

Einzeltröpfenexperiment zur Bestimmung von Radikal-Uptake-Koeffizienten an wässrigen Oberflächen



M. Schütze, T. Berndt und H. Herrmann
 Institut für Troposphärenforschung e. V.
 Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig

Motivation

Nach heutigem Kenntnisstand [1] ist die Troposphäre nicht als reiner Gasphasenreaktor sondern als ein Mehrphasensystem aufzufassen. Dieses System besteht aus der troposphärischen Gasphase sowie aus festen und wässrigen Partikeln, die in der Gasphase dispergiert sind. Die Partikelbildung im allgemeinen und die Wechselwirkung von Partikel- und Gasphasenchemie im besonderen werden in der Abteilung Chemie durchgängig untersucht. Im hier beschriebenen neu entwickelten Experiment werden Phasentransferparameter für die Aufnahme von Spurengasen und Radikalen an reinen und dotierten Wassertropfen bestimmt. Damit soll ein Beitrag zur Quantifizierung dieser Prozesse geleistet werden, die bis heute nur sehr unsicher vorliegt[2]-[6].

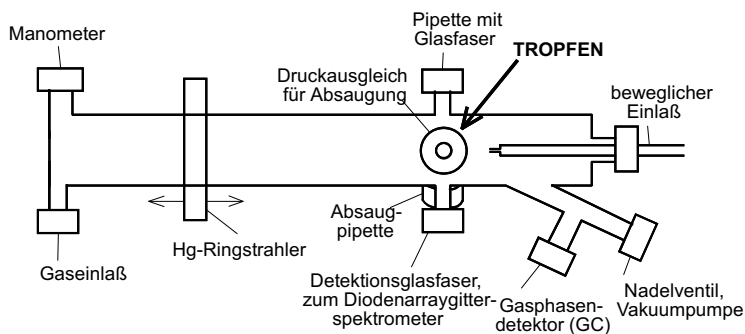


Abb.1: Schema des Strömungsrohrreaktors: Anordnung zur Radikalerzeugung durch Photolyse und zur Radikaldetektion durch Titration

Experiment

In der Gasphase werden NO_3 -Radikale durch Photolyse von HNO_3 erzeugt. Abb. 1 zeigt den hierfür entwickelten Gasphasenreaktor. Die Konzentration der erzeugten Radikale wird durch Titration mit Tetramethylethylen (TME) bestimmt. In der flüssigen Phase wird der Abbau eines Radikalfängers durch direkte Absorptionsspektroskopie verfolgt und als Maß für die Radikalaufnahme verwendet. Die Anordnung zur Erzeugung und spektroskopischen Analyse eines einzelnen Flüssigkeitstropfens ist in Abb.2 dargestellt. Durch die Verwendung einer Deterium-Halogen-Lampen-Kombination als Lichtquelle und eines Diodearray-Gitterspektrometers zur Detektion ist die In-situ-Analyse eines breiten Spektralbereiches (200-850 nm) möglich.

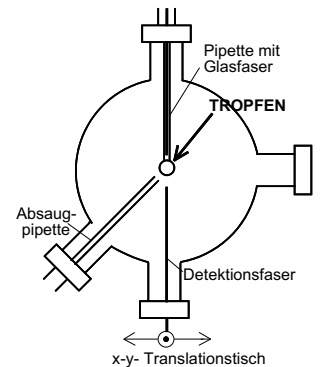
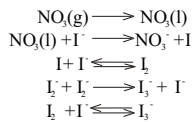


Abb.2: Querschnitt durch Strömungsrohrreaktor: Anordnung zur Tropfenerzeugung und Absaugung, optische Elemente

Ergebnisse und Diskussion

Die neu entwickelte Apparatur ermöglicht die Erzeugung von 1-2mm großen wässrigen Tropfen mit verschiedenen Dotierungen. In der Gasphase wurden bei einer HNO_3 -Konzentration von $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bis zu $2 \cdot 10^{11} \text{ NO}_3 \text{ cm}^{-3}$ detektiert. Für eine stabile Spezies (HNO_3) konnte die Aufnahme in den Tropfen bereits verfolgt werden (Abb.3). Erste Erfolge bei der Suche nach einem geeigneten Radikalfänger wurden mit Jodid erzielt. Abb.4 zeigt die Bildung von Trijodid und molekularem Jod bei aktiver HNO_3 -Photolyse in der Gasphase. Der Reaktionsmechanismus [7]



erklärt die Bildung und dem nachfolgenden Abbau von Trijodid in guter Übereinstimmung mit den Messungen. Allerdings liefert der Mechanismus auch, daß für große Zeiten nahezu alle I-Atome als I_2 vorliegen müßten. Das im Experiment beobachtete Verschwinden aller Jod-Spezies wird vermutlich durch den Übergang von molekularem Jod in die Gasphase verursacht.

Förderung

Dieses Vorhaben wird im AFS durch das BMBF finanziell unterstützt (FK07AF211-6)

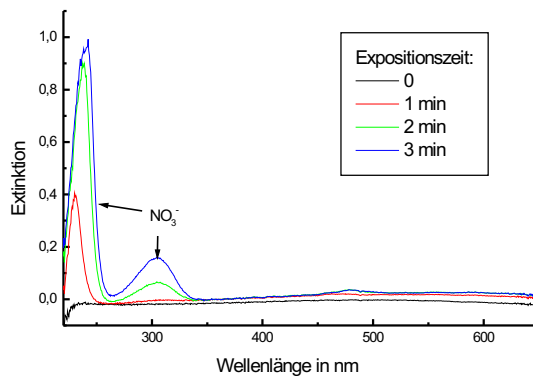


Abb.3: Absorptionsspektrum des Tropfens in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Gasstrom (N_2 , $p=100$ Torr, relative Feuchte=50%, $10^{12} < [\text{HNO}_3] \text{ cm}^{-3} < 10^{16}$)

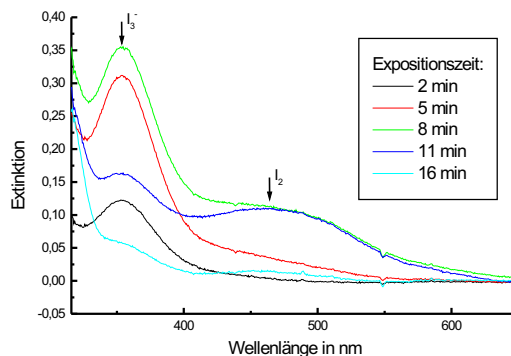


Abb.4: Absorptionsspektrum des Tropfens in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Gasstrom (N_2 , $p=105-85$ Torr, relative Feuchte=0%, $[\text{HNO}_3] = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)

Ausblick

Es werden weitere als Radikalfänger geeignete Substanzen erprobt werden, um mit deren Hilfe die Aufnahme von NO_3 verfolgen zu können. Hierzu sollen
 -Benzolderivate
 -verschiedene Farbstoffe
 -Jodid
 untersucht werden. In der Folge soll die flüssige Phase mit atmosphärisch relevanten Spezies (HCHO, HCOOH, CH_3COOH) dotiert werden, um deren Einfluß auf die Phasentransferprozesse zu untersuchen. Außerdem sollen alle Messungen für andere Spezies (z.B. OH) wiederholt werden. Die Untersuchung von Phasentransferprozessen soll in Zukunft innerhalb des Arbeitsgebiets "Multiphasenprozesse" auf der Ebene nationaler Forschungsverbände fortgeführt und intensiviert werden

Literatur

- [1] Platt et al, Environ. Sci. Technol. **18**, 365, (1984)
- [2] Gershenzon, Kinet.Katal. **27**, 923, (1987)
- [3] Baldwin, Golden, J. Geophys. Res. **85**, 2888, (1984)
- [4] Hanson et al, J. Phys. Chem. **96**, 4979, (1992)
- [5] Rudich et al, J. Geophys. Res. **101**, 21023, (1996)
- [6] Thomas et al, J. Atmos. Chem. **29**, 17, (1998)
- [7] Fornier de Violet, Rev. Chem. Intermed. **4**, 121, (1981)