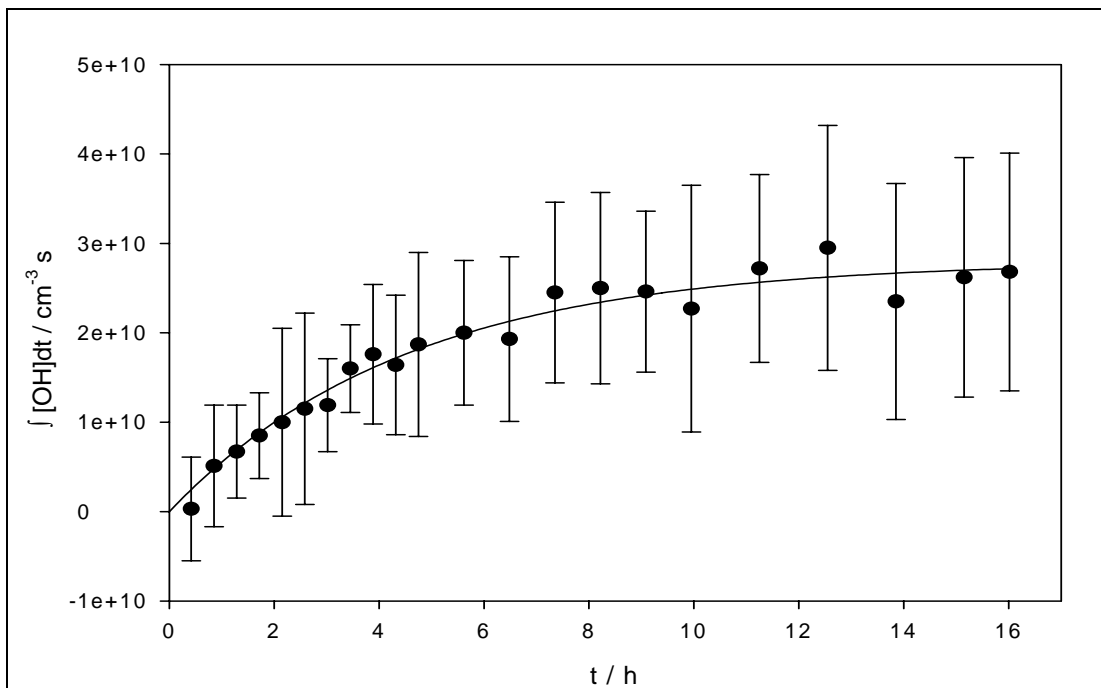


Abbildung 4.26: Verlauf der OH-Konzentration in Anwesenheit von Seesalzaerosolen (0,2 g/l Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr) und Ozon ($c(0)$: 305 ppb) bei 5°C und einer relativen Luftfeuchte von 87%.

4.2.4.1.2 Lichteinflüsse (UV-Anteil des Sonnensimulators)

Um die Lichtverhältnisse möglichst nah an die polaren troposphärischen Bedingungen anzupassen, sollte der UV-Anteil des Sonnensimulators für Wellenlängen unterhalb 290 nm gering sein. Hierbei galt es zwischen der Simulation von natürlichen Gegebenheiten und der Reaktivität abzuwägen. Ist die Intensität der Reaktionsprozesse in der Smogkammer zu schwach, so ist es aufgrund der analytischen Nachweisgrenzen nicht möglich, gesicherte Aussagen über die unterschiedlichen Einflussgrößen zu machen. Der Einsatz der TL/12-Lampen diente zur Erhöhung der UV-Intensität des Sonnensimulators und somit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Im vorherigen Kapitel (4.2.3) wurde auf die Bedeutung der Ozon-Photolyse für die Experimente eingegangen, aber auch die Schwierigkeiten bei der direkten Berechnung der Photolysefrequenz für Ozon beschrieben. Es wurden daher Versuche durchgeführt, um zu belegen, inwiefern der Einsatz der TL/12-Lampen notwendig ist.

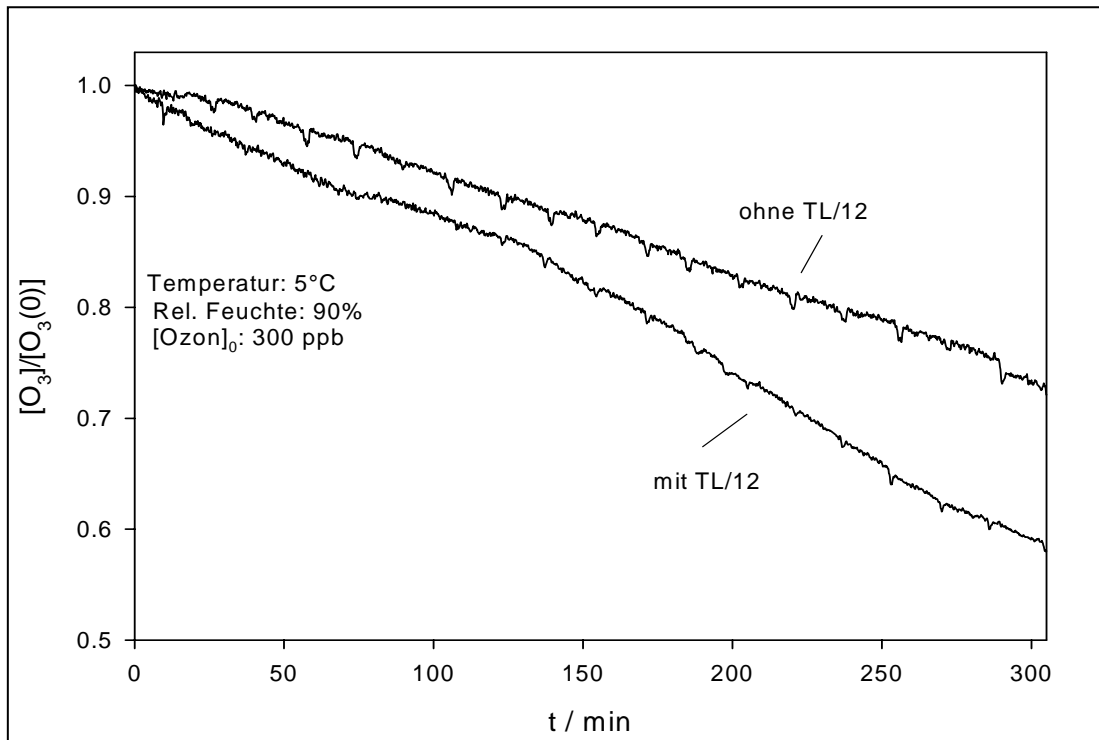


Abbildung 4.27: Ozonnahme in Gegenwart von Aerosolen aus Salzlösungen (0,5 g/l Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr) bei unterschiedlicher Lichteinstrahlung.

In Abbildung 4.27 sind Konzentrationsverläufe von Ozon bei unterschiedlicher Zusammenstellung der Lampen dargestellt. Man erkennt deutlich den Einfluss der TL/12-Lampen auf die Aufenthaltsdauer von Ozon. Aufgrund des Absorptionsquerschnitts und der Quantenausbeute von Ozon (Abb. 4.13) war dieser Zusammenhang zu erwarten gewesen. Die Aufenthaltsdauer von Ozon verdoppelt sich bei dem Versuch ohne TL/12-Lampen von 7,8 h auf 15,4 h (im Vergleich zu dem Sonnensimulator aus 12 Osram Eversun + 6 TL/12-Lampen).

Auch hier muss gesagt werden, dass die Ozonphotolyse von mehreren Faktoren abhängen kann, so z.B. auch von Salzen an den Smogkammerwänden (Memory-Effekte) aus früheren Versuchen.

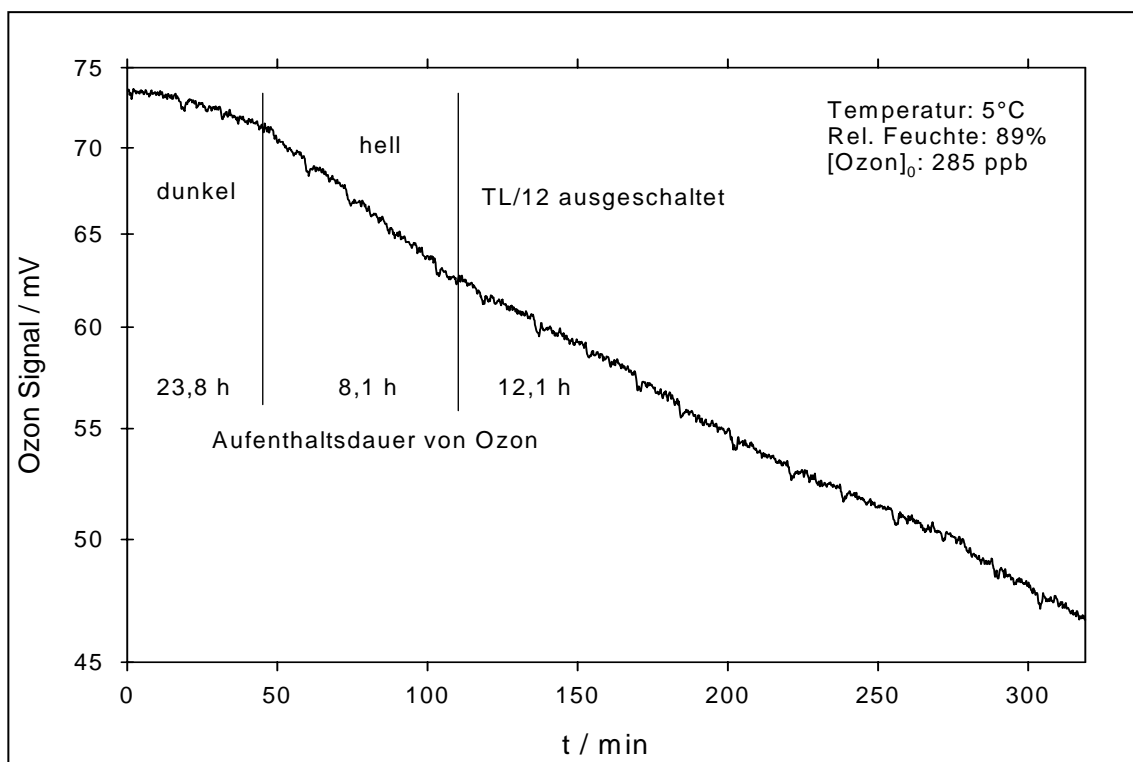


Abbildung 4.28: Ozonnahme in Gegenwart von Aerosolen aus Salzlösungen (0,5 g/l Tropic Marin Seesalz + 0,3% NaBr).

Da die einzelnen Parameter für die Ozonphotolyse kaum einheitlich eingestellt werden können, wurde die Messung in einem Versuch wiederholt, indem die TL/12-Lampen während der Messungen ausgeschaltet wurden (Abb. 4.28). Die Salzlösung hatte eine identische Zusammensetzung wie im vorherigen Versuch. In diesem Fall stieg die Aufenthaltsdauer von Ozon von 8,1 h auf 12,1 h.

Die Aufenthaltszeit von 23,4 h vor der Inbetriebnahme des Sonnensimulators ist entweder auf eventuelle Memory-Effekte (z.B. Reaktionen mit der Smogkammerwand) oder auf eine verzögerte Verteilung des Ozons in der Smogkammer zurückzuführen.

Betrachtet man die berechnete Entwicklung der OH-Radikal-Konzentrationen (Abb. 4.29) zu diesem Versuch, so erkennt man die absinkende Produktion von OH-Radikalen mit Ausschalten der TL/12-Lampen. Die OH-Produktion ist hierbei um ca. den Faktor 2 geringer, wobei auch die geringere Gesamt-Wattleistung zu berücksichtigen ist (960 statt insgesamt 1200W).

Vergleicht man den Verlauf der Cl-Konzentrationen (Abb. 4.30), so kann man in diesem Fall eine ähnliche Entwicklung bei unterschiedlicher Einstrahlung erkennen. Der Berechnung nach kommt die Cl-Produktion nach dem Ausschalten der TL/12-Lampen nahezu gänzlich zum Erliegen.

Sind die Fehlerbalken bei der Berechnung der Radikalkonzentrationen anfangs noch relativ klein, erhöhen sich die Fehler mit zunehmender Versuchszeit bzw. mit abnehmender UV-Intensität der Sonnensimulators, welches in erster Linie an der mangelnden photochemischen Aktivität in der Smogkammer liegt.

Die hohen Fehlerbalken bei der Berechnung machen eine Interpretation der Ergebnisse schwierig, so besteht die Möglichkeit, dass Cl weiterhin in geringen Mengen produziert wird. Da der Einsatz der TL/12-Lampen vor allem die Ozon-Photolyse und in einem nur geringeren Ausmaß die Photolyse von Halogenverbindungen beeinflusst, ist es denkbar, dass die geringere Reaktionsintensität auf die geringere Produktion von HO_2 oder der Aufnahme von OH in das Aerosol zurückzuführen sein kann (s. auch Kap. 5).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einsatz der TL/12-Lampen die Photolyse von Ozon und somit die OH-Produktion ungefähr verdoppelt. Die Bedeutung der OH-Radikale für die Halogenfreisetzung lässt sich anhand der starken Verringerung der Cl-Produktion abschätzen.

Es ist davon auszugehen, dass ohne den zusätzlichen Einsatz der UV-Lampen (TL/12) zwar das Sonnenspektrum besser simuliert werden kann, aber die Geschwindigkeit der Reaktionen für eine Betrachtung in Smogkammer-Experimenten nicht ausreichend ist.

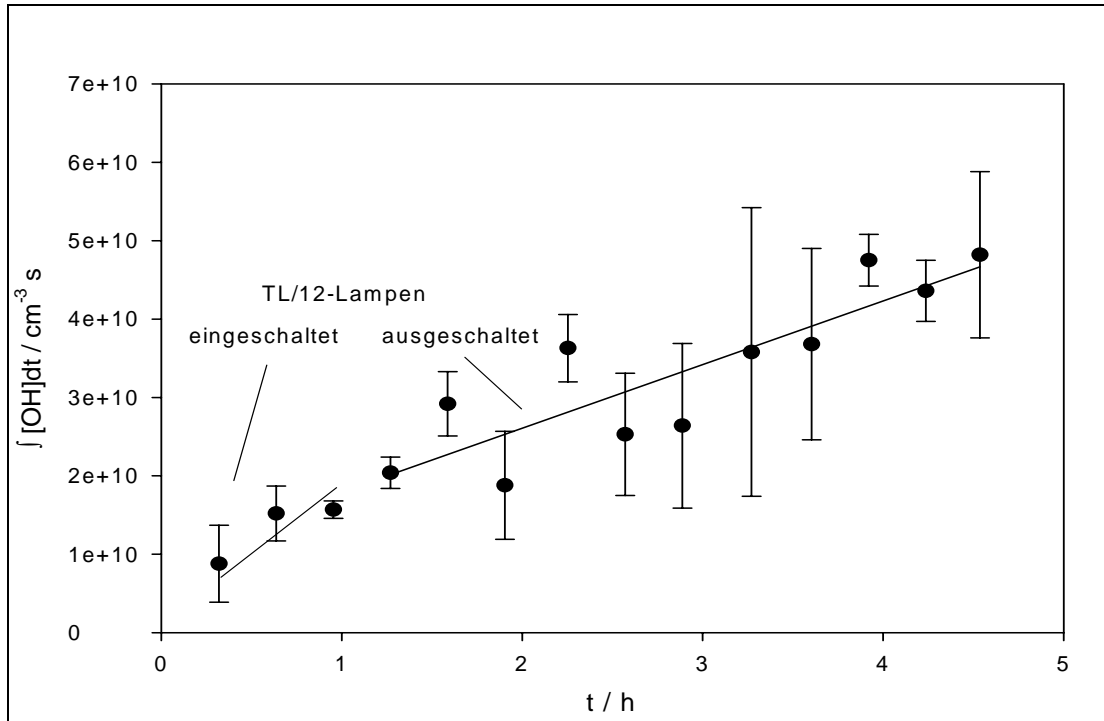


Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf der OH-Konzentration während eines Smogkammer-Experimentes mit unterschiedlichem Einsatz von UV-Lampen (s. auch Abb. 4.28).

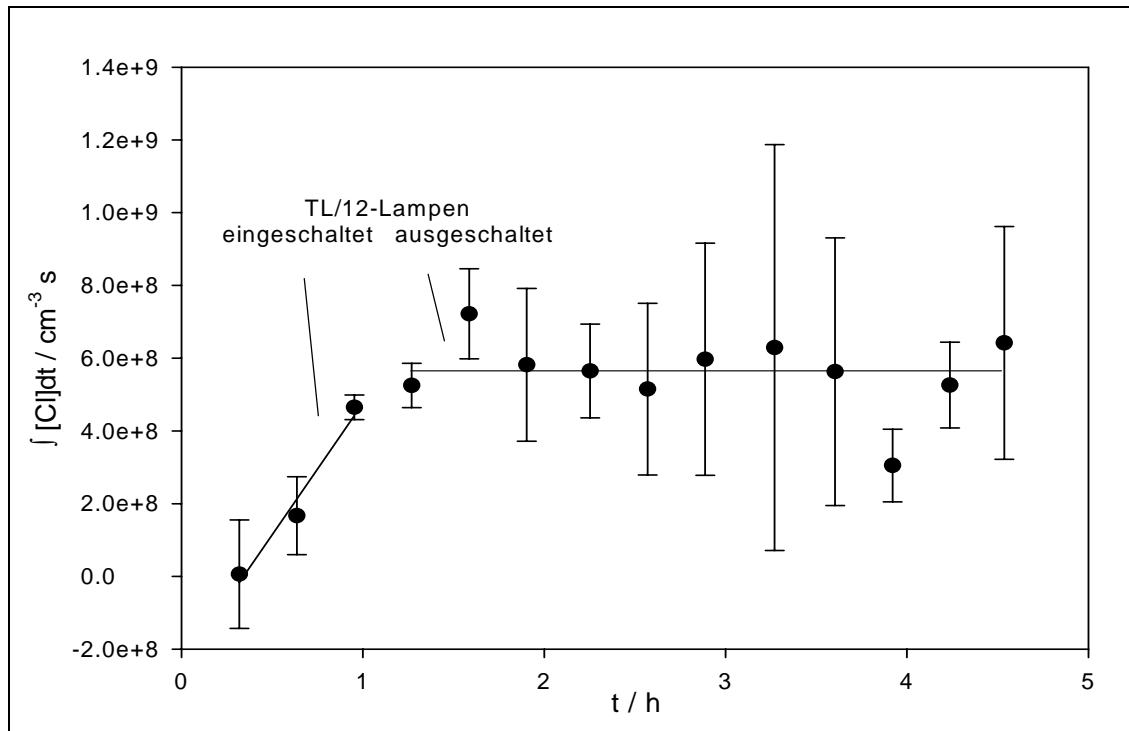


Abbildung 4.30: Zeitlicher Verlauf der Cl-Konzentration während eines Smogkammer-Experimentes mit unterschiedlichem Einsatz von UV-Lampen (s. auch Abb. 4.28).

4.2.4.1.3 Änderung der Temperatur

Das Absenken der Temperatur bei den Smogkammer-Experimenten geschah in der Annahme, dass sich durch das Gefrieren des Salzaerosols eine größere Oberfläche ergibt. Dies wiederum führt zu einer Zunahme der heterogenen Reaktionen (z.B. Aufnahme von HOBr in das Aerosol); zudem ist bei tiefen Temperaturen die Henry-Konstante höher.

Ein Gefrieren einer gesättigten Salzlösung (die Aerosole sind bei einer relativen Feuchte von 76% gesättigte Salztropfen) soll nach Literaturangaben bei ca. -21°C stattfinden, wobei das diesbezügliche Verhalten von Aerosolen davon abweichen kann (z.B. Koop et al., 2000).

Die Temperatur in der Kühlkammer wurde daher auf -25°C abgesenkt, so dass auch bei Inbetriebnahme des Sonnensimulators die Temperatur in der Smogkammer ausreichend tief ist. Der Sonnensimulator setzte sich auch in diesem Fall aus Osram Eversun- (12 x 80W) und Philips TL/12-Lampen (6 x 40W) zusammen, für die Versuche bei tiefen Temperaturen wurde der Sonnensimulator in einen thermostatisierbaren Holzkasten eingebaut (die Temperatur im Holzkasten wurde auf 20°C eingestellt).

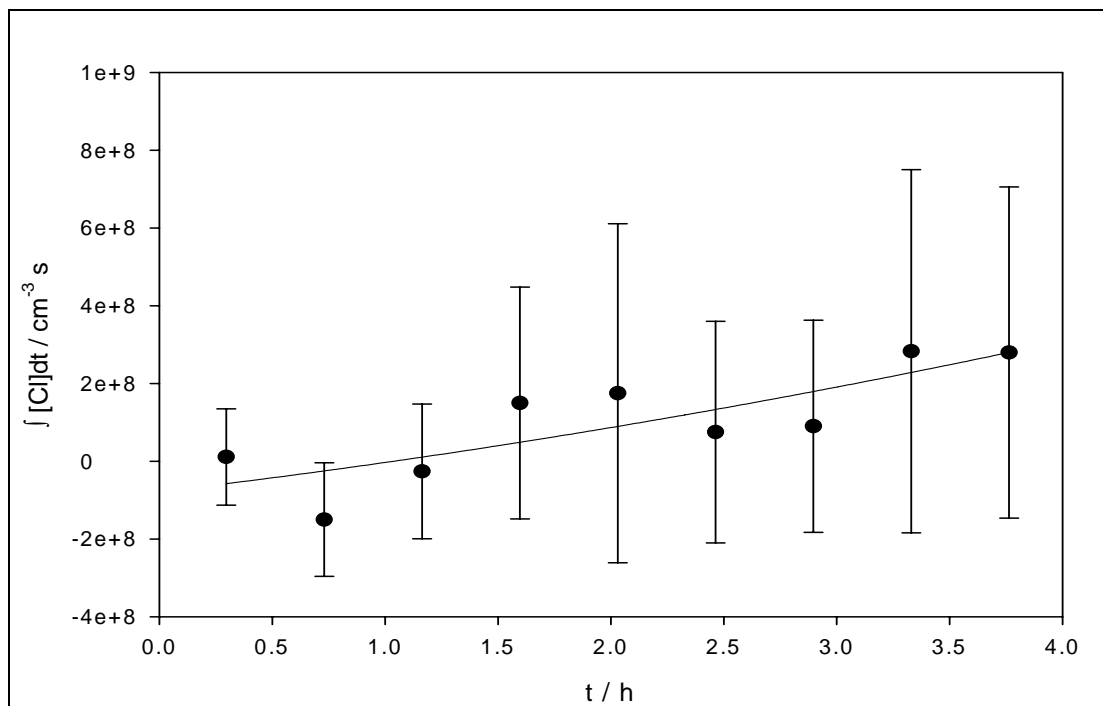


Abbildung 4.31: Verlauf der Cl-Konzentrationen bei Verwenden einer 2 g/l Tropic Marin-Seesalzlösung (+0,3% NaBr) und einer Temperatur von -25°C (relative Luftfeuchte 77%).

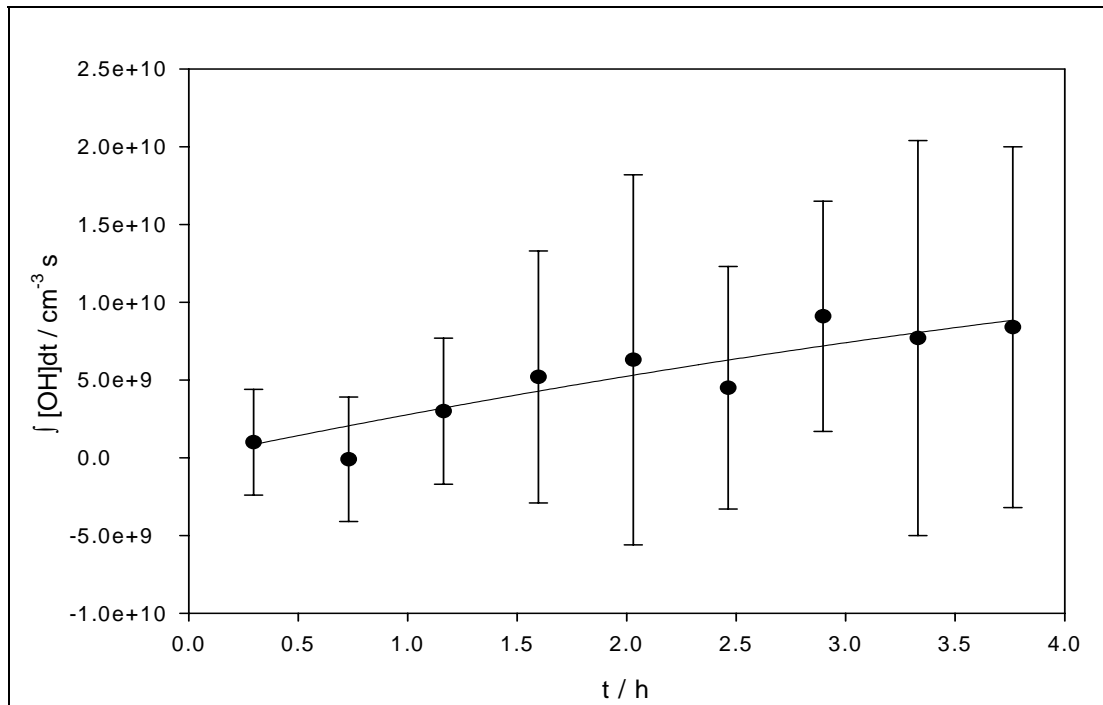


Abbildung 4.32: Verlauf der OH-Konzentrationen bei Verwenden einer 2 g/l Tropic Marin-Seesalzlösung (+0,3% NaBr) und einer Temperatur von -25°C (relative Luftfeuchte 77%).

In den Abbildungen 4.31 und 4.32 sind die Radikalverläufe eines Smogkammerexperimentes bei Verwenden einer 2 g/l Ausgangslösung (künstliche Seesalzmischung Tropic Marin) zur Erzeugung des Salzaerosols und einer Temperatur von -25°C dargestellt.

Die höhere Konzentration (Faktor 10) der Salzlösung bei tiefen Temperaturen ist deshalb verwendet worden, um bei gleicher relativer Feuchte die gleiche Aerosoldichte in der Kammer zu haben (kalte Luft kann weniger Wasser aufnehmen). Die Aufenthaltsdauer des Aerosols konnte aufgrund der tiefen Temperaturen nicht bestimmt werden. Ein früherer Versuch hatte ergeben, dass bei Salzkonzentrationen der dosierten Lösung von 0,5 g/l und tieferer Temperatur (-25°C) die Referenz-Kohlenwasserstoffe kaum abnahmen und so eine Berechnung der Radikalkonzentrationen schwierig war.

Die Umrechnung von der temperaturabhängigen relativen Feuchte in die absolute Feuchte wird durch folgende Gleichung beschrieben.

Absolute Feuchte [$\text{g/m}^3 \text{H}_2\text{O}$] =

$$6,107 \cdot 10^{(7,5 \cdot T / (238 + T))} \cdot rF \cdot 10 / (4,6152 \cdot (T + 273,2)) \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Für

T = Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

rF = relative Feuchte (%)

Dass heißt, bei einer relativen Feuchte von 76% beträgt die absolute Feuchte bei 5°C $5,5 \text{ g/m}^3 \text{H}_2\text{O}$ und bei -25°C lediglich $0,53 \text{ g/m}^3 \text{H}_2\text{O}$ (Faktor 10).

Es wurden insgesamt bei Versuchen mit tiefen Temperaturen keine signifikant höheren Halogen-Reaktivitäten durch das Gefrieren der Seesalz-Partikel gemessen, wobei einschränkend angemerkt werden muss, dass bisher kein Beweis über den tatsächlichen Aggregatzustand des Salzaerosols vorliegt. Die ermittelten Konzentrationen von Cl (durchschnittlich ca. $1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) und OH (durchschnittlich ca. $6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$) wiesen Werte auf, die bei vergleichbaren Aerosoldichten und höheren Temperaturen ebenfalls erreicht und in vielen Versuch überschritten wurden.

Ein großes Problem bei tiefen Temperaturen ist die geringere Aufenthaltsdauer der Aerosole bei der Verwendung hoch konzentrierter Salzlösungen (so ist bei Verwenden einer 2 g/l -Salzlösung die Aufenthaltsdauer der Aerosole kleiner als 3 Stunden). Versucht man also, die gleiche Aerosoldichte (z.B. bei Verwenden einer $0,5 \text{ g/l}$ Salzlösung bei 5°C , s. Kap. 4.2.4.1.1) zu erzeugen, so ist die Dauer der Smogkammer-Experimente stark begrenzt.

4.2.4.2 Verwendung eines HMI-Sonnensimulators (1200, 4000W)

4.2.4.2.1 Lichteinflüsse (Schwächung des UV-Anteil durch Glasfilter)

Um die Versuche den natürlichen polaren Bedingungen besser anzupassen, wurde zwischen dem Sonnensimulator und der Smogkammer eine Glasscheibe installiert. Diese Glasscheibe diente als UV-Filter für Wellenlängen unterhalb 290 nm (bessere Simulation des natürlichen Sonnenspektrums im UV-Bereich, s. Abb. 4.12). Um die geringere Einstrahlung im kurzwelligen Bereich auszugleichen, ist die 4000W HMI-Lampe anstatt der 1200W-Lampe benutzt worden (höhere Gesamtintensität).

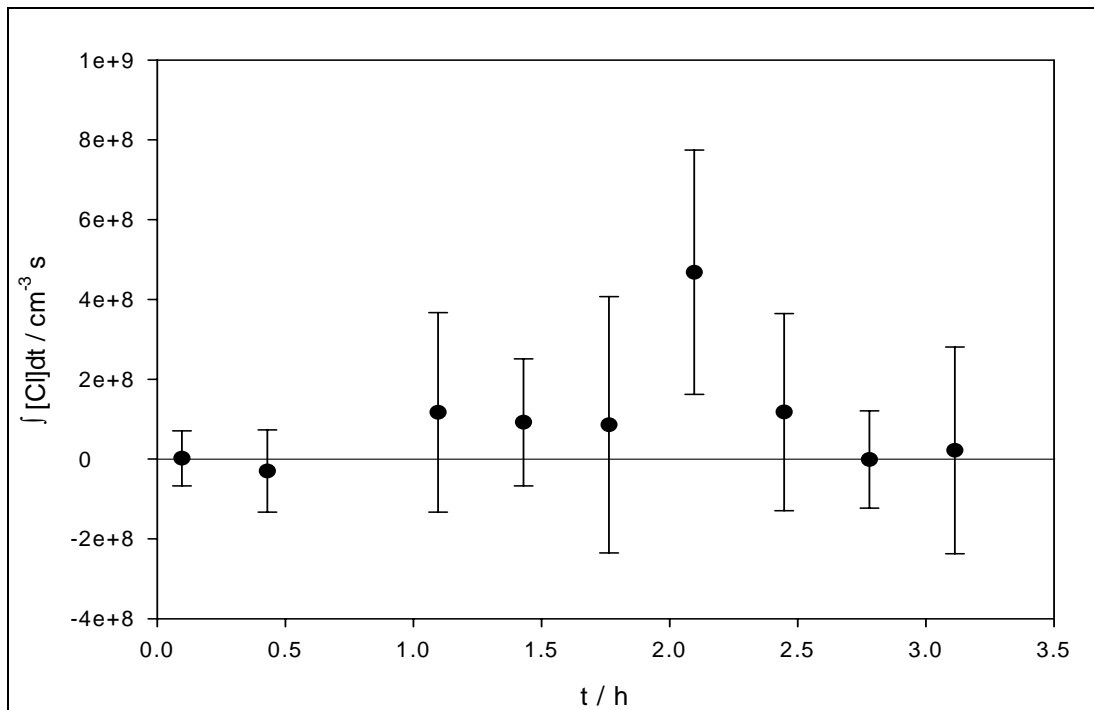


Abbildung 4.33: Verlauf der Cl-Konzentrationen in Anwesenheit von Seesalzaerosolen (0,5 g/l NaCl + 8 mg/l NaBr) und Ozon (c(0): 310 ppb) bei 6°C, relative Feuchte ca. 80%.

Die Konzentrationsverläufe von OH und Cl zeigten allerdings, dass trotz deutlich erhöhten Br-Anteil von 1,6% (anstelle 0,3% im natürlichen Seesalz) so gut wie keine Freisetzung an Halogenen zu beobachten war. Die Ozonphotolyse war bei diesem Versuchsaufbau ebenfalls langsamer (Aufenthaltsdauer von Ozon: ca. 24 h), der OH- sowie der Ozonverlauf lassen auf eine sehr geringe Reaktivität schließen.

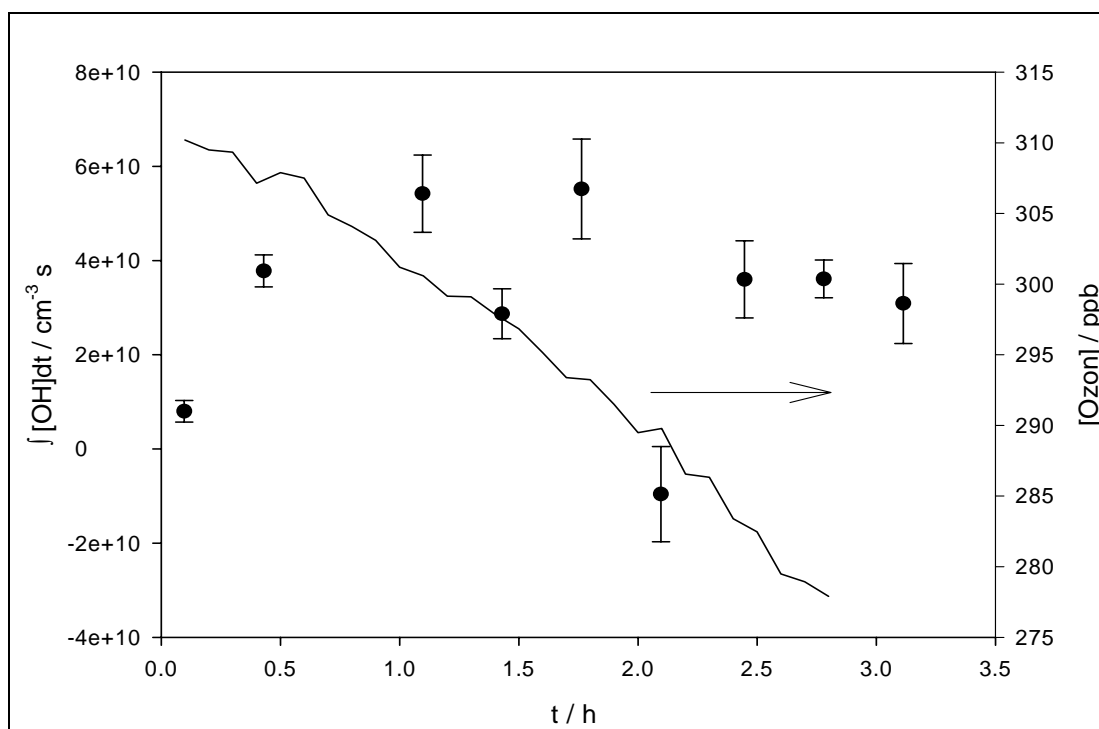


Abbildung 4.34: Verlauf der Konzentrationen von OH und Ozon (c(0): 310 ppb) in Anwesenheit von Seesalzaerosolen (0,5 g/l NaCl + 8 mg/l NaBr) bei 6°C, relative Feuchte ca. 80%.

Als Schlussfolgerung heißt dies, dass die UV-Strahlung bei Benutzung eines Glasfilters zu gering war, um in dem Messzeitraum der Smogkammerläufe (ca. 5 h; Aerosolaufenthaltsdauer) eine nachweisbare Halogenfreisetzung zu initiieren. Um trotzdem eine bessere Übereinstimmung mit dem natürlichen Licht zu bekommen, könnte beispielsweise eine Glasart verwendet werden, die mehr UV-Licht durchlässt.

4.2.4.2.2 Zusammensetzung der Ausgangslösung (Br-Gehalt)

In diesem Abschnitt soll besprochen werden, inwiefern sich die Bromkonzentration im Seesalz auf die Cl-Freisetzung auswirkt. In der Literatur gilt Brom (Kap. 2.4.2) als die Schlüsselsubstanz bei der Freisetzung von reaktiven Halogenen, die ClO_x -Entstehung gilt als Nebenprodukt bei der Bromexplosion (u.a. Platt und Hönninger, 2003).

In den Versuchen sind zunächst reine NaCl-Lösungen (1 g/l) für die Erzeugung des Aerosols verwendet worden, anschließend wurde NaBr in Konzentrationen von bis zu 15 mg/l zugesetzt. Die Smogkammer-Experimente fanden bei 5°C und relativen Luftfeuchten von 80 bis 85% statt.

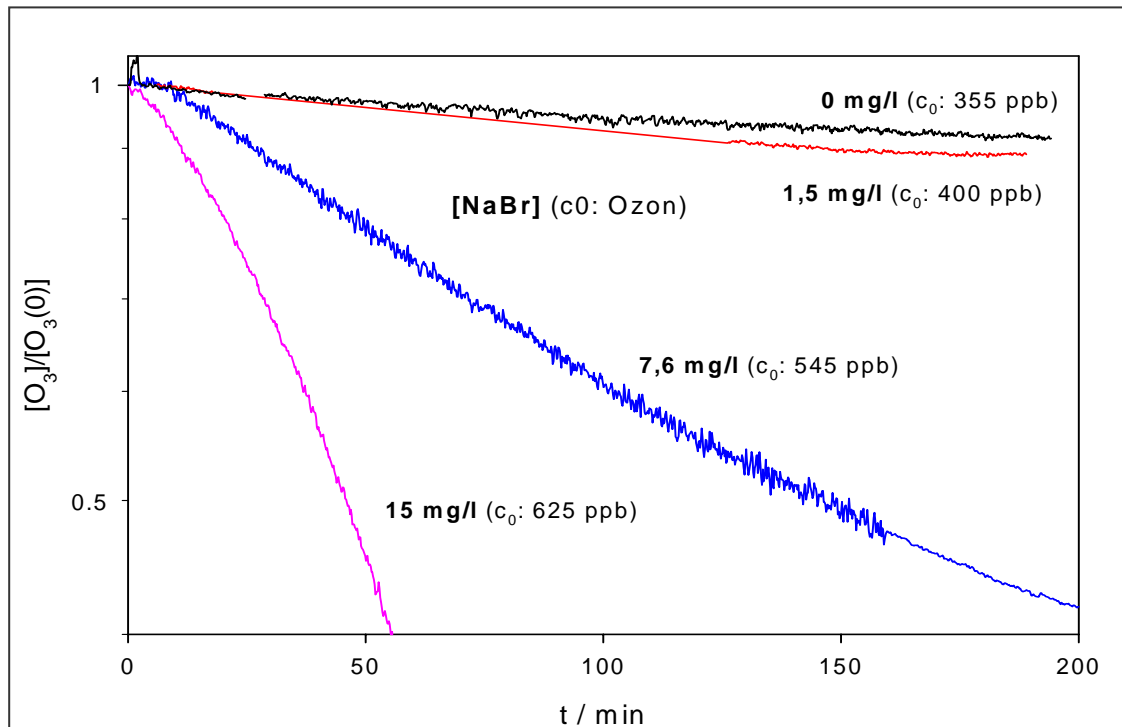


Abbildung 4.35: Ozonabnahme in der Smogkammer bei unterschiedlichen Br-Konzentrationen (bei Verwenden einer 1 g/l NaCl-Lösung).

In Abbildung 4.35 erkennt man deutlich den Einfluss von NaBr, je höher die Bromkonzentration in der Ausgangslösung ist, desto stärker ist der Ozonabbau. Die anfänglichen Ozonkonzentrationen lagen bei 350 bis 600 ppb (höhere Ozon-Anfangskonzentration bei höherem Br-Einsatz), zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Ozonkonzentrationen auf den Anfangswert 1 normiert ($[\text{O}_3(t)]/[\text{O}_3(0)]$).

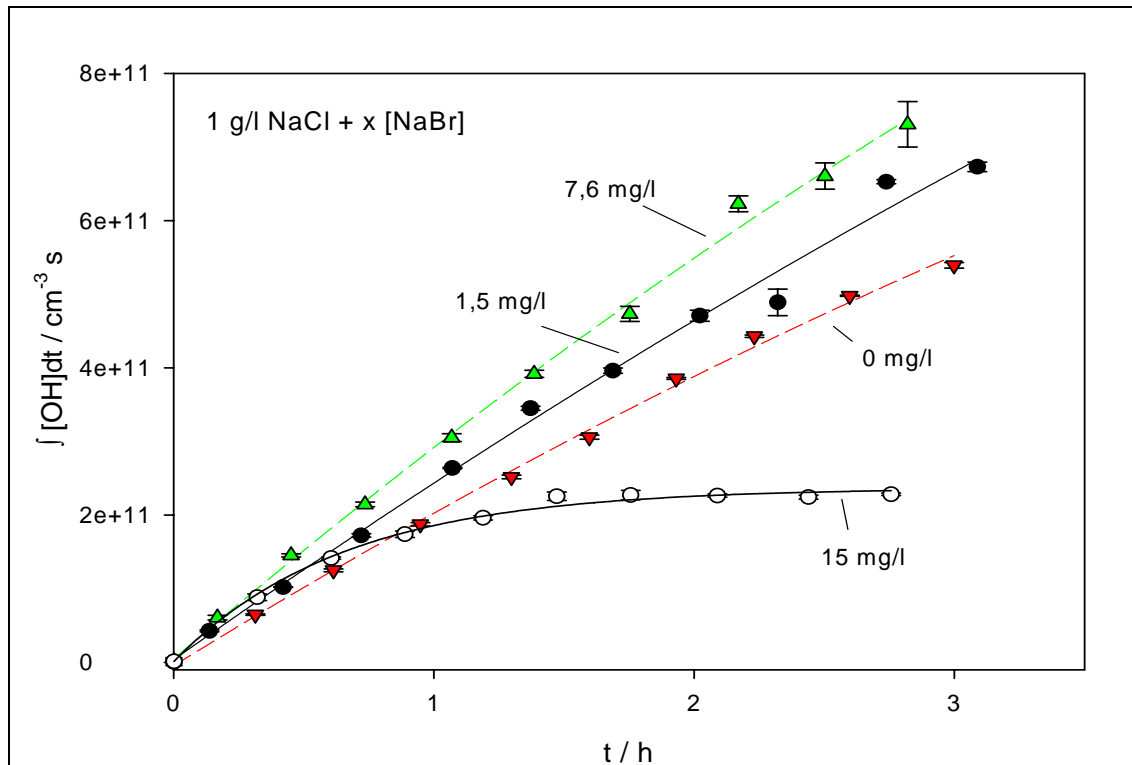


Abbildung 4.36: Verläufe der OH-Konzentrationen in der Smogkammer bei Anwesenheit von Salzaerosolen (1 g/l NaCl + x mg/l NaBr) und Ozon (350 bis 600 ppb); Temperatur 5°C, relative Feuchte ca. 80%.

Wie in Abbildung 4.36 zu erkennen ist, war die OH-Konzentration bei allen Versuchen in etwa konstant. Die Konzentration von OH wird nur durch die Photolyse von Ozon und der Reaktion von Ozon mit OH beeinflusst, wie auch bereits in früheren Versuchen gezeigt wurde. Da bei erhöhtem Einsatz von NaBr ein höherer Ozonverbrauch in der Smogkammer erwartet wurde, ist eine höhere Anfangskonzentration von Ozon verwendet worden (s. Abb. 4.35). Dadurch ist die leicht höhere OH-Produktion bei den Versuchen mit 1,5 mg/l bzw. 7,6 mg/l zu erklären.

Der Versuch mit der höchsten Brom-Konzentration (15 mg/l) ist hierbei als Sonderfall zu betrachten, da das Ozon in der Smogkammer bereits nach ca. 1 h durch die Reaktion mit den reaktiven Halogenen auf 1/e der Ausgangskonzentration abgebaut worden war und so weniger Ozon zur OH-Produktion (Ozonphotolyse) zur Verfügung stand.

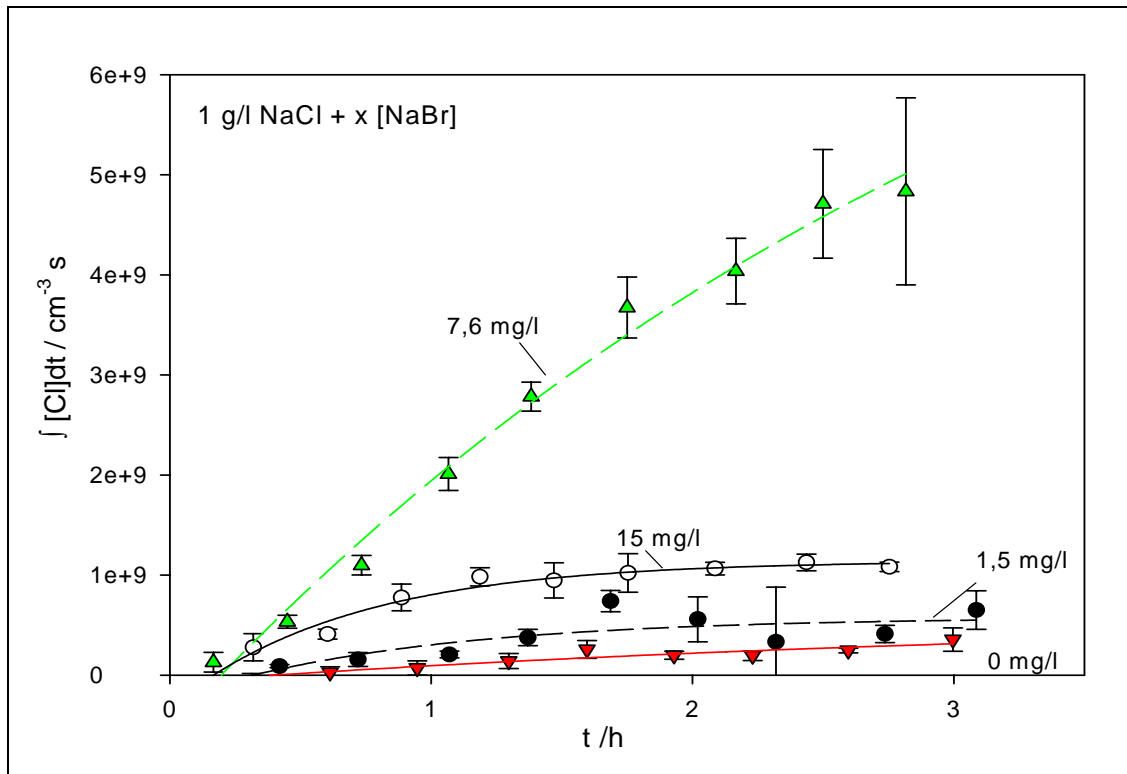


Abbildung 4.37: Verläufe der Cl-Konzentrationen in der Smogkammer bei Anwesenheit von Salzaerosolen (1 g/l NaCl + x mg/l NaBr) und Ozon (350 bis 600 ppb); Temperatur 5°C, relative Feuchte ca. 80%.

Vergleicht man hierzu die unterschiedlichen Integral Cl-Verläufe, so erkennt man eine steigende Cl-Freisetzung mit höherem NaBr-Gehalt der Salzlösung. Wobei die höchsten Cl-Konzentrationen bei Verwenden der Salzlösung mit dem zusätzlichen Einsatz von 7,6 mg/l NaBr zu erkennen war. Auch hier erkennt man bei dem Versuch mit 1 g/l NaCl und 15 mg/l NaBr, dass die Cl-Produktion nach ca. 1 h deutlich schwächer wird. Auch hier ist der Grund, dass der Halogenkreislauf durch das fehlende Ozon unterbrochen wird.

4.2.4.2.3 Zusammensetzung der Ausgangslösung (Ansäuerung der Probe)

Um die Reaktivität bei den Versuchen zu steigern, wurde auch der pH-Wert der Salzlösung (durch Ansäuerung der Probe mit Schwefelsäure) gesenkt. Allerdings war dies nach den Literaturangaben wenig Erfolg versprechend (bei pH < 6,5 soll bereits 90% des HOBr eine Freisetzung von Br₂ bewirken; Fickert et al. (1999)).

Der pH-Wert des Aerosols ist aufgrund der pH-Abhängigkeit der heterogenen Reaktion von HOBr mit Br^- oder Cl^- (s. Gl. 2.21 und 2.22) von Bedeutung, sie ist eine der Schlüsselreaktionen bei der Halogenfreisetzung. Die Reaktionen gelten bei hohen pH-Werten als uneffizient (vgl. Kap. 2.4.3).

Es wurden Vergleichsmessungen bei identischen Bedingungen (Temperatur, relative Feuchte, Aerosoldichte und Ozonkonzentration) durchgeführt, der Unterschied zwischen den Versuchen bestand darin, dass bei einem der Versuche die Ausgangslösung (1 g/l Tropic Marin Seesalz) für das Aerosol mit H_2SO_4 auf einen pH-Wert von 2 angesäuert worden ist.

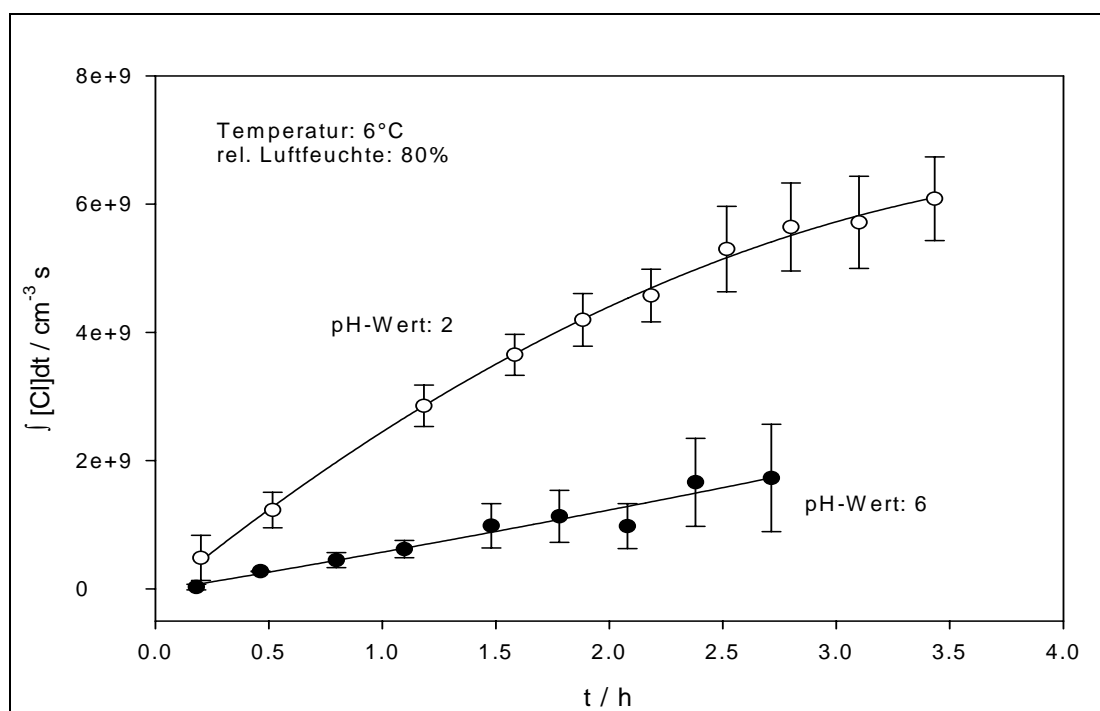


Abbildung 4.38: Verläufe der Cl-Konzentration in Anwesenheit von Salzaerosolen bei unterschiedlichem pH-Wert der Ausgangslösung (1 g/l Tropic Marin Seesalz) und Ozon ($c(0)$: 500 (pH: 2) bzw. 600 ppb (pH: 6)).

Bei beiden Radikalverläufen (OH und Cl) sind in den Versuchen Unterschiede zu erkennen (Abb. 4.38 und 4.39). Der Cl-Radikalverlauf weist beim Versuch mit dem angesäuerten Aerosol höhere Konzentrationen auf (die Cl-Konzentration ist ca. um den Faktor 3 höher), wogegen bei der OH-Konzentration deutlich niedrigere Werte errechnet wurden (ca. um den Faktor 5 schwächer im Vergleich zum nicht angesäuerten Aerosol). Eine Wiederholung des Versuches ergab vergleichbare Ergebnisse.

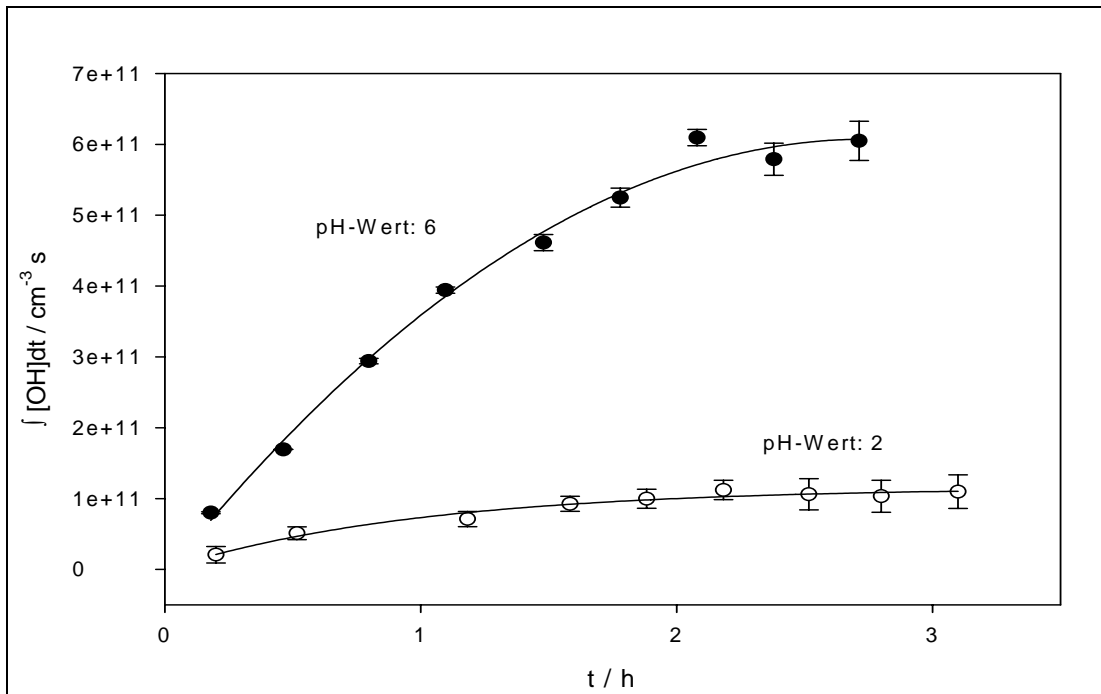


Abbildung 4.39: Verläufe der OH-Konzentration in Anwesenheit von Salzaerosolen bei unterschiedlichem pH-Wert der Ausgangslösung (1 g/l Tropic Marin Seesalz) und Ozon ($c(0)$: 500 (pH: 2) bzw. 600 ppb (pH: 6)).

Es ist bekannt, dass unter natürlichen Bedingungen durch das Eindringen saurer atmosphärischer Gase (z.B. H_2SO_4 , HNO_3) Halogenwasserstoffe aus dem Salzaerosol freigesetzt werden können. Dieser Mechanismus kann dabei auch für eine zuvor angesäuerte Salzlösung gelten, so dass HBr und HCl in die Gasphase gelangen. Durch die Reaktion mit OH-Radikalen können nun Cl- oder Br-Radikale freigesetzt und zusätzlich OH-Radikale „verbraucht“ werden (vgl. Gl. 2.26 in Kap. 2.4.4).

Diese Reaktion könnte die veränderten Konzentrationsverläufe aus den Abbildungen 4.38 bzw. 4.39 erklären, wobei die deutlich verringerte OH-Konzentration bei dem Versuch mit der angesäuerten Salzlösung teilweise auch auf die geringere Ozonkonzentration zurückzuführen sein kann (500 statt 600 ppb).

5. Diskussion

In den Smogkammer-Experimenten wurde der Versuch unternommen, natürliche polare Bedingungen im Labor zu simulieren. Aus den Ergebnissen der Experimente (Kap. 4) konnte nun die Übertragbarkeit für natürliche Bedingungen abgeschätzt werden.

5.1 Aerosolkonzentration in der Smogkammer

Der erste Schritt war bei den Smogkammerversuchen die Erzeugung des so genannten „seaspray“ mittels Ultraschallvernebler (s. Kap. 3.3). Die so erzeugten Salzaerosole hatten hinsichtlich ihrer Aerosoldichte (100 bis 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (Abb. 4.22). Ein Problem war das Abnehmen der Aerosoldichte während der Experimente. Daher konnte die Entwicklung der Reaktionen nur innerhalb eines konzentrationsabhängigen Zeitraums von etwa 3 bis 4 Stunden beobachtet werden.

Abzuschätzen war nun die Begrenzung der Analysezeiten durch die Aufenthaltsdauer der Aerosole (Kap. 4.1) gegenüber dem Vorteil der höheren Aktivität bei höherer Konzentration der Ausgangslösung (Kap. 4.2.4).

In Abbildung 5.1 ist die Aufenthaltsdauer der Aerosole in Abhängigkeit zur Ausgangslösung dargestellt (vgl. Kap. 4.1). Dabei wurden sowohl Messungen mit Ionenchromatographie (Entnahme von Filterproben), als auch mittels CNC in die Betrachtung einbezogen. Bei den beiden Analysemethoden wurden nahezu identische Ergebnisse ermittelt.

Es wurden nur 2 Versuche mit sehr gering konzentrierten Salzlösungen (0,05 g/l; zu geringe Intensität der Reaktionen) durchgeführt bzw. für die Darstellung berücksichtigt, daher die relativ große Unsicherheit der Werte. Ansonsten nahm die Aufenthaltsdauer von durchschnittlich 11,2 h (bei Verwenden einer 0,2 g/l-Salzlösung) bis 4,6 h (1 g/l) ab. Für die Konzentration von 2 g/l wurde nur ein Wert ermittelt, die Aufenthaltsdauer lag dabei mit 2,7 h für die Smogkammerversuche zu niedrig.

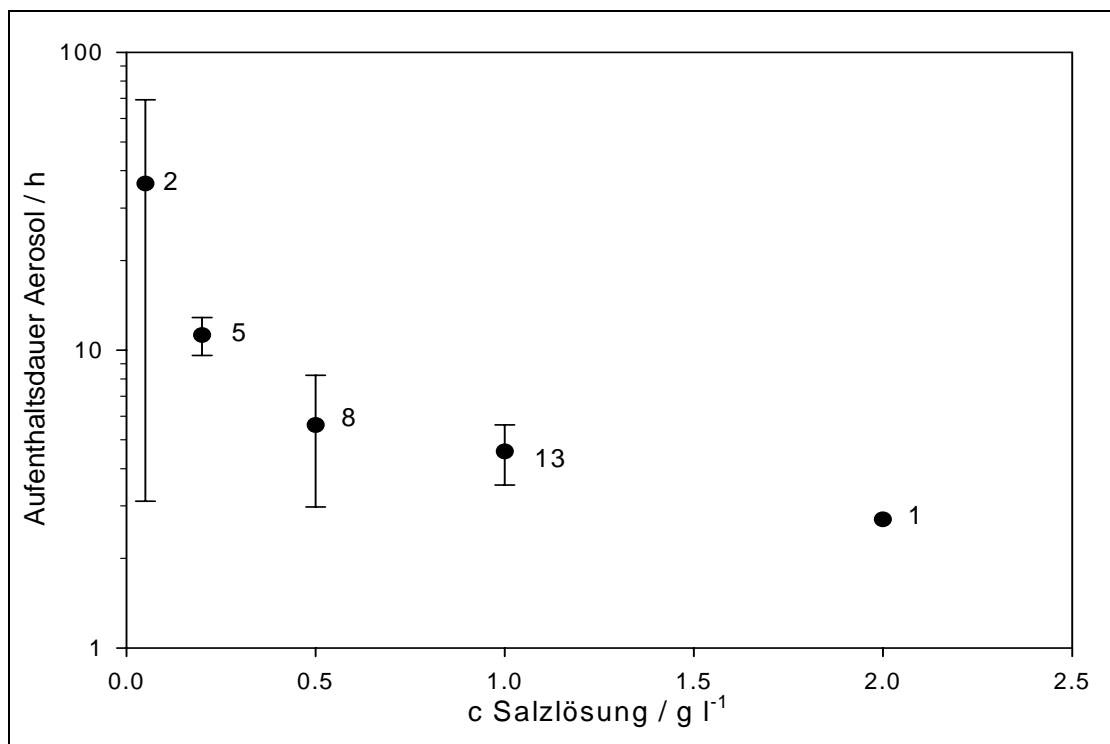


Abbildung 5.1: Durchschnittliche Aerosol-Aufenthaltsdauer in Abhängigkeit der verwendeten Ausgangslösung (relative Luftfeuchte jeweils > 77%), die Zahlen neben den Symbolen beschreiben die jeweilige Anzahl der berücksichtigten Versuche.

In Kapitel 4.2.4.1 wurde die Halogenaktivierung bei unterschiedlichen Aerosolkonzentrationen bestimmt. Hierbei führten Konzentrationen von bis zu 0,2 g/l zu einer nur geringen bzw. nicht nachweisbaren Halogenreaktivität (s. Verlauf der Cl-Konzentrationen, Abb. 4.25). Dass heißt, für die Smogkammerversuche mussten Konzentrationen gewählt werden, welche über diesem Schwellenwert lagen.

Die Auswahl der Ausgangskonzentration der Salzlösung war also zum einen durch die Aufenthaltsdauer der daraus resultierenden Aerosole begrenzt (< 2 g/l) und andererseits wurde eine ausreichende Menge an Salzaerosol (> 0,2 g/l) benötigt, um eine messbare Halogenaktivierung zu initiieren.

Basierend auf diesen Werten waren für die Ausgangslösungen Konzentrationen von 0,5 und 1 g/l zur Durchführung von Smogkammer-Experimenten am besten geeignet, die Aerosoldichten in der Smogkammer betragen bei diesen Konzentrationen ca. 500 bis 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei 5°C und relativen Luftfeuchten von > 77%).

5.2 Bewertung des Lichteinflusses

Besonders schwierig war die Wahl des Sonnensimulators, da im Laufe der Arbeit klar wurde, dass die Lichteinflüsse eine entscheidende Rolle bei der Halogenaktivierung spielen.

In Abbildung 5.2 sind die durchschnittlichen OH-Konzentrationen in den ersten 3 Stunden zu jedem (vergleichbaren) Versuch dargestellt. Allgemein zeigt die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentrationen während eines Experimentes eine abfallende Tendenz. Dies liegt in erster Linie an der abnehmenden Ozonkonzentration (Ozon wird durch Photolyse verbraucht; s. Gl. 2.8 und 2.9). Die OH-Konzentrationen innerhalb der 3 Stunden wurden durch die Abnahme der Kohlenwasserstoffe in gleichmäßigen Abständen bestimmt und davon der Mittelwert gebildet.

Die anfänglichen Ozonkonzentrationen lagen bei den Versuchen bei 250 bis 600 ppb, die relativen Luftfeuchten jeweils zwischen 77 und 87%.

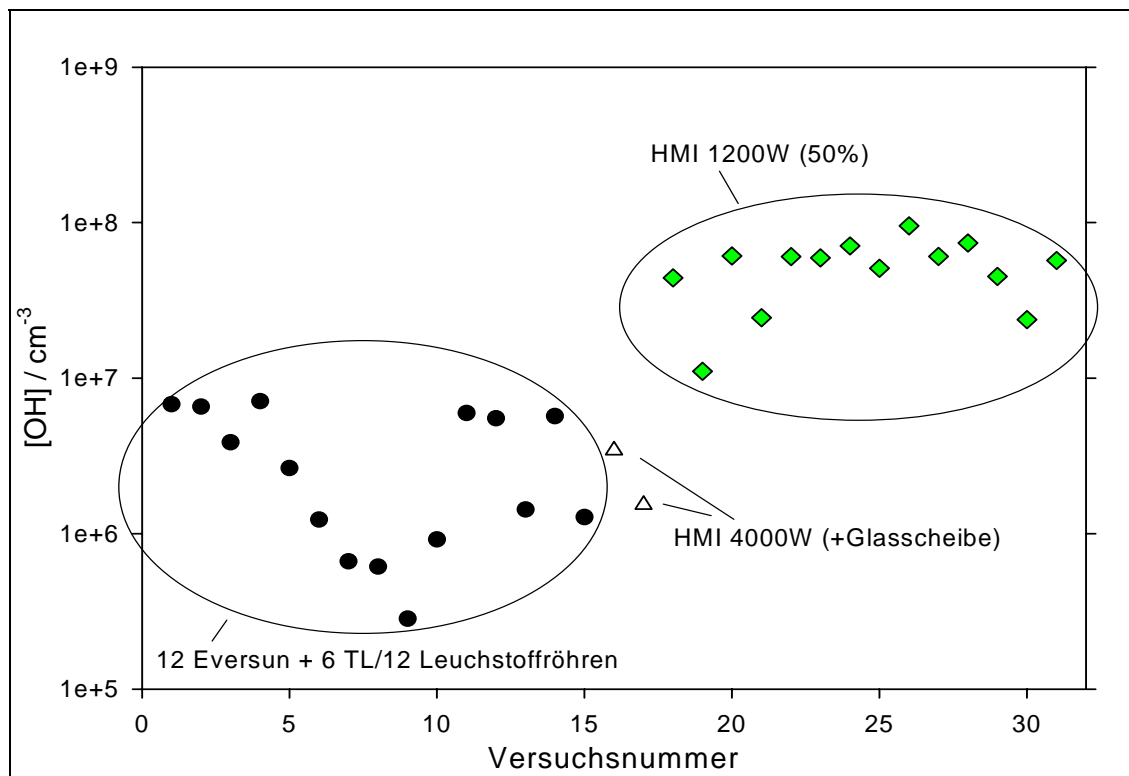


Abbildung 5.2: Durchschnittliche OH-Konzentration innerhalb der ersten 3 Stunden während eines Smogkammer-Experimentes mit Seesalz-Aerosolen (aus 0,05 bis 2 g/l Salzlösungen) und Ozon (Anfangskonzentrationen 250 bis 600 ppb).

Anhand der Abbildung erkennt man deutlich die Unterschiede zwischen den einzelnen Lampenarten (Spektren, s. Abb. 3.4 bis 3.6). Die Versuche 1 bis 14 wurden mit einem Sonnensimulator, bestehend aus 12 Osram Eversun (80W) und 6 Philips TL/12 (40W) durchgeführt und wiesen eine durchschnittliche OH-Konzentration von $3,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ auf. Versuche ohne den Einsatz der TL/12-Lampen wurden hierbei nicht berücksichtigt (geringe Reaktivität, s. Kap. 4.2.4.2).

Ähnliche Werte ergaben sich für die Versuche mit der 4000W HMI-Lampe, hier wurde die Lichtintensität mittels Glasscheibe (5 mm) gemindert und auf diesem Weg auch der UV-Anteil (bis zu ca. 290 nm) herausgefiltert.

Signifikant höher sind die OH-Konzentrationen bei Verwenden der 1200W HMI-Lampe, bei der die Lichtintensität mittels Lochblende halbiert, der UV-Anteil des Lichts aber nicht selektiv gemindert wurde. Es wurden hierbei durchschnittliche OH-Konzentrationen von $4,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ermittelt, welche ungefähr um den Faktor 10 höher sind, als bei den zuvor verwendeten Sonnensimulatoren. Dieser Faktor stimmt auch gut mit dem Wert aus den Berechnungen für die Ozonphotolyse (Kapitel 4.2.3.4) der beiden Lampenarten überein.

Die relativ hohe Schwankungsbreite der einzelnen Werte kann an der Berechnungsweise der Daten (gleichzeitige Bestimmung von OH- und Cl-Radikalen) oder der Variation der äußeren Einflüsse (relative Luftfeuchte, Anfangskonzentration von Ozon innerhalb des vorgegebenen Bereichs) liegen.

Aufgrund der geringeren photochemischen Aktivität waren die Experimente bei Verwenden eines Sonnensimulators aus Leuchtstoffröhren bzw. Benutzung einer Glasscheibe als UV-Filter mit den zur Verfügung stehenden analytischen Mitteln nur unzureichend genau auswertbar. Daher wurden die aussagekräftigsten Versuche bei Benutzung der 1200W HMI-Lampe gemacht, wobei einschränkend gesagt werden muss, dass die UV-Intensität gegenüber der natürlichen Sonneneinstrahlung deutlich erhöht ist.

Wie in Kapitel 4.2.3 (Berechnung der Photolysekonstanten) bereits beschrieben worden ist, hat die Photolyse von Ozon bzw. die Produktion von OH-Radikalen in zweierlei Hinsicht Auswirkungen auf die Halogenkreisläufe.

Ein wichtiger Punkt ist hierbei die Reaktion von XO mit HO₂ (Bildung durch Ozon und OH), die aufgrund der relativ geringen Geschwindigkeitskonstante (s. auch Kap. 2.4.2) einen wichtigen Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktionen hat.

Weiterhin können OH-Radikale bei der Initiierung der Halogenkreisläufe (reaktives Br muss bereits in gewissen Mengen vorhanden sein, um eine exponentielle Halogenfreisetzung auszulösen, s. Kap. 2.4.3) eine wichtige Rolle spielen. Dies gilt zum einen für die Aufnahme von OH in das Aerosol (s. Gl. 4.10 bis 4.13) und auch für die Reaktion von OH-Radikalen mit freigesetztem HCl oder HBr (wichtig bei angesäuerten Aerosolen, s. auch Kap. 5.3).

Diese Reaktionen sind relativ langsam, können aber die Halogenkreisläufe (s. Kap. 2.4.2) auch unter polaren Bedingungen (relativ geringe OH-Konzentration) einleiten.

Bei der Bewertung der Lichteinflüsse sollte abschließend auch darauf hingewiesen werden, dass natürlich auch die Photolyse der Halogenverbindungen bei Benutzung der HMI-Lampe (ohne Glasfilter) zum Teil deutlich erhöht ist (s. Kap. 4.2.3; Tab 4.2 und 9.3). Bei der vergleichenden Darstellung bezüglich der unterschiedlichen Sonnensimulatoren wurde die OH-Produktion bevorzugt, da diese direkt von der Ozonphotolyse abhängig ist. Die Konzentrationen der Halogenverbindungen sind von vielen unterschiedlichen Einflüssen (z.B. Aerosoldichte und –zusammensetzung) gesteuert und zudem nicht direkt zu ermitteln.

5.3 Zusammensetzung der Salzlösung

Die Zusammensetzung der Salzlösungen (insbesondere der Br-Gehalt) zur Erzeugung der Aerosole hat, wie in Kapitel 4.2.4.2.2 gezeigt wurde, einen erheblichen Einfluss auf die Halogenaktivierung und damit auch auf den Ozonabbau. Basierend auf diesen Ergebnissen sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 alle (vergleichbaren) Versuche diesbezüglich in einer Übersicht dargestellt. Es wurden für die Darstellung nur Experimente berücksichtigt, bei denen die HMI-Lampe (1200W, 50% Lichtschwächung) als Sonnensimulator verwendet worden ist. Bei Verwendung anderer Sonnensimulatoren war die Halogenaktivierung zu gering um eine Tendenz auszumachen. Die dargestellten Versuche wurden bei einer Temperatur von 5°C und relativen Luftfeuchten von 78 bis 87% durchgeführt.

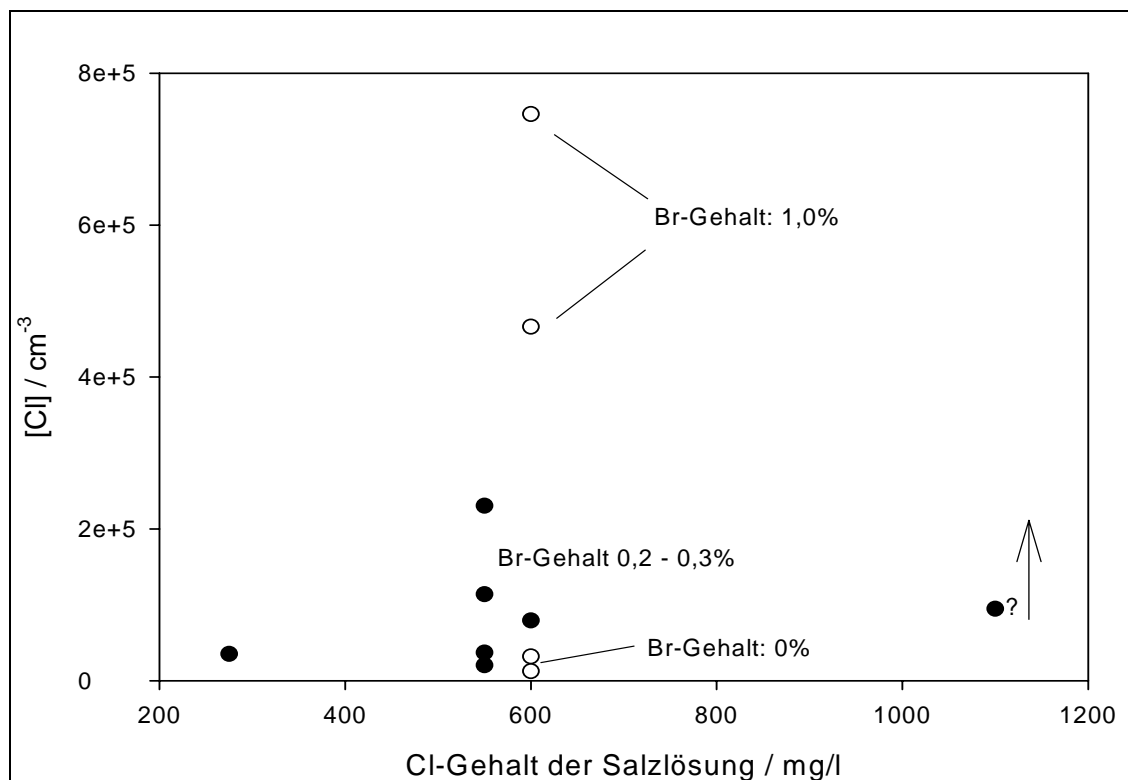


Abbildung 5.3: Durchschnittliche Cl-Konzentration innerhalb der ersten 3 Stunden während eines Smogkammer-Experiments mit Seesalz-Aerosolen (aus 0,5 bis 2 g/l Salzlösungen) und Ozon (Anfangskonzentrationen 300 bis 600 ppb).

Betrachtet man den Einfluss des Cl-Gehalts der Salzlösungen (bei gleichem Br-Anteil (0,2 bis 0,3%), schwarze Kreise), so ist nur ein leichter Anstieg der Cl-Konzentration in der Smogkammer bei steigender Konzentration der Ausgangslösung zu verzeichnen. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass der Wert bei 1100 mg/l (2 g/l NaCl) unter Umständen zu niedrig ist (zu geringe Aerosolaufenthaltsdauer, s. Abb. 5.1).

Wesentlich größer ist die Auswirkung auf die Halogenaktivierung durch steigende Br-Konzentrationen im Aerosol. Schon in Abbildung 5.3 ist dieser Effekt zu erkennen, die weißen Kreise bezeichnen zum einen Werte ohne den Zusatz von NaBr in der Salzlösung und zum anderen einen Br-Gehalt von 1,0%.

Bei den Auftragungen der durchschnittlichen Cl-Konzentrationen in der Smogkammer (Abb. 5.4) gegen den Br-Gehalt der Salzlösung (bei gleicher Cl-Konzentration (1g/l NaCl), schwarze Kreise), ergibt sich ein deutlicher Anstieg bei höheren Br-Konzentrationen.

Ausnahmen bilden die mit weißen Kreisen gekennzeichneten Versuche. Diese Werte weichen klar von den anderen Punkten ab. Grund hierfür ist bei einem Versuch (1) die zu hoch gewählte Konzentration der Ausgangslösung (2 g/l) und die damit verbundene Limitierung der Reaktionen durch eine zu geringe Aerosol-Aufenthaltsdauer (< 3 h); bei den anderen beiden Versuchen (2) wurde der Fortgang der Halogenreaktionen durch den zu starken Abbau des Ozons gemindert (Br-Konzentration wurde für die vorliegenden Ozonkonzentrationen zu hoch gewählt).

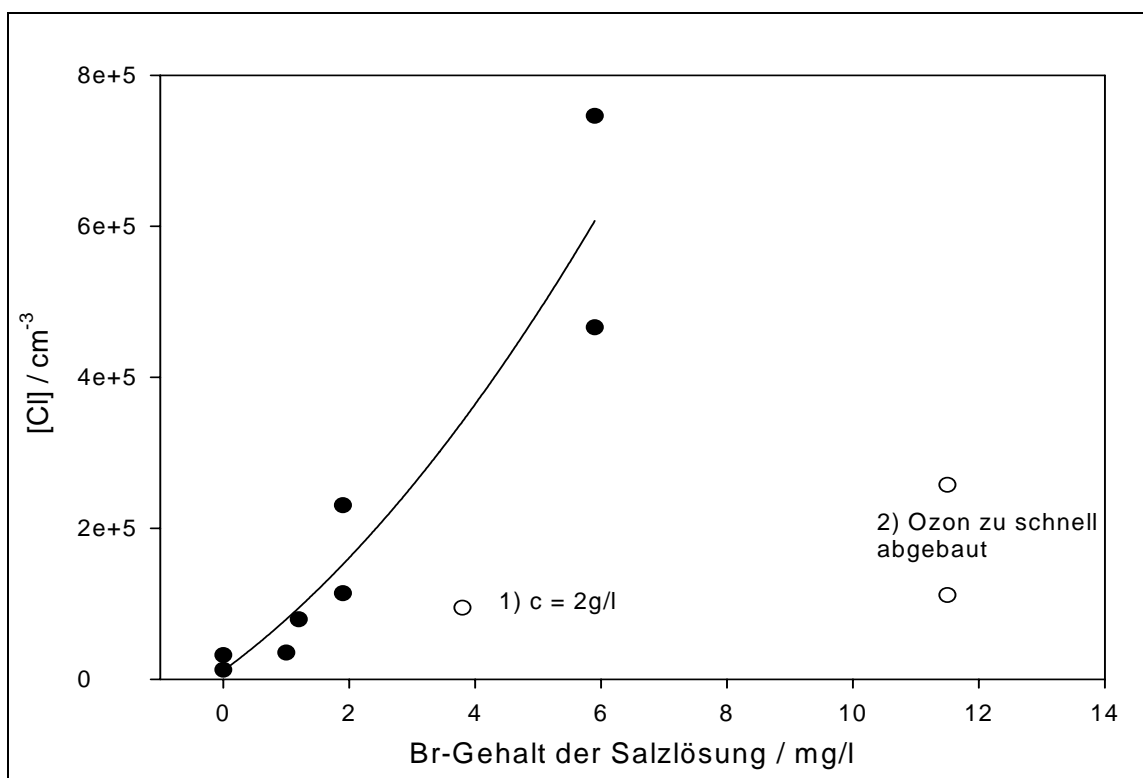


Abbildung 5.4: Durchschnittliche Cl-Konzentration innerhalb der ersten 3 Stunden während eines Smogkammer-Experiments mit Seesalz-Aerosolen (aus 1 und 2 g/l Salzlösungen(1)) und Ozon (Anfangskonzentrationen 300 bis 600 ppb).

Ohne das Vorhandensein von Ozon kommen die Halogenkreisläufe zum Erliegen, dies ist auch bei Feldmessungen in den polaren Gebieten beobachtet worden (s. Kap. 2.4.3). Der Kreislauf setzt erst wieder ein, wenn beispielsweise Ozon aus der Stratosphäre in die untere Troposphäre transportiert worden ist.

Bei der Betrachtung von sea-spray-Aerosolen, das heißt Aerosolen welche direkt aus dem Ozean freigesetzt werden, ist ein Br-Gehalt von 0,2 bis 0,3% realistisch. Es können aber auch Aerosole entstehen, deren Halogengehalt deutlich höher ist.

Bei der Entstehung von Eisschichten über der Meeresoberfläche (z.B. Eisblumen, s. Kap. 2.2.2) sind angereicherte Br-Gehalte beobachtet worden (Martin et al., 1995; Koop et al., 2000; Foster et al., 2001), sie gelten als besonders starke Quelle für reaktives Brom. Der gemessene Quotient zwischen der Cl und Br-Konzentration verringerte sich von 650:1 auf Werte von weniger als 200:1, welches für Br eine Anreicherung um den Faktor 3-4 bedeutet.

In Kapitel 2.2.2 ist dieser Mechanismus bereits beschrieben worden; durch das Wirken von Kapillarkräften können zudem auch Schneekristalle auf dem Eis eine höhere Halogenkonzentration aufweisen.

Eine Ansäuerung des Aerosols führt dazu, dass vermehrt HCl und HBr aus dem Aerosol freigesetzt werden und mit OH-Radikalen reagieren können (s. Kap. 4.2.4.2.3).



Bei der Gesamtbetrachtung der Halogenfreisetzung ist diese Reaktion unter natürlichen Bedingungen vernachlässigbar, da die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von HCl mit OH relativ langsam ist ($k = 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Br in einem zu geringen Maß im Aerosol enthalten ist. Für HBr beträgt die Geschwindigkeitskonstante mit OH $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson, 2007). Wie bereits in Kapitel 5.2 besprochen, kann die Freisetzung von HX bei der Initiierung der exponentiellen Halogenfreisetzung aber einen maßgeblichen Anteil haben.

5.4 Berechnung der Radikalkonzentrationen aus dem Ozonabbau

Die Berechnungen der einzelnen Radikalkonzentrationen wurden am Beispiel des Versuches S055 durchgeführt (Salzlösung: 1g/l NaCl + 7,6 mg/l NaBr; Anfangskonzentration Ozon: 545 ppb; T: 5°C; rel. Feuchte 80%; Sonnensimulator: HMI 1200W (50% Lichtschwächung)).

Dieser Versuch wurde ausgewählt, da hierbei die höchste Halogenaktivierung zu verzeichnen gewesen war (Ozon-, OH- und Cl-Verläufe, s. Abb. 4.35 bis 4.37).

Dadurch, dass die Berechnung nur auf den additiven Ozonabbau basieren (Kap. 4.2.2.3), ergibt sich eine gewisse Unsicherheit bei der Bewertung der ermittelten Konzentrationen. Zudem konnte die HO₂-Konzentration (theoretische Annahme einer HO₂-Konzentration von 10⁹ cm⁻³) nicht direkt gemessen werden und wurde so nur abgeschätzt.

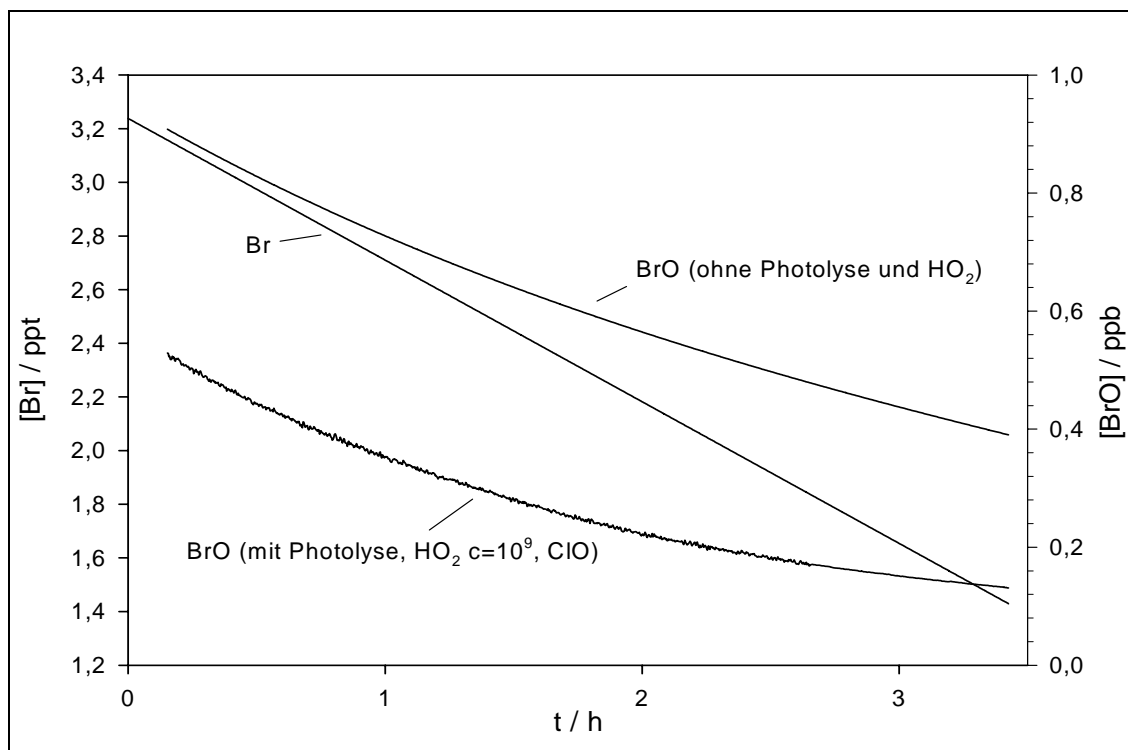


Abbildung 5.5: Berechnete Konzentrationsverläufe von Br und BrO in der Smogkammer bei Anwesenheit von Salzaerosolen (1 g/l NaCl + 7,6 mg/l NaBr) und Ozon (545 ppb); Temperatur 5°C, relative Feuchte ca. 80%.

In Abbildung 5.5 sind die berechneten Konzentrationsverläufe von Br und BrO während des Experimentes dargestellt. Für die Br-Konzentration wurden Werte von 3,2 bis ca. 1,7 ppt nach 3 Stunden ermittelt, während des Versuchs nahm die Konzentration stetig ab.

Die BrO-Konzentration sinkt nahezu parallel zur Ozonkonzentration (Bildung von BrO durch die Reaktion $\text{Br} + \text{O}_3$). Durch die Berücksichtigung der Photolyse von BrO, sowie den Reaktionen mit HO_2 und Monooxiden ($\text{BrO} + \text{ClO}$) verringern sich die Werte zusätzlich.

In Abbildung 5.6 sind der Konzentrationsverlauf von ClO, sowie die Verläufe der Br₂- und BrCl-Konzentrationen zu sehen. Die ClO-Konzentration steigt während des Versuchs auf ein Maximum von ca. 45 ppt nach 2 Stunden und fällt danach wieder ab. Die BrCl und Br₂-Konzentrationen bewegen sich in dem Bereich zwischen 1 und 3 ppb. Wobei die Br₂-Konzentration analog zu Br monoton abfällt und BrCl ein Maximum nach ca. 0,5 h aufweist, anschließend auf einen Wert nahe 0 abfällt (nach mehr als 3 Stunden).

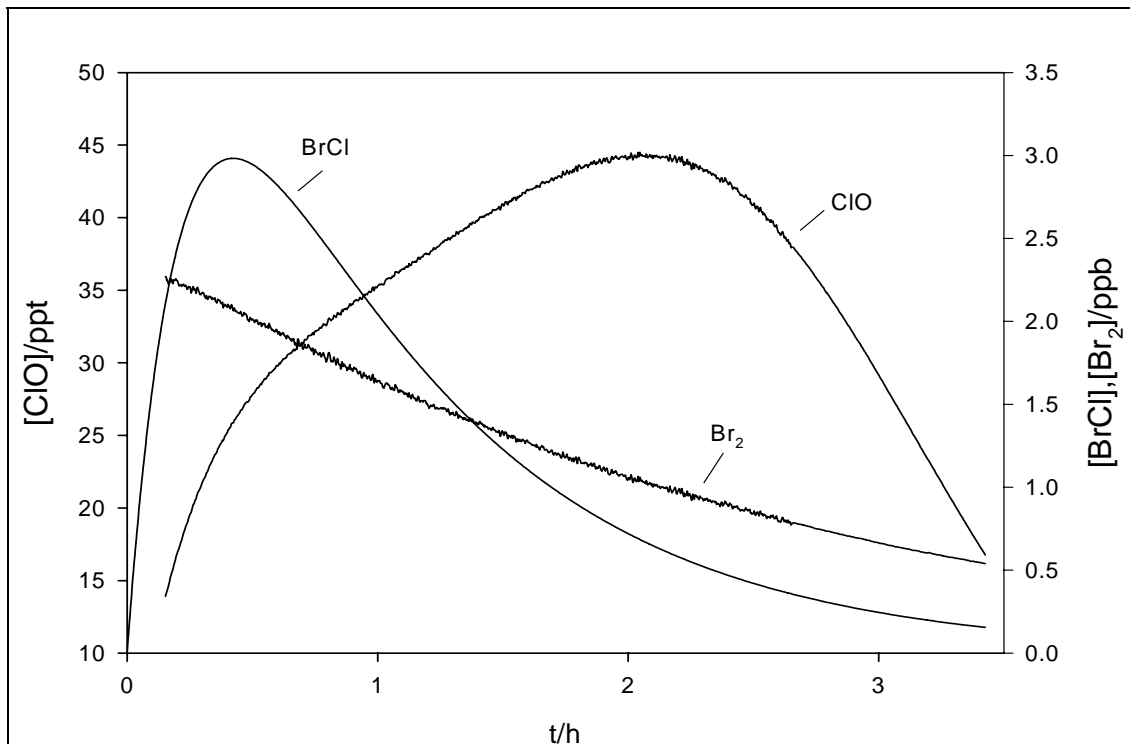


Abbildung 5.6: Berechnete Konzentrationsverläufe von ClO, BrCl und Br₂ in der Smogkammer bei Anwesenheit von Salzaerosolen (1 g/l NaCl + 7,6 mg/l NaBr) und Ozon (545 ppb); Temperatur 5°C, relative Feuchte ca. 80%.

5.5 Vergleich der Ergebnisse mit den natürlichen polaren Bedingungen

In Abbildung 5.6 ist Vergleich von natürlichen Bedingungen im polaren Frühjahr und den Smogkammer-Experimenten dargestellt.

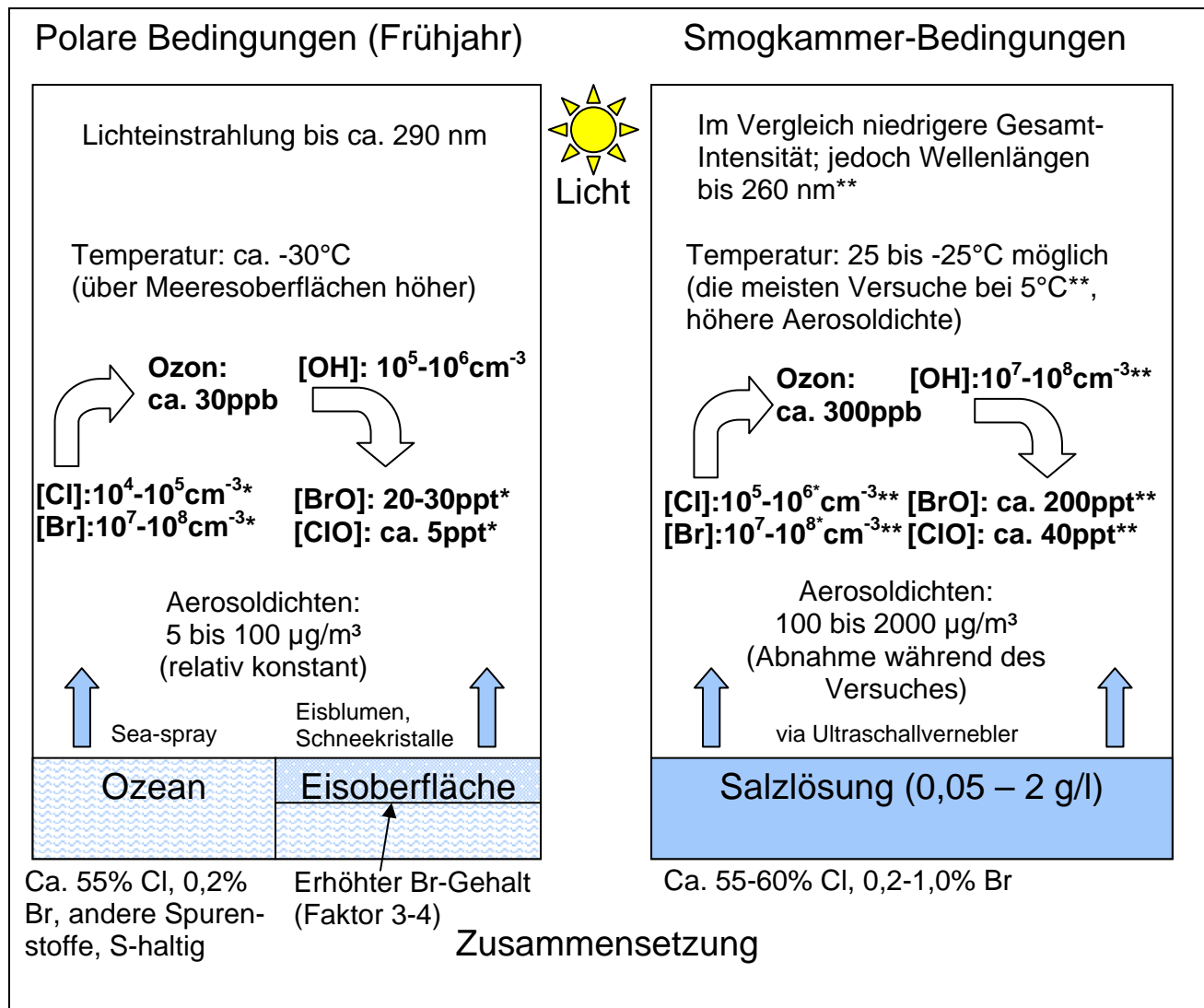


Abbildung 5.7: Vergleich der Bedingungen im polaren Frühjahr und in der Smogkammer (* während Phase der Ozonabnahme (Platt und Hönninger, 2002, Tuckerman et al. 1997; z. T. in anderen Publikationen abweichende Werte); **gilt für den Versuch S055, Parameter s. Kap. 5.4)

Es wurden für die Durchführung der Experimente unterschiedliche Arten von Sonnensimulatoren verwendet. Das Spektrum, das der Sonne am ähnlichsten (auf die Erdoberfläche bezogen) war, wurde bei Verwenden einer HMI-Lampe mit Glasfilter (5 mm) erzielt. Dies führte allerdings zu einer relativ geringen Reaktionsintensität; ähnliche Ergebnisse ergaben sich für die Versuche mit einem Sonnensimulator aus Leuchtstoffröhren (Kap. 4.2.4). Daher wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, in denen das Licht der HMI-Lampe nur mittels Lochblende (50%) geschwächt worden ist. Dadurch erreichte man eine im Vergleich zu den natürlichen Bedingungen geringere Gesamtintensität, jedoch eine höhere Einstrahlung bei kleinen Wellenlängen (Wellenlängenbegrenzung im UV-Bereich verringerte sich auf 260 statt 290 nm).

Diese höhere photochemische Aktivität im kurzwelligen Bereich wurde in erster Linie bei der Photolyse von Ozon sichtbar (Kap. 4.2.3).

Die anfängliche Ozonkonzentration wurde für die Smogkammer-Versuche aufgrund der besseren Nachweismöglichkeit ca. um den Faktor 10 gegenüber der natürlichen Konzentration erhöht. Die aus der Photolyse von Ozon resultierenden OH-Konzentrationen waren um den Faktor > 100 höher als in den polaren Gebieten.

Die Intention der höheren OH-Konzentrationen war, dass OH durch die Aufnahme und Reaktion im Aerosol (Gl. 4.10 bis 4.13) oder die Reaktion mit gasförmigem HX (Gl. 5.1) reaktive Br-Verbindungen freisetzt und so eine schnellere Einleitung der Halogenkreisläufe bewirkt. Es ist davon auszugehen, dass bestimmte Konzentrationen von reaktivem Br zunächst durch langsame Initiierungsprozesse gebildet werden müssen, um die schnelleren Prozesse der Halogenkreisläufe einzuleiten (s. Kap. 2.4.2). Ein Indiz hierfür ist der jeweils zeitverzögerte Beginn der Cl-Freisetzung bei den Smogkammer-Experimenten (z.B., s. Abb. 4.37).

Zudem ist ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Halogenkreislauf die Reaktion von XO mit HO_2 (entsteht aus der Reaktion von OH mit Ozon, s. Kap. 2.4.2). Eine hohe HO_2 -Konzentration erhöht daher die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Durch die schnelleren Reaktionen bzw. Einleitung der Halogenkreisläufe sollte die Begrenzung des Beobachtungszeitraums ausgeglichen werden. Aufgrund der Aerosoldichte und der damit verbundenen Aufenthaltsdauer waren die Analysen- und damit auch die Reaktionszeiten auf ca. 3 bis 4 Stunden limitiert. Anders als unter natürlichen Bedingungen, nimmt die Aerosoldichte während eines Experimentes ab (s. Kap. 4.1).

BrO und ClO, welche durch die Reaktion mit Ozon entstehen, weisen analog zur Ozonkonzentration ebenfalls eine gegenüber den natürlichen Werten, um den Faktor 10 erhöhte Konzentration auf. Die in der Darstellung angegebenen Konzentrationen stammen aus den Berechnungen aus Kapitel 5.4.

Sind diese Konzentrationen auf die höhere Anfangskonzentration von Ozon zurückzuführen, werden die Cl- und Br-Radikale aus dem Seesalzaerosol freigesetzt. Für Cl ist der Wert in der Smogkammer ca. 10-fach höher als in der Natur, welches an der höheren Aerosoldichte liegen kann. Die Br-Radikale weisen dagegen für die natürlichen polaren und den Smogkammer-Bedingungen annähernd die gleichen Konzentrationen auf (10^7 bis 10^8 cm^{-3}). Das Verhältnis Cl/Br ist demnach unter natürlichen Bedingungen niedriger, dass heißt Br wird stärker angereichert. Bei dem Vergleich ist zu berücksichtigen, dass die angegebenen Literaturangaben teilweise stark von einander abweichen.

In den Smogkammerversuchen wird „sea-spray“ aus dem Ozean mittels Ultraschallvernebler simuliert; der Br-Gehalt wurde bei dem, den Berechnungen zu Grunde liegenden Versuch um den Faktor 5 erhöht. Geht man davon aus, dass die salzhaltigen Aerosole, die letztendlich für den Ozonabbau verantwortlich sind, auf diese Art und Weise in die Troposphäre gelangen, würde man eine im Vergleich höhere Br-Radikal Konzentration (da sowohl die Cl-Konzentration, als auch die Aerosoldichte höher ist) erwarten. Diese Diskrepanz kann entweder durch den längeren Reaktionszeitraum in der Natur hervorgerufen werden (Br hat mehr Zeit sich anzureichern), oder die Quelle der reaktiven Halogenverbindungen ist eine andere.

In Kapitel 2.2 werden weitere Quellen von reaktiven Halogenverbindungen beschrieben; welche in der neueren Literatur (u.a. Lehrer et al., 2004; Jacobi et al., 2006; Simpson et al., 2007) als sehr effektiv und deshalb als Ursprung des Ozonabbaus gelten.

Dies sind vor allem auf Eisoberflächen entstandene Eisblumen oder Schneekristalle, die durch die Kapillarkräfte mit Halogenen angereichert sind. Zudem ergibt sich durch die größere Oberfläche der Kristalle eine Zunahme der heterogenen Reaktionen. Es ist anzunehmen, dass die auf diese Weise entstandenen Aerosole von hoher Bedeutung für den Ozonabbau in den polaren Regionen sind.

6. Zusammenfassung

Aus Feldmessungen in arktischen Gebieten weiß man, dass es im Frühjahr Zeiträume gibt, bei denen die Ozonkonzentration in der polaren Troposphäre deutlich abnimmt. Die zum Teil drastische Ozonabnahme wird auf das Vorhandensein von reaktiven Halogenverbindungen zurückgeführt, insbesondere von bromhaltigen Komponenten.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war es, die Freisetzung von reaktiven Halogenverbindungen aus Salzaerosolen in Smogkammer-Versuchen zu simulieren und die Einflussgrößen auf die jeweiligen Radikalkonzentrationen zu ermitteln. Hierzu wurde an der Universität Bayreuth eine Teflonfolienkammer in einem neuen Kältelabor aufgebaut, worin sich Temperaturen bis -25°C einstellen lassen. In der Kammer wurden Gemische von Ozon, Kohlenwasserstoffen und künstlichem Seesalz-Aerosol mit einem Sonnensimulator aus UV- und Solarienleuchtstoffröhren bestrahlt. Aus der Konzentrationsabnahme der Kohlenwasserstoffe konnten die OH- und Cl-Radikale und aus dem Abbau von Ozon die Br-Atome in ihrem zeitlichen Verlauf bestimmt werden.

Ein erster Schritt bei den Smogkammerversuchen bestand in der Erzeugung des so genannten „Sea-Spray“ aus Salzlösungen mit einem Ultraschallvernebler. Die dabei erzeugten Aerosoltröpfchen hatten Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ und lagen hinsichtlich ihrer Massendichte von 0,1 bis 2 mg/m^3 in Bereichen, die für die troposphärische Mischungsschicht der Arktis charakteristisch sind. Wegen der unvermeidlichen Abnahme der Aerosoldichte durch physikalische Abscheideprozesse konnte die Entwicklung der Reaktionen nur über einen Zeitraum von etwa 3 bis 4 Stunden beobachtet werden, der eine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Aerosols aufwies.

In einigen Versuchen wurde ein stärkerer Sonnensimulator eingesetzt (Osram, HMI), bei dem die UV-Intensität gegenüber der natürlichen Sonneneinstrahlung deutlich angehoben ist. Die intensivere Einstrahlung im UV-Bereich beschleunigt die Ozonphotolyse und bewirkt somit auch ein höheres OH-Niveau (maximal $10^8 \text{ Moleküle cm}^{-3}$). OH-Radikale können durch die Aufnahme in Aerosolpartikel und Folgereaktionen und die direkte Reaktion mit gasförmigem HX reaktive

Cl- und Br-Verbindungen freisetzen und so eine schnellere Einleitung der Halogenkreisläufe bewirken. Der stärkere Sonnensimulator erleichterte und verbesserte die Auswertung der Halogenfreisetzung in den 3 bis 4 Stunden nutzbarer Versuchsdauer und kompensierte teilweise den Nachteil des kurzen Beobachtungszeitraums.

Die Zusammensetzung der Salzlösungen (insbesondere der Bromidgehalt) zur Erzeugung der Aerosole hatte einen maßgeblichen Einfluss auf die Halogenaktivierung und damit auch auf den Ozonabbau. Daher wurde die Zusammensetzung der Salzlösung durch Erhöhung des Br-Anteils variiert (vom natürlichen Gehalt im Meerwasser, 0,3%, auf ca. 1%). Unter natürlichen Bedingungen kann ein erhöhter Halogenanteil durch die Bildung von z.B. Meereisblumen hervorgerufen werden.

Bei diesen Versuchen mit hohem Br-Gehalt wurden Konzentrationen von $[Cl] = 10^5-10^6 \text{ cm}^{-3}$ bzw. $[Br] = 10^7-10^8 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Für Cl ist der Wert in der Smogkammer während der Phase der Ozonabnahme ca. 10-fach höher als unter polaren Bedingungen. Die Br-Radikale weisen dagegen unter natürlichen Bedingungen der polaren Troposphäre annähernd die gleichen Konzentrationen wie unter Smogkammer-Bedingungen auf.

Es ist daher anzunehmen, dass die Aerosole mit erhöhtem Bromidanteil auch von großer Bedeutung für den Ozonabbau in den polaren Regionen sind.

7. Summary

It is well-known from field measurements that there are sudden events of tropospheric ozone depletion during arctic spring. These are attributed to the existence of reactive halogen species, especially bromine compounds.

The aim of this work was to simulate the release of reactive halogen species by salt aerosols and to determine the respective radical concentration at various parameters. An appropriate smog chamber, made of Teflon film, was mounted in a new low-temperature laboratory of the University of Bayreuth, where the temperature can be regulated down to -25°C . A solar simulator, consisting of fluorescent UV and solarium lamps, irradiated a mixture of ozone, hydrocarbons and artificial sea-spray. Time profiles of Cl- and OH-radicals were determined from the observed consumption of hydrocarbons, and those of the Br-radicals were calculated on the basis of the ozone depletion.

Generating sea-spray-aerosol from salt solutions by an ultrasonic atomizer was the first step in the smog chamber experiments. The aerosol had submicron particle diameters and mass densities ranging from 0.1 to 2 mg/m^3 , quite close to conditions of the arctic boundary layer. The inherent decrease of the aerosol density by physical deposition processes limited the observable development of the reactions to a period of approx. 3 to 4 hours, depending on the initial concentration of the salt solution.

Accordingly, a stronger solar simulator (Osram, HMI) with increased UV-intensity as compared to natural sunlight was used in some further experiments. The stronger UV-irradiation accelerated the photolysis of ozone and therefore the production of OH (to reach concentration up to $[\text{OH}] = 10^8 \text{ cm}^{-3}$). Uptake of OH and subsequent reactions in the aerosol or direct reaction with gaseous HBr can release reactive Br-containing compounds and thus initiate accelerate the reaction cycles. This facilitated an easier and more precise analysis of the development of the halogen release, compensating part of the limitation by the residence time of aerosols.

The composition of the salt solutions (especially the Br-content) for generating the aerosol was a significant factor for the halogen activation and therefore for the ozone depletion. Thus, the composition of the salt solution was varied by increasing the Br-ratio from the natural content in seawater, 0.3%, to 1%. Under natural conditions, a higher content of halogens was able due the formation of e.g. frost flowers.

Concentrations of $[\text{Cl}] = 10^5\text{--}10^6 \text{ cm}^{-3}$ and $[\text{Br}] = 10^7\text{--}10^8 \text{ cm}^{-3}$ were determined in these experiments. The values for $[\text{Cl}]$ were approximately 10 times higher than in the polar environment during ozone depletion events. The Br-radicals showed nearly the same concentrations in natural and smog chamber conditions.

It can be assumed that the aerosols with high bromide content are also relevant for the ozone destruction in polar regions.

8. Literaturverzeichnis

- Aschmann, S. und R. Atkinson (1995). "Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 ± 2 K." Internat. J. Chem. Kinet. 27: 613-622.
- Ashworth, S. H., B. J. Allan und J. Plane (2002). "High resolution spectroscopy of the OIO radical: implications for the ozone-depleting potential of iodine." Geophys. Res. Lett. 29(10): doi:10.1029/2001GL013851.
- Atkinson, R. (1994). "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds." J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr. 2.
- Atkinson, R. (2003). "Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 3: 4183-4358.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, J. N. Cox, J. N. Crowley, R. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi und J. Troe (2007). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens." Atmos. Chem. Phys. 7: 981-1191.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi und J. Troe (2004). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species." Atmos. Chem. Phys. 4: 1461-1738.
- Barrie, L., J. Bottenheim, R. Schnell, P. Crutzen und R. Rasmussen (1988). "Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere." Nature 334: 138-141.
- Barrie, L. und U. Platt (1997). "Arctic tropospheric chemistry: an overview." Tellus 49B: 450-454.
- Behnke, W., M. Elend, U. Krüger und C. Zetzsch (1999). "The influence of NaCl/NaBr ratio on the Br⁻-catalysed production of halogenated radicals." J. Atmos. Chem. 34: 87-99.
- Behnke, W., M. Elend, U. Krüger und C. Zetzsch (2001). Die Wechselwirkung zwischen Seesalzaerosol und maritimer Luftchemie. AFS-Abschlussseminar. Köln.
- Behnke, W., M. Elend, U. Krüger und C. Zetzsch (2002). "Uptake of HOBr from model calculation of smog chamber experiments " Proc. 8th European Sympos. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants (Turin, 2001).

- Behnke, W., C. George, V. Scheer und C. Zetzsch (1997). "Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments." J. Geophys. Res. D 102: 3795-3804.
- Behnke, W. und C. Zetzsch (1989). "Smog chamber investigations of the influence of NaCl aerosol on the concentration of ozone in a photosmog system." Proc. Int. Ozone Sympos. 1988: 519-523.
- Beine, H. J., D. A. Jaffe, F. Stordal, M. Engardt, S. Solberg, N. Schmidbauer und K. Holmen (1997). "NO_x during ozone depletion events in the arctic troposphere at Ny-Alesund, Svalbard." Tellus 49B: 556-565.
- Blanchard, D. C. und A. H. Woodcock (1980). "The production, concentration and vertical distribution of the sea-salt aerosol." Annals of the New York Academy of Sciences 338(1): 330-347.
- Borrmann, S. (2006). "<http://wolkengalerie.mpch-mainz.mpg.de>."
- Bottenheim, J. W., A. Gallant und K. Brice (1986). "Measurement of NO_y-species and O₃ at 82°N latitude." Geophys. Res. Lett. 13: 113-116.
- Calvert, J. G. und S. E. Lindberg (2003). "A modelling study of the mechanism of the halogen-ozone-mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring." Atmos. Environ. 37: 4437-4481.
- Carpenter, L. J. (2003). "Iodine in the marine boundary layer." Chem. Rev. 103: 4953-4962.
- Carpenter, L. J., K. Hebestreit, U. Platt und P. Liss (2001). "Coastal one production of IO precursors: A 2-dimensional study." Atmos. Chem. Phys. 1: 9-18.
- Chadwick, P., B. O'Leary, J. Treacy, A. Notario, A. Melluoki, G. LeBras, J. Wenger und H. Sidebottom (2002). "Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with aromatic compounds." Proc. 8th European Sympos. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants (Turin, 2001).
- Cipriano und Blanchard (1981). "Bubble and aerosol spectra produced by a laboratory breaking wave." J. Geophys. Res. D 86: 8085-8092.
- Cox, R. A., D. W. Sheppard und M. P. Stevens (1982). "Absorption coefficients and kinetics of the BrO radical using molecular modulation." J. Photochem. 19: 189-207.
- De More, W., S. Sander, C. Howard, A. Ravishankara, D. Golden, C. Kolb, R. Hampson, M. Kurylo und M. J. Molina (1997). "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, No.12." Jet Propulsion Laboratory Publication 97-4.

- Ebinghaus, R., C. Temme und J. W. Einax (2004). "Verschmutzung der Pole mit Quecksilber." Spektrum der Wissenschaft, Mai 2004: 72-79.
- Fan, S.-M. und D. J. Jacob (1992). "Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols." Nature 359: 522-524.
- Fickert, S., J. W. Adams und J. N. Crowley (1999). "Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions." J. Geophys. Res. D 104: 23719-23728.
- Finlayson-Pitts, B. J. (2003). "The tropospheric chemistry of sea salt: A molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr." Chem. Rev. 103: 4801-4822.
- Finlayson-Pitts, B. J. und J. N. Pitts (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. San Diego, Academic Press.
- Fishman, J. und P. Crutzen (1978). "The origin of ozone in the troposphere." Nature 274: 855-858.
- Foster, K., R. Plastrigde, J. Bottenheim, P. Shepson, B. J. Finlayson-Pitts und C. Spicer (2001). "The role of Br₂ and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise " Science 291: 471-474.
- Frank, R. und W. Klöppfer (1988). "Spectral solar photon irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea." Chemosphere 17: 985-994.
- Frenzel, A., V. Scheer, R. Siborski, C. George, W. Behnke, C. Zetzsch (1998). "Heterogeneous interconversion reactions of BrNO₂, ClNO₂, Br₂ and Cl₂." J. Phys. Chem. A 102: 1329-1337
- Glasow, R. v. und P. J. Crutzen (2004). "Model study of multiphase DMS oxidation with a focus on halogens." Atmos. Chem. Phys. 4: 589-608.
- Hausmann, M. und U. Platt (1994). "Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiments 1992." J. Geophys. Res. D 99: 25399-25413.
- Hebestreit, K., J. Stutz, D. Rosen, V. Matveev, M. Peleg, M. Luria und U. Platt (1999). "First DOAS measurements of tropospheric BrO in mid-latitudes." Science 283: 55-57.
- Hönninger, G. (2002). Halogen oxide studies in the boundary layer by multi axis differential absorption spectroscopy and active longpath-DOAS, Dissertation, Universität Heidelberg.
- Hooshiyar, P. A. und H. Niki (1995). "Rate constants for the gas-phase reactions of Cl-atoms with C₂-C₈ alkanes at T = 298 ± 2K." Int. J. Chem. Kinet. 27: 1197-1206.

- Iraci, L. T., R. R. Michelsen, S. F. M. Ashbourn, T. A. Rammer und D. M. Golden (2005). "Uptake of hypobromous acid (HOBr) by aqueous sulfuric acid solutions: low-temperature solubility and reaction." Atmos. Chem. Phys. 5: 1577-1587.
- Jacobi, H.-W., L. Kaleschke, A. Richter, A. Rozanov und J. P. Burrows (2006). "Observation of a fast ozone loss in the marginal ice zone of the Arctic Ocean." J. Geophys. Res. D 111.
- Jobson, B., H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper und R. Leitch (1994). "Measurement of C₂ - C₆ hydrocarbons during the Polar Sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry." J. Geophys. Res. D 99: 25355-25368.
- Kaleschke, L., A. Richter, J. P. Burrows, O. Afe, G. Heygster, J. Notholt, A. M. Rankin, H. K. Roscoe, J. Hollwedel, T. Wagner und H.-W. Jacobi (2004). "Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry." Geophys. Res. Lett. 31.
- Knight, G., A. Ravishankara und J. B. Burkholder (2000). "Laboratory studies of OBrO." J. Phys. Chem. A 104: 11121-11125.
- Koop, T., A. Kapilashrami, L. T. Molina und M. J. Molina (2000). "Phase transitions of sea-salt/water mixtures at low temperatures: Implications for ozone chemistry in the polar marine boundary layer." J. Geophys. Res. D 105: 26393-26402.
- Kreher, K., P. V. Johnston, W. Wood und U. Platt (1997). "Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights (78°S), Antarctica." Geophys. Res. Lett. 24: 3021-3024.
- Lee, K.W. und H. Chen (1984). "Coagulation rate of polydisperse particles." Aerosol Sci. Technol. 3, 327-334.
- Limao-Vieira, P., D. Dufлот, A. Giuliani, E. Vasekova, J. M. C. Lourenco, P. M. Santos, S.V. Hoffmann, N. J. Mason, J. J. Delwiche und M. J. Hubin-Franskin (2008). "Electronic state spectroscopy of c-C₅F₈ explored by photoabsorption, electron impact, photoelectron spectroscopies and ab initio calculations." J. Phys. Chem. A: 112. 2782-2793.
- Lehrer, E., G. Hönninger und U. Platt (2004). "The mechanism of halogen liberation in the polar troposphere." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 4: 3607-3652.
- Martin, S., R. Drucker und M. Fort (1995). "A laboratory study of frost flower growth on the surface of young sea ice." J. Geophys. Res. D 100: 7027-7036.
- Mozurkewich, M. (1995). "Mechanisms for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions." J. Geophys. Res. D 100: 14199-14207.

- Nolting, F., W. Behnke und C. Zetzsch (1988). "A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH." J. Atmos. Chem. 6: 47 - 59.
- Pathak, R. K., P. Louie und C. Chan (2004). "Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong." Atmos. Environ. 38: 2965-2974.
- Perovich, D. K. und J. A. Richter-Menge (1994). "Surface characteristics of lead ice." J. Geophys. Res. D 99: 16341-16350.
- Platt, U. und G. Hönniger (2003). "The role of halogen species in the troposphere." Chemosphere 52: 325-338.
- Platt, U. und E. Lehrer (1996). Arctic tropospheric ozone chemistry, ARCTOC. Final report of the EU-Project No. EV5V-CT93-0318, University of Heidelberg.
- Platt, U. und G. K. Moortgat (1999). "Heterogeneous and homogeneous chemistry of reactive halogen compounds in the lower troposphere." J. Atmos. Chem. 34: 1-8.
- Pratte, P. und M. J. Rossi (2006). "The heterogeneous kinetics of HOBr and HOCl on acidified sea salt and model aerosol at 40-90% relative humidity and ambient temperature." Phys. Chem. Chem. Phys. 8: 3988-4001.
- Rankin, A. M., V. Auld und E. W. Wol (2000). "Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions." Geophys. Res. Lett. 27: 3469-3472.
- Rankin, A. M., E. Wolff und S. Martin (2002). "Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation." J. Geophys. Res. D 107: 4683.
- Röth, R., S. Johanning, H. London und S. Huber-Thives (1996). "Description of a photon flux model to determine photodissociation coefficients." Berichte des Forschungszentrum Jülichs.
- Rudolph, J., B. Ramacher, C. Plass-Dülmer, K.-P. Müller und R. Koppmann (1997). "The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of non-methane hydrocarbons." Tellus 49B: 592-601.
- Saiz-Lopez, A., R. W. Saunders, D. M. Joseph, S. H. Ashworth und J. Plane (2004). "Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I₂" Atmos. Chem. Phys. 4: 1443-1450.
- Sander, R. (1999). "Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of potential importance in Environmental Chemistry (version3)."
- Sander, S. P. und R. R. Friedl (1989). "Kinetics and product studies of the reaction ClO + BrO using flash photolysis - ultraviolet absorption." J. Phys. Chem. 93: 4764-4771.

- Sander, S. P., R. R. Friedl, W. B. DeMore, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, M. J. Molina und G. K. Moortgat (2000). "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, No. 13." Jet Propulsion Laboratory Publication 00-3.
- Schall, C. und K. G. Heumann (1993). "GC determination of organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples." Fresenius Journal of Analytical Chemistry 346: 717-722.
- Schall, C., K. G. Heumann, S. De Mora und P. Lee (1996). "Biogenic brominated and iodinated organic compounds in ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica." Antarctic Science 8(1): 45-48.
- Schweitzer, F., P. Mirabel und C. George (1999). "Heterogeneous chemistry of nitryl halides in relation to tropospheric halogen activation." J. Atmos. Chem. 34: 101-117.
- Shi, J. und M. J. Bernhard (1996). "Kinetic studies of Cl-atom reactions with selected aromatic compounds using the Photochemical Reactor-FTIR Spectroscopy Technique." Int. J. Chem. Kinet. 29(5): 349-358.
- Simpson, W. R., R. Von Glasow, K. Riedel, P. Anderson, P. Ariya, J. Bottenheim, J. Burrows, L. Carpenter, U. Frieß, M. E. Goodsite, D. Heard, M. Hutterli, H.-W. Jacobi, L. Kaleschke, B. Neff, J. Plane, U. Platt, A. Richter, H. Roscoe, R. Sander, P. Shepson, J. Sodeau, A. Steffen, T. Wagner und E. Wolff (2007). "Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7: 4285-4403.
- Toumi, R. (1994). "BrO as a sink for dimethylsulphide in the marine atmosphere." Geophys. Res. Lett. 21(2): 117-120.
- Tuckermann, M., R. Ackermann, C. Götz, H. Lorenzen-Schmidt, T. Senne, J. Stutz, B. Trost, W. Unold und U. Platt (1997). "DOAS-observations of halogen radical-catalysed Arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Alesund, Spitsbergen." Tellus 49B: 533-555.
- Turekian, K. (1968). "Oceans." Prentice Hall, Engelwood Cliffs.
- Van Roozendaal, M., D. Arlander, J. P. Burrows, M. Chipperfield, C. Fayt und F. Hendrick (2000). Lessons learned from 2 years of coordinated multi-platform UV-visible observations of atmospheric bromine monoxide. Proc. Quadrenial Ozone Sympos., Sapporo, Japan 2000: 157-158.

- Vogt, R., P. Crutzen und R. Sander (1996). "A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote boundary layer." Nature 383: 327-330.
- Vogt, R., R. Sander, R. von Glasow und P. J. Crutzen (1999). "Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study " J. Atmos. Chem. 32: 375-395.
- Wahner, A., G. S. Tyndall und A. Ravishankara (1987). "Absorption cross sections for OCIO as a function of temperature in the wavelength range 240-480 nm." J. Phys. Chem. 91: 2734-2738.
- Warneck, P. (2000). Chemistry of the natural atmosphere. San Diego, Academic Press.
- Wennberg, P. (1999). "Bromine explosion." Nature 397: 299-301.
- Wessel, S., S. Aoki, P. Winkler, R. Weller, A. Herber, H. Gernandt und O. Schrems (1998). "Tropospheric ozone depletion in polar regions. A comparison of observations in the Arctic and Antarctic." Tellus 50B: 34-50.
- Willeke, K. und P. A. Baron (1993). Aerosol measurement: Principles, techniques and applications. New York, Van Nostrand Reinhold.
- Yvon, S. A. und J. H. Butler (1996). "An improved estimate of the oceanic lifetime of atmospheric CH₃Br " Geophys. Res. Lett. 23: 53-56.
- Zetzsch, C. und W. Behnke (1993). "Heterogeneous reactions of chlorine compounds." Tropospheric Chemistry of Ozone in Polar Regions, NATO ASI 17: 291-306.
- Zhou, J. (2001). Hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles in various environments, Dissertation, Lund University.
- Zuberi, B., A. K. Bertram, C. A. Cassa, L. T. Molina und M. J. Molina (2002). "Heterogeneous nucleation of ice in (NH₄)₂SO₄-H₂O particles with mineral dust immersions." Geophys. Res. Lett. 29.

9. Anhang – A) Tabellen und Abbildungen

Tabelle 9.1: Berechnete bipolare Ladungsverteilung (nach Boltzmann / Fuchs); die Angaben sind jeweils in %.

Dp [nm]	-2	-1	0	1	2
1	0	0,47	99,09	0,44	0
1,3	0	0,58	98,88	0,54	0
2	0	0,85	93,38	0,77	0
3	0	1,27	97,62	1,11	0
5	0	2,21	95,92	1,86	0
7	0	3,28	94,03	2,69	0
10	0	5,03	90,96	4,02	0
13	0	6,87	87,73	5,40	0
20	0,02	11,14	80,29	8,54	0,01
30	0,17	16,35	71,03	12,35	0,10
50	1,13	22,94	58,10	17,20	0,63
70	2,8	26,02	49,99	19,53	1,57
100	5,57	27,42	42,36	20,75	3,24
130	8,21	27,3	37,32	20,85	4,77
200	12,18	25,54	29,96	29,65	7,21
300	14,56	22,71	24,16	17,51	8,65
500	15,09	18,60	18,28	14,33	8,95
700	14,29	15,94	15,15	12,27	8,46
1000	12,86	13,33	12,36	10,24	7,59

Tabelle 9.2: Zusammensetzung von Tropic Marin ® Seesalz; Hersteller: Dr. Biener GmbH (bei 3,5% Salzgehalt); (Daten aus <http://www.aquacraft.net>; Halogene sind fett gedruckt).

Element	Gehalt [ppm]	Element	Gehalt [ppm]
<i>Cl</i>	19347	<i>B</i>	4,2
<i>Na</i>	10779	<i>Si</i>	?
<i>Mg</i>	1250	<i>Li</i>	0,18
<i>S</i>	790	<i>Rb</i>	?
<i>Ca</i>	330	<i>P</i>	0,008
<i>K</i>	385	<i>I</i>	0,24
<i>Br</i>	44	<i>Ba</i>	?
<i>Sr</i>	7,35	<i>Mo</i>	0,01

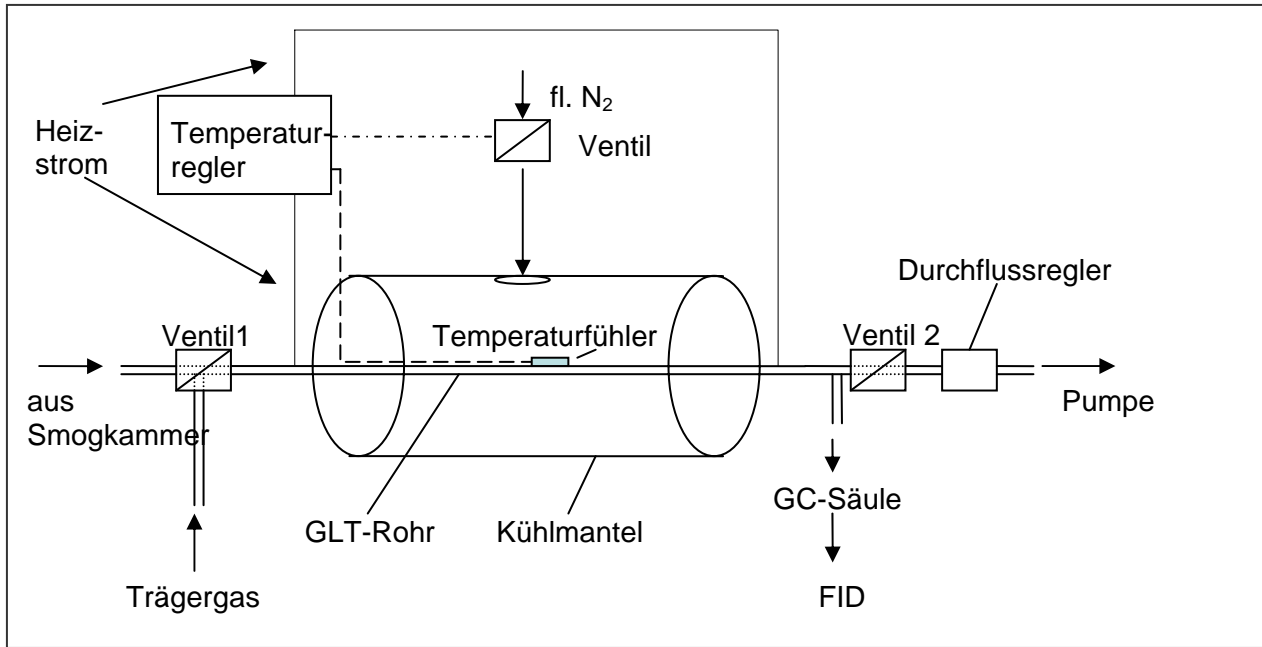


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der Ausfriereinheit für die Gaschromatographie von Smogkammerproben.

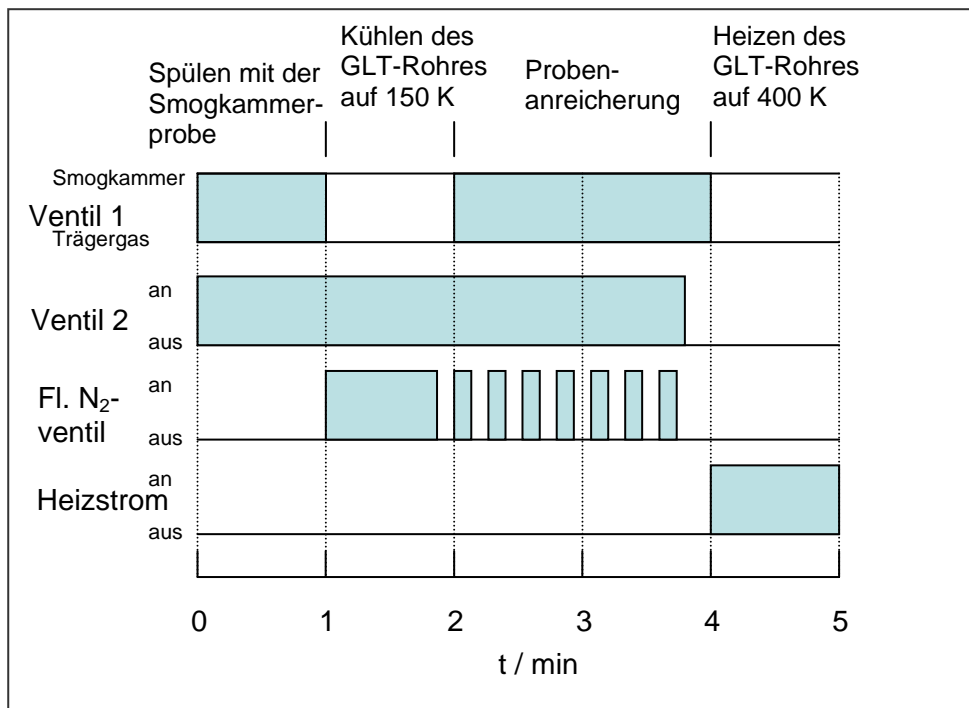


Abbildung 9.2: Schaltanordnung für Ventile und Heizstrom der Ausfriereinheit.

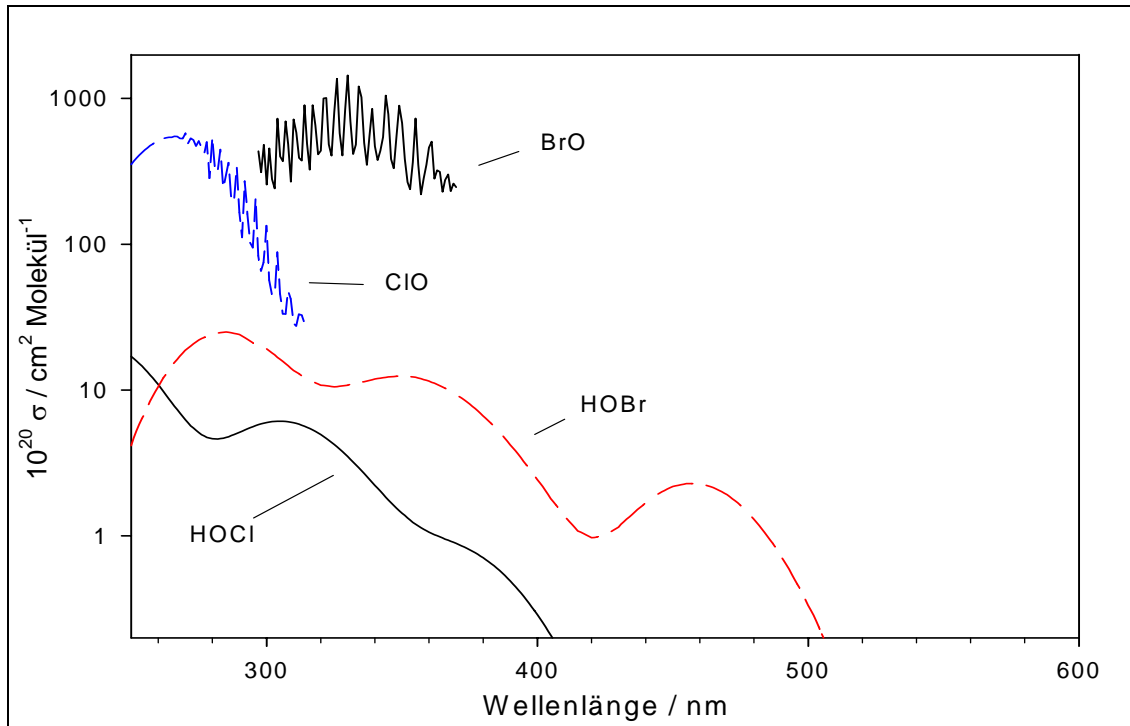


Abbildung 9.3: Absorptions-Querschnitte von HOCl, HOBr, ClO und BrO (Atkinson et al., 2007; Sander und Friedl, 1989; Cox et al., 1982).

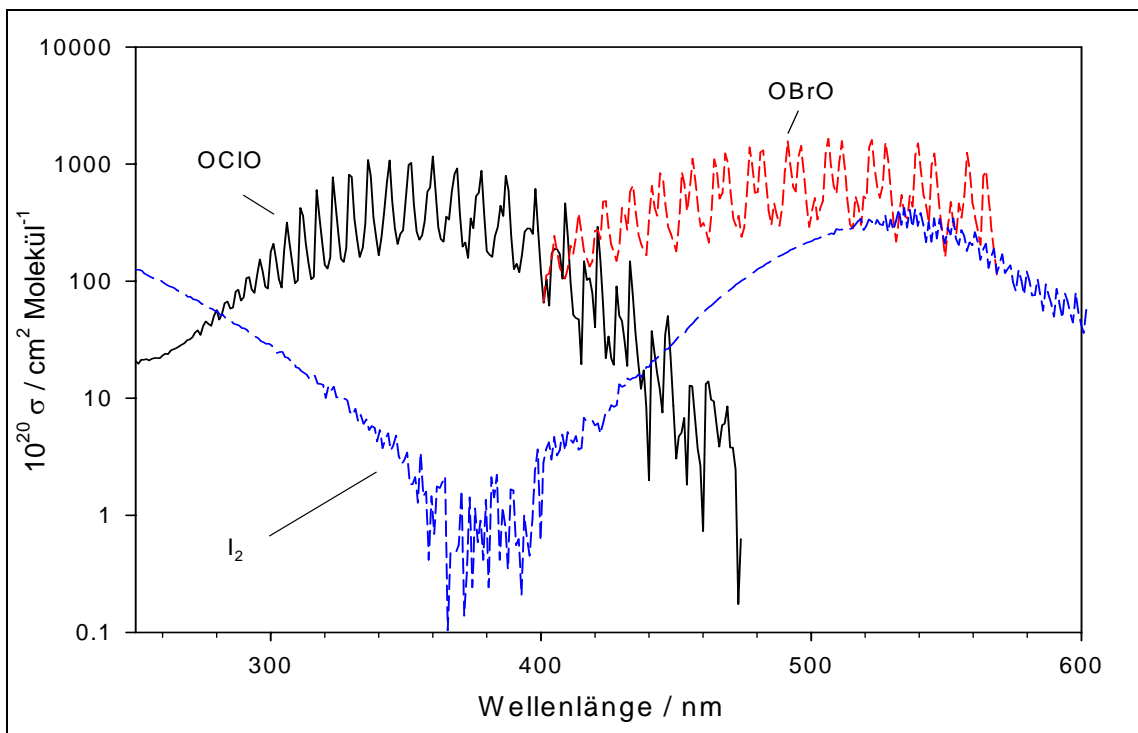


Abbildung 9.4: Absorptions-Querschnitte von OCIO, OBrO und I₂ (Wahner et al., 1987; Knight et al. 2000; Saiz-Lopez et al., 2004).

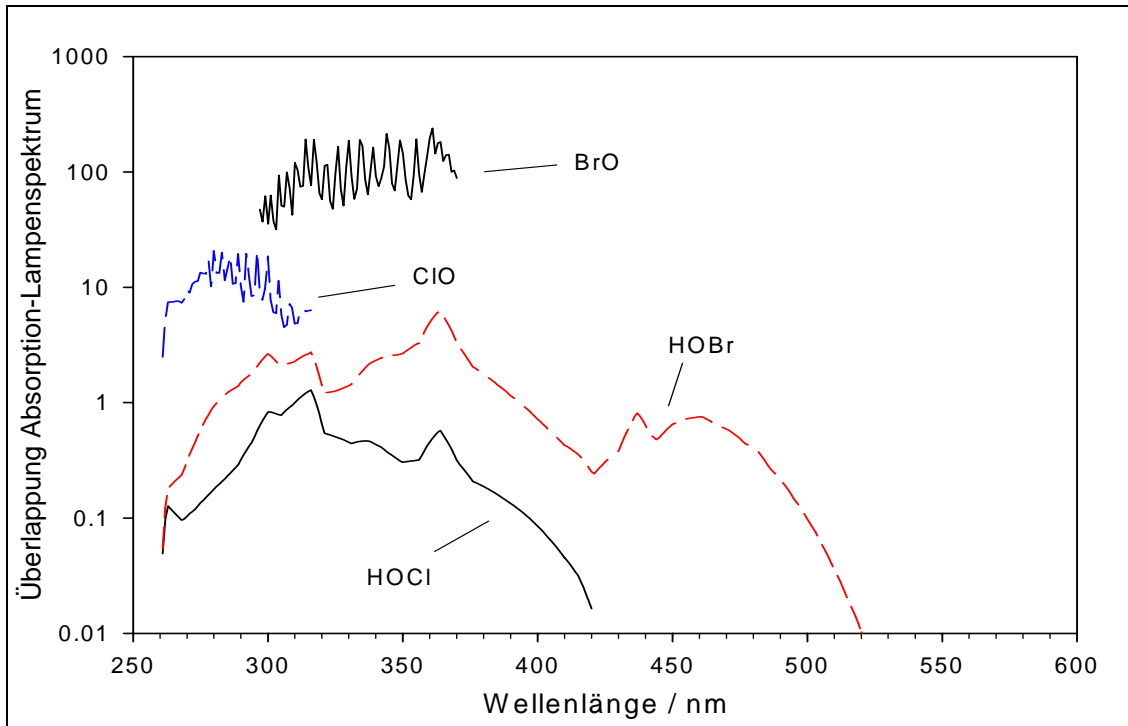


Abbildung 9.5: Überlappung des Absorptions-Querschnitts von HOCl, HOBr, ClO und BrO mit dem Spektrum der HMI-Lampe (s. Abb. 3.5, geglättet).

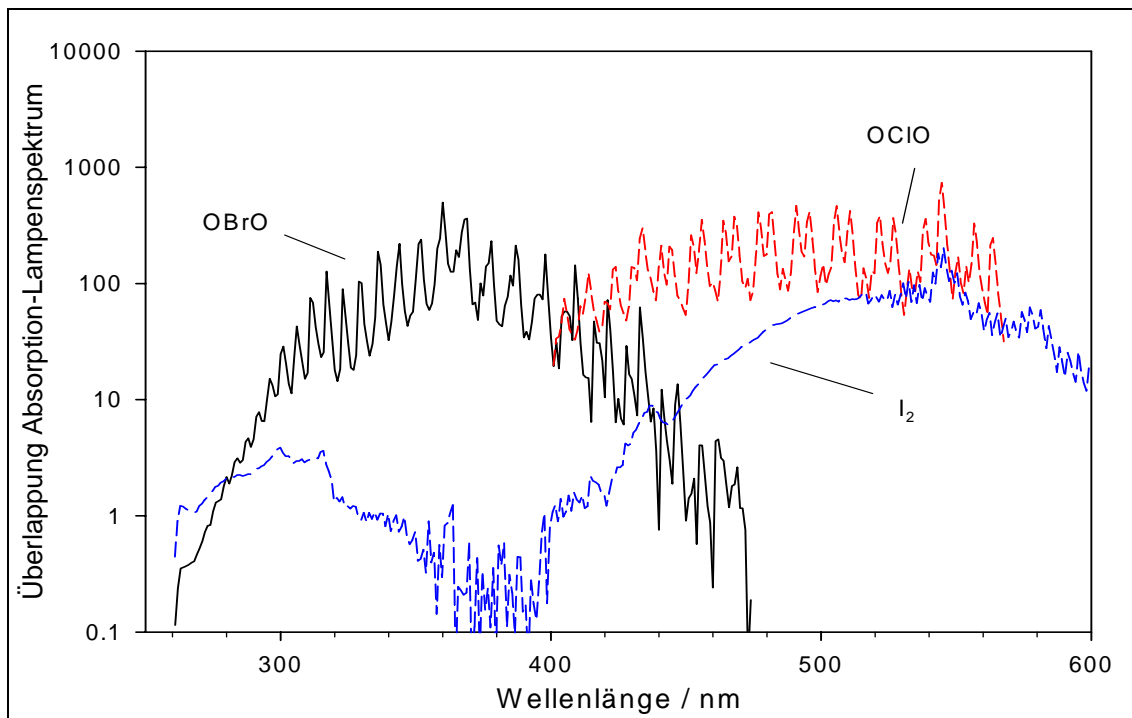


Abbildung 9.6: Überlappung des Absorptions-Querschnitts von OClO, OBrO und I₂ mit dem Spektrum der HMI-Lampe (s. Abb. 3.5, geglättet).

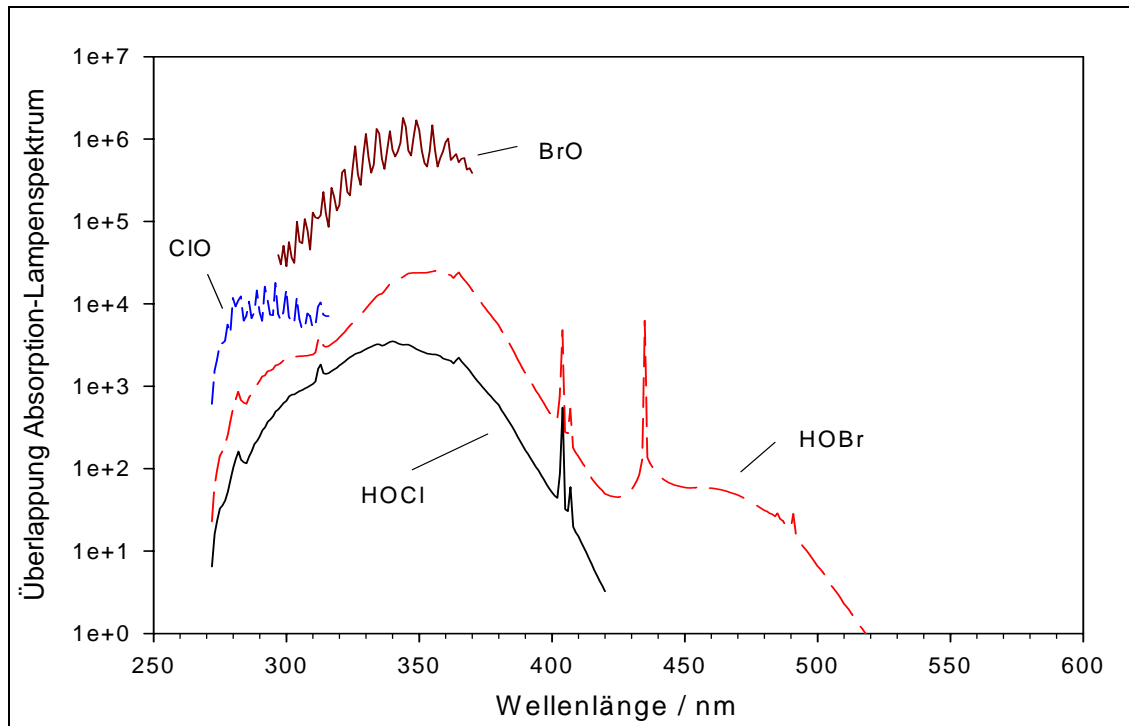


Abbildung 9.7: Überlappung des Absorptions-Querschnitts von HOCl, HOBr, ClO und BrO mit dem Spektrum des Sonnensimulators (12 x Osram Eversun, 80W und 6 x Philips TL/12, 40W; s. Abb. 3.4).

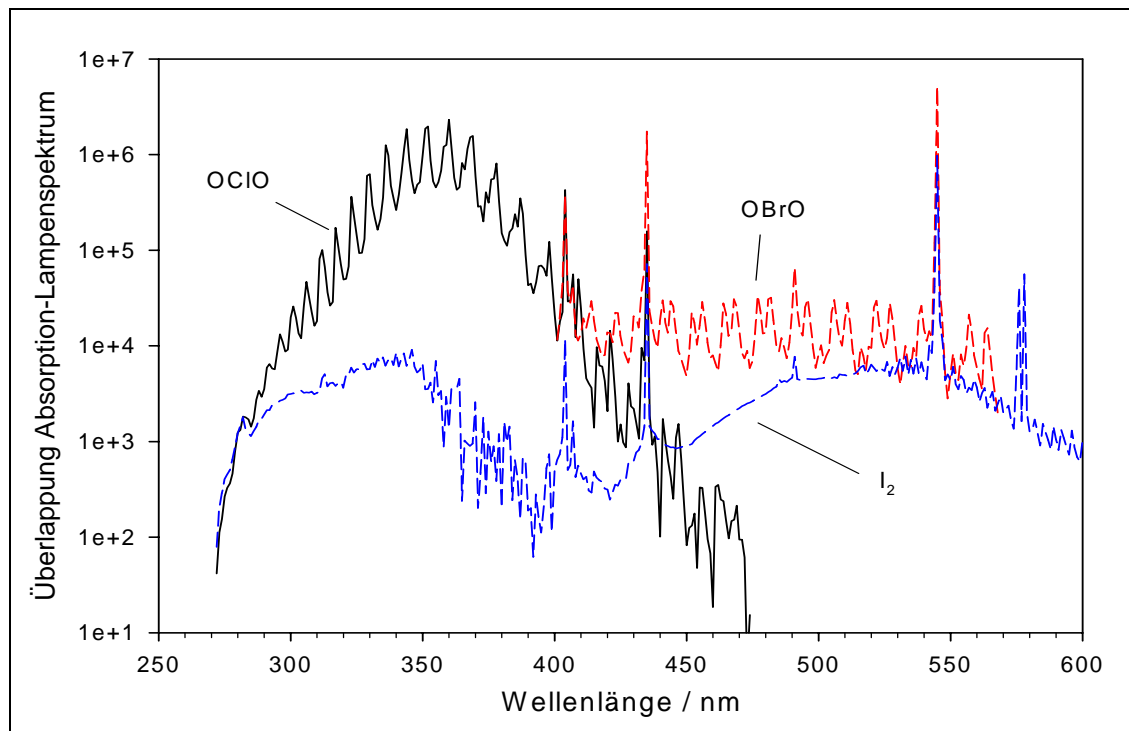


Abbildung 9.8: Überlappung des Absorptions-Querschnitts von OCIO, OBrO und I₂ mit dem Spektrum des Sonnensimulators (12 x Osram Eversun, 80W und 6 x Philips TL/12, 40W; s. Abb. 3.4).

Tabelle 9.3: Anhand der Photolyse von Cl₂ berechnete Photolysefrequenzen (von 250 bis 600 nm) von verschiedenen Halogenverbindungen für 2 unterschiedliche Sonnensimulatoren.

Substanz	Photolysefrequenz j [s^{-1}]	
	<i>HMI (50% Lichtintensität)</i>	<i>12 Eversun + 6 TL/12</i>
<i>HOCl</i>	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
<i>HOBr</i>	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$8,12 \cdot 10^{-4}$
<i>ClO</i>	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$
<i>BrO</i>	0,025	0,028
<i>OCIO</i>	0,037	0,033
<i>OBrO</i>	0,108	0,010
<i>I₂</i>	0,038	$2,27 \cdot 10^{-3}$

9. Anhang – B) Berechnungs-Programme

Basic-Programm zur Berechnung der OH- und Cl-Konzentration während eines Smogkammer-Experimentes (OH_CINE3.bas)

'----- OH + CL - Auswertung ----'

```
DIM t(100), pfh(100), but(100), dmb(100), tmb(100), tol(100)
DIM dt(100), dpfh(100), dbut(100), ddmb(100), dtmb(100), dtol(100)
DIM dspfh(100), dsbut(100), dsdmb(100), dstmb(100), dstol(100)
DIM oh(100), cl(100)
```

```
DIM t$(500), pfh$(500), but$(500), dmb$(500), tmb$(500), tol$(500)
```

```
'root$ = "C:\Programme\Spw4\"
extin$ = ".CSV"
extout$ = ".out"
```

```
vers$ = "Dateiname"
```

```
name$(1) = "Zeit"
name$(2) = "PFH"
name$(3) = "BUT"
name$(4) = "DMB"
name$(5) = "TMB"
name$(6) = "TOL"
```

```
'--- kOH----
kohbut = 2.12E-12
kohdmb = 1.85E-12
kohtmb = 8.18E-13
kohtol = 6.46E-12
```

```
'---kCl----
kclbut = 1.97E-10
kclmb = 1.68E-10
kcltmb = 1.53E-10
kcltol = 5.9E-11
```

```
CLS
```

```
i = 0
file$ = vers$ + extin$
fileout$ = vers$ + extout$
```

```
CLOSE #1
CLOSE #2

OPEN file$ FOR INPUT AS #1
OPEN fileout$ FOR OUTPUT AS #2

i = 1
WHILE NOT EOF(1)
  INPUT #1, t$(i), pfh$(i), but$(i), dmb$(i), tmb$(i), tol$(i)
  t(i) = VAL(t$(i))
  pfh(i) = VAL(pfh$(i))
  but(i) = VAL(but$(i))
  dmb(i) = VAL(dmb$(i))
  tmb(i) = VAL(tmb$(i))
  tol(i) = VAL(tol$(i))

  PRINT i, t(i), pfh(i), but(i)
  PRINT but(i), dmb(i), tmb(i), tol(i)
  i = i + 1
WEND
CLOSE #1

anz = i - 1

'----normieren auf PFH-----

FOR i = 2 TO anz
  norm = pfh(1) / pfh(i)
  pfh(i) = pfh(i) * norm
  but(i) = but(i) * norm
  dmb(i) = dmb(i) * norm
  tmb(i) = tmb(i) * norm
  tol(i) = tol(i) * norm
NEXT i

danz = anz - 1

PRINT anz, danz
CLS

FOR i = 1 TO danz
  dt(i) = (t(i + 1) - t(i)) * 3600
  dbut(i) = LOG(but(i) / but(i + 1))
  ddmb(i) = LOG(dmb(i) / dmb(i + 1))
  dtmb(i) = LOG(tmb(i) / tmb(i + 1))
  dtol(i) = LOG(tol(i) / tol(i + 1))
  PRINT dt(i); " "; dbut(i); " "; ddmb(i); " "; dtmb(i); " "; dtol(i)
NEXT i
```

```
'PRINT ERR
PRINT "weiter mit beliebiger Taste"

DO
LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

FOR nr = 1 TO danz
  sum = 0
  ohdiv = .5
  cldiv = .5

  ohdivstart = ohdiv
  cldivstart = cldiv

  oh = 5000000
  cl = 50000

  ohflag = 1
  clflag = 1
  Faktor = 1.1
  ohadd = 500000
  cladd = 5000

  SCREEN 12, 0
  xend = 1000
  ymax = 5E+08
  ymin = -5E+08
  VIEW (50, 50)-(520, 300), 0, 1
  WINDOW (0, ymax)-(xend, ymin)
  LINE (0, 0)-(xend, 0)
  min = 100000!

  j = 0
  wechsel = 1

  FOR i = 1 TO xend

    j = j + 1

    sumalt = sum
    ohalt = oh
    clalt = cl

    sum = (dsbut - dbut(nr)) ^ 2 + (dsdmb - ddmb(nr)) ^ 2 + (dstmb - dtmb(nr)) ^ 2 + (dstol -
dtol(nr)) ^ 2

    IF sum < min THEN min = sum
```

```

IF j = 10 THEN
  IF (ABS((sumalt - sum) / sum)) < .01 THEN
    wechsel = -wechsel
    ohdiv = ohdiv * Faktor
    cldiv = cldiv * Faktor
    'IF oh < 10 THEN oh = 10
    'IF cl < 10 THEN cl = 10
  END IF
  j = 0
END IF

IF wechsel = 1 THEN
  IF sum > sumalt THEN
    ohflag = -ohflag
    ohdiv = ohdiv / Faktor
  END IF
  oh = oh + ohadd * ohdiv * ohflag
ELSE
  IF sum > sumalt THEN
    clflag = -clflag
    cldiv = cldiv / Faktor
  END IF
  cl = cl + cladd * cldiv * clflag
END IF

LOCATE 20, 1
PRINT i, sumalt, sum
PRINT ohflag, "OH :"; oh; "   Cl :"; cl; " "; clflag
PRINT "Delta-OH :"; ohdiv * oh; "   Delta-Cl :"; cldiv * cl
PRINT (dsbut - dbut(nr)) ^ 2; " "; (dsdmb - ddmb(nr)) ^ 2; " "; (dstmb - dtmb(nr)) ^ 2; " ";
(dstol - dtol(nr)) ^ 2
PRINT (dsbut - dbut(nr)); " "; (dsdmb - ddmb(nr)); " "; (dstmb - dtmb(nr)); " "; (dstol -
dtol(nr))
PRINT

dsdmb = (oh * kohdmb + cl * kclmb) * dt(nr)
dstmb = (oh * kohtmb + cl * kcltmb) * dt(nr)
dsbut = (oh * kohbut + cl * kclbut) * dt(nr)
dstol = (oh * kohtol + cl * kcltol) * dt(nr)

LINE (i - 1, ohalt)-(i, oh)
LINE (i - 1, clalt * 100)-(i, cl * 100), 4
LINE (i - 1, sumalt * ymax * 5!)-(i, sum * ymax * 5!), 3

NEXT i

PRINT nr, min
IF oh <= 10 THEN oh = 0

```

```
'IF cl <= 10 THEN cl = 0
```

```
PRINT #2, t(nr + 1), oh, cl
```

```
'DO
```

```
'LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
```

```
NEXT nr
```

```
CLOSE #1
```

```
CLOSE #2
```

Sigma-Plot-Programm zur Berechnung der OH- und Cl-Konzentration während eines Smogkammer-Experimentes (OH_Cl.xfm)

```

jsv5D.,
'----- 10.03.05 Butan,22DMB,2233TMB und Toluol als OH/Cl-Indikator -----
'col1: t: hh.mm
'col2: t: s
'col3: Butan
'col4: PFH

anz=count(col(1))
thell=13.67 ; dez.h
'tcnc=9.033 ; dez.h
norm=1 ; 1: normieren auf PFH, 0: nicht

col(2) = ( col(1)-int(col(1)))/60*100+int(col(1) ) ; hh.mm -> dez.h
col(2) = ( col(2)-thell ) ; t - thell in h
col(2)=col(2) - 0.025 ; minus 1,5 min (mittl. Ausfrierzeit)
if cell(2,1)<0 then
  cell(2,1)=0
end if

col(14)=col(2)*3600 ' t in s
col(31)=col(2)*3600 ' t in s

'----- normieren auf PFH -----
for i=1 to anz do
  for j=1 to 5 do
    if norm=1 then
      cell(j+7,i) = cell(j+2,i) * cell(3,1) / cell(3,i)
    else
      cell(j+7,i)=cell(j+2,i)
    end if
  end for
end for

'----- ln(c0/c)-----
for k=1 to anz do
  for l=1 to 4 do
    cell(l+14,k)= ln(cell(l+8,1) / cell(l+8,k))
  end for
  cell(19,k)=0
end for

'----- KOH für T=279K -----
But=2.12e-12
Dmb=1.85e-12

```

Tmb=8.18e-13

Tol=6.46e-12

'----- kCl -----

Butcl=1.97e-10

Dmbcl=1.68e-10

Tmbcl=1.53e-10

Tolcl=5.05e-11

for m=2 to anz do

 cell(20,m-1) = cell(14,m) - cell(14,m-1)

 if cell(9,m)=0 then

 cell(21,m-1)=0

 else

 cell(21,m-1) = ln(cell(9,m-1) / cell(9,m)) / (But * abs(cell(20,m-1)))

 end if

 if cell(10,m)=0 then

 cell(22,m-1)=0

 else

 cell(22,m-1) = ln(cell(10,m-1) / cell(10,m)) / (Dmb * abs(cell(20,m-1)))

 end if

 if cell(11,m)=0 then

 cell(23,m-1)=0

 else

 cell(23,m-1) = ln(cell(11,m-1) / cell(11,m)) / (Tmb * abs(cell(20,m-1)))

 end if

 if cell(12,m)=0 then

 cell(24,m-1)=0

 else

 cell(24,m-1) = ln(cell(12,m-1) / cell(12,m)) / (Tol * abs(cell(20,m-1)))

 end if

end for

'-- Int OH --

cell(25,1) = cell(21,1) * cell(20,1)

cell(26,1) = cell(22,1) * cell(20,1)

cell(27,1) = cell(23,1) * cell(20,1)

cell(28,1) = cell(24,1) * cell(20,1)

cell(30,1)=0 'Divisor für IntOHquer

if cell(25,1)=0 then

 cell(30,1)=cell(30,1)+1

end if

if cell(26,1)=0 then

 cell(30,1)=cell(30,1)+1

end if


```

if cell(27,1)=0 then
  cell(30,1)=cell(30,1)+1
end if
if cell(28,1)=0 then
  cell(30,1)=cell(30,1)+1
end if

cell(29,1) = ( cell(25,1) + cell(26,1) + cell(27,1) + cell(28,1)) / (4-cell(30,1))

for n=2 to (anz-1) do
  cell(30,1)=0 'Divisor für IntOHquer
  '?????cell(15,1) = cell(15,1-1) + cell(11,1)*3600

  if cell(21,n)=0 then
    cell(30,1)=cell(30,1)+1
    cell(25,n)=0
  else
    cell(25,n) = cell(25,n-1) + cell(21,n) * cell(20,n)
  end if

  if cell(22,n)=0 then
    cell(30,1)=cell(30,1)+1
    cell(26,n)=0
  else
    cell(26,n) = cell(26,n-1) + cell(22,n) * cell(20,n)
  end if

  if cell(23,n)=0 then
    cell(30,1)=cell(30,1)+1
    cell(27,n)=0
  else
    cell(27,n) = cell(27,n-1) + cell(23,n) * cell(20,n)
  end if

  if cell(24,n)=0 then
    cell(30,1)=cell(30,1)+1
    cell(28,n)=0
  else
    cell(28,n) = cell(28,n-1) + cell(24,n) * cell(20,n)
  end if

  cell(29,n) = ( cell(25,n) + cell(26,n) + cell(27,n) + cell(28,n)) / (4-cell(30,1))
end for

'----- c Aerosol -----

col(57) = ( col(53)-int(col(53)))/60*100+int(col(53) ) ; hh.mm -> dez.h
col(58) = ( col(54)-int(col(54)))/60*100+int(col(54) ) ; hh.mm -> dez.h

```

```
col(59) = col(57) + (col(58)-col(57))/2
col(59) = col(59) - thell
```

```
col(60)=col(56)/col(55)
```

```
'---- [OH],[Cl] aus QB-Programm ---
```

```
col(41)=col(42)*3600 ' t in s
```

```
anz1=count(col(42))
```

```
cell(40,1)=cell(41,1) ' dt in s
cell(38,1)=cell(40,1)*cell(43,1) ' Int. OH dt
cell(39,1)=cell(40,1)*cell(44,1) ' Int. Cl dt
```

```
for p=2 to anz1 do
  cell(40,p)=cell(41,p)-cell(41,p-1)
  cell(38,p)=cell(38,p-1) + cell(43,p)*cell(40,p)
  cell(39,p)=cell(39,p-1) + cell(44,p)*cell(40,p)
end for
```

```
'---- KW-Sollverlauf: berechnet aus QB-Werten
```

```
cell(63,1)=cell(9,1) ' Butan norm.
for o=1 to anz1 do
  cell(63,o+1)=cell(9,o)* exp(-(But * cell(43,o) * cell(46,o) + Butcl * cell(44,o) * cell(46,o)))
end for
```

```
cell(64,1)=cell(10,1) ' DMB norm.
for q=1 to anz1 do
  cell(64,q+1)=cell(10,q)* exp(-(Dmb * cell(43,q) * cell(46,q) + Dmbcl * cell(44,q) * cell(46,q)))
end for
```

```
cell(65,1)=cell(11,1) ' TMB norm.
for r=1 to anz1 do
  cell(65,r+1)=cell(11,r)* exp(-(Tmb * cell(43,r) * cell(46,r) + Tmbcl * cell(44,r) * cell(46,r)))
end for
```

```
cell(66,1)=cell(12,1) ' Toluol norm.
for s=1 to anz1 do
  cell(66,s+1)=cell(12,s)* exp(-(Tol * cell(43,s) * cell(46,s) + Tol * cell(44,s) * cell(46,s)))
end for
```

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angeführten Quellen benutzt. Sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ich erkläre außerdem, dass dies der erste Versuch ist, eine Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule nicht bestanden.

Bayreuth, 08. Juni 2008

Frank Siekmann