

UP 6: Heterogene Prozesse in der Atmosphäre - gemeinsam mit dem Arbeitskreis Atmosphärenchemie (AKAC) der GDCh

Time: Monday 14:00–17:15

Location: H48

Invited Talk

UP 6.1 Mon 14:00 H48

Photoenhanced conversion of NO₂ on dust — ●CHRISTIAN GEORGE¹, MARIEME NDOUR^{1,2}, BARBARA D'ANNA¹, OUMAR KA², YVES BALKANSKI³, JÖRG KLEFFMANN⁴, KONRAD STEMMLER⁵, and MARKUS AMMANN⁵ — ¹IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, Villeurbanne, F-69626 cedex, France ; CNRS, UMR5256, Villeurbanne F-69626, France ; Université de Lyon, Villeurbanne, F-69626, France ; Université Lyon 1, Villeurbanne, F-69626, France ; Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, F-69626, France. — ²University Cheikh Anta Diop, Dakar-Fann Senegal. — ³Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement (CEA-CNRS, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex — ⁴Physikalische Chemie - FB C, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany — ⁵Paul Scherrer Institute, Laboratory of Radio- and Environmental Chemistry, CH-5232 Villigen, Switzerland.

Up to 3000 Tg of mineral aerosol are uplifted annually into the mid troposphere and transported over very large distances. This huge amount of mineral aerosol has been questioned as being the support for the conversion or scavenging of nitrogen oxides. It was shown that mainly HNO₃ or N₂O₅ are taken up by dust particles while the interaction with NO₂ was very limited due to surface saturation and a slow chemistry. However, mineral dust contains small amounts of TiO₂ (of the order of 1%wt) which has specific photocatalytic properties. This oxide when illuminated under ca. 440 nm will create oxidants on its surface that may react with all adsorbed compounds. The question is then can light promote the uptake and or conversion of NO₂ on mineral dust? Therefore, we investigated the effect of light (in the range 300-500 nm) on the uptake kinetics of NO₂ on various surfaces taken as proxies for dust particles encountered in the troposphere. In this study, the uptake kinetics and product formation rates were measured using different flow tube reactors in combination with different analytical methods for NO_x and HONO detection. We will show that there is a substantial effect of light on the NO₂ uptake kinetics on mineral surfaces containing TiO₂ and on the formation of nitrous acid.

UP 6.2 Mon 14:30 H48

Die Bildung organischer Sulfatester in der Limonen Ozonolyse unter der Initiierung saurer Primärpartikel — ●CONNY MÜLLER, YOSHITERU IINUMA, OLAF BÖGE, THOMAS GNAUK und HARTMUT HERRMANN — Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig

In einer Serie von Kammerexperimenten wurde die Bildung von sekundärem organischen Aerosol (SOA), aus den Produkten der Ozonolyse von Limonen, untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluss der Acidität der Primärpartikel, auf die SOA Ausbeute und die gebildeten Produkte gelegt. Die Durchführung der Experimente erfolgte in einer Teflonkammer mit einem Volumen von 9,1 m³, in Anwesenheit neutraler (Na₂SO₄), mittelsaurer ((NH)₂SO₄/H₂SO₄) und saurer (H₂SO₄) Primärpartikel. Nur etwa 10 % der gesamt detektierten SOA Masse konnte niedermolekulare Carbonsäuren (Mw<300) zugeordnet werden. Zusätzlich zu den niedermolekularen Carbonsäuren wurden höhermolekulare Verbindungen im Massebereich zwischen 300 und 900 detektiert, unabhängig vom Säuregehalt der Primärpartikel. Verbindungen mit den Masse- zu Ladungsverhältnissen (m/z) 281, 465 und 481 konnten ausschließlich unter der Verwendung saurer Primärpartikel nachgewiesen werden. MSn und TOFMS Untersuchungen ergaben ein starken Fragmentpeak von m/z 97 und eine Elementarzusammensetzung von C₁₀H₁₇O₇S-, C₂₀H₃₃O₁₀S- und C₂₀H₃₃O₁₁S-. Für den Sulfatester C₁₀H₁₇O₇S- kann eine mögliche Struktur angegeben werden. Zusätzlich wird eine heterogene säurekatalysierte Reaktion von Ozonolyseprodukten, in der Partikelphase, angenommen.

UP 6.3 Mon 14:45 H48

Development and Characterization of an Ion Trap Mass Spectrometer for Atmospheric Aerosol Particles — ●ANDREAS KÜRTE¹, JOACHIM CURTIUS², and STEPHAN BORRMANN^{1,2} — ¹Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Partikelchemie, Becherweg 27, 55128 Mainz — ²Johannes Gutenberg-Universität, Institut für Physik der Atmosphäre, Becherweg 21, 55099 Mainz

A novel Aerosol Ion Trap Mass Spectrometer (AIMS) has been set-up and characterized. With the AIMS the chemical composition of the non-refractory component of atmospheric aerosol particles can be measured quantitatively. The instrument makes use of the well-characterized aerosol inlet and evaporation/ionization system of the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS) and utilizes a 3-dimensional quadrupole ion trap as the mass analyzer. This has the advantage that MSⁿ-experiments can be carried out for ion structure determination. For laboratory-generated polystyrene latex particles it has been demonstrated that MS/MS-studies can be carried out with a daughter/parent ion yield of > 60%. Furthermore, it has been found that the mass resolving power reaches values > 1500 for m/z 43 which is high enough to allow the differentiation between C₂H₃O⁺ and C₃H₇⁺. Calibrations with laboratory-generated aerosol particles indicate a perfectly relationship between signal response and aerosol mass concentrations. The detection limits for particulate nitrate and sulphate show that with the AIMS atmospheric measurements can be performed which is supported by an inter-comparison between the AIMS and a Quadrupole-AMS for urban air.

UP 6.4 Mon 15:00 H48

Effloreszenz und Deliqueszenz von anorganischen Lösungströpfchen in einer Paulfalle — ●SUSANNE SCHULZE¹, RENÉ MÜLLER¹, DANIEL RZESANKE¹, LENNART TREUEL², REINHARD ZELLNER² und THOMAS LEISNER³ — ¹Institut für Physik, Umweltphysik, Technische Universität Ilmenau, 98693 Ilmenau — ²Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Duisburg-Essen, 45141 Essen — ³Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 69120 Heidelberg und Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, 76021 Karlsruhe

Es wurden Messungen zur Effloreszenz und Deliqueszenz an berührungsfrei gehaltenen, atmosphärisch relevanten Ammoniumsulfat / H₂O / Dicarbonsäure - Tröpfchen durchgeführt. Die Einflüsse der relativen Konzentrationsverhältnisse zwischen Ammoniumsulfat und Dicarbonsäuren auf Effloreszenz und Deliqueszenz wurden temperaturabhängig für verschiedene Dicarbonsäuren (Glutarsäure, Maleinsäure und Malonsäure) ermittelt. Dazu wurden die Tröpfchen einzeln, mit einer Größe von ca. 100 μm, im Pseudopotential einer elektrodynamischen Partikelfalle (Paulfalle) berührungsfrei gespeichert. Die Messungen erfolgten in einer temperierbaren Umgebung, in der mit Hilfe eines Gasbefeuchters (PermaPure-Feuchtetauscher) eine konstante relative Luftfeuchtigkeit (RH) eingestellt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Messungen werden hier vorgestellt.

UP 6.5 Mon 15:15 H48

Produktverteilung bei der radikalischen Oxidation von phenolischen Verbindungen in wässriger Phase — ●DIRK HOFFMANN und HARTMUT HERRMANN — Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig, Germany

Oxidationsprozesse tragen nicht nur zum Abbau organischer Verbindungen in der Atmosphäre bei, sondern sind auch eine Quelle für neue Substanzen. Diese Verbindungen können zum Beispiel veränderte toxische bzw. phytotoxische Eigenschaften haben, zur Partikelmasseproduktion beitragen oder in anderer Weise in atmosphärische Prozesse eingreifen. Daher sind neben reinen kinetischen Untersuchungen vor allem Studien zur Produktverteilung von großem Interesse für die Mechanismusentwicklung in atmosphärischen Modellen. Bei der Oxidation von phenolischen Verbindungen mit NO₃/NO₂/OH Radikalen konnten vor allem nitro-substituierte Verbindungen als Hauptreaktionsprodukte identifiziert werden. Da diese Verbindungen für ihre phytotoxischen Eigenschaften bekannt sind, ist die Quantifizierung von möglichen sekundären atmosphärischen Bildungsprozessen von großem Interesse. Die Untersuchungen wurden mittels einer offline Kopplung von Laserphotolyse und Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) durchgeführt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass neben einer empfindlichen Detektion die Identifizierung bisher unbekannter Reaktionsprodukte erleichtert wird. Zusätzlich wurde eine Festphasenextraktion (SPE) zur Anreicherung und Aufreinigung der Probe nach dem Laserphotolyseexperiment verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse der Reaktion zwischen p-Kresol und NO₃/NO₂/OH werden diskutiert.

30 min. coffee break

Invited Talk

UP 6.6 Mon 16:00 H48

Heterogeneous conversion of nitrogen oxides: Sources of nitrous acid (HONO) — ●JÖRG KLEFFMANN — Bergische Universität Wuppertal, D-42097 Wuppertal

Heterogeneous reactions of nitrogen oxides play an important role in atmospheric chemistry. For example, the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 is a significant sink of NO_x in both, the stratosphere and troposphere, strongly affecting ozone concentration and acid rain formation, respectively. Another example is the heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) by different reactions of nitrogen oxides. Nitrous acid is of considerable atmospheric interest since the photolysis leads to the formation of the OH radical, the key atmospheric oxidant in the degradation of most air pollutants and a crucial intermediate in the formation of photochemical smog in the troposphere. Recent field studies have demonstrated that the contribution of HONO to the oxidation capacity of the atmosphere has been underestimated and demonstrated that HONO may be the most important OH radical source in the lower atmosphere. Several different sources of nitrous acid have been postulated during the last decades, which are still under controversial discussion. In addition to direct emission, heterogeneous pathways are most probably responsible for the observed HONO formation in the atmosphere. Based on field and laboratory studies, strong photochemical sources involving nitrogen oxides have been postulated to explain the high daytime concentrations of HONO in the atmosphere. The different sources of HONO by heterogeneous conversion of nitrogen oxides, including photochemical reactions, will be discussed in the present study.

UP 6.7 Mon 16:30 H48

MAX-DOAS Measurements of HONO during MCMA-2006 — ●ROMAN SINREICH¹, THOMAS WAGNER^{1,2}, ANDRE MERTEN¹, ULRICH PLATT¹, PHILIP SHEEHY³, LUISA TAN MOLINA^{3,4}, and RAINER VOLKAMER^{3,5} — ¹Environmental Physics, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany — ²now at Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany — ³Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences, MIT, Cambridge, MA 02139, USA — ⁴Molina Center for Energy and the Environment, La Jolla, CA 92037, USA — ⁵Chemistry and Biochemistry, UC San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

During Mexico City Metropolitan Area-2006 (MCMA-2006) in March 2006 we performed Multiple Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) measurements. MAX-DOAS instruments observe scattered sunlight from a variety of viewing directions to derive slant column densities (SCDs, integrated concentration along the light path). This setup also allows to gain information on the vertical distribution of atmospheric trace gases under the assumption of a well mixed trace gas layer. The measurements were conducted at different sites in and around Mexico City to constrain transport and physicochemical transformation processes. SCDs as well as vertical columns of HONO could be retrieved, which to our knowledge is the first example of HONO detection by passive DOAS in the atmosphere. We present HONO time series and compare them with active DOAS measurements of the same measurement campaign which allows to estimate spatial

distributions of HONO. Furthermore, we roughly discuss sources and sinks.

UP 6.8 Mon 16:45 H48

The photolysis of methyl-substituted nitroaromatics: A new gas phase source of HONO — ●JUSTINIAN BEJAN, IAN BARNES, THORSTEN BENTER, PETER WIESEN, and JÖRG KLEFFMANN — Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C / Physikalische Chemie, Wuppertal, Germany

Nitrous acid is of considerable atmospheric importance since the photolysis leads to the formation of OH radicals, the key atmospheric oxidant in the degradation of most air pollutants and a crucial intermediate in the formation of photochemical smog in the troposphere. Recent field studies have demonstrated that the contribution of HONO to the oxidation capacity of the atmosphere has been underestimated and established the existence of yet unknown daytime sources of HONO. In the present laboratory study, the gas phase photolysis of different methyl substituted nitroaromatics has been studied in a flow tube photoreactor upon irradiation ($\lambda=300\text{-}500\text{ nm}$). HONO was detected using a selective and sensitive instrument (LOPAP), while the nitroaromatics were quantified by FTIR spectroscopy. Similar to a recent study on nitrophenols, instantaneous formation of HONO has been observed during the photolysis of methyl substituted nitroaromatics for the first time. A mechanism is presented to explain the experimental observation. In addition, the contribution of this new gas phase source to the oxidation capacity of the atmosphere is discussed.

UP 6.9 Mon 17:00 H48

Untersuchungen zur Reaktivität des OH Radikals gegenüber Mono- und Dicarbonsäuren in wässriger Lösung — ●CHRISTIAN WELLER, SEBASTIAN DÄNHARDT, DIRK HOFFMANN und HARTMUT HERRMANN — Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig, Germany

Radikalreaktionen können wesentlich zum Abbau von organischen Verbindungen in der Atmosphäre beitragen. Aufgrund der relativ hohen Polarität der Carbonsäuren können diese radikalischen Abbauprozesse verstärkt in der wässrigen Phase bzw. an den Phasengrenzen des atmosphärischen Multiphasensystems ablaufen. Die durchgeführten kinetischen Untersuchungen tragen dabei zu einem besseren Verständnis dieser Abbaureaktionen in der Atmosphäre bei. Ein genaues Verständnis dieser Prozesse ist notwendig, da sie sowohl die Partikelneubildung in der Atmosphäre als auch die Azidität der wässrigen Phase beeinflussen können. Die kinetischen Untersuchungen wurden mit einer Laserphotolyse-Langweg-Absorptionsanordnung (LP-LPA) durchgeführt. Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Methode der Wettbewerbskinetik eingesetzt. Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur und des pH Wertes auf die Geschwindigkeitskonstanten untersucht. Die erhaltenen kinetischen Daten werden vorgestellt und diskutiert. Außerdem werden die erhaltenen Ergebnisse für die neutrale und dissoziierte Form der Säuren mit einander verglichen. Der Beitrag verschiedener Reaktionsmechanismen auf die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wird anhand verschiedener Korrelationen diskutiert.