Forschungsbericht über einen Auslandsaufenthalt in Oslo, Norwegen, 16.07. - 15.08.2004

Physikalische und chemische Eigenschaften von Aerosolen - Laboruntersuchungen

Gastwissenschaftler: Dr. H. Grothe, Institut für Materialchemie, Veterinärplatz 1, A-1210 Wien

Gastgeber / Institution: Prof. Claus J. Nielsen / University of Oslo, Department of Chemistry, 1033 Blindern, N-0315 Oslo, Norway.

Zweck und Ziel des Auslandsaufenthalts:

Es gilt allgemein als bewiesen, dass Polar Stratosphärische Wolken (PSC) mit dem Ozonabbau in der unteren Stratosphäre, dem sogenannten Ozonloch, in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.^{1,2} PSC bestehen hauptsächlich aus flüssigen und festen Mischungen von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. Diese lassen sich in drei Gruppen unterteilen entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres Aggregatzustandes. Eine detailierte Beschreibung findet man bei Seinfeld und Pandis,³ Zondlo et al.,⁴ und Tolbert und Toon.⁵ PSC's werden im allgemeinen mit Satelliten und Sonden beobachtet, dabei werden optische Streutechniken genutzt. Im mittleren infrarot Bereich werden die chemische Zusammensetzung, die Aerosolphase und die Größenverteilung gemessen. Die Interpretation der gemessenen Spektren erfordert aufwendige Wiederfindungsalgorithmen auf Grundlage der Mie-Theorie, dabei ist der komplexe Brechungsindex der entscheidende Parameter; N(ν) = =n(ν) + ik(ν).

Es existieren verschiedene Datensätze von komplexen Brechungsindices, sowohl für das binäre System HNO_3/H_2O als auch für H_2SO_4/H_2O . Allerdings konnten Wagner et al. kürzlich zeigen⁶, daß diese Datensätze entsprechende Modell-Experimente in der Aerosolkammer AIDA, Karlsruhe nicht erklären können. Dabei wurde ersichtlich, daß besonders für das binäre HNO_3/H_2O und das ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ System die Datensätze unvollständig sind.

Diese Lücke zu schließen hat der Antragsteller bei dem Forschungsaufenthalt in Oslo, Norwegen unternommen. Der Gastgeber verfügt über entsprechende Ausstattung und Erfahrung.⁷

Resultate / Forschungsergebnisse:

Spiegelnde Reflexionsspektren in senkrechtem Einfall wurden mit einem Perkin-Elmer 2000 FTIR Spektrometer mit DTGS Detektor in der Region 6700-400 cm⁻¹ gemessen. Für den Ferninfrarot-Bereich wurde ein Bruker IFS HR120 mit DTGS und He-gekühltem Bolometer verwendet. Der Meßstrahl wurde in beiden Fällen so umgelenkt, daß die Probe in einem horizontalen Probenträger vermessen werden konnte. Um Reflexionen von der Grenzfläche Probe/Probenträger zu vermeiden, wurde eine Probentiefe von 25 mm gewählt. Die Reflexionsspektren wurden als Verhältnis zweier Einkanalspektren errechnet - Probenspektrum gegen Hintergrundspektrum. Das erste ist der Strahlungsfluß von der Probenoberfläche. Das letzere ist das Spektrum eines hochpolierten Goldspiegels, dessen Reflektivität über den gesamten IR Bereich nahe bei eins liegt. Der komplexe

Brechnungsindex wurde mithilfe der Kramers-Kronig Transformation aus den Reflexionsspektren errechnet und zwar für den gesamten Spektralbereich (6500-60 cm⁻¹). Der Probenträger war temperaturreguliert durch einen Strom aus kaltem Stickstoff. Dadurch ließen sich Temperaturen bis zum Gefrierpunkt der Mischungen realisieren (min. 185 K). Die Genauigkeit der Temperaturkontrolle lag bei ± 0.5 K.

Für die Bestimmung des Dissoziationsgrades von HNO₃ bei tiefen Temperaturen wurde ein Ramanspektrometer DILOR RTI30 eingesetzt, das die 514.5 nm Linie des Argon-Ionen-Lasers verwendet. Gemessen wurde in 90° Anregung. Die nominale Auflösung lag bei 3.5 cm⁻¹. Die Probe befand sich in einer Kapillare, die in einem Kaltgasstrom gekühlt wurde.

Für die Messungen wurden drei binäre HNO₃/H₂O Mischungen und fünf ternäre H₂SO₄/HNO₃/H₂O Proben ausgewählt (siehe Abb. 1). Die Konzentrationen stimmen mit den Aerosolkonzentrationen von Wagner et al.⁶ überein. Abbildung 2 zeigt die Variationen von Absortions- und Brechungsindex für die drei Mischungen bei Raumtemperatur. Für zwei dieser Mischungen wurden auch die Veränderungen mit der Temperatur gemessen (siehe Abb. 3). In Abbildung 4 wurden unsere Daten mit Literaturspektren⁸ verglichen. Man erkennt einige Abweichungen, die verschiedene Ursachen habe: a) Geringe Temperaturunterschiede, die aber gemäß unserer eigenen Ergebnisse nur einen geringen Einfluß haben sollten. b) Die Unterschiede im Bereich 1100-750 cm⁻¹ lassen sich durch eine Kürzung in der Kramers-Kronig Transformation erklären, die durch Myhre et al.⁷ beschrieben wurde. c) Die Unterschiede im Brechungsindex lassen sich nur schwer erklären. Man kann aber feststellen, daß unsere Daten mit den Modellrechnungen von Krieger et al.⁹ übereinstimmen.

Absorptions- und Brechnungsindex der ternären Mischungen sind in Abbildung 5 bei 212 K dargestellt. Abbildung 6 gibt die Zuordnung für die Banden in diesem Bereich wider. Man erkennt, daß neben den undissozierten Säuren vor allem die Ionen HSO₄⁻, $SO_4^{2^-}$, NO_3^- und H_3O^+ einen wichtigen Einfluß auf das Spektrum haben. Um die Spektren in Temperaturabhängigkeit zu verstehen, ist es essentiell die genaue Lage des Dissoziationsgleichgewichtes als Funktion der Temperatur zu kennen. Entsprechende Experimente wurden Raman-spektroskopisch durchgeführt und zeigen, daß die bisher bekannten Dissoziationskonstanten,¹⁰ die sich linear mit der Temperatur ändern, um fast eine Größenordnung zu groß bestimmt wurden. Da in den Modellrechnungen die Aerosolspektren als Linearkombinationen ihrer Einzelkomponenten angenommen werden, können sich hierdurch große Fehlinterpretationen in den Feldexperimenten ergeben.

Geplante zukünftige Aktivitäten:

Es wurde eine gemeinsame Publikation an *J. Phys. Chem. B* übersendet. In diesem paper werden die Infrarotspektren diskutiert und durch Raman Messungen des Dissoziationsgleichgewichtes ergänzt. Zu den Ramanspektren der Salpetersäurehydrate ist eine weitere Veröffentlichung in Phys. Chem. Chem. Phys. in Vorbereitung.

Literatur

- (1) Solomon, S. Nature (London, United Kingdom) **1990**, 347, 347.
- (2) Albritton, D. L.; Watson, R. T.; Solomon, S.; Hampson, R. F.; Ormond, F. "Scientific assessment of ozone depletion: 1991,", 1991.
- (3) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 1998.
- (4) Zondlo, M. A.; Hudson, P. K.; Prenni, A. J.; Tolbert, M. A. *Annual Review of Physical Chemistry* **2000**, *51*, 473.
- (5) Tolbert, M. A.; Toon, O. B. Science (Washington, DC, United States) 2001, 292, 61.
- (6) Wagner, R.; Mangold, A.; Moehler, O.; Saathoff, H.; Schnaiter, M.; Schurath, U. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2003**, *3*, 1147.
- (7) Myhre, C. E. L.; Christensen, D. H.; Nicolaisen, F. M.; Nielsen, C. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 1979.
- (8) Norman, M. L.; Miller, R. E.; Worsnop, D. R. *Journal of Physical Chemistry A* 2002, *106*, 6075.
- (9) Krieger, U. K.; Mossinger, J. C.; Luo, B.; Weers, U.; Peter, T. *Applied Optics* **2000**, *39*, 3691.
- (10) Minogue, N.; Riordan, E.; Sodeau, J. R. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4436.

14.10.2004..... Datum



Abb. 1. Zusammensetzung der binären HNO₃/H₂O (\bigcirc) und ternären H₂SO₄/HNO₃/H₂O (\blacktriangle) Mischungen, die untersucht wurden.



Abb. 2. Brechungs- und Absorptionsindex bei Raumtemperatur von binären Mischungen 30, 54 und 64 wt% HNO_3/H_2O .



Abb. 3. Variation des Absorptionsindex für 30 wt% und 54 wt% HNO_3/H_2O Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur.



Abb. 4. Vergleich unserer optischen Konstanten mit Daten von Norman et al.⁸. Oben: 54 wt% HNO_3/H_2O ; unten: 64 wt% HNO_3/H_2O .



Abb. 5. Brechungs- und Absorptionsindex bei 213 K für alle ternären Mischungen im gesamten Wellenlängenbereich.



Abb. 6. Absorptionsindex der ternären Mischung 21 wt% H₂SO₄, 23 wt% HNO₃, 56 wt% H₂O bei Raumtemperatur mit der Zuordnung der Banden zur molekularen Spezies.



Abb. 7. Absorptionsindex der ternären Mischung 28 wt% H₂SO₄, 14 wt% HNO₃, 58 wt% H₂O bei 8 verschiedenen Temperaturen zwischen 298-183 K.



Abb. 8. Ramanspektren von 54 wt% HNO₃/H₂O bei 4 verschiedenen Temperaturen.



Abb. 9. Ramanspektren von 14 wt% H_2SO_4 46 wt% HNO_3 40 wt% H_2O bei 5 verschiedenen Temperaturen.