

Chemiiionisations-Massenspektrometrie von HNO₃ an einer Simulationskammer für stratosphärische Aerosole

An der AIDA-Aerosolkammer am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe wurde die Aufnahme von HNO₃ in Schwefelsäure-Aerosolpartikel unter annähernd stratosphärischen Bedingungen untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Chemiiionisations-Massenspektrometer (CIMS) zur quantitativen Bestimmung der HNO₃-Gesamtmenge im Aerosol (Summe aus Gas- und Partikelanteil) aufgebaut. Für den Nachweis wird eine Probe durch beheizte Teflonleitungen aus der Kammer entnommen. Vor Erreichen der Detektionszone, einem Strömungsrohr, verdampft HNO₃ vollständig von den Partikeln. Dort angelangt wird die Probe mit gasförmigen SF₆⁻-Ionen vermischt. Durch Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen SF₆⁻ und HNO₃ entstehen dabei sekundäre Ionen wie z.B. NO₃⁻HF, die mit einem Ionenfallenmassenspektrometer nachgewiesen werden. Das System wurde mit einer unabhängig quantifizierten HNO₃-Quelle kalibriert und erlaubt den quantitativen Nachweis von HNO₃-Mischungsverhältnissen zwischen 1 und 300 ppbv bei einem Arbeitsdruck von 140 hPa. Die Experimente mit HNO₃/H₂O und HNO₃/H₂SO₄/H₂O-Teilchen wurden in einem Temperaturbereich von 183 bis 233 K durchgeführt. Die Messergebnisse wurden mit einem Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung verglichen und konnten dieses verifizieren. In Abkühlphasen, ausgelöst durch schnelle Druckabsenkungen in der Kammer, wurden Sättigungsverhältnisse bezüglich Eis von $1,4 \pm 0,1$ erreicht. Ferner wurden in diesen Perioden die Einflüsse von Nicht-Gleichgewichtsprozessen und Partikelgrößenverteilungen auf die Partikelzusammensetzung untersucht.

Chemical Ionisation Mass Spectrometry for the detection of HNO₃ in a simulation chamber for stratospheric aerosols

The uptake of HNO₃ into sulphuric acid particles at near stratospheric conditions was studied in the AIDA aerosol chamber at the Institut für Meteorologie und Klimaforschung at Forschungszentrum Karlsruhe. A Chemical Ionisation Mass Spectrometer (CIMS) was constructed for the detection of total HNO₃ concentrations (i.e. sum of particle and gas phase concentrations). Within the sampling line all particulate HNO₃ is evaporated. In a flow tube the sample is mixed with externally produced SF₆⁻ ions. Secondary ions are produced by ion-molecule-reactions and detected by ion trap mass spectrometry. The system is calibrated by addition of known amounts of HNO₃ from a permeation source. HNO₃ mixing ratios from 1 to 300 ppbv (at 140 hPa and 200 K) can quantitatively be measured. The experiments were performed at temperatures between 183 and 233 K. The results verified a thermodynamic equilibrium model at temperatures down to 188 K. By adiabatic pressure decreases ice saturation ratios of 1.4 ± 0.1 were reached which did not induce crystallization of HNO₃/H₂SO₄/H₂O particles. During these periods, the influence of non-equilibrium processes and particle size distributions on particle compositions were studied.