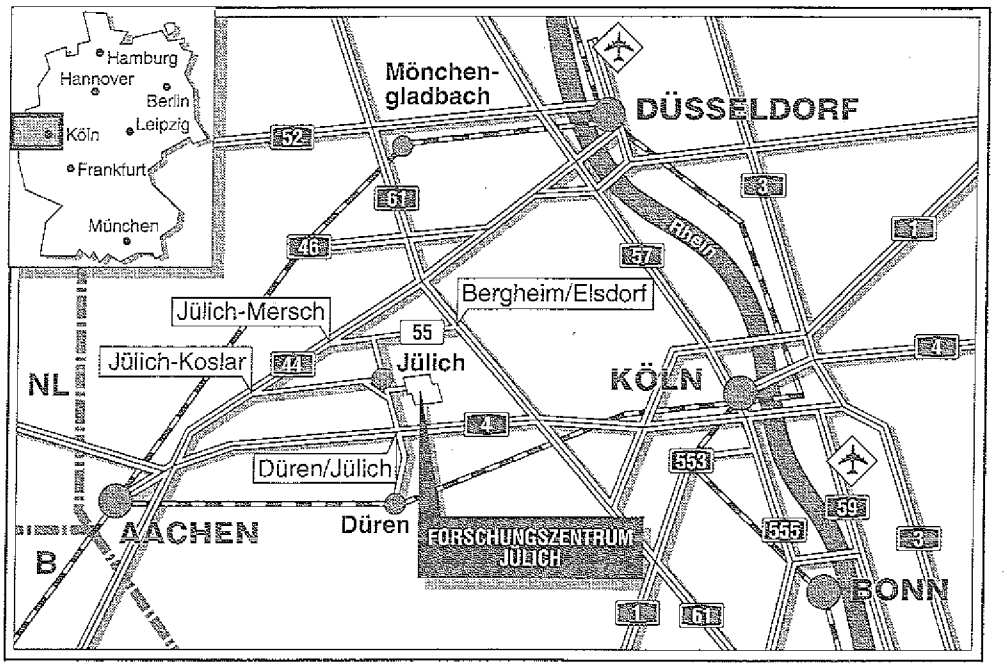
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre

Zur Wechselwirkung von NO_3-Radikalen mit wässrigen Lösungen: Bestimmung des Henry- und des Massenakkommodationskoeffizienten

K. Thomas A. Volz-Thomas D. Kley



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2755
ISSN 0366-0885
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-2755

D 468 (Diss. Universität-Gesamthochschule Wuppertal)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Zur Wechselwirkung von NO_3-Radikalen mit wässrigen Lösungen: Bestimmung des Henry- und des Massenakkommodationskoeffizienten

K. Thomas* A. Volz-Thomas D. Kley

* Dissertation

Abstract

The Henry coefficient of NO_3 radicals, $K_h(NO_3)$, was studied in coiled denuder tubes of 2 mm diameter and variable length, e.g. 4 – 350 cm. The radicals were produced in a flow system by oxidation of NO with excess O_3 at a temperature of 393 K. A small flow of pure H_2O was metered to the gas-flow and allowed to form a thin film on the denuder wall. Behind the denuder, gas and liquid were separated and the concentration of the dissolved NO_3 was determined indirectly, after conversion to nitrate by reaction with Cl^--ions, which were added to the effluent of the denuder. The partial pressure of NO_3 in the gas-phase behind the denuder was determined by quantitative conversion to nitrate in another denuder.

Determination of the Henry coefficient is complicated by reactions of the dissolved NO_3 radicals with OH^-. For this reason, the apparent Henry coefficient was found to increase as a function of the residence time of the solution in the denuder. In order to derive $K_h(NO_3)$ from the measured NO_3^--concentration and the partial pressure of NO_3, the aqueous-phase chemistry was simulated with a time-dependent model. In these simulations $K_h(NO_3)$ was varied between 0.5 and 100 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. The best agreement between the model and the experimental results was for $K_h(NO_3) = 2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ with an estimated uncertainty of a factor of 2.

The same experimental set-up was used to determine the mass accommodation coefficient of NO_3 to an aqueous surface. There, a high Cl^--concentration (0.1 M) was used in the stripping solution to efficiently convert the dissolved NO_3 to NO_3^- and thus prevent phase-equilibrium to be reached. The mass accommodation coefficient was derived from the transmittance of the denuder as a function of length. The method requires the knowledge of the diffusion coefficient, which was determined in separate experiments conducted under the same conditions with HNO_3. The mass accommodation coefficient of NO_3 was found to be $\geq 2.5 \cdot 10^{-3}$.

From the measured Henry coefficient and available thermodynamic information, the redox potential of dissolved NO_3/NO_3^- was calculated to be in the range of 2.3 to 2.4 V. The data also allowed to estimate the rate coefficient for the reaction of dissolved OH radicals with NO_3^-. It was determined to be less than 10 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, more than four orders of magnitude smaller than the upper limit derived from pulse-radiolysis studies.

The relatively low solubility implies that heterogeneous losses of NO_3 radicals are of importance in the atmosphere only under conditions where sufficiently high concentrations of reactants, such as Cl^-, HSO_3^-, OH^- or organic molecules are present in the liquid phase, to remove the dissolved NO_3. Theoretical considerations and time-dependent box-model calculations show that even under such favourable conditions, heterogeneous losses of NO_3 are important for the budget of NO_x only, if NO_x-concentrations are below 0.5 ppb. At higher NO_x-concentrations, the night-time losses proceed predominantly via N_2O_5. In the maritime boundary layer, night-time losses of NO_3 radicals can compete with NO_x losses caused by OH radicals during day-time.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Oxide des Stickstoffs haben eine vielfältige Bedeutung für die chemischen Prozesse in der Atmosphäre. Die am häufigsten vorkommende Verbindung, Distickstoffmonoxid (N_2O), ist chemisch inert und wird erst in der oberen Stratosphäre photochemisch abgebaut. Das N_2O wirkt dort als Vorläufersubstanz für Stickstoffmonoxid (NO), das in die katalytischen Zyklen des stratosphärischen Ozonabbaus eingreift. In der Troposphäre beeinflussen NO und seine Oxidationsprodukte die Bilanz von Ozon und anderen Photooxidantien, wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Peroxiacetylnitrat (PAN). Außerdem hängt die Konzentration von Hydroxylradikalen (OH) entscheidend von der Stickoxidkonzentration ab. Da OH-Radikale für den oxidativen Abbau einer ganzen Reihe von langlebigen, infrarotaktiven Spurengasen, wie z.B. Methan und die neuen wasserstoffhaltigen FCKW-Ersatzstoffe, verantwortlich sind, greifen Stickoxide indirekt über die Oxidationskapazität der Atmosphäre auch in das globale Klima ein. Im regionalen Maßstab ist die Bedeutung der Stickoxide für die Photooxidantienbilanz aber auch die Beeinflussung der OH-Konzentration und damit der Konzentration von SO_2 und CO hervorzuheben.

Bezüglich der Ozonbilanz spielen Stickoxide eine ambivalente Rolle: Sie katalysieren die Bildung von Ozon bei der Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen durch OH-Radikale und sie tragen über die Reaktion von O_3 mit Stickstoffdioxid (NO_2), die zum NO_3-Radikal führt, zum Ozonabbau bei. Am Tage überwiegt bei schönem Wetter die photochemische Produktion, während bei Nacht Ozonverluste durch NO_3 vorherrschen.

Die Messungen der NO_3-Radikalkonzentrationen in städtischen und ländlichen Luftmassen Europas und der USA lassen sich im Grundsatz durch bekannte Reaktionsmechanismen erklären. Allerdings deuten viele Messungen auf die Existenz einer bisher nicht identifizierten Senke hin. Dafür kommen sowohl Gasphasenreaktionen, z.B. von NO_3 mit Kohlenwasserstoffen, als auch heterogene Verluste von NO_3 und N_2O_5 in Frage. Heterogene Reaktionen an Aerosolen oder an Wolken- bzw. Nebeltropfen können eine wichtige Rolle bei der chemischen Transformation atmosphärischer Spurengase spielen. Zahlreiche Studien haben die Bedeutung heterogener Reaktionen für die SO_2-Oxidation, die HNO_3-Bildung und die H_2O_2-Bildung in Wolken betont.

Um die Bedeutung heterogener Prozesse für die Bilanz von NO_3, und damit für die Bilanz von Ozon und NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) zu verstehen, sind neben gleichzeitigen Messungen von NO_3 und seinen möglichen Reaktionspartnern in der Atmosphäre Kenntnisse über den Gas-Flüssigkeit-Austausch erforderlich. Der Massenakkommodationskoeffizient ist dabei die charakteristische Größe für die Geschwindigkeit des Übergangs in die flüssige Phase und der Henry-Koeffizient für die Konzentration in der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Bei Spurengasen mit kleiner Löslichkeit, wie z.B. SO_2, O_3 und NO_2, sind chemische Reaktionen in der flüssigen Phase von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der heterogenen Verluste.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Löslichkeit des NO_3-Radikals in Wasser und sein Massenakkommodationskoeffizient an wässrigen Lösungen experimentell bestimmt. Unter Berücksichtigung der gemessenen Parameter wird die Bedeutung heterogener Verluste des NO_3-Radikals für die Bilanz der Stickoxide und die SO_2-Oxidation diskutiert.

2. Chemie des NO_3-Radikals

Eine Zusammenfassung des gegenwärtigen Kenntnisstandes der physikalischen und chemischen Eigenschaften des NO_3-Radikals sowie seiner Bedeutung für die atmosphärische Chemie findet sich bei Wayne et al. (1991). In den folgenden Kapiteln werden kurz die für diese Arbeit relevanten Aspekte dargestellt. Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit verwendeten Geschwindigkeitskonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit findet sich in Anhang A. Im Text werden für die Geschwindigkeitskonstanten nur die Werte für 298 K angegeben.

2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften des NO_3-Radikals

NO_3-Radikale wurden bisher nicht im Reinzustand isoliert. Das Molekül hat wahrscheinlich eine triangulare, planare Struktur mit D_{3h}-Symmetrie wie das Nitrat-Ion (Walsh 1953). Die Standardbildungsenthalpie und -entropie, sowie die Gibb'sche freie Energie von gasförmigem NO_3 wurden von verschiedenen Experimentatoren bestimmt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die experimentellen Daten für die Bildungsenthalpie und -entropie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Nur die von McDaniel et al. (1988) bestimmte Enthalpie liegt deutlich niedriger als die übrigen Werte. Die Genauigkeit der Berechnung der Bildungsenthalpie von NO_3 hängt von der genauen Kenntnis sowohl der Bildungsenthalpien für NO_2 und N_2O_5 als auch der Gleichgewichtkonstanten der Reaktion (R4+, R4–) ab. Auch bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_4 liegen diese Autoren (Cantrell et al. 1988) deutlich niedriger als die übrigen. In die Berechnung der Bildungsentropie gehen Annahmen über die Struktur des NO_3-Radikals mit den entsprechenden Vibrationsfrequenzen ein.

Zum Nachweis von NO_3 wird sowohl sein Paramagnetismus (ESR-Spektroskopie, Mihelcic et al. 1990, 1992) als auch seine starken Absorptionsbanden im roten Spektralbereich (620 nm bis 670 nm) ausgenutzt (Langpfadabsorptionsspektroskopie, z.B. Noxon et al. 1978, 1980, 1983; Platt et al. 1980, 1981, 1982, 1984, 1990a; Perner et al. 1985; Brauers et al. 1990).

Tab. 1: Standardbildungsenthalpie, -entropie und Gibb'sche freie Energie des NO_3-Radikals bei T = 298 K

ΔH^o_f $\frac{kJ}{Mol}$	S_o $\frac{J}{Mol \cdot K}$	ΔG^o_f $\frac{kJ}{Mol}$	Referenz
71.6 ± 4.2	251.0 ± 8.4		Schott und Davidson (1958)
73.6 ± 0.8			Graham und Johnston (1978)
72.4 ± 2.9			Kircher et al. (1984)
73.1 ± 4.2	257.3 ± 2.1		Burrows et al. (1985)
72.0/70.4			Smith et al. (1985)
64.4 ± 3.1			McDaniel et al. (1988)
		117.18	Chameides (1986b)
71.1 ± 20.9	252.5	116.1	JANAF (1971)[a]
71.1 ± 8.4			NASA (1990)[a]
72.2			Mittelwert[b]

[a] Review; [b] ohne Berücksichtung des Wertes von McDaniel et al. (1988)

2.2 Chemie der NO_3-Radikale in der Atmosphäre

Eine Übersicht über die Reaktionen des NO_3-Radikals in der Atmosphäre ist in Abb. 1 gezeigt. NO_3-Radikale werden primär durch Reaktion von NO_2 mit O_3 gebildet.

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{(R1)}$$

$$k_1^{298} = 3.2 \cdot 10^{-17}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(NASA 1987)}$$

Am Tage halten schnelle Photolyse (R2, R3) und die schnelle Reaktion von NO_3 mit NO (R5) das NO_3-Mischungsverhältnis unter 1 ppt. Bei Nacht dagegen kann die NO_3-Konzentration Werte von einigen hundert ppt erreichen (Noxon et al. 1980, 1983; Platt et al. 1980, 1981, 1982, 1984, 1990a).

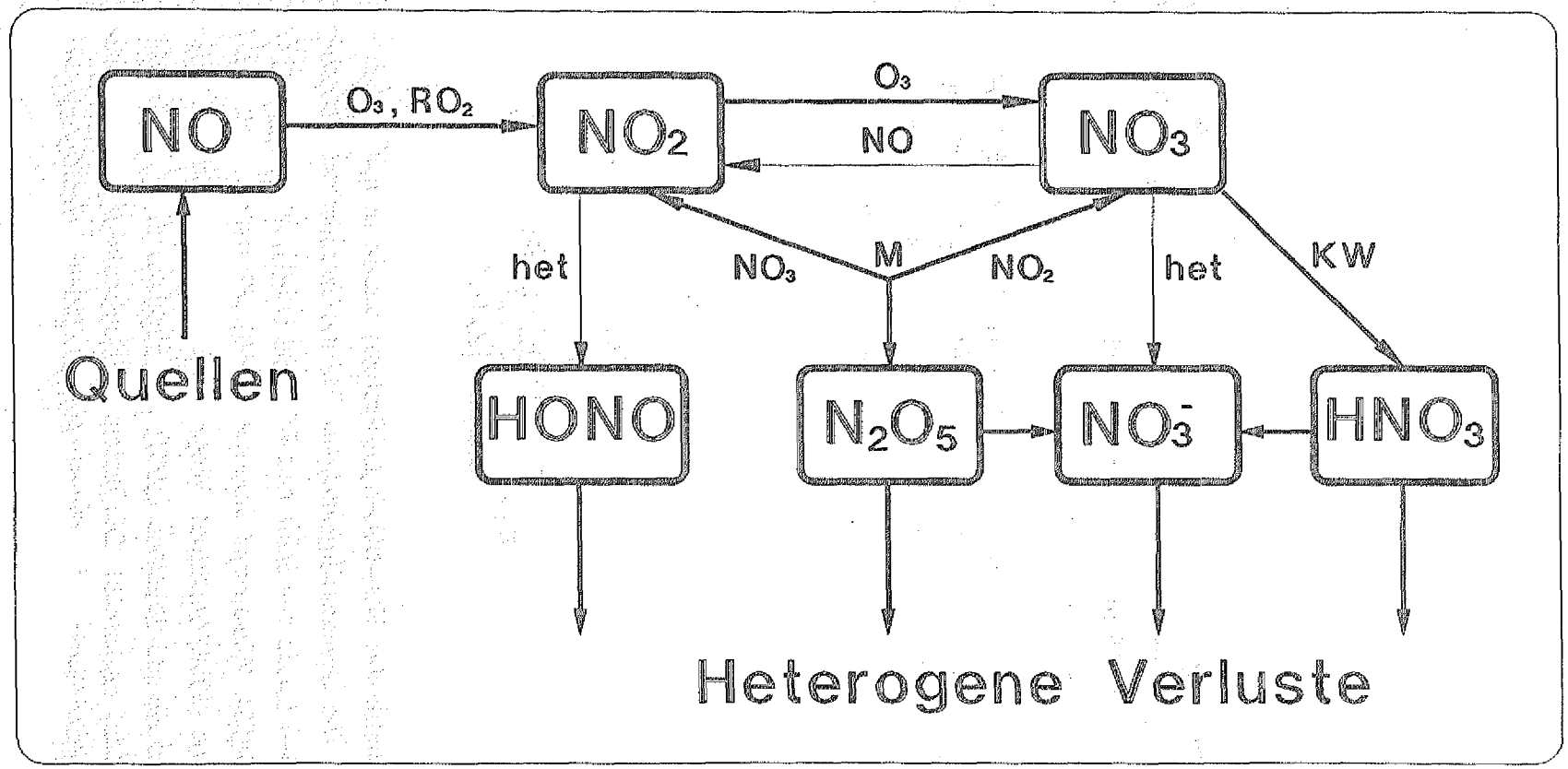


Abb. 1: Übersicht über die Gasphasenchemie der Stickoxide in der Troposphäre bei Nacht

$$NO_3 + h\nu\,(580 \leq \lambda \leq 630\ \mathrm{nm}) \longrightarrow NO + O_2 \qquad \text{(R2)}$$

$$j_2 = 0.022\ s^{-1} \qquad \text{(Magnotta und Johnston 1980)}$$

$$NO_3 + h\nu\,(\lambda \leq 630\ \mathrm{nm}) \longrightarrow NO_2 + O \qquad \text{(R3)}$$

$$j_3 = 0.18\ s^{-1} \qquad \text{(Magnotta und Johnston 1980)}$$

Die hier angegebenen Werte für die Photolysefrequenzen wurden von Magnotta und Johnston mit den von ihnen bestimmten Quantenausbeuten für (R2) und (R3) und dem aktinischen Fluß im Wellenlängenbereich von 470 – 700 nm an der Erdoberfläche und für einen Zenitwinkel von 0° ermittelt.

Das NO_3-Radikal reagiert mit NO_2 zu Distickstoffpentoxid, N_2O_5, dem Anhydrid der Salpetersäure (R4+). Das gebildete N_2O_5 ist thermisch instabil und zerfällt wieder in NO_2 und NO_3 (R4–). Es stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen NO_2, NO_3 und N_2O_5 ein. Wegen dieses Gleichgewichtes wird die NO_3-Konzentration in der Atmosphäre auch durch Verluste von N_2O_5 beeinflußt.

$$NO_2 + NO_3 + M \longrightarrow N_2O_5 + M \qquad \text{(R4+)}$$

$$N_2O_5 + M \longrightarrow NO_2 + NO_3 + M \qquad \text{(R4–)}$$

$$K_4 = \frac{k_{4-}}{k_{4+}} = \frac{[NO_2] \cdot [NO_3]}{[N_2O_5]} \qquad (2.1)$$

Die Kinetik des NO_2-NO_3-N_2O_5-Systems wurde in zahlreichen Experimenten untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen unimolekularen N_2O_5-Zerfalls (R4–) wurde von Mills und Johnston (1951), Johnston und Perrine (1951), Johnston (1953), Wilson und Johnston (1953), Hisatsune et al. (1957) und Schott und Davidson (1958) bestimmt. Wegen ihrer Bedeutung für die Atmosphäre wurde sie von Connell und Johnston (1979) und Viggiano et al. (1981) mit verbesserter Technik erneut untersucht. Die Rekombinationsreaktion (R4+) wurde von Kircher et al. (1984), Croce de Cobos et al. (1984), Smith et al. (1985) und

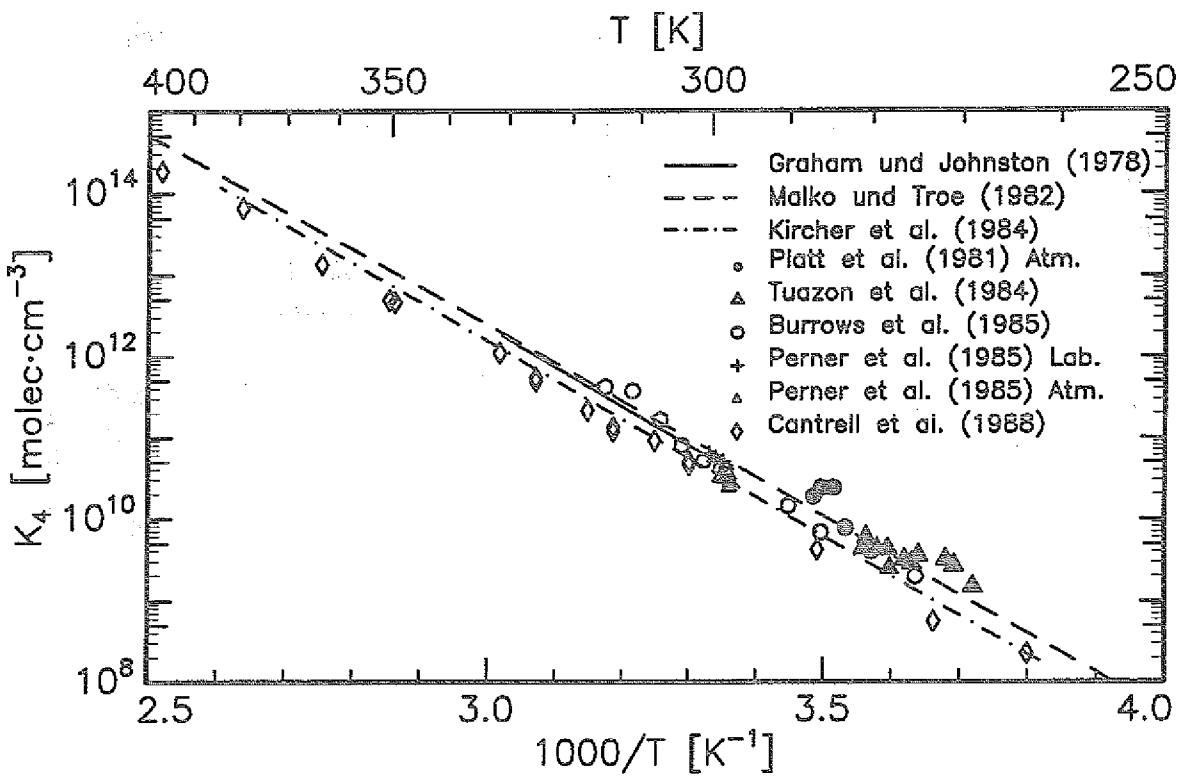


Abb. 2: Zusammenfassung der bisher veröffentlichten Gleichgewichtskonstanten des NO_2-NO_3-N_2O_5-Systems im Temperaturintervall von 250 bis 400 K

Wallington et al. (1987) untersucht. Die Gleichgewichtskonstante K_4 der Reaktionen (R4+) und (R4–) wurde sowohl aus Experimenten im Labor bestimmt (Schott und Davidson 1958; Graham und Johnston 1978; Tuazon et al. 1984; Burrows et al. 1985; Perner et al. 1985; Cantrell et al. 1988) als auch aus Messungen in der Atmosphäre abgeschätzt (Platt et al. 1981; Perner et al. 1985). In Abb. 2 sind die bisher veröffentlichten Gleichgewichtskonstanten zusammengefaßt. Die Temperaturabhängigkeit wurde von Graham und Johnston (1978) beschrieben durch

$$K_4 = (8.4 \pm 1.8)\cdot 10^{26}\cdot \exp(-(11180 \pm 100)/T)\ \text{molec}\cdot\text{cm}^{-3} \quad (298 - 329\ \text{K}) \qquad (2.2)$$

Sie zeigt innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls gute Übereinstimmung mit der von Malko und Troe (1982) aus thermodynamischen Daten berechneten Temperaturabhängigkeit, verläuft aber etwas steiler. Dagegen liegt die von Kircher et al. (1984) aus kinetischen Daten für die Reaktionen (R4+) und

(R4–) berechnete Funktion etwa 20% unter der von Graham und Johnston. Die anderen unter Laborbedingungen bestimmten Gleichgewichtskonstanten zeigen innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung mit der von Graham und Johnston bestimmten Funktion. Nur die von Cantrell et al. (1988) ermittelte Gleichgewichtskonstante liegt um ungefähr einen Faktor 2 niedriger, zeigt aber eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Die aus atmosphärischen Messungen bestimmten Gleichgewichtskonstanten liegen bis zu einem Faktor 2 höher als die von Graham und Johnston, zeigen aber ebenfalls die gleiche Temperaturabhängigkeit.

Im folgenden werden die wichtigsten Abbauprozesse für NO_3 (und N_2O_5) in der Atmosphäre beschrieben. Wegen der Bedeutung für die NO_x-Bilanz unterscheidet man zwischen Reaktionen, die NO_3 reversibel zu NO oder NO_2 konvertieren und damit keinen NO_x-Verlust darstellen und Reaktionen, die NO_3, und damit NO_x, irreversibel entfernen. Zur ersten Gruppe gehören Reaktionen des NO_3-Radikals mit Stickstoffverbindungen (R5, R6), die Reaktion mit sich selbst (R7) und der unimolekulare Zerfall (R8).

$$NO_3 + NO \longrightarrow NO_2 + NO_2 \qquad \text{(R5)}$$

$$k_5^{298} = 2.8 \cdot 10^{-11}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(NASA 1987)}$$

$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + O_2 \qquad \text{(R6)}$$

$$k_6^{298} = 4.0 \cdot 10^{-16}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Graham und Johnston 1978)}$$

$$NO_3 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + NO_2 + O_2 \qquad \text{(R7)}$$

$$k_7^{298} = 2.3 \cdot 10^{-16}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Graham und Johnston 1978)}$$

$$NO_3 + M \longrightarrow NO + O_2 + M \qquad \text{(R8)}$$

$$k_8^{298}\,(1\ atm) = 3 \cdot 10^{-3}\ s^{-1} \qquad \text{(Johnston et al. 1986)}$$

Die sehr schnelle Reaktion mit NO ist dafür verantwortlich, daß sich am Tage auch bei sehr hohen NO_x- und O_3-Konzentrationen keine meßbaren NO_3-Konzentrationen aufbauen können. Bei Nacht wird NO schnell zu Stickstoffdioxid (R9)

konvertiert. Deshalb ist in hinreichender Entfernung von den Quellen, d.h. $O_3 >> NO_x$, die NO-Konzentration bei Nacht praktisch Null.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(R9)}$$

$$k_9^{298} = 1.8 \cdot 10^{-14}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(NASA 1987)}$$

Die Reaktion von NO_3 mit sich selbst, (R7), und seine Reaktion mit NO_2, (R6), führen zwar zu einem Verlust von zwei O_3-Molekülen, sind aber sehr langsam und in der Atmosphäre von untergeordneter Bedeutung. Der unimolekulare Zerfall von NO_3 (R8) wurde von Johnston et al. (1986) postuliert, um den von Noxon et al. (1980, 1983) geforderten NO_3-Verlust in der Atmosphäre zu erklären. Allerdings steht die von Johnston et al. abgeleitete Geschwindigkeitskonstante im Widerspruch zu den atmosphärischen Messungen von Platt et al. (1980, 1981, 1984, 1990a). Aus k_8 ergibt sich eine obere Grenze für die NO_3-Lebensdauer von 6 min. Dies ist 50 mal kürzer als die längsten von Platt et al. (1990a) gefundenen Lebensdauern in der Atmosphäre (Russell et al. 1986; Mihelcic et al. 1992). Auch die Messungen von Noxon et al. (1980) können durch den unimolekularen Zerfall nicht erklärt werden (Davidson et al. 1990). Dies legt nahe, daß die Geschwindigkeitskonstante für den unimolekularen Zerfall wesentlich langsamer als die von Johnston et al. ermittelte ist.

Zur zweiten Gruppe gehören die Reaktionen von NO_3 mit Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen. Reaktionen von NO_3 mit Alkanen, (R10), sind langsam, können aber zur Bildung von Salpetersäure und Alkylperoxiradikalen bei Nacht beitragen (Atkinson et al. 1984a).

$$NO_3 + RH \longrightarrow HNO_3 + R \qquad \text{(R10)}$$

$$k_{10}^{298} \simeq 10^{-16} - 10^{-17}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Atkinson et al. 1984a)}$$

$$R + O_2 + M \longrightarrow RO_2 + M \qquad \text{(R11)}$$

Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen sind zum Teil sehr schnell. Die Reaktionskonstanten liegen zwischen $2.1 \cdot 10^{-16}$ $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ für Ethen und $5.7 \cdot 10^{-11}$ $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ für 2,3-Dimethyl-2-Buten (Atkinson et al.

1988). Die Geschwindigkeitskonstante steigt mit dem Ausmaß der Substitution an der Doppelbindung. Dies legt die Anlagerung des NO_3-Radikals an die Doppelbindung nahe, wobei intermediär ein Radikaladdukt gebildet wird, (R12), das mit O_2 zu einem Nitrooxy-Alkylperoxiradikal weiterreagiert, (R13), (Hjorth et al. 1990; Wayne et al. 1991). Als mögliche Endprodukte der Reaktion von NO_3 mit Alkenen werden organische Nitrate und Carbonylverbindungen diskutiert (Wayne et al. 1991 und dort zitierte Arbeiten). Unveröffentlichten Ergebnissen von Mihelcic (private Mitteilung) zufolge entstehen durch den Zerfall des intermediären Radikals NO_2 und Peroxiradikale.

$$R_1R_2C{=}CR_3R_4 + NO_3 \longrightarrow R_1R_2C{-}C(ONO_2)R_3R_4 \qquad \text{(R12)}$$

$$R_1R_2C{-}C(ONO_2)R_3R_4 + O_2 \longrightarrow R_1R_2C(O_2){-}C(ONO_2)R_3R_4 \qquad \text{(R13)}$$

Bei der Reaktion von NO_3 mit Aldehyden werden Salpetersäure und Peroxiacylradikale gebildet (R14, R15).

$$NO_3 + RCHO \longrightarrow HNO_3 + RCO \qquad \text{(R14)}$$

$$k_{14}^{298}(HCHO) = 6.3 \cdot 10^{-16}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Cantrell et al. 1985)}$$

$$k_{14}^{298}(CH_3CHO) = 2.7 \cdot 10^{-15}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$$

(Dlugokencky und Howard 1989)

$$RCO + O_2 \longrightarrow RC(O)OO \qquad \text{(R15)}$$

Die Reaktionen von NO_3 mit natürlichen Kohlenwasserstoffen wie Monoterpenen und Isopren sind ebenfalls sehr schnell. Die Reaktion von Monoterpenen mit NO_3 kann zu einem schnelleren Abbau dieser Kohlenwasserstoffe bei Nacht führen als die entsprechende Reaktion mit OH-Radikalen am Tage. Da Isopren nur tagsüber emittiert wird (Lamb et al. 1987), kann die Reaktion mit NO_3 allenfalls zu einem Isoprenabbau unmittelbar nach Sonnenuntergang führen, ist aber nicht vergleichbar mit dem Abbau durch OH-Radikale bei Tage.

$$k(\text{Monoterpene}) = 1.4 - 1.9 \cdot 10^{-10}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \quad \text{(Atkinson et al. 1984b, 1985)}$$

$$k(\text{Isopren}) = 3.2 \cdot 10^{-13}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \quad \text{(Atkinson et al. 1984b)}$$

Auch für einige reduzierte schwefelhaltigen Verbindungen biogenen Ursprungs, wie z.B. CH_3SH, C_2H_5SH, CH_3SCH_3, CH_3SSCH_3, kann die Reaktion mit NO_3-Radikalen ein wichtiger Verlustprozess sein, der vergleichbar ist mit dem durch Reaktion mit OH-Radikalen verursachten Verlust bei Tage. Die Reaktionskonstanten liegen im Bereich von 10^{-12} $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ (MacLeod et al. 1986; Dlugokencky und Howard 1988; Wayne et al. 1991). Über die Reaktionsmechanismen von NO_3 mit schwefelhaltigen Verbindungen ist wenig bekannt. Es wird vermutet, daß NO_3 mit der schwefelhaltigen Verbindung ein Addukt bildet, das in ein Radikal und HNO_3 zerfällt (R16), wobei das entstandene Radikal mit O_2 weiter zum entsprechenden Peroxiradikal reagiert (R17) (Jensen et al. 1990; Platt et al. 1990b).

$$NO_3 + CH_3SCH_3 \longrightarrow CH_3S(ONO_2)CH_3 \longrightarrow CH_3SCH_2 + HNO_3 \quad \text{(R16)}$$

$$CH_3SCH_2 + O_2 \longrightarrow CH_3SCH_2O_2 \quad \text{(R17)}$$

Die Reaktionen von NO_3 mit organischen Verbindungen stellen eine Senke für NO_x und O_3 dar. Außerdem sind diese Reaktionen eine potentielle Quelle für Peroxiradikale bei Nacht. Nach Platt et al. (1990b) können nachts durch NO_3-initiierte Reaktionen mehr Peroxiradikale gebildet werden als tagsüber durch Reaktionen von OH-Radikalen. Reaktionen von NO_3 mit Peroxiradikalen führen zu einem Verlust von O_3, nicht aber von NO_x (Hjordt et al. 1990; Crowley et al. 1990). Lediglich bei der Reaktion mit HO_2 wird in einer Nebenreaktion unter NO_x-Verlust HNO_3 gebildet. Bemerkenswert ist, daß Reaktionen von Peroxiradikalen mit NO_3 auch nachts zur Bildung von OH-Radikalen führen (Platt et al. 1990b).

$$NO_3 + HO_2 \longrightarrow NO_2 + OH + O_2 \quad \text{(R18a)}$$

$$k_{18a}^{298} = 3.6 \cdot 10^{-12}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \quad \text{(Mellouki et al. 1988)}$$

$$NO_3 + HO_2 \longrightarrow HNO_3 + O_2 \quad \text{(R18b)}$$

$$k_{18b}^{298} = 9.2 \cdot 10^{-13}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Mellouki et al. 1988)}$$

$$NO_3 + RO_2 \longrightarrow NO_2 + RO + O_2 \qquad \text{(R19)}$$

$$k_{19}^{298}(CH_3O_2) = 2.3 \cdot 10^{-12}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Crowley et al. 1990)}$$

$$k_{19}^{298}(C_6H_{11}O_2) = 4.8 \cdot 10^{-12}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Hjordt et al. 1990)}$$

Wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt, sind für die NO_3-Bilanz auch Verluste von N_2O_5 von Bedeutung. Reaktionen von N_2O_5 mit Kohlenwasserstoffen werden generell als unbedeutend angenommen. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Naphtalin liegt bei $1.4 \cdot 10^{-17}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ (Atkinson et al. 1987). Für die Reaktion mit Methan wurde eine obere Grenze von $2 \cdot 10^{-23}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ (Cantrell et al. 1987) und mit Biphenyl von $2 \cdot 10^{-19}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ (Atkinson et al. 1987) bestimmt.

Ein wichtiger Abbauprozess für N_2O_5 in der Gasphase ist möglicherweise die Reaktion mit H_2O zu Salpetersäure (R20).

$$N_2O_{5(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow HNO_{3(g)} + HNO_{3(g)} \qquad \text{(R20)}$$

$$^1\Delta G_{(20)} = -37.37\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad \text{(Anhang B)}$$

Von Morris und Niki (1973), Platt et al. (1980), Tuazon et al. (1983), Platt (1986), Hjorth et al. (1987) und Sverdrup et al. (1987) wurden obere Grenzen für die Reaktionskonstante k_{20} aus Messungen im Labor und in der Atmosphäre abgeschätzt. Sie liegen im Bereich $1.3 \cdot 10^{-20} - 3 \cdot 10^{-22}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$. Die Bestimmung durch Sverdrup et al. ergibt eine obere Grenze von $2.7 \cdot 10^{-22}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$, die mit der aus atmosphärischen Messungen bestimmten von $3 \cdot 10^{-22}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ (Platt 1986) gut übereinstimmt. Daraus ergibt sich für N_2O_5 bei einer relativen Feuchte von 100 % und einer Temperatur von 20 °C eine Lebensdauer von

$$\tau_{20}(N_2O_5) \geq 5.8 \cdot 10^3\ s = 1.6\ h$$

---

[1]Mit $\Delta G_{(i)}$ wird die Gibb'sche freie Energie der Reaktion i bezeichnet.

Für das NO_3-Radikal ist keine entsprechende Reaktion mit Wasserdampf bekannt. Eine zu (R20) analoge Reaktion des NO_3, (R21), wäre endotherm (Gibb'sche freie Bildungsenergien in Anhang B).

$$NO_{3(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow HNO_{3(g)} + OH_{(g)} \qquad \text{(R21)}$$

$$\Delta G_{(21)} = (72.2 - 73.3)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \qquad \text{(Anhang B)}$$

2.3 Heterogene Reaktionen

Heterogene Verluste von NO_3 und N_2O_5 können eine effiziente Senke für NO_x und O_3 sein und einen bedeutenden Beitrag zur Bildung von Salpetersäure in der Atmosphäre liefern (Heikes und Thompson 1983; Chameides 1986a). Die Hydrolyse von N_2O_5 in wässriger Lösung führt direkt zur Bildung von NO_3^- und H^+ (R22). Es verhält sich also wie HNO_3.

$$N_2O_5 + H_2O_{(liq)} \longrightarrow 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \qquad \text{(R22)}$$

Das NO_3-Radikal kann in wässriger Lösung wegen seines höheren Oxidationszustandes mit einer Anzahl reduzierter Spezies reagieren. Zum Beispiel sind NO_3-Radikale in der Lage, Schwefel(IV)-Verbindungen und Chlorid zu oxidieren (R23, R24).

$$NO_{3(aq)} + HSO_3^- \longrightarrow NO_3^- + H^+ + SO_3^- \qquad \text{(R23)}$$

$$k_{23} = 3.3 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}} \qquad \text{(Neta und Huie 1986)}$$

$$NO_{3(aq)} + Cl^- \longrightarrow NO_3^- + Cl \qquad \text{(R24)}$$

$$k_{24} = 1.2 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}} \qquad \text{(Neta und Huie 1986)}$$

$$k_{24} = 1.7 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}} \qquad \text{(Exner et al. 1992)}$$

Die Reaktion mit Cl^- im Seesalzaerosol trägt möglicherweise zum Abbau von NO_x in der planetaren Grenzschicht über dem Ozean bei (s. Kap. 7). Die Reaktion von NO_3 mit gelöstem S(IV) ist eine mögliche Senke für atmosphärisches SO_2 (Chameides 1986a).

Das gelöste NO_3-Radikal kann auch mit dem Hydroxidion des Wassers reagieren und dabei NO_3^- und $OH_{(aq)}$ bilden (R25+). Für die Reaktion von NO_3 mit H_2O (R26), wie sie von Martin et al. (1964) vorgeschlagen wurde, gibt es bisher keine experimentelle Evidenz. Diese Reaktion ist im Gegensatz zu (R25+) endotherm (Die Gibb'schen freien Bildungsenergien sind in Anhang B zusammengestellt).

$$NO_{3(aq)} + OH^- \longrightarrow NO_3^- + OH_{(aq)} \qquad \text{(R25+)}$$

$$k_{25+}^{298} = 8.2 \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Exner et al. 1992)}$$

$$-44.4 \leq \Delta G_{(25+)} \leq -39.3\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad \text{(Anhang B)}$$

$$NO_3^- + OH_{(aq)} \longrightarrow NO_{3(aq)} + OH^- \qquad \text{(R25–)}$$

$$k_{25-}^{298} < 5 \cdot 10^5\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Neta und Huie 1986)}$$

$$39.3 \leq \Delta G_{(25-)} \leq 44.4\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad \text{(Anhang B)}$$

$$NO_{3(aq)} + H_2O_{(liq)} \longrightarrow NO_3^- + H^+ + OH_{(aq)} \qquad \text{(R26)}$$

$$35.5 \leq \Delta G_{(26)} \leq 40.6\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad \text{(Anhang B)}$$

$$OH_{(aq)} + OH_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{2(aq)} \qquad \text{(R27)}$$

$$k_{27} = 8.6 \cdot 10^{-12}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Farhataziz und Ross 1977)}$$

Da die in (R25+) gebildeten $OH_{(aq)}$-Radikale in Abwesenheit anderer Reaktionspartner zu H_2O_2 rekombinieren (R27), läuft die Umkehrreaktion zu (R25+), die von Neta und Huie (1986) untersucht wurde (R25–), in der Praxis nicht ab (s. dazu auch Kap. 7.1).

2.4 Betrachtung heterogener Prozesse

Die Effizienz heterogener Prozesse hängt von den Transferraten zwischen Gas und Flüssigkeit ab. Der Übergang zwischen Gas und flüssiger Phase kann als eine Folge von Prozessen verstanden werden (Schwartz und Freiberg 1981; Schwartz 1986):

- Diffusion der Gasmoleküle zur Flüssigkeitsoberfläche
- Stoß mit der Oberfläche und Phasenübergang
  Dabei wird die Haftung der Moleküle an die Flüssigkeitsoberfläche durch den Massenakkommodations– oder Haftkoeffizienten charakterisiert.
- Chemische Konversion oder Einstellung des Phasengleichgewichtes
  Die chemische Konversion einer Spezies X in der flüssigen Phase schließt sowohl schnelle Reaktionen mit H_2O selbst, wie z.B. Hydrolyse, Hydratation und Dissoziation, als auch chemische Reaktionen mit anderen gelösten Spezies ein. Das Phasengleichgewicht wird durch den Henry–Koeffizienten beschrieben.
- Diffusion in der flüssigen Phase in tiefere Schichten

Wie in Kapitel 4 diskutiert wird, hängt die Wichtigkeit der verschiedenen Prozesse für die Gasaufnahme sowohl von den Eigenschaften des betrachteten Gases als auch von spezifischen Eigenschaften der Flüssigkeit bzw. des Aerosols ab. Neben Dichte und Größenverteilung des Aerosols bzw. der Wassertropfen und der Verfügbarkeit geeigneter Reaktionspartner wird die Effizienz heterogener Verluste wesentlich durch den Henry-Koeffizenten und den Haftkoeffizienten des Gases an der Oberfläche bestimmt.

Für chemisch inerte Gase oder in Abwesenheit von geeigneten Reaktionspartnern in der flüssigen Phase ist der Henry-Koeffizient entscheidend für die Effizienz heterogener Verluste. Gering lösliche Gase werden nur dann effektiv ausgewaschen, wenn in den Tropfen geeignete Reaktionspartner in hinreichender Konzentration vorhanden sind, so daß das Phasengleichgewicht nicht erreicht wird. Unter diesen Bedingungen ist neben dem Henry-Koeffizienten die Konzentration der Reaktionspartner bzw. die Diffusion in der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend. Für Gase mit großer Löslichkeit oder schneller chemischer Konversion wird die Gasaufnahme durch die Diffusion in der Gasphase und die Geschwindigkeit des Phasenübergangs bestimmt. Betrachtet man nur die Gasphase und den Phasenübergang kann die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung, k_{het}, für

heterogene Verluste an Aerosolen und Wolken- bzw. Nebeltropfen aus dem von Fuchs und Sutugin (1971) gegebenen Ausdruck für die heterogene Lebensdauer (2.3) berechnet werden.

$$\tau_{het} = \frac{1}{N} \cdot \left[\frac{1}{4\pi r_p D_g} + \frac{3}{4\pi \bar{v} r_p^2} + \frac{1-\gamma}{\pi \bar{v} r_p^2 \gamma} \right] = \frac{1}{k_{het}} \tag{2.3}$$

mit:
N = Anzahl Partikel pro Volumeneinheit
r_p = Partikelradius
D_g = Diffusionskoeffizient in der Gasphase = 0.11 $cm^2 \cdot s^{-1}$ (Kap. 6.2.3)
$\bar{v}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit
γ = Massenakkommodationskoeffizient

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{het} vom Massenakkommodationskoeffizienten und dem Partikeldurchmesser. Die Berechnungen wurden für Wolkentropfen mit einem Durchmesser von 3 bis 20 μm durchgeführt (Schwartz 1986). In Abb. 3a wurde die Anzahl der Wolkentropfen konstant auf 120 cm^{-3} gehalten. In Abb. 3b wurden die Berechnungen für einen konstanten Flüssigwassergehalt von 0.5 $g \cdot m^{-3}$ durchgeführt (Chameides 1986a). Abb. 3 zeigt, daß sich k_{het} für große Massenakkommodationskoeffizienten ($\gamma \rightarrow 1$) einem konstanten Wert nähert. Die Aufnahme ist in diesem Bereich nur durch die Diffusion in der Gasphase bestimmt. Dieser Bereich wird für größere Tropfendurchmesser bei kleineren Massenakkommodationskoeffizienten erreicht. Für kleinere Massenakkommodationskoeffizienten zeigt k_{het} eine lineare Abhängigkeit von γ, d.h. die Diffusion spielt in diesem Bereich keine Rolle. Bei einem Tropfenradius von 10 μm beträgt die Aufnahmerate für $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-3}$ nur noch ungefähr 15% der maximalen Aufnahmerate ($\gamma = 1$).

Die gestrichelte Linie in Abb. 3a wurde zum Vergleich für Aerosol mit einer Dichte von 15000 cm^{-3} und einem Radius von 0.07 μm, das typisch für ländliche Gebiete ist (Warneck 1988), berechnet. Bei diesen kleinen Teilchendurchmessern ist die Aufnahmerate allein durch den Massenakkommodationskoeffizienten bestimmt.

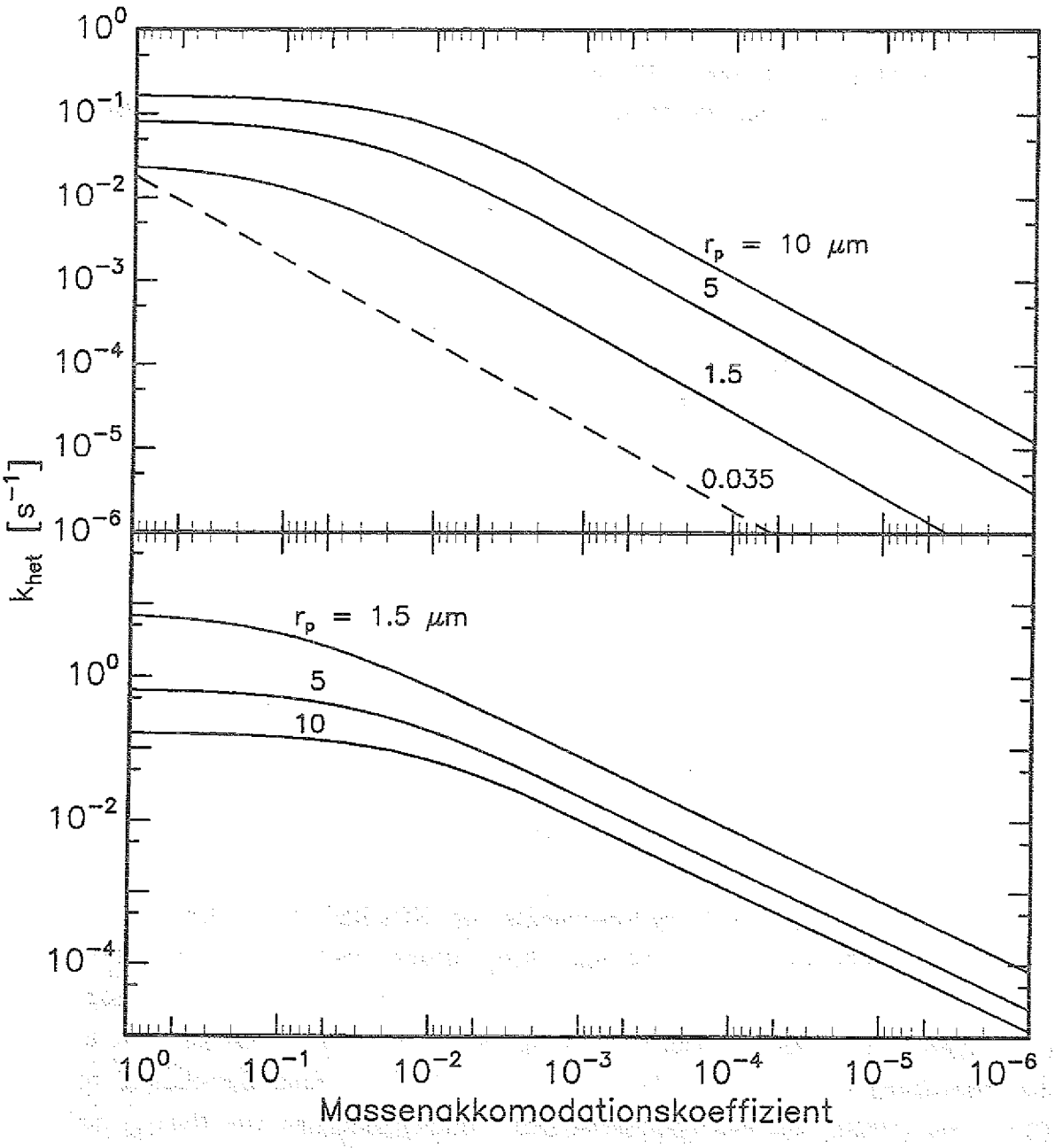


Abb. 3: Berechnete pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstante für heterogene Verluste von NO_3 an Aerosolen und Wolken- bzw. Nebeltropfen als Funktion des Massenakkommodationskoeffizienten und dem Partikelradius

a) Die Anzahl der Wolkentropfen wurde konstant auf 120 cm^{-3} gehalten. Die gestrichelte Linie wurde für Aerosol mit einer Dichte von 15000 cm^{-3} und einem Radius von 0.07 μm, das typisch für ländliche Gebiete ist, berechnet

b) Der Flüssigwassergehalt wurde konstant auf 0.5 $g \cdot m^{-3}$ gehalten.

2.4.1 Das Henry-Gleichgewicht

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben. Es besagt, daß die Menge eines Gases, das sich in einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen bei konstanter Temperatur löst, dem Partialdruck des über der Lösung befindlichen Gases direkt proportional ist.

$$[X] = K_h \cdot p_x \tag{2.4}$$

mit: K_h = Henry-Koeffizient [$mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$]
[X] = Konzentration des gelösten Gases [$mol \cdot l^{-1}$]
p_x = Partialdruck der Spezies X [atm]

Das Henry'sche Gesetz gilt nur für verdünnte Lösungen und relativ niedrige Drucke.

Eine Zusammenfassung der Henry-Koeffizienten verschiedener atmosphärischer Spurengase ist in Tabelle 2 gegeben.

Der Henry-Koeffizient von N_2O_5 wird wegen seiner schnellen Hydrolyse (R22) generell als sehr groß angenommen.

$$K_h(N_2O_5) \geq 2.1 \cdot 10^5 \, mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1} \qquad \text{(Jacob 1986)}$$

Abschätzungen für den Henry-Koeffizienten des NO_3-Radikals reichen von 0.03 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Berdnikov und Bazhin 1970; Mozurkewich 1986) bis $2.1 \cdot 10^5$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Chameides 1984; Jacob 1986). Leaitch et al. (1988) verwendete sogar einen Wert von 10^8 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Allerdings wurde dieser Wert nur gewählt, um die Einstellung des Phasengleichgewichtes zu verhindern. Eine Berechnung von Chameides (1986b) aus den Gibb'schen freien Bildungsenergien von $NO_{3(g)}$ und $NO_{3(aq)}$ ergibt einen Wert von 12 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Wie in Kapitel 7.1 gezeigt, haben allerdings schon geringe Änderungen der Gibb'schen freien Energien von $NO_{3(g)}$ und $NO_{3(aq)}$ einen großen Einfluß auf den aus ihnen berechneten Henry-Koeffizienten.

Tab. 2: Henry-Koeffizienten verschiedener atmosphärischer Spurengase

Gas	T/K	K_h / $M \cdot atm^{-1}$	Referenz
HCl	295	$2.58 \cdot 10^6$ [a]	Marsh und McElroy (1985)
	295	$2.04 \cdot 10^6$ [a]	Clegg und Brimblecombe (1986)
SO_2	298	1.2	Hoffman und Cantrell (1985)
O_3	298	$1.1 \cdot 10^{-2}$	Kozak-Channing und Heltz (1983)
OH	298	25[b]	Kläning et al. (1985)
	298	200[b]	Hoffmann (1986)
	298	$9.0 \cdot 10^3$[b]	Chang (1985)
	298	$1.0 \cdot 10^5$[b]	Chameides (1984)
H_2O_2	293	$1.42 \cdot 10^5$	Yoshizumi et al. (1984)
	298	$6.9 \cdot 10^4$	Hwang und Dasgupta (1985)
	298	$7.4 \cdot 10^4$	Lind und Kok (1986)
HO_2	298	$1.2 \cdot 10^3$[b]	Schwartz (1984)
NO	298	$1.9 \cdot 10^{-3}$	Schwartz und White (1981)
NO_2	295	$7.0 \cdot 10^{-3}$	Lee und Schwartz (1981)
	298	$1.2 \cdot 10^{-2}$	Schwartz und White (1981)
NO_3		$0.03 - 2.1 \cdot 10^5$[b]	s. Text
N_2O_5		$\geq 2.1 \cdot 10^5$[b]	s. Text
HNO_3	298	$2.1 \cdot 10^5$	Schwartz und White (1981)
HONO	298	49	Schwartz und White (1981)
	295	60	Park und Lee (1988)
PAN	295	3.5	Lee (1984), Kames et al. (1990)

[a] $M^2 \cdot atm^{-1}$ [b] berechnet bzw. abgeschätzt

2.4.2 Der Massenakkommodationskoeffizient

Der Massenakkommodationskoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Molekülstöße mit einer Oberfläche, die zu einem Phasenübergang führen, zur Gesamtzahl der Stöße mit der Oberfläche. Bei der Absorption von Spurengasen an Aerosolen oder Wolkentropfen ist der Massenakkommodationskoeffizient der ratenlimitierende Parameter, wenn er kleiner als 10^{-2} ist (s. Abb. 3). Für größere Werte ist der Transport durch Gasphasendiffusion der limitierende Schritt. Für kleinere Werte als etwa 10^{-6} werden heterogene Prozesse im Vergleich zu Prozessen in der Gasphase in der Regel unwichtig (Chameides 1984; Gardner et al. 1987; Lee und Tang 1988). Tabelle 3 gibt eine Übersicht über Massenakkommodationskoeffizienten atmosphärischer Spurengase auf verschiedenen Oberflächen. Der Wert für NO_3 von $\leq 3.6 \cdot 10^{-4}$ wurde nicht direkt bestimmt, sondern indirekt aus Änderungen in der Stöchiometrie der NO_x- und O_3-Verluste in einer Reaktionskammer bei Einleitung feuchten Aerosols abgeschätzt.

2.5 NO_3-Messungen in der Atmosphäre

Das NO_3-Radikal wurde von Noxon et al. (1978) in der Atmosphäre entdeckt. Messungen der NO_3-Konzentrationen in der Troposphäre wurden von Noxon et al. (1980, 1983) und Platt et al. (1980, 1981, 1982, 1984, 1990a) mittels Langpfadabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Abb. 4 zeigt einen typischen Verlauf der NO_3-Konzentration während der Nacht. Das NO_3-Radikal wird sofort nach Sonnenuntergang gebildet. Während der Nacht steigt die Konzentration langsam an. Die Konzentration kann nachts Werte bis zu 350 ppt erreichen. Bei Sonnenaufgang sinkt die NO_3-Konzentration sehr schnell unter die Nachweisgrenze von einigen ppt. Aus ihren Messungen berechneten Platt et al. (1980, 1984, 1990) unter Annahme eines stationären Zustands zwischen Bildung und Verlusten eine durchschnittliche Lebensdauer des NO_3-Radikals.

$$\tau(NO_3) = \frac{[NO_3]}{k_1 \cdot [NO_2] \cdot [O_3]} \tag{2.5}$$

Diese Lebensdauer schließt alle Verlustprozesse von NO_3 und, wegen des sich schnell einstellenden Gleichgewichtes zwischen NO_2, NO_3 und N_2O_5 (R4+, R4–), auch solche von N_2O_5 ein.

Tab. 3: Massenakkommodationskoeffizienten verschiedener atmosphärischer Spurengase

Gas	Oberfläche	T/K	γ	Referenz
HCl	Eis	200	$0.4^{+0.6}_{-0.2}$	Leu (1988a)
	H_2O		$\geq 0.01 - 0.02$	Kirchner et al. (1990)
	H_2O	274	$0.177^{+0.024}_{-0.017}$	Van Doren et al. (1990)
		294	$0.064^{+0.012}_{-0.008}$	Van Doren et al. (1990)
	H_2O	283	0.144 ± 0.022	Watson et al. (1990)
SO_2	H_2SO_4	300	$< 10^{-6}$	Baldwin und Golden (1979)
	H_2O	295	$\geq 0.054 \pm 0.006$	Gardner et al. (1987)
	H_2O	273	0.11 ± 0.02	Worsnop et al. (1989)
O_3	H_2SO_4	300	$< 10^{-6}$	Baldwin und Golden (1979)
	Na_2SO_3		$(5.3 \pm 0.4)10^{-4}$	Lee und Tang (1986)
OH	H_2SO_4	295	$(4.9 \pm 0.5)10^{-4}$	Baldwin und Golden (1980)
H_2O_2	H_2SO_4	300	$7.8 \cdot 10^{-4}$	Baldwin und Golden (1979)
	H_2O	273	0.18 ± 0.02	Worsnop et al. (1989)
HO_2	$LiNO_3$ und NH_4HSO_4[a]		> 0.2	Mozurkewich et al. (1987)
H_2O	H_2SO_4	300	≈ 0.002	Baldwin und Golden (1979)
	Eis	200	$0.3^{+0.7}_{-0.1}$	Leu (1988a)
	H_2O		0.036	Pruppacher und Klett(1978)
	H_2O		$0.35 - 1$	Mills und Seban (1967)
NO	H_2SO_4	300	$< 10^{-6}$	Baldwin und Golden (1979)
NO_2	H_2SO_4	300	$< 10^{-6}$	Baldwin und Golden (1979)
	0.05n NaOH +Hydrochinon	273	$(6.3 \pm 0.7)10^{-4}$	Lee und Tang (1988)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Gas	Oberfläche	T/K	γ	Referenz
NO_3	$NaCl/MgCl_2$[a]	298	$\leq 3.6 \cdot 10^{-4}$	Verhees (1986)
N_2O_5	H_2SO_4	300	$\geq 3.8 \cdot 10^{-5}$	Baldwin und Golden (1979)
	H_2SO_4	263	10^{-4}	Harker und Strauss (1981)
	H_2SO_4 40%	215	0.12	Hanson und Ravishankara
	H_2SO_4 60%	215	0.14	(1991)
	H_2SO_4 70%	220	0.10	Hanson und Ravishankara
	H_2SO_4 75%	230	0.10	(1991)
	Aktivkohle		0.003	Brouwer et al. (1986)
	NH_4HSO_4 [a]	274	0.09	Mozurkewich und Calvert
	NH_4HSO_4 [a]	293	0.05	(1988)
	NaCl [a]	292	0.03	Zetzsch und Behnke (1992)
	H_2O		≥ 0.005	Kirchner et al (1990)
	H_2O	271	0.061 ± 0.004	Van Doren et al. (1990)
	H_2O	282	0.040 ± 0.005	Van Doren et al. (1990)
	Eis	195	0.028 ± 0.011	Leu (1988b)
HNO_3	H_2SO_4	300	$\geq 2.4 \cdot 10^{-4}$	Baldwin und Golden (1979)
	Eis	200	$0.3^{+0.7}_{-0.1}$	Leu (1988a)
	75% H_2SO_4	230	0.002	Tolbert et al. (1988)
	96.5% H_2SO_4	295	0.004	Tolbert et al. (1988)
	H_2O		≥ 0.01	Kirchner et al. (1990)
	H_2O	268	$0.193^{+0.021}_{-0.016}$	Van Doren et al. (1990)
	H_2O	293	$0.07^{+0.020}_{-0.017}$	Van Doren et al. (1990)
HONO	H_2O		≥ 0.005	Kirchner et al. (1990)
PAN	0.1m LiOH		> 0.001	Kirchner et al. (1990)

[a] Aerosole

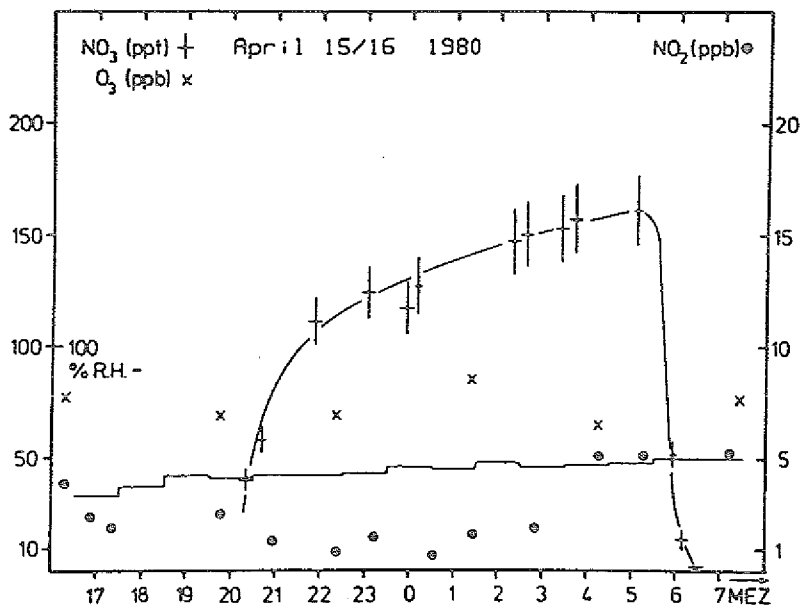


Abb. 4: Typischer Verlauf des NO_3-Mischungsverhältnisses während einer Nacht in Deuselbach (+). Weiterhin dargestellt ist der Verlauf des NO_2- (•) und O_3-Mischungsverhältnisses (x) und die relative Feuchte (—).(Platt et al. 1981)

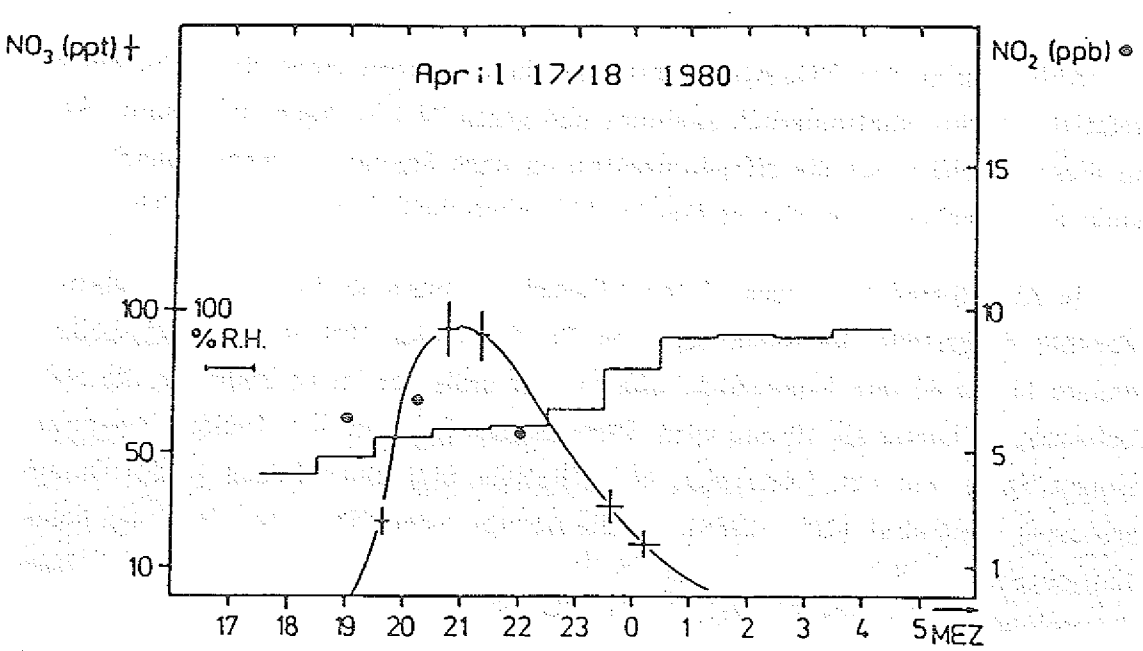


Abb. 5: Verlauf des NO_3-Mischungsverhältnisses während einer Nacht in Deuselbach (+), in der die relative Feuchte (—) kontinuierlich zunimmt und gegen 24 Uhr Nebel aufkommt. Weiterhin dargestellt ist der Verlauf des NO_2- (•) und O_3-Mischungsverhältnisses (x). (Platt et al. 1981)

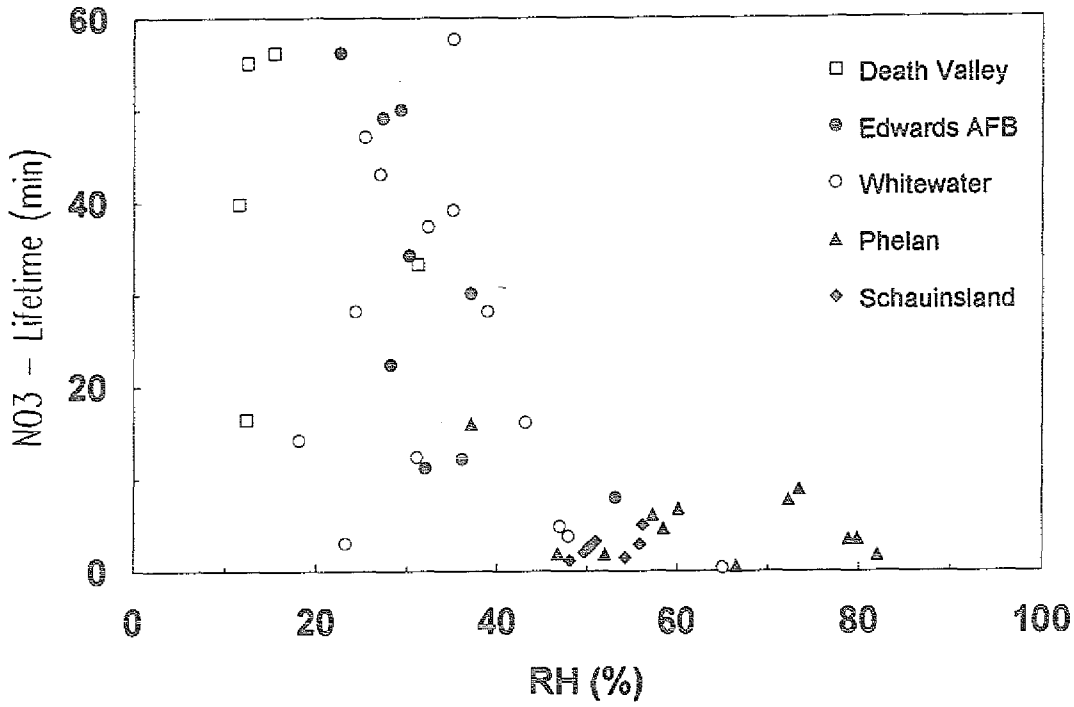


Abb. 6: Aus atmosphärischen Messungen nach Gleichung (2.5) berechnete NO_3-Lebensdauer als Funktion der relativen Feuchte (Mihelcic et al. 1992 nach Platt et al. 1984)

Abb. 5 zeigt den NO_3-Konzentrationsverlauf während einer Nacht, in der die relative Feuchte kontinuierlich zunimmt und gegen 24 Uhr Nebel aufkommt. Auch in dieser Nacht steigt die NO_3-Konzentration nach Sonnenuntergang zunächst an, sinkt aber, nachdem die relative Feuchte 55% überschritten hat, plötzlich ab.

In Abb. 6 sind die verschiedenen NO_3-Lebensdauern als Funktion der relativen Feuchte dargestellt. Bei einer relativen Feuchte unter 50% werden NO_3-Lebensdauern bis zu 60 min beobachtet, während für größere relative Feuchten die NO_3-Lebensdauer kürzer als 10 min wird. Diese Grenze fällt mit dem Deliqueszenzpunkt einiger Salze, wie z.B. $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3, zusammen (Tang 1980). Daraus schlossen Platt et al. (1981, 1984), daß die Abnahme der NO_3-Lebensdauer bei hoher Luftfeuchte möglicherweise auf die Reaktion von N_2O_5 bzw. NO_3 an feuchten Aerosoloberflächen zurückzuführen (R22, R26) ist.

$$N_2O_5 + H_2O_{(liq)} \longrightarrow 2\,NO_3^- + 2\,H^+ \qquad \text{(R22)}$$

und

$$NO_3 + H_2O_{(liq)} \longrightarrow NO_3^- \text{ oder andere Produkte} \qquad \text{(R26)}$$

3. Technischer Aufbau des Experimentes

Die NO_3-Radikale wurden in einem Strömungssystem durch Oxidation von NO mit einem Überschuß O_3 gemäß Reaktion (R9) und (R1) erzeugt. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abb. 7 gezeigt.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(R9)}$$

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{(R1)}$$

Das Ozon wurde mittels stiller elektrischer Entladung (Sorbios-Ozonisator ESG 001.2) in einem Fluß von 100 $ml \cdot min^{-1}$ (STP) O_2 erzeugt. Dieser Fluß wurde mit 2 $l \cdot min^{-1}$ (STP) N_2 gemischt. Das resultierende O_3-Mischungsverhältnis wurde mit einem UV-Photometer bei einer Wellenlänge von 253.7 nm (modifizierter Dasibi Ozone Analyser 1008 AH) bestimmt und betrug (225 ± 5) ppm.

Sowohl der Stickstoff (Reinheit 5.0) als auch der Sauerstoff (Reinheit 4.8) wurden durch ein auf 195 K (Trockeneis-Aceton-Gemisch) gekühltes Molekularsieb (Merck, Porendurchmesser: 5 Å) gereinigt.

Unmittelbar vor Reaktionskammer 2 (Kammer 1 diente der Gasreinigung, s.u.) wurde dem Gasstrom eine Mischung von 90 ppm NO in ultrareinem N_2 (Messer-Griesheim, Reinheit 6.0) bei Flußraten von 2.5 bis 10 $ml \cdot min^{-1}$ (STP) zugemischt. Die in Reaktionskammer 2 resultierende NO-Konzentration lag im Bereich von 100 – 500 ppb. Sie wurde regelmäßig mit einem Chemilumineszenz-Analysator (Tecan CLD 700 AL ppt) überprüft. Die Reaktionskammer war abgedunkelt, um die Photolyse von NO_3 (R2, R3) zu verhindern, und auf eine Temperatur von 393 K thermostatisiert, um die Bildung von N_2O_5 zu unterdrücken. Die Aufenthaltszeit der Gasmischung in Kammer 2 betrug 40 s bei einer Temperatur von 393 K und war damit 40 mal länger als die durch Reaktion (R1) bestimmte Zeitkonstante für die Konversion von NO_2 zu NO_3 (3.1).

$$\tau(NO_2) = \frac{1}{k_1 \cdot [O_3]} \qquad (3.1)$$

$$\tau(NO_2) \approx 1 \text{ s} \qquad \text{für 393 K}$$

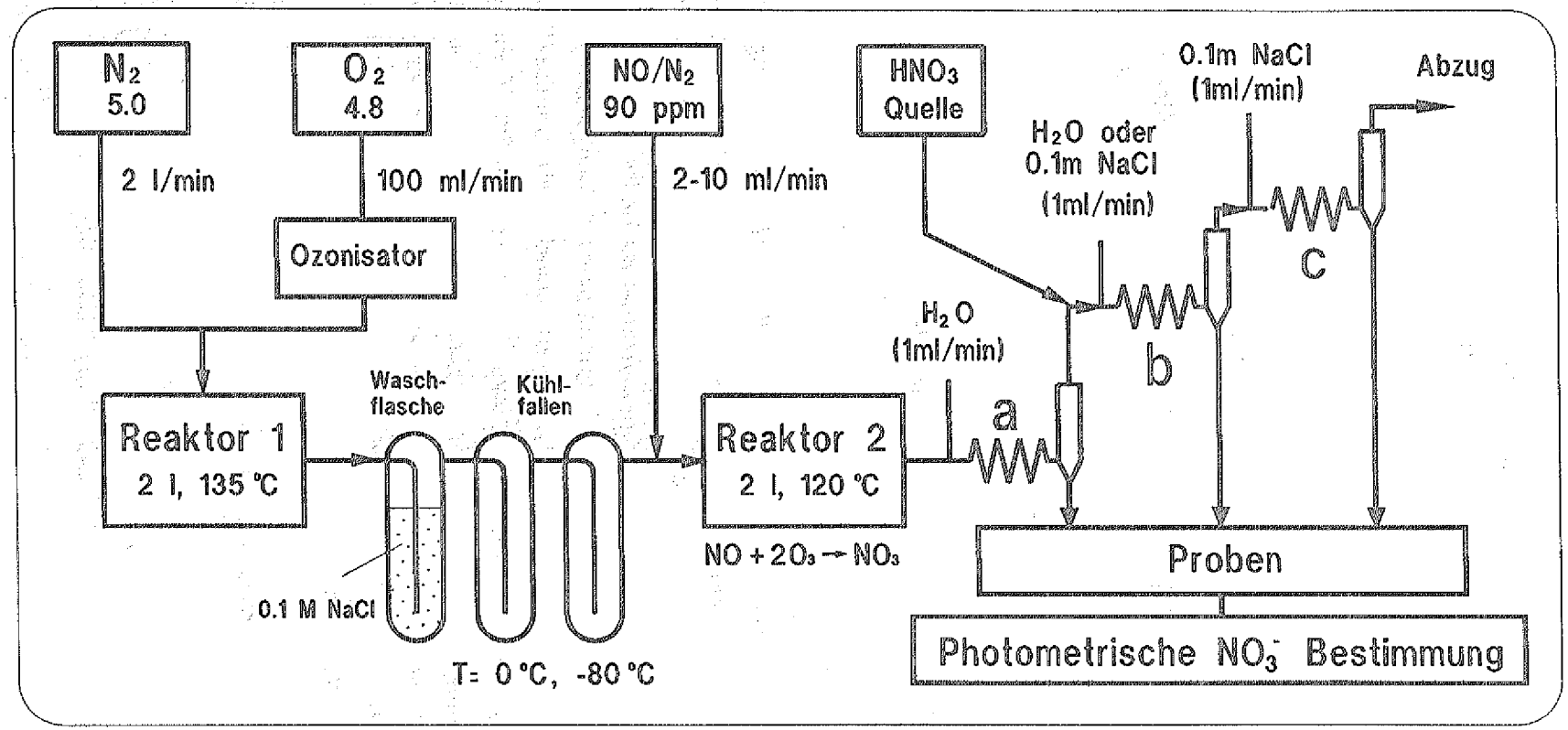


Abb. 7: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Reaktionskammer 1 und die mit 0.1 M NaCl-Lösung gefüllte Waschflasche, sowie die zwei Kühlfallen dienten zur Reinigung der Gasmischung. Die NO_3-Radikale wurden durch Oxidation von NO mit einem Überschuß von O_3 bei 393 K in Reaktionskammer 2 erzeugt. Die HNO_3-Quelle wurde für die Vergleichsmessungen bei der Bestimmung des Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3 verwendet.

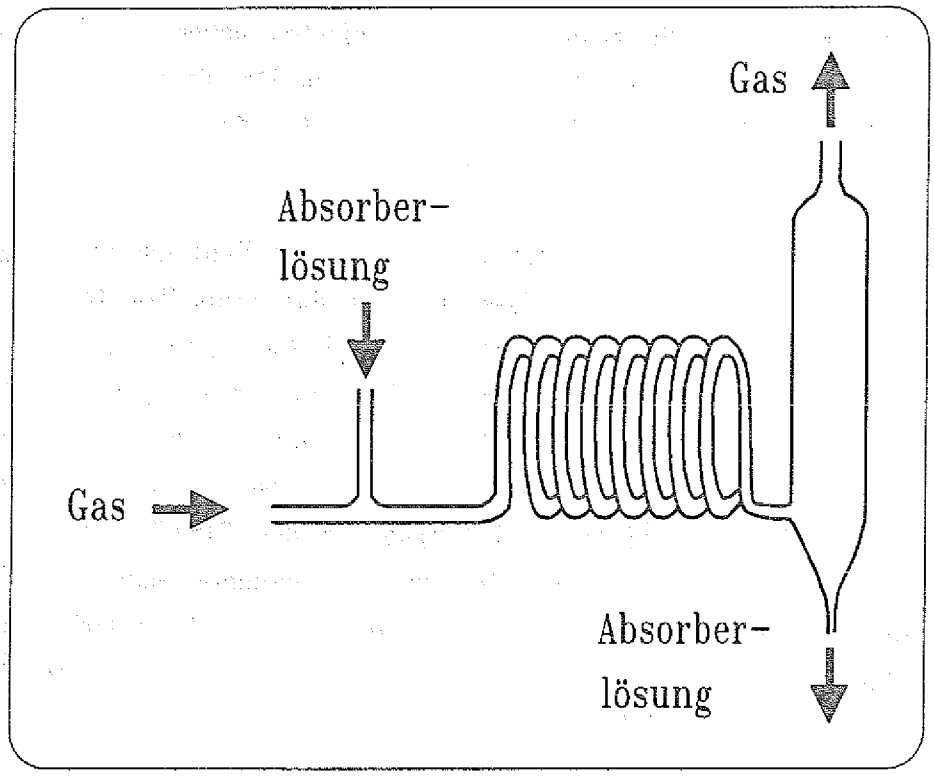


Abb. 8: Detailzeichnung des hier verwendeten spiralförmigen Denuders mit Gasabscheider (nach Lazrus et al. 1986)

Alle Gasflüsse wurden mit thermischen Massenflußreglern (Brooks 5850 TR) geregelt. Alle Teile der Apparatur, die mit NO_3 in Berührung kamen, bestanden aus Glas oder PFA (Galtek).

Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß trotz der oben beschriebenen Gasreinigung die NO_3-Ausbeute teilweise deutlich niedriger war als erwartet. Deshalb wurde eine Reinigungsstufe vor Reaktionskammer 2 geschaltet. Sie bestand aus einer weiteren Reaktionskammer (1), die auf eine höhere Temperatur (408 K) thermostatisiert war als Reaktionskammer 2. Anschließend strömte das Gasgemisch durch eine mit 0.1 M NaCl-Lösung gefüllte Waschflasche und durch zwei Kühlfallen bei 273 K und 195 K. In Reaktionskammer 1 wurden eventuell noch vorhandene reaktive Kontaminationen im Gasstrom durch O_3 aufoxidiert. In der Waschflasche wurden gut wasserlösliche Reaktionsprodukte, wie z.B. Säuren oder niedrige Aldehyde, die sonst mit NO_3 in der Gasphase oder mit dem gelösten NO_3 in den Denudern (s.u.) reagieren könnten, zurückgehalten. (Außerdem wurde eventuell

schon vorhandenes NO_3 durch Reaktion mit Cl^- in NO_3^- (R24) überführt und aus dem Gasstrom entfernt.) Die beiden Kühlfallen dienten neben der Entfernung weiterer Kontaminationen zur Trocknung des Gasstroms. Der Taupunkt hinter der letzten Kühlfalle lag bei < 200 K. Das entspricht bei Raumtemperatur einer relativen Feuchte von < 0.05 $^0/_{00}$.

Nach Verlassen der Reaktionskammer 2 strömte die Reaktionsmischung zur Bestimmung der Löslichkeit bzw. des Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3 durch eine Serie von drei spiralförmigen Denudern a, b und c (Abb.7), ähnlich den von Lazrus et al. (1986) und Lind und Kok (1986) zur Sammlung von H_2O_2 benutzten (Abb. 8). Der Fluß der wässrigen Absorberlösung wurde durch eine peristaltische Pumpe (Ismatec) geregelt und am Eingang jedes Denuders in den Gasstrom eingeleitet. (Der Gasstrom drückt die Flüssigkeit in den Denuder, so daß sich aufgrund der Reibung ein Flüssigkeitsfilm auf den Denuderwänden bildet.) Die Absorberlösung wurde hinter jedem Denuder in einem Abscheider mittels Gravitation vom Gasstrom abgetrennt und für die anschließende Analyse in Probenbehälter gepumpt. Transfer von Flüssigkeit von einem Denuder zum nächsten wurde nicht beobachtet (s. Kap. 6.1). Die Rolle der einzelnen Denuder bei der Bestimmung von K_h und γ wird bei der Durchführung der Versuche in Kapitel 5.1 und 6.1 diskutiert.

Der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 wurde relativ zu dem von HNO_3 bestimmt. Als HNO_3-Quelle diente ein Permeationsrohr. Es bestand aus einem mit einer Mischung aus 67%iger H_2SO_4 und 33%iger HNO_3 gefüllten Glasrohr von 40 cm Länge, durch das ein Teflonschlauch als Permeationsmembran geführt war. Die Permeationsrate von HNO_3 lag bei einer Temperatur von 301 K bei 0.2 $nmol \cdot s^{-1}$. Der HNO_3-Strom wurde zwischen Denuder a und b in den Hauptgasstrom geleitet.

Die gesammelten Flüssigkeitsproben wurden mit einer automatisierten kolorimetrischen Methode (modifizierte Gries-Reaktion; Meixner et al. 1985) auf ihren NO_3^--Gehalt untersucht. Da die Farbreaktion spezifisch für Nitrit ist, wird das Nitrat vorher an mit Kupfer beschichtetem Cadmium-Granulat reduziert. Der Nitratgehalt einer Probe ergibt sich dann aus einer Differenzmessung. Allerdings konnte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten in den Proben, wie theoretisch erwartet, kein Nitrit nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze für die Nitratbestimmung lag, abhängig vom Zustand der Cadmiumsäule, zwischen 50 und 100 $nmol \cdot l^{-1}$. Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde durch Messung von Maß-

lösungen bestimmt (alle 1 – 2 h, bzw. nach jeder zehnten Probe). Die maximale Änderung der Empfindlichkeit über die Dauer einer Versuchsreihe betrug 5%. Die Empfindlichkeit für jede Probe wurde durch eine Regressionsanalyse der Standards bestimmt. Einschließlich des Fehlers der Maßlösungen (1%) ergibt sich daraus eine Unsicherheit der Nitratbestimmung von < 2% bzw. 50 – 100 $nmol \cdot l^{-1}$. Wie in Kapitel 5.2.2 bzw. 6.2.3 gezeigt wird, tragen diese Fehler nur unwesentlich zum Gesamtfehler bei der Bestimmung des Henry- bzw. Massenakkommodationskoeffizienten bei.

Bei der hier gewählten Methode zur Erzeugung von NO_3-Radikalen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen NO_2, NO_3 und N_2O_5 ein (R4+, R4–). Wie in Kapitel 5 und 6 beschrieben, wird die Konzentration des im Wasser gelösten NO_3 nicht direkt, sondern indirekt nach Umwandlung zu NO_3^- bestimmt. Da N_2O_5 sehr gut löslich ist, einen großen Massenakkommodationskoeffizienten hat und im Wasser vollständig zu NO_3^- dissoziiert, führt die Anwesenheit von N_2O_5 im Gasgemisch zu einer Überschätzung bei der Bestimmung von $K_h(NO_3)$ und $\gamma(NO_3)$.

Das System wurde deshalb bezüglich der NO_3-Ausbeute optimiert. Dazu wurde das Reaktionssystem mit Hilfe eines reaktionskinetischen Modells für verschiedene Temperaturen und O_3-Konzentrationen simuliert. Die Modellrechnungen wurden mit Hilfe des AERE-Harwell FACSIMILE-Programms (Curtis und Sweetenham 1985) durchgeführt. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die im Modell berücksichtigten Reaktionen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Anhang A zusammengefaßt. Abb. 9 zeigt die NO_2, NO_3 und N_2O_5-Zeitprofile für 298, 323 und 393 K für eine NO-Anfangskonzentration von 500 ppb und eine O_3-Konzentration von 225 ppm. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht auf der Seite von N_2O_5: 83% des eingesetzten NO finden sich im N_2O_5 wieder und nur 15% im NO_3. Bei 393 K dagegen beträgt der N_2O_5-Anteil am Gesamtstickstoff nur noch 0.1%, während die NO_3-Ausbeute auf 97% gestiegen ist. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für verschiedene NO-Anfangskonzentrationen und Temperaturen zusammengefaßt. Abb. 10 zeigt die NO_2, NO_3 und N_2O_5-Konzentrationsverläufe bei 393 K und einer NO-Anfangskonzentration von 500 ppb für O_3-Konzentrationen zwischen 10 und 500 ppm. Um nach 40 s NO_3-Konzentrationen > 95% bei einer Temperatur von 393 K zu erreichen, ist eine O_3-Konzentration von > 150 ppm notwendig.

Unter den für die Experimente gewählten Bedingungen (393 K und 225 ppm O_3) lag die NO_3-Ausbeute für die verschiedenen NO-Anfangskonzentrationen zwischen 97 und 99% und die N_2O_5-Konzentration unterhalb von 0.05%.

Tab. 4: Reaktionen im NO-O_3-System. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Anhang A zusammengestellt.

Nr.	Reaktion
R9	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
R1	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
R4+	$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$
R4–	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$
R5	$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$
R6	$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$
R7	$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$

Tab. 5: Relative Anteile der verschiedenen Stickstoffkomponenten am Gesamtstickstoff nach 40 s für eine O_3-Konzentration von 225 ppm

T [K]	298		323		393	
NO_0 [ppb]	100	500	100	500	100	500
$\frac{NO_2}{NO_0}$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03
$\frac{NO_3}{NO_0}$	0.33	0.16	0.94	0.64	0.99	0.97
$\frac{2 \cdot N_2O_5}{NO_0}$	0.66	0.83	0.05	0.34	$6 \cdot 10^{-5}$	0.001
$\frac{2 \cdot N_2O_5}{NO_3}$	1.98	5.26	0.05	0.53	$6 \cdot 10^{-5}$	0.001

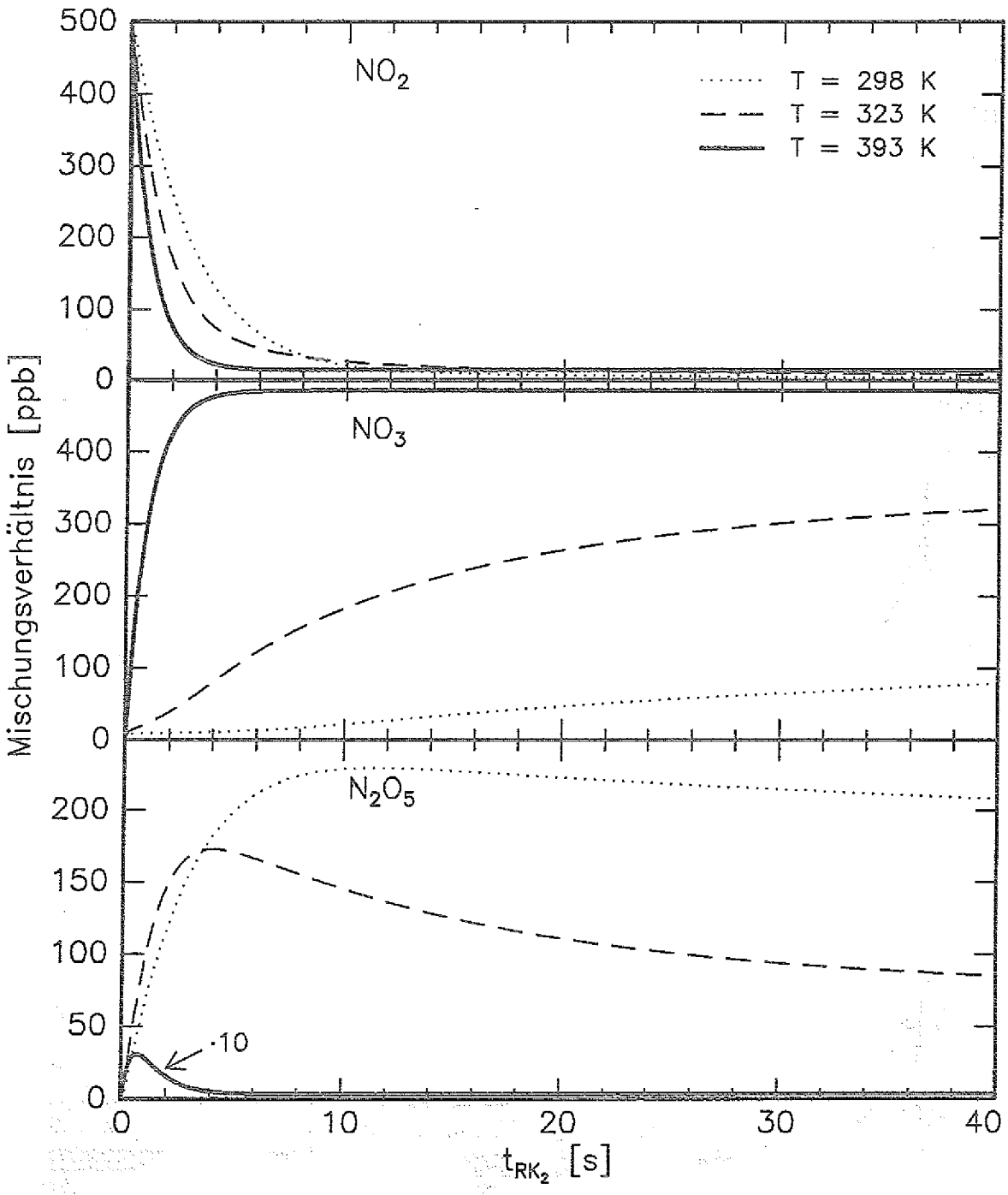


Abb. 9: Berechnete NO_2-, NO_3- und N_2O_5-Konzentrationsverläufe als Funktion der Aufenthaltszeit in Reaktionskammer 2 für T = 298, 323 und 393 K. Die NO-Anfangskonzentration betrug 500 ppb und die O_3-Konzentration 225 ppm.

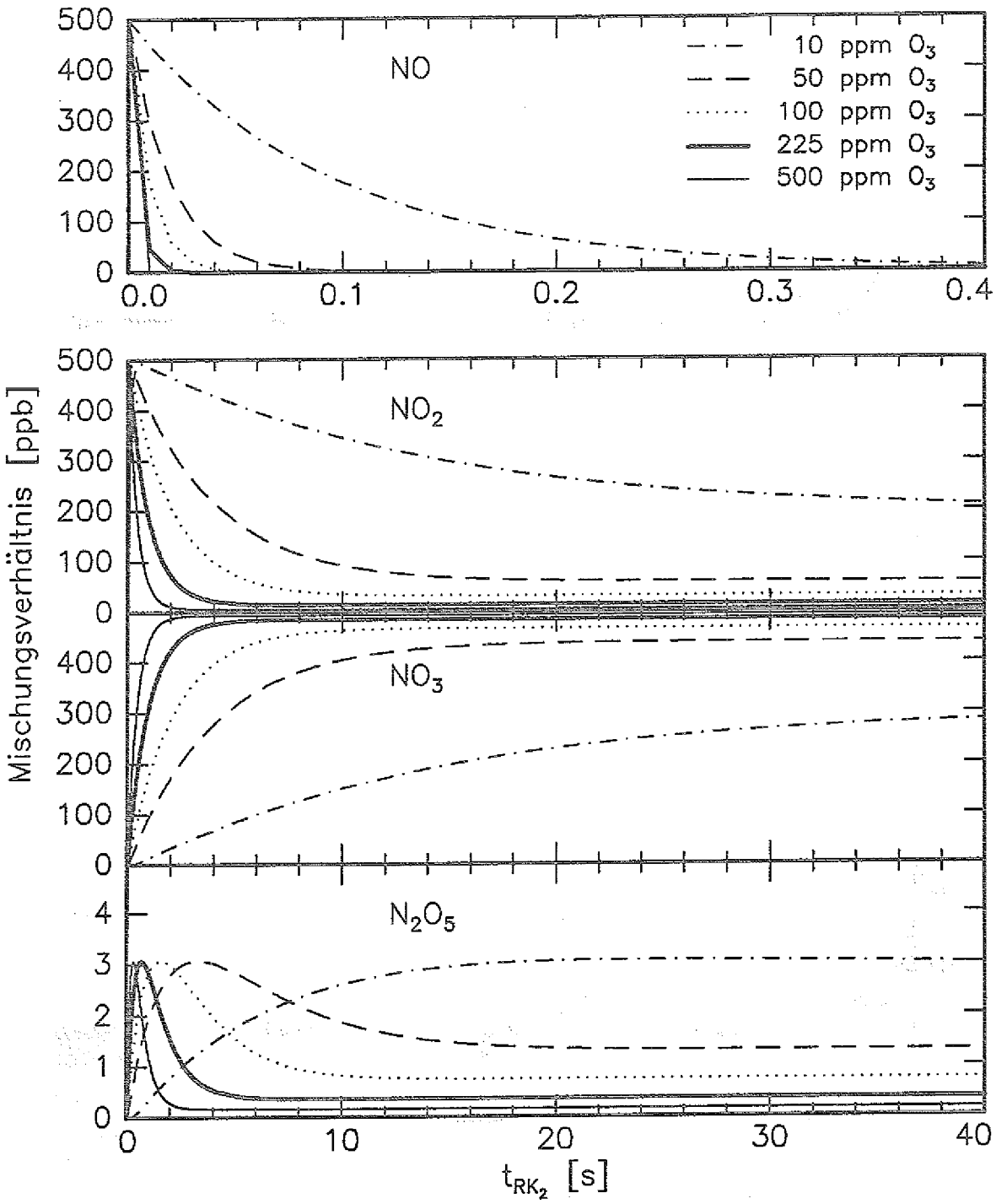


Abb. 10: Berechnete NO_2-, NO_3- und N_2O_5-Zeitprofile bei 393 K als Funktion der O_3-Konzentration. Die NO-Anfangskonzentration betrug 500 ppb.

4. Mathematische Beschreibung des Gas/Flüssigkeit-Austausches in einem Denuder

Aus der kinetischen Gastheorie ist die Zahl der Zusammenstösse von Gasmolekülen mit einer planaren Oberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit gegeben durch

$$Z = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \cdot \frac{N}{V} \tag{4.1}$$

mit: $\bar{v}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit
N = Anzahl der Gasmoleküle
V = Gasvolumen

Der Fluß F_+ einer Spezies X durch die Gas/Flüssigkeit-Grenzschicht ist dann gegeben durch die Anzahl der Zusammenstösse mit der Oberfläche, die zu einem Phasenübergang führen (4.2).

$$F_+ = \gamma \cdot Z = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \cdot \gamma \cdot \frac{N_x}{V_x} \tag{4.2}$$

mit: γ = Massenakkommodationskoeffizient

Findet an der Oberfläche eine signifikante Absorption der Gasmoleküle statt, wird durch die damit einhergehende Impulsübertragung die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung so gestört, daß eine Nettogeschwindigkeit der Gasmoleküle in Richtung auf die Oberfläche resultiert. Die sich daraus ergebende Zunahme der Anzahl der Wandstösse führt zu einer scheinbaren Zunahme des beobachteten Massenakkommodationskoeffizienten. Nach Motz und Wise (1960) muß daher in (4.2) γ durch den Term $\gamma^* = \gamma/(1+\gamma/2)$ ersetzt werden. Diese Korrektur ist nur für Werte des Massenakkommodationskoeffizienten nahe bei Eins von Bedeutung. In reinen Gasen beträgt sie für einen Massenakkommodationskoeffizienten von 10^{-2} nur noch 0.5%. In verdünnten Gasen kann die Korrektur grundsätzlich vernachlässigt werden, wenn der effektive Massenakkommodationskoeffizient klein gegen Eins ist, d.h. das Mischungsverhältnis der absorbierbaren Komponenten klein ist. Da in den hier beschriebenen Experimenten die absorbierbaren Komponenten (NO_3 und HNO_3) nur in Mischungsverhältnissen von einigen hundert ppb vorlagen, wird diese Korrektur im folgenden vernachlässigt.

Mit dem Idealgasgesetz $p \cdot V = n \cdot RT$ und $n = N/L$ folgt aus (4.2)

$$F_+ = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \cdot \gamma \cdot \frac{p_X \cdot L}{RT} = v_+ \cdot \frac{p_X \cdot L}{RT} \tag{4.3}$$

mit: p_X = Partialdruck der Spezies X
v_+ = mittlere makroskopische Eintrittsgeschwindigkeit
L = Loschmidtsche Zahl
RT = Molvolumen

Der Fluß der absorbierten Gasmoleküle aus der flüssigen Phase zurück in die Gasphase kann analog zu (4.3) definiert werden als

$$F_- = v_- \cdot \frac{N_{X(aq)}}{V_{fl}} = v_- \cdot L \cdot [X_{(aq)}] \tag{4.4}$$

mit: v_- = mittlere makroskopische Austrittsgeschwindigkeit
V_{fl} = Flüssigkeitsvolumen
$N_{X(aq)}$ = Anzahl der Moleküle der Spezies X in der flüssigen Phase
$[X_{(aq)}]$ = Konzentration der Spezies X in der flüssigen Phase

Die Geschwindigkeiten v_+ und v_- sind über den Henry-Koeffizienten K_h gekoppelt. Im Phasengleichgewicht gilt:

$$F_- = F_+$$

d.h.

$$v_- \cdot L \cdot [X_{(aq)}] = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \cdot \gamma \cdot \frac{p_X \cdot L}{RT} \tag{4.5}$$

Und mit der Definition für den Henry-Koeffizienten

$$K_h = \frac{[X_{(aq)}]}{p_X} \tag{2.4}$$

ergibt sich für v_-

$$v_- = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \cdot \gamma \cdot \frac{1}{RT \cdot K_h} \tag{4.6}$$

Experimentell ist es nicht möglich, die beiden Prozesse zu trennen, d.h. es wird der Nettofluß bestimmt (4.7).

$$F_{net} = F_+ - F_- = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \cdot \gamma \cdot \frac{L}{RT} \cdot (p_x - \frac{[X_{(aq)}]}{K_h}) \tag{4.7}$$

Informationen über γ erhält man nur, wenn das System weit vom Gleichgewicht entfernt ist ($F_- << F_+$). Andererseits muß zur Bestimmung von K_h das Gleichgewicht für das gesamte System eingestellt sein ($F_{net} = 0$). Experimente zur Bestimmung von γ oder K_h erfordern deshalb unterschiedliche experimentelle Bedingungen. Diese können aus den Zeitkonstanten des Gas/Flüssigkeit-Austausches abgeschätzt werden.

Aus Betrachtungen der kinetischen Gastheorie durch Danckwerts (1970) leiteten Schwartz und Freiberg (1981) die charakteristische Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes an der Phasengrenze, τ_e,ab. Sie hängt sowohl von K_h als auch von γ ab und reicht von Mikrosekunden für Gase mit kleiner Löslichkeit bis zu Sekunden für Gase mit großer Löslichkeit.

$$\tau_e = D_{aq} \cdot \left[\frac{4K_h \cdot RT}{\bar{v} \cdot \gamma}\right]^2 \tag{4.8}$$

mit: D_{aq} = Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase

Nach der Einstellung des Gleichgewichtes in der Grenzschicht wird die Einstellung des Phasengleichgewichtes für das Gesamtsystem sowohl in der Flüssigkeit als auch in der Gasphase durch Diffusion bestimmt. Die charakteristische Zeit für die Diffusion ergibt sich näherungsweise aus dem mittleren Verschiebungsquadrat (4.9) und der Einstein-Beziehung für den Diffusionskoeffizienten (4.10).

$$\overline{x^2} = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \cdot \tau \tag{4.9}$$

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \tag{4.10}$$

mit: η = Viskosität
τ = Beobachtungsdauer
k = Boltzmann-Konstante

In dem quasi-planaren Flüssigkeitsfilm auf der Denuderwand gilt für die Diffusionszeit τ_a

$$\tau_a = \frac{s^2}{2D_{aq}} \tag{4.11}$$

mit: s = Dicke des Flüssigkeitsfilms
D_{aq} = Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase

Entsprechend ist die charakteristische Zeit für die Diffusion in der Gasphase zur Wand eines zylindrischen Rohres näherungsweise gegeben durch (4.12).

$$\tau_g = \frac{(r_0/2)^2}{2D_g} \tag{4.12}$$

mit: r_0 = Rohrradius
D_g = Diffusionskoeffizient in der Gasphase

Mit den für dieses Experiment spezifischen Daten ergibt sich:

$$\tau_e(NO_3) = 5 \text{ ms}$$

$$\tau_a(NO_3) = 225 \text{ ms}$$

$$\tau_g(NO_3) \simeq 10 \text{ ms}$$

mit: $D_{aq} = 2 \cdot 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$ (Schwartz und Freiberg 1981)
$D_g = 0.1\ cm^2 \cdot s^{-1}$ (analog zu HNO_3; s. Tab. 10, Kap. 6.2.3)
$K_h \simeq 5\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (s. Kap. 5)

$\gamma \geq 10^{-3}$ (s. Kap. 6)
$s \simeq 3 \cdot 10^{-3}$ cm (s. Kap. 5)
$r_0 = 0.1$ cm

Aus den obigen Abschätzungen ergeben sich folgende experimentelle Randbedingungen für die Bestimmung des Henry-Koeffizienten und des Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3 unter Berücksichtigung der verwendeten Geometrie:

Um den Henry-Koeffizienten durch Messung der Konzentration in der Gas- und der flüssigen Phase am Ausgang des Denuders zu bestimmen, muß die Aufenthaltszeit des Wassers und der Gasmischung im Denuder lang im Vergleich zu τ_a bzw. zu τ_g sein. Dies wurde durch geeignete Wahl der Denuderlänge erreicht.

Für die Bestimmung von γ darf das Phasengleichgewicht an der Grenzfläche nicht erreicht werden. Wie (4.8) zeigt ist dies zunächst nur für Substanzen möglich, für die das Verhältnis K_h/γ so groß ist, daß die experimentelle Kontaktzeit wesentlich kürzer als τ_e ist. Im Fall von NO_3 ($K_h(NO_3) = 5$ mol·l^{-1}·atm^{-1}, $\gamma(NO_3) \geq 10^{-3}$, s. Kap. 5 und 6) müßte die Aufenthaltszeit des Wassers im Denuder kleiner als 5 ms sein. Die Einstellung des Phasengleichgewichtes kann allerdings durch Zugabe eines geeigneten Reaktanden in die Flüssigkeit verhindert werden. Die Konzentration des Reaktanden muß dabei so groß sein, daß die Abreaktion der gelösten Substanz in der Phasengrenzschicht schnell im Vergleich zu τ_e ist. Dieses Verfahren wurde von Mozurkewich et al. (1987) zur Bestimmung von $\gamma(HO_2)$ an Aerosoloberflächen angewendet. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung von $\gamma(NO_3)$ dieselbe Methode benutzt, indem als Absorberlösung 0.1 M NaCl verwendet wurde (R24). Die Cl^--Konzentration wurde so groß gewählt, daß die chemische Reaktionszeit wesentlich kürzer als τ_e ist. Unter diesen Bedingungen läßt sich der Massenakkommodationskoeffizient durch Messung der Konzentrationsänderung von gasförmigem NO_3 zwischen Eingang und Ausgang des Denuders ermitteln.

Die zeitliche Änderung der Konzentration in der Gasphase ist gegeben durch

$$-\frac{dC}{dt} = k_+ \cdot C \qquad (4.13)$$

Dabei ist k_+ eine makroskopische Geschwindigkeitskonstante 1.Ordnung für den Verlust des Gases an der Denuderwand. Vernachlässigt man zunächst die Diffusion in der Gasphase ($D_g = \infty$), so gilt:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{v_+ \cdot A}{V} \cdot C = \frac{2 \cdot v_+}{r_0} \cdot C \tag{4.14}$$

mit: A = Flüssigkeitsoberfläche
V = Gasvolumen
r_0 = Denuderradius

und mit (4.3):

$$-\frac{dC}{dt} = \gamma \cdot \frac{\bar{v}}{2r_0} \cdot C \tag{4.15}$$

Integration von (4.15) ergibt einen einfachen Ausdruck für die Transmission des Denuders (C/C_0) als Funktion von γ (4.16). Die Konversion von Zeit zu Länge (4.17) wurde hier gemacht, um konsistent mit der unten diskutierten Formulierung von Cooney et al. (1974) zu sein.

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot \bar{v} \cdot \pi \cdot r_0 \cdot l_b \cdot \phi_g^{-1}\right) \tag{4.16}$$

mit C_0 = Anfangskonzentration des Spurengases
C = Konzentration des Spurengases am Denuderausgang
ϕ_g = Volumenflußrate des Gases
l_b = Denuderlänge

$$dt = \frac{\pi \cdot r_0^2}{\phi_g} dl \tag{4.17}$$

Gleichung (4.16) liefert wegen der Vernachlässigung des Diffusionswiderstandes eine unteren Grenze für γ.

Die allgemeine Formulierung der Transmission eines Denuders erhält man durch Lösung der Diffusionsgleichung (4.18), die sich durch Analogiebetrachtungen aus der Navier-Stokes-Gleichung herleitet.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D_g \cdot \nabla C) - \nabla(u \cdot C) \tag{4.18}$$

mit u = Strömungsgeschwindigkeit

Führt man zur Anpassung an die Geometrie des Denuders Zylinderkoordinaten ein und nimmt für u ein laminares Strömungsprofil (4.20) an, ergibt sich

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_g\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial}{\partial r}\right] + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]C - u \cdot \frac{\partial}{\partial z}C \tag{4.19}$$

$$u = 2 \cdot \bar{u}\left[1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right] \tag{4.20}$$

wobei $\bar{u}$ die über den Querschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit ist.

Setzt man voraus, daß

- die Bedingungen für einen stationären Zustand erfüllt sind, d.h. $\partial C/\partial t = 0$
- der Denuder axialsymmetrisch ist, d. h. $\partial/\partial\varphi = 0$
- die axiale Diffusion im Vergleich zur axialen Konvektion vernachlässigbar ist, d.h. $D_g^z \cdot \partial^2 C/\partial z^2 << u_z \cdot \partial C/\partial z$

vereinfacht sich (4.19) zu

$$u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D_g \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial C}{\partial r}\right] \tag{4.21}$$

Durch Einführung der dimensionslosen Größen

$$z^* = l_b \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{D_g^0}{\phi_g} \cdot \left[\frac{T}{T_0}\right]^{\alpha-1} \tag{4.22}$$

mit: D_g^0 = Diffusionskoeffizient bei STP
$T_0 = 273$ K
$\alpha \simeq 2$ (Murphy und Fahey 1987)

und

$$r^* = \frac{r}{r_0} \tag{4.23}$$

ergibt sich für die Differentialgleichung die dimensionslose Form

$$(1-r^{*2})\,\frac{\partial C}{\partial z^*} = \frac{1}{r^*}\,\frac{\partial}{\partial r^*}\left[r^*\,\frac{\partial C}{\partial r^*}\right] \tag{4.24}$$

Mit der numerischen Lösung dieser Differentialgleichung haben sich mehrere Autoren beschäftigt (Gormley und Kennedy 1949; Sideman et al. 1964/1965; Davis 1973; Cooney et al. 1974). Die daraus resultierende Lösung ist die sog. Cooney-Kim-Davis-Gleichung ((4.25), Cooney et al. 1974).

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = B_1\cdot\exp(-\Lambda_1^2\cdot z^*) + B_2\cdot\exp(-\Lambda_2^2\cdot z^*) + B_3\cdot\exp(-\Lambda_3^2\cdot z^*) + \ldots \tag{4.25}$$

C wurde durch $\overline{C}$ ersetzt, weil die Konzentration am Ausgang nicht homogen über den Rohrradius ist.

Die Parameter Λ_i sind die Eigenwerte der dimensionslosen charakteristischen Diffusionsgleichung (4.24). Sowohl die Eigenwerte Λ_i als auch die Koeffizienten B_i sind Funktionen der Sherwood Zahl N_{shw} (4.26), die ihrerseits vom Diffusionskoeffizienten und Massenakkommodationskoeffizienten abhängt.

$$N_{shw} = \frac{\overline{v}\cdot r_0}{4\cdot D_g}\cdot\frac{\gamma}{1-\gamma/2} \tag{4.26}$$

Λ_i und B_i wurden von Murphy und Fahey (1987) für verschiedene Werte der Sherwood-Zahl berechnet (Anhang C).

Für den Extremfall, daß $\gamma = 1$ wird und die Diffusion der ratenlimitierende Schritt, geht die Cooney-Kim-Davis Gleichung, (4.25), in die Gormley-Kennedy-Gleichung (Gormley und Kennedy 1949) über.

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = 0.8191\cdot\exp(-7.413\cdot z^*)+0.0975\cdot\exp(-44.61\cdot z^*)+0.0325\cdot\exp(-113.9\cdot z^*)+\ldots \tag{4.27}$$

Mit Hilfe der Cooney-Kim-Davis-Gleichung für die Transmission eines Denuders wird in Kapitel 6.3 der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 ermittelt.

5. Bestimmung des Henry-Koeffizienten von NO_3

Der Nachweis, daß mit der hier verwendeten Versuchsanordnung reines NO_3 erzeugt werden kann, wurde in Vorversuchen mit Hilfe von Matrix-Isolation und ESR-Spektroskopie (MIESR) geführt. Mit MIESR lassen sich die paramagnetischen Substanzen NO_2, NO_3, HO_2 und organische Peroxiradikale nachweisen (Mihelcic et al. 1985, 1990).

Bei den ersten Experimenten lag die NO_3 Ausbeute unter 10%. Außerdem wurden hinter Reaktionskammer 2 vergleichbare Konzentrationen von NO_2 und insbesondere von Peroxiradikalen gefunden. Aus diesem Grund wurde die in Kapitel 3 beschriebene Nachreinigung (Reaktionskammer 1 und nachgeschaltete Kühlfallen) eingebaut und die MIESR-Messung wiederholt. Bei diesem Versuch wurde eine NO-Konzentration von 123 ppb verwendet. Die MIESR-Messungen ergaben vor Denuder a eine NO_3-Konzentration von 80.5 ppb und hinter Denuder a eine NO_3-Konzentration von 50 ppb. Die Konzentrationen von NO_2 und RO_2 lagen vor und hinter Denuder a unterhalb der Nachweisgrenze von 0.01 ppb. Die in Denuder a bestimmte (blindwertkorrigierte) Nitratkonzentration entsprach einem NO_y-Mischungsverhältnis von 70 ppb. Somit läßt sich aus diesem Versuch folgendes ableiten: Vor Denuder a lagen 65% des eingesetzten NO in Form von NO_3 vor. Die Summe aus dem in Denuder a absorbierten NO_3^- und dem hinter dem Denuder noch vorliegenden NO_3 ergibt 120 ppb, d.h. 97.6% des eingesetzten NO. Hinter Denuder a war demnach nur noch NO_3 vorhanden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau NO_3-Radikale erzeugt und von störenden Stickstoffverbindungen, wie N_2O_5 und HNO_3, gereinigt werden können. Allerdings schwankte die NO_3-Ausbeute (hinter Denuder a) sehr stark. Sie lag für die verschiedenen Versuchsreihen zwischen 6 und 70% des eingesetzten NO (s. Kap. 5.2.1 und 6.2.1).

5.1 Beschreibung der Experimente

Die Experimente zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten von NO_3, $K_h(NO_3)$, wurden mit einem System in Reihe geschalteter Denuder durchgeführt (s. Abb. 7, Kap. 3).

Wie in Kapitel 4 beschrieben ergibt sich der Henry-Koeffizient aus der Gleichgewichtskonzentration von gelöstem NO_3 und dem Partialdruck von NO_3 in der Gasphase (2.4). Die Einstellung des Phasengleichgewichtes wurde in Denuder b durchgeführt. Das gelöste NO_3 wurde indirekt bestimmt, indem der Absorberlösung nach Einstellung des Gleichgewichtes und Trennung der Phasen hinter dem Gasabscheider eine 0.1 M NaCl-Lösung zugemischt wurde. Gemäß Reaktion (R24) wird $NO_{3(aq)}$ quantitativ in das stabile NO_3^- überführt. Die NO_3^--Konzentration wurde anschließend photometrisch bestimmt.

Der erste Denuder, Denuder a, hatte eine Länge von 100 cm. Als Absorberlösung wurde in diesem Denuder reines Wasser aus einer Milli-Q-Anlage benutzt. Er diente dazu, das in Reaktionskammer 2 gebildete N_2O_5 und, durch Reaktion von NO_3 und/oder N_2O_5 mit Restwasser, entstandenes HNO_3 zu absorbieren. Da sowohl N_2O_5 als auch HNO_3 in Wasser sehr gut löslich sind und große Massenakkommodationskoeffizienten haben, stören sie den Nachweis des in der flüssigen Phase befindlichen NO_3. Mit einer Länge von 100 cm absorbiert Denuder a, mit $\gamma(N_2O_5) = 0.05$ (Mozurkewich und Calvert 1988) und $\gamma(HNO_3) = 0.07$ (Van Doren et al. 1990), mehr als 98 % des vorhandenen N_2O_5 und HNO_3 (4.25, Kap. 4).

Denuder b, wurde zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten benutzt. Als Absorberlösung wurde in diesem Denuder ebenfalls reines Wasser verwendet. Hinter dem Gasabscheider wurde eine 0.1 M NaCl-Lösung zugemischt, um $NO_{3(aq)}$ für den photometrischen Nachweis in NO_3^- zu überführen.

Denuder c diente dazu, das in der Gasphase verbliebene NO_3 quantitativ zu absorbieren, um den NO_3-Partialdruck hinter Denuder b, der zur Berechnung des Henry-Koeffizienten benötigt wird, zu ermitteln. Als Absorberlösung wurde 0.1 M NaCl-Lösung verwendet. Denuder c hatte eine Länge von 120 cm, die bei einem Massenakkommodationskoeffizienten für NO_3 von $\gamma(NO_3) = 10^{-3}$ eine Absorption von $\geq$ 99.99% (s. Kap. 6) garantiert. Außerdem ermöglichte die quantitative Absorption des in der Gasphase verbliebenen NO_3 die Stickstoffbilanz zu überprüfen.

Zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten wurden folgende Experimente gemacht:

- Die Länge von Denuder b wurde zwischen 4.4 und 360.6 cm variiert.
- Die NO_3-Konzentration wurde zwischen 117 und 475 ppb variiert. Die Denuderlänge wurde bei diesen Experimenten konstant gehalten und betrug 100 cm.
- Es wurden zwei verschiedene Gasflüße (2100 und 4100 $ml \cdot min^{-1}$) verwendet.
- Der Fluß der Absorberlösung wurde zwischen 0.1 und 0.9 $ml \cdot min^{-1}$ variiert.

Vor und nach jeder Versuchsreihe wurden Experimente ohne Zumischung von NO unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, um den NO_3^--Blindwert des Systems zu bestimmen.

In einer separaten Versuchsreihe wurde die Aufenthaltszeit der Absorberlösung in den Denudern unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen ermittelt. Sie wurde aus der im Fließgleichgewicht im Denuder vorhandenen Wassermenge bestimmt. Während des Experimentes wurde dazu gleichzeitig der Gas- und Wasserfluß unterbrochen und der Denuder mit der darin enthaltenen Wassermenge gewogen. Die Aufenthaltszeit der Absorberlösung ergibt sich dann zu

$$t_a = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O) \cdot \phi(H_2O)} \tag{5.1}$$

mit: $m(H_2O)$ = Masse der im Denuder vorhandenen Wassermenge
$\rho(H_2O)$ = Dichte des Wassers
$\phi(H_2O)$ = Fluß der Absorberlösung

Aus der im Fließgleichgewicht vorhandenen Wassermenge läßt sich die mittlere Dicke des Wasserfilms an der Denuderwand berechnen.

$$\frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)} = \pi \cdot r_0{}^2 \cdot l_b - \pi \cdot (r_0 - s)^2 \cdot l_b$$

$$s = r_0 - \sqrt{r_0^2 - m \cdot (\pi \cdot \rho(H_2O) \cdot l_b)^{-1}} \tag{5.2}$$

mit: r_0 = Denuderradius
l_b = Denuderlänge
s = Dicke des Wasserfilms

Wie in Kapitel 5.2.2 (Abb. 16) gezeigt, wird t_a und damit die Filmdicke s nicht nur durch die Flußrate der Absorberlösung beeinflußt, sondern insbesondere durch die der Gasmischung. Je nach Versuchsbedingungen lag die nach (5.2) bestimmte Schichtdicke zwischen 10 und 35 μm. Tendentiell zeigte sich auch eine Zunahme der mittleren Schichtdicke mit der Länge der verwendeten Denuder. Wie in Kapitel 6.2 diskutiert, liegt die Ursache dafür in Turbulenzen in der Gasströmung, die mit zunehmender Denuderlänge abklingen.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Qualitätskontrolle

Zur Erläuterung der im folgenden verwendeten Symbolik sind in Abb. 11 die drei Denuder a, b, c nochmals schematisch dargestellt.

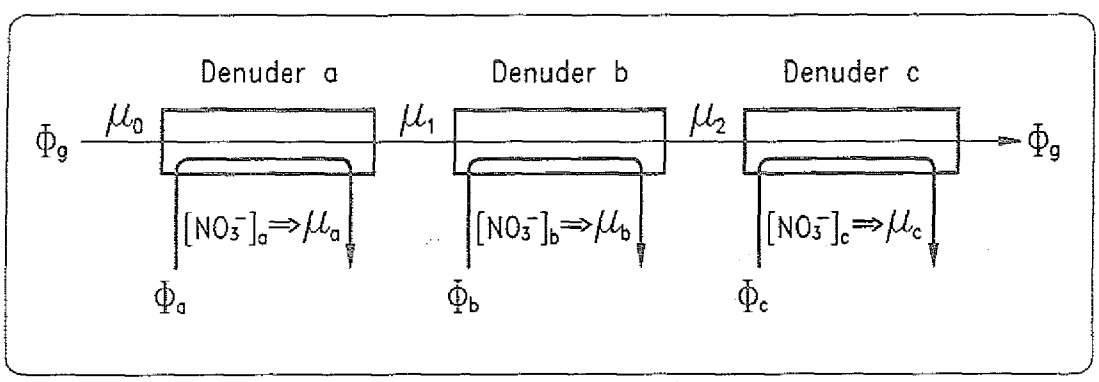


Abb. 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit ϕ_g: Flußrate der Gasmischung bei STP, ϕ_a, ϕ_b, ϕ_c: Flußrate der Absorberlösung in Denuder a, b, c und $[NO_3^-]_a$, $[NO_3^-]_b$, $[NO_3^-]_c$: gemessene Nitratkonzentration in Denuder a, b, c. μ_0, μ_1, μ_2 sind die Mischungsverhältnisse vor Denuder a, b, c. μ_a, μ_b, μ_c sind die aus der Nitratkonzentration in Denuder a, b, c berechneten Mischungsverhältnisse.

Die Flußrate der Gasmischung (bei STP) wird mit ϕ_g bezeichnet, die der Absorberlösung durch die drei verschiedenen Denuder mit ϕ_a, ϕ_b und ϕ_c. Da die Flüsse der Absorberlösung in den einzelnen Denudern leicht unterschiedlich waren, werden die in der Absorberlösung gemessenen NO_3^--Konzentrationen $[NO_3^-]_a$, $[NO_3^-]_b$, $[NO_3^-]_c$ gemäß (5.3) – (5.5) in die entsprechenden aus dem Gasstrom entfernten Mischungsverhältnisse umgerechnet. Diese werden mit μ_a, μ_b und μ_c bezeichnet. Das Mischungsverhältnis von NO_3 in der Gasphase vor den jeweiligen Denudern wird mit μ_0, μ_1 und μ_2 bezeichnet und berechnet sich nach (5.6 – 5.8). Die so berechneten Mischungsverhältnisse sind unabhängig von den gewählten Versuchsbedingungen.

$$\mu_a = \frac{RT}{\phi_g} \cdot \phi_a \cdot [NO_3^-]_a \tag{5.3}$$

$$\mu_b = \frac{RT}{\phi_g} \cdot \phi_b \cdot \alpha \cdot [NO_3^-]_b \tag{5.4}$$

$$\mu_c = \frac{RT}{\phi_g} \cdot \phi_c \cdot [NO_3^-]_c \tag{5.5}$$

$$\mu_0 = \mu_a + \mu_b + \mu_c \tag{5.6}$$

$$\mu_1 = \mu_b + \mu_c \tag{5.7}$$

$$\mu_2 = \mu_c \tag{5.8}$$

mit: $\alpha =$ Verdünnungsfaktor durch Zumischung von 0.1 M NaCl-Lösung hinter dem Gasabscheider ($\alpha \simeq 2$ (Kap. 5), $\alpha = 1$ (Kap. 6))

Die verschiedenen Versuchsparameter und die gemessenen Nitratkonzentrationen sowie die daraus abgeleiteten Grössen sind in Anhang D tabellarisch zusammengestellt.

Stickstoffbilanz

Um die Stickstoffbilanz zu überprüfen, wurde für jeden Versuch das aus dem gesammelten Nitrat berechnete μ_0 mit dem aus dem eingesetzten NO berechneten verglichen. Dieser Vergleich gibt Aufschluß darüber, ob das eingesetzte NO

quantitativ in wasserlösliche NO_y-Verbindungen[1] (NO_3, N_2O_5, HNO_3) umgesetzt wird, bzw. ob wasserlösliche NO_y-Verbindungen als Kontamination vorhanden sind. Nach den Modellrechnungen in Kapitel 3 sollte NO_y zu mehr als 97% aus NO_3 und weniger als 0.05% aus N_2O_5 bestehen. Der Anteil des wenig löslichen NO_2 in der Gasmischung sollte kleiner als 3% sein und damit kaum zur Massenbilanz beitragen.

In Abb. 12a ist das nach (5.6) berechnete μ_0 für alle Experimente in chronologischer Reihenfolge dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem aus dem eingesetzten NO berechneten μ_0. Wie man sieht, stimmt die Massenbilanz für alle drei verwendeten NO-Mischungsverhältnisse in erster Näherung recht gut.

Abb. 12b zeigt die zu den einzelnen Experimenten gehörigen Blindwerte. Diese wurden wie folgt ermittelt:

Für jede Versuchsreihe wurde der NO_3^--Gehalt des als Absorberlösung verwendeten Milli-Q-Wassers bzw. der 0.1 M NaCl-Lösung bestimmt. Außerdem wurde der Blindwert des gesamten Reaktions- und Sammelsystems bestimmt, indem vor und nach den eigentlichen Experimenten jeweils ein Versuch ohne Zumischung von NO gemacht wurde. Dabei sollte überprüft werden, ob z.B. im Ozongenerator stickstoffhaltige Verbindungen erzeugt werden, die durch die nachgeschaltete Gasreinigung nicht oder nur unzureichend zurückgehalten werden. Bei diesen Verunreinigungen muß es sich um Verbindungen mit kleiner Löslichkeit und niedrigem Dampfdruck, wie z.B. organische Nitrate, handeln, da Verbindungen wie NO_3, HNO_3 oder N_2O_5 bereits in den Waschflaschen oder in den Kühlfallen quantitativ absorbiert werden.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen lag der Blindwert in derselben Größenordnung wie der des verwendeten Wassers und war in allen drei Denudern etwa gleich hoch. Auch die Unterschiede zwischen den Blindwertbestimmungen vor und nach jeder Versuchsreihe waren nicht signifikant. Es läßt sich also feststellen, daß der Untergrund hauptsächlich durch Reste von Nitrat im Wasser verursacht wurde. Die beobachtete Streuung ist möglicherweise auf Unterschiede bei der Handhabung zurückzuführen. Da es nicht möglich war, einen individuellen Blindwert für jedes Einzelexperiment zu bestimmen, wurde zur Korrektur der Mittelwert aus allen Blindwertbestimmungen herangezogen. Gemittelt über alle Versuchsreihen lag der

---

[1]Unter NO_y versteht man die Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit der Oxidationsstufe >1.

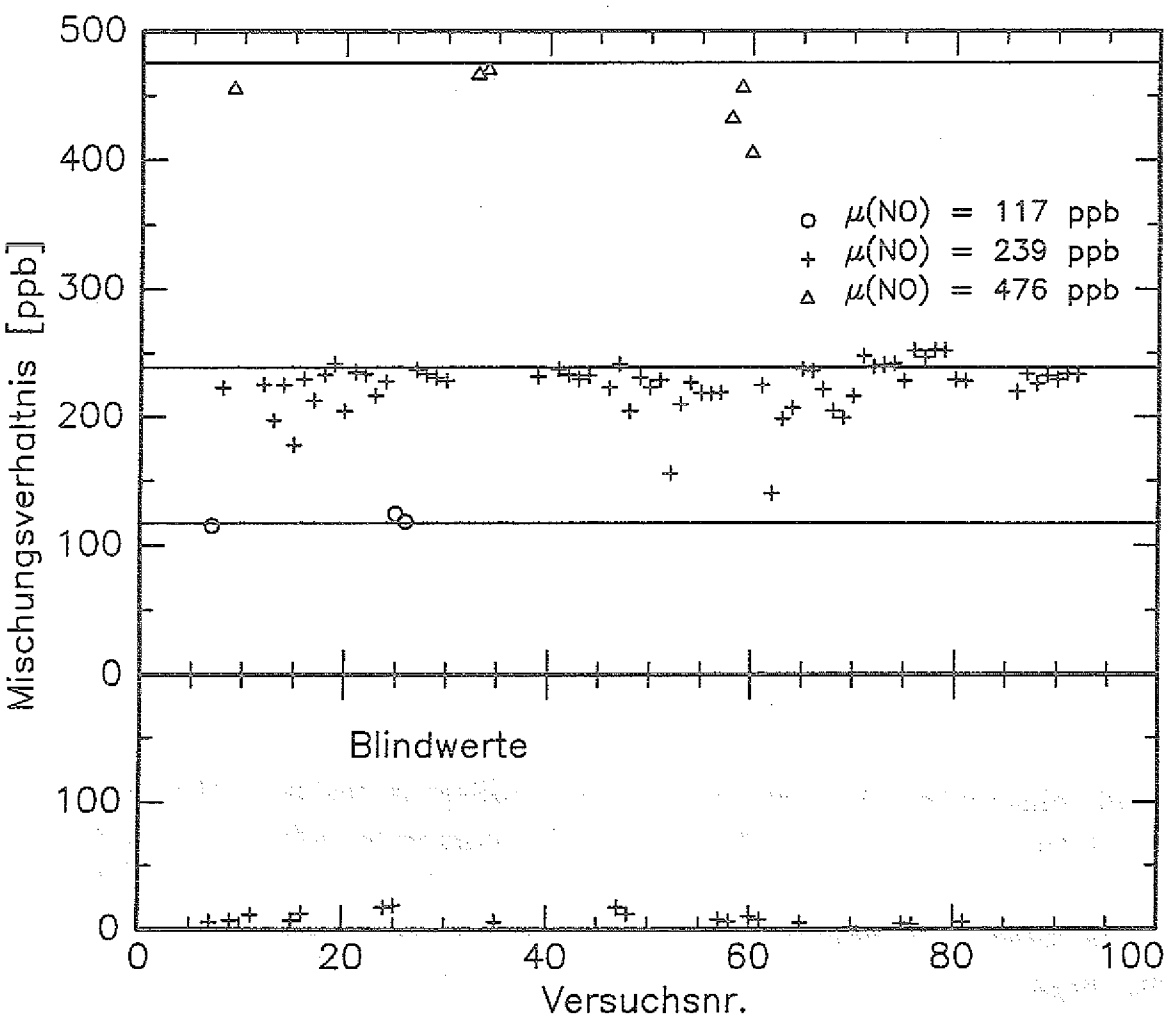


Abb. 12: a) NO_y-Mischungsverhältnis vor Denuder a für alle Experimente in chronologischer Reihenfolge. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem aus dem eingesetzten NO berechneten NO_y-Mischungsverhältnis. b) Blindwerte

Blindwert des Gesamtsystems bei (10.3 ± 4.6) ppb, was je nach Versuchsbedingungen 2 bis 8 % des eingesetzten NO entsprach.

In Tabelle 6 ist die Massenbilanz getrennt für die drei verwendeten NO-Mischungsverhältnisse dargestellt. Spalte 1 zeigt die mittleren NO-Mischungsverhältnisse. In Spalte 2 sind die nach (5.6) berechneten mittleren NO_y-Mischungsverhältnisse nach Durchführung der Blindwertkorrektur und in Spalte 3 die sich daraus ergebende Massenbilanz aufgeführt. Die letzten beiden Spalten zeigen zum Vergleich die entsprechenden Größen ohne Berücksichtigung des Blindwertes.

Tab. 6: Stickstoffbilanz, $\phi_g = 2060\ \mathrm{ml \cdot min^{-1}}$ und $\phi_b = 0.918\ \mathrm{ml \cdot min^{-1}}$

μ(NO) / ppb	μ_o / ppb	μ_o / μ(NO)	μ_o^* / ppb	μ_o^* / μ(NO)
0	0		10.3 ± 4.6	
117.1 ± 3.3	109.0 ± 6.6	0.93 ± 0.06	119.3 ± 4.7	1.02 ± 0.05
239.0 ± 0.5	215.8 ± 20.5	0.90 ± 0.09	224.2 ± 20.0	0.94 ± 0.08
475.6 ± 2.6	437.3 ± 25.0	0.92 ± 0.05	447.6 ± 24.6	0.94 ± 0.05

Die Blindwertkorrektur führt zwar zu einer größeren prozentualen Abweichung der wiedergefundenen Stickstoffmenge von der erwarteten, jedoch stimmt die Massenbilanz für die drei verschiedenen NO-Konzentrationen innerhalb von ± 1.5% überein, während die unkorrigierten Werte bei kleiner NO-Konzentration deutlich höher liegen.

Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, daß die Massenbilanz im Mittel zu $\geq$ 90% erfüllt ist. Dies bedeutet, daß wasserunlösliche Substanzen, wie z.B. NO_2, höchstens mit 10% in der Gasmischung enthalten sind bzw. daß die Auslegung von Denuder c eine Absorption des verbliebenen NO_3 zu $\geq$ 90% sicherstellte. Die Abweichung von 10% liegt allerdings noch im Bereich der Unsicherheit in der Kenntnis der NO-Konzentration in der Gasmischung.

NO_3-Bilanz

In Abb. 13a ist für die verschiedenen Versuche die Nitratkonzentration im ersten Denuder (nach (5.3) als Mischungsverhältnis μ_a im Gasstrom ausgedrückt) aufgetragen. Wie man sieht, streut die im ersten Denuder a zurückgehaltene Nitratmenge auch für Versuchsreihen mit demselben NO-Mischungsverhältnis um etwa einen Faktor 2. Der relative Anteil von μ_a an der Gesamtnitratmenge (μ_0) lag bei mindestens 30% und erreichte im Extremfall sogar Werte von 94%. Im Mittel wurden bei einer NO-Konzentration von 117 ppb 71% des umgesetzten NO in Denuder a wiedergefunden, bei einer NO-Konzentration von 475 ppb waren es im Mittel 48%. Nach den Modellrechnungen sind in dem hier verwendeten Konzentrationsbereich (100 – 500 ppb NO-Anfangskonzentration) höchstens Verluste von 15 – 20% durch heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 in Denuder a zu erwarten, wobei der Anteil von N_2O_5 maximal 3.5% ausmacht. (Die Ursache für den geringen Beitrag von N_2O_5 trotz der niedrigeren Temperatur – und damit größeren Stabilität – im Denuder liegt darin, daß die N_2O_5-Bildung durch die wegen des großen O_3-Überschusses niedrige NO_2-Konzentration unterdrückt wird.)

In Denuder a werden neben NO_3 (Einstellung des Lösungsgleichgewichtes) auch alle eventuell im Gas enthaltenen gut wasserlöslichen Substanzen, d.h. neben N_2O_5 auch HNO_3, zurückgehalten. Die Diskrepanz zwischen den Modellrechnungen und den tatsächlich in Denuder a gefundenen Nitratmengen läßt demnach darauf schließen, daß in dem Reaktionssystem wesentlich mehr N_2O_5 bzw. HNO_3 gebildet wird, als durch die bekannten Gasphasenreaktionen zu erklären ist. Die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchsreihen deuten darauf hin, daß es sich um Reaktionen mit Verunreinigungen oder mit Spuren von Wasser handeln muß.

Versuche, bei denen ein großer Anteil der gesamten Nitratmenge im ersten Denuder gefunden wurde, sind aus zwei Gründen für die Bestimmung des Henry-Koeffizienten von NO_3 ungeeignet. Erstens, ist bei diesen Versuchen die vor Denuder b noch vorhandene NO_3-Konzentration (μ_1) geringer, was zu größeren statistischen Fehlern führt (s. Kap. 5.2.2), und zweitens, besteht bei diesen Versuchen eine größere Gefahr, daß Reaktionen mit Verunreinigungen zu einer Überschätzung des Henry-Koeffizienten führen. Somit ist das Verhältnis μ_a/μ_0 ein Maß für die Qualität der einzelnen Versuchsreihen.

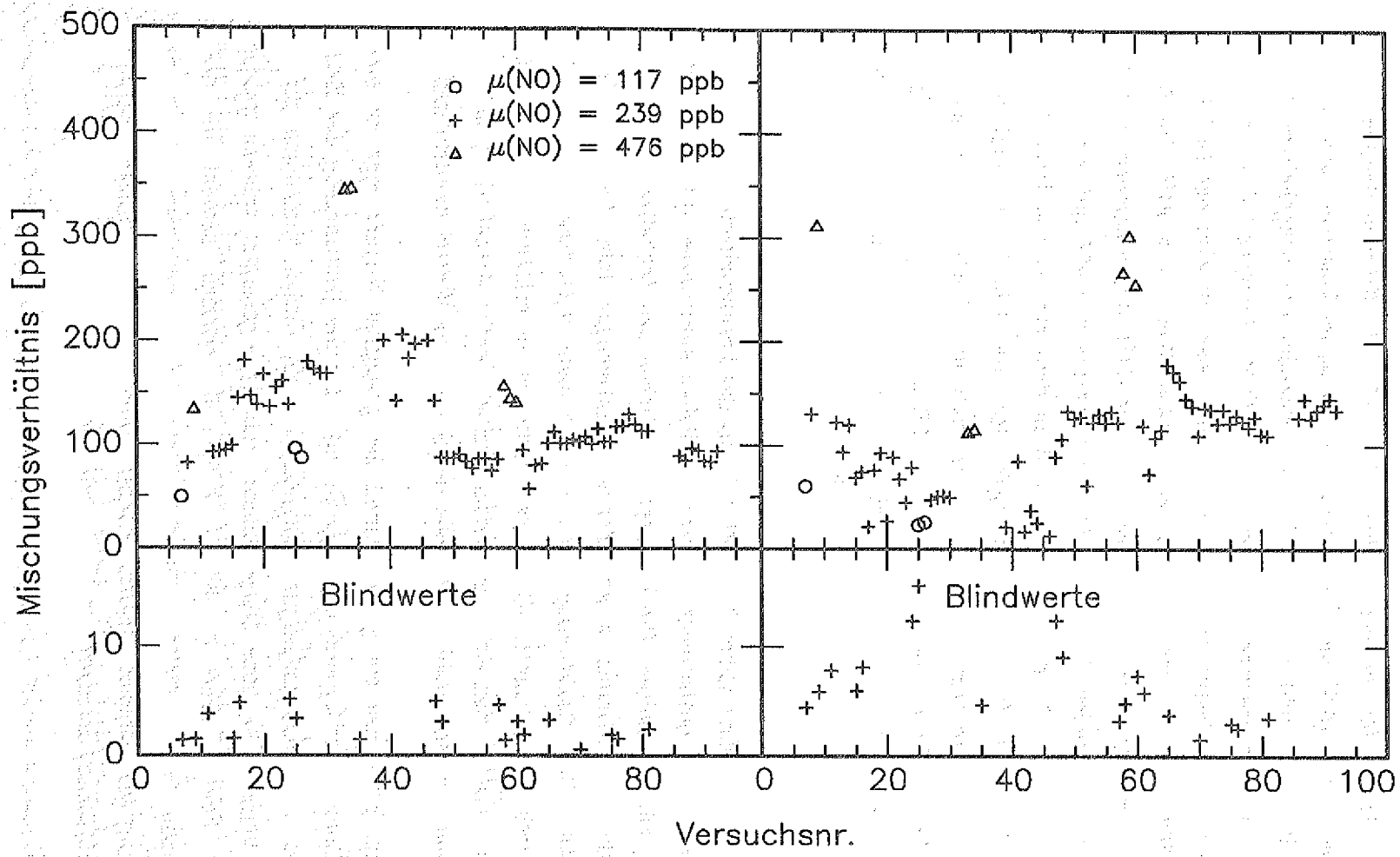


Abb. 13: a) In Denuder a absorbierte Nitratmenge ausgedrückt als Mischungsverhältnis (μ_a) b) NO_3-Mischungsverhältnis vor Denuder b (μ_1) c) Blindwerte zu μ_a d) Blindwerte zu μ_1

Abb. 13b zeigt das NO_3-Mischungsverhältnis (μ_1) vor Denuder b. Es liegt zwischen 12 und 310 ppb. Die dazugehörigen Blindwerte sind in Abb. 13d gezeigt. Sie liegen zwischen 3 und 16 ppb und betragen im ungünstigsten Fall bis zu 63% der unkorrigierten Meßwerte. Der mittlere Blindwert beträgt (7.4 ± 3.6) ppb und liegt damit zwischen 2 und 37% der Meßwerte.

5.2.2 Der Henry-Koeffizient von NO_3

Die Bestimmung des Henry-Koeffizienten erfolgte aus der NO_3^--Konzentration in Denuder b und dem NO_3-Partialdruck hinter Denuder b. Dieser wurde aus der Nitratkonzentration in Denuder c nach (5.6) berechnet. Da die Experimente bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden, ist der Partialdruck identisch mit dem Mischungsverhältnis μ_2.

$$K_h(NO_3) = \frac{\alpha \cdot [NO_3^-]_b}{\mu_2(NO_3)} \tag{5.9}$$

mit: $\alpha =$ Verdünnungsfaktor durch Zumischung von 0.1 M NaCl-Lösung hinter dem Gasabscheider ($\alpha \simeq 2$)

Voraussetzung ist, daß sich das Phasengleichgewicht in Denuder b vollständig eingestellt hat. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde (4.8), hängt die Einstellzeit des Phasengleichgewichtes sowohl vom Henry-Koeffizienten selbst als auch vom Massenakkommodationskoeffizienten ab. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, daß der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 größer als 10^{-3} ist (Kap. 6). Für $\gamma(NO_3) = 10^{-3}$ und für Henry-Koeffizienten zwischen 1 und 100 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ sind die Einstellzeiten nach (4.8) berechnet worden. Um einen Vergleich mit den Daten zu ermöglichen, sind diese in Abb. 14 mit der Aufenthaltszeit der Absorberlösung (s. Abb. 16) in Längen konvertiert worden. Für $K_h(NO_3) = 1$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ ist τ_e kleiner als 200 μs und für $K_h(NO_3) = 10$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ kleiner als 20 ms, so daß die Diffusion in der wässrigen Phase ($\tau_a = 225$ ms) die Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt. Da bei der theoretischen Ableitung der Austausch- und Diffusionszeiten von streng laminaren Bedingungen ausgegangen wird (Danckwerts 1970), handelt es sich bei den in Abb. 14 gezeigten Kurven um obere Grenzen für die Einstellung des Phasengleichgewichtes.

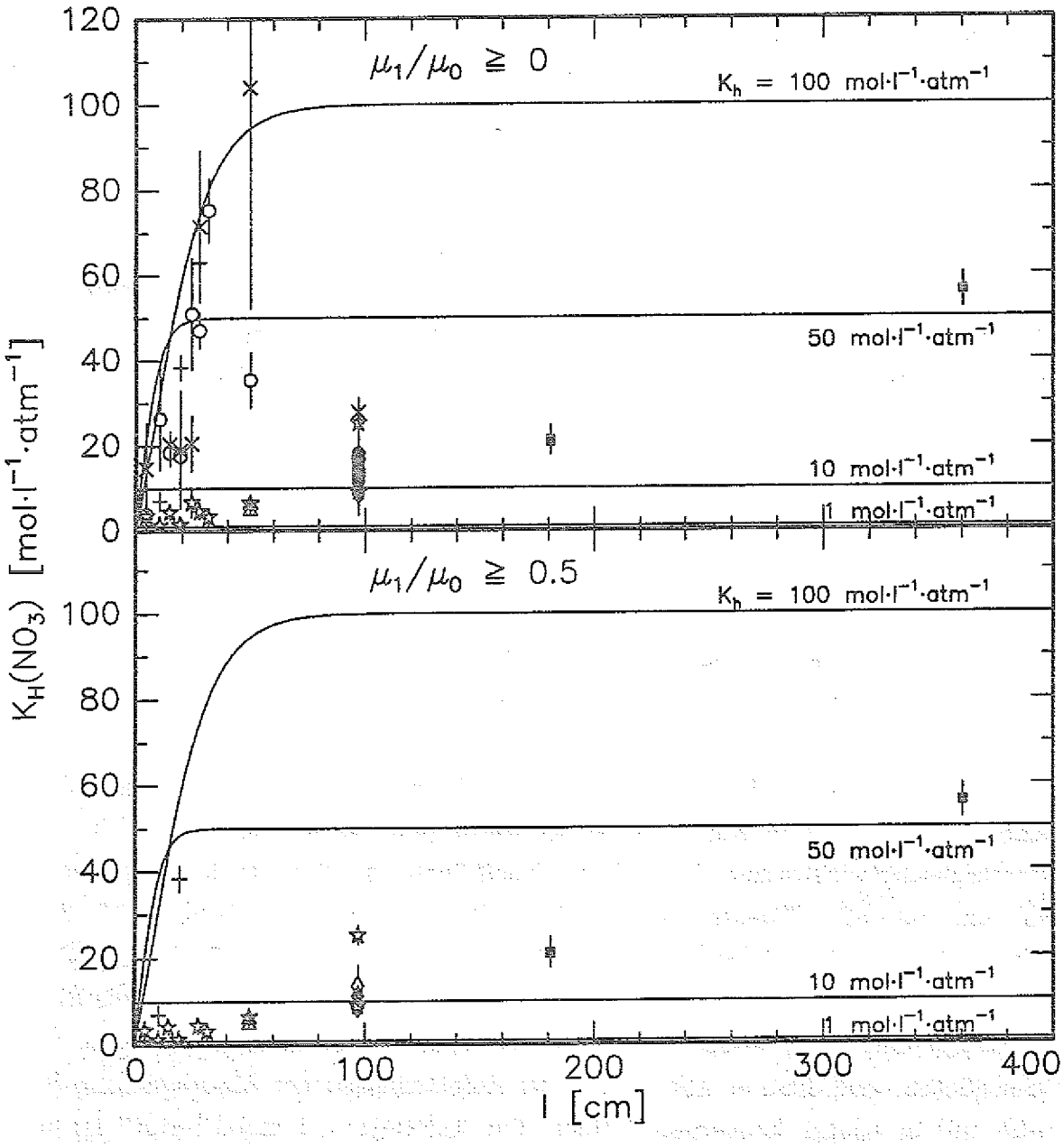


Abb. 14: Beobachteter Henry-Koeffizient von NO_3 als Funktion der Denuderlänge. Die verschiedenen Symbole kennzeichnen die unterschiedlichen Versuchsreihen. Die Kurven beschreiben die theoretische Einstellung des Henry-Gleichgewichtes für einen Massenakkommodationskoeffizienten von $\gamma(NO_3) = 10^{-3}$.
a) alle Versuche b) Versuche mit $\mu_1/\mu_0 \geq 0.5$

Um die Einstellung des Henry-Gleichgewichtes experimentell zu überprüfen, wurde der Henry-Koeffizient in Denudern verschiedener Länge bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 14a zusammen mit den oben diskutierten theoretischen Kurven dargestellt. Wie man sieht, weisen die Meßwerte eine erhebliche Streuung auf. Der Henry-Koeffizient schwankt zwischen 1 und 100 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Es ist an Hand dieser Daten nicht möglich, die für die Einstellung des Phasengleichgewichtes erforderliche Denuderlänge zu bestimmen.

Die beobachtete Streuung kann nicht allein durch statistische Fehler erklärt werden. Die wahrscheinlichste Ursache liegt in der Reaktivität des NO_3-Radikals sowohl in der Gasphase als auch in wässriger Lösung. Da in den vorliegenden Experimenten das gelöste NO_3 nicht direkt bestimmt wurde, sondern durch Zugabe von Cl^- hinter Denuder b in NO_3^- umgewandelt wurde, führen alle potentiellen Verunreinigungen, die NO_3 in Denuder b zu NO_3^- konvertieren, zu einer Überschätzung des Henry-Koeffizienten. Prinzipiell können diese Reaktionen sowohl im Wasser als auch in der Gasphase stattfinden. Allerdings sind Reaktionen in der Gasphase unwahrscheinlicher, weil die Aufenthaltszeit der Gasmischung in Denuder b mehr als 100mal kürzer ist als in Reaktionskammer 2. Außerdem laufen die potentiell störenden Reaktionen in Reaktionskammer 2 wegen der höheren Temperatur wesentlich schneller ab. Die dort gebildeten wasserlöslichen Kontaminationen werden, wie oben diskutiert, bereits in Denuder a als Nitrat absorbiert.

Ein Hinweis auf die Anwesenheit von Verunreinigungen ergibt sich aus der in Denuder a angefallenen Nitratmenge. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert, war der Anteil des in Denuder a gefundenen Nitrats für die verschiedenen Versuchsreihen sehr unterschiedlich. Trägt man den experimentell bestimmten Henry-Koeffizienten für jeden Versuch gegen das Verhältnis μ_1/μ_0 auf (Abb. 15), so zeigt sich, daß die größte Streuung bei den Versuchen beobachtet wurde, bei denen mehr als 70% des NO_y bereits in Denuder a absorbiert wurde. Bei den Versuchen, bei denen mehr als 50% des eingesetzten NO vor Denuder b als NO_3 vorlagen, wurden deutlich niedrigere Henry-Koeffizienten gefunden. Die statistischen Fehler dieser Versuche sind deutlich kleiner als die der Versuche mit einem großen Verhältnis μ_1/μ_0, da bei letzteren die in Denuder b absorbierte Nitratmenge teilweise schon innerhalb des 2σ-Fehlers des ermittelten Blindwertes lag.

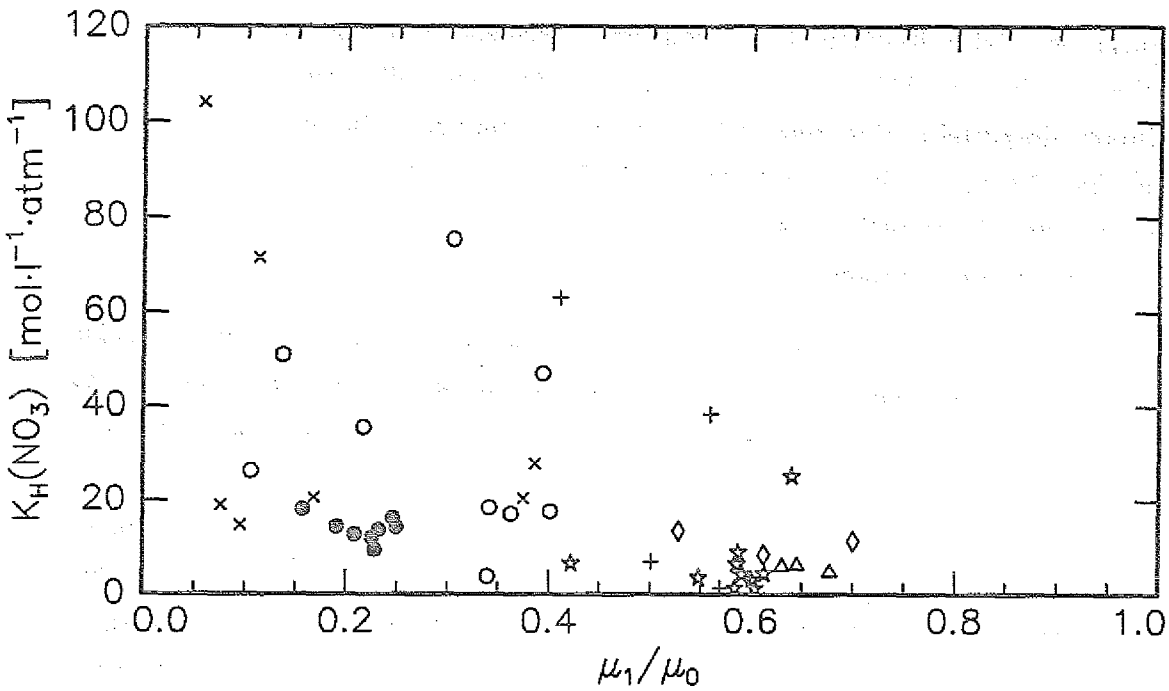


Abb. 15: Beobachtete Henry-Koeffizienten von NO_3 als Funktion des Verhältnisses μ_1/μ_0. Die verschiedenen Symbole kennzeichnen die an verschiedenen Tagen durchgeführten Versuchsreihen.

In Abb. 14b sind die Ergebnisse dieser Versuche als Funktion der Denuderlänge dargestellt. Für Denuderlängen kleiner als 50 cm liegt der Henry-Koeffizient mit einer Ausnahme unter 8 mol·l^{-1}·atm^{-1}. Für die längeren Denuder ergibt sich ein signifikanter Anstieg der ermittelten Henry-Koeffizienten. Der Vergleich mit den theoretischen Kurven zeigt, daß sich das Phasengleichgewicht für einen Henry-Koeffizienten von < 50 mol·l^{-1}·atm^{-1} bereits bei einer Denuderlänge von < 25 cm vollständig eingestellt hat, so daß der scheinbare Anstieg des Henry-Koeffizienten für Längen > 50 cm dadurch verursacht wird, daß mit steigender Aufenthaltszeit immer größere Anteile des gelösten NO_3 aus dem Gleichgewicht zu NO_3^- wegreagieren.

In zusätzlichen Versuchsreihen wurde neben der Denuderlänge auch der Gas- und Wasserfluß variiert, um zu untersuchen, ob die störenden Reaktionen in der Gas- oder flüssigen Phase ablaufen. Die Aufenthaltszeit des Wassers, t_a, läßt sich

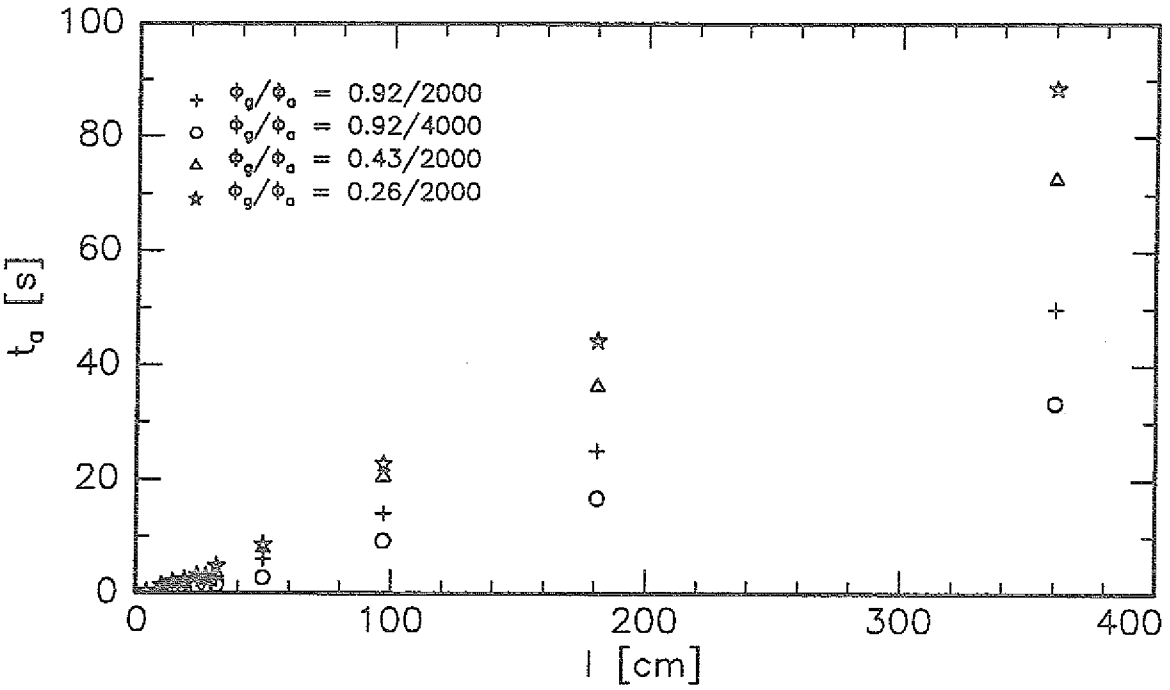


Abb. 16: Gemessene Aufenthaltszeit der Absorberlösung in den Denudern für verschiedene Gas- und Absorberlösungsflüsse

unabhängig von der der Gasmischung, t_g, einstellen, indem die Flußrate der Absorberlösung geändert wird. Umgekehrt beeinflußt eine Änderung des Gasflusses sowohl die Aufenthaltszeit des Gasgemisches als auch die der Absorberlösung im Denuder (Abb. 16). Außerdem hängen beide Aufenthaltszeiten von der Länge des Denuders ab.

Abb. 17 zeigt den beobachteten Henry-Koeffizienten als Funktion von t_g in Denuder b und Abb. 18 als Funktion von t_a. Die beobachteten Henry-Koeffizienten nehmen sowohl mit steigender Aufenthaltszeit des Gases als auch mit steigender Aufenthaltszeit der Absorberlösung zu. Allerdings zeigt die Abhängigkeit von t_g eine wesentlich größere Streuung für die verschiedenen Versuchsreihen. Bei genauerer Betrachtung sieht man, daß die Versuchsreihen für unterschiedliche Gas- und Absorberlösungsflüsse verschiedene Steigungen aufweisen, und zwar nimmt die Steigung des beobachteten Henry-Koeffizienten über t_g mit steigendem Fluß der Absorberlösung stetig ab.

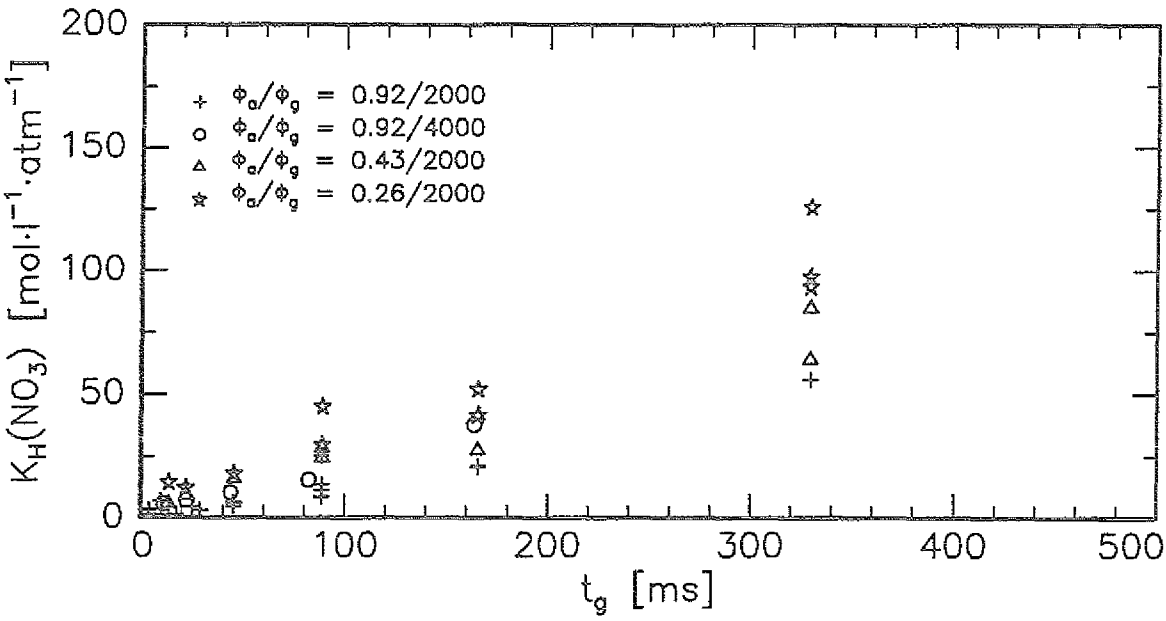


Abb. 17: Beobachteter Henry-Koeffizient als Funktion der Gasaufenthaltszeit im Denuder. Der 1σ-Fehler des Henry-Koeffizienten ist in der Größenordnung der Symbole.

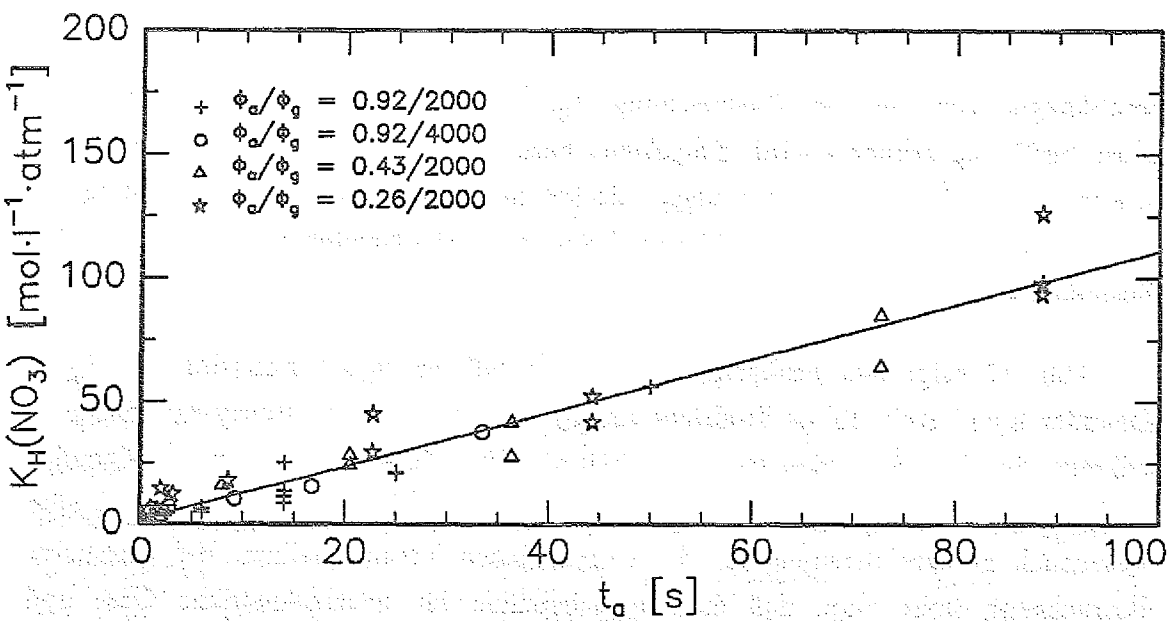


Abb. 18: Beobachteter Henry-Koeffizient als Funktion der Wasseraufenthaltszeit im Denuder, t_a. Der 1σ-Fehler des Henry-Koeffizienten liegt in der Größenordnung der Symbole. Die Gerade beschreibt einen linearen Fit an die Meßwerte.

Trägt man den beobachteten Henry-Koeffizienten gegen die Aufenthaltszeit der Absorberlösung im Denuder auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit mit einer wesentlich kleineren Streuung. Es sind keine signifikanten Unterschiede für die Experimente mit unterschiedlichen Gas- oder Absorberlösungsflüssen mehr zu erkennen. Der Vergleich von Abb. 18 mit Abb. 17 gibt also einen klaren Hinweis darauf, daß die beobachtete Zunahme des gemessenen Henry-Koeffizienten mit steigender Denuderlänge durch Reaktionen in der flüssigen Phase verursacht wird, durch die das im Gleichgewicht gelöste NO_3 in NO_3^- überführt wird. Wie schon am Anfang dieses Kapitels diskutiert wurde, reagiert gelöstes NO_3 mit ionischen Verbindungen, wie z.B. Cl^- und HSO_3^-, sowie mit einer Reihe von organischen Molekülen (Neta und Huie 1986). Eine weitere Ursache für die Konversion von NO_3 zu NO_3^- ist die Reaktion des gelösten NO_3 mit den Hydroxidionen des Wassers (R25+, Kap. 2.3). Diese Reaktion wurde erst kürzlich von Exner et al. (1992) untersucht. Es handelt sich um eine relativ schnelle Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $8.2 \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Die in Reaktion (R25+) gebildeten OH-Radikale rekombinieren zu H_2O_2 oder reagieren mit gelöstem O_3, wobei weitere Radikale (HO_2) und Radikalionen (O_2^-) entstehen (Tab. 7), die ebenfalls mit dem gelösten NO_3 reagieren können, und somit die Umwandlung zu NO_3^- beschleunigen.

Unter der Annahme, daß die scheinbare Zunahme des beobachteten Henry-Koeffizienten durch Umwandlung des gelösten NO_3 zu NO_3^- verursacht wird, läßt sich der wirkliche Henry-Koeffizient näherungsweise abschätzen, indem man die experimentell gefundenen Werte gegen $t_a = 0$ extrapoliert. Die Gerade in Abb. 18 ist das Ergebnis eines linearen Fits an die Meßwerte. Der Achsenabschnitt ergibt einen Henry-Koeffizienten von $(1.8 \pm 1.5)\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$.

Eine genauere Untersuchung erfordert die Simulation des Reaktionssystems in der flüssigen Phase unter Berücksichtigung der Einstellzeit für das Phasengleichgewicht $\tau(K_h)$. Diese ergibt sich aus der kinetischen Definition des Henry-Koeffizienten (5.10). Für die Einstellung des Henry-Gleichgewichtes muß in einem realen System neben τ_e (4.8) auch die Diffusion in der Gasphase und in der flüssigen Phase berücksichtigt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k_{28+} ergibt sich dann aus (5.11).

$$NO_{3(g)} \rightleftharpoons NO_{3(aq)} \tag{R28}$$

$$K_h = \frac{k_{28+}}{k_{28-}} \tag{5.10}$$

$$\frac{1}{k_{28+}} = \tau_g + \tau_e + \tau_a \tag{5.11}$$

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist die Einstellzeit für das Gleichgewicht an der Phasengrenze wesentlich schneller als die charakteristische Zeit für die Diffusion in den Flüssigkeitsfilm. Die charakteristische Zeit zur Einstellung des Phasengleichgewichtes im gesamten Flüssigkeitsvolumen wird somit hauptsächlich durch die Diffusionszeit in der flüssigen Phase, (4.11), bestimmt (s. Kap. 4).

Der Antransport von NO_3 aus der Gasphase ist so schnell, daß er unter den hier verwendeten experimentellen Bedingungen keinen signifikanten Einfluß auf die Einstellung des Gleichgewichtes hat. Abgesehen von den in Kapitel 4 durchgeführten Abschätzungen läßt sich dies folgendermaßen verdeutlichen: Bei den im nächsten Kapitel diskutierten Versuchen zur Bestimmung des Massenakkommodationskoeffizienten spielen Prozesse in der flüssigen Phase keine Rolle. Die Abnahme der NO_3-Konzentration wird also ausschließlich durch den Phasenübergang und die Diffusion in der Gasphase bestimmt. Bei einem Gasfluß von 2 $l \cdot min^{-1}$ ist die NO_3-Konzentration bei einer Denuderlänge von 8 cm auf einen Wert von 1/e abgefallen. Dies entspricht einer Aufenthaltszeit des Gases von 7 ms (Abb. 17), bzw. einer Wasseraufenthaltszeit von ca. 1 s (Abb. 18). Dies bedeutet, daß schon nach einer Wasseraufenthaltszeit von 5 s mehr als 99% des NO_3 in die Flüssigkeit übergegangen wären, falls die Hemmung ausschließlich in der Gasphase läge. In Wirklichkeit sind selbst bei den Versuchen mit den längsten Wasseraufenthaltszeiten, d.h. t_a = 90 s, nur etwa 30% des NO_3 aus der Gasphase entfernt worden. Bei t_a = 5 s sind es sogar weniger als 10%. Die Einstellzeit wird also fast aussschließlich durch die Diffusion in der flüssigen Phase, d.h. durch τ_a, bestimmt.

Aus (4.11), (5.10) und (5.11) lassen sich somit Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion des Henry-Gleichgewichtes (R28) als Funktion der Schichtdicke des Wasserfilms abschätzen (5.12, 5.13).

$$k_{28+} = \frac{1}{\tau_a} = \frac{2D_{aq}}{s^2} \tag{5.12}$$

$$k_{28-} = \frac{k_{28+}}{K_h(NO_3)} \tag{5.13}$$

Für die Modellsimulationen wurde für jede Versuchsreihe aus der experimentell bestimmten Aufenthaltszeit der Absorberlösung (Abb. 16) die mittlere Schichtdicke des Wasserfilms an der Denuderwand (s) und daraus dann k_{28+} und k_{28-} berechnet. Da der Wasserfilm möglicherweise nicht überall im Denuder die gleiche Schichtdicke aufweist, wurden zusätzliche Simulationen durchgeführt, bei denen die Schichtdicke zwischen s = 0 und dem fünffachen des experimentell bestimmten Wertes variiert wurde. Bedingung ist, daß alle Versuche sich mit demselben K_h beschreiben lassen und daß der Zusammenhang zwischen experimentell bestimmter Schichtdicke und k_{28+} in allen Versuchen gleich ist.

Die Modellrechnungen wurden mit Hilfe des Programms FACSIMILE (Curtis und Sweetenham 1985) durchgeführt. Tabelle 7 zeigt die in der flüssigen Phase berücksichtigten chemischen Reaktionen (Graedel et al. 1986; Jacob 1986). Für O_3 wurde ein Henry-Koeffizient von $1.1 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Kozak-Channing und Heltz 1983) verwendet.

Als Anfangsbedingung wird das der jeweiligen Versuchsreihe entsprechende NO_3-Mischungsverhältnis μ_1 eingegeben. Das Modell berechnet dann die NO_3-Konzentration in der flüssigen Phase und daraus die Nitratkonzentration als Funktion der Aufenthaltszeit der Lösung im Denuder, d.h. vom Eintritt der Lösung in den Denuder bis zum Austritt aus dem Gasabscheider. Aus der Summe der Konzentrationen von $NO_{3(aq)}$ und NO_3^-, sowie der in der Gasphase verbliebenen Konzentration von NO_3 wird dann analog zu den experimentellen Ergebnissen ein pseudo–Henry-Koeffizient berechnet. Die Simulationen wurden für Henry-Koeffizienten zwischen 0.5 und 100 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ durchgeführt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die verschiedenen Henry-Koeffizienten werden in Abb. 19 – 21 für die verschiedenen Versuchsreihen und jeweils für verschiedene Schichtdicken, d.h. verschiedene Einstellzeiten, mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Tab. 7: Reaktionen in der flüssigen Phase

Reaktion	k^{298} [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
$NO_3 + OH^- \rightarrow NO_3^- + OH$	$8.2 \cdot 10^7$ [a]
$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + O_2$	$4.5 \cdot 10^9$ * [b]
$NO_3 + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + HO_2$	$1.0 \cdot 10^6$ [b]
$NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	$1.0 \cdot 10^9$ * [b]
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2 + O_2^-$	$3.7 \cdot 10^2$ [c]
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$2.0 \cdot 10^9$ [b]
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$< 1.0 \cdot 10^4$ [b]
$O_3 + O_2^- + H_2O \rightarrow OH + 2O_2 + OH^-$	$1.5 \cdot 10^9$ [b]
$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH + O_2^- + O_2$	$2.8 \cdot 10^6$ [b]
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$5.2 \cdot 10^9$ [c]
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$7.0 \cdot 10^9$ [b]
$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.7 \cdot 10^7$ [b]
$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	$1.0 \cdot 10^{10}$ [b]
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8.6 \cdot 10^5$ [b]
$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + O_2 + H_2O$	$5.0 \cdot 10^{-1}$ [b]
$HO_2 + O_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$1.0 \cdot 10^8$ [b]
$HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$8.5 \cdot 10^7$ [b]
$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH + O_2 + OH^-$	$1.3 \cdot 10^{-1}$ [b]

* geschätzter Wert

[a] Exner et al. 1992 [b] Jacob 1986 [c] Graedel et al. 1986

Mit einem Henry-Koeffizienten von 1 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ werden drei der vier Versuchsreihen hinreichend beschrieben, wobei die berechneten Werte bei den längsten Aufenthaltszeiten signifikant unter den Meßwerten liegen. Bei den Experimenten mit dem kleinsten Wasserfluß (Abb. 19a) liegt die Simulation jedoch immer unterhalb der Meßwerte. Die Abhängigkeit von der gewählten Filmdicke, d.h. der Einstellzeit des Henry-Gleichgewichtes, ist sehr gering.

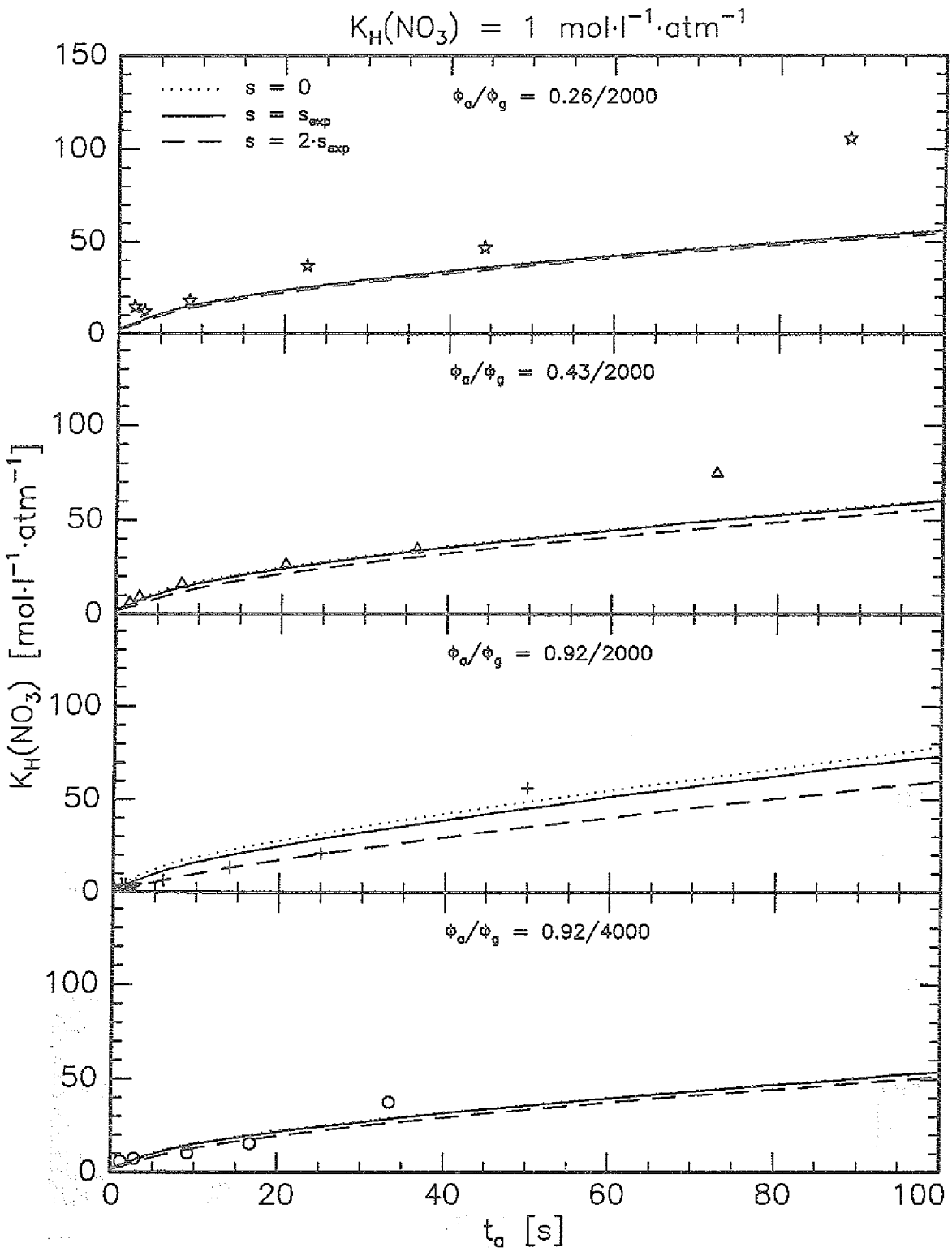


Abb. 19: Berechneter Verlauf des beobachteten Henry-Koeffizienten für die verschiedenen Versuchsreihen als Funktion der Wasseraufenthaltszeit für $K_h(NO_3)$ = 1 mol·l^{-1}·atm^{-1}. Die verschiedenen Kurven kennzeichnen verschiedene Dicken des Wasserfilms.

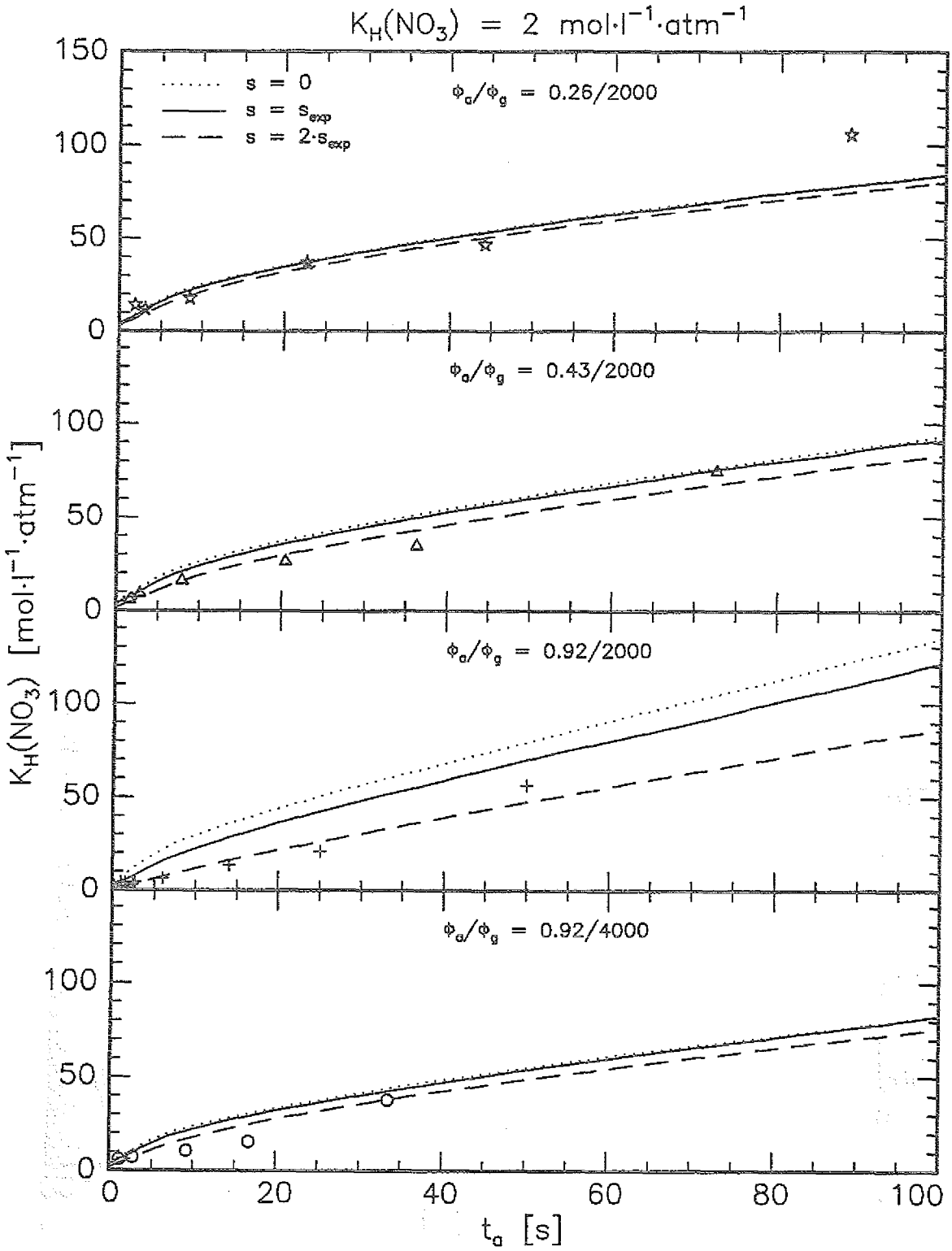


Abb. 20: Berechneter Verlauf des beobachteten Henry-Koeffizienten für die verschiedenen Versuchsreihen als Funktion der Wasseraufenthaltszeit für $K_h(NO_3)$ = 2 mol·l^{-1}·atm^{-1}. Die verschiedenen Kurven kennzeichnen verschiedene Dicken des Wasserfilms.

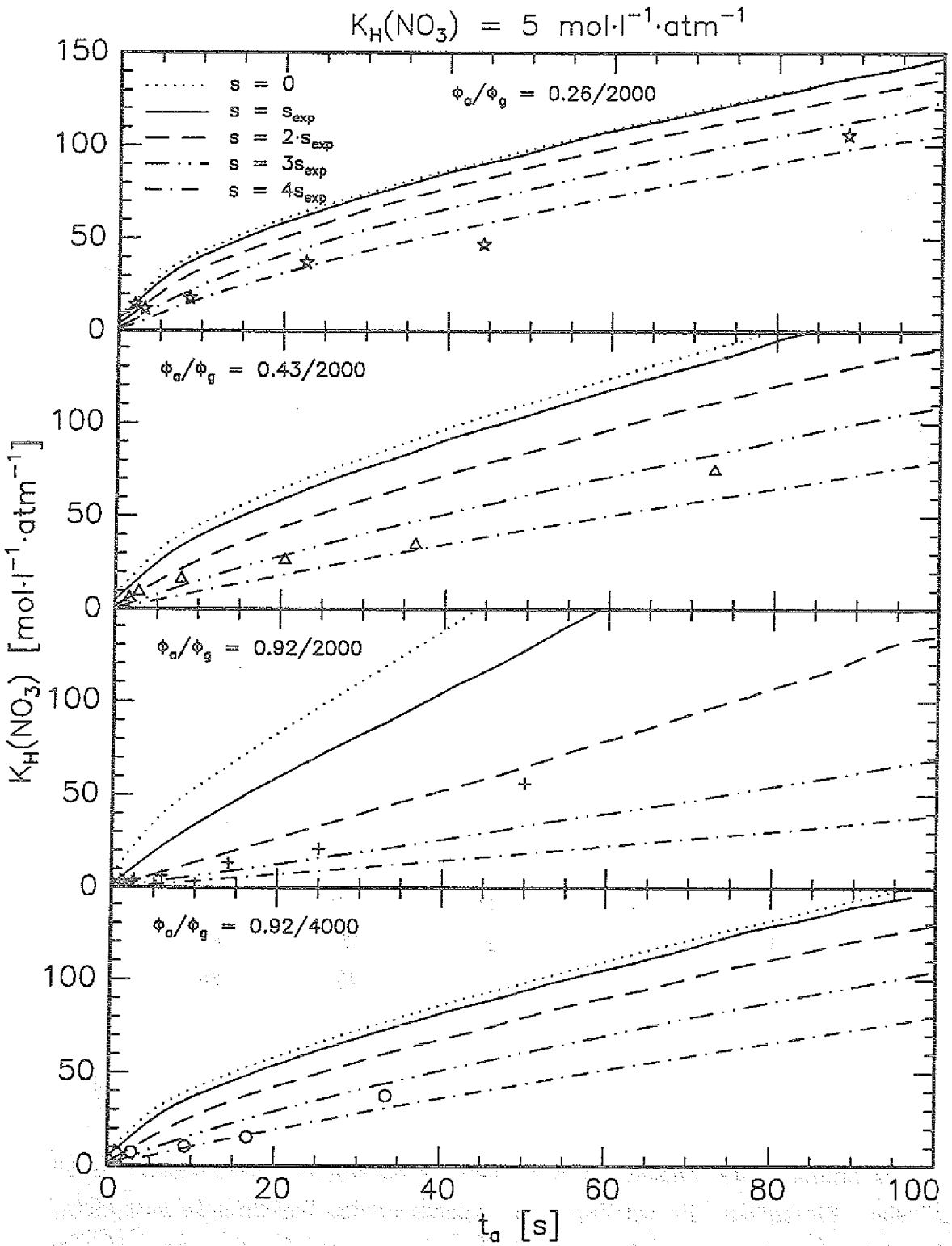


Abb. 21: Berechneter Verlauf des beobachteten Henry-Koeffizienten für die verschiedenen Versuchsreihen als Funktion der Wasseraufenthaltszeit für $K_h(NO_3)$ = 5 mol·l^{-1}·atm^{-1}. Die verschiedenen Kurven kennzeichnen verschiedene Dicken des Wasserfilms.

Mit $K_h(NO_3) = 2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ lassen sich die Ergebnisse aller vier Versuchsreihen beschreiben (Abb. 20). Die Übereinstimmung wird am besten, wenn für die Berechnung von k_{28+} der zweifache Wert der experimentell bestimmten, mittleren Dicke des Wasserfilms zugrundegelegt wird.

Für $K_h(NO_3) = 5\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ liegen die Simulationen für alle Versuchsreihen oberhalb der Meßwerte. Unter Verwendung einer längeren Einstellzeit, entsprechend einer dreimal größeren Schichtdicke, lassen sich zwar die Versuche in Abb. 21a, b und d beschreiben, jedoch liegt dann die Simulation für die Versuche in Abb. 21c signifikant unterhalb der Meßwerte.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 8 in Form einer Fehlermatrix zusammengefaßt. Für jedes Paar von $K_h(NO_3)$ und k_{28+} wurde für die vier verschiedenen Versuchsreihen die Summe der Quadrate aus den Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Henry-Koeffizienten ermittelt und an der entsprechenden Position der Matrix eingetragen.

Tab. 8: Summen der Fehlerquadrate über alle Versuchsreihen

	$K_h(NO_3)$ [$mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$]				
	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
0	8770	4220	4261	42333	209728
s_{exp}	8971	4197	2659	23131	104383
$2s_{exp}$	9746	4793	1430	6287	29606
$3s_{exp}$	10969	6511	2686	1834	8119
$4s_{exp}$	12505	8596	5251	2547	3519
$5s_{exp}$	14107	11014	8000	5375	4341

Das Minimum der Fehlerquadratsumme liegt bei $K_h(NO_3) = 2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ und einer Einstellzeit, die der doppelten experimentellen Schichtdicke entspricht. Man sieht, daß die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation für Henry-Koeffizienten von $1\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ bereits um einen Faktor 3 und für $K_h(NO_3) = 0.5\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ um einen Faktor 6 größer sind als für $K_h(NO_3) = 2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$.

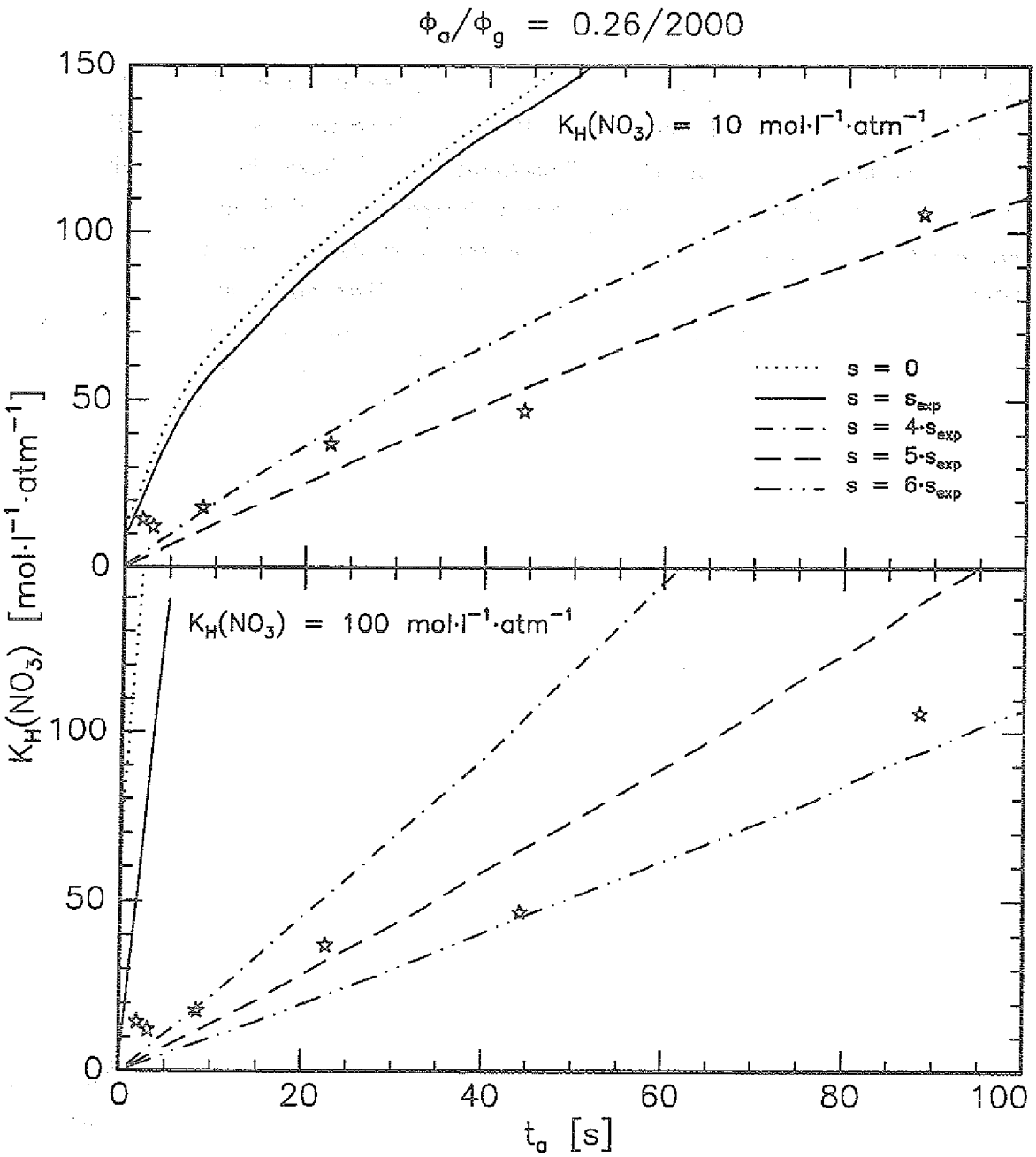


Abb. 22: Berechneter Verlauf des beobachteten Henry-Koeffizienten für verschiedene Schichtdicken als Funktion der Wasseraufenthaltszeit für die Versuchsreihe mit $\phi_a/\phi_g = 0.26/2000$

a) $K_h(NO_3) = 10\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ b) $K_h(NO_3) = 100\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$

Mit $K_h(NO_3) = 5\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ und der dreifachen Schichtdicke ergibt sich über alle Experimente zwar nur eine geringfügig größere Fehlerquadratsumme, allerdings ist die Beschreibung der verschiedenen Versuchsreihen deutlich schlechter als für $K_h(NO_3) = 2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$.

Es ist klar, daß sich, bei geeigneter Wahl von k_{28*}, die Werte bei den längsten Aufenthaltszeiten auch für beliebig große Henry-Koeffizienten noch beschreiben lassen. Man verhindert dann einfach die Einstellung des Gleichgewichtes. Allerdings liegen dann die Simulationen für kurze Aufenthaltszeiten deutlich unterhalb der experimentell gefundenenen Werte. Dies wird besonders deutlich in Abb. 22 für Simulationen mit $K_h(NO_3) = 10$ und $100\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Berechnet man die Matrix in Tabelle 8 unter Verwendung von relativen anstelle der absoluten Abweichungen, was die niedrigeren Werte bei kurzen Aufenthaltszeiten stärker berücksichtigt, so bleibt das Minimum der Fehlerqudratsumme unverändert bei $K_h(NO_3) = 2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$, die Werte für $K_h(NO_3) = 5\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ liegen dann aber schon doppelt so hoch.

Zusammenfassend läßt sich aus den hier gezeigten Versuchen folgendes sagen: Der wahrscheinlichste Wert für den Henry-Koeffizienten ist $2\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Die Unsicherheit beträgt etwa einen Faktor 2.

6. Bestimmung des Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3

6.1 Beschreibung der Experimente

Zur Bestimmung des Massenakkommodationskoeffizienten wurde die Transmission von Denuder b für NO_3 in Abhängigkeit von der Denuderlänge bestimmt (4.25 – 4.27, Kap. 4). Die Transmission ist das Verhältnis der NO_3-Konzentrationen vor und hinter Denuder b. Diese berechnen sich gemäß (5.7) und (5.8) (Kap. 5.2.1). Die Länge von Denuder b wurde zwischen 4.4 und 97 cm variiert. In allen Experimenten betrug der Gasfluß 2100 $ml \cdot min^{-1}$ und der Fluß der Absorberlösung 0.9 $ml \cdot min^{-1}$. Die NO_3-Konzentration wurde zwischen 90 und 460 ppb variiert. Denuder a diente auch hier wieder dazu, eventuell in Reaktionskammer 2 gebildetes N_2O_5 oder HNO_3 zu absorbieren, da die Anwesenheit dieser Verbindungen potentiell zu einer Überschätzung des Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3 führt (s. Kap. 5.1). Vor und nach jeder Versuchsreihe wurden Experimente ohne Zumischung von NO unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, um den NO_3^--Blindwert des Systems zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurden Vergleichsmessungen mit HNO_3 durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde eine HNO_3-Konzentration von 140 ppb verwendet. Die HNO_3 wurde dem Gas zwischen Denuder a und b zugemischt (Kap. 3). Deshalb konnte in jedem Versuch der NO_3^--Blindwert mit Hilfe von Denuder a bestimmt werden.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Qualitätskontrolle

Die verwendete Symbolik und Vorgehensweise wurde bereits in Kapitel 5.2.1 (Abb. 11) erläutert. Die verschiedenen Versuchsparameter und die gemessenen Nitratkonzentrationen, sowie die daraus abgeleiteten Grössen sind in Anhang E tabellarisch zusammengestellt.

Abb. 23a zeigt das nach (5.6) berechnete μ_0 für alle Experimente in chronologischer Reihenfolge. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem aus dem eingesetzten NO berechneten μ_0. In Abb. 23b sind die zu den einzelnen Versuchsreihen gehörigen Blindwerte dargestellt. Sie wurden wie bei den Experimenten zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten ermittelt (Kap. 5.2.1). Gemittelt über alle Versuchsreihen lag der Blindwert des Gesamtsystems bei (12.2 ± 5.2) ppb. Er unterschied sich nicht signifikant von dem Blindwert der Absorberlösung.

Tab. 9: Stickstoffbilanz, $\phi_g = 2060\ \mathrm{ml \cdot min^{-1}}$ und $\phi_b = 0.918\ \mathrm{ml \cdot min^{-1}}$

μ(NO) / ppb	μ_0 / ppb	μ_0 / μ(NO)	μ_0^* / ppb	μ_0^* / μ(NO)
0	0		12.2 ± 5.2	
117.1 ± 3.3	104.0 ± 17.7	0.89 ± 0.15	116.2 ± 16.9	0.99 ± 0.15
239.0 ± 0.5	208.5 ± 16.5	0.87 ± 0.07	220.7 ± 15.7	0.92 ± 0.07
475.6 ± 2.6	421.5 ± 24.6	0.89 ± 0.05	433.7 ± 24.0	0.91 ± 0.05

Tabelle 9 zeigt die Massenbilanz für die drei verschiedenen NO-Mischungsverhältnisse. Sie ist geringfügig schlechter erfüllt als bei den Versuchen zur Bestimmmung des Henry-Koeffizienten, liegt aber auch hier bei ungefähr 90%. Die Blindwertkorrektur führt wieder zu einer größeren prozentualen Abweichung der wiedergefundenen Stickstoffmenge. Die Massenbilanz stimmt aber für die verschiedenen NO-Konzentrationen innerhalb von ± 1% überein, während die unkorrigierten Werte eine Abnahme mit steigender NO-Konzentration zeigen.

Abb. 24a zeigt die in Denuder a absorbierte Nitratmenge. Der relative Anteil von μ_a an der Gesamtnitratmenge streut zwischen 33 und 72%. Der Mittelwert lag bei 60% bei einer NO-Konzentration von 117 ppb, 46% bei 239 ppb und 35% bei 475 ppb. Abb. 24b zeigt das NO_3-Mischungsverhältnis μ_1 vor Denuder b. Es liegt zwischen 26 und 302 ppb und beträgt damit zwischen 22 und 67% des eingesetzten NO.

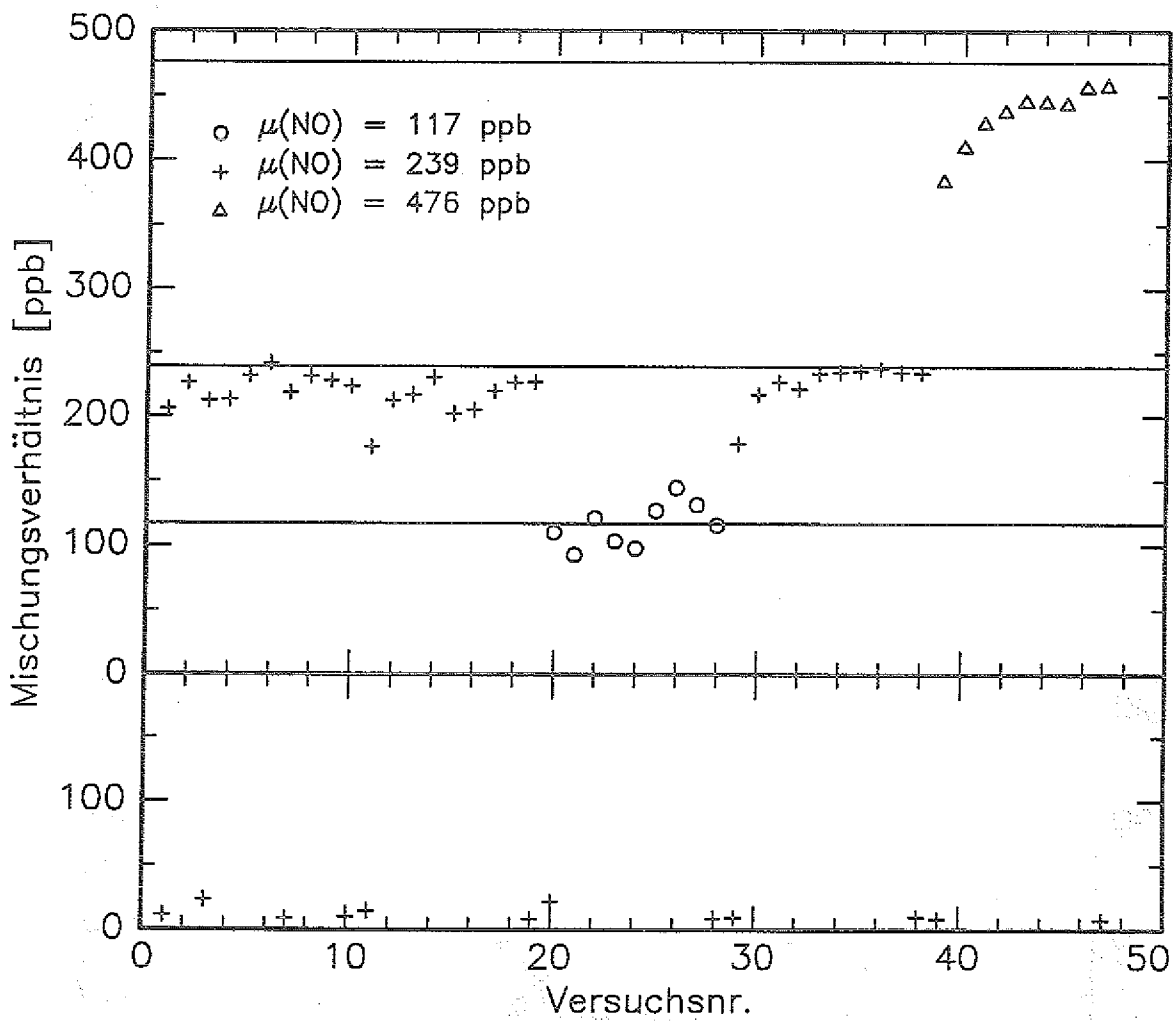


Abb. 23: a) NO_y-Mischungsverhältnis vor Denuder a für alle Experimente in chronologischer Reihenfolge. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem aus dem eingesetzten NO berechneten NO_y-Mischungsverhältnis. b) Blindwerte

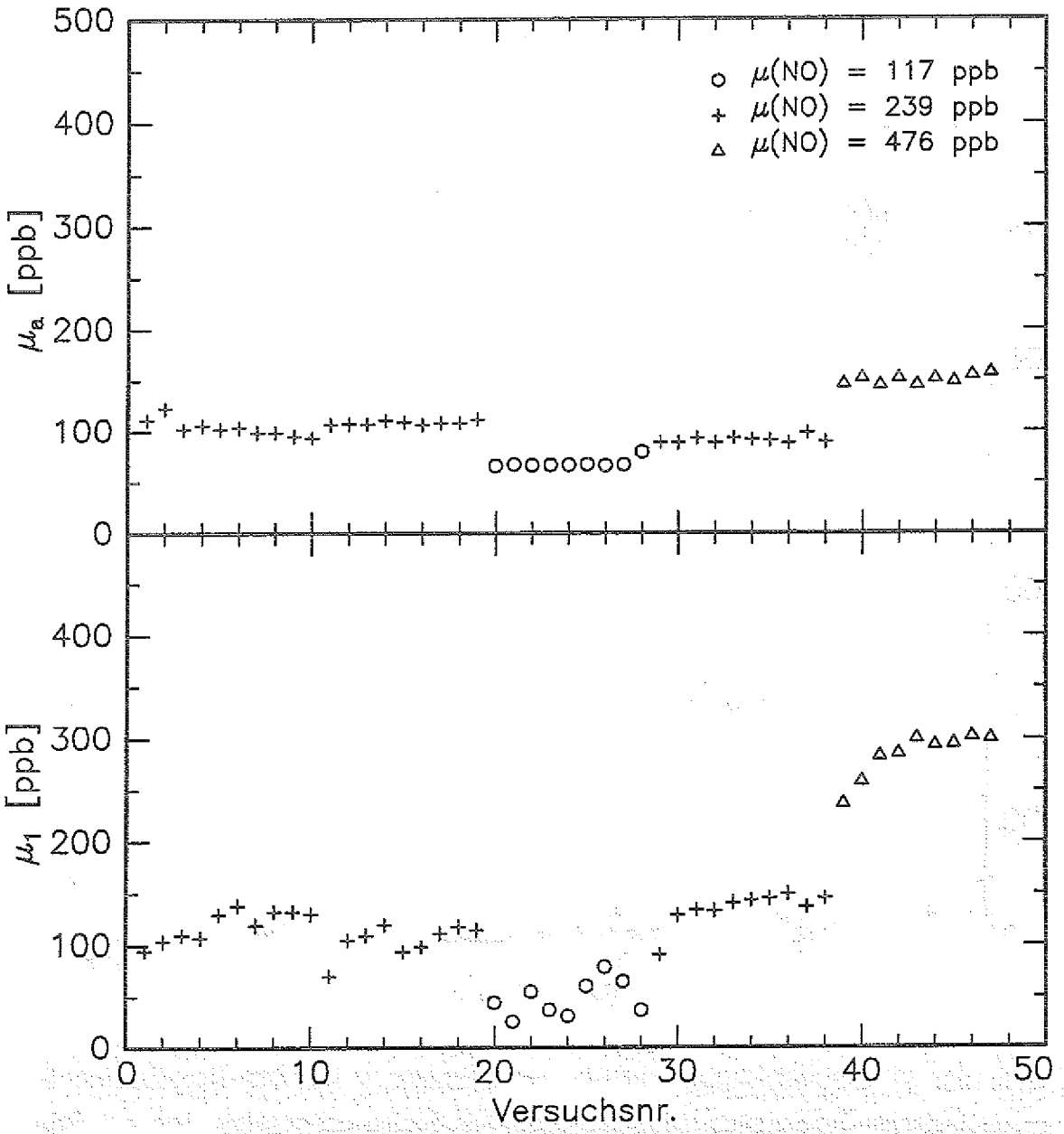


Abb. 24: a) In Denuder a absorbierte Nitratmenge umgerechnet in ein Mischungsverhältnis (μ_a) und b) NO_3-Mischungsverhältnis vor Denuder b (μ_1) für alle Experimente in chronologischer Reihenfolge

6.2.2 Experimentelle Bestimmung der Cl^--Konzentration

Wie in Kapitel 4 beschrieben, läßt sich der Massenakkommodationskoeffizient an einer reinen Wasseroberfläche nur für Substanzen bestimmen, bei denen das Verhältnis K_h zu γ so groß ist, daß innerhalb der Kontaktzeit das System weit von der Einstellung des Phasengleichgewichtes entfernt bleibt. Im Fall von NO_3 ist diese Bedingung wegen der geringen Löslichkeit nicht erfüllt. Deswegen wurde der Absorberlösung NaCl zugesetzt, um das gelöste NO_3 gemäß (R24) aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Die notwendige Cl^--Konzentration wurde experimentell bestimmt. Abb. 25 zeigt die Transmission C_2/C_0 von Denuder b, (6.1), als Funktion der Denuderlänge für reines H_2O sowie für 10^{-3} und 10^{-1} M NaCl-Lösungen. Auch hier wurden, wie bei der Bestimmung des Henry-Koeffizienten, aus den in Kapitel 5.2.2 diskutierten Gründen nur Messungen verwendet, bei denen das Verhältnis $\mu_1/\mu_0 \geq 0.5$ ist (Abb. 25b).

$$\frac{C_2}{C_0} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{(\phi_{fl})_c \cdot [NO_3^-]_c}{(\phi_{fl})_b \cdot [NO_3^-]_b + (\phi_{fl})_c \cdot [NO_3^-]_c} \tag{6.1}$$

mit: $[NO_3^-]_{b,c}$ = gemessene Nitratkonzentration

$(\phi_{fl})_{b,c}$ = Flußrate der Absorberlösung

ϕ_g = Flußrate der Gasmischung bei STP

RT = Molvolumen bei STP

Für reines H_2O ergibt sich ein analoges Bild wie bei der Bestimmung des Henry-Koeffizienten. Die Transmission bleibt zunächst konstant bei 95% entsprechend dem Phasengleichgewicht. Die Abnahme der Transmission für sehr große Denuderlängen ist zurückzuführen auf die in Kapitel 5.2.2 diskutierte Reaktion des gelösten NO_3. Mit zunehmender Cl^--Konzentration nimmt die Transmission schon bei kleinen Denuderlängen deutlich ab. Die charakteristische Länge liegt für die 10^{-3} M NaCl-Lösung bei 22 cm und für die 10^{-1} M NaCl-Lösung bei 8 cm. Bei der 0.1 M NaCl-Lösung wird bereits nach 35 cm keine weitere Abnahme der Transmission beobachtet. Die Tatsache, daß für größere Längen noch eine von Null verschiedene Transmission zu beobachten ist, wird durch den Blindwert in Denuder c verursacht.

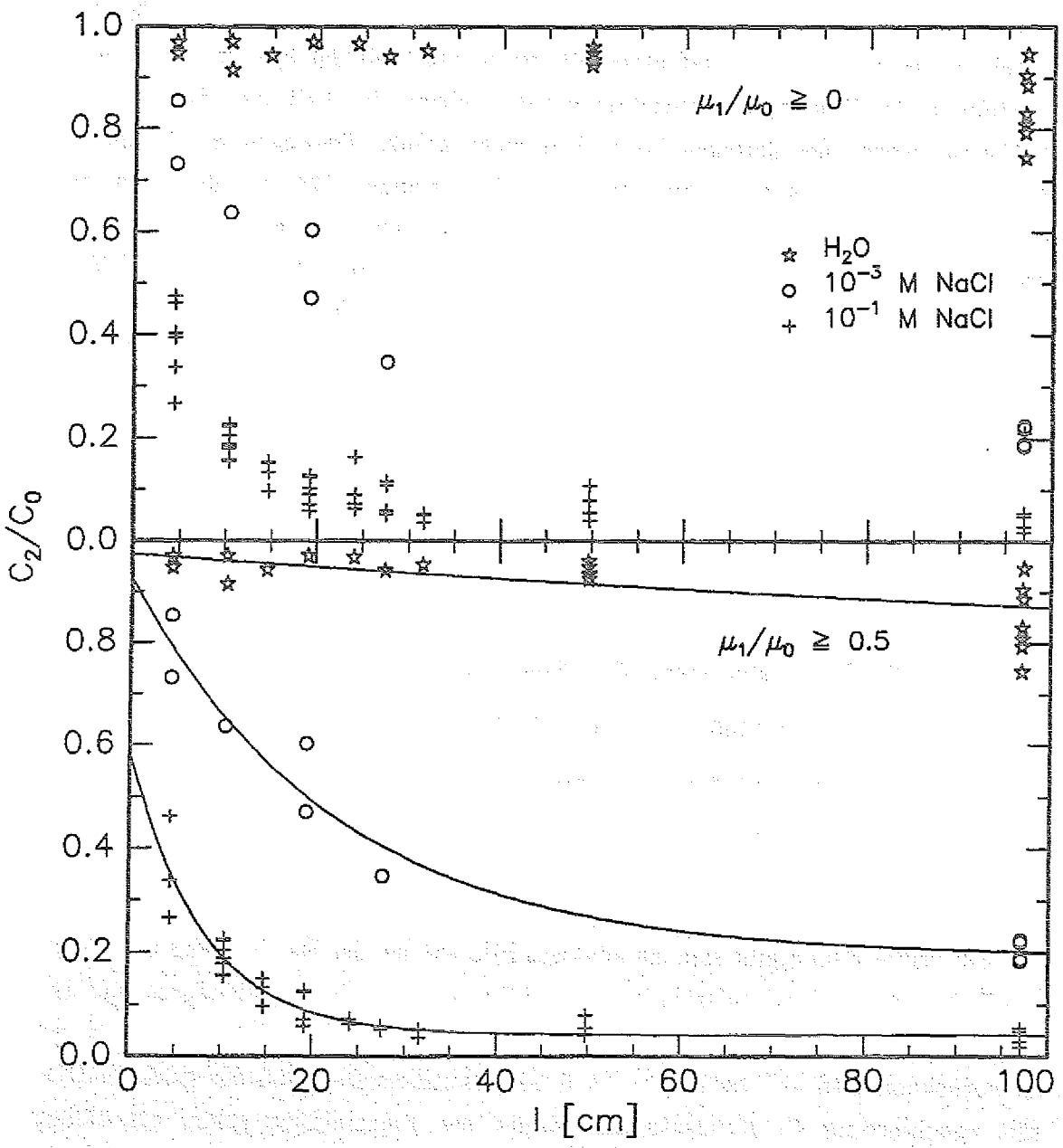


Abb. 25: Transmission für NO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Der Fehler (1σ) der Transmission ist in der Größenordnung der Symbole. Die Kurven beschreiben an die Daten angepaßte Exponentialfunktionen zur Bestimmung des Blindwertes

a) alle Versuche b) Versuche mit $\mu_1/\mu_0 \geq 0.5$

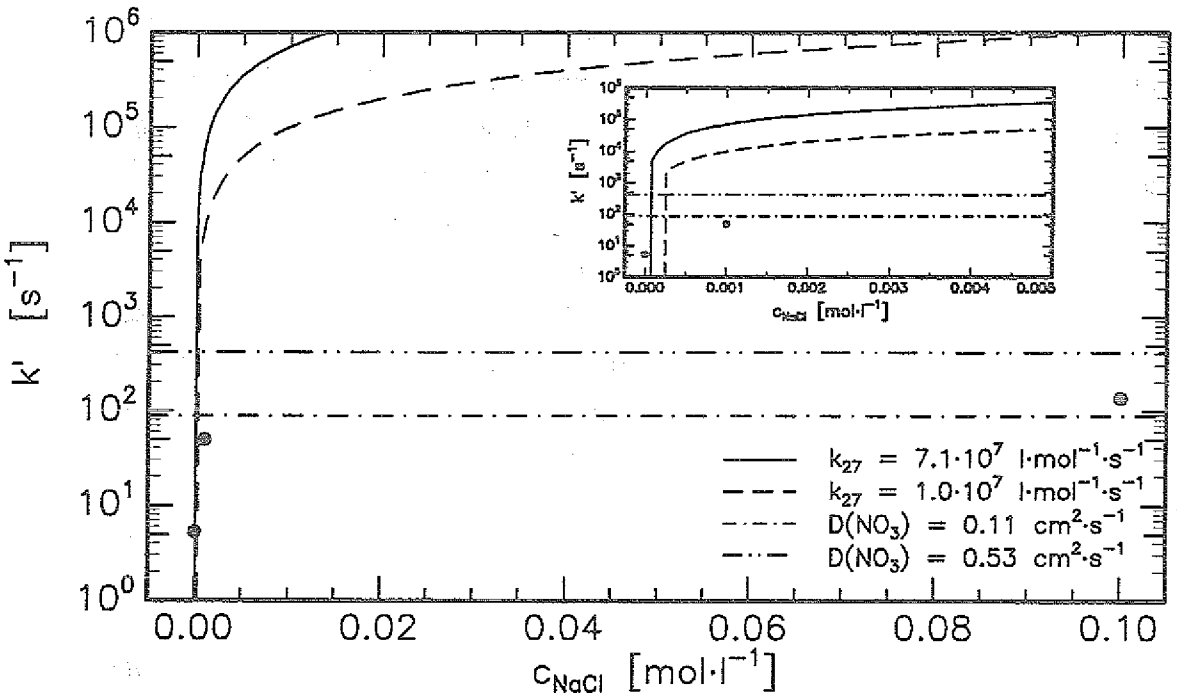


Abb. 26: Vergleich der experimentell ermittelten mit der berechneten Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Absorption von NO_3

An die Daten wurden Exponentialfunktionen der Form

$$T(l) = a_0 + a_1 \cdot \exp(a_2 \cdot l) \tag{6.2}$$

angepaßt, wobei die Konstante a_0 den mittleren Blindwert beschreibt. Zur Bestimmung des Massenakkommodationskoeffizienten wurden die gemessenen Transmissionen auf den aus (6.2) ermittelten Blindwert von $6.6 \cdot 10^{-2}$ korrigiert. Ersetzt man die Denuderlänge in (6.2) durch die Aufenthaltszeit der Gasmischung in Denuder b, so läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Absorption von NO_3 ableiten (6.3).

$$k' = \frac{a_2 \cdot \phi_g}{\pi \cdot r^2} \tag{6.3}$$

In Abb. 26 ist k' gegen die Cl^--Konzentration aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven beschreiben den aus der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (R24) berechneten Verlauf von k' unter der Annahme, daß (R24) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Absorption des NO_3 ist. Die waagerechten Linien zeigen die erwartete obere Grenze für k', die sich aus der charakteristischen Diffusionszeit in der Gasphase ergibt. Die Berechnung wurde sowohl für den molekularen Diffusionskoeffizienten von NO_3 in Luft als auch für den in dieser Versuchsanordnung experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten (s.u.) durchgeführt. Der Vergleich mit den Meßwerten zeigt, daß bei der 10^{-3} M NaCl-Lösung die Reaktion in der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend ist, während bei der 10^{-1} M NaCl-Lösung die Absorption durch den Antransport in die flüssige Phase bestimmt wird. Somit läßt sich durch Verwendung einer 0.1 M NaCl-Lösung der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 trotz seiner geringen Löslichkeit bestimmen.

Es stellt sich noch die Frage, inwieweit der Massenakkommodationskoeffizient durch die Anwesenheit der Cl^--Ionen beeinflußt wird. In Tabelle 3 sieht man, daß sich die Massenakkommodationskoeffizienten für reines Wasser und konzentrierte Schwefelsäure erheblich unterscheiden. Die Oberfläche der hier verwendeten 0.1 M Cl^--Lösung sollte sich nur geringfügig von einer reinen Wasseroberfläche unterscheiden. Rein statistisch gesehen, beträgt die Wahrscheinlichkeit für Stösse von NO_3-Molekülen mit Cl^--Ionen nur einen Bruchteil von weniger als ein Prozent (Molenbruch von $Cl^- = 1.8 \cdot 10^{-3}$). Abb. 27 zeigt die Oberflächenspannung von Wasser und verschiedenen NaCl-Lösungen. Wertet man die Änderung der Oberflächenspannung als Hinweis auf Änderungen in der mikroskopischen Struktur der Oberfläche, d.h. in den Oberflächenpotentialen, so ist ein Einfluß auf den Massenakkommodationskoeffizienten erst bei wesentlich höheren Cl^--Konzentrationen zu erwarten. Also sollten die hier ermittelten Werte auch auf reine Wasseroberflächen übertragbar sein.

6.2.3 Berechnung des Massenakkommodationskoeffizienten

Für die Ermittlung des Massenakkommodationskoeffizienten aus der gemessenen Transmission ist eine genaue Kenntnis der Aufenthaltszeit der Gasmischung im Denuder notwendig. Systematische Fehler entstehen durch die

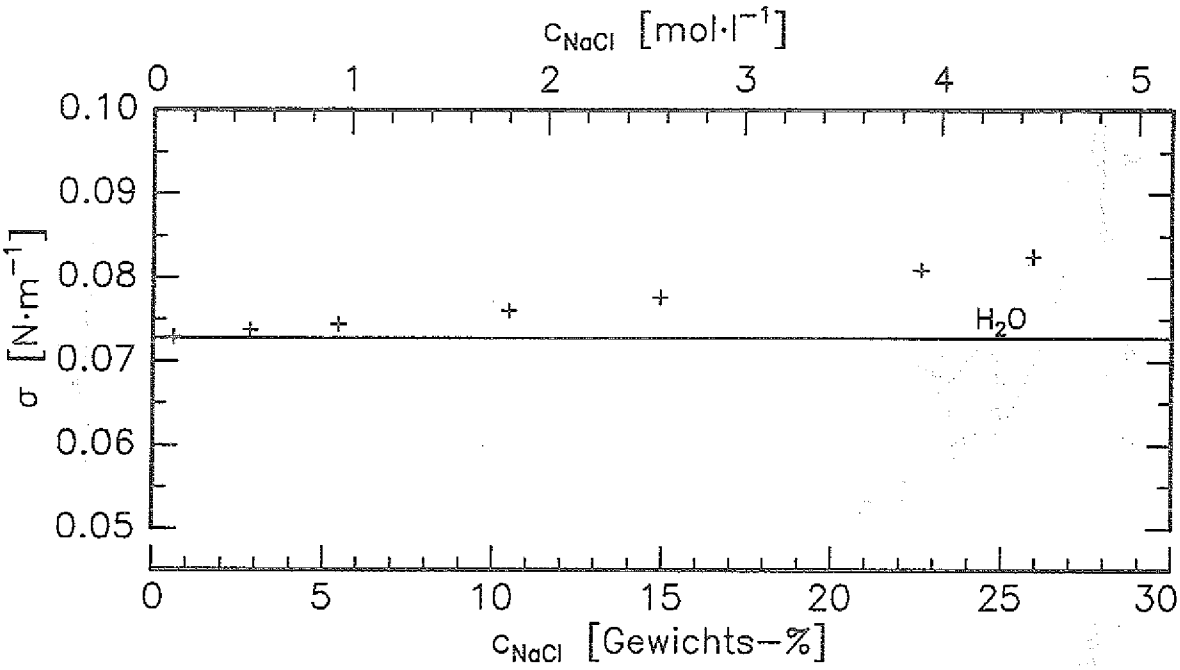


Abb. 27: Oberflächenspannung von Wasser und verschiedenen NaCl-Lösungen (Handbook 1973)

Unkenntnis der effektiven Kontaktzeit in dem Gasabscheider (siehe Abb. 8). Deshalb wurde, wie allgemein üblich, für alle Versuche die Transmission auf die in dem kürzesten Denuder (4.4 cm) gemessene normiert. Anschließend wurden die Messungen bei einer Denuderlänge gemittelt. Die so ermittelte normierte Transmission für NO_3 ist in Abb. 28a als Funktion der Denuderlänge dargestellt. Zum Vergleich ist der gemäß (4.16) für verschiedene Massenakkommodationskoeffizienten berechnete Verlauf der Transmission dargestellt. Dabei wurde die Diffusion in der Gasphase vernachlässigt, d.h. $D_g = \infty$. Die experimentellen Daten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Kurve für $\gamma = 10^{-3}$ überein. Da die Annahme einer unendlich schnellen Diffusion konservativ ist, liefert dieser Vergleich eine untere Grenze für γ, d.h. der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 an eine Wasseroberfläche ist größer als 10^{-3}.

Eine genauere Analyse erfordert die Kenntnis des molekularen Diffusionskoeffizienten von NO_3 in Stickstoff, der bisher nicht experimentell bestimmt wurde.

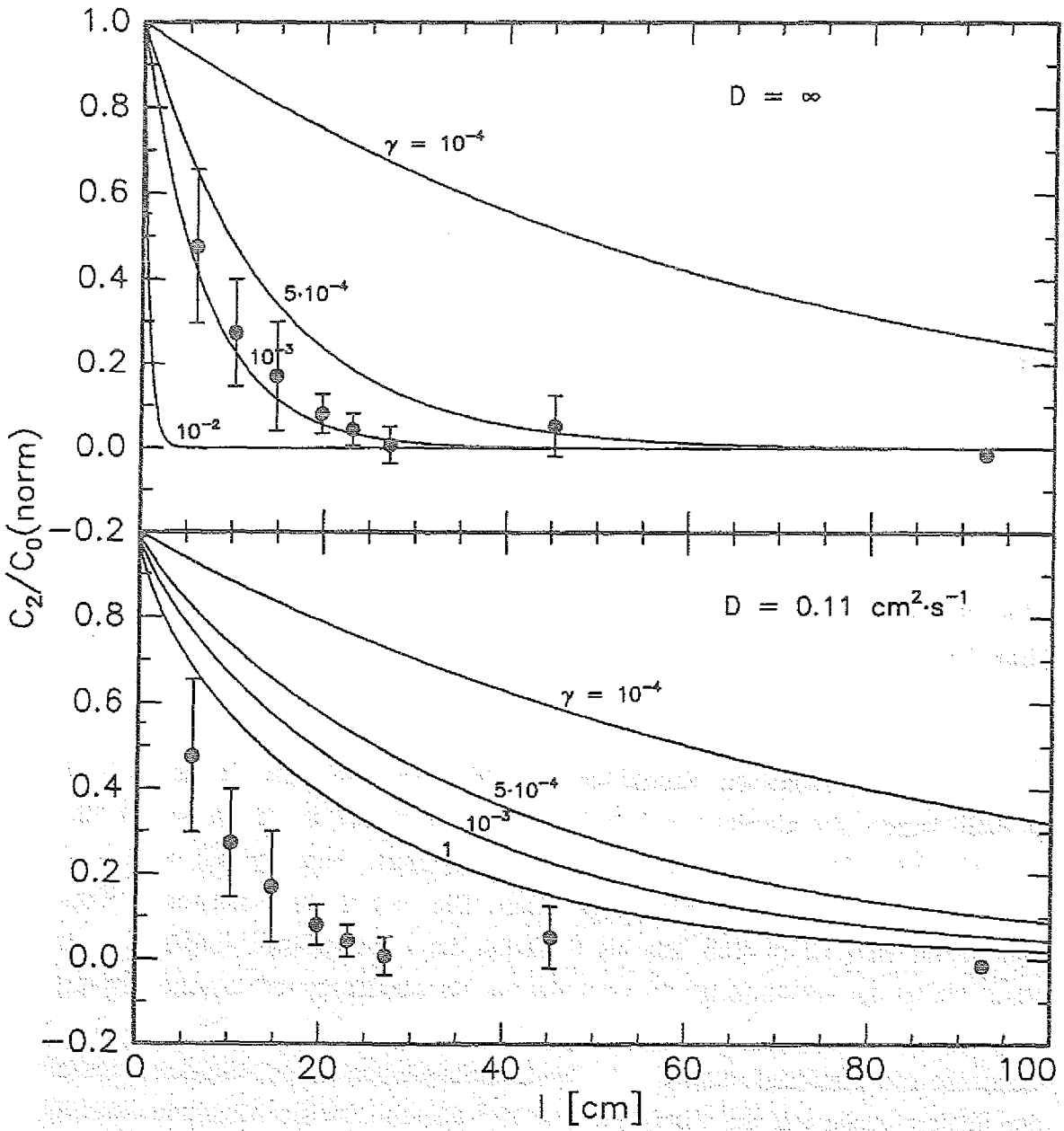


Abb. 28: Normierte Transmission für NO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Vergleich der Daten mit berechnetem Verlauf der Transmission für verschiedene Massenakkommodationskoeffizienten

a) unter Vernachlässigung der Diffusion in der Gasphase, d.h. $D = \infty$

b) unter Verwendung des molekularen Diffusionskoeffizienten von HNO_3

Aufgrund ihres fast gleichen Molekulargewichtes sollten NO_3 und HNO_3 einen ähnlichen molekularen Diffusionskoeffizienten haben. Der Diffusionskoeffizient von HNO_3 in Luft wurde von einer Anzahl Experimentatoren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Der Mittelwert liegt bei 0.11 $cm^2 \cdot s^{-1}$.

Tab. 10: Diffusionskoeffizient für HNO_3 für 25°C und 1 atm

$D(HNO_3)$ / $cm^2 \cdot s^{-1}$	Referenz
0.121 ± 0.006	Braman et al. (1982)
0.106 ± 0.006	Durham und Spiller (1982)
0.104 ± 0.011	Eatough et al. (1985)
0.089 ± 0.023	Ferm (1986)
0.114	Ferm (1986)
0.118 ± 0.003	Durham und Stockburger(1986)
0.12	Philips und Dasgupta (1987)
0.107 ± 0.016	Benner et al. (1988)
0.11 ± 0.011	Mittelwert ± Streuung

Abb. 28b zeigt die Meßwerte zusammen mit den berechneten Transmissionen für verschiedene Massenakkommodationskoeffizienten unter Benutzung des molekularen Diffusionskoeffizienten von HNO_3, d.h. $D(NO_3) = D(HNO_3) = 0.11$ $cm^2 \cdot s^{-1}$. Die Kurvenverläufe wurden mit der Cooney-Kim-Davis-Gleichung (CKD) gemäß (4.25) berechnet. Die Werte für A_i und B_i wurden jeweils für die den Versuchsbedingungen entsprechende Sherwood-Zahl interpoliert (Anhang C). Der Vergleich der experimentellen Daten mit den so berechneten Transmissionen ergibt ein $\gamma(NO_3)$ von größer Eins. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist, daß die Strömung in den Denudern nicht laminar war. Die nach (6.4) berechnete Reynold-Zahl von 1500 liegt zwar unter dem kritischen Wert von 2300, allerdings können in diesem Bereich bereits kleine Störungen Instabilitäten verursachen, die zu Turbulenzen führen.

$$Re = \frac{2 \cdot r \cdot \rho \cdot \bar{u}}{\eta} = \frac{2 \cdot \rho \cdot \phi}{\eta \cdot \pi \cdot r} \tag{6.4}$$

mit: r = Rohrdurchmesser = 0.1 cm
ρ = Dichte = $1.205 \cdot 10^{-3}\ g \cdot cm^{-3}$
η = Viskosität = 178.1 μPoise
$\bar{u} = \phi \cdot (\pi \cdot r^2)^{-1}$ = mittlere Strömungsgeschwindigkeit = $1.1 \cdot 10^3\ cm \cdot s^{-1}$

Außerdem benötigt die Einstellung des laminaren Strömungsprofils eine gewisse Zeit, die von der Reynold-Zahl abhängt. Für Re = 1500 beträgt die Länge, nach der sich in einer anfänglich turbulenten Strömung ein laminares Strömungsprofil eingestellt hat, etwa 15 cm (6.5, Kays und Crawford 1980).

$$L_e = 0.05 \cdot Re \cdot 2r_o \tag{6.5}$$

mit: L_e = Einlauflänge
r_o = Rohrradius

Experimentelle Hinweise auf die Anwesenheit von Turbulenzen ergaben sich einmal aus der Beobachtung, daß der Wasserfilm nicht gleichmäßig an den Denuderwänden entlangströmte, sondern deutliche Pulsationen zeigte. Ein weiterer Hinweis ist die in Kapitel 5.1 erwähnte Zunahme der Dicke des Wasserfilms mit zunehmender Denuderlänge. Die Messungen ergaben bei ansonsten gleichen Bedingungen für die längeren Denuder eine etwa doppelt so große Filmdicke wie für die kürzesten. Dies bedeutet, daß die lineare Strömungsgeschwindigkeit der Absorberlösung mit zunehmender Denuderlänge abnimmt. Da der Transport der Flüssigkeit entlang der Denuderwand durch Reibung mit dem Gasstrom erfolgt und der radiale Impulstransport in einer turbulenten Strömung größer ist als in einer laminaren, ist die Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ein Beweis für eine am Denudereingang turbulente Gasströmung, die in den längeren Denudern in eine laminare Strömung übergeht.

In turbulenten Strömungen wird der Stofftransport in Analogie zum 2. Fick'schen Gesetz beschrieben. Der effektive Diffusionskoeffizient ist größer als der molekulare Diffusionskoeffizient und hängt vom Grad der Turbulenz ab. In Abb. 28b ist zu erkennen, daß die experimentell bestimmte Transmission der einzelnen

Denuder für die kürzeste Länge signifikant unterhalb der theoretischen Kurven liegt, welche die Transmissionen bei größeren Denuderlängen beschreiben. Auch dieser Befund ist ein Hinweis auf Turbulenzen, die sich besonders am Anfang der Denuder bemerkbar machen.

Um den effektiven Diffusionskoeffizienten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zu bestimmen, wurden Messungen der Transmission von HNO_3 durchgeführt. HNO_3 eignet sich für diese Bestimmung, da sie fast dasselbe Molekulargewicht besitzt wie NO_3 und weil ihr Massenakkommodationskoeffizient an einer Wasseroberfläche hinreichend groß ist, daß die Transmission in dem hier verwendeten System vollständig durch den Transport in der Gasphase bestimmt wird.

Der Massenakkommodationskoeffizient von HNO_3 wurde von Kirchner et al. (1990) zu $\gamma(HNO_3) \geq 10^{-2}$ bestimmt. Die experimentellen Daten von Kirchner et al. wurden allerdings mit einem Diffusionkoeffizienten $D(HNO_3) = 0.132\ cm^2 \cdot s^{-1}$ (Adewuy und Charmichael 1982) interpretiert, der 10 – 20% höher liegt als die experimentell bestimmten Werte (Tab. 10), was zu einer potentiellen Unterschätzung von $\gamma(HNO_3)$ geführt hat. Kirchner et al. bestimmten auch den Massenakkommodationskoeffizienten von HCl. Unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten von Adewuy und Charmichael ($D(HCl) = 0.189\ cm^2 \cdot s^{-1}$) erhielten sie $\gamma(HCl) \geq 0.01$. Eine neue Analyse dieser Messungen durch Schweighöfer (1989) mit dem für HCl experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten $D(HCl) = 0.138\ cm^2 \cdot s^{-1}$ (Mian et al. 1969) führte zu einer Erhöhung des Massenakkommodationskoeffizienten auf Werte zwischen 0.05 und 1. Für HNO_3 sollte die Verwendung der gemessenen niedrigeren Diffusionskoeffizienten daher ebenfalls zu einer vergleichbaren Erhöhung des Massenakkommodationskoeffizienten führen. In jedem Fall ist der Wert für $\gamma(HNO_3) \geq 0.01$ so groß, das er in dem hier benutzten System nicht von 1 unterschieden werden kann.

Abb. 29 zeigt die Transmission für HNO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Als Absorberlösung wurde 1 M NaOH verwendet, um sicherzustellen, daß die Absorption ausschließlich durch den Massentransport in der Gasphase und nicht durch die Einstellung des Phasengleichgewichtes bestimmt wird.

Die experimentell ermittelte Transmission wurde, wie für NO_3, bezüglich der Blindwerte korrigiert und auf den kürzesten Denuder normiert (Abb. 30). Die theoretischen Kurven zeigen die erwartete Transmission aus der CKD-Gleichung

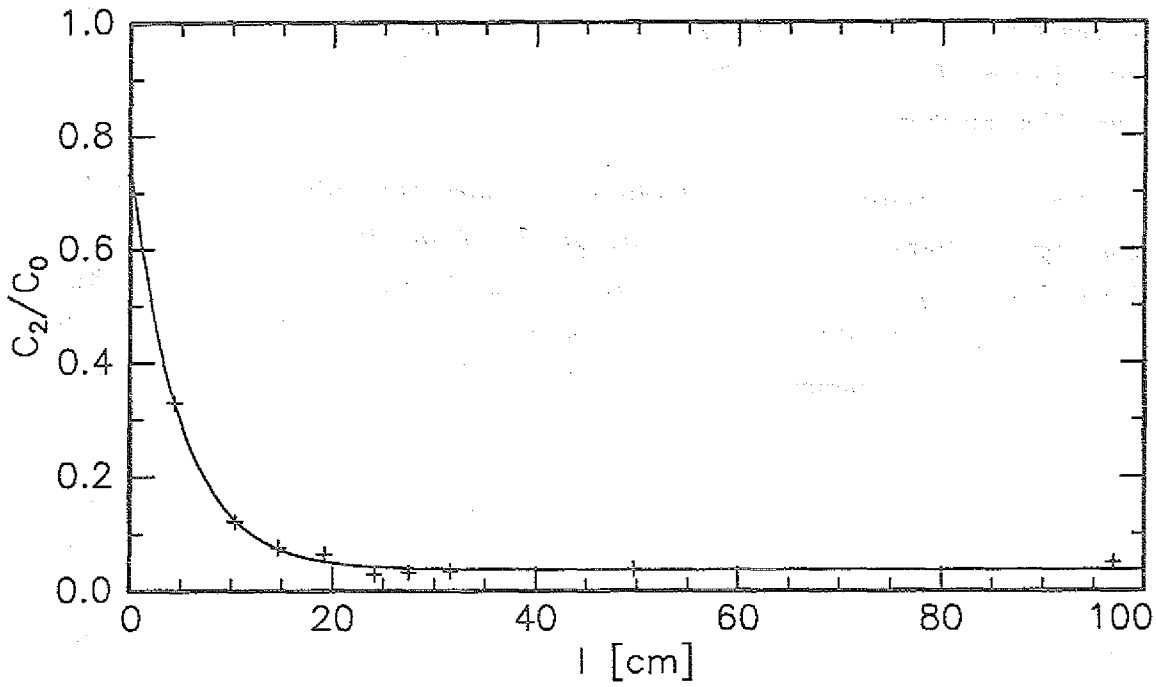


Abb. 29: Transmission für HNO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Der Fehler (1σ) der Transmission liegt in der Größenordnung der Symbole.

(4.25), wobei hier der Diffusionskoeffizient bei bekanntem Massenakkommodationskoeffizienten angepaßt wurde. In Abb. 30a wurde für $\gamma(HNO_3)$ ein Wert von 0.01 und in Abb. 30b ein Wert von 1 verwendet. Diese Analyse ergibt einen Diffusionskoeffizienten von 0.63 $cm^2 \cdot s^{-1}$ bzw. 0.53 $cm^2 \cdot s^{-1}$.

Der so bestimmte Bereich für den effektiven Diffusionskoeffizienten wurde nun benutzt, um mit der CKD-Gleichung den Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3 genauer zu bestimmen. Dabei wurde $\gamma(NO_3)$ als Parameter benutzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 31 für $D(NO_3) = 0.63$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ und $D(NO_3) = 0.53$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ dargestellt. Die experimentellen Daten für NO_3 werden am besten durch Werte von $\gamma(NO_3) = 2.2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2.4 \cdot 10^{-3}$ beschrieben.

Wie von McMurry und Stolzenburg (1987) diskutiert wurde, kann durch Messung der Transmission eines Denuders entweder der Diffusionskoeffizient einer Substanz oder aber ihr Massenakkommodationskoeffizient bestimmt werden. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen liegt näherungsweise bei einer Sherwood-

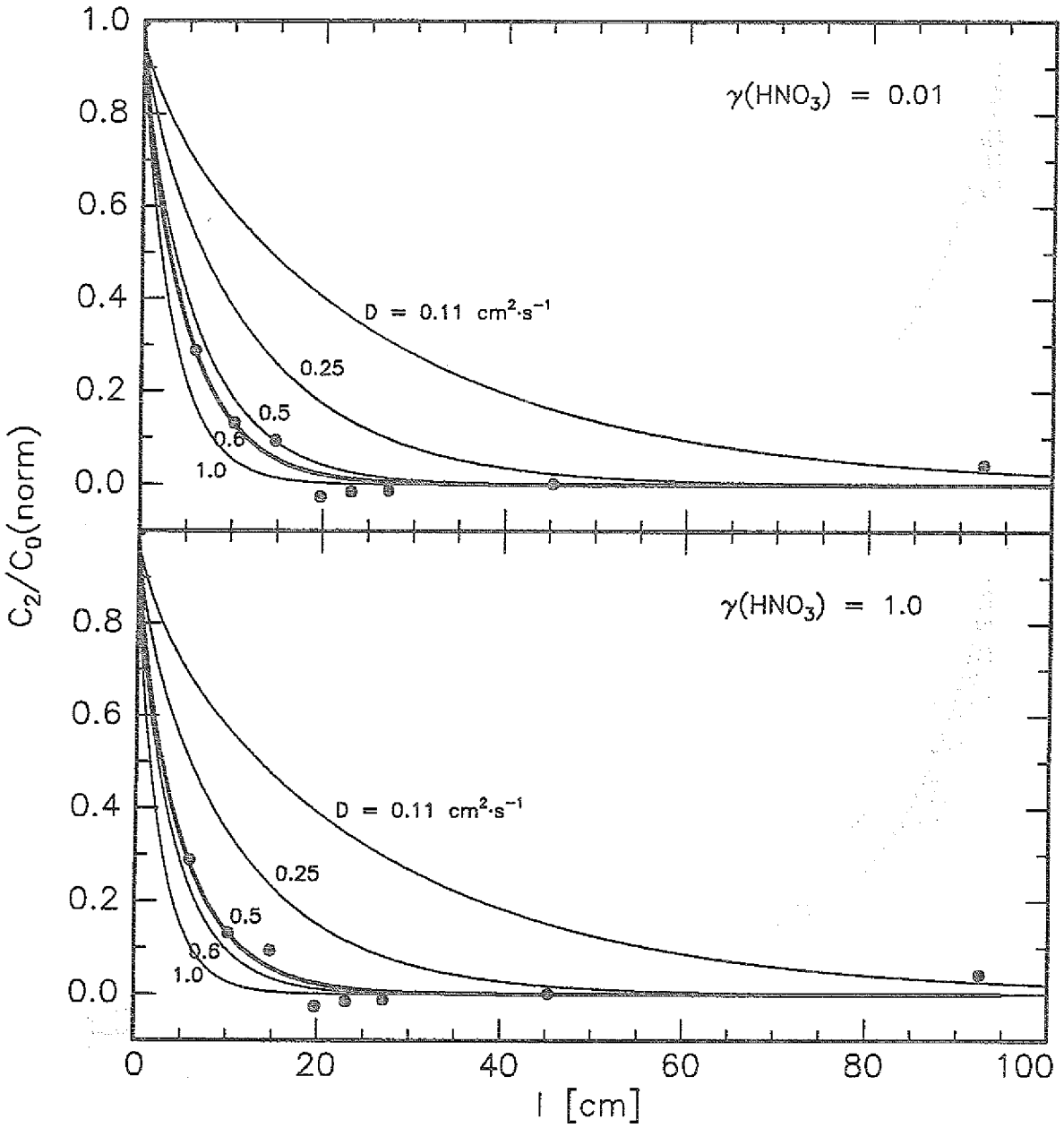


Abb. 30: Normierte Transmission für HNO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Der Fehler (1σ) der Transmission ist in der Größenordnung der Symbole. Vergleich der Daten mit berechnetem Verlauf der Transmission für verschiedene Diffusionskoeffizienten

a) $\gamma(HNO_3) = 0.01$

b) $\gamma(HNO_3) = 1.0$

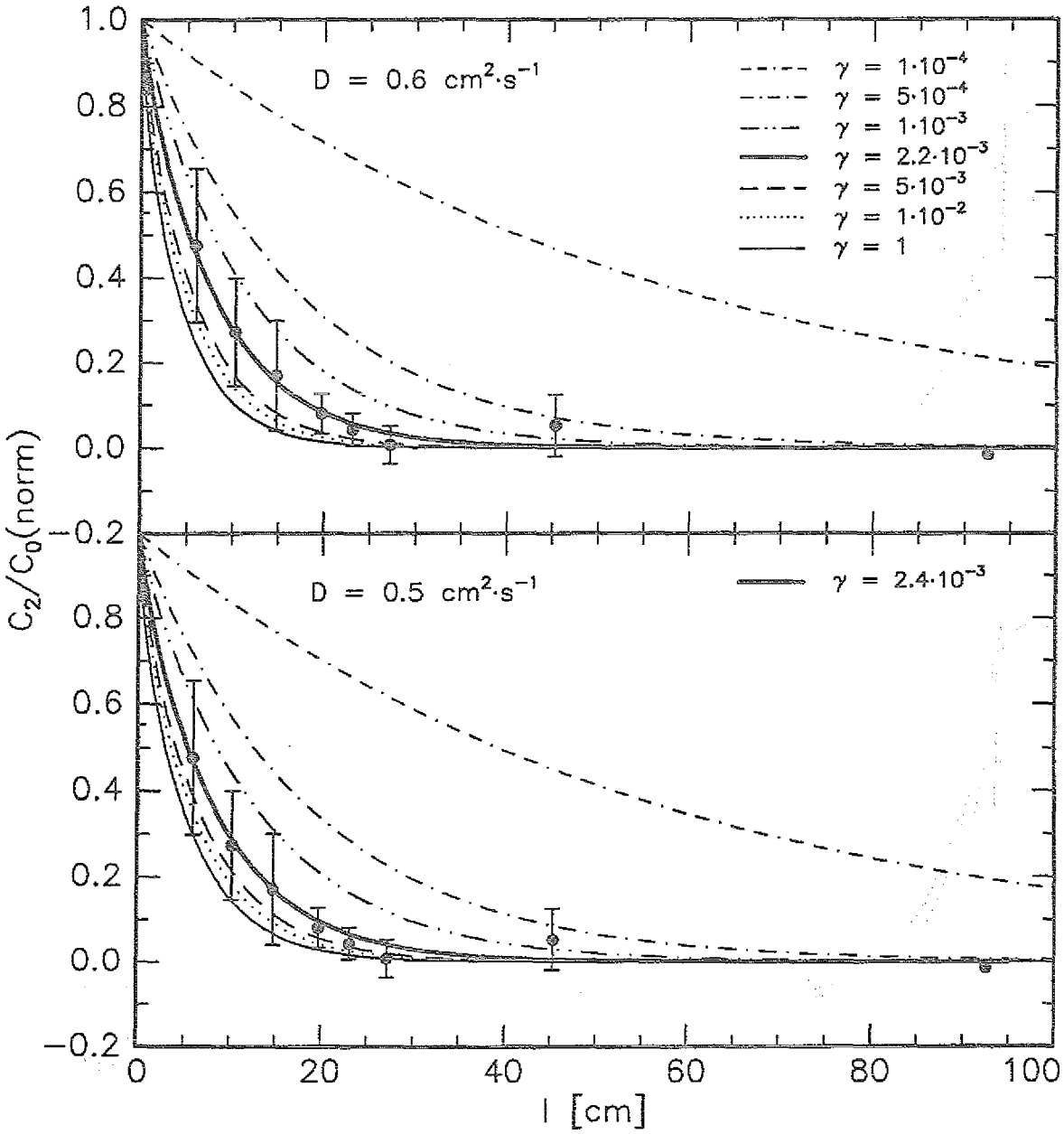


Abb. 31: Normierte Transmission für NO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Vergleich der Daten mit berechnetem Verlauf der Transmission für verschiedene Massenakkommodationskoeffizienten

a) $D(NO_3) = 0.63\ cm^2 \cdot s^{-1}$

b) $D(NO_3) = 0.53\ cm^2 \cdot s^{-1}$

Zahl von $N_{shw} \cong 10$. Oberhalb dieses Wertes ist die Geschwindigkeit des Massentransfers praktisch vollständig durch die Diffusion in der Gasphase limitiert, während darunter die Effizienz des Phasenübergangs, d.h. der Massenakkommodationskoeffizient, entscheidend ist.

$$\gamma < 40 \cdot \frac{D_g}{\bar{v} \cdot r_0} \simeq 1.3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{D_g}{r_0} \qquad (6.6)$$

Aus der von McMurry und Stolzenburg angegebenen Beziehung (6.6), die sich für $N_{shw} = 10$ aus (4.26) ergibt, kann die Sensitivität des hier verwendeten Systems auf γ abgeschätzt werden. Mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von etwa 0.6 $cm^2 \cdot s^{-1}$ liegt die Grenze, oberhalb derer γ keinen Einfluß mehr auf die Transmission des Denuders hat, etwas unterhalb von 0.01. Es ist klar, daß in der Nähe dieser Grenze schon kleine Unsicherheiten in der Kenntnis des Diffusionskoeffizienten zu großen Fehlern in der Bestimmung von γ führen. Der Verlauf der theoretischen Transmissionskurven für $\gamma(NO_3) \geq 2.5 \cdot 10^{-3}$ zeigt, daß das hier verwendete System eine Unterscheidung von Massenakkommodationskoeffizienten zwischen $2.5 \cdot 10^{-3}$ und 1 innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen nicht erlaubt.

7. Diskussion

7.1 Implikation des Henry-Koeffizienten für das Redoxpotential von NO_3

Für den Henry-Koeffizienten von NO_3 existieren verschiedene Abschätzungen und Berechnungen, die von 0.03 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Mozurkewich 1986) bis $2 \cdot 10^5$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Chameides 1984; Jacob 1986) reichen. Diese sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tab. 11: Abschätzungen und Berechnungen für den Henry-Koeffizienten von NO_3

$K_h(NO_3)$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$	Referenz	Bemerkungen
0.03	Mozurkewich (1986)	siehe Text
10^5	Chameides (1984)	Schätzung
$2.1 \cdot 10^5$	Jacob (1986)	Analogie zu HNO_3
12	Chameides (1986b)	siehe Text

Mozurkewich berechnete die Löslichkeit von NO_3 aus der von Berdnikov und Bazhin (1970) ermittelten freien Hydratationsenergie des NO_3-Radikals von 2.0 ± 2.0 kcal zu 0.03 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Die von Berdnikov und Bazhin angegebenen Fehlergrenzen erlauben allerdings einen Bereich zwischen $1.17 \cdot 10^{-3}$ und 1 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$. Der in dieser Arbeit experimentell ermittelte Henry-Koeffizient von $(2\ ^{+2}_{-1})$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ stimmt innerhalb beider Fehlergrenzen mit dem nach Berdnikov und Bazhin berechneten Wert überein.

In einer Antwort auf den Artikel von Mozurkewich berechnete Chameides (1986b) die Löslichkeit, wie im folgenden beschrieben, aus den Gibb'schen freien Bildungsenergien von $NO_{3(g)}$ und $NO_{3(aq)}^-$ und dem von Berdnikov und Bazhin ebenfalls bestimmten Redoxpotential für die Halbkette NO_3/NO_3^-.

Die Gleichgewichtskonstante (7.1) einer chemischen Reaktion ist gemäß (7.2) mit der Gibb'schen freien Energie dieser Reaktion verknüpft.

$$NO_{3(g)} \rightleftharpoons NO_{3(aq)} \tag{R28}$$

$$K_h(NO_3) = \frac{[NO_{3\,(aq)}]}{p\,(NO_3)} \tag{7.1}$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \tag{7.2}$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (R28), d.h. der Henry-Koeffizient von NO_3, berechnet sich gemäß (7.3).

$$K_h = \exp(-\Delta G_h/RT) \tag{7.3}$$

Die Gibb'sche freie Energie einer Reaktion berechnet sich aus der Differenz der Gibb'schen freien Energie der Produkte und der Gibb'schen freien Energie der Edukte. Für Reaktion (R28) ergibt sich damit

$$\Delta G_h = \Delta G_f^o(NO_{3(aq)}) - \Delta G_f^o(NO_{3(g)}) \tag{7.4}$$

Die Gibb'sche freie Bildungsenergie von gasförmigem NO_3, $\Delta G_f^o(NO_{3(g)})$, liegt zwischen 116.11 $kJ \cdot mol^{-1}$ (JANAF 1971) und 117.15 $kJ \cdot mol^{-1}$ (Chameides 1986b). Die Gibb'sche freie Bildungsenergie von gelöstem NO_3 ist nicht bekannt, läßt sich aber gemäß (7.5) berechnen.

$$\Delta G_f^o(NO_{3(aq)}) = \Delta G_f^o(NO_3^-) - \Delta G_r(NO_{3(aq)}/NO_3^-) \tag{7.5}$$

Die Gibb'sche freie Bildungsenergie von NO_3^- ist -111.29 $kJ \cdot mol^{-1}$ (Wagman et al. 1982; Chameides 1986b). Für die Gibb'sche freie Energie der Redox-Halbreaktion $NO_{3(aq)} \longrightarrow NO_3^-$ gilt:

$$\Delta G_r(NO_{3(aq)}/NO_3^-) = -|z| \cdot F \cdot E^o(NO_3/NO_3^-) \tag{7.6}$$

mit: z = Wertigkeit
F = Faraday-Konstante = 96487 $C \cdot val^{-1}$
$E^o(NO_3/NO_3^-)$ = Redoxpotential der Halbkette NO_3/NO_3^-

Das Redoxpotential der Halbkette NO_3/NO_3^- wurde von Neta und Huie (1986) aus kinetischen Messungen bestimmt. Es liegt danach zwischen 2.2 und 2.7 V. Von Berdnikov und Bazhin (1970) wurde ein Wert von 2.3 V berechnet. Variiert man die Werte für $\Delta G_f^o(NO_{3(g)})$ und $E^o(NO_3/NO_3^-)$ innerhalb der Meßgrenzen ergeben sich für den Henry-Koeffizienten Werte zwischen $1.6 \cdot 10^{-6}$ und 700 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Tab. 12).

Tab. 12: Berechnung des Henry-Koeffizienten aus thermodynamischen Daten

$E^o(NO_3/NO_3^-)$	$\Delta G_f^o(NO_{3(aq)})$	$K_h(NO_3)$ $[mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}]$	
		$\Delta G_f^o(NO_{3(g)})$	
V	$\frac{kJ}{mol}$	$116.11 \frac{kJ}{mol}$	$117.15 \frac{kJ}{mol}$
2.2	100.98	449	683
2.3	110.63	9	14
2.7	149.23	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$

Die so berechnete untere Grenze ist etwa 1000 mal niedriger als die Henry-Koeffizienten der am schlechtesten löslichen Gase H_2 und N_2 ($K_h = 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$). Nimmt man 10^{-3} $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ als untere Grenze für die Löslichkeit von NO_3, ergibt sich daraus umgekehrt eine obere Grenze von 2.53 bzw. 2.55 V für das Redoxpotential von NO_3 in wässriger Lösung (Tab. 13).

Es ist in diesem Zusammenhang noch interessant, daß Chameides (1986b) die Löslichkeit unter Verwendung des von Berdnikov und Bazhin (1970) ermittelten Redoxpotentials von 2.3 V berechnete. Dieses Redoxpotential ist aber inkonsistent mit den übrigen von Chameides benutzten thermodynamischen Daten. Eine mögliche Erklärung ist, daß Berdnikov und Bazhin eine andere Gibb'sche freie Bildungenergie für $NO_{3(g)}$ benutzt haben. Mit den von Chameides (und auch hier) verwendeten thermodynamischen Daten ergibt sich aus der Hydratationsenergie von 2 kcal ein größerer Wert für das Redoxpotential von 2.45 V. Umgekehrt erfordert das von Berdnikov und Bazhin berechnete Redoxpotential von 2.3 V eine Gibb'sche freie Bildungsenergie für $NO_{3(g)}$ von 102.26 $kJ \cdot mol^{-1}$. Somit hätte Chameides aus

den von Bernikov und Bazhin veröffentlichten Daten in Übereinstimmung mit Mozurkewich einen Henry-Koeffizienten von 0.03 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ berechnen müssen.

Man kann nun umgekehrt aus dem in dieser Arbeit bestimmten Henry-Koeffizienten das Redoxpotential von NO_3 und die Gibb'sche freie Bildungsenergie von $NO_{3(aq)}$ berechnen. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Für den wahrscheinlichsten Wert von 2 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ ergibt sich ein Redoxpotential von etwa 2.35 V. Für die abgeschätzten Fehlergrenzen des Henry-Koeffizienten von 1 und 5 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ ergibt sich ein Intervall für das Redoxpotential von 2.3 – 2.4 V. Dadurch wird der von Neta und Huie (1986) abgeschätzte Bereich (2.2 bis 2.7 V) erheblich eingeschränkt. Die Gibb'sche freie Bildungsenergie von $NO_{3(aq)}$ berechnet sich aus dem Henry-Koeffizienten gemäß (7.3) und (7.4) zu (112.1–117.2) $kJ \cdot mol^{-1}$.

Tab. 13: Berechnung des Redoxpotentials und der Gibb'schen freien Bildungsenergie von $NO_{3(aq)}$ aus dem Henry-Koeffizienten

$K_h(NO_3)$	$\Delta G_f^o(NO_{3(aq)})$ $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$		$E^o(NO_3/NO_3^-)$ [V]	
$\frac{mol}{l \cdot atm}$	$\Delta G_f^o(NO_{3(g)})$		$\Delta G_f^o(NO_{3(g)})$	
	116.11 $\frac{kJ}{mol}$	117.15 $\frac{kJ}{mol}$	116.11 $\frac{kJ}{mol}$	117.15 $\frac{kJ}{mol}$
10^{-3}	133.22	134.26	2.53	2.54
1	116.11	117.15	2.36	2.36
2	114.39	115.43	2.34	2.35
5	112.12	113.16	2.32	2.33

Wie in Tabelle 14 gezeigt, ist das NO_3-Radikal zwar ein schwächeres Oxidationsmittel als die Radikale OH und SO_4^-, besitzt aber ein wesentlich größeres Oxidationspotential als die in relativ hohen Konzentrationen vorkommenden atmosphärischen Oxidantien H_2O_2, O_3 und NO_2.

Aus der Gibb'schen freien Bildungsenergie von $NO_{3(aq)}$ läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von $OH_{(aq)}$ mit Nitrationen, (R25–), abschätzen. Berechnet man aus den Gibb'schen freien Bildungsenergien der Produkte und

Tab. 14: Redoxpotentiale

Halbkette	E^o [V]	Referenz
$OH,H^+/H_2O$	2.72	Berdnikov und Bazhin (1970)
		Schwarz und Dodson (1984)
OH/OH^-	1.9	Berdnikov und Bazhin (1970)
		Schwarz und Dodson (1984)
		Kläning et al. (1985)
H_2O_2/H_2O	1.77	Latimer (1952)
SO_4^-/SO_4^{2-}	2.5 – 3.1[a]	Eberson (1982)
SO_5^-/HSO_5^-	1.1	Huie und Neta (1984)
HSO_5^-/HSO_4^-	1.82	Steele und Appelman (1982)
Cl/Cl^-	2.41	Schwarz und Dodson (1984)
$Cl_2^-/2Cl^-$	2.09	Schwarz und Dodson (1984)
O_3/O_3^-	1.01	Kläning et al. (1985)
NO_2/NO_2^-	1.03	Wilmarth et al. (1983)
NO_3/NO_3^-	2.2 – 2.7	Neta und Huie (1986)
	2.3 (2.44[b])	Berdnikov und Bazhin (1970)
	2.3 – 2.4	diese Arbeit

[a] geschätzter Wert [b] siehe Text

Edukte von (R25) die Gleichgewichtskonstante nach (7.7), so läßt sich daraus in Verbindung mit dem von Exner et al. (1992) bestimmten Wert für k_{25+} von $8.2 \cdot 10^7$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ die Geschwindigkeitskonstante der Umkehrreaktion, k_{25-}, berechnen.

$$K_{25} = \frac{k_{25+}}{k_{25-}} = \exp(-\Delta G_{(25+)}/RT) \qquad (7.7)$$

$$K_{25} = 7.7 \cdot 10^6 - 6.1 \cdot 10^7$$

Es ergeben sich für k_{25-} Werte von 1.4 bis 10.6 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Die aus thermodynamischen Daten berechnete Geschwindigkeitskonstante ist also wesentlich kleiner als die von Neta und Huie (1986) bestimmte obere Grenze von $5 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

7.2 Implikationen für atmosphärische Oxidationsprozesse

Die ersten Messungen von NO_3 in der Atmosphäre wurden von Noxon et al. (1978) durchgeführt. Bei dem Versuch die gemessenen Konzentrationen im Rahmen der bekannten Bildungs- und Verlustmechanismen zu erklären, wurde von ihm die Existenz eines zusätzlichen Verlustprozesses postuliert (Noxon et al. 1980). Er stellte fünf Forderungen auf, die die unbekannte mit NO_3 reagierende Spezies erfüllen muß (Noxon et al. 1980, 1983):

- Der Verlustprozess muß auch in sehr sauberer Luft wirksam sein.
- Die reagierende Spezies scheint eine gut gemischte und lange lebende Komponente der Troposphäre zu sein. Das spricht gegen NO aus natürlichen Quellen.
- Die Substanz reagiert bevorzugt mit NO_3, nicht mit N_2O_5.
- Durch den Verlustprozess wird NO_x zumindest bis zum nächsten Tag gespeichert.
- Um die Verluste bei hohen NO_3-Konzentrationen zu erklären, muß der Reaktionspartner entweder in einer Konzentration von einigen ppb vorkommen oder aber in einem katalytischen Kreislauf zurückgebildet werden. Falls die unbekannte Substanz überhaupt nicht zurückgebildet wird, erfordert ihre lange Lebensdauer ein sehr großes Mischungsverhältnis ($\approx$ 1 ppm).

Auch die Messungen von Platt et al. (1980, 1981, 1982, 1984, 1990a) in Europa und den USA lassen sich nicht vollständig durch die bekannten Gasphasenreaktionen beschreiben. Die in Abb. 6 (Kap. 2.5) wiedergegebene Abhängigkeit der NO_3-Lebensdauer von der relativen Feuchte gibt einen deutlichen Hinweis auf die Wichtigkeit heterogener Verluste von NO_3 bzw. N_2O_5 (Platt et al. 1984). Diese Hypothese wird auch durch die Abnahme der NO_3-Konzentration bei Aufkommen von Nebel gestützt (Abb. 5, Kap. 2.5). Während in den meisten Fällen die beobachtete NO_3-Lebensdauer allein durch heterogene Verluste von N_2O_5 erklärt werden kann, ist in einigen Fällen ein direkter Verlust des NO_3-Radikals erforderlich. Nach Platt et al. (1990a) kommen dafür aber auch Reaktionen mit organischen Verbindungen, wie Olefine, Aromaten und Terpene, in Frage.

Da die Reaktion von NO_3 mit organischen Verbindungen zur Bildung von Peroxiradikalen führt, kann die Bedeutung dieser Verlustreaktionen für die NO_3-Bilanz am besten durch gleichzeitige Messung von NO_3 und RO_2 geklärt werden. Solche Messungen wurden von Mihelcic et al. (1992) auf dem Schauinsland im

Schwarzwald durchgeführt. Die Daten zeigen in der Tat eine deutliche Antikorrelation zwischen NO_3 und RO_2. Weder die beobachteten kurzen NO_3-Lebensdauern noch die gefundenen RO_2-Konzentrationen lassen sich aufgrund der gleichzeitig bestimmten Konzentrationen anthropogener Kohlenwasserstoffe erklären, sondern erfordern die Präsenz von Monoterpenen in Konzentrationen von bis zu einigen hundert ppt. Die gemessenen HO_2-Konzentrationen erfordern die Anwesenheit von NO aus natürlichen Quellen in Konzentrationen von einigen ppt, falls sie nicht direkt aus der Reaktion von Terpenen mit O_3 gebildet werden (Atkinson et al. 1992).

Von Brauers (1990) wurden NO_3-Messungen in der maritimen Atmosphäre durchgeführt. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der NO_3-Lebensdauer von der Höhe (10 – 300 s für das untere Intervall von 5 – 10 m und 20 – 500 s für das obere Intervall von 5 – 40 m). Da die NO_3-Vorläufer NO_2 und O_3 keinen vertikalen Gradienten zeigten, wurde der beobachtete Gradient in der NO_3-Konzentration auf höhenabhängige Senken zurückgeführt. An einigen Tagen konnte die kurze NO_3-Lebensdauer durch Reaktion mit Dimethylsulfid (DMS) erklärt werden. Der beobachtete NO_3-Gradient wäre dann auf die Abnahme der DMS-Konzentration mit der Höhe zurückzuführen. In den meisten Nächten war die beobachtete NO_3-Lebensdauer allerdings wesentlich kürzer als durch die Reaktion mit DMS erklärt werden konnte. Obwohl die Unkenntnis der tatsächlich vorliegenden NO-Konzentrationen quantitative Aussagen erschwert, lassen sich die von Brauers gefundenen niedrigen NO_3-Lebensdauern neben der Reaktion mit Alkenen möglicherweise auch durch heterogene Verluste von NO_3 und/oder N_2O_5 erklären.

Außer den Experimentatoren selber haben sich auch zahlreiche andere Autoren mit der quantitativen Erklärung der vorhandenen NO_3-Messungen befaßt. Stockwell und Calvert (1983) simulierten die Messungen von Platt et al. (1980) in Riverside mit einem chemischen Boxmodell. Die Zeitprofile von NO_3, NO_2 und O_3 konnten in diesem Modell nur beschrieben werden, wenn am Abend ein Sprung in den NO_x-Emissionen angenommen wurde. In diesem Fall sind zwar alle drei Zeitprofile in Übereinstimmung mit den Messungen, allerdings sind die Annahmen über die Steigerung der Emissionen unrealistisch.

Nach Modellrechnungen von Russell et al. (1985) lassen sich die Daten von Platt et al. (1980) in Riverside unter Berücksichtigung der vertikalen Durchmischung beschreiben. Der von Stockwell und Calvert benötigte Anstieg der NO-

Emissionen ist danach auf die Ausbildung der nächtlichen Bodeninversion zurückzuführen. Das von Russel et al. verwendete Trajektorienmodell gibt die gemessenen NO_3-Werte in guter Übereinstimmung mit den bekannten Emissionsraten und der atmosphärischen Dynamik im Los Angeles Becken wieder. Nach den Ergebnissen von Russel et al. ist die homogene Hydrolyse von N_2O_5 die wichtigste Senke für NO_3 und Reaktionen mit Aerosolen spielen nur eine Rolle, falls der Massenakkommodationskoeffizient von N_2O_5 deutlich größer als 10^{-3} ist. Da die in den Berechnungen verwendete Geschwindigkeitskonstante für die homogene Reaktion von N_2O_5 mit H_2O jedoch 5 mal größer ist, als die von Sverdrup et al. (1987) und Platt (1986) bestimmte, können die Ergebnisse von Russel et al. allerdings auch als Bestätigung für die Wichtigkeit von Aerosolreaktionen gewertet werden, insbesondere da der Massenakkommodationskoeffizient von N_2O_5 mit 0.05 (Tab. 3, Kap. 2.4.2) die Anforderungen von Russell et al. erfüllt.

Richards (1983) und Seigneur und Saxena (1984) beschäftigten sich mit der Nitratbildung im Los Angeles Becken. Obwohl in beiden Arbeiten für N_2O_5 ein viel zu kleiner Massenakkommodationskoeffizient von 10^{-4} (Harker und Strauss 1981) benutzt wurde, können nach Seigneur und Saxena (1984) heterogene Reaktionen von N_2O_5 bzw. NO_3 in Wolken einen erheblichen Beitrag zur nächtlichen Nitratbildung im Los Angeles Becken leisten. Dagegen sollten im Nebel heterogene Verluste keine große Rolle spielen, da in Bodennähe das für die NO_3-Bildung benötigte O_3 nachts durch die hohen NO-Emissionen schnell verbraucht wird.

Davidson et al. (1990) untersuchten den unimolekularen Zerfall von NO_3. Obwohl sie Wandverluste in ihrem System nicht ausschließen können, stimmen ihre Ergebnisse qualitativ mit denen von Johnston et al. (1986) überein. Die von Davidson et al. durchgeführten Modellrechnungen zeigen, daß die Messungen von Noxon et al. (1980) am Fritz Peak durch den unimolekularen Zerfall nicht vollständig zu beschreiben sind. Wie schon in Kapitel 2 diskutiert, ist die von Johnston et al. bestimmte Zerfallskonstante ohnehin etwa 50 mal größer als die Messungen von Platt et al. (1990a) am Schauinsland erlauben (siehe dazu auch Russel et al. 1986). Die beste Beschreibung der Messungen von Noxon ergibt sich nach Davidson et al. durch Einbeziehung heterogener Verluste von NO_3 mit einer pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstante von $k_{het}(NO_3) = 1.3 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$.

Heikes und Thompson (1983) berechneten aus der Maxwell'schen Diffusionsgleichung die pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstante für heterogene

Verluste an Aerosolen und Wolken- bzw. Nebeltropfen als Funktion des Massenakkommodationskoeffizienten sowie der Aerosol- bzw. Tröpfendichte und dem Flüssigwassergehalt. Mit diesen Daten versuchten sie die Messungen von Platt et al. (1981) in Deuselbach zu simulieren.

Die Rechnungen zeigen, daß bei einem Massenakkommodationskoeffizienten von $\geq 10^{-3}$ und unter der Voraussetzung, daß Reaktionen mit NO oder Olefinen vernachlässigbar sind, in Deuselbach typische Aerosoldichten von $10^{-11} - 10^{-10}$ $g \cdot cm^{-3}$ vorliegen müßten, um die NO_3-Messungen von Platt et al. zu beschreiben. Alternativ lassen sich die Daten aber auch durch die Annahme von NO-Konzentrationen im Bereich von 0.01 – 1 ppt oder von Olefinen mit einer entsprechenden Reaktivität erklären. Auch von Heikes und Thompson wurde eine zu schnelle Reaktion von N_2O_5 mit Wasserdampf ($k_{20} = 10^{-20}$ $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$) verwendet, so daß entweder ungefähr 10 mal höhere NO- bzw. Olefin-Konzentrationen, als von Heikes und Thompson angenommen, oder aber entsprechende heterogene Verluste notwendig sind, um die Daten von Deuselbach zu beschreiben.

Desweiteren untersuchten Heikes und Thompson die heterogene HNO_3-Bildung in Wolken. Ein Vergleich der Nitratkonzentration in Wolkenwasser mit den berechneten HNO_3-Bildungsraten zeigte, daß heterogene Verluste eine wesentliche Komponente der Nitratbildung sein können.

Leaitch et al. (1988) schlossen aus Messungen der Nitrat-Konzentration in Wolkenwasserproben sowie im Aerosol und in der Gasphase unterhalb der Wolke, daß in einer optisch dichten Wolke auch tagsüber die Konversionsrate von NO_2 zu HNO_3 über heterogene Verluste von N_2O_5 (und in geringem Maße auch von NO_3) ungefähr 3% h^{-1} betragen kann. Im Vergleich dazu beträgt die Produktion von HNO_3 durch Reaktion von NO_2 mit OH in der Wolke weniger als 1% h^{-1}.

Zusammenfassend kann man sagen, daß abgesehen von der beobachteten Abnahme der NO_3-Lebensdauer bei Überschreiten einer relativen Feuchte von etwa 50% (Platt et al. 1984; siehe Abb. 6, Kap. 2.5), die experimentelle Evidenz heterogener Verluste in den vorhandenen Datensätzen nicht ausreicht. Insbesondere liegen zu den bisher veröffentlichten NO_3-Daten keine Informationen über die Konzentrationen von reaktiven Kohlenwasserstoffen, insbesondere Terpenen, und nicht genügend genaue Informationen über die NO-Konzentration vor.

Die Reaktion mit NO stellt eine effektive Senke für NO_3 dar, beeinflußt aber nicht unmittelbar die NO_x- und O_3-Bilanz. In städtischen Gebieten können nachts NO-Konzentrationen von über 10 ppb auftreten, so daß die NO_3-Lebensdauer bis zu einigen hundert Millisekunden beträgt. Außerdem findet sich in Städten häufig die Situation, daß nachts die NO_x-Konzentration größer ist als die von O_x[1], d.h. alles vorhandene O_3 wird durch NO wegtitriert, so daß kein NO_3 gebildet werden kann.

In hinreichender Entfernung von den Quellen spielt anthropogenes NO wegen seiner schnellen Reaktion mit O_3 keine Rolle mehr. Allerdings wird NO auch aus Böden (Slemr und Seiler 1984; Anderson und Levine 1987; Parrish et al. 1987; Williams et al. 1987, 1988) und von Pflanzen (Wildt, private Mitteilung) freigesetzt, was in den bodennahen Luftschichten zu für die NO_3-Bilanz relevanten NO-Konzentrationen führen kann. Allerdings liegt die nächtliche NO-Konzentration meist deutlich unter der Nachweisgrenze der Meßgeräte. Auch biogene Emissionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Terpenen (Tingey et al. 1980; Yokouchi et al. 1983; Isidorov et al. 1985; Roberts et al. 1985; Arnts et al. 1982; Anastasi et al. 1991), und in Küstengebieten von Dimethylsulfid (Brauers 1990), haben einen großen Einfluß auf die NO_3-Bilanz in der bodennahen Luftschicht. Dies wird besonders durch die von Mihelcic et al. (1992) gefundene Antikorrelation zwischen NO_3- und RO_2-Radikalen gestützt. In größeren Höhen sind die Konzentrationen dieser Verbindungen aufgrund ihrer hohen Reaktivität und des langsamen vertikalen Austauschs bei Nacht praktisch Null.

Die Daten von Platt et al. (1984) erlauben keine eindeutige Unterscheidung zwischen heterogenen Verlusten von N_2O_5 und NO_3 selbst. Für die NO_x- und O_3-Bilanz ist es in erster Näherung von untergeordneter Bedeutung, welche dieser beiden Verbindungen wegreagiert. Betrachtet man das Reaktionsschema (R9, R1, R4+, R4–, R29, R30), sieht man, daß beim heterogenen Verlust eines NO_3-Moleküls ein NO_x- und zwei O_3-Moleküle und beim Verlust eines N_2O_5-Moleküls zwei NO_x- und drei O_3-Moleküle verlorengehen. Direkte Verluste von NO_3 vergrößern also nur etwas den Einfluß der Nachtchemie auf die O_3-Bilanz.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(R9)}$$

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{(R1)}$$

[1] $O_x \equiv NO_2 + O_3$ (Guicherit 1988)

$$NO_2 + NO_3 + M \longrightarrow N_2O_5 + M \qquad (R4+)$$

$$N_2O_5 + M \longrightarrow NO_2 + NO_3 + M \qquad (R4-)$$

$$NO_3 + \text{Aerosol} \longrightarrow NO_3^- + \text{Produkte} \qquad (R29)$$

$$N_2O_5 + \text{Aerosol} \longrightarrow 2\,NO_3^- + 2\,H^+ \qquad (R30)$$

Für die in der wässrigen Phase ablaufenden chemischen Prozesse ist es dagegen entscheidend, welche der beiden Verbindungen reagiert. Während die Hydrolyse von N_2O_5 in wässriger Lösung direkt zu NO_3^- und H^+ führt, ist das NO_3-Radikal wegen seines höheren Oxidationszustandes in der Lage andere in Lösung befindliche Spezies wie z.B. S(IV)-Verbindungen und Cl^-, zu oxidieren (Chameides 1986a; Neta und Huie 1986). Umgekehrt ist für den heterogenen NO_3-Abbau wegen seiner geringen Löslichkeit (s. Kap. 5.2) die Anwesenheit von Reaktionspartnern in der flüssigen Phase notwendig.

Aus den obigen Überlegungen folgt, daß heterogene Verluste von NO_3 nur dort eine Rolle spielen können, wo die Konzentrationen von NO und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr klein sind. Diese Bedingungen sind über dem Ozean und in größeren Höhen über dem Kontinent erfüllt. Mögliche Reaktionspartner für das gelöste NO_3 sind z.B. in maritimen Wolken und im Seesalzaerosol die vorhandenen Chlorid-Ionen und in Wolken über dem Kontinent außerdem das im Gleichgewicht mit SO_2 gelöste Sulfit.

Zum Einfluß von NO_3 auf die Oxidationsprozesse in einer Wolke wurden bereits von Chameides (1986a) eingehende Modellrechnungen durchgeführt. Unter den von Chameides verwendeten Bedingungen ($K_h(NO_3) = 15\ mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ (Chameides 1986b), $\gamma(NO_3) = 0.01$) ergaben die Rechnungen, daß 60% des $NO_{3(aq)}$ mit Cl^- reagieren und 35% mit HSO_3^-. Die restlichen 5% reagieren mit H_2O_2, $HCOO^-$ oder $CH_2(OH)_2$. Diese Reaktionen führen zu den Endprodukten Nitrat, Sulfat und Formiat. Die Produktion von HCOOH durch NO_3-initiierte Reaktionen ist allerdings klein. Die resultierende $NO_{3(aq)}$-Lebensdauer in Wolkenwasser ist 10^{-3} s. Den Berechnungen von Chameides zufolge können heterogene Verluste von NO_3 in Wolken dann eine signifikante Quelle für NO_3^- in Wolkenwasser sein, wenn in der Gasphase die NO_2-Konzentrationen signifikant höher sind als die HNO_3-Konzentra-

tionen. Auch hier hängt die Bedeutung der heterogenen Verluste von der NO-Konzentration in der Wolke ab. Außerdem hängt die Effektivität der heterogenen Verluste von NO_3 und N_2O_5 von ihren Massenakkommodationskoeffizienten ab.

Die Modellrechnungen von Chameides zeigen außerdem, daß NO_3-initiierte Reaktionen potentiell eine signifikante Quelle für Schwefelsäure in Regenwasser sein können. NO_3 reagiert nicht nur direkt mit HSO_3^- zu Sulfat, sondern die bei der Reaktion erzeugten Radikale SO_4^- und Cl_2^- oxidieren ebenfalls HSO_3^-. Da die Oxidation von HSO_3^- durch Radikale Kettenreaktionen auslösen kann, werden für jedes gelöste NO_3 im Mittel ungefähr 2.5 HSO_3^--Ionen zu SO_4^{2-} konvertiert. Die Wichtigkeit dieses Konversionsmechanismus für die S(IV)-Oxidation in einer Wolke hängt von der Verfügbarkeit anderer S(IV)-Oxidanten in der Wolke ab. Wenn außer NO_3 in einer Wolke ein ausreichender Vorrat anderer gelöster Oxidanten vorhanden ist, haben NO_3-initiierte Reaktionen nur einen kleinen Einfluß auf die konvertierte S(IV)-Menge. In vielen Wolken ist genügend H_2O_2 vorhanden, um innerhalb der Lebenszeit einer Wolke von 30 – 60 min alles SO_2 zu oxidieren.

Chameides führte Modellrechnungen durch, bei denen die anfängliche H_2O_2-Konzentration niedriger als die von SO_2 war ($[SO_2]_0$ = 0.75 ppb, $[H_2O_2]_0$ = 0.5 ppb). Die Einbeziehung von NO_3-Reaktionen ergab dann eine wesentliche Steigerung der Konversionsrate. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ohne NO_3 sind nach 1 h etwa 70% des ursprünglich vorhandenen SO_2 zu Sulfat konvertiert worden, davon 35% durch H_2O_2, 30% durch O_3 und 5% durch OH.
- Unter Einbeziehung von NO_3 (mit $\gamma = 10^{-2}$) werden in 1 h 90% des SO_2 konvertiert, davon 41% durch NO_3.
- Mit $\gamma(NO_3) = 10^{-4}$ werden in 1 h 80% des SO_2 konvertiert (keine Angaben zum Anteil von NO_3).

Die Ergebnisse der Modellrechnungen hängen neben der Wahl des Massenakkommodationskoeffizienten auch von der Wahl der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von NO_3 und Cl_2^- mit HSO_3^- in der wässrigen Phase und dem Henry-Koeffizienten von NO_3 ab.

In einem Kommentar auf den Artikel von Chameides (1986a) wies Mozurkewich (1986) darauf hin, daß sich bei einem Henry-Koeffizienten von 0.03 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$, wie er sich aus den Daten von Berdnikov und Bazhin (1970) berechnet (s. Kap. 7.1), eine NO_3-Lebensdauer von 6000 s ergibt. Die Aufnahme von NO_3 in Wolkentropfen

ist dann wesentlich langsamer als die von Chameides berechnete (15 s). Chameides bestätigte in seiner Antwort (1986b), daß NO_3-initiierte Reaktionen in Wolken für einen Henry-Koeffizienten von 0.03 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ vernachlässigbar sind, jedoch schon bei einem Henry-Koeffizienten von 1 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ eine signifikante Rolle spielen können.

Im folgenden werden die Auswirkungen des in dieser Arbeit bestimmten Henry-Koeffizienten von 2 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ und Massenakkommodationskoeffizienten von $2.5 \cdot 10^{-3}$ (entsprechend der experimentell bestimmten unteren Grenze) auf die Ergebnisse von Chameides untersucht. Dazu wird zunächst eine Abschätzung durchgeführt, inwieweit der NO_3-Verlust in einer Wolke durch die Geschwindigkeit des Phasenübergangs oder die chemische Konversion des gelösten NO_3 in den Tropfen bestimmt wird.

Chameides berechnete mit einem Massenakkommodationskoeffizienten von 0.01 für die NO_3-Lebensdauer gegenüber heterogenen Reaktionen einen Wert von 15 s (bzw. 25 s, Chameides 1986b). Die Rechnungen wurden für eine Wolke mit einem Flüssigwassergehalt von 0.5 $g \cdot m^{-3}$ gemacht (Tröpfchenradius 10 μm, Tröpfchendichte 120 cm^{-3}).

Heikes und Thompson (1983) berechneten die pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten $k_{part}(NO_3)$ und $k_{part}(N_2O_5)$ der Reaktion von NO_3 bzw. N_2O_5 mit Aerosolen und Wolkentropfen für verschiedene Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3 und N_2O_5 als Funktion der Aerosol- bzw. Tröpfchendichte, sowie dem Flüssigwassergehalt der Wolke. Für $\gamma(NO_3) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich aus ihren Rechnungen ein Wert von $1.7 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$. Unter der Voraussetzung, daß ausschließlich der Phasenübergang geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich daraus die NO_3-Lebensdauer in der Wolke zu

$$\tau(NO_{3(g)})_{part} = 60\ s$$

(Für den von Chameides verwendeten Wert von $\gamma(NO_3) = 10^{-2}$ ergibt sich aus Heikes und Thompson für die Geschwindigkeitskonstante ein Wert von $5.3 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$. Das entspricht einer NO_3-Lebensdauer von 20 s in Übereinstimmung mit dem von Chameides angegebenen Wert.)

Die Lebensdauer des gelösten NO_3 ist, unter der Voraussetzung, daß HSO_3^- der einzige Reaktionspartner in der flüssigen Phase ist, gegeben durch:

$$\tau(NO_{3(aq)}) = \frac{1}{k_{23} \cdot [HSO_3^-]} \tag{7.8}$$

Für die oben beschriebenen Rechnungen von Chameides ($[SO_2]_0 = 0.75$ ppb, $[H^+]_0 = 4 \cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1}) berechnet sich die HSO_3^--Anfangskonzentration aus (R31) und (R32) gemäß (7.9) zu $4 \cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1} und nach 1 h zu $5 \cdot 10^{-8}$ mol·l^{-1}

$$SO_{(g)} \rightleftharpoons SO_{2(aq)} \quad \text{(R31)}$$

$$K_h(SO_2) = \frac{[SO_{2(aq)}]}{p(SO_2)} = 1.23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$SO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \tag{R32}$$

$$K_{31}^{298} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{p(SO_2) \cdot K_h(SO_2)} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[HSO_3^-] = \frac{K_{31} \cdot K_h(SO_2) \cdot p(SO_2)}{[H^+]} \tag{7.9a}$$

oder, falls alle H^+-Ionen aus der Dissoziation des gelösten SO_2 stammen, zu:

$$[HSO_3^-] = \sqrt{K_{31} \cdot K_h(SO_2) \cdot p(SO_2)} \tag{7.9b}$$

Für die Anfangsbedingungen von Chameides ergibt sich damit eine Lebensdauer des gelösten NO_3 von:

$$\tau(NO_{3(aq)})_0 = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$$

und für die nach einer Stunde vorliegenden Bedingungen von:

$$\tau(NO_{3(aq)})_{t=1h} = 9.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

Um abzuschätzen, welcher der beiden Prozesse für den NO_3-Abbau in der Wolke geschwindigkeitsbestimmend ist, muß die Lebensdauer des gelösten NO_3 nach (7.10) auf die in der Gasphase vorhandenen NO_3-Moleküle umgerechnet werden.

$$\tau(NO_{3(g)})_r \cong \tau(NO_{3(aq)}) \cdot \frac{n_g}{n_{aq}} = \tau(NO_{3(aq)}) \cdot \frac{1}{W_l \cdot RT \cdot K_h(NO_3)} \qquad (7.10)$$

mit: n_g = Anzahl der NO_3-Moleküle in der Gasphase
n_{aq} = Anzahl der NO_3-Moleküle in der flüssigen Phase
W_l = Verhältnis von Flüssigwasser- zu Gasvolumen in der Wolke
$= 5 \cdot 10^{-7}$
$T = 288$ K

Für die von Chameides gewählten Bedingungen ergibt sich die resultierende NO_3-Lebensdauer am Anfang der Rechnung zu 6 s und nach einer Stunde zu 400 s. Am Anfang der Modellsimulation ist der NO_3-Abbau also durch den Phasenübergang (k_{part}) limitiert, während nach einer Reaktionszeit von 1 h die Reaktion in der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend ist. Berechnet man umgekehrt aus (7.8) – (7.10) diejenige SO_2-Konzentration, bei der beide Prozesse gleiche Bedeutung haben, d.h. $\tau(NO_{3(g)})_r = \tau(NO_{3(g)})_{part} = 60$ s, ergibt sich eine SO_2-Konzentration von 565 ppt. Diese Konzentration wird bei Chameides bereits nach 4 min unterschritten. Bei einem Henry-Koeffizienten von 2 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$, wie er in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurde, bestimmt also schon nach kurzer Zeit die Konversion des gelösten NO_3 die heterogenen Verlustraten. Der Einfluß von NO_3-initiierten Reaktionen auf die S(IV)-Oxidation ist also wesentlich kleiner, als in den Berechnungen von Chameides. Die Verluste von NO_3 an Wolkentropfen sind nur dann durch den Massenakkommodationskoeffizienten und nicht durch den Henry-Koeffizienten bestimmt, wenn die SO_2-Konzentration größer als 565 ppt ist. Insbesondere kann der Einfluß der NO_3-initiierten Reaktionen auf die S(IV)-Konversion bei hohen SO_2- und NO_x-Konzentrationen wichtig werden, da dann die H_2O_2-Konzentration sehr klein ist.

Lelieveld und Crutzen (1991) untersuchten den Einfluß von NO_3 auf die Radikalchemie in maritimen Wolken. Sie benutzten dabei einen Henry-Koeffizienten von 10 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$, wie er in den ersten Versuchen der vorliegenden Arbeit bestimmt worden war (Thomas et al. 1989). Sie kamen zu dem Ergebnis, daß selbst mit dieser

zu großen Löslichkeit die Produktion von HO_2-Radikalen durch Reaktion von gelöstem NO_3 mit Chlorid zu langsam ist, um für die HO_x-Bilanz von Bedeutung zu sein.

Bei der von Lelieveld und Crutzen verwendeten Cl^--Konzentration von 10^{-4} $mol \cdot l^{-1}$ und mit der Geschwindigkeitskonstante für (R24) von $(1–7) \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (Neta und Huie 1986; Exner et al. 1992) hat das gelöste NO_3 eine Lebenszeit von $(1.4–10) \cdot 10^{-4}$ s. Aus (7.10) ergibt sich damit eine wesentlich kürzere NO_3-Lebenszeit von (6–42) s als beim SO_2-Abbau. Außerdem kann, im Gegensatz zu SO_2, die Cl^--Konzentration in maritimen Wolken als konstant angenommen werden. Der NO_3-Verlust in maritimen Wolken sollte somit nur durch den Übergang in die flüssige Phase, d.h durch γ, limitiert sein. Die effektive Lebenszeit des NO_3-Radikals gegenüber heterogenem Verlust ist dann unter den hier gewählten Bedingungen, wie oben berechnet, $\tau(NO_3)_{het} = 60$ s (s. S. 98).

Um die Bedeutung dieser Prozesse für die NO_x-Bilanz über dem Ozean zu ermitteln, wird im folgenden abgeschätzt, unter welchen Bedingungen in Wolken heterogene Verluste von NO_3 im Vergleich zu denen von N_2O_5 von Bedeutung sind. Außerdem werden NO_x- und O_3-Verluste über heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 in der Nacht mit den entsprechenden Verlusten durch Reaktion von NO_2 mit OH am Tage verglichen.

$$NO_2 + OH + M \longrightarrow HNO_3 + M \qquad \text{(R33)}$$

$$k_{33}^{298}(1\ atm) = 1.15 \cdot 10^{-11}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$$

Ziel dieser einfachen Abschätzung ist es nicht, absolute Werte für den Gesamtabbau zu berechnen, sondern lediglich die relativen Anteile der NO_x- und O_3-Verluste über NO_3 bzw. N_2O_5 zu bestimmen und diese mit den entsprechenden Verlusten über die Reaktion von NO_2 mit OH zu vergleichen. Die absoluten Verluste hängen insbesondere von den meteorologischen Bedingungen, wie z.B. vertikaler Austausch, Temperatur, relative Feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung, ab. Auch die Präsenz anderer Spurengase, die zum NO_3-Abbau beitragen, wie z.B. NO und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, beeinflußen indirekt die Abbauraten über heterogene Verluste, werden hier aber nicht berücksichtigt.

Es wird angenommen, daß sich das NO_y-System in einem stationären Zustand befindet. Diese Annahme ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Verlustprozesse hinreichend schnell sind, so daß die Einstellzeit des stationären Zustandes kurz gegen die Dauer einer Nacht ist. NO_2 und O_3 werden als konstant angenommen. Weiterhin wird angenommen, daß genügend Reaktionspartner für NO_3 in der Wolke vorhanden sind, so daß der Verlust von NO_3 nur durch seinen Massenakkommodationskoeffizienten limitiert ist, nicht aber durch seine Löslichkeit. Die Abschätzung liefert also eine obere Grenze für den relativen Anteil der heterogenen NO_3-Verluste.

Im stationären Zustand gilt:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1 \cdot [NO_2] \cdot [O_3] - k_{part}(NO_3) \cdot [NO_3] + k_{4-} \cdot [N_2O_5] - k_{4+} \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] = 0 \tag{7.11}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_{4+} \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] - k_{4-} \cdot [N_2O_5] - k_{part}(N_2O_5) \cdot [N_2O_5] = 0 \tag{7.12}$$

Daraus ergibt sich für die NO_3- und N_2O_5-Konzentrationen:

$$[NO_3]_{ss} = \frac{k_1 \cdot [NO_2] \cdot [O_3]}{k_{part}(NO_3) + [NO_2] \cdot \left[k_{4+} - \frac{k_{4-} \cdot k_{4+}}{k_{4-} + k_{part}(N_2O_5)}\right]} \tag{7.13}$$

$$[N_2O_5]_{ss} = \frac{k_{4+} \cdot [NO_2] \cdot [NO_3]}{k_{4-} + k_{part}(N_2O_5)} \tag{7.14}$$

$$[N_2O_5]_{ss} = \frac{k_{4+} \cdot k_1 \cdot [NO_2]^2 \cdot [O_3]}{\left[k_{4-} + k_{part}(N_2O_5)\right] \cdot \left[k_{part}(NO_3) + k_{4+} \cdot [NO_2] \cdot \left[1 - \frac{k_{4-}}{k_{4-} + k_{part}(N_2O_5)}\right]\right]}$$

Die Diskussion von (7.13) und (7.14) zeigt, daß bei kleinen NO_2-Konzentrationen die NO_3-Konzentration proportional zur NO_2-Konzentration ist, während die N_2O_5-Konzentration eine quadratische Abhängigkeit zeigt. Bei hohen NO_2-Konzentrationen ändert sich die N_2O_5-Konzentration proportional zur NO_2-Konzentration und die NO_3-Konzentration nähert sich einem Grenzwert, der durch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R1), (R4+), (R4–) und (R30), und damit durch den Massenakkommodationskoeffizienten für N_2O_5, und die O_3-Konzentration bestimmt wird (7.13). Dieser Grenzwert ist unabhängig von der

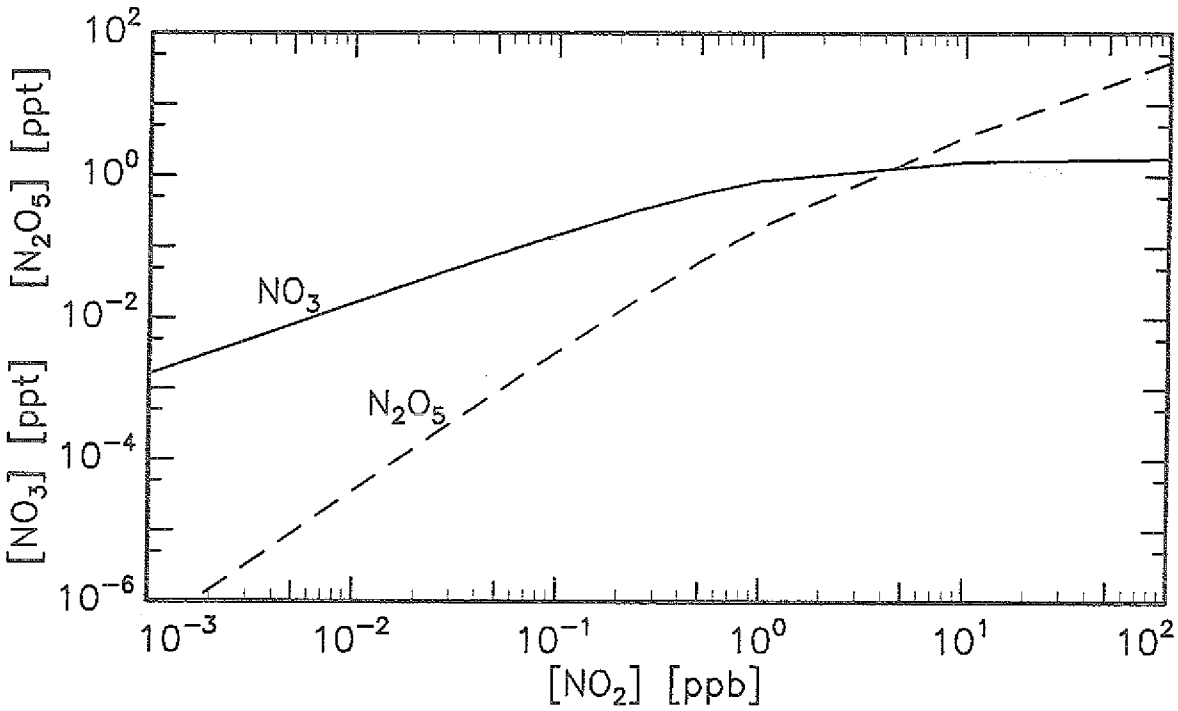


Abb. 32: Berechnete NO_3- und N_2O_5-Konzentrationen im stationären Zustand in einer Wolke für eine Temperatur von 288 K als Funktion der NO_2-Konzentration

Geschwindigkeitskonstante der heterogenen NO_3-Verluste und damit unabhängig vom Massenakkommodationskoeffizienten für NO_3. Die NO_3- und N_2O_5-Konzentration im stationären Zustand zeigen eine lineare Abhängigkeit von der O_3-Konzentration.

Die Berechnungen wurden für Wolken mit einer Tröpfchendichte von 120 cm^{-3} gemacht. Die pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten $k_{part}(NO_3)$ und $k_{part}(N_2O_5)$ für die Reaktion von NO_3 bzw. N_2O_5 mit Aerosolen und Wolkentropfen wurden nach Heikes und Thompson (1983) berechnet, und zwar für $\gamma(NO_3) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ und $\gamma(N_2O_5) = 5 \cdot 10^{-2}$ (Tab. 3, Kap. 2.4.2). Die O_3-Konzentration wurde zu 45 ppb angenommen (in Analogie zu Chameides 1986a).

In Abb. 32 sind die nach (7.13) bzw. (7.14) für eine Temperatur von 288 K berechneten NO_3- und N_2O_5-Konzentrationen als Funktion der NO_2-Konzentration dargestellt. In Wolken ist die NO_3-Konzentration für NO_2-Konzentrationen unterhalb 4 ppb größer als die N_2O_5-Konzentration.

In Abb. 33a sind die NO_x-Verlustraten in Wolken durch heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 bei Nacht zusammen mit den NO_x-Verlustraten durch die Gasphasenreaktion von NO_2 mit OH am Tage dargestellt. Dabei wurde eine mittlere OH-Konzentration am Tage von 10^6 molec·cm^{-3} angenommen (s. Anhang F). Die Verluste über NO_3 nehmen mit abnehmender NO_x-Konzentration an Bedeutung zu und überwiegen bei NO_x-Konzentrationen < 0.5 ppb. Bei hohen NO_x-Konzentrationen (> 0.5 ppb) dominieren die Verluste durch N_2O_5. Vergleicht man die Verluste über heterogene Reaktionen von NO_3 in einer Wolke mit den Verlusten über die Gasphasenreaktion von NO_2 mit OH, zeigt sich, daß sie bei einer NO_x-Konzentration von 2 ppb ungefähr gleich sind. Bei NO_x-Konzentrationen unterhalb von 2 ppb sind die heterogenen Verluste über NO_3 größer als die über OH. Bei NO_x-Konzentrationen oberhalb von 170 ppt liegen die Verluste über N_2O_5 über denen von OH.

Da in dieser Arbeit für $\gamma(NO_3)$ nur eine untere Grenze bestimmt werden konnte, wurden die Berechnungen in Abb. 33b und 33c auch für einen Massenakkommodationskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-2}$ und 1 durchgeführt ($5 \cdot 10^{-2}$ entspricht dem Wert für N_2O_5). Man sieht, daß sich der Schnittpunkt zwischen den NO_3- und den N_2O_5-Verlusten von 0.5 ppb nach 3.5 ppb und der mit den Verlusten über OH von 2 ppb nach 10 ppb verschiebt. Erst bei NO_2-Konzentrationen unter 0.1 ppb hat der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 keinen Einfluß mehr auf die Verlustraten.

Weiterhin wurde die Bedeutung der heterogenen Verluste von NO_3 an Seesalzaerosol für die NO_x-Bilanz über dem Ozean abgeschätzt. In diesem Fall kann nicht, wie bei maritimen Wolken, mit den Konzentrationen im stationären Zustand gerechnet werden, da dieser wegen der niedrigen Aerosoldichte über dem Ozean erst nach Stunden erreicht wird. Aus dem Ansatz (2.3) von Fuchs und Sutugin (1971) ergibt sich für typische Seesalzaerosoldichten von 500 bzw 1500 cm^{-3} (Blanchard und Woodcock 1980; Hoppel et al. 1990) eine heterogene Lebensdauer von NO_3 von ungefähr 9 bzw. 3 h.

$$\tau_{het} = \frac{1}{N} \cdot \left[\frac{1}{4\pi r_p D_g} + \frac{3}{4\pi \bar{v} r_p^2} + \frac{1-\gamma}{\pi \bar{v} r_p^2 \gamma} \right] = \frac{1}{k_{het}} \qquad (2.3)$$

mit: N = Anzahl Partikel pro Volumeneinheit

r_p = Partikelradius

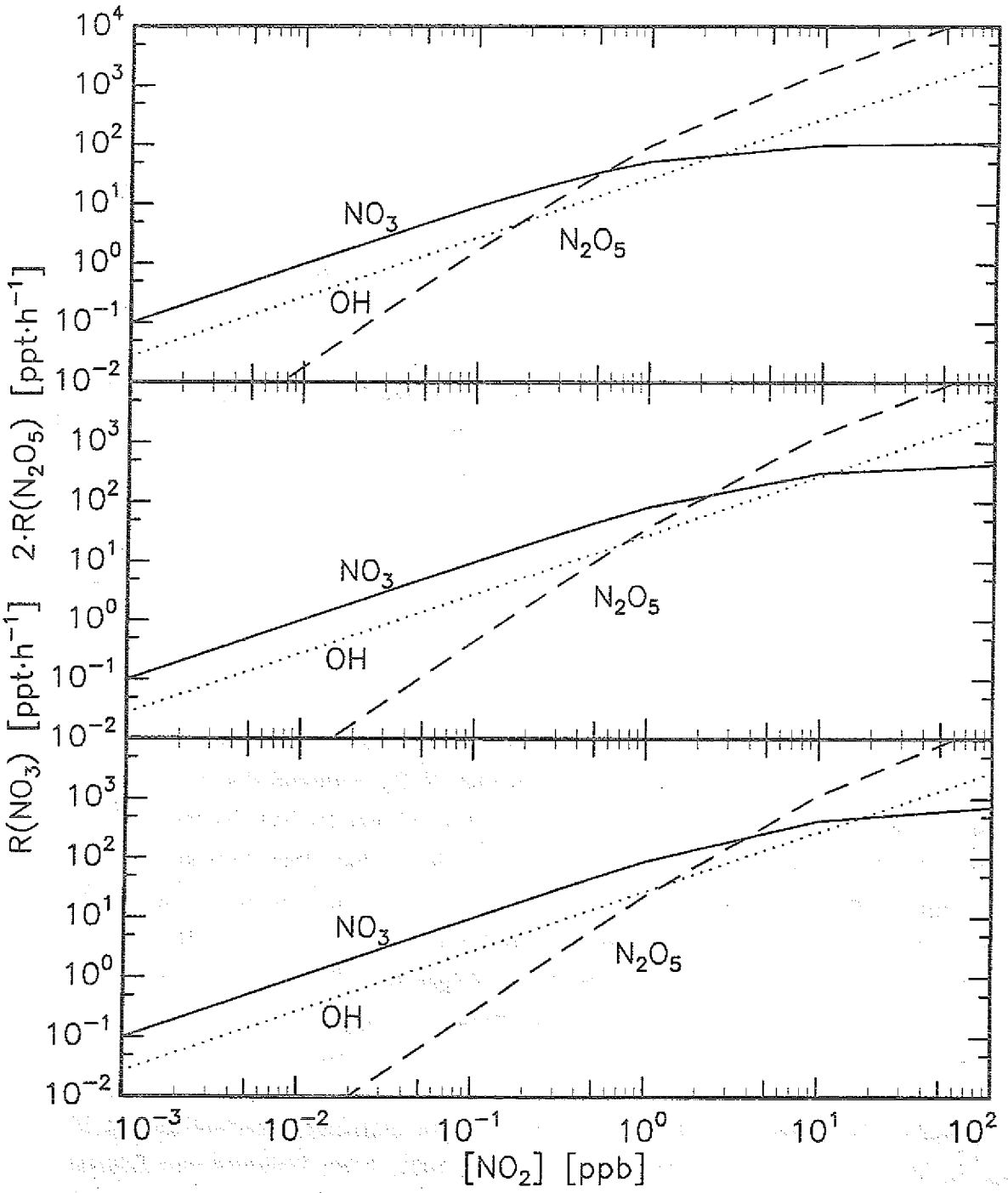


Abb. 33: Berechnete NO_x-Verlustraten im stationären Zustand durch heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 an Wolkentröpfchen für eine Temperatur von 288 K zusammen mit den NO_x-Verlustraten durch die Gasphasenreaktion von NO_2 mit OH am Tage. Für die OH-Konzentration wurde ein konstanter Wert von $1 \cdot 10^6$ molec·cm^{-3} angenommem. Das NO- zu NO_2-Verhältnis war 0.5.
a) $\gamma(NO_3) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ b) $\gamma(NO_3) = 5 \cdot 10^{-2}$ c) $\gamma(NO_3) = 1$

D_g = Diffusionskoeffizient in der Gasphase = 0.11 $cm^2 \cdot s^{-1}$ (Kap. 6.2.3)
$\bar{v}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit
γ = Massenakkommodationskoeffizient

Das Reaktionssystem wurde über sieben Tage simuliert. Um die Aussagen übersichtlich zu halten, wurde ein einfaches Boxmodell verwendet, in dem es 12 h Tag und 12 h Nacht ist. In der Nacht wurden nur Verluste von NO_x durch heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 an Seesalzaerosol und am Tage Verluste durch Reaktion von NO_2 mit OH angenommen. Als mittlere OH-Konzentration am Tage wurde ein Wert von 10^6 molec$\cdot$cm^{-3} angesetzt (s. Anhang F). Die O_3-Konzentration wurde konstant auf 45 ppb festgehalten. Die Rechnungen wurden für Seesalzaerosoldichten von 500 cm^{-3} und 1500 cm^{-3} durchgeführt. Die NO_x-Anfangskonzentration betrug 10 ppb. Das Modell simuliert also, stark vereinfacht, den NO_x-Verlust in einem Luftpaket, das von einer belasteten Küstenregion in der Grenzschicht über den Ozean transportiert wird. Die Modellrechnungen wurden mit dem AERE-Harwell FACSIMILE-Programm (Curtis und Sweetenham 1985) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind in Abb. 34 gezeigt. Pro Tag werden 28 % des vorhandenen NO_x durch Reaktion von NO_2 mit OH, (R33), abgebaut. Nachts dominiert zu Beginn der NO_x-Abbau über N_2O_5, während der NO_x-Verlust über NO_3 unbedeutend ist. Mit der Zeit, d.h. mit abnehmender NO_x-Konzentration, nimmt der NO_x-Abbau über N_2O_5 stark ab und der Abbau über NO_3 gewinnt an Wichtigkeit. Bei einer niedrigen Aerosoldichte beträgt er nach einigen Tagen 8 % pro Nacht, bei höheren Aerosoldichten sogar bis zu 21 %. Heterogene Reaktionen von NO_3 mit Seesalzaerosol können also bei niedrigen NO_x-Konzentrationen, wie sie über dem Ozean typisch sind, eine wichtige Senke für NO_x bei Nacht sein, die vergleichbar ist mit der durch Reaktion von NO_2 mit OH am Tage.

Messungen zeigen, daß das Cl/Na-Verhältnis in maritimen Aerosol kleiner ist als im Meerwasser (Cauer 1951; Chesselet et al. 1971, 1972; Wilkniss und Bressan 1972; Martens et al. 1973; Hitchcock et al. 1980; Sadasivan 1983; Zhou et al. 1990). Als mögliche Ursache für das Cl^--Defizit wurde ein Verlust von HCl durch Reaktion (R34) und (R35) vorgeschlagen (Friend 1989).

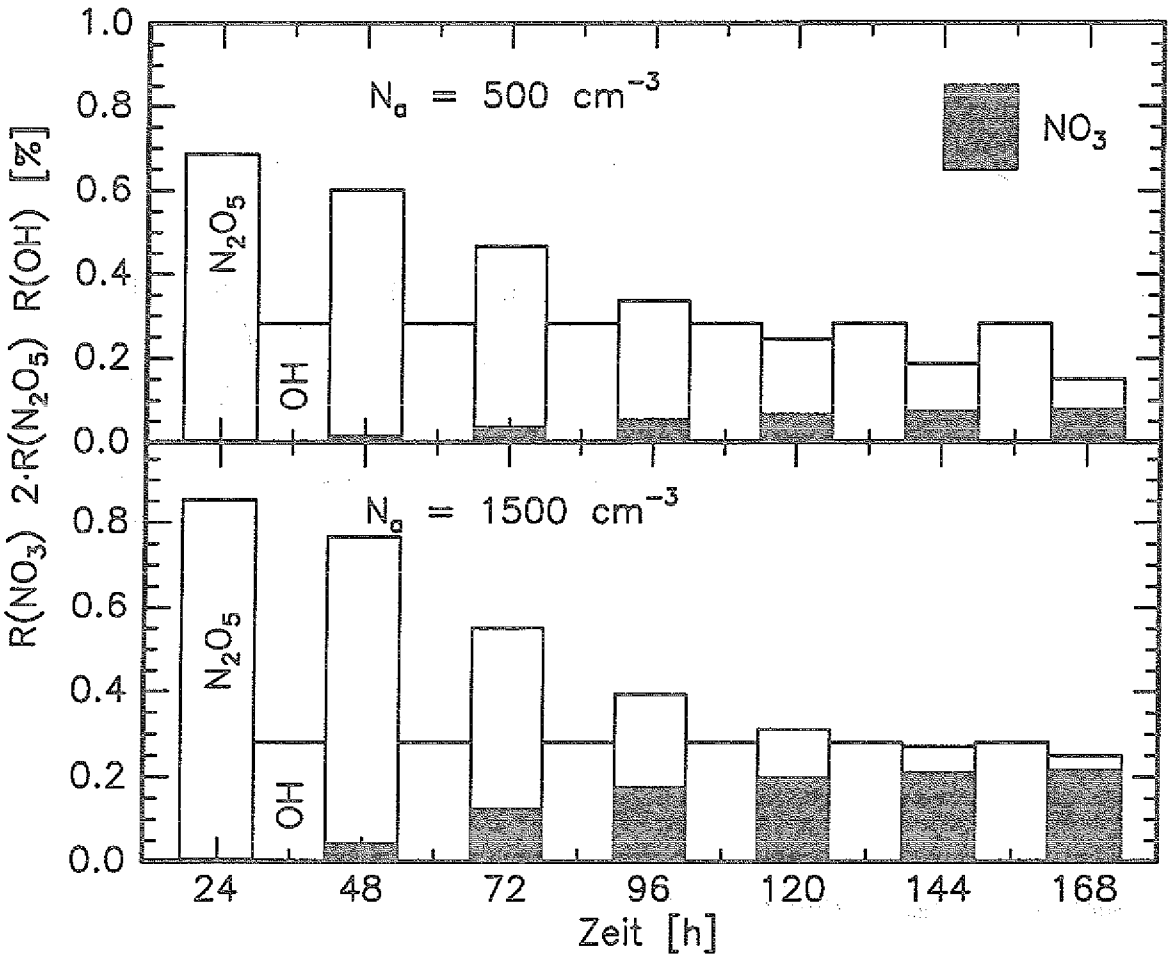


Abb. 34: Berechneter relativer NO_x-Verlust durch N_2O_5, NO_3 und OH (bezogen auf das vorhandene NO_x) für jeweils 12 h

$$HNO_{3(g)} + NaCl_{(aq)} \longrightarrow HCl_{(g)} + NaNO_{3(aq)} \qquad \text{(R34)}$$

$$H_2SO_{4(aq)} + 2\,NaCl_{(aq)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)} + Na_2SO_{4(aq)} \qquad \text{(R35)}$$

Diese Reaktionen haben keinen Einfluß auf die Oxidationskraft der Atmosphäre, da das Chlor in einer photochemisch inaktiven Form freigesetzt wird. Anders ist dies in dem von Finnlayson-Pitts et al. (1989), Behnke und Zetzsch (1990) und Zetzsch und Behnke (1992) diskutierten Mechanismus, wonach durch Reaktion von N_2O_5 mit NaCl (R36) Nitrylchlorid gebildet wird, woraus dann am nächsten Morgen durch Photolyse Chloratome freigesetzt werden können.

$$N_2O_5 + NaCl \longrightarrow ClNO_2 + NaNO_3 \qquad (R36)$$

$$ClNO_2 + h\nu \longrightarrow Cl + NO_2 \qquad (R37)$$

Die Chloratome wurden von Zetzsch und Behnke (1992) indirekt durch Reaktion mit Kohlenwasserstoffen in der Gasphase nachgewiesen.

NO_3-Radikale können durch die Reaktion (R24) direkt Cl-Atome bilden. Allerdings ist nicht klar, ob das gebildete atomare Chlor in die Gasphase übergeht oder in der flüssigen Phase verbleibt. Berechnet man den Henry-Koeffizienten von atomarem Chlor aus seiner Lösungswärme (Schwarz und Dodson 1984) nach (7.3) ergibt sich ein Wert von 0.2 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$, d.h. man würde erwarten, daß das gelöste Chlor aufgrund des kleinen Henry-Koeffizienten in die Gasphase übergeht. Andererseits stellt sich in der flüssigen Phase schnell das Gleichgewicht zwischen Cl und Cl_2^- ein.

$$Cl + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2^- \qquad (R38)$$

$$K_{38} = 1.9 \cdot 10^5 \, mol \cdot l^{-1} \qquad \text{(Jayson et al. 1973)}$$

Das gebildete Cl_2^- reagiert ähnlich wie NO_3 selbst.

Bei kleinen NO_2-Konzentrationen über dem Ozean nehmen zwar die heterogenen Reaktionen von NO_3 gegenüber denen von N_2O_5 an Wichtigkeit zu, allerdings werden dann durch NO_3-Verluste ohnehin nur noch bis zu einigen 10^8 Cl-Atome$\cdot cm^{-3}$ während einer Nacht erzeugt. Die potentielle Quellstärke für Cl^--Atome beträgt weniger als 1 % der OH-Produktion am Tage und ist daher vernachlässigbar für den Abbau von Kohlenwasserstoffen.

Die obigen Überlegungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Aufgrund seiner geringen Löslichkeit sind heterogene Verluste von NO_3 nur dann von Bedeutung, wenn in der flüssigen Phase genügend Reaktionspartner vorhanden sind. In anthropogen belasteten Luftmassen ist zwar genügend SO_2 vorhanden, allerdings ist dort wegen der höheren NO_x-Konzentration der Verlust über N_2O_5 wichtiger für die NO_x-Bilanz. In maritimen Wolken ist die Chloridkonzentration hoch genug, daß die Geschwindigkeit des NO_3-Abbaus durch die des Phasenübergangs, d.h. durch den Massenakkommodationskoeffizienten bestimmt wird. Hier kann NO_3 wegen der

niedrigen NO_x-Konzentration eine Senke für NO_x sein und zur HNO_3-Bildung beitragen. Die Effekte sind bei Seesalzaerosolen ähnlich, allerdings sind die Konzentrationen so klein, daß in der Regel selbst die Deposition auf die Ozeanoberfläche einen größeren Beitrag liefert. Der Einfluß der heterogenen Verluste von NO_3 auf die O_3-Bilanz ist im Gegensatz zu denen über N_2O_5 in praktisch allen Fällen vernachlässigbar.

8. Zusammenfassung

Der Henry-Koeffizient von NO_3 wurde in einem mit einem Wasserfilm beschichteten Denuder bestimmt. Dazu wurde dem Gastrom ein kleiner Wasserfluß zugeführt und nach Einstellung des Phasengleichgewichtes hinter dem Denuder wieder abgetrennt. Die NO_3-Radikale wurden in einem Strömungssystem durch Oxidation von NO mit einem Überschuß O_3 bei einer Temperatur von 393 K hergestellt. Der Nachweis des gelösten NO_3 erfolgte indirekt nach Umwandlung zu Nitrat durch Reaktion mit Cl^-. Der Partialdruck von NO_3 hinter dem Denuder wurde durch quantitative Absorption in einem weiteren Denuder bestimmt.

Die Bestimmung des Henry-Koeffizienten wird durch Folgereaktionen der gelösten NO_3-Radikale mit OH^--Ionen erschwert. Deshalb wurden die Experimente mit einem zeitabhängigen Modell für Henry-Koeffizienten zwischen 0.5 und 100 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ simuliert. Die beste Übereinstimmung zwischen den Modellrechnungen und den Ergebnissen aus allen Versuchen ergab sich für einen Henry-Koeffizienten von 2 $mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ mit einem abgeschätzten Unsicherheitsbereich von einem Faktor 2.

Mit der gleichen experimentellen Anordnung wurde auch der Massenakkommodationskoeffizient von NO_3 bestimmt. Als Absorberlösung wurde anstelle von Wasser eine 0.1 M NaCl-Lösung verwendet, um das gelöste NO_3 aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Es wurde die Transmission des zweiten Denuders als Funktion der Denuderlänge untersucht. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Cooney-Kim-Davis-Gleichung ausgewertet. Der für die Auswertung benötigte effektive Diffusionskoeffizient wurde in Versuchen mit HNO_3 bestimmt.

Für den Massenakkommodationskoeffizienten wurde eine untere Grenze von $2.5 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Das hier verwendete System erlaubt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen keine Unterscheidung von Massenakkommodationskoeffizienten zwischen $2.5 \cdot 10^{-3}$ und 1.

Mit dem in dieser Arbeit ermittelten Henry-Koeffizieten von NO_3 wurde aufgrund von thermodynamischen Überlegungen das Redoxpotential von gelöstem NO_3 berechnet. Es liegt zwischen 2.3 und 2.4 V. Frühere Abschätzungen von Neta und Huie (1986) ergaben einen Bereich von 2.2 bis 2.7 V.

Die Anwendung der hier erzielten Ergebnisse auf die Atmosphäre zeigt, daß heterogene Verluste von NO_3 an Aerosolen oder Wolkentröpfchen in den meisten Fällen von untergeordneter Bedeutung sind. Bei hohen NO_x-Konzentrationen (> 0.5 ppb) sind heterogene Reaktionen von N_2O_5 der wichtigere Verlustprozess für NO_x. NO_3-Radikale sind zwar in der Lage, in der flüssigen Phase andere gelöste Substanzen wie z.B. Schwefeldioxid oder Chlorid zu oxidieren, oder können mit OH^--Ionen zur Bildung von OH-Radikalen in der wässrigen Phase führen, allerdings zeigen die hier durchgeführten Modellrechnungen sowie die Diskussion anderer in der Literatur beschriebenen Modellversuche, daß NO_3-induzierte Reaktionen nur unter extremen Bedingungen eine Bedeutung für den Abbau von NO_x in der Atmosphäre oder die Oxidation von S(IV) haben. In den meisten Fällen sollten Reaktionen mit anderen Oxidantien wie z.B. H_2O_2 wichtiger sein. Bei niedrigen NO_x-Konzentrationen über dem Ozean können nächtliche NO_3-Verluste eine dem Abbau durch OH-Radikale am Tage vergleichbare Rolle für die NO_x-Bilanz spielen.

Tab. 15: Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen des NO_3-Radikals mit Stickstoffverbindungen

Nr.	Reaktion	k [$cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$]	Referenz
R9	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.0 \cdot 10^{-12} \exp(-1400/T)$	NASA (1987)
R1	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.4 \cdot 10^{-13} \exp(-2500/T)$	NASA (1987)
R4 R4+ R4–	$NO_2 + NO_3 + M \leftrightarrow N_2O_5 + M$ $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ $N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$K_4 = 8.4 \cdot 10^{26} \exp(-11180/T)$ [b] k_{4-}/K_4 $k_o = 1.15 \cdot 10^{-5} \exp(-9916/T)$ [c] $k_\infty = 1.21 \cdot 10^{17} \exp(-12665/T)$ [a]	Graham und Johnston (1981) Viggiano et al. (1981)
R5	$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	$1.7 \cdot 10^{-11} \exp(150/T)$	NASA (1987)
R6	$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	$2.5 \cdot 10^{-14} \exp(-1230/T)$	Graham und Johnston (1978)
R7	$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$	$8.5 \cdot 10^{-13} \exp(2450/T)$	Graham und Johnston (1978)
R8	$NO_3 + M \rightarrow NO + O_2 + M$	$2.5 \cdot 10^{6} \exp(-6100/T)$ [a]	Johnston et al. (1986)

[a] $[s^{-1}]$ [b] $[molec \cdot cm^{-3}]$ [c] $k = \frac{k_0 \cdot [M]}{1 + \frac{k_0 \cdot [M]}{k_\infty}} \cdot F_{cent}^{\left[\left(1 + \frac{\log \frac{k_0 \cdot [M]}{k_\infty}}{N}\right)^2\right]^{-1}}$ mit $F_{cent} = 0.572$; $N = 1$

Anhang B.

Tab. 16: Gibb'sche freie Bildungsenergien bei T = 298 K

Spezies	ΔG_f^0 $\frac{kJ}{Mol}$	Referenz
$NO_{3(g)}$	116.1–117.2	JANAF (1971)
		Chameides (1986b)
$NO_{3(aq)}$	112.1–117.2	Kapitel 7.1
$N_2O_{5(g)}$	117.96	JANAF (1971)
$HNO_{3(g)}$	–74.03	JANAF (1971)
NO_3^-	–111.29	Wagman et al. (1982)
		Chameides (1986b)
$OH_{(g)}$	34.76	JANAF (1971)
$OH_{(aq)}$	26.8	Kläning (1985)
$H_2O_{(g)}$	–228.65	JANAF (1971)
$H_2O_{(liq)}$	–237.19	Kortüm und Lachmann (1981)
$H^+_{(aq)}$	0	Kortüm und Lachmann (1981)
$OH^-_{(aq)}$	–157.32	Kortüm und Lachmann (1981)

Anhang C.

Tab. 17: Eigenwerte Λ_i und Koeffizienten B_i als Funktion der Sherwood Zahl N_{shw} (Murphy und Fahey 1987)

N_{shw}	i	Λ_i	B_i
0.001	1	0.0632	1.0000
	2	5.0680	0.0000
	3	9.1579	0.0000
0.004	1	0.1264	1.0000
	2	5.0695	0.0000
	3	9.1589	0.0000
0.010	1	0.1995	0.9999
	2	5.0725	0.0000
	3	9.1608	0.0000
0.040	1	0.3964	0.9999
	2	5.0875	0.0000
	3	9.1702	0.0000
0.100	1	0.6183	0.9997
	2	5.1169	0.0003
	3	9.1889	0.0000
0.400	1	1.1603	0.9956
	2	5.2534	0.0038
	3	9.2782	0.0005

Tab. 17: (Fortsetzung)

N_{shw}	i	Λ_i	B_i
1.0	1	1.6412	0.9806
	2	5.4783	0.0159
	3	9.4360	0.0023
4.0	1	2.2856	0.9155
	2	6.0446	0.0606
	3	9.9209	0.0137
10.0	1	2.5168	0.8692
	2	6.3646	0.0832
	3	10.2707	0.0236
40.0	1	2.6547	0.8335
	2	6.5913	0.0945
	3	10.5558	0.0304
100.0	1	2.6843	0.8250
	2	6.6432	0.0964
	3	10.6249	0.0317
∞ (GK–Gleichung)	1	2.7044	0.8191
	2	6.6790	0.0975
	3	10.6734	0.0325

Tab. 18: Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten von NO_3

a: Gasfluß: 2 l/min, Wasserfluß: 0.92 ml/min, μ_{NO} = 117 ppb

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1* (ppb)	μ_2* (ppb)	μ_0* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l× atm)
7	97.0	14.05	88.6	4.65	0.81	4.71	62.8	46.7	115.2	0.56	49.5	60.6	41.7	104.9	13.6
25	97.0	14.05	0.0	8.81	0.52	2.03	25.3	20.1	124.5	0.27	96.4	23.1	15.1	114.2	18.2
26	97.0	14.05	0.0	8.01	0.50	2.32	28.0	23.0	118.3	0.26	87.4	25.8	18.0	108.0	14.5

b: Gasfluß: 2 l/min, Wasserfluß: 0.92 ml/min, μ_{NO} = 239 ppb

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1* (ppb)	μ_2* (ppb)	μ_0* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l× atm)
8	97.0	14.05	88.6	7.57	1.18	11.53	137.5	114.1	222.8	0.94	82.3	130.1	109.1	212.5	8.6
12	4.4	<0.2	4.0	8.48	0.41	12.70	129.7	125.7	225.2	0.17	92.6	122.3	120.7	214.9	1.4
13	10.3	1.00	9.4	8.55	0.86	9.34	101.0	92.4	197.3	0.61	93.4	93.6	87.4	187.0	7.0
14	19.2	1.43	17.5	8.68	3.57	9.27	127.3	91.7	225.0	3.32	94.8	119.9	86.7	214.7	38.4
15	27.5	2.70	25.2	9.05	2.89	4.76	75.9	47.1	177.7	2.65	98.9	68.5	42.1	167.5	63.0
16	4.4	0.00	4.0	13.12	0.52	7.75	81.8	76.6	229.5	0.28	144.8	74.4	71.6	219.2	3.9
17	10.3	1.00	9.4	16.33	0.69	2.22	28.8	21.9	212.6	0.44	180.9	21.4	16.9	202.3	26.3
18	14.6	1.45	13.4	13.31	1.43	6.99	83.4	69.2	233.2	1.19	146.9	76.0	64.2	222.9	18.5
19	19.2	1.43	17.5	12.57	1.63	8.47	100.1	83.8	241.6	1.39	138.6	92.7	78.8	231.3	17.7
20	24.1	2.38	22.0	15.15	1.13	2.27	33.8	22.5	204.4	0.89	167.7	26.4	17.5	194.1	51.0
21	27.5	2.70	25.2	12.38	3.07	6.59	95.8	65.1	235.2	2.83	136.5	88.4	60.1	224.9	47.1
22	31.6	2.38	28.9	14.05	3.15	4.42	75.2	43.7	233.3	2.91	155.2	67.8	38.7	223.1	75.3
23	49.7	6.00	45.4	14.60	1.41	3.84	52.1	38.0	216.5	1.17	161.5	44.7	33.0	206.2	35.4
24	97.0	14.05	88.6	12.57	1.39	7.30	86.1	72.2	227.6	1.14	138.6	78.7	67.2	217.3	17.0
27	97.0	14.05	88.6	16.20	0.78	4.75	54.7	47.0	237.1	0.53	179.5	47.3	42.0	226.8	12.7
28	97.0	14.05	88.6	15.59	0.78	5.05	57.7	49.9	233.3	0.54	172.7	50.3	44.9	223.0	12.1

b: (Fortsetzung)

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1^* (ppb)	μ_2^* (ppb)	μ_0^* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l× atm)
29	*97.0*	*14.05*	*88.6*	*15.27*	*0.86*	*5.05*	*58.6*	*50.0*	*230.5*	*0.62*	*169.0*	*51.2*	*45.0*	*220.2*	*13.7*
30	*97.0*	*14.05*	*88.6*	*15.21*	*0.68*	*5.11*	*57.1*	*50.5*	*228.3*	*0.43*	*168.4*	*49.7*	*45.5*	*218.0*	*9.5*
39	*4.4*	*<0.2*	*4.0*	*18.02*	*0.51*	*2.37*	*28.5*	*23.4*	*231.4*	*0.27*	*200.0*	*21.1*	*18.4*	*221.1*	*14.7*
41	*14.6*	*1.45*	*13.4*	*12.88*	*1.69*	*7.65*	*92.5*	*75.7*	*237.5*	*1.45*	*142.1*	*85.1*	*70.7*	*227.2*	*20.5*
42	*19.2*	*1.43*	*17.5*	*18.53*	*0.51*	*1.94*	*24.3*	*19.2*	*233.0*	*0.27*	*205.8*	*16.9*	*14.2*	*222.7*	*19.0*
43	*24.1*	*2.38*	*22.0*	*16.47*	*0.87*	*3.60*	*44.3*	*35.6*	*229.8*	*0.63*	*182.6*	*36.9*	*30.6*	*219.5*	*20.6*
44	*27.5*	*2.70*	*25.2*	*17.76*	*1.28*	*1.98*	*32.4*	*19.6*	*232.4*	*1.04*	*197.1*	*25.0*	*14.6*	*222.1*	*71.5*
46	*49.7*	*6.00*	*45.4*	*18.02*	*0.87*	*1.13*	*19.8*	*11.1*	*222.7*	*0.63*	*200.0*	*12.4*	*6.1*	*212.4*	*104.1*
47	*97.0*	*14.05*	*88.6*	*12.88*	*2.18*	*7.55*	*96.4*	*74.7*	*241.4*	*1.94*	*142.1*	*89.0*	*69.7*	*231.1*	*27.9*
48	4.4	<0.2	4.0	8.04	0.61	10.88	113.7	107.7	204.2	0.36	87.6	106.3	102.7	193.9	3.5
49	10.3	<0.2	9.4	8.00	0.42	13.80	140.7	136.5	230.8	0.18	87.2	133.3	131.5	220.5	1.3
50	14.6	1.45	13.4	7.98	0.76	12.70	133.2	125.6	223.0	0.52	86.9	125.8	120.6	212.8	4.3
51	19.2	1.43	17.5	8.32	0.42	13.23	135.0	130.9	228.7	0.18	90.8	127.6	125.9	218.4	1.4
52	24.1	2.38	22.0	7.73	0.62	6.31	68.7	62.5	155.7	0.38	84.1	61.3	57.5	145.4	6.6
53	27.5	2.70	25.2	7.11	0.77	12.35	129.8	122.2	209.8	0.53	77.1	122.4	117.2	199.5	4.5
54	31.6	2.38	28.9	7.92	0.65	13.25	137.5	131.0	226.7	0.40	86.3	130.1	126.0	216.4	3.2
55	49.7	6.00	45.4	7.92	0.98	12.11	129.5	119.8	218.7	0.74	86.3	122.1	114.8	208.4	6.4
56	97.0	14.05	88.8	6.91	2.92	11.24	140.3	111.2	218.1	2.67	74.9	132.9	106.2	207.8	25.2
57	97.0	14.05	88.8	7.91	1.24	11.88	130.0	117.5	219.1	1.00	86.2	122.6	112.5	208.8	8.9
61	97.1	14.05	88.9	8.68	1.47	11.35	126.9	112.3	224.6	1.23	94.8	119.5	107.3	214.3	11.4
62	180.9	24.97	165.4	5.35	1.51	6.55	79.8	64.7	140.1	1.26	57.4	72.4	59.7	129.8	21.2
63	180.9	24.97	165.4	7.38	2.10	9.52	115.0	94.1	198.1	1.85	80.2	107.6	89.1	187.8	20.8
64	360.6	49.94	329.5	7.51	4.37	7.96	122.3	78.7	206.9	4.13	81.7	114.9	73.7	196.6	56.1

c: Gasfluß: 2 l/min, Wasserfluß: 0.92 ml/min, μ_{NO} = 476 ppb

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1^* (ppb)	μ_2^* (ppb)	μ_0^* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l× atm)
9	97.0	14.05	88.6	12.14	3.09	26.10	318.7	257.5	455.1	2.85	133.4	311.3	252.5	444.8	11.3
33	*97.0*	*14.05*	*88.8*	*30.90*	*1.81*	*10.27*	*119.4*	*101.4*	*466.5*	*1.57*	*344.2*	*112.0*	*96.4*	*456.2*	*16.3*
34	*97.0*	*14.05*	*88.8*	*31.00*	*1.68*	*10.66*	*121.9*	*105.2*	*470.1*	*1.43*	*345.3*	*114.5*	*100.2*	*459.8*	*14.3*
58	49.7	6.00	45.4	14.14	1.76	25.94	273.5	256.0	432.3	1.51	155.9	266.1	251.0	422.0	6.0
59	49.7	6.00	45.4	13.09	1.62	29.71	309.2	293.1	456.2	1.37	144.1	301.8	288.1	445.9	4.8
60	49.7	6.00	45.4	12.74	1.75	24.81	262.2	244.8	405.3	1.51	140.2	254.8	239.8	395.0	6.3

d: Gasfluß: 2 l/min, Wasserfluß: 0.42 ml/min, μ_{NO} = 239 ppb

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1^* (ppb)	μ_2^* (ppb)	μ_0^* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l× atm)
76	14.6	1.65	13.4	22.69	1.03	27.36	132.3	127.6	252.1	0.75	117.9	129.3	126.0	247.2	5.9
77	24.1	2.83	22.0	22.75	1.37	25.72	126.3	119.9	246.4	1.08	118.2	123.3	118.3	241.5	9.2
78	49.7	7.93	45.4	24.92	2.04	23.90	120.9	111.4	252.5	1.76	129.7	117.9	109.8	247.6	16.0
79	97.1	20.47	88.6	23.05	3.47	24.52	130.4	114.3	252.2	3.18	119.8	127.4	112.7	247.3	28.3
80	180.9	36.33	165.4	21.83	4.15	20.31	113.9	94.7	229.2	3.86	113.4	110.9	93.1	224.3	41.5
81	360.6	72.66	329.5	21.90	6.97	17.23	112.7	80.4	228.4	6.68	113.7	109.7	78.8	223.5	84.9
90	97.1	20.47	88.6	16.44	3.35	27.25	142.6	127.1	229.5	3.06	84.9	139.6	125.5	224.5	24.4
91	180.9	36.33	165.4	16.20	3.84	28.03	148.5	130.7	234.1	3.55	83.6	145.5	129.1	229.2	27.5
92	360.6	72.66	329.5	18.22	6.92	22.50	137.1	104.9	233.3	6.64	94.3	134.1	103.3	228.4	64.3

e: Gasfluß: 4 l/min, Wasserfluß: 0.92 ml/min, μ_{NO} = 239 ppb

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1^* (ppb)	μ_2^* (ppb)	μ_0^* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l×atm)
65	24.1	1.14	11.0	9.26	1.27	36.52	185.7	179.4	237.5	1.03	101.4	178.3	174.4	227.2	5.9
66	49.7	2.77	22.6	10.27	1.45	34.87	178.5	171.3	235.9	1.21	112.7	171.1	166.3	225.6	7.3
67	97.1	9.20	44.1	9.28	1.86	32.67	169.7	160.5	221.6	1.61	101.6	162.3	155.5	211.3	10.4
68	180.9	16.73	82.1	9.29	2.36	28.69	152.6	141.0	204.5	2.11	101.7	145.2	136.0	194.3	15.5
69	360.6	33.46	163.7	9.60	4.67	24.87	145.3	122.2	199.0	4.43	105.2	137.9	117.2	188.7	37.8

f: Gasfluß: 2 l/min, Wasserfluß: 0.26 ml/min, μ_{NO} = 239 ppb

V. Nr.	Länge (cm)	t_a (s)	t_g (ms)	$[NO_3^-]_a$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µMol/l)	μ_1^* (ppb)	μ_2^* (ppb)	μ_0^* (ppb)	$[NO_3^-]_b$ (µMol/l)	μ_a (ppb)	μ_1 (ppb)	μ_2 (ppb)	μ_0 (ppb)	K_h (Mol/l×atm)
70	14.6	1.93	13.4	32.19	1.85	37.64	112.0	106.8	216.0	1.52	103.1	109.8	105.6	212.9	14.4
71	24.1	3.10	22.0	33.63	1.93	46.98	138.7	133.3	247.6	1.60	107.7	136.5	132.1	244.2	12.1
72	49.7	8.50	45.4	31.58	2.63	45.75	137.2	129.8	239.5	2.30	101.1	135.0	128.6	236.1	17.9
73	97.1	22.68	88.6	36.09	3.62	39.94	123.6	113.3	240.5	3.29	115.7	121.4	112.1	237.1	29.3
74	180.9	44.23	165.4	32.19	6.45	41.97	137.3	119.0	241.6	6.12	103.1	135.1	117.8	238.2	52.0
75	360.6	88.46	329.5	32.19	11.63	32.08	124.0	91.0	228.3	11.29	103.1	121.8	89.8	224.9	125.9
86	97.1	22.68	88.6	27.99	5.38	40.13	129.1	113.8	219.8	5.05	89.5	126.9	112.6	216.4	44.8
87	180.9	44.23	165.4	26.74	5.72	46.24	147.4	131.2	234.0	5.39	85.4	145.2	130.0	230.6	41.5
88	360.6	88.46	329.5	30.33	9.95	35.19	128.1	99.8	226.3	9.62	97.0	125.9	98.6	223.0	97.6
89	360.6	88.46	329.5	29.68	10.25	37.84	136.4	107.3	232.5	9.92	94.9	134.2	106.1	229.1	93.5

Die Ergebnisse der kursiv gesetzten Zeilen entsprachen nicht den Qualitätskriterien und blieben deshalb unberücksichtigt.

Anhang E.

Tab. 19: Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung des Massenakkommodationskoeffizienten von NO_3

Versuche mit 239 ppb NO

V. Nr.	Länge (cm)	$[NO_3^-]_a$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µmol/l)	μ_0* (ppb)	C_0 (ppb)	C_2 (ppb)	C_2/C_0
1	4.4	9.88	5.65	3.83	206	94.7	38.3	0.40
2	19.2	10.89	9.46	0.94	226	103.8	9.4	0.09
3	4.4	9.07	5.93	5.09	212	110.0	50.9	0.46
4	10.3	9.40	9.07	1.69	213	107.4	16.9	0.16
5	19.2	9.06	11.35	1.65	232	129.7	16.5	0.13
6	27.5	9.18	13.07	0.77	241	138.1	7.7	0.06
7	10.3	8.79	9.52	2.45	218	119.5	24.5	0.21
8	10.3	8.76	10.77	2.51	231	132.6	25.1	0.19
9	10.3	8.44	10.33	2.95	228	132.6	29.5	0.22
10	10.3	8.29	10.08	2.95	223	130.0	29.4	0.23
11	4.4	9.44	4.25	2.77	176	70.1	27.7	0.40
12	10.3	9.52	8.58	1.96	212	105.2	19.6	0.19
13	14.6	9.51	9.93	1.07	217	109.7	10.6	0.10
14	19.2	9.82	10.51	1.49	230	119.8	14.9	0.12
15	24.1	9.67	7.85	1.52	202	93.4	15.2	0.16
16	27.5	9.46	8.81	1.06	205	98.5	10.6	0.11
17	31.6	9.60	10.62	0.56	220	111.6	5.6	0.05
18	49.7	9.58	10.93	0.93	226	118.4	9.3	0.08
19	97.0	9.91	10.90	0.63	227	115.1	6.3	0.06
29	4.4	7.83	6.02	3.07	179	90.8	30.7	0.34
30	10.3	7.82	10.92	2.00	217	129.0	20.0	0.16
31	14.6	8.23	11.64	1.79	227	134.0	17.9	0.13
32	19.2	7.84	12.40	0.95	221	133.2	9.5	0.07
33	24.1	8.23	13.24	0.87	233	140.8	8.7	0.06
34	27.5	8.10	13.52	0.84	234	143.2	8.4	0.06
35	31.6	8.03	14.05	0.52	236	145.3	5.2	0.04
36	49.7	7.79	14.17	0.82	237	149.6	8.2	0.06
37	97.0	8.70	13.32	0.39	235	136.8	3.9	0.03
38	97.0	7.87	13.89	0.70	234	145.6	7.0	0.05

Versuche mit 475 ppb NO

V. Nr.	Länge (cm)	$[NO_3^-]_a$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µmol/l)	μ_0* (ppb)	C_0 (ppb)	C_2 (ppb)	C_2/C_0
39	4.4	12.99	17.46	6.34	383	236.9	63.2	0.27
40	10.3	13.47	21.26	4.67	410	258.2	46.6	0.18
41	14.6	12.90	24.15	4.27	428	282.9	42.6	0.15
42	19.2	13.49	27.04	1.65	437	285.6	16.4	0.06
43	24.1	12.90	27.99	2.17	445	300.1	21.6	0.07
44	27.5	13.44	27.99	1.51	445	293.6	15.0	0.05
45	31.6	13.20	28.02	1.60	443	294.8	15.9	0.05
46	49.7	13.74	29.08	1.21	456	301.6	12.1	0.04
47	97.0	13.99	29.63	0.52	457	300.1	5.2	0.02

Versuche mit 117 ppb NO

V. Nr.	Länge (cm)	$[NO_3^-]_a$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µmol/l)	μ_0* (ppb)	C_0 (ppb)	C_2 (ppb)	C_2/C_0
20	4.4	5.83	2.34	2.11	110	44.5	21.1	0.48
21	10.3	5.95	2.11	0.48	93	25.9	4.8	0.18
22	14.6	5.89	4.68	0.84	122	55.2	8.4	0.15
23	19.2	5.90	3.34	0.38	104	37.2	3.8	0.10
24	24.1	5.91	2.84	0.28	98	31.2	2.8	0.09
25	27.5	5.94	5.34	0.70	127	60.3	7.0	0.12
26	31.6	5.85	7.62	0.28	145	78.9	2.8	0.04
27	49.7	5.92	5.80	0.70	132	64.9	7.0	0.11
28	97.0	7.01	2.92	0.78	116	37.0	7.8	0.21

Versuche mit HNO3

V. Nr.	Länge (cm)	$[NO_3^-]_a$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_b$ (µmol/l)	$[NO_3^-]_c$ (µmol/l)	μ_0* (ppb)	C_0 (ppb)	C_2 (ppb)	C_2/C_0
72	4.4	0.38	8.7	4.26	-	129	42.70	0.33
73	10.3	0.56	12.8	1.78	-	146	17.86	0.12
74	14.6	0.41	13.8	1.14	-	149	11.39	0.08
75	19.2	0.44	14.1	0.98	-	151	9.83	0.07
76	24.1	0.34	12.1	0.38	-	125	3.77	0.03
77	27.5	0.31	13.9	0.48	-	144	4.81	0.03
78	31.6	1.13	12.8	0.45	-	133	4.50	0.03
79	49.7	0.45	14.0	0.55	-	146	5.48	0.04
80	97.0	0.61	15.0	0.79	-	158	7.93	0.05

Anhang F.

Überlegungen zur OH-Konzentration

Um die heterogenen Verluste von NO_x über NO_3-Radikale mit denen durch Reaktion von NO_2 mit OH (R33) zu vergleichen, benötigt man Informationen über die OH-Konzentration.

$$NO_2 + OH + M \longrightarrow HNO_3 + M \qquad \text{(R33)}$$

$$k_{33}^{298}(1\ \text{atm}) = 1.15 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Diese hängt von der Konzentration anderer Spurengase, wie z.B. CO, O_3, H_2O, NO_x, Methan und höhere Kohlenwasserstoffe, und den meteorologischen Bedingungen, wie z.B. der Sonneneinstrahlung, ab. Dadurch variiert die OH-Konzentration mit der Tages- und Jahreszeit, der geographischen Breite und der Höhe. Aufgrund seiner kurzen Lebensdauer in der Atmosphäre (< 2 s) folgt die OH-Konzentration quasi instantan den Änderungen in den oben aufgeführten Randbedingungen. Der Einfluß der verschiedenen Spurengase auf die OH-Konzentration ist in einer Anzahl von Modellrechnungen untersucht worden (Logan et al. 1981; Trainer et al. 1987; Sillman et al. 1990). Danach spielen NO_x und Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle. Das Verhältnis von NO_x zu Kohlenwasserstoffen hängt wiederum vom Alter der Luftmasse und der OH-Konzentration selbst, wie auch von lokalen Emissionen natürlicher Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Isopren, ab. Für niedrige NO_x-Konzentrationen steigt die OH-Konzentration mit steigender NO_x-Konzentration und sinkt mit steigenden Kohlenwasserstoff-Konzentrationen. Bei großen NO_x-Konzentrationen kehrt sich dieser Zusammenhang um (Trainer et al. 1987; Sillman et al. 1990). Ein Maximum nimmt die OH-Konzentration zwischen 0.5 und 2 ppb NO_x ein. Der genaue Wert des Maximums hängt von den weiteren Randbedingungen ab.

Die OH-Konzentration folgt in ihrem Tagesgang der Ozon-Photolysefrequenz $J(O(^1D))$ mit einer Halbwertsbreite von 6 h (Junkermann et al. 1989). Messungen der OH-Konzentration zeigen, daß an sonnigen Sommertagen in mittleren nördlichen Breiten mittags Spitzenwerte von bis zu $1 \cdot 10^7$ molec$\cdot$cm^{-3} erreicht werden können (Perner et al. 1987; Callies 1988; Platt et al. 1988). Berechnungen der 24h-

Mittelwerte aus ^{14}CO-Messungen (Volz 1979) ergeben für den Sommer in mittleren nördlichen Breiten ungefähr $2.5 \cdot 10^6$ molec·cm^{-3} und für Equinox ungefähr $5 \cdot 10^5$ molec·cm^{-3}. Der globale gewichtete Mittelwert der OH-Konzentration beträgt $6.5 \cdot 10^5$ molec·cm^{-3}. Er ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $8.7 \cdot 10^5$ molec·cm^3, der aus der globalen Bilanz von 1,1,1-Trichlorethan ermittelt wurde (Prinn et al. 1992). Hier wurde ein Wert von $1 \cdot 10^6$ molec·cm^{-3} für mittlere nördliche Breiten und Equinox in Übereinstimmung mit den 24h-Mittelwerten von Volz (1979) benutzt.

9. Verzeichnisse

9.1 Literaturverzeichnis

Adewuy, Y.G., and G.R. Carmichael, A theoretical investigation of gaseous absorption by water droplets from SO_2-HNO_3-NH_3-CO_2-HCl mixtures, Atmos. Environ., 16, 719-729, 1982

Anastasi, C., L. Hopkinson, and V.J. Simson, Natural hydrocarbon emission in the United Kingdom, Atmos. Environ., 25, 1403-1408, 1991

Anderson, I.C., and J.S. Levine, Simultaneous field measurements of biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide, J. Geophys. Res., 92, 965-976, 1987

Arnts, R.R., W.B. Peterson, R.L. Seila, and B.W. Gay Jr., Estimates of α-pinene emissions from a loblolly pine forest using an atmospheric diffusion model, Atmos. Environ., 16, 2127-2137, 1982

Atkinson, R., C.N. Plum, W.P.L. Carter, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr., Kinetics of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of alkanes at 296 ± 2 K, J. Phys. Chem., 88, 2361-2364, 1984a

Atkinson, R., S.M. Aschmann, A.M. Winer and J.N. Pitts Jr., Kinetics of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of dialkenes, cycloalkenes, and monoterpenes at 295 ± 1 K, Environ. Sci. Technol., 18, 370-375, 1984b

Atkinson, R., S.M. Aschmann, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr., Kinetics and atmospheric implications of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294 ± 2 K, Environ. Sci. Technol., 19, 159-163, 1985

Atkinson, R., J. Arey, B. Zielinska, and S. M. Aschmann, Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N_2O_5 with naphthalene and biphenyl, Environ. Sci. Technol., 21, 1014-1022, 1987

Atkinson, R., S.M. Aschmann, and J.N. Pitts Jr., Rate constants for the gas-phase reactions of the NO_3 radical with a series of organic compounds at 296 ± 2 K, J. Phys. Chem., 92, 3454-3457, 1988

Atkinson, R., S.M. Aschmann, J. Arey, and B. Shorees, Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O_3 with a series of terpenes, J. Geophys. Res., 97, 6065-6074, 1992

Baldwin, A.C., and D.M. Golden, Heterogeneous atmospheric reactions: Sulfuric acid aerosols as tropospheric sinks, Science, 206, 562-563, 1979

Baldwin, A.C., and D.M. Golden, Heterogeneous atmospheric reactions 2. Atom and radical reactions with sulfuric acid, J. Geophys. Res., 85, 2888-2889, 1980

Behnke, W., and C. Zetzsch, Heterogeneous photochemical formation of Cl atoms from NaCl aerosol, NO_x and ozone, J. Aerosol Sci., 21, Suppl. 1, S229-S232, 1990

Benner, C.L., N.L. Eattough, E.A. Lewis, D.J. Eatough, A.A. Huang, and E.C. Ellis, Diffusion coefficients for ambient nitric and nitrous acids from denuder experiments in the 1985 Nitrogen species methods comparison study, Atmos. Environ., 22, 1669-1672, 1988

Berdnikov, V.M., and N.M. Bazhin, Oxidation-reduction potentials of certain inorganic radicals in aqueous solutions, Russ. J. Phys. Chem., 44, 395-398, 1970

Blanchard, D.C., and A.H. Woodcock, The production, concentration, and vertical distribution of sea-salt aerosol, Ann. N.Y. Acad. Sci., 338, 330-347, 1980

Braman, R.S., T.J. Sheeley, and W.A. McClenney, Tungstic acid for preconcentration and determination of gaseous and particulate ammonia and nitric acid in ambient air, Analyt. Chem., 54, 358-364, 1982

Brauers, T., H.-P. Dorn, and U. Platt, Spectroscopic measurements of NO_2, O_3, IO and NO_3 in maritime air, in: Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, G. Restelli and G. Angeletti (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 237-242, 1990

Brauers, T., Messungen freier Radikale in der maritimen Atmosphäre, Dissertation, Heidelberg, 1990

Brouwer, L., M.J. Rossi, and D.M. Golden, Reaction of N_2O_5 with H_2O on carbonaceous surfaces, J. Phys. Chem., 90, 4599-4603, 1986

Burrows, J.P., G.S. Tyndall, and G.K. Moortgat, A study of the N_2O_5 equilibrium between 275 and 315 K and determination of the heat of formation of NO_3, Chem. Phys. Lett., 119, 193-198, 1985

Callies, J., Absorptionsspektroskopischer Nachweis von Hydroxyl-Radikalen in der Troposphäre, Dissertation, Köln, 1988

Cantrell, C.A., W.R. Stockwell, L.G. Anderson, K.L. Busarow, D. Perner, A. Schmeltekopf, J.G. Calvert, and H.S. Johnston, Kinetic study of the NO_3-CH_2O reaction and its possible role in nighttime tropospheric chemistry, J. Phys. Chem., 89, 139-146, 1985

Cantrell, C.A., J.A. Davidson, R.E. Shetter, B.A. Anderson, and J.G. Calvert, Reactions of NO_3 and N_2O_5 with molecular species of possible atmospheric interest, J. Phys. Chem., 91, 6017-6021, 1987

Cantrell, C.A., J.A. Davidson, A.H. McDaniel, R.E. Shetter, and J.G. Calvert, The equilibrium constant for $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$: Absolute determination by direct measurement from 243 to 397 K, J. Phys. Chem., 88, 4997-5006, 1988

Cauer, H., Some problems of atmospheric chemistry, in Compendium of Meteorology, American Meteorological Society, Boston, 1126-1136, 1951

Chameides, W.L., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, J. Geophys. Res., 89, 4739-4755, 1984

Chameides, W.L., Possible role of NO_3 in the nighttime chemistry of a cloud, J. Geophys. Res., 91, 5331-5337, 1986a

Chameides, W.L., Reply, J. Geophys. Res., 91, 14571-14572, 1986b

Chang, J.S., The NCAR eulerian regional acid deposition model, NCAR Technical Note NCAR/TN-256+STR, Boulder, 1985

Chesselet, R., J. Morelli, and P. Buat-Menard, Some aspects of the geochemistry of marine aerosols, Proc. of the 20th Nobel Symposium: The changing chemistry of the oceans, Aspenäsgården, Sweden, August 1971, 93-120, 1971

Chesselet, R., J. Morelli, and P. Buat-Menard, Variations in ionic ratios between reference sea water and marine aerosols, J. Geophys. Res., 77, 5116-5131, 1972

Clegg, S.L., and P. Brimblecombe, The dissiciation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution, Atmos. Environ., 12, 2483-2485, 1986

Cooney, D.O., S.-S. Kim, and E.J. Davis, Analyses of mass transfer in hemodialyzers for laminar blood flow and homogeneous dialysate, Chem. Eng. Sci., 29, 1731-1738, 1974

Connell, P., and H.S. Johnston, The thermal dissociation of N_2O_5 in N_2, Geophys. Res. Lett., 6, 553-556, 1979

Croce de Cobos, A.E., H. Hippler, and J. Troe, Study of the recombination reaction $NO_2 + NO_3 + M \longrightarrow N_2O_5 + M$ at high pressures, J. Phys. Chem., 88, 5083-5086, 1984

Crowley, J.N., J.P. Burrows, G.K. Moortgat, G. Poulet, and G. LeBras, Room temperature rate coefficient for the reaction between CH_3O_2 and NO_3, Int. J. Chem. Kin., 22, 673-681, 1990

Curtis, A.R., and W.P. Sweetenham, FACSIMILE release H user's manual, AERE R 11771, Harwell Laboratory, Oxfordshire, UK, 1985

Danckwerts, P.V., Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill, New York, 1970

Davidson, J.A., C.A. Cantrell, R.E. Shetter, A.H. McDaniel, and J.G. Calvert, The NO_3 radical decomposition and NO_3 scavenging in the troposphere, J. Geophys. Res., 95, 13963-13969, 1990

Davis, E.J., Exact solutions for a class of heat and mass transfer problems, Can. J. Chem. Eng., 51, 562-572, 1973

Dlugokencky, E.J., and C.J. Howard, Laboratory studies of NO_3 radical reactions with some atmospheric sulfur compounds, J. Phys. Chem., 92, 1188-1193, 1988

Dlugokencky, E.J., and C.J. Howard, Studies of NO_3 radical reactions with some atmospheric organic compounds at low pressures, J. Phys. Chem., 93, 1091-1096, 1989

Durham, J.L., and L.L. Spiller, Measurement of gaseous, volatile, and non-volatile inorganic nitrate in Riverside, California, Proc. Div. Envir. Chem., 184th National ACS Meeting, Kansas City, Missouri, 1982

Durham, J.L., and L. Stockburger, Nitric acid-air diffusion coefficient: Experimental determination, Atmos. Environ., 20, 559-563, 1986

Eatough, D.J., V.F. White, L.D. Hansen, N.L. Eatough, and E.C. Ellis, Hydration of nitric acid and its collection in the atmosphere by diffusion denuders, Analyt. Chem., 57, 743-748, 1985

Eberson, L., Electron-transfer reactions in organic chemistry, Adv. Phys. Org. Chem. 18, 79-185, 1982

Exner, M., H. Herrmann and R. Zellner, Laser-based studies of reactions of the nitrate radical in aqueous solution, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 470-477, 1992

Farhataziz, and A.B. Ross, Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution, III, Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, Rep. NSRDS-NBS 59, Natl. Bur. of Stand., Washington, D.C., 1977

Ferm, M., A Na_2CO_3-coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere, Atmos. Environ., 20, 1193-1201, 1986

Finlayson-Pitts, B.J., M.J. Ezell, and J.N. Pitts Jr, Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl paricles with gaseous N_2O_5 and $ClONO_2$, Nature, 337, 241-244, 1989

Friend, J.P., Natural chlorine and fluorine in the atmosphere, water and precipitation, in: Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989, 2, Appendix: AFFEAS Rep. 1989, Rep. 20, Global Ozone Research and Monitoring Project, World Meteorological Organisation, Geneva, 432-448, 1989

Fuchs, N.A., and A.G. Sutugin, High-dispersed aerosols, Int. Reviews in Aerosol Physics and Chemistry, Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1971

Gardner, J.A., L.R. Watson, Y.G. Adewuyi, P. Davidovits, M.S. Zahniser, D.R. Worsnop, and C.E. Kolb, Measurement of the mass accommodation coefficient of $SO_2(g)$ on water droplets, J. Geophys. Res., 92, 10887-10895, 1987

Gormley, P.G., and M. Kennedy, Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube, Proc. R. Ir. Acad., Sect.A, 52A, 163-169, 1949

Graedel, T.E., M.L. Mandich, and C.J. Weschler, Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry, 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops, J. Geophys. Res., 91, 5205-5221, 1986

Graham, R.A., and H.S. Johnston, The photochemistry of NO_3 and the kinetics of the N_2O_5-O_3 system, J. Phys. Chem., 82, 254-268, 1978

Guicherit, R., Ozone on an urban and regional scale – with special reference to the situation in the Netherlands, NATO ASI Series, 227, 49-62, 1988

Handbook of Chemistry and Physics, 53rd edition, R.C. Weast (ed.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972-1973

Hanson, D.R., and A.R. Ravishankara, The reaction probabilities of $ClONO_2$ and N_2O_5 on 40 to 75% sulfuric acid solutions, J. Geophys. Res., 96, 17307-17314, 1991

Harker, A.B., and D.R. Strauss, Kinetics of the heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide over the temperature range 214-263 K, Fed. Aviat. Admin. Publ. FAA-EE-81-3, Rockwell Int. Sci. Cent., Thousand Oaks, California, 1981

Heikes, B.G., and A.M. Thompson, Effects of heterogeneous processes on NO_3, HONO, and HNO_3 chemistry in the troposphere, J. Geophys. Res., 88, 10883-10895, 1983
Correction to "Effects of heterogeneous processes on NO_3, HONO, and HNO_3 chemistry in the troposphere" by B.G. Heikes ans A.M. Thompson, J. Geophys. Res., 89, 11829, 1984

Hisatsune, I.C., B. Crawford Jr., and R.A. Ogg Jr., The kinetics of the NO-N_2O_5 reaction, J. Am. Chem. Soc., 79, 4648-4652, 1957

Hitchcock, D.R., L.L. Spiller, and W.E. Wilson, Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres: Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates, Atmos. Environ., 14, 165-182, 1980

Hjorth, J., G. Ottobrini, F. Cappellani, and G. Restelli, FT-IR Laboratory studies of kinetics of the NO_x/O_3 system of tropospheric interest, in: Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, G. Angeletti and G. Restelli (eds.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, 309-319, 1987

Hjorth, J., C. Lohse, C.J. Nielsen, H. Skov, and G. Restelli, Products and mechanisms of the gas-phase reactions between NO_3 and a series of alkenes, J. Phys. Chem., 94, 7494-7500, 1990

Hoffmann, M.R., Aerosol and aqueous-phase chemistry, Advanced Studies Institute on the Chemical and Meteorological Aspects of Atmospheric Source-Receptor Relationships, Oak Ridge, Tennessee, 1986

Hoppel, W.A., J.W. Fitzgerald, G.M. Frick, R.E Larson, and E.J. Mack, Aerosol size distributions and optical properties found in the marine boundary layer over the Atlantic ocean, J. Geophys. Res., 95, 3659-3686, 1990

Huie, R.E., and P. Neta, Chemical behavior of SO_3^- and SO_5^- radicals in aqueous solutions, J. Phys. Chem., 88, 5665-5669, 1984

Hwang, H., and P.K. Dasgupta, Thermodynamics of the hydrogen peroxide-water system, Environ. Sci. Technol., 19, 255-258, 1985

Isidorov, V.A., I.G. Zenkevich, and B.V. Ioffe, Volatile organic compounds in the atmosphere of forests, Atmos. Environ., 19, 1-8, 1985

Jacob, D.J., Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, J. Geophys. Res., 91, 9807-9826, 1986

JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, Washington, DC, 1971

Jayson, G.G., B.J. Parsons, and A.J. Swallow, Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, Trans. Farad. Soc., 69, 1597-1607, 1973

Jensen, N.R., J. Hjorth, C. Lohse, H. Skov, and G. Restelli, Products and mechanism of the reaction between NO_3 and dimethylsulfide in air, Atmos. Environ., 24, 1990

Johnston, H.S., and R.L. Perrine, Decomposition of nitrogen pentoxide in the presence of nitric oxide. II. Details at low pressures, J. Am. Chem. Soc., 73, 4782-4786, 1951

Johnston, H.S., Decomposition of nitrogen pentoxide in the presence of nitric oxide. III. Effect of foreign gases, J. Am. Chem. Soc., 75, 1567-1570, 1953

Johnston, H.S., C.A. Cantrell, and J.G. Calvert, Unimolecular decomposition of NO_3 to form NO and O_2 and a review of N_2O_5/NO_3 kinetics, J. Geophys. Res., 91, 5159-5172, 1986

Junkermann, W., U. Platt, and A. Volz-Thomas, A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules, J. Atmos. Chem., 8, 203-227, 1989

Kames, J., S. Schweighoefer, and U. Schurath, Henry's law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrate (PAN), subm. to J. Atmos. Chem., 1990

Kircher, C.C., J.J. Margitan, and S.P. Sander, Pressure and temperature dependence of the reaction $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$, J. Phys. Chem., 88, 4370-4375, 1984

Kirchner, W., F. Welter, A. Bongartz, J. Kames, S. Schweighoefer, and U. Schurath, Trace gas exchange at the air/water interface: Measurements of mass accommodation coefficients, J. Atmos. Chem., 10, 427-449, 1990

Kläning, U.K., K. Sehested, and J. Holcman, Standard Gibbs energy of the hydroxyl radical in aqueous solution. Rate constants for the reaction $ClO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + ClO_2$, J. Phys. Chem., 89, 760-763, 1985

Kortüm, G., and H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 463-480, 1981

Kozak-Channing, L.F., and G.R. Heltz, Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0.6 M ionic strength at 5-30 °C, Environ. Sci. Technol., 17, 145-149, 1983

Lamb, B., A. Guenther, D. Gay, and H. Westberg, A national inventory of biogenic hydrocarbons emissions, Atmos. Environ., 21, 1695-1705, 1987

Latimer, W.M., The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed., Prentice-Hall, New York, 45, 1952

Lazrus, A.L., G.L. Kok, J.A. Lind, S.N. Gitlin, B.G.Heikes, and R.E Shetter, Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, Anal. Chem., 58, 594-597, 1986

Leaitch, W.R., J.W. Bottenheim, and J.W. Strapp, Possible contribution of N_2O_5 scavenging to HNO_3 observed in winter stratiform cloud, J. Geophys. Res., 93, 12569-12584, 1988

Lee, J.H., and I.N. Tang, Accommodation coefficients of ozone and sulfur dioxide on water surfaces: Their implications on SO_2 oxidation in cloud water, Symp. on Acid Rain: I. Sources and Atmospheric Processes, New York Meeting, April 13-18, 435-436, 1986

Lee, J.H., and I.N. Tang, Accommodation coefficient of gaseous NO_2 on water surfaces, Atmos. Environ., 22, 1147-1151, 1988

Lee, Y.-N., and S.E. Schwartz, Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure, J. Phys. Chem., 85, 840-848, 1981

Lelieveld, J., and P.J. Crutzen, The role of clouds in tropospheric photochemistry, J. Atmos. Chem., 12, 229-267, 1991

Leu, M.-T., Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the antartic stratosphere, Geophys. Res. Lett., 15, 17-20, 1988a

Leu, M.-T., Heterogeneous reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: Implications for antarctic ozone depletion, Geophys. Res. Lett., 15, 851-854, 1988b

Lind, J.A., and G.L. Kok, Henry's law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid, J. Geophys. Res., 91, 7889-7895, 1986

Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, J. Geophys. Res., 86, 7210-7254, 1981

MacLeod, H., S.M. Aschmann, R. Atkinson, E.C. Tuazon, J.A. Sweetman, A.M. Winer, and J.N. Pitts, Jr., Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the NO_3 radical with a series of reduced sulfur compounds, J. Geophys. Res., 91, 5338-5346, 1986

Magnotta, F., and H.S. Johnston, Photodissociation quantum yields for the NO_3 free radical, Geophys. Res. Lett., 7, 769-772, 1980

Malko, M.W., and J. Troe, Analysis of the unimolecular reaction $N_2O_5 + M \rightleftharpoons NO_2 + NO_3 + M$, Int. J. Chem. Kin., 14, 399-416, 1982

Marsh, A.R.W., and W.J. McElroy, The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueos solutions, Atmos. Environ., 19, 1075-1080, 1985

Martens, C.S., J.J. Wesolowski, R.C. Harriss, and R. Kaifer, Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco bay area marine aerosols, 78, 8778-8792, 1973

Martin, T. W., R.E. Rummel, and R.C. Gross, Electron exchange kinetics of the NO_3 free radical in solution, J. Am. Chem. Soc., 86, 2595-2600, 1964

McDaniel, A.H., J.A. Davidson, C.A. Cantrell, R.E. Shetter, and J.G. Calvert, Enthalpies of formation of dinitrogen pentoxide and the nitrate free radical, J. Phys. Chem., 92, 4172-4175, 1988

McMurry, P.H., and M.R. Stolzenburg, Mass accommodation coefficients from penetration measurements in laminar tube flow, Atmos. Environ., 21, 1231-1234, 1987

Meixner, F.X., K.P. Müller, G. Aheimer, and K.D. Höfken, Measurements of gaseous nitric acid and particulate nitrate, Proc. COST 611 Meeting, Bilthoven, NL, Sept. 23-25, 1985

Mellouki, A., G. LeBras, and G. Poulet, Kinetics of the reactions of NO_3 with OH and HO_2, J. Phys. Chem., 92, 2229-2234, 1988

Mian, A.A., J. Coates, and J.B. Cordiner, Binary gaseous diffusion coefficients of N_2-HCl, A-HBr and N_2-HBr systems as a function of temperature, Can. J. Chem. Eng., 47, 499-502, 1969

Mihelcic, D., P. Müsgen, and D.H. Ehhalt, An improved method of measuring tropospheric NO_2 and RO_2 by matrix isolation and electron spin resonance, J. Atmos. Chem., 3, 341-361, 1985

Mihelcic, D., A. Volz-Thomas, H.W. Pätz, D. Kley, and M. Mihelcic, Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples, J. Atmos. Chem., 11, 271-297, 1990

Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H.W. Pätz, and A. Volz-Thomas, Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland, subm. to J. Atmos. Chem., 1992

Mills, A.F., and R.A. Seban, The condensation coefficient of water, Int. J. Heat Mass Transfer, 10, 1815-1827, 1967

Mills, R.L., and H.S. Johnston, Decomposition of nitrogen pentoxide in the presence of nitric oxide, J. Am. Chem. Soc., 73, 938-944, 1951

Morris, E.D. Jr., and H. Niki, Reaction of dinitrogen pentoxide with water, J. Phys. Chem., 77, 1929-1932, 1973

Motz, H., and H. Wise,Diffusion and heterogeneous reaction. III. Atom recombination at a catalytic boundary, J. Chem. Phys., 32, 1893-1894, 1960

Mozurkewich, M., Comment on "Possible role of NO_3 in the nighttime chemistry of a cloud" by William L. Chameides, J. Geophys. Res., 91, 14569-14570, 1986

Mozurkewich, M., P.H. McMurry, A. Gupta, and J.G. Calvert, Mass accommodation coefficient for HO_2 radicals on aqueous particles, J. Geophys. Res., 92, 4163-4170, 1987

Mozurkewich, M., and J.G. Calvert, Reaction probability of N_2O_5 on aqueous aerosols, J. Geophys. Res., 93, 15889-15896, 1988

Murphy, D.M., and D.W. Fahey, Mathematical treatment of the wall loss of a trace species in denuder and catalytic tubes, Anal. Chem., 59, 2753-2759, 1987

NASA, Chemical kinetics and photochemical data for the use in stratospheric modeling, Evaluation No. 8, Jet Population Laboratory Publication 87-41, 1987

NASA, Chemical kinetics and photochemical data for the use in stratospheric modeling, Evaluation No. 9, Jet Population Laboratory Publication 90-1, 1990

Neta, P., and R.E. Huie, Rate constants for reactions of NO_3 radicals in aqueous solutions, J. Phys. Chem., 90, 4644-4648, 1986

Noxon, J.F., R.B. Norton, and W.R. Henderson, Observation of atmospheric NO_3, Geophys. Res. Lett., 5, 675-678, 1978

Noxon, J.F., R.B. Norton, and E. Marovich, NO_3 in the troposphere, Geophys. Res. Lett., 7, 125-128, 1980

Noxon, J.F., NO_3 and NO_2 in the Mid-Pacific troposphere, J. Geophys. Res., 88, 11017-11021, 1983

Park, J.-Y., Y.-N. Lee, Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, J. Phys. Chem., 92, 6294-6302, 1988

Parrish, D.D., E.J. Williams, D.W. Fahey, S.C. Liu, F.C. Fehsenfeld, Simultaneous field measurements of biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide, J. Geophys. Res., 92, 2165-2171, 1987

Perner, D., A. Schmeltekopf, R.H. Winkler, H.S. Johnston, J.G. Calvert, C.A. Cantrell, and W.R. Stockwell, A laboratory and field study of the equilibrium $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_3 + NO_2$, J. Geophys. Res., 90, 3807-3812, 1985

Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, B. Schubert, A. Volz, and D.H. Ehhalt, Measurements of tropospheric OH concentrations: A comparison of field data with model predictions, J. Atmos. Chem., 5, 185-216, 1987

Philips, D.A., and P.D. Dasgupta, A diffusion scrubber for the collection of gaseous nitric acid, Sep. Sci. Tech., 22, 1255-1267, 1987

Platt, U., D. Perner, A.M. Winer, G.W. Harris, and J.N. Pitts Jr., Detection of NO_3 in the polluted trposphere by differential optical absorption, Geophys. Res. Lett., 7, 89-92, 1980

Platt, U., D. Perner, J. Schröder, C. Kessler, and A. Toennissen, The diurnal variation of NO_3, J. Geophys. Res., 86, 11965-11970, 1981

Platt, U., D. Perner, and C. Kessler, The importance of NO_3 for the atmospheric NO_x cycle from experimental observations, Proc. of the 2nd Symposium: Composition of the non-urban troposphere, Williamsburg, May 1982, 21-24, 1982

Platt, U.F., A.M. Winer, H.W. Biermann, R. Atkinson, and J.N. Pitts Jr., Measurement of nitrate radical concentrations in continental air, Environ. Sci. Techn., 18, 365-369, 1984

Platt, U., The origin of nitrous and nitric acid in the atmosphere, NATO ASI-Series, 6, 299-319, 1986

Platt, U., M. Rateike, W. Junkermann, J. Rudolph, and D.H. Ehhalt, New tropospheric OH measurements, J. Geophys. Res., 93, 1988

Platt, U., D. Perner, and S. Semke, Observation of nitrate radical concentrations and lifetimes in troposheric air, in: Ozone in the Atmosphere. Proc. of the Quadrennial Ozone Symp., R.D. Bojkov and P. Fabian (eds.), Hampton: Deepack Publ., 512-515, 1990a

Platt, U., G. LeBras, G. Poulet, J.P. Burrows, and G. Moortgat, Peroxy radicals from night-time reaction of NO_3 with organic compounds, Nature, 348, 147-149, 1990b

Prinn, R., D. Cunnold, P. Simmonds, F. Alyea, R. Boldi, A. Crawford, P. Fraser, D. Gutzler, D. Hartley, R. Rosen, and R. Rasmussen, Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichlorethane (methyl chloroform) data for 1978-1990, J. Geophys. Res., 97, 2445-2462, 1992

Pruppacher, H.R., and J.D. Klett, Microphysics of Clouds and Precipitation, D. Reidel Publ., Dordrecht, Boston, London, 133-135, 1978

Richards, L.W., Comments on the oxidation of NO_2 to nitrate – day and night, Atmos. Environ., 17, 397-402, 1983

Roberts, J.M., C.J. Hahn, F.C. Fehsenfeld, J.M. Warnock, D.L. Albritton, and R.E. Sievers, Monoterpene hydrocarbons in the night-time troposphere, Environ. Sci. Technol., 19, 364-369, 1985

Russell, A.G., G.J. McRae, and G.R. Cass, The dynamics of nitric acid production and the fate of nitrogen oxides, Atmos. Environ., 19, 893-903, 1985

Russell, A.G., G.R. Cass, and J.H. Seinfeld, On some aspects of nighttime atmospheric chemistry, Environ. sci. Techn., 20, 1167-1172, 1986

Sadasivan, S., Trace elements in size separated aerosols over sea, Atmos. Environ., 12, 1677-1683, 1978

Schott, G., and N. Davidson, Shock waves in chemical kinetics: The decomposition of N_2O_5 at high temperatures, J. Am. Chem. Soc., 80, 1841-1853, 1958

Schwartz, S.E., and J.E. Freiberg, Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO_2 in aqueous solutions, Atmos. Environ., 15, 1129-1144, 1981

Schwartz, S.E., and W.H. White, Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, Adv. Environ. Sci. Eng., 4, 1-45, 1981

Schwartz, S.E., Gas- and aqeuos-phase chemistry of HO_2 in liquid water clouds, J. Geophys. Res., 89, 11589-11598, 1984

Schwartz, S.E., Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds, NATO ASI-Series, 6, 415-471, 1986

Schwarz, H.A., and R.W. Dodson, Equilibrium between hydoxyl radicals and Thallium(II) and the oxidation potential of OH(aq), J. Phys. Chem., 88, 3643-3647, 1984

Schweighoefer, S., Modellrechnungen zur Absorption von Spurengasen in einem dünnen Wasserstrahl, Diplomarbeit, Bonn, 1989

Seigneur, C., and P. Saxena, A study of atmospheric acid formation in different environments, Atmos. Environ., 18, 2109-2124, 1984

Sideman, S., D. Luss, and R.E. Peck, Heat transfer in laminar flow in circular and flat conduits with (constant) surface resistance, Appl. Sci. Res., 14A, 157-171, 1964/1965

Sillman, S., J.A. Logan, and S.C. Wofsy, The sensivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, J. Geophys. Res., 95, 1837-1851, 1990

Slemr, F., and W. Seiler, Field measurements of NO and NO_2 emissions from fertilized and unfertilized soils, J. Atmos. Chem., 2, 1-24, 1984

Smith, C.A., A.R. Ravishankara, and P.H. Wine, Kinetics of the reaction NO_2 + NO_3 + M at low pressures and 298 K, J. Phys. Chem., 89, 1423-1427, 1985

Steele, W.V., and E.H. Appelman, The standard enthalpy of formation of peroxyymonosulfate (HSO_5^-) and the standard electrode potential of the peroxymonosulfate-bisulfate couple, J. Chem. Thermodynamics, 14, 337-344, 1982

Stockwell, W.R., and J.G. Calvert, The mechanism of NO_3 and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere, J. Geophys. Res., 88, 6673-6682, 1983

Sverdrup, G.M., C.W. Spicer, and G.F. Ward, Investigation of the gas phase reaction of dinitrogen pentoxide with water vapor, Int. J. Chem. Kin., 19, 191-205, 1987

Tang, I.N., On the equilibrium partial pressure of nitric acid and ammonia in the atmosphere, Atmos. Environ., 14, 819-828, 1980

Thomas, K., D. Kley, D. Mihelcic, and A. Volz-Thomas, Mass accommodation coefficient for NO_3 radicals on water: Implications for atmospheric oxidation processes, Preprint for International conference on the generation of oxidants on regional and global scales, University of East Anglia, Norwich, 3-7 July, 1989

Tingey, D.T., M. Manning, L.C. Grothaus, and E.J. Burns, Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine, Plant Physiol., 65, 797-801, 1980

Tolbert, M.A., M.J. Rossi, and D.M. Golden, Heterogeneous interactions of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and nitric acid with sulfuric acid surfaces at stratospheric temperatures, Geophys. Res. Lett., 15, 847-850, 1988

Trainer, M., E.Y. Hsie, S.A. McKeen, R. Tallamraju, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld, and S.C. Liu, Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site, J. Geophys. Res., 92, 11879-11894, 1987

Tuazon, E.C., R. Atkinson, C.N. Plum, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr.,The reaction of gas phase N_2O_5 with water vapor, Geophys. Res. Lett., 10, 953-956, 1983

Tuazon, E.C., E. Sanhueza, R. Atkinson, W.P.L. Carter, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr., Direct determination of the equilibrium constant at 298 K for the $NO_2 + NO_3 \rightleftharpoons N_2O_5$ reactions, J. Phys. Chem., 88, 3095-3098, 1984

Van Doren, J.M., L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser, and C.E. Kolb, Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3, HCl, and N_2O_5 by water droplets, J. Phys. Chem., 94, 3265-3269, 1990

Verhees, P., On the atmospheric chemistry of NO_2-O_3 systems, Dissertation, Wageningen, NL, 1986

Viggiano, A.A., J.A. Davidson, F.C. Fehsenfeld, and E.E. Ferguson, Rate constants for the collisional dissociation of N_2O_5 by N_2, J. Chem. Phys., 74, 6113-6125, 1981

Volz, A., Messung von atmosphärischem ^{14}CO: Eine Methode zur Bestimmung der troposphärischen OH Radikalkonzentration, Dissertation, Bonn, 1979

Wagman, D.D., W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties – Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Suppl. 1, 1982

Wallington, T.J., R. Atkinson, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr., A study of the reaction $NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ ($M = N_2, O_2$), Int. J. Chem. Kin., 19, 243-249, 1987

Walsh, A.D., The electronic orbitals, shapes and spectra of polyatomic molecules. Part V. Tetratomic nonhydride molecules, AB_3. J. Chem. Soc., 2301-2306, 1953

Watson, L.R., J.M. Van Doren, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser, and C.E. Kolb, Uptake of HCl molecules by aqueous sulfuric acid droplets as a function of acid concentration, J. Geophys. Res., 95, 5631-5638, 1990

Wayne. R.P., I. Barnes, P. Biggs, J.P. Burrows, C.E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. LeBras, G.K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere, Atmos. Environ., 25, 1-206, 1991

Wilkniss, P.E., and D.J. Bressan, Fractionation of the elements F, Cl, Na, and K at the sea-air interface, J. Geophys. Res., 77, 5307-5315, 1972

Williams, E.J., D.D. Parrish, and F.C. Fehsenfeld, Determination of nitrogen oxide emissions from soils: results from a grassland site in Colorado, United States, J. Geophys. Res., 92, 2173-2179, 1987

Williams, E.J., D.D. Parrish, M.P. Buhr, F.C. Fehsenfeld, and R. Fall, Measurements of soil NO_x emissions in central Pennsylvania, J. Geophys. Res., 93, 9539-9546, 1988

Wilmarth, W.K., M.N. Stanbury, J.E. Byrd, H.N. Po, and C.P. Chua, Coord. Chem. Rev., 51, 155, 1983

Wilson. D.J., and H.S. Johnston, Decomposition of nitrogen pentoxide in the presence of nitric oxide. IV. Effect of noble gases, J. Am. Chem. Soc., 5763, 1953

Winer, A.M., R. Atkinson, and J.N. Pitts Jr., Gaseous nitrate radical: Possible nighttime atmospheric sink for biogenic organic compounds, Science, 224, 156-159, 1984

Worsnop, D.R., M.S. Zahniser, C.E. Kolb, J.A. Gardner, L.R. Watson, J.M. Van Doren, J.T. Jayne, and P. Davidovits, Temperature dependence of mass accommodation of SO_2 and H_2O_2 on aqueous surfaces, J. Phys. Chem., 93, 1159-1172, 1989

Yokouchi, Y., M. Okaniwa, A. Ambe, and K. Fuwa, Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest, Atmos. Environ., 17, 743-750, 1983

Yoshizumi, K., K. Aoki, I. Nouchi, T. Okita, T. Kobayashi, S. Kamakura, and M. Tajima, Measurements of the concentration in rainwater and of the Henry's law constant of hydrogen peroxide, Atmos. Environ., 18, 395-401, 1984

Zetzsch, C., and W. Behnke, Heterogeneous photochemical sources of atmoic Cl in the troposphere, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 488-493, 1992

Zhou, M.Y., S.J. Yang, F.P. Parungo, and J.M. Harris, Chemistry of marine aerosols over the western pacific ocean, J. Geophys. Res., 95, 1779-1787, 1990

9.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 29: Transmission für HNO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge.

Abb. 30: Normierte Transmission für HNO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Vergleich der Daten mit berechnetem Verlauf der Transmission für verschiedene Diffusionskoeffizienten.

Abb. 31: Normierte Transmission für NO_3 in Denuder b als Funktion seiner Länge. Vergleich der Daten mit berechnetem Verlauf der Transmission für verschiedene Massenakkommodationskoeffizienten
a) $D(NO_3) = 0.63\ cm^2 \cdot s^{-1}$
b) $D(NO_3) = 0.53\ cm^2 \cdot s^{-1}$

Abb. 32: Berechnete NO_3- und N_2O_5-Konzentrationen im stationären Zustand in einer Wolke für eine Temperatur von 288 K als Funktion der NO_2-Konzentration.

Abb. 33: Berechnete NO_x-Verlustraten im stationären Zustand durch heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 an Wolkentröpfchen für eine Temperatur von 288 K zusammen mit den NO_x-Verlustraten durch die Gasphasenreaktion von NO_2 mit OH am Tage.
a) $\gamma(NO_3) = 2.5 \cdot 10^{-3}$
b) $\gamma(NO_3) = 5 \cdot 10^{-2}$
a) $\gamma(NO_3) = 1$

Abb. 34: Berechneter relativer NO_x-Verlust durch N_2O_5, NO_3 und OH für jeweils 12 h

9.3 Tabellenverzeichnis

Danksagung

Die Autoren danken Herrn K.P. Müller, ICG–3, für die Benutzung der von ihm aufgebauten Analytik zur Nitratbestimmung sowie seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen.

Den Herrn Dr. D. Mihelcic und P. Müsgen danken wir für die Durchführung der ESR-Messungen zum quantitativen Nachweis von NO_3.

Herrn M. Böhmermann danken wir für sein Engagement bei der Anfertigung der Glasapparaturen.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2755
April 1993
ISSN 0366-0885