

issn 0065-3713

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 · Avenue Circulaire

B · 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° - 402 - 1998

**BIJDRAGE TOT DE ONTWIKKELING EN TOEPASSING
VAN EEN CHEMISCHE-IONISATIEMETHODE
VOOR DE BEPALING IN SITU VAN STRATOSFERISCHE
HNO₃-CONCENTRATIES**

by

Crist Amelynck

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 · Ringlaan

B · 1180 BRUSSEL

Voorwoord

Dit werk werd voorgedragen als proefschrift tot het behalen van de academische graad van Doctor in de Wetenschappen : Natuurkunde (maart 1998, Universiteit Gent).

Avant-propos

Cette oeuvre a été présentée comme thèse pour l'obtention du grade académique de Docteur en Sciences (mars 1998, Universiteit Gent).

Foreword

This work has been submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Sciences (march 1998, Universiteit Gent).

Vorwort

Diese Dissertation wurde vorgestellt zur Erlangung der Doktorwürde in Wissenschaften (März 1998, Universiteit Gent)

Samenvatting

Dit werk vormt een bijdrage tot de ontwikkeling en de toepassing van een chemische-ionisatiemethode voor de bepaling in situ van stratosferische HNO_3 -concentraties. Het kadert in het MACSIMS-project dat de simultane bepaling van diverse stratosferische reservoirgassen beoogt door middel van chemische-ionisatiemassaspectrometrie. Deze methode is gebaseerd op het doorgaan van selectieve ion-molecule reacties in een stromingsreactor die gekoppeld is aan een magnetische massaspectrometer van Mattauch-Herzog geometrie.

Het gebruik van deze methode vereist de ontwikkeling van de geschikte reactieschema's en ionenbronnen. Daarom werd een flowing afterglow laboratoriumopstelling ontwikkeld voor de studie van ion-molecule reacties (bepaling van de snelheidsconstante en de reactieproducten). De opstelling werd aanvankelijk gevalideerd door de studie van reacties van atomaire halide-ionen met Cl_2 .

De metingen met deze laboratoriumopstelling hebben geleid tot een nieuw reactieschema voor de bepaling van stratosferische HNO_3 -concentraties, gebaseerd op de reacties van polychloride-ionen met HNO_3 . Tevens werden een aantal mogelijks interfererende reacties van chloorhoudende ionen met HCl , Cl_2 en HNO_3 bestudeerd.

Door de implementatie van een polychloride-ionenbron in het MACSIMS-instrument kon een stratosferisch HNO_3 -molfractieprofiel worden afgeleid. In dit werk worden de resultaten voorgesteld die werden bekomen met deze ionenbron tijdens de MACSIMS-ballonvluchten van 2 mei 1994 (Aire sur l'Adour, Frankrijk) en 23 november 1995 (León, Spanje). De bekomen molfractieprofielen zijn in goede overeenstemming met literatuurwaarden en met het HNO_3 -molfractieprofiel dat simultaan werd bekomen met een andere chemische-ionisatiemethode.

Résumé

Ce travail contribue au développement et à l'application d'une méthode d'ionisation chimique pour la détermination in situ des concentrations de HNO_3 dans la stratosphère. Il s'intègre dans le projet MACSIMS qui vise à mesurer simultanément plusieurs gaz réservoirs stratosphériques par spectrométrie de masse à ionisation chimique. Cette méthode est basée sur des réactions ion-molécule qui ont lieu dans un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse magnétique de géométrie Mattauch-Herzog.

L'emploi de cette méthode nécessite le développement de schémas de réaction et de sources d'ions appropriés. A cet effet un instrument de laboratoire du type flowing afterglow a été construit pour l'étude des réactions ion-molécule (détermination des constantes de vitesse et des produits de réaction). Cet appareil a initialement été validé par l'étude des réactions d'halides atomiques avec Cl_2 .

Les mesures de laboratoire ont mené à un nouveau schéma de réaction pour la détermination des concentrations de HNO_3 dans la stratosphère, basé sur les réactions des ions polychlorides avec HNO_3 . En outre, quelques réactions entre ions chlorés et HCl , Cl_2 et HNO_3 , susceptibles d'interférer avec les précédentes, ont été étudiées.

En utilisant une source d'ions polychlorides dans l'instrument MACSIMS, on a pu déduire un profil vertical de la fraction molaire de HNO_3 . Dans ce travail, on présente des résultats obtenus lors des vols du 2 mai 1994 (Aire sur l'Adour, France) et du 23 novembre 1995 (León, Espagne). Les profils de HNO_3 sont en bon accord avec d'autres résultats publiés et avec les profils qui ont été obtenus simultanément à l'aide d'une autre méthode d'ionisation chimique.

Summary

This work is a contribution to the development and the application of a chemical ionisation method for the in situ determination of stratospheric HNO_3 concentrations. It fits within the framework of the MACSIMS project which aims at the simultaneous measurement of several stratospheric trace gases by means of chemical ionisation mass spectrometry. This method is based upon selective ion-molecule reactions taking place in a flow reactor which is coupled to a magnetic Mattauch-Herzog mass spectrometer.

The use of this method requires the development of the appropriate reaction schemes and ion sources. Therefore a flowing afterglow laboratory apparatus was developed to study ion-molecule reactions (determination of rate constants and reaction products). This apparatus was initially validated by studying the reactions of atomic halide-ions with Cl_2 .

The measurements with the laboratory apparatus led to a new reaction scheme for the determination of stratospheric HNO_3 concentrations, based upon the reactions of polychloride ions with HNO_3 . Some possibly interfering reactions of Cl-containing ions with HCl , Cl_2 and HNO_3 were also studied.

By implementing a polychloride ion source in the MACSIMS instrument, we were able to derive an HNO_3 mole fraction height profile. In this work the results are presented which were obtained during the MACSIMS balloon flight of May 2nd 1994 (Aire sur l'Adour, France) and November 23th (León, Spain). The derived HNO_3 profiles are in good agreement with literature data and with the HNO_3 profile obtained simultaneously by using a different chemical ionisation method.

Zusammenfassung

Diese Arbeit ist ein Beitrag zur Entwicklung und Anwendung der sogenannten chemischen Ionisationsmethode zur Messung der HNO_3 Konzentrationen an Ort in der Stratosphäre. Sie ist ein Teil des MACSIMS Projekts, welches die simultane Messung verschiedener sogenannten Reservoirgase zum Ziel hat und basiert auf der kombinierten

Technik der Massenspektrometrie mit einer chemischen Ionisation. Die Methode verwendet ausgewählte Ionen-Molekül-Reaktionen in einer Gasströmung, welche durch ein, von einem Ballon getragenes Mattauch-Herzog Massenspektrometer analysiert werden.

Die Anwendung dieser Methode basiert auf einem speziell ausgewählten, chemischen Reaktionsschema mit einer entsprechend angepassten Ionenquelle. Dazu wurde eine "Flowing-Afterglow" Laboreinrichtung entwickelt mit dem Ziel der Bestimmung bestimmter Ionen-Molekül-Reaktionen (Messung der Reaktionsrate und Ermittlung der Reaktionsprodukte). Die Tests der neuen Laboreinrichtung erfolgten mittels Messungen bekannter Reaktionen von Halogenionen und Cl_2 .

Messungen mit dieser Laboreinrichtung führten uns auf ein neues Reaktionsschema zur Ermittlung der HNO_3 Konzentration. Ausserdem liessen sich damit einige mögliche Störreaktionen von Chlorionen mit HCl , Cl_2 und HNO_3 studieren.

Durch die Verwendung einer Ionenquelle zur Erzeugung verschiedener Chlorionen konnten wir im MACSIMS Ballonexperiment das Höhenprofil der HNO_3 Konzentration bestimmen. In dieser Arbeit werden Resultate der beiden MACSIMS Ballonflüge vom 2. Mai 1994 (Aire sur l'Adour, Frankreich) und vom 23. November 1995 (León, Spanien) gezeigt. Die so ermittelten HNO_3 Höhenprofile zeigen eine gute Übereinstimmung mit Resultaten aus der Literatur und mit den Ergebnissen der anderen Chemie-Ionisations-Methoden aus derselben Ballonmessung.

Bij de voltooiing van dit proefschrift wens ik iedereen te bedanken die op een of andere wijze heeft bijgedragen tot het tot stand komen ervan.

Dr. M. baron Ackerman, de voormalige directeur van het Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie en Prof. Dr. P.C. Simon, de huidige directeur, wens ik te bedanken voor de mogelijkheid die zij mij geboden hebben om dit proefschrift in hun instelling voor te bereiden en in optimale omstandigheden neer te schrijven.

In het bijzonder wens ik mijn promotor Dr. E. Arijs te bedanken voor de kans die hij mij heeft geboden om onderzoek te verrichten binnen de massaspectrometriegroep van het BIRA en voor het overdragen van de kennis die binnen deze groep in de loop der jaren werd opgebouwd. Niet in het minst ben ik hem dank verschuldigd voor de talrijke, aangename en leerrijke discussies en voor het kritisch nazicht van het manuscript.

Mijn co-promotor Prof. Dr. W. Gomes dank ik voor de bereidwilligheid voor het aanvaarden van het co-promotorschap en voor de nuttige wenken bij het nalezen van het proefschrift.

Het MACSIMS-instrument is van een dergelijke complexiteit dat enkel een efficiënte en vriendschappelijke samenwerking van de leden van het MACSIMS-team tot positieve resultaten kon leiden. Naast Dr. E. Arijs wens ik dan ook de andere MACSIMS-collega's Dr. ir. D. Nevejans, Dr. J. Ingels, Dr. ir. E. Neefs, Dr. N. Schoon, Dr. A.-M. Van Bavel, P. Frederick, E. Equeter, F. Leclère, J. Craenen, R. Clairquin, M. Neven, T. Egerickx en ex-MACSIMS-collega's Dr. W. Vanderpoorten en Dr. D. Fussen hiervoor van harte te danken. Ook de Franse en Zwitserse collega's van het MACSIMS-team o.l.v. Prof. Dr. E. Kopp en Prof. Dr. A. Barassin wens ik te danken voor de vruchtbare samenwerking.

Een speciaal woord van dank ook aan het CNES-team, onder de kundige leiding van Dhr. P. Faucon, voor het professioneel uitvoeren van de ballonlancerings van het MACSIMS-instrument.

J. Schmitz, M. Jaumin, E. Rigo en F. Vandreck wens ik te bedanken voor hun bereidwillige hulp bij het teken- en drukwerk. Tevens gaat mijn dank uit naar het

administratief personeel en de collega's van het labo elektronica en van het mechanisch atelier voor de vakkundige bekwaamheid bij het oplossen van allerhande problemen.

Ook de bemoedigende woorden en stimulerende gedachtenwisselingen met tal van andere collega's werden sterk geapprecieerd.

Voor de financiële steun gaat mijn dank uit naar de Diensten van de Eerste Minister - Federale diensten voor wetenschappelijke, technische en culturele aangelegenheden voor het mandaat dat mij werd toegekend in het kader van de actie ter versterking van het wetenschappelijk en technologisch potentieel van de wetenschappelijke instellingen van de staat.

Dank ook aan de instellingen die zorgden voor de financiering van het MACSIMS-project. Aanvankelijk werd dit project opgestart met de steun van het Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (NFWO). In een later stadium gebeurde de financiering in het kader van het STEP-programma (STEP-0009-M(A)) en van het Research and Development Program in the Field of Environment (Technology and Engineering for the Environment) (EV5V-CT92-0062 en ENV4-CT95-0042) van de Europese Commissie. Bijkomende financiering werd tevens bezorgd door het Fonds voor Kollektief Fundamenteel Onderzoek op Ministerieel Initiatief (SIMULION-FKFO-MI - proj. nr. 2.0110.89).

Tot slot wens ik mij te richten tot het thuisfront.

Mijn ouders ben ik zeer dankbaar voor de geboden kansen en voor de niet aflatende steun. Dank ook aan de familie en schoonfamilie voor de voortdurende blijken van belangstelling en voor de aanmoediging.

Last but not least ben ik mijn echtgenote Hilde zeer dankbaar voor de onmisbare hulp bij de finale vormgeving van dit proefschrift, voor de morele steun en de aangename tea-breaks die voor een welkome afwisseling zorgden tijdens het schrijven.

Brussel, 27 januari 1998

Crist Amelynck

Inhoudstafel

INLEIDING.....	i
----------------	---

HOOFDSTUK 1 : WETENSCHAPPELIJKE ACHTERGROND
--

1.1 Fysicochemie van de stratosfeer.....	2
1.1.1 Indeling van de atmosfeer.....	2
1.1.1.1 Indeling op basis van de temperatuur.....	2
1.1.1.2 Indeling op basis van de samenstelling van de atmosfeer.....	4
1.1.1.3 Indeling op basis van de elektrische eigenschappen van de atmosfeer.....	4
1.1.2 Stratosferisch ozon.....	7
1.1.2.1 Homogene chemie.....	7
1.1.2.2 Heterogene chemie.....	10
1.2 Stratosferische ionenchemie.....	15
1.2.1 Ionenvorming in de stratosfeer.....	15
1.2.2 In situ metingen van stratosferische ionen.....	16
1.2.3 Resultaten van de in-situ metingen.....	17
1.2.4 Afleiding van minderheidsgasconcentraties uit de metingen van de natuurlijke ionensamenstelling.....	18
1.2.5 Voor- en nadelen van de PACIMS-methode.....	20
1.3 Actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie (ACIMS).....	21
1.3.1 De ACIMS-methode.....	21
1.3.2 Detectie van stratosferische minderheidsgassen met de ACIMS techniek door de MPIK-groep.....	22
1.3.3 Bijdrage van het MACSIMS-instrument tot ACIMS-metingen in de stratosfeer.....	23
1.3.4 ACIMS-metingen aan de grond.....	25
1.3.5 Actuele interesse voor ACIMS-metingen.....	26
1.4 Andere technieken voor het bepalen van de concentraties van stratosferische minderheidsgassen.....	27

HOOFDSTUK 2 :

ION-MOLECULE-REACTIES EN DE EXPERIMENTELE METHODE VOOR DE BEPALING VAN HUN SNELHEIDSCONSTANTE

2.1 Definitie van de snelheidsconstante van een ion-molecule-reactie	31
2.2 Algemeen reactiemechanisme voor ion-molecule-reacties	33
2.3 Botsingslimiet voor de snelheidsconstante van een ion- molecule-reactie	34
2.4 De flowing afterglow-techniek	36
2.5 Karakterisatie van het stromingsmechanisme in de stromingsbuis	40
2.6 Transport van ionen in de stromingsbuis	42
2.7 Methode voor het afleiden van de snelheidsconstante	47
2.8. Conclusie	49

HOOFDSTUK 3 :

DE LABORATORIUMOPSTELLING

3.1 Ionenbronnen	52
3.1.1 De hoge-druk-filamentbron type I	53
3.1.2 De ontladingsionenbron (DIS)	56
3.1.3 De lage-druk-filamentbron	58
3.1.4 De hoge-druk-filamentbron type II ('Poor Man's Ion Source')	59
3.2 De stromingsbuis	60
3.3 Introductie van het reactiegas in de stromingsbuis	66
3.3.1 Verdunningskamer voor HNO_3	69
3.3.2 Optisch detectiesysteem voor HNO_3	75
3.3.3 Bepaling van de absolute HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis	81

3.4 De detectiekamer	84
3.4.1 Het quadrupolair massafilter	85
3.4.2.1 Theorie van het ideaal quadrupolair massafilter	85
3.4.2.2 Beperkingen van een reëel quadrupolair massafilter	89
3.4.2 Detectie van de ionen	92
3.5 Meetopstelling voor het bepalen van de vluchttijd van de ionen	95
3.6 Automatisatie en registratie van de meetresultaten	98

HOOFDSTUK 4 : RESULTATEN VAN DE LABORATORIUMMETINGEN

4.1 Validatie van de laboratoriumopstelling : bepaling van de snelheidsconstanten van atomaire halogeenionen met Cl_2	105
4.1.1 Vorming van de atomaire halogeenionen	105
4.1.2 Bepaling van de snelheidsconstanten	107
4.1.3 Vergelijking van de resultaten met literatuurwaarden en besluit	112
4.2 Studie van de reacties van Cl_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3	114
4.2.1 Vormingsmechanismen voor Cl_n^--ionen ($n = 1, 2, 3$)	115
4.2.2 Resultaten van de relatieve metingen van Cl_n^- met HNO_3	117
4.2.2.1 Moeilijkheden bij de absolute bepaling van de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3	117
4.2.2.2 Resultaten van de relatieve snelheidsconstantemetingen in de laboratorium-opstelling	119
4.2.2.3 Bespreking van het afwijkend gedrag van k_3/k_1 en k_2/k_1 bij bepaalde bronconfiguraties en bij hoge drukken in de stromingsbuis	135
4.2.3 Absolute bepaling van de snelheidsconstante van Cl_n^- ($n = 1, 3$) met HNO_3 aan de hand van absorptiemetingen	145
4.2.3.1 $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3$	145
4.2.3.2 $\text{Cl}_3^- + \text{HNO}_3$	152
4.2.4. Besluit	154
4.3 Studie van de reacties van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$- en $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$-ionen met Cl_2, HCl en HNO_3	157

4.3.1 Productie van $CF.H_2O$ -ionen	157
4.3.2 Productie van $CF.HCl$ -ionen	161
4.3.3 Studie van de reactie van $CF.H_2O$ met HCl	162
4.3.4 Studie van de reactie van $CF.H_2O$ en $CF.HCl$ met Cl_2	165
4.3.5 Studie van de reactie van $CF.H_2O$ en $CF.HCl$ met HNO_3	177
4.3.6 Besluit	182
4.4 Studie van de reacties van I_n^- , CO_3^- en CO_4^- met HNO_3	184
4.5 Overzicht van de meetresultaten	195

<p>HOOFDSTUK 5 :</p> <p>HET BALLONGEDRAGEN INSTRUMENT EN</p> <p>DE VOORBEREIDENDE TESTEN</p>

5.1 De stratosferische ballon als transportmiddel voor wetenschappelijke instrumenten	199
5.2 Het ballongedragen instrument	201
5.2.1 De stromingsbuis	206
5.2.2 De ionenbronnen	210
5.2.3 De ionenmassaspectrometer	214
5.2.3.1 De inlaatoptica	214
5.2.3.2 De massascheider	216
5.2.3.3 Het ionendetectorsysteem	217
5.2.4 Het pompsysteem	220
5.3 Besturing van het MACSIMS-instrument	220
5.4 Voorbereiding van de ballonvluchten	223
5.4.1 Ionenbronproductie- en interferentietesten	223
5.4.2 <i>itv-afhankelijkheid van het ionensignaal en ijking van de massaschaal</i>	225
5.5 Meting van de vluchttijd van de ionen	228

5.5.1 Meting van de vluchttijd in de laboratoriumconfiguratie van de ASA94- vluchtopstelling	228
5.5.2 Vergelijkende vluchttijdmetingen in het ballongedragen instrument	231

HOOFDSTUK 6 : RESULTATEN VAN DE METINGEN IN SITU

6.1 Korte bespreking van de ballonvluchten	238
6.1.1 Aire sur l'Adour - 2 mei 1994 (ASA94)	238
6.1.2 León - 23 november 1995 (LEON95)	241
6.2 Resultaten van de vluchtspectra en afleiding van stratosferische HNO₃-profielen	242
6.2.1 Identificatie en kwantificatie van de massapijken	242
6.2.1.1 Resultaten van de ASA94-vlucht	244
6.2.1.2 Resultaten van de LEON95-vlucht	247
6.2.2 In-situ metingen van de vluchttijd tijdens de LEON95-vlucht	250
6.2.3 Methodes voor het afleiden van HNO₃-concentraties uit de spectra bekomen met de chloorontladingsbron	251
6.2.4 Stratosferische HNO₃-hoogteprofielen	255
6.2.5 Invloed van andere reacties op de afleidingsmethoden	260
6.2.6 Invloed van de temperatuur op de afgeleide HNO₃-concentraties	262
6.2.7 Bespreking van de fout op de HNO₃-molfractie bekomen met de DIS-CI-bron	263
6.2.7.1 Reproduceerbaarheid van de meetresultaten	263
6.2.7.2 Nauwkeurigheid van de meetresultaten	264
6.3 Vergelijking van de HNO₃-molfracties bekomen met de DIS-CI-bron met resultaten van de PEIS-bron en literatuurwaarden	265
6.4 Conclusie	269
SAMENVATTING, CONCLUSIES EN PERSPECTIEVEN	273

Referenties279

SUMMARY, CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES 293

INLEIDING

De ontdekking in 1985 van het gat in de ozonlaag boven Antarctica heeft aanleiding gegeven tot belangrijke ontwikkelingen in de stratosferische scheikunde. De stuwende kracht achter deze ontwikkelingen werd ingegeven door de ernst van het probleem. De ozonlaag vormt immers een schild voor de schadelijke UV-straling afkomstig van de zon. Een afname van stratosferische ozonconcentraties betekent dan ook een bedreiging voor het leven in de biosfeer. Het ozongat is echter een periodiek en plaatselijk fenomeen dat zich jaarlijks voordoet tijdens de polaire lente en zich daarna terug herstelt. Uit metingen van ozonconcentraties op lange termijn werd echter gedurende de laatste decennia eveneens een kleine globale afname van de totale hoeveelheid ozon in de stratosfeer vastgesteld.

Intensief en goed gecoördineerd onderzoek, bestaande uit modelberekeningen, laboratoriumstudies en simultane metingen van diverse minderheidsgasconcentraties, heeft geleid tot het vooropstellen van bepaalde mechanismen ter verklaring van deze globale en lokale ozondestructie.

Hoewel modellen die deze mechanismen in rekening brengen de waarnemingen vrij goed kunnen reproduceren, vertonen ze nog een aantal hiaten waarvoor bijkomende gecoördineerde metingen van stratosferische minderheidsgassen noodzakelijk zijn. Hiertoe zijn een groot gamma aan *remote sensing* en *in situ* technieken vereist.

Drie minderheidsgassen die een belangrijke rol spelen in de homogene en heterogene processen die verantwoordelijk zijn voor de ozonafname aan de polen en bij gemiddelde breedtegraden zijn HNO_3 , N_2O_5 en ClONO_2 . Voor de laatste twee gassen zijn er momenteel geen *in situ* meetmethodes voorhanden. Een mogelijke oplossing kan hier worden geboden door actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie (ACIMS).

De ACIMS-methode is gebaseerd op de productie van specifieke ionen op een vaste afstand van de inlaatopening van een ballongedragen massaspectrometer. Door middel van een stratosferische gasstroom, opgewekt door een kleine turbine, worden de

ionen in een stromingsbuis naar de inlaat van de massaspectrometer geleid. Onderweg kunnen ze door reacties met stratosferische minderheidsgassen worden omgezet tot specifieke productionen. Uit de kennis van de snelheidsconstante van de betrokken ion-molecule-reacties, de reactietijd en de verhouding van product- tot bronionenconcentraties (afgeleid uit de massaspectra) kunnen de concentraties van de desbetreffende minderheidsgassen worden afgeleid.

Gesteund op de jarenlange ervaring in experimentele atmosferische ionenchemie werd in een samenwerking tussen het *Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie*, het *Physikalisches Institut* van de Universiteit van Bern en het *Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement* van het CNRS in Orléans het MACSIMS-project opgestart. MACSIMS is een acroniem voor *Measurement of Atmospheric Constituents by Selective Ion Mass Spectrometry*. Binnen dit project dat op termijn de quasi-simultane detectie van HNO_3 , N_2O_5 en ClONO_2 beoogt, werd een nieuw ACIMS-instrument ontwikkeld. Dit instrument onderscheidt zich van bestaande ACIMS-instrumenten voor stratosferische toepassingen voornamelijk door het gebruik van selectieve ionenbronnen en van een dubbelfocuserende magnetische massaspectrometer voor simultane ionendetectie.

De ontwikkeling van de geschikte ionenbronnen voor de detectie van deze reservoirgassen vereiste, parallel met de bouw van het ballongedragen instrument, de ontwikkeling van een *flowing afterglow*-laboratoriumopstelling voor het bestuderen van ion-molecule-reacties.

Oorspronkelijk was onze bedoeling simultaan HNO_3 en N_2O_5 te meten door gebruik te maken van de selectieve ion-molecule reacties van Cl^- en I^- met deze gassen en een bron te ontwikkelen die afwisselend deze ionen produceerde. Bij de ontwikkeling van deze bron was een der voornaamste problemen de onvermijdelijke bijkomende productie van de polyhalide-ionen Cl_n^- en I_n^- . Gebruik makend van de laboratoriumopstelling werden dan ook de reacties van deze ionen bestudeerd en wel in eerste instantie met HNO_3 . Gebaseerd op deze metingen werd een reactieschema ontwikkeld voor de meting van HNO_3 -concentraties steunend op de productie van polychloride-bronionen. Deze methode werd vervolgens toegepast voor de afleiding van stratosferische HNO_3 -

concentraties door implementatie van een polychloride-ionenbron in het ballongedragen instrument.

De eerste ballonvluchten met deze bron brachten een aantal mogelijke nevenreacties aan het licht die verdere laboratoriumstudies vereisten. Anderzijds was ook gebleken dat het oorspronkelijk vooropgestelde schema met I^- niet evident was. Daarom werd de aandacht toegespitst op de studie van Cl_n^- met HNO_3 en het mogelijk gebruik ervan voor de afleiding van stratosferische HNO_3 -profielen. In dit werk worden de resultaten van de laboratoriummetingen met de *flowing afterglow*-opstelling en de resultaten van twee ballonvluchten van het MACSIMS-instrument voorgesteld.

De parallele inspanningen voor het meten van HNO_3 -profielen met een $CO_3^- + CO_3^- \cdot H_2O$ -ionenbron en N_2O_5 en $ClONO_2$ door middel van een I_n^- -ionenbron (en later CF_3O^-) vormen het onderwerp van de doctoraatsstudies van onze Franse en Zwitserse partners.

De opbouw van dit proefschrift is als volgt :

Om de doelstellingen van dit werk te verduidelijken wordt in een eerste hoofdstuk een kort overzicht gegeven van de fysicochemie van de stratosfeer en van de ozonproblematiek in het bijzonder. Vervolgens worden de oorsprong, de huidige stand van ontwikkeling en de inkadering van de ACIMS-techniek in het geheel van bestaande meettechnieken voor de bepaling van atmosferische minderheidsgasconcentraties besproken.

In een tweede hoofdstuk wordt de *flowing afterglow*-methode uiteengezet, die wordt gebruikt voor het meten van snelheidsconstanten van ion-molecule-reacties in de laboratoriumopstelling.

De specifieke kenmerken van onze *flowing afterglow*-opstelling worden systematisch besproken in hoofdstuk drie. Diverse ionenbronconfiguraties werden gebruikt al naargelang het type bronion dat we wensten te produceren. Aangezien HNO_3 de neutrale reactiepartner is in een groot deel van de bestudeerde ion-molecule-reacties, werd in dit

hoofdstuk veel aandacht besteed aan de ontwikkeling van een geijkt verdunningssysteem voor het binnenbrengen van kleine HNO_3 -debeten in de stromingsbuis en aan de ontwikkeling van een optisch absorptiesysteem voor de bepaling van de HNO_3 -concentratie in de stromingsreactor.

In een vierde hoofdstuk worden de resultaten voorgesteld van de ion-moleculereacties die in de laboratoriumopstelling werden bestudeerd.

Hoofdstuk vijf handelt over het ballongedragen MACSIMS-instrument dat wordt gebruikt voor de metingen *in situ*. Na een bespreking van de belangrijkste onderdelen en van de besturing van het instrument worden kort de voorbereidende testen (productietesten, massaschaalijking, vluchttijdcalibratie) die voorafgaan aan een ballonlancering besproken.

In hoofdstuk zes tenslotte worden de resultaten van de laboratoriummetingen aangewend voor het afleiden van verticale HNO_3 -molfractieprofielen uit de *in situ* massaspectra bekomen met de chloorontladingsbron in werking. Hierbij wordt gebruik gemaakt van twee afleidingsmethodes die respectievelijk een boven- en een ondergrens voor de stratosferische HNO_3 -molfractie opleveren. Finaal worden onze resultaten vergeleken met deze die simultaan werden bekomen door onze Franse collega's met de $\text{CO}_3^- + \text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ionenbron en met literatuurwaarden.

HOOFDSTUK 1 :

WETENSCHAPPELIJKE ACHTERGROND

Het onderwerp van dit werk is een bijdrage te leveren tot de ontwikkeling en toepassing van een nieuwe actieve chemische-ionisatiemethode voor de *in situ* meting van stratosferische HNO₃-concentraties. De rol van dit minderheidsgas wordt uitgelegd in een eerste paragraaf omtrent de fysicochemie van de stratosfeer, waarin het probleem van de ozonafbraak aan bod komt. Omwille van zijn rol als filter voor de schadelijke UV-straling van de zon is ozon van cruciaal belang voor het leven op aarde. De studie van de processen die verantwoordelijk zijn voor de afname van de ozonlaag is dan ook reeds meer dan 30 jaar lang één van de voornaamste onderzoeksthema's van de aëronomie.

Een tweede paragraaf handelt over de ionenchemie van de stratosfeer. De nadruk zal worden gelegd op de *in situ* metingen van het stratosferisch ionenbestand en de manier waarop profielen van bepaalde stratosferische minderheidsgasconcentraties uit deze metingen konden worden afgeleid.

In een derde paragraaf wordt de actieve chemische-ionisatietechniek besproken die in dit werk wordt gebruikt voor de afleiding van HNO₃-concentraties. De bijdrage van deze *in situ* techniek tot het atmosferisch onderzoek en het vernieuwend aspect van het MACSIMS-instrument zullen vervolgens behandeld worden.

Naast actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie bestaat er een groot gamma aan technieken voor de bepaling van stratosferische minderheidsgasconcentraties. In een vierde paragraaf zal dan ook een kort overzicht worden gegeven over de bestaande meettechnieken en hun diverse draagplatforms (ballon, vliegtuig, satelliet, ...).

1.1 Fysicochemie van de stratosfeer

1.1.1 Indeling van de atmosfeer

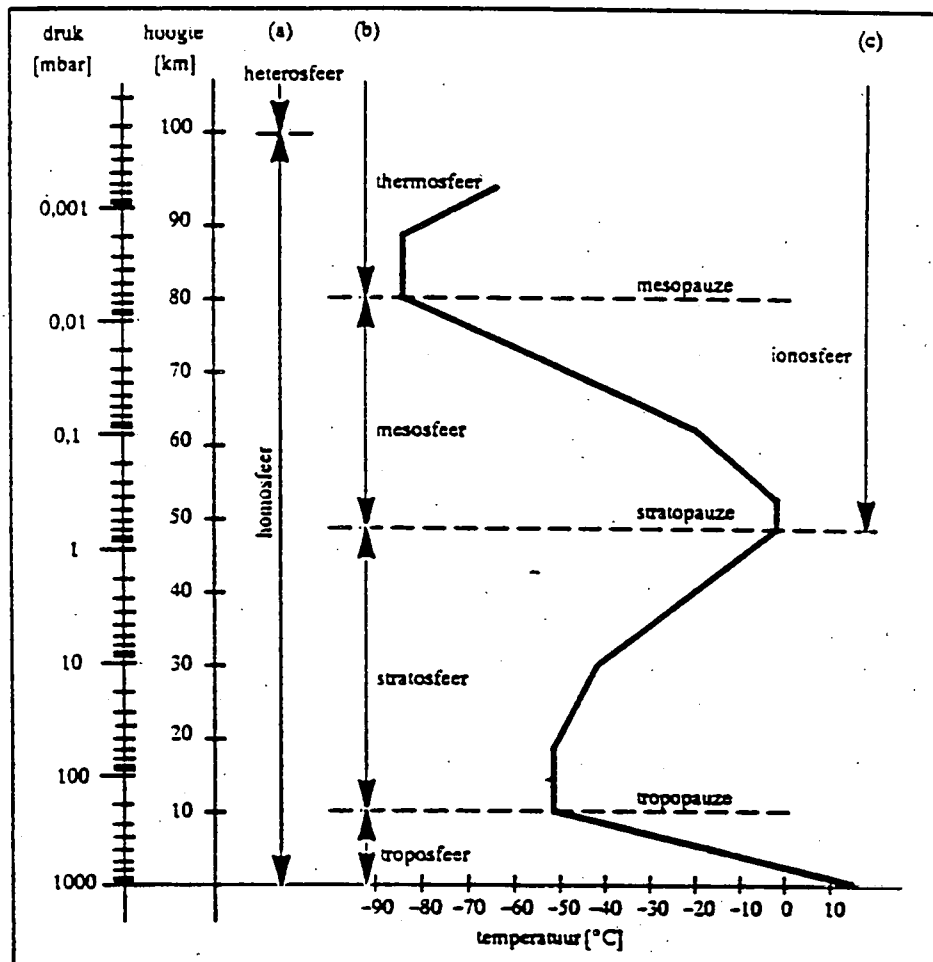
Om het werkterrein van onze *in situ* metingen te situeren wordt in deze paragraaf de traditionele lagenstructuur van de aardatmosfeer besproken. Deze lagen worden sferen genoemd en de grens tussen twee aanliggende sferen wordt aangeduid met de term pauze. De opdeling van de atmosfeer in sferen kan gebeuren op basis van verschillende criteria zoals de temperatuur, de samenstelling en het elektrisch gedrag.

1.1.1.1 Indeling op basis van de temperatuur

De temperatuur van het aardoppervlak wordt bepaald door de invallende zonnestraling waarvan de intensiteit in functie van de golflengte karakteristiek is voor een zwart lichaam met een temperatuur van ongeveer 5780 K en een maximale intensiteit vertoont rond 0,55 μm . De opgewarmde aarde gedraagt zich eveneens als een zwart lichaam met een gemiddelde oppervlaktetemperatuur van 288 K dat voornamelijk infrarood straling uitzendt (maximum rond 11 μm). Bepaalde atmosferische bestanddelen zoals CO_2 , H_2O , CH_4 en CFK's (chlorofluorokool-waterstoffen), die relatief transparant zijn voor straling afkomstig van de zon, absorberen echter zeer sterk binnen dit golflengtegebied. Straling geabsorbeerd door deze molecules wordt gereëmitteerd en onmiddellijk opnieuw geabsorbeerd door naburige molecules. Daardoor blijft de infra-rood energie opgesloten in de lagere atmosfeer en krijgen we een netto-opwarming van de atmosfeer. Bij afwezigheid van die sterk absorberende gassen zou de temperatuur van het aardoppervlak ongeveer 30 graden lager komen te liggen.

De onderste laag van de atmosfeer wordt de *troposfeer* genoemd en wordt gekenmerkt door een temperatuursdaling met stijgende hoogte. Aangezien koudere luchtlagen boven warmere luchtlagen liggen is deze zone onderhevig aan convectiestromingen. De troposfeer wordt dan ook gekenmerkt door een sterke verticale menging.

De temperatuur blijft echter niet dalen. Vanaf een bepaalde hoogte, corresponderend met de *tropopauze*, neemt ze terug toe. De temperatuur en de locatie van de tropopauze zijn afhankelijk van de breedtegraad (van 8 km in de polaire gebieden (220 K) tot 18 km aan de evenaar (190 K)) en van het seizoen. De laag die volgt op de tropopauze wordt de *stratosfeer* genoemd. Deze laag wordt gekenmerkt door een positieve temperatuursgradiënt die het gevolg is van absorptie van ultravioletstraling van de zon door voornamelijk ozon en in mindere mate moleculaire zuurstof. Dit leidt tot dissociatie van die moleculen gevolgd door scheikundige reacties van de dissociatieproducten. Het is deze koppeling van straling en chemische reacties die bepalend is voor de energiebalans van de stratosfeer en die de stratosfeer tot een complexe reactor maakt.



Figuur 1.1 : Verticale structuur van de aardatmosfeer [NEE-96].

Een belangrijke eigenschap van het gebied rond de tropopauze is, dat het als koeltrap fungeert voor bepaalde gassen die condenseren bij de daar heersende temperaturen en bijgevolg het transport van bepaalde gassen van de troposfeer naar de stratosfeer en vice versa onmogelijk wordt. Als gevolg hiervan is de stratosfeer zeer droog. Ze bevat slechts enkele ppm H₂O dat voornamelijk in de stratosfeer zelf wordt gevormd door oxidatie van methaan.

De temperatuursgradiënt wordt opnieuw negatief ter hoogte van de *stratopauze* (50 km, 270 K). In de hierop volgende *mesosfeer* is de opwarming als gevolg van absorptie van zonnestraling te klein om de temperatuursinversie in stand te houden en neemt de temperatuur opnieuw af met de hoogte om dan ter hoogte van de *mesopauze* terug toe te nemen. Het gebied boven de mesopauze, de *thermosfeer*, wordt opnieuw gekenmerkt door een grote positieve temperatuursgradiënt. Afhankelijk van de zonneactiviteit kunnen hier temperaturen van 500 tot 2000 K worden bereikt.

1.1.1.2 Indeling op basis van de samenstelling van de atmosfeer

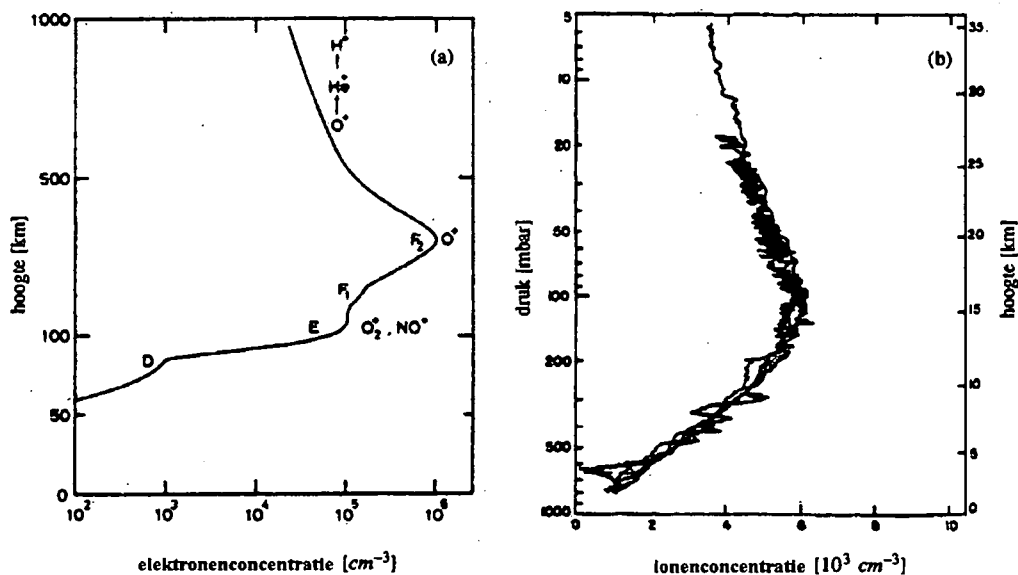
Een tweede indeling van de atmosfeer steunt op de samenstelling ervan. De laag tussen het aardoppervlak en de mesopauze wordt de *homosfeer* genoemd omwille van de constante samenstelling van de hoofdbestanddelen ervan (78,1 % N₂, 20,9 % O₂, 0,9 % Ar). Deze constante samenstelling is het gevolg van winden en turbulenties die elke wijziging in de mengverhouding als gevolg van diffusie van lichtere atomen en moleculen naar hogere lagen teniet doen. Boven de mesosfeer wordt fotodissociatie van O₂ steeds belangrijker en zal de bijdrage van atomaire zuurstof steeds groter worden waardoor de gemiddelde moleculaire massa afneemt. Dit gebied wordt dan ook de *heterosfeer* genoemd.

1.1.1.3 Indeling op basis van de elektrische eigenschappen van de atmosfeer

Een bepaalde fractie van de atomen en moleculen van de atmosfeer kan worden geïoniseerd onder invloed van energetische straling, zowel afkomstig van de zon als van buiten ons zonnestelsel (kosmische stralen), en door hoogenergetische deeltjes (protonen

en elektronen) door de zon uitgezonden. Op die manier ontstaat de *ionosfeer*. Deze wordt over het algemeen gedefinieerd als het deel van de atmosfeer boven de 50 km, waar voldoende vrije elektronen aanwezig zijn om de transmissie en/of reflectie van radiogolven te beïnvloeden. Naargelang de concentratie van elektronen onderscheidt men verschillende gebieden of zogenaamde lagen in de ionosfeer. Deze zijn voorgesteld in figuur 1.2 a.

De *D-laag*, waar de concentratie van de vrije elektronen n_e varieert van 100 tot 1000 cm^{-3} , bevindt zich tussen de 60 en 85 km hoogte. Ze is voornamelijk het gevolg van de ionisatie van NO door Lyman α -straling en in mindere mate (onder 70 km) van ionisatie van stikstof en zuurstof door kosmische straling. Tussen 85 en 130 km bevindt zich de *E-laag*, afkomstig van ionisatie van N_2 , O_2 en O door X-stralen en Lyman β . De elektronenconcentratie varieert er van 10^3 tot 10^5 cm^{-3} . Boven de 130 km ligt de *F-laag*, opgesplitst in F_1 - en F_2 -lagen ($10^5 \text{ cm}^{-3} < n_e < 10^6 \text{ cm}^{-3}$). Deze laatste vindt haar oorsprong in de ionisatie van atomaire zuurstof door UV-straling.

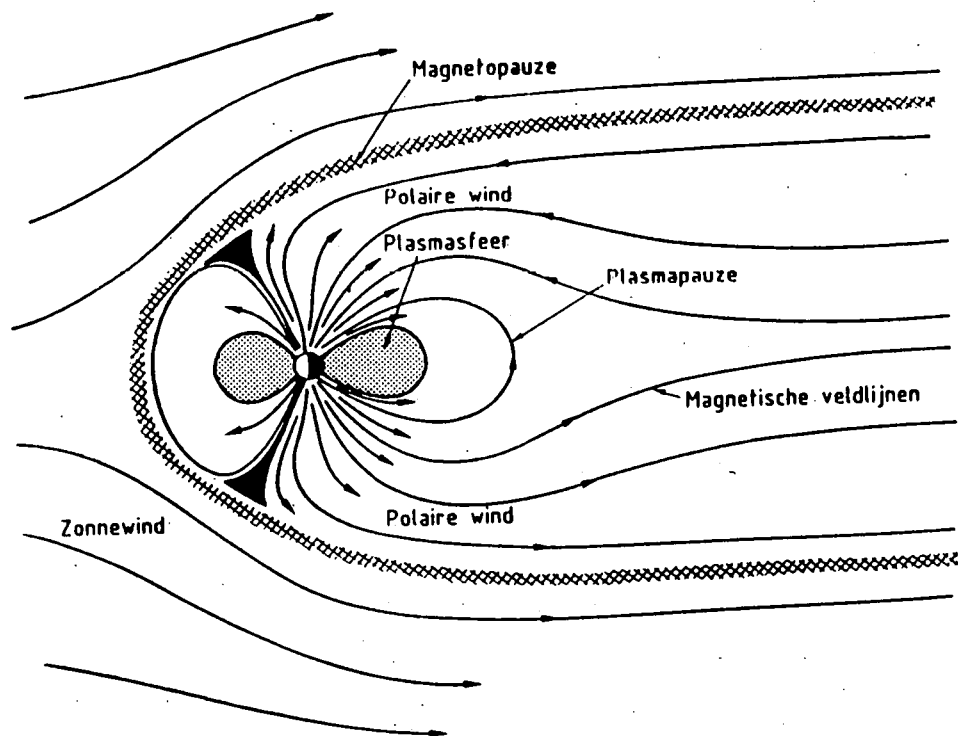


Figuur 1.2 : (a) de elektronenconcentratie in de verschillende lagen van de ionosfeer [BAN-73], (b) ionenconcentratie in functie van de hoogte beneden de D-laag [ROS-81].

Beneden de 50 km zijn er praktisch geen vrije elektronen meer aanwezig. Nochtans is de concentratie aan ladingsdragers niet nul. De elektronen, die vooral van ionisatie door kosmische stralen afkomstig zijn, hechten zich in dit gebied zeer snel aan elektro-

negatieve gasmoleculen (zuurstof) en vormen negatieve ionen. Het verdunde "plasma" bestaat in dit gebied (soms ook wel sub-D laag genoemd) uit positieve en negatieve ionen, daar waar het in de hogere lagen uit positieve ionen en elektronen bestaat. De ionenconcentratie is weergegeven in figuur 1.2 b.

Conventioneel gebruikt men de benaming ionosfeer niet meer voor het gebied boven de top van de F2-laag. In de Angelsaksische literatuur gebruikt men dan eerder de term "*topside ionosphere*". Op grote hoogte gaat de "*topside*" ionosfeer over in de *magneto-sfeer*, het gedeelte van de atmosfeer waar de beweging van geladen deeltjes beheerst wordt door het geomagnetisch veld. De magnetosfeer wordt begrensd door de *magneto-pauze* en heeft een zeer complexe structuur die bepaald wordt door de interactie van de zonnewind met het magnetisch veld van de aarde (zie figuur 1.3)



Figuur 1.3 : Structuur van de magnetosfeer [BAN-73]

Binnen de magnetosfeer onderscheidt men verschillende gebieden. Op lagere geomagnetische breedtes bevindt zich de *plasmasfeer*, die een asymmetrische torusvormige vorm heeft en waarvan de lading meedraait met de aardrotatie. De grens van de plasmasfeer is

de *plasmapauze*. De magnetosfeer bevat o.a. ook de fameuze stralings gordels van Van Allen, die bestaan uit hoogenergetische deeltjes gevangen in het magneetveld van de aarde. Aan de magnetische polen, waar de magnetische veldlijnen open zijn, worden de ionen versneld tot snelheden van de orde van 10 tot 20 km/s en ontstaat de zogenaamde *polaire wind*, die verantwoordelijk is voor de ontsnapping van waterstof- en heliumionen in de ruimte. Rond de magnetische polen neemt men tevens de zogenaamde *aurora* waar, die ontstaan door interactie van hoogenergetische deeltjes met de neutrale atmosfeer.

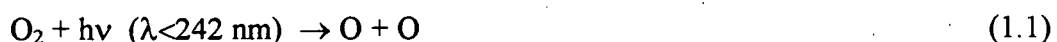
Voor een meer gedetailleerde studie van de magnetosfeer wordt verwezen naar Hultqvist en Øieroset [HUL-97].

1.1.2 Stratosferisch ozon

Ozon (O_3) is een van de belangrijkste molecules in de atmosfeer van de aarde. Ongeveer 90 % van het atmosferisch ozon bevindt zich in de stratosfeer. Omwille van zijn grote werkzame doorsnede voor absorptie van UV-straling speelt O_3 niet alleen een belangrijke rol in de energiebalans van de stratosfeer, maar is het ook van groot belang voor het behoud van het leven op aarde als filter voor UV-straling. Een toename van UV-straling in de biosfeer kan immers nadelige gevolgen hebben, waaronder een toename van het aantal huidkankers, aantasting van het fytoplankton, storingen in het immuun-systeem, blindheid, ... [JON-89]

1.1.2.1 Homogene chemie

Een eerste verklaring voor de ozonbalans in de stratosfeer werd gegeven door Chapman in 1930. Hij suggereerde dat vorming en destructie van O_3 werden bepaald door de volgende reacties :



Berekeningen die enkel deze vormings- en verliesmechanismen in rekening brachten voorspelden O₃-concentraties die tot 5 keer hoger waren dan de gemeten waarden. In 1966 bracht Hunt [HUN-66] deze afwijking in verband met het optreden van cyclische reacties van HO_x-radicalen (OH en HO₂) en H, waarvan het bestaan reeds in 1950 vooropgesteld werd door Bates en Nicolet [BAT-50]. Een voorbeeld van een dergelijke cyclische reactie die hetzelfde resultaat heeft voor de ozonbalans als reactie (1.4) is :



In 1970 stelde Crutzen [CRU-70] een analoge katalytische cyclus voor met stikstofoxiden, de NO_x-cyclus (NO_x = NO + NO₂) :



Hier kwam voor de eerste maal de antropogene invloed op de ozonbalans tot uiting daar NO een fotodissociatieproduct is van N₂O, dat op zijn beurt voor een deel een product is van de landbouwactiviteiten van de mens. Daarenboven suggereerde Johnston [JOH-71] in 1971 de mogelijkheid dat de destructie van ozon via bovenstaand reactieschema versneld kon worden door de uitstoot van stikstofoxiden door supersonische vliegtuigen in de stratosfeer.

Andere belangrijke reacties van de stikstofoxiden zijn de vorming van stikstoftrioxide :



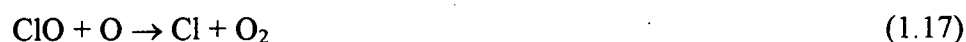
de fotodissociatie ervan :



en de vorming van de reservoorgassen HNO₃ en N₂O₅ :

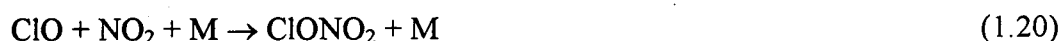


In 1974 lanceerden Molina en Rowland [MOL-74] de hypothese dat CFK's (chlorofluoro-koolwaterstoffen), die in grote hoeveelheden verbruikt werden als koelvloeistof en als drijfgas in spuitbussen, wegens hun inert karakter (geen afbraak door het aangaan van scheikundige reacties in de troposfeer) zonder probleem de stratosfeer konden bereiken. In de stratosfeer ondergaan de CFK's fotodissociatie door absorptie van UV-zonlicht met de vorming van Cl-radicalen tot gevolg. Stolarski en Cicerone [STO-74] en Wofsy en McElroy [WOF-74] stelden dan ook het volgende katalytische reactieschema voor :



Naast antropogene bronnen (CFK's en CCl_4) is de belangrijkste natuurlijke bron voor Cl-radicalen in de stratosfeer CH_3Cl , dat samen met H_2O , CH_4 en N_2O met grote stijgende luchtstromingen door de tropische tropopause de stratosfeer kan bereiken.

De radicalen Cl en ClO kunnen tijdelijk worden opgeslagen in de stabielere reservoirgasen HCl en ClONO_2 , door reactie met respectievelijk methaan en stikstofdioxide :



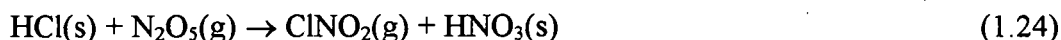
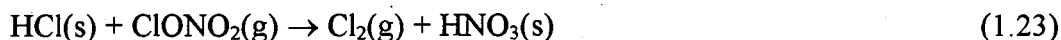
Ze kunnen echter naar hun reactieve toestand terugkeren via volgende reacties :



1.1.2.2 Heterogene chemie

Tot dan toe hadden de ontwikkelingen in de stratosferische scheikunde zich voornamelijk beperkt tot de studie van mogelijke verliesmechanismen van O_3 via reacties in de gasfase. In 1985 verscheen echter een ophefmakende publicatie van Farman et al. [FAR-85] over de ontdekking van het ozongat boven Antarctica. Na een heranalyse van de kolomdichtheden aan ozon boven het grondstation van de British Antarctic Survey aan de zuidpool (Halley Bay) kwam Farman tot de conclusie dat het minimum in de ozonconcentratie, dat in de lente werd waargenomen sinds het midden van de jaren zeventig, steeds kleiner werd. De ozonafnames waren zo groot dat zij nooit verklaard zouden kunnen worden door alleen chemische reacties in de gasfase in rekening te brengen. Aanvankelijk waren verscheidene theorieën in omloop ter verklaring van het fenomeen. Sommigen stuurden aan op een puur dynamische verklaring. Anderen gingen een verklaring zoeken in de heterogene scheikunde. Het is immers zo dat de stratosfeer zowel aan noord- als zuidpool in de winter gekenmerkt wordt door de aanwezigheid van een koude, polaire vortex. Gezien het isolerend karakter van de vortex (geen mogelijkheid tot binnendringen van warmere luchtmassa's) en de afwezigheid van licht in de polaire winter worden binnen de vortex zeer lage temperaturen bereikt (lager dan 200 K). Die lage temperaturen geven aanleiding tot het ontstaan van polaire stratosferische wolken, aangeduid door PSC's (*Polar Stratospheric Clouds*). Over de afmetingen, de fase en de samenstelling van de PSC-deeltjes zijn tot op heden nog maar weinig experimentele gegevens voorhanden. Op basis van laboratoriumonderzoek werd echter de aanwezigheid van twee types vooropgesteld. Type I PSC's ontstaan doordat sulfaataërosols bij dalende temperatuur (< 200 K) steeds meer gasvormig HNO_3 en H_2O opnemen. Eenmaal het vriespunt van deze quasi-binaire H_2O+HNO_3 deeltjes bereikt is, kunnen ze uitkristalliseren tot stabiele NAT ($T < 197$ K - Nitric Acid Trihydrate - $HNO_3 \cdot 3H_2O$) en NAD ($T < 194$ K - Nitric Acid Dihydrate - $HNO_3 \cdot 2H_2O$) deeltjes. Naarmate de temperatuur verder daalt wordt steeds meer HNO_3 opgenomen in de PSC I deeltjes tot wanneer er geen HNO_3 meer voorhanden is en er vooral condensatie van H_2O op de PSC I deeltjes doorgaat, waardoor PSC II deeltjes (ijsdeeltjes) ontstaan [WMO-95].

Door de aanwezigheid van PSC's en sulfaataërosols in de polaire stratosfeer kunnen heterogene reacties plaatsvinden aan het oppervlak van deze deeltjes. De reacties die momenteel geacht worden een belangrijke rol te spelen zijn :



De efficiëntie van de reacties (1.23), (1.24) en (1.27) hangt af van de oplosbaarheid van HCl in de aërosoldeeltjes.

Als gevolg van deze processen ontstaat er een afname van de reservoirgassen voor chloor. Zowel HCl als ClONO₂ verdwijnen uit de gasfase, respectievelijk door inclusie in NAT-deeltjes en door reacties aan NAT-deeltjes. Het verdwijnen van deze stabiele chloorverbindingen gaat gepaard met de vorming van minder stabiele chloorverbindingen zoals Cl₂, HOCl en ClNO₂. Reacties (1.23)-(1.26) leiden ook tot het verdwijnen van de NO_y-reservoirgassen N₂O₅ en ClONO₂ uit de polaire stratosfeer. Op het einde van de polaire winter is de NO_y-familie dan ook hoofdzakelijk herleid tot HNO₃ in de vorm van polaire stratosferische wolken die onder invloed van de zwaartekracht uit de stratosfeer verdwijnen. Dit fenomeen wordt de *denitrificatie van de stratosfeer* genoemd.

Bij het verschijnen van het zonlicht in de polaire lente ondergaan de minder stabiele chloorverbindingen fotodissociatie waarbij Cl- en ClO-radicalen in grote hoeveelheden vrijkomen :



De vrijgekomen Cl-radicalen reageren met O₃ ter vorming van ClO. Er is echter niet voldoende atomaire O in de polaire stratosfeer opdat de katalytische reactie (1.16 - 1.18) zou plaatsgrijpen. De snelle afname van O₃ wordt echter toegeschreven aan het optreden van een andere katalytische cyclus waarbij het dimeer van ClO, nl. Cl₂O₂ wordt gevormd [MOL-87] :



De destructie van O₃ wordt nog versterkt door de aanwezigheid van broomverbindingen in de stratosfeer. De volgende katalytische cyclus [McE-86] staat in voor ongeveer 20 % van de ozonafname :

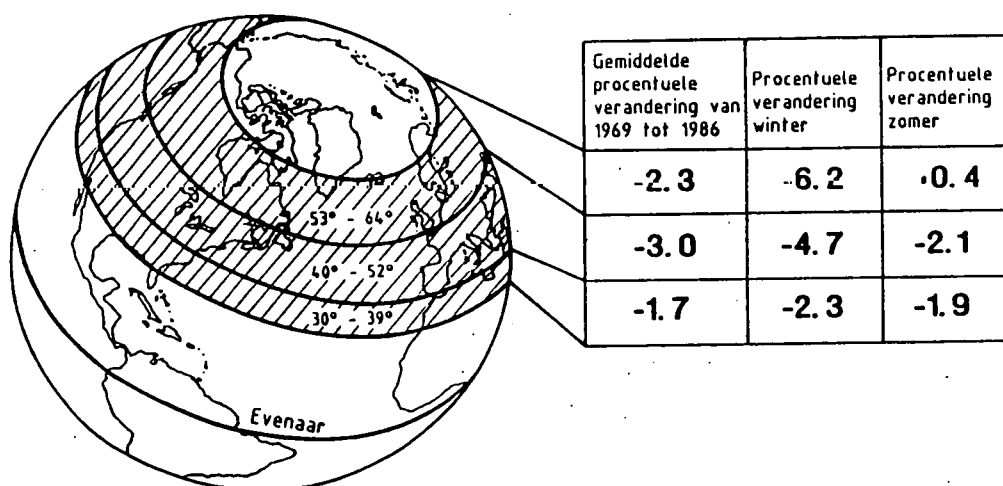


Als gevolg van de denitrificatie wordt het ozonafbraakmechanisme nog intenser. Reactie (1.20), het verliesmechanisme voor ClO, kan immers bij gebrek aan NO₂ aanvankelijk niet optreden.

Met het verschijnen van het zonlicht begint echter ook een langzaam fotochemisch herstel van de gestoorde stratosfeer. Het weinige HNO₃ nog aanwezig wordt gefotodissocieerd tot NO₂ en OH en een deel van de actieve chloorverbindingen wordt terug

gebonden als reservoïrgas ClONO_2 . Wegens de kleine HNO_3 -concentraties gebeurt dit herstel uiterst langzaam en wordt het slechts volledig als de vortex opbreekt tengevolge van stijgende temperatuur en uitwisseling met niet-gedenitrifieerde lucht mogelijk is. De vorming van het ozongat is vooral effectief aan de zuidpool wegens de hoge stabiliteit van de vortex.

Naast het jaarlijks optreden van het ozongat in de polaire lente werd eveneens een globale ozonafname waargenomen die afhangt van het seizoen en van de breedtegraad (zie figuur 1.4).



Figuur 1.4 : Globale afname van ozon in functie van het seizoen en de breedtegraad (1969 tot 1986) [ROW-91].

Deze globale afname kan eveneens niet alleen verklaard worden door enkel de homogene scheikunde en de toename aan antropogene chloor- en broomverbindingen in de stratosfeer in rekening te brengen. Eén van de mogelijke verklaringen kan het doorgaan van de heterogene reacties (1.23-1.26) aan sulfaataërosols zijn. De ontdekking van een laag van sulfaataërosols in de stratosfeer dateert reeds van 1961 [JUN-61] en wordt toegeschreven aan Junge. Voor gemiddelde breedtegraden is de Junge-laag meestal gesitueerd tussen 20 en 25 km hoogte [TUR-79]. De laag wordt gevormd doordat H_2SO_4 -gasmoleculen, ontstaan door de *in situ* oxidatie van SO_2 , condenseren aan reeds bestaande condensatiekernen. De aanwezigheid van SO_2 in de stratosfeer is enerzijds het gevolg

van transport van COS (carbonylsulfide) vanuit de troposfeer en anderzijds van vulkaanuitbarstingen waarbij grote hoeveelheden SO₂ in de stratosfeer worden geïnjecteerd.

Uit waarnemingen vóór en na het uitbarsten van de Mount Pinatubo vulkaan in 1991 volgt een duidelijke correlatie tussen de aerosoldistributie (toename van de karakteristieke aerosolafmetingen), de toename van actieve chloorverbindingen en de afname van NO_x/NO_y [FAH-93]. Recente modelberekeningen, die rekening houden met de waargenomen evolutie van aerosoldistributies op lange termijn (bekomen met satellietgedragen instrumenten SAMS2, SAGE I en SAGE II), voorspellen de waargenomen trend van de globale procentuele afname van ozon gedurende de laatste vijftien jaar, maar de waargenomen ozonafnames zijn ongeveer 50 % groter dan degene die door het model worden voorspeld [SOL-96].

Uit hetgeen voorafgaat blijkt dat het inzicht in de processen die aan de basis liggen van de vorming van het ozongat in de voorbije jaren sterk is gegroeid. Dit is vooral het gevolg van satellietmetingen en van intense meetcampagnes, waarbij gecoördineerde metingen worden uitgevoerd van betrokken minderheidsgassen en aerosoldistributies met diverse meettechnieken en meetplatforms. De eerste dergelijke campagnes vonden plaats aan de zuidpool waar het ozongat het eerst werd waargenomen. De laatste jaren wordt echter steeds meer aandacht besteed aan de noordpool. Hier is de polaire vortex minder stabiel en kan het mechanisme voorgesteld voor de zuidpool minder gemakkelijk doorgaan. Anderzijds zijn de implicaties groter, daar bij de opbraak van de vortex in de lente ozonarme lucht vanuit de vortex naar lagere breedtegraden van de dichtbevolkte noordelijke hemisfeer wordt getransporteerd.

Ondanks het feit dat we nu een beter inzicht hebben in de ozonchemie zijn er nog vrij veel onduidelijkheden waarrond nog veel onderzoek moet worden verricht. Op het gevaar af van onvolledig te zijn vermelden we er hier enkele voorbeelden :

- Er is nog maar weinig bekend over de aard en de samenstelling van de PSC en aerosoldeeltjes en over de invloed van de samenstelling op de efficiëntie van de plaatsgrijpende heterogene reacties.

- Er zijn nog veel discrepanties tussen observaties en modelresultaten betreffende de verdeling tussen reservoirgassen en reactieve chloor- en broomverbindingen. Regelmatige en simultane *in situ* metingen van een groot aantal sporengassen zijn dan ook noodzakelijk.

- Er is nog maar weinig onderzoek verricht naar verschijnselen aan de grens van de vortex.

Een verdere voortzetting van het stratosferisch onderzoek is dan ook een absolute noodzaak. Dit onderzoek vereist een reeks inspanningen op gebied van modelberekeningen en regelmatige metingen. Hierbij is de meting van de kritieke minderheidsgassen van cruciaal belang.

1.2 Stratosferische ionenchemie

1.2.1 Ionenvorming in de stratosfeer

De voornaamste ionisatiebron in de stratosfeer is galactische kosmische straling. Galactische kosmische stralen vinden hun oorsprong buiten het zonnestelsel. Gezien hun hoogenenergetisch karakter zorgen zij voor niet-selectieve ionisatie van de atmosferische bestanddelen. De voornaamste primaire ionisatieproducten zijn N_2^+ , O_2^+ en elektronen. Deze laatste hechten zich snel aan moleculaire zuurstof waarbij O_2^- -ionen worden gevormd. Daar recombinitie van positieve en negatieve ionen veruit het belangrijkste verliesmechanisme is voor stratosferische ionen, kan uit de waarden voor de recombinitiesnelheidsconstante α ($\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bij 25 km) en voor de productiesnelheid Q (~ 5 ionenparen $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bij 25 km) via formule (1.41) een waarde voor de totale ionenconcentratie n worden bekomen. Deze varieert tussen 10^3 en 10^4 ionen cm^{-3} over de volledige stratosfeer.

$$n = \sqrt{\frac{Q}{\alpha}} \quad (1.41)$$

De levensduur t_R van de ionen voor ion-ion recombinitie wordt gegeven door $(\alpha n)^{-1}$ en varieert van ongeveer 500 s bij de tropopause tot 3000 s bij de stratopause. Als gevolg van deze lange levensduur hebben de ionen ruimschoots de tijd om ion-molecule reacties te ondergaan met stratosferische minderheidsgassen.

1.2.2 In situ metingen van stratosferische ionen

De *in situ* meting van de natuurlijke stratosferische ionen nam pas een aanvang in de tweede helft van de jaren zeventig, nadat de chemie van de ionosfeer reeds grotendeels was ontrafeld. Dit is vooral te wijten aan de experimentele problemen die gepaard gingen met de bemonstering van ionen bij de relatief hoge drukken in de stratosfeer. Bovendien was de interesse voor het probleem slechts matig, daar men vermoedde dat de stratosferische ionen als gevolg van hun lage concentraties nauwelijks invloed konden uitoefenen op de voortplanting van radiogolven [ARI-92]. Niettemin zijn deze metingen zeer waardevol gebleken daar ze enerzijds aan de basis liggen van onze kennis van de stratosferische ionenchemie en anderzijds geleid hebben tot de detectie van sporengassen waarvan de concentraties in de stratosfeer op dat moment nog niet gekend waren.

De *in situ* bepaling van het stratosferische ionenbestand is voornamelijk het werk van twee onderzoeksgroepen: een groep van het *Max-Planck-Institut für Kernphysik* te Heidelberg (MPIK, Arnold en collega's) en een groep van het *Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie* te Brussel (BIRA, Arijs en collega's).

Beide groepen maken gebruik van ballongedragen quadrupolaire massaspectrometers, ingebouwd in een cryopomp die hetzij met vloeibaar helium, hetzij met vloeibaar neon werd gevuld [ING-78, ARN-82]. Ionen komen het pomplichaam binnen via een klein gaatje (0,2-0,4 mm diameter) in een geïsoleerde inlaatflens die op een klein potentiaalverschil (typisch 5 V) ten opzichte van de metallische ballongondel werd gebracht. Net na de inlaatopening bevindt zich een lensstelsel dat de ionen naar het massafilter leidt. In het filter worden de ionen naar massa gescheiden om vervolgens te worden gedetecteerd door een elektronenvermenigvuldiger. Het instrument is voorzien van de no-

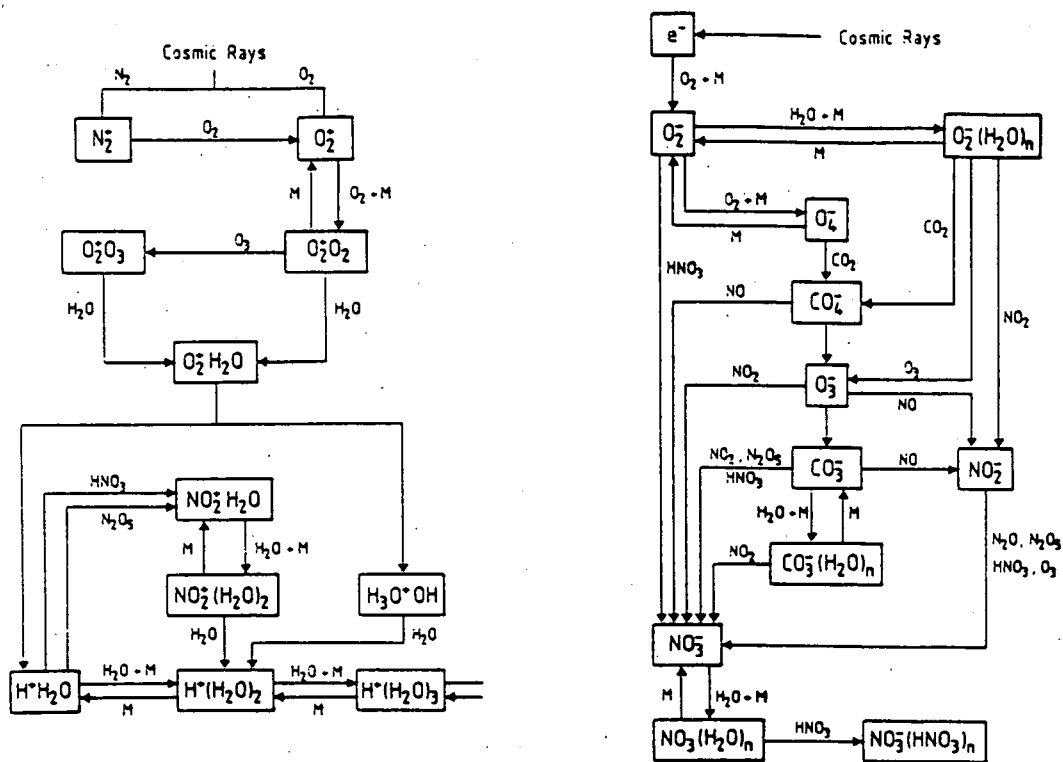
dige microprocessor-gestuurde elektronica voor de opname van massaspectra en voor de communicatie met het grondstation via telemetrie [NEV-82].

1.2.3 Resultaten van de *in situ* metingen

Uit de meetresultaten bleek dat de meest frequent optredende positieve ionen in de stratosfeer kunnen worden opgedeeld in twee families: $H^+(H_2O)_n$ (protonhydraten, in de literatuur aangeduid als PH) en $H^+X_1(H_2O)_m$ (niet-protonhydraten, in de literatuur aangeduid als NPH) [ARI-78, ARN-78a]. De aanwezigheid van protonhydraten werd voorspeld op basis van extrapolatie van ionosferische modellen [FER-74], de aanwezigheid van de tweede familie was echter totaal verrassend. Door de beperkte resolutie van de massapieken kon de identiteit van de molecule X met massa 41 ± 1 u aanvankelijk niet éénduidig worden bepaald. Oorspronkelijk werden verschillende kandidaten voor X vooropgesteld waarbij NaOH tot 1980 de meest waarschijnlijke was. Hoge-resolutiemetingen [ARI-80] toonden echter aan dat dit onmogelijk was en dat de exacte massa van X 41 u was. Omwille van zijn hogere protonaffiniteit (778 kJ mol^{-1} ten opzichte van 711 kJ mol^{-1} voor H_2O) werd voorheen reeds acetonitrile (CH_3CN : 41 u) als mogelijke kandidaat voor X gesuggereerd [ARN-78b]. Deze hypothese, nu gesteund door hoge-resolutiemetingen, werd later bevestigd door laboratoriummetingen [SMI-81].

In de *in situ* spectra van negatieve ionen bleken eveneens twee families op te treden: $NO_3^-(HNO_3)_n$ en $HSO_4^-(H_2SO_4)_m(HNO_3)_l$ [ARN-78b, ARI-81]. Extrapolaties van ionosferische modellen voorspelden ditmaal de aanwezigheid van NO_3^- -ionen en hydraten van NO_3^- . De aanwezigheid van H_2SO_4 -houdende ionen was minder onverwacht, daar de aanwezigheid van H_2SO_4 in de stratosfeer reeds was voorspeld als gevolg van oxidatie van zwavelhoudende verbindingen als SO_2 en COS [TUR-79]. De vorming van $HSO_4^-(HNO_3)_n$ -ionen door reactie van $NO_3^-(HNO_3)_n$ -ionen met H_2SO_4 werd later eveneens bevestigd door laboratoriummetingen [VIG-82].

De vormingsmechanismen van de terminale positieve en negatieve ionen in de stratosfeer worden schematisch voorgesteld in figuur 1.5.

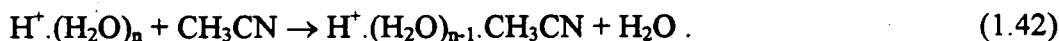


Figuur 1.5 : Vormingsmechanismen van de terminale positieve en negatieve ionen in de stratosfeer.

1.2.4 Afleiding van minderheidsgasconcentraties uit de metingen van de natuurlijke ionensamenstelling

De metingen van de natuurlijke ionensamenstelling heeft niet alleen geleid tot een consistent beeld van de ion-moleculen-chemie in de stratosfeer, maar liet eveneens de bepaling van concentraties van sommige stratosferische minderheidsgassen toe.

Uit de positieve ionenspectra kon een verticaal profiel van de CH_3CN -concentratie afgeleid worden [ARI-83a]. Hierbij werd ondersteld dat de omzetting van PH's naar NPH's gebeurt via een uitwisselingsreactie, waarbij een H_2O -moleculen uit een protonhydraat vervangen wordt door een CH_3CN -moleculen :



In stationair regime is de productie van NPH's via reactie (1.42) gelijk aan het verlies door recombinitie met negatieve ionen en wordt de concentratie aan CH_3CN gegeven door :

$$[\text{CH}_3\text{CN}] = \frac{\alpha[\text{NPH}][\text{n}^-]}{k[\text{PH}]} \quad (1.43)$$

Hierbij is k de snelheidsconstante van reactie (1.42), α de ion-ion recombinatiesnelheid en $[\text{n}^-]$ de concentratie aan negatieve ionen in de stratosfeer (afgeleid met behulp van formule (1.41)).

De CH_3CN -profielen op die manier bepaald hebben geleid tot een vrij consistent beeld van de CH_3CN chemie in de stratosfeer [ARI-86, ARI-87]

Op analoge manier kon de H_2SO_4 -concentratie worden afgeleid door aan te nemen dat de conversie van ionen uit de $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ -familie [NF] naar ionen uit de $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_l(\text{HNO}_3)_m$ -groep [SF] gebeurt door reactie met HNO_3 en dat alle [NF]-ionen verdwijnen door recombinatie. De bepalingen van H_2SO_4 op die manier verricht waren de eerste "metingen" van zwavelzuur in de dampfase in de atmosfeer. Op dit ogenblik zijn metingen voorhanden tussen de 20 en 45 km hoogte. [ARI-83b, ARI-83c, ARI-92].

Naast CH_3CN en H_2SO_4 kunnen in principe ook verticale profielen van HNO_3 afgeleid worden uit de massaspectra voor negatieve ionen, door te veronderstellen dat de relatieve intensiteiten van de leden van de $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ familie corresponderen met de verhoudingen bepaald door de evenwichtsreactie :



Uit de kennis van de enthalpieverandering $\Delta H_{n,n+1}^\circ$ en de entropieverandering $\Delta S_{n,n+1}^\circ$ kan dan de HNO_3 concentratie worden afgeleid via de formule :

$$[\text{HNO}_3] = \frac{[\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_{n+1}]}{[\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n] \times K_{n,n+1}} \quad (1.45)$$

met $K_{n,n+1}$ de evenwichtsconstante gegeven door :

$$K_{n,n+1} = e^{-\frac{\Delta H_{n,n+1}^\circ - T\Delta S_{n,n+1}^\circ}{RT}} \quad (1.46)$$

Deze methode levert aannemelijke waarden van $[\text{HNO}_3]$ boven 30 km hoogte, maar leidt tot problemen besproken in paragraaf 1.2.5 voor lagere hoogtes [ARI-84, ARI-85].

De methodes, waarbij concentraties aan minderheidsgassen worden afgeleid uit ionenspectra van het natuurlijk stratosferisch ionenbestand, worden aangeduid met de term PACIMS (*PAssieve Chemische-Ionisatie-MassaSpectrometrie*).

1.2.5 Voor- en nadelen van de PACIMS-methode

PACIMS is een bijzonder gevoelige methode voor de bepaling van stratosferische minderheidsgassen daar mengverhoudingen van 1 op 10^{12} kunnen worden gedetecteerd. Dit is uiteraard een gevolg van de zeer lange levensduur van de ionen waardoor neutrale minderheidsgassen met een zeer lage concentratie maar met een hoge protonaffiniteit (CH_3CN) of met een sterk zuur karakter (H_2SO_4) een grote rol kunnen spelen in de stratosferische ionenchemie.

De methode heeft echter wel een aantal nadelen :

1. Ze is beperkt tot de concentratiebepaling van minderheidsgassen die een rol spelen in de ion-molecule-chemie van natuurlijke stratosferische ionen zoals CH_3CN , H_2SO_4 en HNO_3 .
2. In paragraaf 1.2.2 werd reeds vermeld dat de ionen van het inlaatlek naar het quadropolair massafilter geleid worden door middel van een lensstelsel dat zich net na het inlaatlek bevindt. De spanningen die op het lensstelsel worden geplaatst zorgen voor een vrij groot elektrisch veld in de expansiezone van de neutrale gasjet in de cryopomp. De door dit veld versnelde ionen kunnen in deze zone botsingen ondergaan met residuele gasmoleculen waardoor minder stabiele ionenclusters zullen opbreken. Dit fenomeen staat bekend onder de benaming botsings-geïnduceerde dissociatie en wordt tegenwoordig vaak gebruikt als methode voor de identificatie van ingewikkelde ionenclusters. Als gevolg van deze opbraak zullen er echter wijzigingen optreden in de relatieve intensiteiten van de verschillende ionen en dus ook in de relatieve verhoudingen van de gesommeerde intensiteiten van de verschillende ionenfamilies waardoor fouten optreden in de concentratiebepalingen [FUS-89, ARI-92].

3. In vorige paragraaf werd vermeld dat de HNO_3 -concentratie uit de negatieve ionenspectra kon worden afgeleid uit de verhouding van de concentraties van de verschillende ionen uit de NO_3^- (HNO_3)_n-familie en de kennis van de thermodynamische grootheden ΔH° en ΔS° . In de praktijk zijn er twee sets voor deze thermodynamische grootheden voorhanden in de literatuur [DAV-78, WLO-80]. De hiermee bepaalde stratosferische HNO_3 -concentraties geven echter aanleiding tot grote verschillen. Voor de afleiding van HNO_3 -concentraties uit PACIMS-metingen zijn derhalve nauwkeuriger thermodynamische waarden vereist.

Een massaspectrometrische methode die meer perspectieven biedt voor de bepaling van stratosferische minderheidsgasconcentraties is de ACIMS-methode, die is gegroeid uit de PACIMS-methode en die hierna wordt besproken.

1.3 Actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie (ACIMS)

1.3.1 De ACIMS-methode

De ACIMS-methode werd ontwikkeld door Arnold [ARN-85] als een logische uitbreiding van de bestaande instrumenten voor de *in situ* bepaling van de natuurlijke stratosferische ionen. Ze vertoont een zeer sterke gelijkenis met de *flowing afterglow*-techniek voor de bepaling van de snelheidsconstanten van ion-molecule reacties die in hoofdstuk 2 besproken zal worden.

De methode is gebaseerd op de selectieve chemische ionisatie van stratosferische minderheidsgassen door reacties met kunstmatig geproduceerde ionen. Deze laatste worden op een vaste afstand van de massaspectrometer gevormd en met een stratosferische luchtstroom in een stromingsbuis naar de massaspectrometer gevoerd, waar ze samen met de productionen naar massa worden gescheiden en gedetecteerd. Het selectief karakter van de methode bestaat hierin dat elk production slechts afkomstig mag zijn van de reactie van de bronionen met één enkel minderheidsgas.

Indien de P^- -bronionen reageren met het minderheidsgas X ter vorming van producten P^- en neutrale producten Y :



kan men gemakkelijk bewijzen dat (bij verwaarlozen van diffusie) de concentratie van het minderheidsgas wordt gegeven door :

$$[X] = \frac{1}{k\tau} \ln \left(1 + \frac{[P^-]}{[B^-]} \right) \quad (1.48)$$

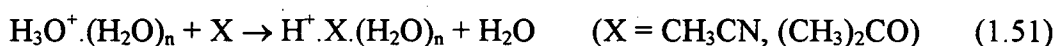
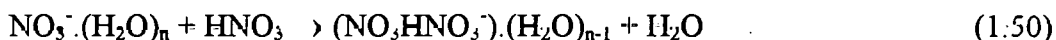
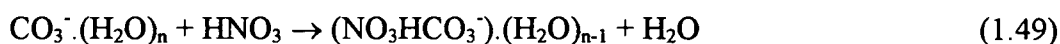
waarbij k de snelheidsconstante van de ion-molecule reactie (1.47) is en τ de reactietijd.

Het ACIMS-instrument, dat we in hoofdstuk vijf uitvoerig zullen bespreken, bestaat derhalve uit een ionenbron en een massaspectrometer die door een stromingsbuis met elkaar zijn verbonden. De ionen kunnen geproduceerd worden in de stromingsbuis zelf door ionisatie van de lucht, of in een aparte ionenbron door ionisatie van een speciaal gasmengsel waarna ze via een buisje in de stromingsbuis worden binnengebracht. Eenmaal in de stromingsbuis worden ze naar de opening van de massaspectrometer gevoerd door een luchtstroom die opgewekt wordt door een kleine turbine. Onderweg kunnen de ionen selectief reageren met stratosferische minderheidsgassen. De vluchttijd van de ionen tussen de ionenbron en de inlaat van de massaspectrometer is een maat voor de reactietijd en kan experimenteel gemeten worden hetzij door het pulsen van een rooster dat in de stromingsbuis werd ingebouwd net na de ionenbron, hetzij door het pulsen van de ionenbronproductie, én de synchrone opname van de aankomst van de gepulste ionenwolk op de inlaatplaat van de massaspectrometer.

1.3.2 Detectie van stratosferische minderheidsgassen met de ACIMS-techniek door de MPIK-groep

Aanvankelijk werden in het MPIK-instrument de bronionen geproduceerd door ionisatie van de stratosferische lucht in een radiofrequente gasontlading. De primaire negatieve

ionen die hierbij worden gevormd (O_2^- en O^-) reageren zo snel met atmosferische minderheidsgassen (vooral O_3 , CO_2 en H_2O) ter vorming van $CO_3^-(H_2O)_n$ en $NO_3^-(H_2O)_n$ ionen, dat deze laatste als bronionen kunnen worden beschouwd. Analoog worden de primaire positieve ionen (N_2^+ , O_2^+ , N^+ en O^+) zeer snel omgezet tot protonhydraten $H_3O^+(H_2O)_n$ door reacties met O_2 , N_2 en H_2O [ARN-87, SPR-94]. Via de reacties :



werd de concentratie van HNO_3 , acetonitrile (CH_3CN) en aceton ($(CH_3)_2CO$) afgeleid [ARN-87] met de ACIMS-methode. Gebruik makend van liganduitwisselingsreacties van het type



werd eveneens de concentratie van stratosferische HCN , HF en HCl afgeleid [ARN-94, SPR-94].

1.3.3 Bijdrage van het MACSIMS-instrument tot ACIMS-metingen in de stratosfeer

Tot 1994 was de MPIK-groep de enige die ACIMS-metingen uitvoerde in de stratosfeer. In 1993 werd op het BIRA eveneens een ACIMS-instrument gebouwd voor stratosferische toepassingen. Dit instrument werd ontwikkeld in het kader van een EG-project onder de naam MACSIMS (*Measurement of Atmospheric Constituents by Selective Ion Mass Spectrometry*). Het MACSIMS-project is een samenwerking tussen het BIRA (Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie), het *Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement* (CNRS, Orléans, Frankrijk) en het *Physikalisches Institut* van de Universiteit van Bern (Zwitserland).

Eén van de voornaamste verschillen tussen het MPIK-instrument en MACSIMS is de aard van de massaspectrometer. Daar waar de MPIK-groep nog steeds gebruik maakt van quadrupolaire massaspectrometers, gebeurt de analyse van de ionen in het MACSIMS-instrument door middel van een dubbelfocuserende magnetische massaspectrometer die werd ontwikkeld aan de Universiteit van Bern binnen een EG-project onder de naam SIDAMS (*Simultaneous Ion Detection through Atmospheric Mass Spectrometry* - EG-contract STEP-0009M(A)). De voornaamste voordelen van dit type massaspectrometer ten opzichte van de traditionele quadrupolaire massaspectrometer zijn het gebruik van een octopool in plaats van een elektrostatisch lensstelsel om de ionen van het inlaatlek naar de massascheider te leiden en de simultane detectie van ionen door gebruik te maken van de combinatie van een elektrostatische en magnetische massascheider. Voor meer details betreffende het MACSIMS-instrument en de SIDAMS-massaspectrometer wordt verwezen naar hoofdstuk 5.

De vernieuwing van het MACSIMS-instrument bestond hierin dat voor het eerst op een gecontroleerde wijze ionen geproduceerd werden in een selectieve ionenbron. Deze ionenbron is gebaseerd op een gelijkspanningsontlading in een stromend Ar + X gasmengsel waarbij het brongas X gekenmerkt wordt door een hoge elektronaffiniteit. Tot hiertoe werd gebruik gemaakt van drie verschillende brongassen: Cl₂, CH₃I en CF₃OOFCF₃. In een eerste, technologische vlucht van het MACSIMS-instrument in mei 1994 (Aire sur l'Adour, Frankrijk) werd Cl₂ gebruikt als brongas in een Ar:Cl₂ verhouding van 10⁶:30. Hierbij werden voornamelijk Cl⁻ en Cl₃⁻ ionen geproduceerd. De Cl_n⁻ ionenbron werd met succes gebruikt voor de afleiding van stratosferische HNO₃-concentraties. Deze metingen vormen het onderwerp van dit werk, en de resultaten van de *in situ* metingen zullen in hoofdstuk 6 beschreven worden.

Voor de vlucht van november 1995 (León, Spanje) werd een ontladingsionenbron ontwikkeld waarbij Cl_n⁻ en I_n⁻ ionen alternerend werden geproduceerd door hetzij Ar + Cl₂ (10³:1), hetzij Ar + CH₃I (10³:1) door de bron te sturen. Het doel van de alternerende ionenbron voor chloride- en jodide-ionen was de simultane meting van stratosferische HNO₃ en N₂O₅. Er werd oorspronkelijk uitgegaan van de onderstelling dat van alle stikstofhoudende verbindingen in de stratosfeer enkel N₂O₅ in voldoende mate met I⁻ reageert ter vorming van NO₃⁻ ionen. Uit de kennis van de snelheidsconstante van die ion-

moleculaire reactie en de reactietijd zou dan de stratosferische N_2O_5 -concentratie kunnen worden afgeleid, uit de verhouding van de relatieve intensiteiten van de NO_3^- - en I^- -ionen, gebruik makend van vergelijking (1.48). Het reactieschema bleek echter gecompliceerder dan aanvankelijk gedacht omwille van de volgende redenen :

- I^- blijkt ook snel te reageren met $ClONO_2$ [HUE-95] waarbij eveneens NO_3^- wordt geproduceerd.
- I^- blijkt eveneens te reageren met O_3 [HUE-95, GUI-97] ter vorming van IO_3^- dat waarschijnlijk op zijn beurt snel wegreageert met HNO_3 ter vorming van NO_3^- [GUI-97].
- Naast I^- is I_3^- het belangrijkste bronion. Teneinde de ionenchemie met de polyjodidebron te begrijpen is de studie van de ion-moleculaire reacties van I_3^- met de belangrijkste stratosferische minderheidsgassen dan ook vereist.

Naast deze twee ionenbronnen werd het instrument voor de vlucht van juni 1997 (Gap, Frankrijk) voorzien van een derde ionenbron die is gebaseerd op de aanhechting van elektronen aan CF_3OOCF_3 gevolgd door dissociatie waarbij CF_3O^- -ionen worden gevormd. De elektronen worden hierbij gegenereerd door de wand van de ionenbron te bestralen met UV-licht dat wordt geproduceerd in een Kr capillaire ontladingslamp. Het gebruik van CF_3O^- -ionen wordt duidelijk uit paragraaf 1.3.5.

1.3.4 ACIMS-metingen aan de grond

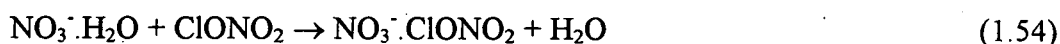
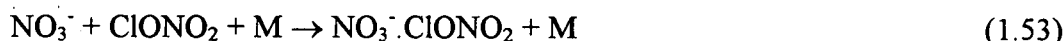
Naast ACIMS-metingen waarbij het instrument door een of ander transportmiddel (ballon, vliegtuig, raket) naar de plaats boven het aardoppervlak wordt gebracht waar *in situ* metingen moeten worden verricht, worden ook ACIMS-metingen van atmosferische constituenten uitgevoerd aan de grond. Hierbij vermelden we in het bijzonder de groep rond Eisele (Georgia Institute of Technology) die belangrijk experimenteel werk heeft verricht in het domein van de troposferische ionenchemie. De belangrijkste verwezenlijking van deze groep in het ACIMS-gebied is de detectie van het zeer belangrijke hydroxyl-radicaal (OH) waarvan de concentratie aan de grond slechts van de grootteorde 10^4 molecules cm^{-3} is [EIS-91].

Huey et al. ontwikkelden eveneens een instrument voor de meting van HNO_3 aan de grond, gebaseerd op de reactie van SiF_5^- met HNO_3 waarbij $\text{SiF}_5^- \cdot \text{HNO}_3$ productionen gevormd worden [HUE-96c].

1.3.5 Actuele interesse voor ACIMS-metingen

Recent is de interesse voor ACIMS-metingen sterk gestegen. Verschillende onderzoeksgroepen leggen zich toe op het ontwikkelen van selectieve reactieschema's voor de detectie van stratosferische minderheidsgassen. Bij wijze van voorbeeld worden twee bruikbare reactieschema's kort besproken :

1. Viggiano et al. [VIG-94] onderzochten een reactieschema voor de bepaling van atmosferische ClONO_2 -concentraties gebaseerd op de volgende reacties :



De ACIMS-detectie voor ClONO_2 met dit schema vereist een ionenbron die enkel NO_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ionen produceert. Bij de hoge drukken in de stratosfeer worden beide reacties verondersteld door te gaan met ongeveer dezelfde snelheidsconstante ($1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en kan de ClONO_2 -concentratie worden afgeleid door toepassing van de basisformule (1.48) met $[\text{B}^-] = [\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}]$ en $[\text{P}^-] = [\text{NO}_3^- \cdot \text{ClONO}_2]$. Om secundaire reacties tot een minimum te herleiden, wordt voorgesteld om de reactietijd zo aan te passen dat maximaal 10 % van de bronionen worden omgezet. Bovendien suggereren Viggiano et al. de mogelijkheid om ClO te kunnen meten in de polaire stratosfeer door titratie met NO_2 , waarbij alle ClO snel zou worden omgezet tot ClONO_2 .

2. Een tweede reactieschema werd vooropgesteld door Huey et al. [HUE-95] en betreft de omzetting van CF_3O^- -ionen via fluoride-transfer naar specifieke reactieproducten door reactie met bepaalde minderheidsgassen. Onder optimale omstandigheden zou dit reactieschema de simultane detectie van HNO_3 , ClONO_2 , HCl en eventueel N_2O_5 moeten toelaten. In tabel 1.1 wordt een overzicht gegeven van de reactieproducten en de geme-

ten snelheidsconstanten voor de reacties van CF_3O^- met de vier hierboven vermelde gas-
sen.

In de ballonvlucht van juni 1997 werd voor het eerst een CF_3O^- -ionenbron geïntegreerd
in het MACSIMS-instrument. Om nog onbekende redenen bleken naast CF_3O^- - eveneens
 $\text{CF}_3\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ionen (in relatief grote hoeveelheden) op te treden in de *in situ* spectra waar-
door enkel verticale profielen van HNO_3 [AME-97] en zeer preliminaire profielen van
 HCl en ClONO_2 konden worden bekomen.

reactiegas	reactieproducten	opbrengst (%)	snelheidsconstante (/10 ⁻⁹ cm ⁻³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
ClONO_2	$\text{NO}_3^- \cdot \text{FCl}$, CF_2O	100	1,1
HNO_3	$\text{NO}_3^- \cdot \text{HF}$, CF_2O	95	2,2
	NO_3^- , CF_3OH	5	
N_2O_5	NO_3^- , CF_3ONO_2	100	0,9
HCl	$\text{Cl}^- \cdot \text{HF}$, CF_2O	100	1,4

*Tabel 1.1 Overzicht van stratosferische minderheidsgassen die door reactie met CF_3O^-
ionen volgens Huey et al. [HUE-95] kunnen worden gedetecteerd via
actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie.*

1.4 Andere technieken voor het bepalen van de concentraties van stratosferische minderheidsgassen

Voor het meten van de concentraties van minderheidsgassen in de stratosfeer is
een groot gamma aan technieken voorhanden. Voor een overzicht van de meest recente
ontwikkelingen in dit gebied, in het bijzonder in Europees verband, wordt verwezen naar
[SCH-97] en referenties daarin.

De meetmethodes voor stratosferische minderheidsgassen kunnen hoofdzakelijk worden
opgesplitst in *in situ* technieken en *remote sensing* technieken. De *remote sensing* tech-
nieken zijn allemaal optisch van aard. Ze zijn gebaseerd op spectroscopische waarnemin-
gen van UV- , zichtbaar en infrarood-licht dat een lange optische weg doorheen de at-
mosfeer heeft afgelegd. Dit licht kan afkomstig zijn van een natuurlijke bron zoals de

zon, de maan of de sterren of zelfs van de emissie (in het infrarood) van de te meten gas-
sen zelf. Het kan echter eveneens opgewekt worden door een kunstmatige bron zoals een
lamp of een laser. Metingen kunnen gebeuren hetzij in absorptie-, backscatter- of emis-
siemode vanaf de grond, vanuit vliegtuigen, ballons of satellieten.

Een van de meest gebruikte absorptietechnieken is de occultatiemethode waarbij
een satelliet- of ballongedragen instrument het gedeeltelijk door atmosferische minder-
heidsgassen geabsorbeerd licht van de zon (of maan of ster) detecteert naarmate de stand
van het hemellichaam in kwestie boven de horizon van de Aarde varieert. Vanuit een
ballon [ACK-75, CAM-96, REN-96] zijn dergelijke metingen dus beperkt tot bepaalde
periodes zoals op- en ondergang van de zon (of maan of ster). Vanuit een satelliet
[RUS-80] echter zijn deze voorwaarden minder beperkend gezien door de betrekkelijk
korte omlooptijd van een satelliet rond de aarde meerdere occultaties (zonsopgangen of
zonsondergangen gezien vanuit de satelliet) per dag voorkomen. Daarenboven is deze
techniek toegepast vanuit een satelliet zelfcalibrerend in die zin dat wanneer de zon nog
niet boven de horizon uitsteekt het gedetecteerd signaal overeenstemt met de nullijn of
de ruis die het instrument produceert en indien de zon zich voldoende hoog boven de
horizon bevindt het zonlicht niet meer wordt geabsorbeerd door de atmosfeer en dus het
referentiesignaal (volle schaal) wordt gemeten.

Als ballongedragen *remote sensing*-instrumenten kunnen we in verband met de
doelstellingen van deze studie LPMA (*Limb Profile Monitor of the Atmosphere*)
[CAM-95] en MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*)
[OEL-94] vermelden, twee Fourier Transform Spectrometers die metingen kunnen uit-
voeren van HNO_3 , N_2O_5 en ClONO_2 (LPMA in occultatie en MIPAS in emissie).
Daarnaast zijn er ook metingen waarbij de infrarood- of microgolffemissie van stratosferi-
sche minderheidsgassen wordt gedetecteerd naarmate het instrument langzaam boven de
horizon van de aarde peilt. Dit kan eveneens vanuit satellieten of vanaf ballons. Speciale
vermelding verdienen hier: LIMS (*Limb Infrared Monitor of the Stratosphere*)
[GIL-84], dat HNO_3 -metingen verricht heeft vanuit de NIMBUS-7 satelliet en CAESR
(*Cold Atmospheric Emission Spectral Radiometer*), een ballongedragen infrarood radi-
ometer die eveneens HNO_3 en N_2O_5 kan meten [MUR-94].

Naast satelliet- of ballongedragen experimenten is er ook een groot gamma instrumenten voorhanden die emissie-, absorptie- of backscattermetingen uitvoeren vanaf het aardoppervlak. Deze bepalen hoofdzakelijk kolomdichtheden van atmosferische minderheidsgassen [VAN-94], hoewel technieken zoals LIDAR de mogelijkheid bieden tot afleiden van concentratieprofielen [PEL-82].

De afleiding van verticale profielen van minderheidsgassen uit spectra bekomen met de hierboven beschreven technieken steunt op het gebruik van ingewikkelde inversiealgoritmen waarbij de absorptie- en emissiekaracteristieken van de verschillende atmosferische gassen in rekening moeten gebracht worden.

Remote sensing-technieken zijn uiterst geschikt voor gebruik vanuit satellieten, vanwaar zij regelmatige metingen leveren die een globaal overzicht op lange termijn kunnen geven. Zij hebben echter als nadeel dat zij resulteren in waarden die ofwel de som ofwel het gemiddelde zijn van concentraties gemeten over lange optische weglengtes.

In situ metingen daarentegen laten toe de lokale concentratie in de onmiddellijke omgeving van het instrument te bepalen. Dit is uiterst belangrijk voor het simultaan meten van bepaalde plaatselijke minderheidsgasconcentraties en het correleren van sommige verschijnselen.

Ook voor *in situ* methodes worden optische technieken gebruikt. Zo maakt men o.a. gebruik van chemiluminescentie [AIM-83], resonantie-fluorescentie [TOO-96] en de absorptie van Lyman- α -straling [MOR-91].

Andere, niet-optische *in situ* technieken zijn de ACIMS methode die in paragraaf 1.3 werd beschreven en *sampling* technieken [FAB-81] waarbij op verschillende hoogten atmosferische lucht wordt opgesloten in vooraf vacuümgepompte, afsluitbare reservoirs (al of niet cryogeen gekoeld) en achteraf wordt geanalyseerd door middel van gaschromatografie.

In het atmosferisch onderzoek worden diverse transportmiddelen gebruikt om de meetinstrumenten op de gewenste locatie te brengen.

Sinds het begin van de jaren '60 heeft het gebruik van satellieten als meetplatforms geleid tot zeer waardevolle informatie omtrent de geografische distributie van minderheidsgassen en aërosols. Satellietexperimenten hebben het nadeel dat de tijd tussen de conceptie van het instrument en de lancering vrij groot is (meestal een paar jaar)

en dat er bijgevolg niet gemakkelijk kan worden ingespeeld op de actuele noden van het onderzoeksdomein. Daartegenover staat dat ze meestal een vrij lange tijd operationeel zijn en bijgevolg vaak een grote hoeveelheid informatie opleveren.

Hoewel in het verleden, satellieten, zoals UARS (*Upper Atmosphere Research Satellite*) [REB-93 en daaropvolgende artikels] of satellietinstrumenten zoals TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) [STO-91], SBUV (*Solar Backscatter Ultraviolet Experiment*) [STO-86] en SAGE I en II (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment*) [MAU-85] die gericht waren op atmosferisch onderzoek meestal van Amerikaanse makelij waren, doet Europa recent een grote inspanning in dit domein. [ESA-96]. Vermeldenswaardig in dit verband zijn instrumenten zoals GOME (*Global Ozone Monitoring Experiment*) op ERS-2 (*Earth Research Satellite*) [HAH-93], GOMOS (*Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars*) [BER-91], MIPAS (de satellietversie van het hierboven reeds vermeld instrument) en SCIAMACHY (*Scanning Imaging Absorption spectrometer for Atmospheric CHartography*) [BUR-92] op ENVISAT.

Naast satellietmetingen kunnen ook metingen van buiten de aardatmosfeer worden verricht vanaf ruimtelanders, zoals tijdens de SPACELAB en recente ATLAS missies [GIR-88, DEM-93], hetgeen het voordeel biedt dat een operator aan boord is om eventueel het meetinstrument te bedienen en indien nodig correcties uit te voeren. De globale meetperiode beperkt zich hier echter van enkele dagen tot een week.

Om een meetinstrument op een bepaalde lokatie in de aardatmosfeer te brengen zijn een aantal mogelijkheden voorhanden. Hiertoe behoren speciaal uitgeruste vliegtuigen die toelaten metingen te verrichten in de volledige troposfeer en de lagere stratosfeer (0-20 km). Stratosferische ballons [POM-91] kunnen instrumenten tot een hoogte van 15 tot 45 km brengen, al naar gelang het gewicht van de schuit en het type ballon, terwijl voor mesosferisch onderzoek kleine raketten ingezet worden. [KOP-90]. Om het gebied rond de stratopause te bereiken wordt ook gebruik gemaakt van zogenaamde dropsondes [PFE-89] die met een raket worden gelanceerd, even voor het apogeum bereikt wordt van de raket worden gescheiden en met behulp van een parachute aan subsonische snelheden naar beneden komen.

HOOFDSTUK 2 :
ION-MOLECULE-REACTIES EN DE EXPERIMENTELE
METHODE VOOR DE BEPALING VAN HUN
SNELHEIDSCONSTANTE

De studie van ion-molecule-reacties is sedert de jaren 50 een van de belangrijkste onderwerpen van de fysische scheikunde. Hoewel Thomson reeds in 1913 de waarneming van het ion H_3^+ rapporteerde [THO-13], dat slechts in 1925 door Hogness en Lunn [HOG-25] werd toegeschreven aan het product de reactie $H_2 + H^+$, heeft het geduurd tot het midden van de jaren zestig voor de eerste betrouwbare waarden van de snelheidsconstanten van ion-molecule-reacties beschikbaar waren. Een van de belangrijkste bijdragen hiertoe was de ontwikkeling van de "*flowing afterglow*"-methode door Ferguson, Fehsenfeld en Schmeltekopf [FER-69] in de U.S. Department of Commerce Research Laboratories (nu NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration) in Boulder. Het is mede dank zij de metingen van deze groep dat de ion-molecule-chemie van de mesosfeer en stratosfeer kon worden verklaard.

In dit hoofdstuk zullen we enkele elementaire begrippen omtrent ion-molecule-reacties verklaren en de *flowing afterglow*-methode uiteenzetten. We zullen ons hier beperken tot deze begrippen die we later in dit werk zullen gebruiken en verwijzen voor meer gedetailleerde studies naar bestaande overzichtswerken. [LIA-75, FRA-79, LIN-84].

2.1 Definitie van de snelheidsconstante van een ion-molecule-reactie

Beschouwen we een algemene bimoleculaire ion-molecule-reactie van de gedaante :



De snelheid $R(t)$ van een reactie tussen positieve of negatieve ionen X^\pm en neutrale moleculen Y wordt gedefinieerd als de afname van de concentratie van de reagentia (X^\pm, Y)

per tijdseenheid of de toename van de concentratie van de reactieproducten (S^{\pm}, T) per tijdseenheid¹.

$$R(t) = -\frac{d[X^{\pm}](t)}{dt} = -\frac{d[Y](t)}{dt} = \frac{d[S^{\pm}](t)}{dt} = \frac{d[T](t)}{dt} \quad (2.2)$$

Voor reactie (2.1) is de reactiesnelheid recht evenredig met de concentratie van de reagentia :

$$R(t) = k[X^{\pm}](t)[Y](t) \quad (2.3)$$

Vergelijking (2.3) wordt de snelheidsvergelijking genoemd en de evenredigheidsconstante k noemt men de snelheidsconstante van de ion-molecule-reactie. De orde van de reactie wordt gedefinieerd als de som van de exponenten van de concentratiefactoren in de snelheidsvergelijking en bedraagt twee in het geval van reactie (2.1).

Combinatie van vergelijking (2.2) en (2.3) levert :

$$\frac{d[X^{\pm}](t)}{dt} = -k[X^{\pm}](t)[Y](t) \quad (2.4)$$

Ingeval de concentratie van de ionen veel kleiner is dan die van de neutrale molecule kan $[Y]$ als constant worden beschouwd en zegt men dat de reactie van pseudo-eerste-orde is in $[X^{\pm}]$. Door integratie van vergelijking (2.4) bekomt men dan voor de snelheidsconstante k de volgende uitdrukking :

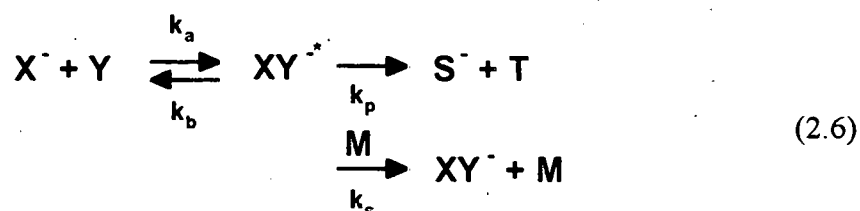
$$k = -\frac{1}{\tau[Y]} \ln \left(\frac{[X^{\pm}]_{t=\tau}}{[X^{\pm}]_{t=0}} \right) \quad (2.5)$$

met τ de reactietijd.

¹ In de notatie $[X^{\pm}]$ duiden de rechte haakjes op de concentratie van X^{\pm} ionen in het gasmengsel ionen+reactiegas+draaggas.

2.2 Algemeen reactiemechanisme voor ion-molecule-reacties

Het mechanisme van een ion-molecule-reactie kan algemeen geschreven worden als [MEO-79] :



De eerste stap in het reactiemechanisme is de vorming van een reactief intermediair $XY^{\cdot-}$. Dit proces gaat door met een snelheidsconstante k_a die het product is van de botsingsconstante k_c^1 en de reactie-efficiëntie ε^2 .

Het reactief intermediair kan enerzijds terug vervallen naar de reagentia en anderzijds hetzij door interne herstructurering aanleiding geven tot nieuwe producten, hetzij door botsing met een derde (neutraal) lichaam M leiden tot een stabiel associatieproduct. Het resultaat van de ion-molecule-reactie hangt in grote mate af van de onderlinge verhouding van de snelheidsconstanten k_a , k_b , k_p en k_s van de individuele processen.

De globale snelheidsconstante k_g voor de reactie $X^- + Y$ wordt gegeven door :

$$k_g = k_a \frac{k_p + k_s[M]}{k_b + k_p + k_s[M]} \quad (2.7)$$

Indien k_p veel groter is dan $k_s[M]$ hebben we te maken met een bimoleculaire reactie en is k_g drukonafhankelijk. Voor een snelle bimoleculaire reactie is $k_p \gg k_b$ waaruit volgt dat $k_g \cong k_a$. Een trage bimoleculaire reactie correspondeert met een grote waarde voor k_b of met de aanwezigheid van een energiebarrière (hetgeen een temperatuursafhankelijke reactie-efficiëntie impliceert).

¹ De botsingsconstante is de evenredigheidsconstante tussen de botsingsfrequentie van een ion X^- met een molecule Y en de concentratie van de molecule Y .

² De reactie-efficiëntie wordt gedefinieerd als de fractie van het aantal vangstbotsingen dat effectief leidt tot chemische reactie.

Ingeval $k_p \ll k_s[M]$ hebben we te maken met een associatiereactie. Bij lage drukken ($k_s[M] \ll k_b$) herleidt k_g zich tot :

$$k_g = \frac{k_a k_s [M]}{k_b} \quad (2.8)$$

waarbij de schijnbare tweede-orde snelheidsconstante k_g lineair varieert met de concentratie van het derde lichaam (i.e. met de druk). De reactie vertoont bijgevolg derde-orde gedrag met een snelheidsconstante $k_{3L} = k_a k_s / k_b$.

Bij hogere drukken neemt de snelheidsconstante k_g niet langer lineair toe met de druk en wordt finaal gelijk aan k_a .

2.3 Botsingslimiet voor de snelheidsconstante van een ion-molecule-reactie

Een ion dat in de richting van een apolaire neutrale molecule beweegt induceert in die molecule een elektrisch dipoolmoment. De geïnduceerde ion-dipoolpotential die hierdoor ontstaat zorgt ervoor dat de deeltjes tot elkaar worden aangetrokken. Afhankelijk van de waarde van de stootparameter en van hun initiële snelheid (op grote afstand) zullen de botsingpartners al dan niet voldoende dicht tot elkaar komen en voldoende lang bij elkaar blijven opdat er een chemische reactie zou kunnen plaatsvinden. Indien elke vangstbotsing leidt tot chemische reactie zegt men dat de reactie doorgaat aan de botsingslimiet.

De snelheidsconstante k kan worden beschouwd als het product van de botsingslimiet k_c en de reactie-efficiëntie ϵ .

Steunend op het pionierswerk van Langevin [LAN-05] werd door verschillende auteurs [VOG-54, GIO-58] een uitdrukking voor de botsingslimiet van de snelheidscon-

stante van de reactie tussen een ion en een apolaire molecule bepaald. Deze uitdrukking staat bekend als de formule van Langevin¹:

$$k_L = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (2.9)$$

Hierbij stellen q , α en μ respectievelijk de absolute waarde van de lading van het ion, de isotrope polariseerbaarheid van de neutrale molecule en de gereduceerde massa van het ion-molecule systeem voor. Alle grootheden zijn uitgedrukt in atomaire eenheden. Merk dat de Langevin-constante onafhankelijk is van de temperatuur.

Indien de molecule echter een permanente dipool heeft, neemt de aantrekkende potentiaal toe met een term afkomstig van de ion-permanente dipool interactie. Als gevolg hiervan zullen meer botsingen effectief leiden tot vangst. De botsingslimiet voor de reactie van een ion met een polaire molecule werd aanvankelijk afgeleid in de onderstelling dat de dipoolas met de verbindinglijn tussen ion en molecule een constante hoek θ maakt ($\theta = 0$: Locked Dipole Approximation - $\theta \neq 0$: Frozen Rotor Approximation). Hierop gebaseerd kwamen Su en Bowers [SU-73] tot een semi-empirische uitdrukking die bekend staat als de ADO-benadering voor de botsingslimiet (ADO staat voor *Average Dipole Orientation*):

$$k_{ADO} = \frac{2\pi q}{\sqrt{\mu}} \left[\sqrt{\alpha} + C\mu_D \sqrt{\frac{2}{\pi kT}} \right] \quad (2.10)$$

In deze uitdrukking is μ_D het permanent dipoolmoment van de molecule en C een experimenteel bepaalde variabele is die afhangt van α en μ_D . Er dient te worden opgemerkt dat door de aanwezigheid van een permanente dipool de botsingslimiet voor de snel-

¹ In de formules (2.9), (2.10) en (2.11) is de snelheidsconstante uitgedrukt in atomaire eenheden. Hierbij worden de lading en de massa van het elektron gelijk aan 1 gesteld. De lengte- en de tijdseenheid in het atomair eenhedenstelsel zijn respectievelijk de straal a_0 van de eerste Bohrse baan ($0,529 \cdot 10^{-8}$ cm) en de karakteristieke omwentelingstijd t_0 van het elektron op de eerste Bohrse orbitaal ($2,419 \cdot 10^{-17}$ s). Voor de berekening van de snelheidsconstante in SI-eenheden zijn volgende conversies vereist:

$\alpha(\text{a.e.}) = 0,1480 \cdot \alpha(10^{-30} \text{ m}^3)$; $\mu_D(\text{a.e.}) = 1,18 \cdot 10^{29} \mu_D(\text{C.m})$; $\mu(\text{a.e.}) = \mu(\text{u})/1863$;
 $k(\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 6,12 \cdot 10^{-9} \cdot k(\text{a.e.})$

heidsconstante temperatuursafhankelijk is geworden en toeneemt met dalende temperatuur.

Sinds de ADO theorie van Su en Bowers werden diverse theorieën ontwikkeld voor het bepalen van de botsingslimiet voor de snelheidsconstante van een reactie tussen een ion en een molecule met een permanente dipool. Voor een overzicht wordt verwezen naar Su [SU-79] en Ridge [RID-87]. Volgens verschillende auteurs [RID-87, HEN-87, HUE-96b] wordt de beste correspondentie met experimenteel bepaalde snelheidsconstanten bekomen met de geparametriseerde theorie van Su en Chesnavich die gebaseerd is op trajectberekeningen [SU-82]. Met deze theorie wordt de botsingslimiet k_{sc} gegeven door :

$$k_{sc} = 0,4767 \times X + 0,6200 \quad \text{voor } X \geq 2$$

$$k_{sc} = \frac{(X + 0,5090)^2}{10,526} + 0,9754 \quad \text{voor } X \leq 2 \quad (2.11)$$

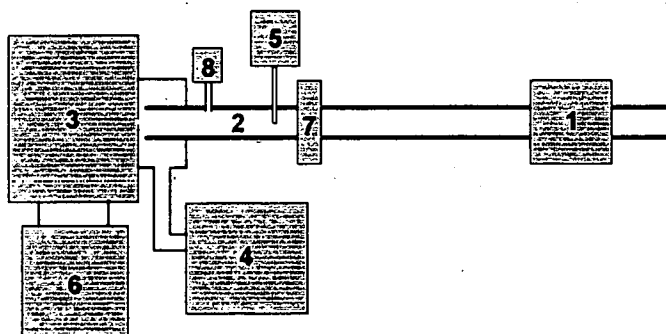
waarbij $X = \frac{\mu_D}{\sqrt{2\alpha k_B T}}$ met k_B de constante van Boltzmann.

2.4 De flowing afterglow-techniek

Voor de bepaling van de snelheidsconstante van ion-molecule-reacties in de gasfase zijn een groot gamma aan technieken voorhanden [FAR-88]. Voor onze metingen werd gebruik gemaakt van de *flowing afterglow*-techniek, één van de meest verbreide en productieve in zijn soort. Hoewel ontwikkeld in de jaren zestig [FER-69] wordt deze techniek tegenwoordig nog steeds frequent gebruikt voor de kinetische studie van ion-molecule-reacties [GRA-88].

Een schematische voorstelling van een *flowing afterglow*-opstelling wordt gegeven in figuur 2.1. Drie hoofdonderdelen kunnen onderscheiden worden : een ionenbron (1), een reactor (2) en een analyse- en detectiesysteem (3). Ionen geproduceerd in een ionenbron worden in een stromingsbuis naar de inlaatopening van een ionenmassaspectrometer gevoerd met een snelle inerte draaggasstroom (meestal He of Ar), opgewekt door middel van een rootspomp (4). Tussen de ionenbron en de massaspectrometer is

een aansluiting voorzien waarlangs het reactiegas in gecontroleerde hoeveelheden kan worden binnengebracht (5). In de zone tussen de reactiegasinlaat en de massaspectrometerinlaat kunnen de ionen reageren met het reactiegas.



- | | | | |
|---|---------------------------|---|---|
| 1 | ionenbron | 5 | reactiegasinlaat |
| 2 | stromingshuis (reactor) | 6 | pompsysteem voor vacuüm pompen van de detectiekamer |
| 3 | analyse- en detectiekamer | 7 | polariseerbaar rooster voor vluchttijdmetingen |
| 4 | rootspomp | 8 | druksensor |

Figuur 2.1 : Schematische voorstelling van een flowing afterglow-opstelling

Een kleine fractie van het gasmengsel komt via een inlaatlek (met een typische diameter van enkele tienden van een millimeter) de vacuümgepompte detectiekamer binnen. Het grootste deel van het gas wordt echter weggepompt door de rootspomp. Het neutraal gas dat de detectiekamer binnenkomt wordt weggepompt (6) terwijl de binnentredende bron- en productionen worden gefocuseerd, gescheiden door een quadrupool massafilter op basis van hun verhouding van massa tot lading, en gedetecteerd door een elektronenvermenigvuldiger. Het vacuüm in de detectiekamer moet beter zijn dan $5 \cdot 10^{-4}$ mbar om te vermijden dat ionen uit het massafilter verdwijnen door botsing met neutrale deeltjes waardoor de transmissie daalt.

De differentiaalvergelijking (2.4) kan eveneens geschreven worden als :

$$\frac{d[X^-]}{dt} = \frac{d[X^-]}{dz} \times \frac{dz}{dt} = -k[X^-][Y] \quad (2.12)$$

waarbij $dz/dt = v$ de snelheid van de ionen in de stromingsbuis is. Bij constante v kan vergelijking (2.12) na integratie herschreven worden als :

$$[X^-] = [X^-]_0 \exp\left(-\frac{kL}{v}[Y]\right) \quad (2.13)$$

waarbij L de lengte van de reactiezone voorstelt en $[X^-]_0$ de ionenconcentratie is ter hoogte van de massaspectrometerinlaat in afwezigheid van het reactiegas Y in de stromingsbuis.

Snelheidsconstanten kunnen dus gemeten worden door de afname van de intensiteit van het bronion X^- te registreren hetzij in functie van de binnengebrachte hoeveelheid van het reactiegas $[Y]$ bij een constante reactietijd hetzij in functie van de reactietijd (m.a.w. in functie van de reactielengte bij een constante snelheid van de ionen in de stromingsbuis) bij een constante reactiegasconcentratie in de reactor.

In een *flowing afterglow*-opstelling varieert de druk in de reactiezone doorgaans van 0,4 mbar tot enkele mbar. Een typische waarde voor de reactietijd bedraagt 10 ms. Aangezien de grootte-orde van een snelheidsconstante van een exotherme ion-moleculereactie 10^{-9} à 10^{-10} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bedraagt, zijn reactiegasconcentraties van 10^{11} à 10^{13} molecules cm^{-3} nodig om een afname van de intensiteit van het bronion over minimaal 2 grootte-orden te kunnen realiseren.

In de onderstelling dat de ionen naar de massaspectrometer worden geleid door een volledig ontwikkelde laminaire draaggasstroom en dat ze dezelfde radiale snelheidsverdeling vertonen als de neutrale draaggasatomen, kan de reactietijd worden bepaald uit de kennis van het buffergasdebiet, de druk in de reactor, de diameter van de stromingsbuis en de lengte van de reactiezone. Omtrent de geldigheid van deze onderstellingen bestaan echter verschillende meningen [ADA-75]. Bijgevolg vonden wij het belangrijk om de reactietijd experimenteel te bepalen en niet op basis van theoretische modellen af te leiden. Daartoe werd onze stromingsbuis voorzien van een polariseerbaar rooster (7) dat toeliet de reactietijd te meten (zie hoofdstuk 3).

De *flowing afterglow*-techniek wordt algemeen beschouwd als een zeer betrouwbare techniek voor de bepaling van ion-molecule-snelheidsconstanten. De volgende eigenschappen liggen aan de basis hiervan :

- Daar de productie- en de reactiezone van de ionen ruimtelijk gescheiden zijn kan er geen directe ionisatie of excitatie van het reactiegas in de ionenbron plaatsvinden. Bovendien wordt ervoor gezorgd dat de afstand tussen de ionenbron en de reactiegasinlaat voldoende groot is opdat de ionen, door botsing met de buffergasatomen, reeds gethermaliseerd zijn wanneer ze in de reactiezone komen.
- De ionenconcentraties in de reactor zijn meestal een factor 10^4 kleiner dan de reactiegasconcentraties. Bijgevolg voldoen de reacties aan de condities van pseudo-eerste-orde kinetiek en kan uit de relatieve afname van de intensiteit van het bronion een waarde voor de snelheidsconstante worden bepaald. Kennis van de absolute concentraties van de ionen in de stromingsbuis is dus niet vereist. Als gevolg van deze grote verhouding tussen reactiegas- en ionenconcentratie kunnen er bovendien geen reacties optreden tussen de bronionen en de neutrale reactieproducten.

De *flowing afterglow*-techniek bezit echter ook een aantal nadelen :

- Indien meerdere bronionen aanwezig zijn is het soms zeer moeilijk om de herkomst van de verschillende productionen na te gaan. Een mogelijke oplossing van dit probleem bestaat in het wijzigen van de verhoudingen van de bronionenconcentraties door de ionenbronparameters te veranderen. Zoals blijkt uit hoofdstuk vier omtrent de meetresultaten is dit echter geen triviale oplossing.
- Er is geen mogelijkheid om de massadiscriminatie van het analyse- en detectiesysteem na te gaan zodat in het geval van meerdere reactiekanalen de bijdrage van elk kanaal moeilijk kan worden ingeschat.

Het meten van betrouwbare snelheidsconstanten met de *flowing afterglow*-techniek vereist echter een gedetailleerde analyse van het transport van de ionen in de stromingsbuis.

Dit probleem werd aangepakt door verschillende auteurs en vereist een goede kennis van het stromingsmechanisme in de stromingsbuis.

2.5 Karakterisatie van het stromingsmechanisme in de stromingsbuis.

De gasstroom door een buis wordt gekarakteriseerd aan de hand van een dimensieloze parameter K (*getal van Knudsen*) die de verhouding aangeeft van de diameter D van de buis tot de gemiddelde vrije weglengte λ van de gasmoleculen [ROT-76].

$$K = \frac{D}{\lambda} \quad (2.14)$$

Al naar gelang de waarde van K (zie tabel 2.1) spreekt men van moleculaire, intermediaire of viskeuze stroming. Bij moleculaire stroming ondergaan de gasdeeltjes onderling nauwelijks botsingen en wordt de stroming bepaald door botsingen met de wanden van de buis. Viskeuze stroming echter wordt wel bepaald door botsingen van de deeltjes onderling die zich als een viskeus medium gedragen dat aan de wetten van de hydrodynamica voldoet.

$K > 110$	viskeuze stroming
$1 < K < 110$	intermediaire stroming
$K < 1$	moleculaire stroming

Tabel 2.1 : Indeling van de gasstroming volgens het getal van Knudsen.

Binnen het viskeuze stromingsregime kunnen we nog een onderscheid maken tussen laminaire en turbulente stroming. De grens tussen deze twee stromingstypes wordt aangegeven door het dimensieloos *getal van Reynolds* R_e dat afhankelijk is van het type gas (molaire massa M (kg mol^{-1})), viscositeit η (N s cm^{-2}), de temperatuur T (K), de diameter D (cm) van de buis en het gasdebiet Q ($\text{Pa cm}^3 \text{ s}^{-1}$) door de buis :

$$R_e = \frac{4M}{\pi R_o T \eta} \frac{Q}{D} \quad (2.15)$$

R_0 is de ideale gasconstante en bedraagt $8,314 \text{ J K}^{-1}$. Voor $R_e > 2100$ hebben we te maken met turbulente stroming, $R_e < 1100$ correspondeert met een laminaire stroming [ROT-76]. Van een volledig ontwikkelde laminaire viskeuze gasstroming door een cilindrische buis met straal a (cm) en lengte L (cm) kan worden aangetoond dat ze voldoet aan de formule van Poiseuille :

$$Q = \frac{\pi a^4}{8\eta L} \bar{p} \Delta p \quad (2.16)$$

Hierbij stellen \bar{p} en Δp (mbar) respectievelijk de gemiddelde druk in en het drukverschil over de stromingsbuis voor. Poiseuille-stroming wordt gekenmerkt door een parabolisch snelheidsprofiel :

$$v(r) = 2v_0 \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \quad (2.17)$$

waarbij v_0 de gemiddelde gassnelheid (cm/s) in de buis is en gegeven wordt door :

$$v_0 = \frac{Q}{\pi a^2 \bar{p}} \quad (2.18)$$

De snelheid van de gasmoleculen is maximaal op de as van de buis en bedraagt er tweemaal de gemiddelde gassnelheid in de buis. Bij de afleiding van de formule voor Poiseuille-stroming werd ondersteld dat de snelheid van de moleculen aan de wand van de buis nul is. In de praktijk echter is de snelheid aan de wand verschillend van nul tengevolge van zogenaamde *slip flow* [ROT-76] en wordt formule (2.17) gemodificeerd tot :

$$v(r) = 2v_0 \frac{\left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 + 2 \frac{s}{a} \right)}{1 + 4 \frac{s}{a}} \quad (2.19)$$

waarbij $s = s'/p$ en s' de drukonafhankelijke slipcoëfficiënt wordt genoemd, die afhankelijk is van de aard van het gas en de ruwheid van de wand van de buis [BOL-70].

Voor *flowing afterglow*-experimenten wordt meestal in omstandigheden gewerkt waar *slip flow* minimaal is en de gasstroming volledig ontwikkeld is.

2.6 Transport van ionen in de stromingsbuis

Introductie van de ionen in onze experimentele opstelling gebeurt meestal op de as van de stromingsbuis. Naast beweging door convectie ondergaan de ionen tevens diffusie als gevolg van radiale en axiale concentratiegradiënten. De evolutie van de ionen in de stromingsbuis wordt beschreven aan de hand van de continuïteitsvergelijking :

$$\frac{\partial [X^-]}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} + \left(\frac{\partial [X^-]}{\partial t} \right)_r \quad (2.20)$$

waarbij $\left(\frac{\partial [X^-]}{\partial t} \right)_r$ staat voor de concentratieverandering per tijdseenheid als gevolg van

vorming of verlies van $[X^-]$ -ionen; \vec{J} staat voor de stroomdichtheid van de ionen en wordt gegeven door :

$$\vec{J} = [X^-] \vec{v}_p - D \nabla [X^-] \quad (2.21)$$

De eerste en de tweede term van het rechterlid van formule (2.21) stellen respectievelijk de bijdrage tot \vec{J} door convectie (\vec{v}_p is de snelheid van de ionen in de stromingsbuis) en door diffusie voor (D is de diffusiecoëfficiënt van X^- in het buffergas).

Aangezien de convectiesnelheid \vec{v}_p enkel een z-component heeft ($v_p(r,z)$),

$\frac{\partial [X^-]}{\partial t}$ onder stationaire voorwaarden gelijk is aan nul en $\left(\frac{\partial [X^-]}{\partial t} \right)_v$ zich herleidt tot

$-k[X^-][Y]$ ingeval enkel ion-molecule-reacties in rekening worden gebracht (k is de snel-

heidsconstante en $[Y]$ is de concentratie van het reactiegas), kan vergelijking (2.20) in cilindercoördinaten worden geschreven als :

$$v_p(r, z) \frac{\partial [X^-]}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial [X^-]}{\partial r} \right) + D \frac{\partial^2 [X^-]}{\partial z^2} - k [X^-] [Y] \quad (2.22)$$

De term in het linkerlid en de drie termen in het rechterlid zijn respectievelijk toe te schrijven aan convectie, radiale diffusie, axiale diffusie en chemische reactie met een reactiegas Y.

In de veronderstelling dat de ionen dezelfde parabolische snelheidsverdeling aannemen als die van het gas dat hen naar de massaspectrometer voert, is deze differentiaalvergelijking niet analytisch oplosbaar en kan de oplossing slechts worden benaderd [FER-69, BOL-70, BOH-73]. In experimenten waarbij met behulp van speciaal ontwikkelde, radiaal verplaatsbare Langmuir-probes de vluchtijd van een He *flowing afterglow* werd bepaald, kwamen Adams et al. [ADA-75] echter tot de conclusie dat de plasma-vluchtijd, in tegenstelling tot die van het neutrale draaggas, geen radiale afhankelijkheid vertoont. Als verklaring hiervoor stelden zij voorop dat de ionen, als gevolg van de thermische beweging, voortdurend wijzigingen ondergaan van hun radiale positie (random walk) en dus ook van hun axiale snelheidscomponente, aangezien deze bepaald wordt door de parabolische draaggassnelheidsverdeling. Ten gevolge van dit uitmiddingsproces is de ionensnelheid homogeen over de doorsnede van de buis.

Rekening houdend met die r-onafhankelijkheid van de ionensnelheid kan de continuïteitsvergelijking op een eenvoudige manier worden opgelost via scheiding van de veranderlijken :

$$[X^-] = R(r)Z(z) \quad (2.23)$$

Substitutie van (2.23) in de continuïteitsvergelijking (2.22) en deling van beide leden van (2.23) door $[X^-]$ levert na herschikking :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{D}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} - \frac{v_p}{Z} \frac{\partial Z}{\partial z} = k[Y] \quad (2.24)$$

In de veronderstelling dat het reactiegas homogeen verdeeld is over de stromingsbuis is het linkerlid van deze vergelijking constant voor alle waarden van r en z en moeten noodzakelijkerwijs de r -afhankelijke term en de som van de z -afhankelijke termen constant zijn :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R}{\partial r} \right) = -\alpha^2 \quad (2.25)$$

$$\frac{D}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} - \frac{v_p}{Z} \frac{\partial Z}{\partial z} = D\alpha^2 + k[Y] \quad (2.26)$$

Men kan bewijzen dat de radiale vergelijking zich herleidt tot de algemene Besselvergelijking van nulde orde met als oplossing $J_0(\alpha r)$. Deze oplossing voldoet slechts aan de randvoorwaarde $R(a)=0$ voor discrete waarden van α , nl. $\alpha=\lambda_i/a$ met λ_i de i -de wortel van de nulde-orde Besselfunctie J_0 en a de straal van de stromingsbuis [McD-73]. De oplossingen van vergelijking (2.25) worden dus gegeven door :

$$R_i(r) = J_0 \left(\frac{\lambda_i}{a} r \right) \quad (2.27)$$

Met de bepaling van $\alpha = \lambda_i/a$ herleidt het transversaal gedeelte van de vergelijking zich tot het oplossen van een eenvoudige tweede orde differentiaalvergelijking met als karakteristieke vergelijking :

$$Dx^2 - v_p x - \left(\frac{D\lambda_i^2}{a^2} + k[Y] \right) = 0 \quad (2.28)$$

De algemene oplossing van deze differentiaalvergelijking heeft de vorm :

$$Z_i(z) = C_1 \exp(x_- z) + C_2 \exp(x_+ z) \quad (2.29)$$

waarbij :

$$x_{+,-} = \frac{v_p \pm \sqrt{v_p^2 + \frac{4\lambda_i^2 D^2}{a^2} + 4k[Y]D}}{2D} \quad (2.30)$$

Aangezien $\exp(x_+ z)$ divergeert voor grote z -waarden wordt $C_2 = 0$ gesteld en heeft $Z_i(z)$ de vorm :

$$Z_i(z) = C_1 \exp\left(\frac{v_p}{2D} \left[1 - \left(1 + \frac{4D^2 \lambda_i^2}{a^2 v_p^2} + \frac{4k[Y]D}{v_p^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] z\right) \quad (2.31)$$

De algemene oplossing van de continuïteitsvergelijking is een lineaire combinatie van de verschillende modes :

$$[X^-] \propto \sum_{j=1}^{\infty} A_j R_j(r) Z_j(z) \quad (2.32)$$

Daar $\lambda_j^2 \gg \lambda_1^2$ ($j > 1$) herleidt deze oplossing zich snel tot de fundamentele mode ($\lambda = \lambda_1$), zodat het ionenconcentratieprofiel in de stromingsbuis een Besselvorm aanneemt en $[X^-]$ gegeven wordt door :

$$[X^-](r, z) = [X^-]_{\text{inl}} J_0\left(\lambda_1 \frac{r}{a}\right) \exp\left(\frac{v_p}{2D} \left[1 - \left(1 + \frac{4D^2 \lambda_1^2}{a^2 v_p^2} + \frac{4k[Y]D}{v_p^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] z\right) \quad (2.33)$$

waarbij $[X^-]_{\text{inl}}$ de concentratie aan negatieve ionen is ter hoogte van de reactiegasinlaat.

Afhankelijk van de ionenconcentratie in de stromingsbuis hebben we te maken met vrije diffusie ($[X^-] < 10^7$ ionen/cm³) of met ambipolaire diffusie ($[X^-] > 10^8$ ionen/cm³) [McD-73]. Ambipolaire diffusie is het gevolg van een verschillende diffusiecoëfficiënt van positieve (D_+) en negatieve (D_-) ladingsdragers. Daar de ladingsdragers met de grootste diffusiecoëfficiënt sneller naar de wand toe bewegen, ontstaat er een ambipolair

elektrisch veld dat de snelste ladingsdragers afremt en de traagste versnelt. Het verschijnsel is het grootst ingeval de negatieve ladingsdragers elektronen zijn, dit omwille van hun grote diffusiecoëfficiënt. Indien de concentraties aan ladingsdragers niet voldoende groot zijn is het elektrisch veld te klein om de vrije diffusie van de ladingsdragers te beïnvloeden. De bronionen in onze experimenten werden meestal gevormd door dissociatieve aanhechting aan sterk elektronegatieve gassen. Daar dit een zeer efficiënt proces is (de snelheidsconstante voor elektronenaanhechting $k \sim 10^{-8}$ à 10^{-7} $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) en daar de ionenmoedergasconcentraties relatief groot zijn ($\sim 10^{11}$ molecules cm^{-3}) wordt niet verwacht dat er nog elektronen zullen voorkomen in de reactiezone. Ingeval het plasma enkel opgebouwd is uit positieve en negatieve ionen wordt de ambipolaire diffusiecoëfficiënt D_a gegeven door [MAS-88] :

$$D_a = \frac{\mu_+ D_- + \mu_- D_+}{\mu_+ + \mu_-} \quad (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \quad (2.34)$$

waarbij μ_+ en D_+ (μ_- en D_-) respectievelijk de mobiliteit en de vrije diffusiecoëfficiënt voorstellen van de positieve (negatieve) ladingsdragers.

Gezien verwacht wordt dat de ionen in de reactiezone zeer snel gethermaliseerd zijn, kan de vrije diffusiecoëfficiënt voor de ionen worden bepaald uit de Einstein-relatie :

$$qD_{\pm} = \mu_{\pm} kT \quad (2.35)$$

met q de absolute waarde van de lading van het ion, k de constante van Boltzmann, T de temperatuur (K) en

$$\mu_{\pm}(T, P) = \mu_{\pm,0} \frac{1013,25}{P} \frac{T}{273,16} \quad (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (2.36)$$

waarbij $\mu_{\pm,0}$ de gereduceerde mobiliteit van de ionen in het buffergas is en P de druk in de stromingsbuis (mbar).

In de onderstelling dat de ionen in de reactiezone reeds dezelfde temperatuur hebben aangenomen als het omringende gas wordt formule (2.34) vereenvoudigd tot :

$$D_a = 2 \frac{D_- D_+}{D_- + D_+} \quad (2.37)$$

2.7 Methode voor het afleiden van de snelheidsconstante

Indien we nu in formule (2.33) voor de ionen op de as ($r = 0$) de term $(1+x)^{1/2}$ ontwikkelen in een McLaurin-reeksontwikkeling bekomen we voor de oplossing van $[X^-]$ ter hoogte van de massaspectrometerinlaat de volgende gedaante :

$$[X^-] = [X^-]_{\text{inl}} \exp\left(-\left[F_1 + F_2 \frac{k[Y]}{v_p} + F_3 \frac{k^2[Y]^2}{v_p^2} + \dots\right]L\right) \quad (2.38)$$

waarbij :

$$F_1 = \frac{D\lambda_1^2}{a^2 v_p} - \frac{D^3 \lambda_1^3}{a^4 v_p^3} + \dots \quad (2.39)$$

$$F_2 = 1 - \frac{2D^2 \lambda_1^2}{a^2 v_p^2} + \frac{6D^4 \lambda_1^4}{a^4 v_p^4} + \dots \quad (2.40)$$

Uit de oplossing van de transversale vergelijking in het geval axiale diffusie niet optreedt (m.a.w. verwaarlozen van de term in x^2 in formule (2.28)) volgt dat de tweede en volgende termen in het rechterlid van F_1 en F_2 , alsook de termen in $[Y]^2$, $[Y]^3$, enz ... het gevolg zijn van het optreden van axiale diffusie.

Verwaarlozen we de term in $[Y]^2$, $[Y]^3$, ... en noemen we $[X^-]_0$ en $[X^-]$ respectievelijk de ionenconcentratie ter hoogte van de massaspectrometerinlaat zonder en met toevoeging van reactiegas Y, dan wordt de relatie tussen die twee concentraties gegeven door :

$$[X^-] = [X^-]_0 \exp\left(-F_2 \frac{k[Y]L}{v_p}\right) = [X^-]_0 \exp(-F_2 k[Y]\tau) \quad (2.41)$$

met τ de reactietijd van de ionen in de stromingsbuis. Door nu $\ln\left(\frac{[X^-]}{[X^-]_0}\right)$ uit te zetten in functie van de concentratie van het reactiegas Y wordt een rechte bekomen met richtingscoëfficiënt $-F_2 k\tau$.

Uit hoofdstuk 3 zal blijken dat in de praktijk voor onze experimenten de waarde van $F_2 \cong 1$ en dat we bijgevolg de rol van axiale diffusie kunnen verwaarlozen.

Ingeval de reactiegasconcentratie in de stromingsbuis wel kan worden gevarieerd maar niet absoluut kan worden bepaald (zoals aanvankelijk het geval was voor HNO_3 bij de studie van Cl_n^- , I_n^- en CO_4^- met HNO_3) kan voor de bepaling van de snelheidsconstante k gebruik gemaakt worden van een referentiereactie $X_{\text{ref}}^- + Y \rightarrow \text{reactieproducten}$ waarvan de snelheidsconstante k_{ref} goed gekend is. Er geldt immers :

$$[X_{\text{ref}}^-] = [X_{\text{ref}}^-]_0 \exp(-F_{2,\text{ref}} k_{\text{ref}} [Y]\tau) \quad (2.42)$$

Door verwaarlozen van de bijdrage van axiale diffusie ($F_2 \cong F_{2,\text{ref}} \cong 1$) en delen van vergelijking (2.41) door vergelijking (2.42) bekomen we de volgende betrekking die onafhankelijk is van de absolute concentratie van het reactiegas en van de reactietijd :

$$\ln\left(\frac{[X^-]}{[X^-]_0}\right) = \frac{k}{k_{\text{ref}}} \ln\left(\frac{[X_{\text{ref}}^-]}{[X_{\text{ref}}^-]_0}\right) \quad (2.43)$$

Uit de richtingscoëfficiënt van de rechte die $-\ln\left(\frac{[X^-]}{[X^-]_0}\right)$ voorstelt in functie van

$-\ln\left(\frac{[X_{\text{ref}}^-]}{[X_{\text{ref}}^-]_0}\right)$ bij verschillende waarden van de reactiegasconcentratie kan dan onmid-

dellijk de waarde voor k afgeleid worden.

In de continuïteitsvergelijking werd in de term $\left(\frac{\partial[X^-]}{\partial t}\right)_r$ enkel rekening gehou-

den met het optreden van ion-molecule-reacties. Daar we in de reactiezone echter te maken hebben met een neutraal plasma van positieve en negatieve ionen (de saturatiestroom voor een positief gepolariseerde inlaatplaat is even groot als de saturatiestroom voor een negatief gepolariseerde inlaatplaat) moet ook worden nagegaan of er geen verlies van ionen mogelijk is via binaire ion-ion recombinitie. Uit een compilatie van Smith en Adams [SMI-83], waarin zij de in hun FALP-instrument gemeten recombinitiecoëfficiënten α_r van eenvoudige atomaire en moleculaire ionenparen alsook van ingewikkelde clusterionenparen vermelden, blijkt dat deze variëren tussen $3,9 \cdot 10^{-8}$ en $9,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ ion}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ondanks deze vrij hoge waarden is de bijdrage van dit proces zeer klein als gevolg van de lage ionenconcentraties in de stromingsbuis. Een bovenlimiet voor het verlies aan negatieve ionen door ion-ion recombinitie kan worden bekomen door te onderstellen dat de ionen tijdens het transport niet naar de wand van de buis diffunderen. Indien de concentratie aan negatieve en positieve ionen ter hoogte van de reactiegasinlaat gelijk is en gegeven wordt door $[n]_0$, wordt de ionenconcentratie $[n]_r$ na een reactietijd τ (m.a.w. ter hoogte van de massaspectrometerinlaat) gegeven door :

$$[n]_r = \frac{[n]_0}{1 + \alpha_r \tau [n]_0} \quad (2.44)$$

Voor een maximale waarde voor α_r en $[n]_0$ van respectievelijk $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ ion}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en $10^7 \text{ molecules cm}^{-3}$ (zie hoofdstuk 2, paragraaf) en een typische reactietijd van 10 ms gaat slechts één procent van de ionen verloren door ion-ion recombinitie.

2.8 Conclusie

In dit werk wordt gebruikt gemaakt van de *flowing afterglow*-methode voor het bepalen van de snelheidsconstante van ion-molecule-reacties. Aangezien onze laboratoriumopstelling gekenmerkt wordt door een vaste reactiegasinlaat, kan de snelheidsconstante in eerste instantie worden afgeleid met behulp van formule (2.13) uit de afname van het bronionensignaal in functie van de reactiegasconcentratie bij een vaste reactietijd.

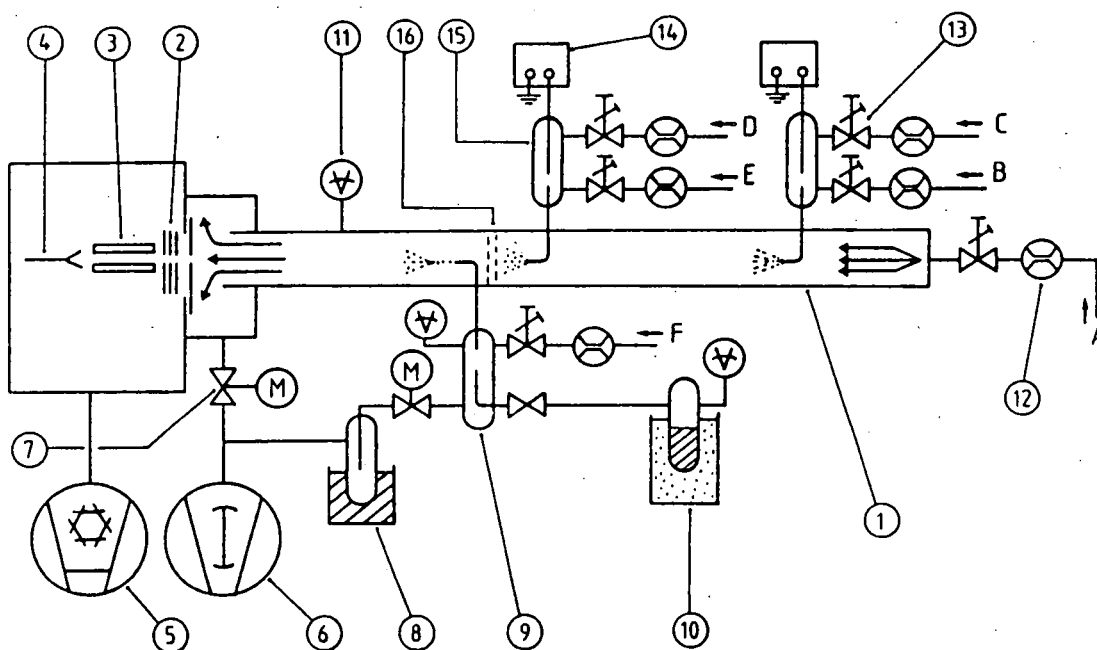
Een correcte interpretatie van de meetresultaten vereist echter dat naast chemische reactie ook axiale en radiale diffusie van de bronionen in de stromingsbuis in rekening gebracht worden bij de afleiding van de snelheidsconstante. Uit de oplossing van de transportvergelijking van de bronionen in de stromingsbuis volgt de nauwkeuriger formule (2.41) voor de snelheidsconstante. In het volgend hoofdstuk zullen we echter aantonen dat voor de specifieke afmetingen van onze opstelling en voor onze meetcondities deze ingewikkelder betrekking herleid kan worden tot de eenvoudige betrekking (2.13).

HOOFDSTUK 3 : DE LABORATORIUMOPSTELLING

Om de uitvoerbaarheid van reactieschema's voor de concentratiebepaling van stratosferische minderheidsgassen met de ACIMS-methode na te gaan werd een *flowing afterglow*-laboratoriumopstelling gebouwd voor de kinetische studie van ion-moleculereacties. De *flowing afterglow*-methode voor het bepalen van de snelheidsconstante van ion-moleculereacties werd reeds besproken in een vorig hoofdstuk. In dit hoofdstuk zullen de specifieke onderdelen van onze opstelling systematisch aan bod komen. In de loop van het onderzoek werden vaak wijzigingen aan de opstelling doorgevoerd (verandering van het pompsysteem van de detectiekamer, gebruik van verschillende ionenbronnen al naar gelang de aard van de te produceren ionen, wijziging van het reactiegasinlaatsysteem, ...) maar het globale concept bleef steeds bewaard. Alvorens de verschillende onderdelen van de opstelling meer in detail te bespreken wordt in figuur 3.1 een schematisch totaalbeeld van de laboratoriumopstelling voorgesteld in de configuratie die gebruikt werd voor het bestuderen van de reacties van Cl_n^- , I_n^- en CO_4^- -ionen met HNO_3 .

Zoals we reeds vermeldden in hoofdstuk twee bestaat het principe van de meetopstelling hierin dat ionen geproduceerd in een ionenbron via een stromingsbuis naar de inlaatopening van de massaspectrometer gevoerd worden door middel van een inerte gasstroom die onderhouden wordt door een rootspomp. Op een vaste afstand van de massaspectrometerinlaat wordt een reactiegas binnengebracht waarmee de bronionen op weg naar de massaspectrometer reageren. De reactietijd wordt bepaald door de aanwezigheid van een polariseerbaar rooster net voor de reactiegasinlaat. Snelheidsconstanten van ion-moleculereacties worden bekomen door de afname van de bronionen te registreren in functie van de concentratie van het reactiegas in de stromingsbuis (zie hoofdstuk twee).

In hetgeen volgt zullen de diverse onderdelen van de opstelling (ionenbronnen, stromingsbuis, reactiegasinlaat, detectiekamer en vluchttijdmeetsysteem) achtereenvolgens aan bod komen.



- | | |
|---|---|
| (A) draaggasinlaat (Ar) | (6) rootspomp |
| (B) ionenmoedergasinlaat (O_2+CO_2) | (7) motorgestuurde kraan |
| (C) verdunningsgasinlaat (Ar) | (8) vloeibare stikstof trap |
| (D) ionenmoedergasinlaat (Ar+Cl ₂ of Ar+CH ₃ I) | (9) HNO ₃ -verdunningskamertje |
| (E) verdunningsgasinlaat (Ar) | (10) HNO ₃ -reservoir |
| (F) verdunningsgasinlaat (Ar) | (11) druksensor |
| (1) stromingsbuis | (12) debietmeter |
| (2) lensstelsel | (13) tweede ionenbron |
| (3) quadropoolstaven | (14) ionenbronvoeding |
| (4) spiraltron detector | (15) eerste ionenbron |
| (5) cryopomp | (16) rooster |

Fig. 3.1 : Schematisch totaalbeeld van de laboratoriumopstelling in de configuratie die gebruikt werd voor het bestuderen van de reacties van Cl_n^- , I_n^- en CO_4^- -ionen met HNO_3 .

3.1 Ionenbronnen

Voor de productie van de moederionen werd gebruik gemaakt van vier verschillende types ionenbronnen die hier in chronologische volgorde van gebruik beschreven worden. Bij de validatie van het instrument (zie paragraaf 4.1) werd een eerste type ho-

ge-druk-filamentbron gebruikt voor de productie van halogeenionen. Bij het bestuderen van de ion-molecule-reacties van Cl_n^- , I_n^- en CO_4^- met HNO_3 werd een ontladingsbron gebruikt met als bedoeling de vluchtsituatie zo goed mogelijk te simuleren. Bij de absolute bepaling van de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 werden Cl^- -ionen geproduceerd via dissociatieve aanhechting aan CCl_4 van elektronen geëmitteerd door een filament in de stromingsbuis. Tenslotte werd voor de vorming van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ionen gebruik gemaakt van een tweede type hoge-druk-filamentbron voorzien van een H_2O -inlaat na het filament. Hierbij werden $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ionen geproduceerd door een associatiereactie van Cl^- met H_2O in de aanwezigheid van een derde lichaam (Ar).

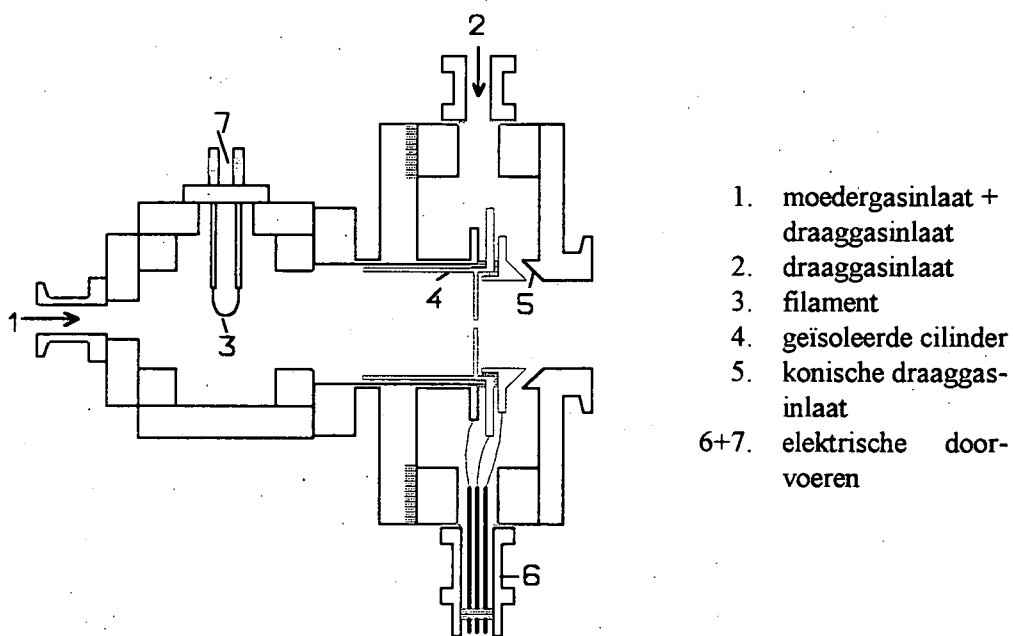
3.1.1 De hoge-druk-filamentbron type I

Deze ionenbron werd gebruikt voor de productie van atomaire halogeenionen bij de validatie van de laboratoriumopstelling. In deze bron worden de negatieve atomaire halogeenionen gevormd door dissociatieve elektronenaanhechting aan elektronegatieve gassen AB van elektronen die geëmitteerd worden door een filament :



Om de ionenproductie stabiel te houden wordt de elektronenemissiestroom gemeten tussen het filament en de structuur en constant gehouden door middel van een regelsysteem. Hierbij wordt de gewenste emissiestroom ingesteld en wordt de filamentspanning door het terugkoppelsysteem zo geregeld dat de gemeten emissiestroom met de ingestelde correspondeert. Het systeem laat emissiestromen van enkele μA tot 2 mA toe.

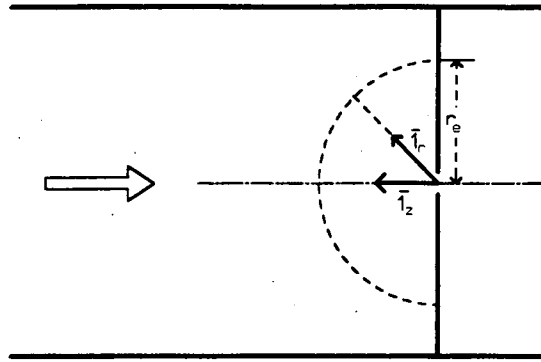
Zoals blijkt uit figuur 3.2 is het filament ingebouwd in een lichaam dat een combinatie is van een kubus en een cilinder met een inwendige diameter D van 35 mm. Het grondvlak van de cilinder vormt de scheiding tussen de bron en de stromingsbuis en is voorzien van een kleine opening met een diameter van 2 mm. Het totaal volume van de bron bedraagt ongeveer 100 cm^3 . Centraal in de kubus, op een afstand L van ongeveer 8,5 cm van het gaatje, bevindt zich het van een thoriumlaagje voorzien irridium filament.



Figuur 3.2 : Schematische voorstelling van de hoge-druk-filamentbron gebruikt voor de validatie van de lage-druk-opstelling.

Naast kleine hoeveelheden van het ionenmoedergas AB stroomt een deel van het draaggas dat de ionen naar de massaspectrometer voert door de ionenbron. Via deze gasstroming worden de ionen uit de bron naar de stromingsbuis geleid. Als gevolg van de kleine conductantie van de opening tussen bron en stromingsbuis correspondeert een typisch draaggasdebiet Q_D van 200 sccm^1 door de bron met een druk P van $6,66 \text{ mbar}$ in de bron. Een ruwe schatting van de verblijftijd van de ionen in de bron kan worden bekomen door gebruik te maken van een eenvoudig model voor een gasstroming door een opening met kleine diameter. Dit model stelt dat de macroscopische stroomlijnen op enkele diameters afstand van de opening loodrecht staan op een hemisfeer met als middelpunt het centrum van die opening.

¹ Het gasdebiet Q wordt gedefinieerd als $Q = d(PV)/dt$ en is dus bij constante druk gelijk aan het product van de druk en het volumedebiet dV/dt . Q wordt meestal uitgedrukt in sccm (standaard kubieke cm per minuut). De sccm -eenheid correspondeert met een volumedebiet van 1 cm^3 per minuut bij standaard condities van druk en temperatuur ($1013,25 \text{ mbar}$ en $273,16 \text{ K}$).



Figuur 3.3 : Configuratie van het uitstroomlek in de ionenbron.

Voor de snelheid van het gas \bar{v}_p geldt dan de volgende betrekking :

$$\bar{v}_p = -\frac{S}{2\pi r^2} \bar{I}_z \quad (3.2)$$

met $S = \frac{Q_D}{P} = 507 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ en r (cm) de afstand tot het gaatje.

Op grote afstand van het gaatje wordt de gassnelheid \bar{v}_B gegeven door :

$$\bar{v}_B = -\frac{4S}{\pi D^2} \bar{I}_z \quad (3.3)$$

In de onderstelling dat de ionen dezelfde snelheid hebben als het draaggas dat hen meevoert is voor de ionen op de as $|v_p|$ gelijk aan $|v_B|$ op een afstand r_e van 1,24 cm.

De afschatting voor de verblijftijd t wordt derhalve gegeven door :

$$t = \frac{(L - r_e)\pi D^2}{4S} + \int_0^{r_e} \frac{2\pi r^2}{S} dr \cong 50 \text{ ms} \quad (3.4)$$

Het grootste deel van het draaggas voor de ionen in de reactiezone stroomt echter via een conisch inlaatstuk de stromingsbuis binnen. Kubus, cilinder en conisch inlaatstuk zijn

geïsoleerd van elkaar en van de stromingsbuis opgesteld. Op die geïsoleerde onderdelen kan een spanning worden aangebracht om de ionentransmissie te optimaliseren (om verlies van ionen door diffusie naar de wand van de bron tegen te gaan). Experimenteel is echter gebleken dat convectie het dominerend ionentransportmechanisme is in de bron en dat polarisatie van de diverse onderdelen weinig invloed heeft. Daarom werden bij de studie van de ion-molecule-reacties de geïsoleerde onderdelen op nulpotentialaal gehouden.

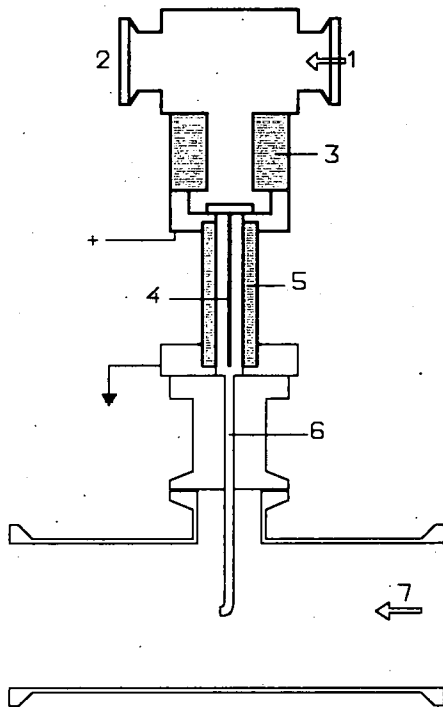
3.1.2 De ontladingsbron (DIS)

Voor de productie van polychloride- en polyjodide-ionen (Cl_n^- en I_n^-) werd geopteerd voor een ontladingsbron vermits dit een efficiënte bron is voor integratie in een ballongedragen instrument (zie paragraaf 4.2). De bron is voorgesteld in figuur 3.4 en bestaat uit een dun glazen buisje (3 mm binnendiameter) waarin een roestvrij stalen naald is gemonteerd die als anode fungeert voor de ontlading. Het glazen buisje is vastgemaakt op een flensstelsel dat toelaat het geheel te monteren op de stromingsbuis. Door de bron loopt een inerte gasstroom (Ar) die kleine hoeveelheden van het moedergas van de bronionen bevat. De ionen worden gevormd in een DC-gasontlading die opgewekt wordt door een hoogspanning aan te brengen tussen de naald en het metalen lichaam van de bron dat via de stromingsbuis geaard is. De in de ontlading geproduceerde ionen worden dan via een metalen verlengbuisje (binnendiameter 2 mm, lengte 6 cm) in de stromingsbuis geïnjecteerd. Voor de productie van chloride-ionen werd een gasmengsel van 1000 ppm Cl_2 in Ar gebruikt. Voor de vorming van jodide-ionen werd een mengsel van 1000 ppm methyljodide (CH_3I) in Ar aangewend.

Voor de studie van de ion-molecule-reacties van Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 werd gebruik gemaakt van meerdere configuraties van de ontladingsbron. De bronconfiguratie die voorgesteld wordt in figuur 3.4 wordt aangeduid als **configuratie A**.

Teneinde de druk in de bron te verhogen werd tussen het glazen buisje en het verlengstukje (respectievelijk aangeduid met nr. 5 en nr. 6 in figuur 3.4) een supplementair cilindrisch roestvrij stalen verlengstuk aangebracht met binnendiameter 2 mm en

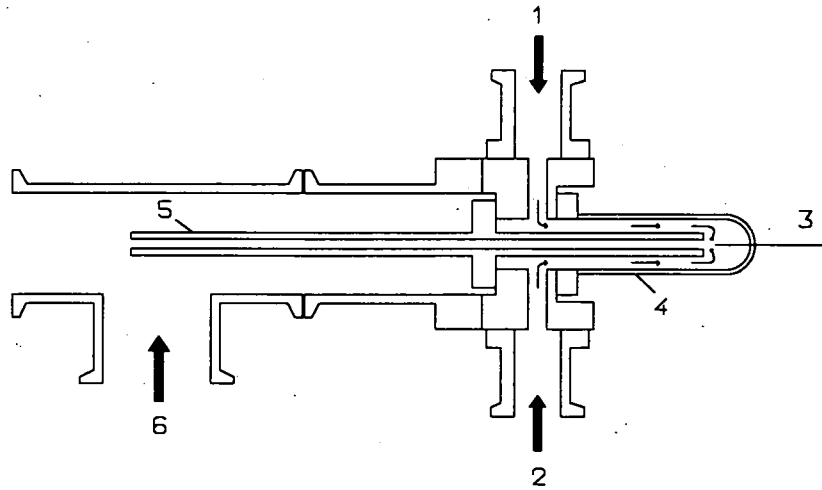
lengte 10 cm. De combinatie van configuratie A en dit verlengstuk wordt **configuratie B** genoemd.



1. Aansluiting debietmeter voor het moedergas van de bronionen
2. aansluiting drukmeter
3. isoleerstuk
4. concentrisch opgehangen naald waarop hoogspanning wordt gezet
5. glazen buis (diameter 3 mm)
6. verlengstuk waarlangs de ionen naar de stromingsbuis worden geleid
7. inerte gasstroom in de stromingsbuis die de ionen meevoert

Figuur 3.4 : Schematische voorstelling van de ontladingsbron die werd gebruikt voor de productie van Cl_n^- - en I_n^- -ionen (configuratie A).

Finaal werden er een reeks metingen uitgevoerd met het prototype van de ontladingsbron die bij de eerste ballonvlucht van het MACSIMS-instrument werd geïmplementeerd. Deze bron werd aan het uiteinde van de stromingsbuis gemonteerd en wordt aangeduid als **configuratie C**. Ze wordt schematisch voorgesteld in figuur 3.5.

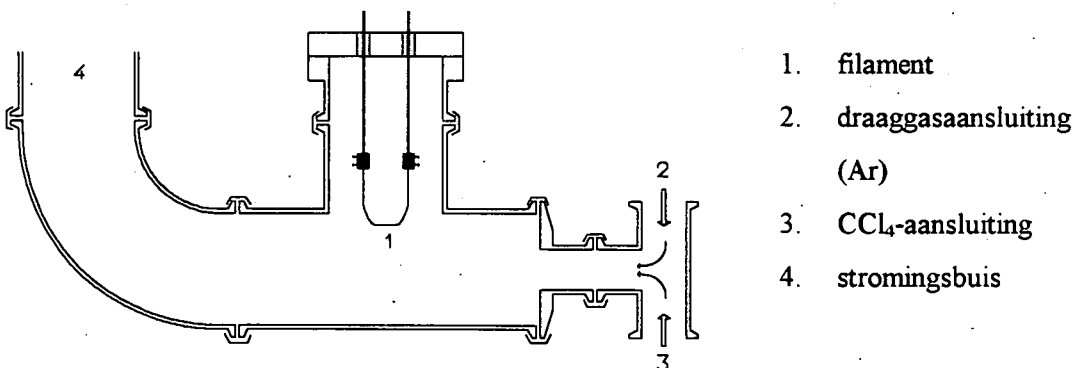


- | | |
|---|---|
| 1. aansluiting Ar debietmeter | 4. glas-metaal overgang |
| 2. aansluiting Ar+Cl ₂ debietmeter | 5. verlengstuk om de ionen in de stromingsbuis te brengen |
| 3. geïsoleerde naald | 6. aansluiting draaggasstroom (Ar) |

Figuur 3.5 : Schematische voorstelling van het prototype van de ontladingsbron uit de ASA94 ballongedragen opstelling (configuratie C).

3.1.3 De lage-druk-filamentbron

Voor de productie van Cl⁻ door elektronenaanhechting aan CCl₄ bij de absolute bepaling van de snelheidsconstante van Cl⁻ met HNO₃ werd gebruik gemaakt van een filament dat zich in de stromingsbuis bevond.



Figuur 3.6 : Schematische voorstelling van de lage-druk-filamentbron.

Teneinde de storende invloed van licht dat werd geproduceerd in de omgeving van het filament en gedetecteerd door de Channeltron-elektronenvermenigvuldiger tegen te gaan, werd het filament voorbij een bocht aan het stroomopwaartse uiteinde van de stromingsbuis geplaatst. Bovendien werd het filament in een T-stuk gemonteerd zodat de afstand tussen het filament en de as van de stromingsbuis groter was dan de straal van de stromingsbuis.

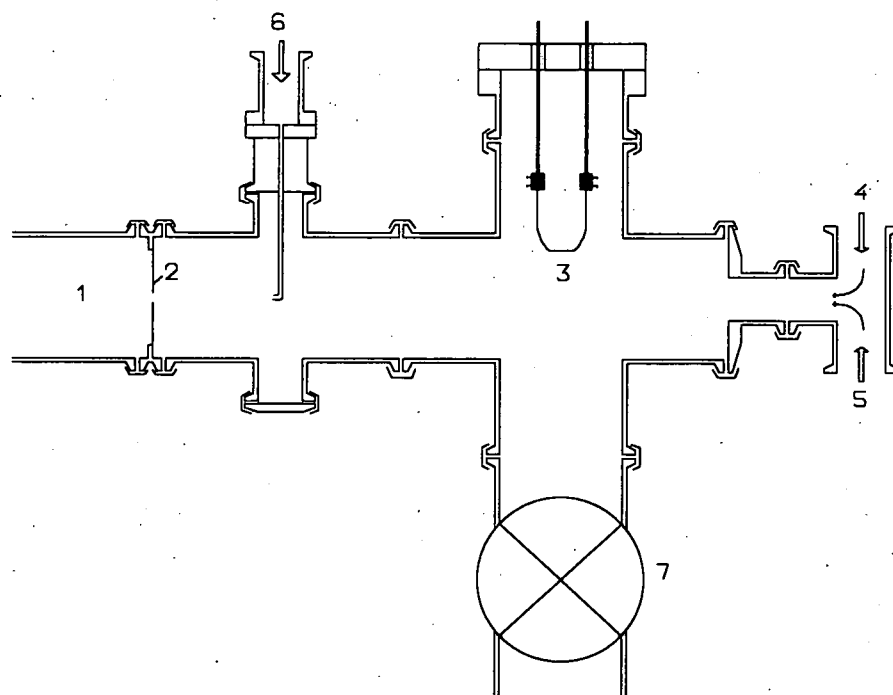
3.1.4 De hoge-druk-filamentbron type II ('Poor Man's Ion Source')

Een dergelijk type bron werd voor het eerst gebruikt door Fahey et al. [FAH-82] voor de productie van $O_2^-(H_2O)_n$ ($n = 0 \rightarrow 4$) en wordt tot op heden nog regelmatig gebruikt voor de productie van clusterionen in *flowing afterglow*-opstellingen [WIN-95]. Deze bron werd hier gebruikt voor de productie van $Cl^- \cdot H_2O$ -, $Cl^- \cdot HCl$ - en Cl_3^- -ionen.

De bron werd gevormd door de stromingsbuis in twee compartimenten te verdelen door een roestvrij stalen membraan (0,1 mm dik) dat voorzien is van een opening in het centrum met een diameter van 4 mm. In het stroomopwaartse compartiment bevindt zich een filament en worden het buffergas en het ionenmoedergas binnengebracht. Als gevolg van de aanwezigheid van het membraan zal de druk in de bronsectie veel hoger zijn dan in het stroomafwaartse compartiment waar de te bestuderen ion-molecule-reacties doorgaan (typisch 21,3 mbar in de bron bij een druk van 1,33 mbar in de stromingsbuis). De bron wordt schematisch voorgesteld in figuur 3.7.

Daar de volledige buffergasstroom door beide compartimenten stroomt zal ten gevolge van het drukverschil over het membraan de buffergassnelheid in het stroomopwaartse compartiment veel kleiner zijn dan die in de reactiezone. Het voornaamste verschil tussen deze bron en de hoge-druk-filamentbron die werd beschreven in paragraaf 3.1.1 bestaat hierin dat stroomafwaarts van het filament een reactiegas kan worden binnengebracht waarmee de primaire bronionen via een drielichaamsreactie reageren ter vorming van een nieuw bronion. Als gevolg van de hoge druk en de relatief lange verblijftijd van de ionen in de bron volstaan kleine hoeveelheden van het reactiegas voor een voldoende hoge productie van het secundaire bronion. De verhouding van de reactiegas-

concentratie in de reactiezone tot die in de ionenbron is gelijk aan de drukverhouding tussen beide compartimenten. Als gevolg van de lage reactiegasconcentratie en de lage druk in de reactiezone zal het vormingsproces van de secundaire bronionen er bijgevolg niet of in veel mindere mate doorgaan.



- | | | | |
|----|----------------------------|----|---|
| 1. | stromingsbuis | 5. | aansluiting voor ionenmoedergas (CCl_4) |
| 2. | membraan | 6. | aansluiting voor reactiegas (H_2O of Cl_2) |
| 3. | filament | 7. | afsluitkraan voor turbomoleculaire pomp |
| 4. | aansluiting voor buffergas | | |

Figuur 3.7 : Schematische voorstelling van de hoge-druk-filamentbron (type II) die werd gebruikt voor de vorming van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -, $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ - en Cl_3^- -ionen.

3.2 De stromingsbuis

De stromingsbuis vormt de koppeling tussen de ionenbron en de detectiekamer en omvat bijgevolg de zone waarbinnen de te bestuderen ion-molecule-reacties plaatsvinden. Ze heeft een inwendige diameter van 4 cm en is modulair opgebouwd uit roestvrij stalen standaard vacuümsonderdelen van het type KF (*KleinFlansch*) die onderling zijn

afgedicht met Viton O-ringen. Bij alle experimenten bleef het reactiegedeelte van de stromingsbuis (tussen reactiegasinlaat en inlaatflens) hetzelfde maar stroomopwaarts werd de stromingsbuis aangepast aan de behoeften. De totale lengte van de reactiezone bedraagt 38,3 cm. Op 16 cm van de inlaatopening van de massaspectrometer bevindt zich een differentieële manometer (Barocel) waarmee het drukverschil tussen de stromingsbuis en de detectiekamer wordt gemeten.

Wanneer geen metingen worden uitgevoerd, worden de stromingsbuis en de ionenbronnen vacuümpompt met een turbomoleculaire pomp. Het vacuüm dat op die manier bereikt wordt in de stromingsbuis wordt gemeten met een Bayard-Alpert ionisatiemanometer en is van de grootte-orde 10^{-6} à 10^{-5} mbar. Op 5 cm stroomafwaarts van de reactiegasinlaat is een schuifkraan gemonteerd (VAT) die in open toestand geen obstructie vormt voor de draaggasstroom. In gesloten toestand laat deze kraan toe om wijzigingen uit te voeren aan het stroomopwaartse gedeelte van de opstelling zonder het vacuüm in de detectiekamer te moeten verbreken.

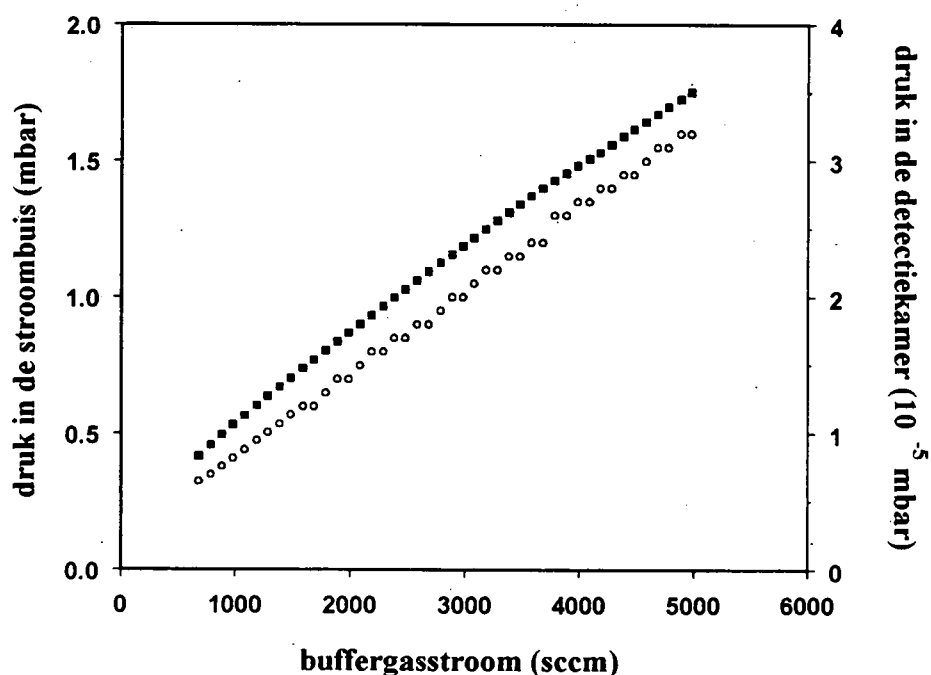
De ionen in de stromingsbuis worden met de draaggasstroom via convectie meegevoerd naar de inlaatopening van de massaspectrometer. Het draaggas wordt aan het stroomopwaartse uiteinde van de stromingsbuis door middel van een commerciële debietmeter binnengebracht en wordt weggepompt door een rootspomp (met een pompcapaciteit van $250 \text{ m}^3/\text{h}$) via een regelkraan die het mogelijk maakt om de druk in de stromingsbuis te wijzigen bij een vaste instelling van het gasdebiet door de buis.

Doorgaans wordt voor metingen in een *flowing afterglow*-opstelling He of Ar gebruikt als draaggas. Daar diffusie van de reactiegasmoleculen in He sneller is dan in Ar zal het reactiegas in een He-stroom sneller tot een uniforme radiale verdeling komen dan in een Ar-stroom. Vermits in de laboratoriumopstelling aanvankelijk gebruik werd gemaakt van een He-cryopomp voor het vacuüm pompen van de detectiekamer, kon echter onmogelijk He gebruikt worden als draaggas en werd voor Ar gekozen. Achteraf werd de cryopomp vervangen door de combinatie van een turbomoleculaire pomp en een voorvacuümpomp die zelf is opgebouwd uit een kleinere moleculaire pomp en een mem-

braanpomp. Om vergelijking met eerder bekomen meetresultaten mogelijk te maken werd besloten om verder Ar als draaggas te blijven gebruiken.

Uit hoofdstuk twee volgt dat de wiskundige analyse van de *flowing afterglow*-methode een goede kennis van het stromingsmechanisme in de stromingsbuis vereist. Dit stromingsmechanisme wordt bepaald aan de hand van twee parameters, het getal van Knudsen K en het Reynolds-getal R_e (zie paragraaf 2.5). Voor al onze meetsituaties bleek K tussen 200 en 1000 en R_e tussen 25 en 155 te liggen en is er derhalve voldaan aan de voorwaarde voor laminaire viskeuze stroming. De afstand tussen de buffergasinlaat en de reactiegasinlaat werd steeds zo groot mogelijk gekozen opdat deze stroming zich zo goed mogelijk zou kunnen ontwikkelen vooraleer de reactiezone te bereiken.

In figuur 3.8 wordt de relatie gasstroom-druk in de stromingsbuis voorgesteld in het geval dat de kraan naar de rootspomp volledig geopend is. Het drukgebied waarbinnen werd gewerkt varieert tussen 0,72 en 2,66 mbar.



Figuur 3.8 : Relatie tussen de gasstroom door de stromingsbuis, de druk in de stromingsbuis (volle vierkantjes) en de druk in de detectiekamer (open cirkeltjes).

De ondergrens wordt bepaald door de noodzaak aan een voldoende hoge ionenconcentratie ter hoogte van de massaspectrometerinlaatopening (hoe lager de druk in de stromingsbuis hoe meer ionen verloren gaan door diffusie). De bovengrens wordt voornamelijk bepaald door de drukbeperking in de detectieruimte die niet differentieel gepompt wordt.

Aan het stroomafwaartse uiteinde van de stromingsbuis bevindt zich de inlaatflens die de verbinding vormt tussen de reactor (de stromingsbuis) en de detectiekamer. Het betreft een elektrisch geïsoleerde, vlakke, roestvrij stalen plaat met een diameter van 7,1 cm. Slechts een kleine fractie van de draaggasmoleculen komt de detectiekamer binnen via een klein gaatje met een diameter van 0,35 mm dat zich in het centrum van de inlaatflens en op de as van de stromingsbuis bevindt. In de buurt van het gaatje is de dikte van de flens van dezelfde grootte-orde als de diameter van het gaatje. De ionen die zich op de as van de stromingsbuis bevinden komen samen met deze neutrale moleculen de detectiekamer binnen. Om de transmissie van negatieve ionen door het gaatje te verhogen wordt een kleine positieve spanning op de inlaatflens aangebracht. Tussen de spanningsbron en de inlaatflens wordt een vlottende elektrometer geschakeld waarmee de stroom I_{inl} (grootte-orde 10^{-10} à 10^{-9} A) wordt gemeten van de ionen die op de inlaatplaat worden geneutraliseerd.

In de *flowing afterglow*-methode wordt verondersteld dat de reactie van X^- -ionen met een reactiegas Y van pseudo-eerste-orde is, m.a.w. dat $[X^-] \ll [Y]$ zodat we kunnen aannemen dat de concentratie van [Y] constant blijft tijdens de reactie. In hetgeen volgt zal aan de hand van een praktisch voorbeeld aangetoond worden dat aan deze conditie voldaan is met onze meetopstelling.

In de veronderstelling dat de gemiddelde ionensnelheid in de z-richting onafhankelijk is van de afstand tot de as van de stromingsbuis, de radiale verdeling van de ionenconcentratie ter hoogte van de inlaatplaat een Besselprofiel vertoont en dat alle negatieve ionen die de buis verlaten op de inlaatflens worden gecollecteerd (m.a.w. dat er geen worden meegevoerd met de neutrale gasstroom naar de rootspomp), wordt de ionenconcentratie $[X^-]_g$ op de as net voor het gaatje gegeven door :

$$[X^-]_g = \frac{I_{\text{ini}}}{ev_p \int_0^a J_0\left(\lambda_1 \frac{r}{a}\right) 2\pi r dr} \quad (3.5)$$

Beschouwen we de situatie waarbij geen reactiegas in het apparaat wordt binnengebracht. Daar de ionen in de reactiezone naar de wand kunnen diffunderen is $[X^-]_g$ slechts een ondergrens voor de ionenconcentratie in de stromingsbuis. Aangezien de voorwaarde voor pseudo-eerste-orde kinetiek over de volledige reactiezone moet gelden, zullen we aan de hand van een numeriek voorbeeld nagaan wat de ionenconcentratie is ter hoogte van de reactiegasinlaat.

In afwezigheid van scheikundige reactie ($[Y] = 0$) wordt, na behoud van de eerste drie termen in de McLaurin reeksontwikkeling van de term $\left(1 + \frac{4D^2\lambda_1^2}{a^2v_p^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ in formule (2.33), de ionenconcentratie ter hoogte van de reactiegasinlaat gegeven door :

$$[X^-]_{\text{ini}} = [X^-]_g \exp\left(\frac{D\lambda_1^2 L}{a^2 v_p} \left(1 - \frac{D^2\lambda_1^2}{a^2 v_p^2}\right)\right) \quad (3.6)$$

Beschouwen we, bij wijze van voorbeeld, de omstandigheden van de metingen van de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 waarvan de resultaten in paragraaf 4.2.3 worden voorgesteld. In tabel 3.1 worden deze omstandigheden (gasstroom, vluchttijd van de ionen, stroom op de inlaatflens, mobiliteit, diffusiecoëfficiënt) weergegeven bij de laagste en de hoogste druk waarbij de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 werd bestudeerd, nl. 0,72 en 1,65 mbar. De gereduceerde mobiliteit μ_0 van Cl^- -ionen in Ar bedraagt 2,89 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ bij 298 K [FUJ-81]. Positieve ionenspectra waarbij de ionen werden geproduceerd in een $\text{Ar}+\text{Cl}_2^-$ - en een $\text{Ar}+\text{CH}_3\text{I}$ -ontlading tonen aan dat de massa van de positieve ionen steeds groter is dan 37 u. Uit een compilatie van gereduceerde mobiliteiten van positieve en negatieve ionen in Ar [McD-73] blijkt dat de μ_0 afneemt met de atomaire massa en ongeveer constant is ($\sim 2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) voor massa's hoger dan 50 u. Bijgevolg zal de ambipolaire diffusiecoëfficiënt voor Cl^- -ionen niet groter zijn dan de vrije diffusie-

coëfficiënt en werd voor de berekening van de ionenconcentratie ter hoogte van de reactiegasinlaat gebruik gemaakt van de vrije diffusiecoëfficiënt.

parameter	situatie 1	situatie 2
druk in de stromingsbuis (mbar)	0,72	1,65
Ar-draaggasstroom door de buis (sccm)	1132	3260
stroom op de inlaatplaat (nA)	-0,18	-3,77
reactietijd van de ionen (ms)	11,62	8,83
ionensnelheid (cm/s)	3339	4337
mobilititeit van de Cl ⁻ -ionen in Ar (cm ² /V.s)	4437	1932
diffusiecoëfficiënt van Cl ⁻ in Ar (cm ² /s)	113,9	49,6
[X] _g (molecules/cm ³)	6,3 · 10 ⁴	1,0 · 10 ⁶
[X] _{inl} (molecules/cm ³)	4,2 · 10 ⁵	1,9 · 10 ⁶
F ₂	0,9966	0,9996

Tabel 3.1 : Overzicht van diverse parameters bij de metingen van de snelheidsconstante van Cl met HNO₃ bij de laagste (0,72 mbar) en de hoogste meetdruk (1,65 mbar).

Onder de omstandigheden uit tabel 3.1 blijkt dat de ionenconcentratie ter hoogte van de massaspectrometerinlaat bij de laagste en de hoogste meetdruk in de stromingsbuis respectievelijk 6,3 · 10⁴ en 1,0 · 10⁶ ionen cm⁻³ bedraagt. Met formule (3.6) wordt dan voor de ionenconcentratie ter hoogte van de reactiegasinlaat respectievelijk de waarden 4,2 · 10⁵ en 1,9 · 10⁶ bekomen. Daar de binnengebrachte HNO₃-concentraties tussen 2 · 10¹⁰ en 3 · 10¹¹ molecules cm⁻³ gelegen zijn betekent dit dat de ionenconcentratie minimaal 10⁴ keer kleiner is dan de reactiegasconcentratie en dat aan de voorwaarde voor pseudo-eerste-orde kinetiek ruimschoots is voldaan.

Uit de wiskundige afleiding van de snelheidsconstante (paragraaf 2.7) volgt dat de snelheidsconstante k van een ion-molecule-reactie kan worden afgeleid via de formule:

$$-\ln\left(\frac{[X^-]}{[X^-]_0}\right) = -kF_2[Y]\tau \quad (3.7)$$

waarbij F_2 het gevolg is van het in rekening brengen van axiale diffusie van de ionen in de stromingsbuis en gegeven wordt door formule (2.40) in paragraaf 2.7. Onder de omstandigheden van tabel 3.1 bekomen we voor de waarde van F_2 bij situatie 1 (laagste druk) en situatie 2 (hoogste druk) respectievelijk 0,9966 en 0,9996. Dit impliceert dus dat F_2 in bovenstaande formule gerust gelijk aan 1 kan worden gesteld.

3.3 Introductie van het reactiegas in de stromingsbuis

De reactiegassen die werden gebruikt voor de studie van ion-molecule-reacties zijn chloorgas (Cl_2), waterstofchloride (HCl) en waterstofnitraat of salpeterzuur (HNO_3).

Voor Cl_2 en HCl werden commercieel verkrijgbare verdunde mengsels (1000 ppm in argon) (Air Products) gebruikt zonder verdere purificatie. Ze werden in gecontroleerde hoeveelheden in de stromingsbuis binnengebracht door middel van commerciële debietmeters.

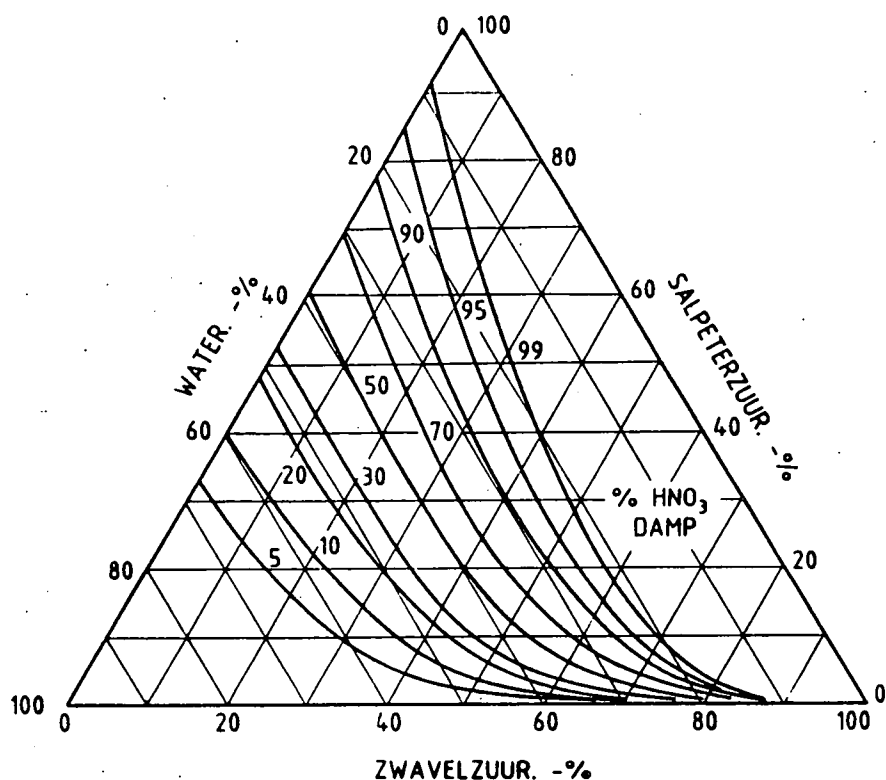
HNO_3 werd bekomen door vacuümdistillatie van een $HNO_3+H_2O+H_2SO_4$ -mengsel. HNO_3 is een kleurloze vloeistof met een kookpunt bij atmosferedruk van $86\text{ }^\circ C$ en een stolpunt van $-41,6\text{ }^\circ C$ [CHI-70]. Doorgaans kan HNO_3 verkregen worden als een waterige oplossing met een massapercentage van 68 % HNO_3 . Dit percentage correspondeert met het azeotroop mengsel dat men verkrijgt bij distillatie van een HNO_3+H_2O -mengsel.

Wij vertrokken echter van een waterige oplossing met een HNO_3 -massapercentage van 90 % (rokend salpeterzuur). Een dergelijke oplossing is commercieel verkrijgbaar en wordt bekomen door het azeotroop mengsel bij lage temperatuur ($0\text{ }^\circ C$) te laten reageren met NO_2 [CHI-70].

Samenvoegen van 90 % zuiver HNO_3 (dichtheid 1,49 g/ml) met 100 % zuiver H_2SO_4 (dichtheid 1,84 g/ml) geeft een mengsel waarvan de samenstelling in de dampfase volledig anders is dan de samenstelling in de vloeistoffase. Vooreerst is H_2SO_4 bijna niet

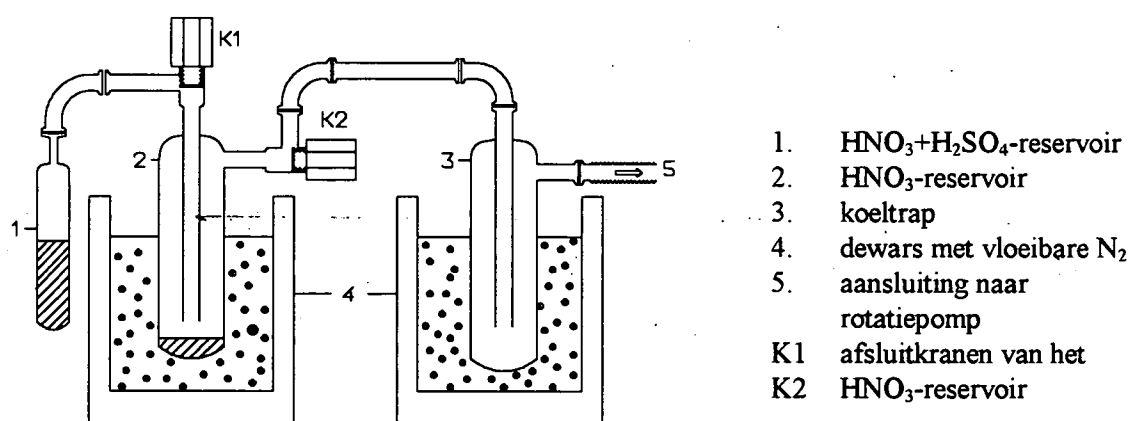
aanwezig in de dampfase als gevolg van zijn lage dampspanning. Ten gevolge van de deshydraterende werking van H_2SO_4 is de H_2O -componente in de dampfase ook sterk gereduceerd.

In figuur 3.9 wordt aan de hand van een triangulair Gibbs-diagramma de evenwichtssamenstelling van de vloeistof- en de dampfase voorgesteld van het ternaire systeem $HNO_3+H_2SO_4+H_2O$ [ELL-57]. Elk punt binnen de driehoek correspondeert met een welbepaalde samenstelling van het vloeistofmengsel. De curves stellen de samenstelling van de dampfase voor. Wij vertrokken van een mengsel met een 3:2 volumeverhouding $HNO_3:H_2SO_4$ hetgeen correspondeert met massapercentages aan H_2SO_4 , HNO_3 en H_2O van respectievelijk 45,1; 49,4 en 5,5 %. Uit figuur 3.9 volgt onmiddellijk dat de dampfase horend bij deze samenstelling voor meer dan 99 % uit HNO_3 bestaat.



Figuur 3.9 Gibbs-diagram voor de evenwichtssamenstelling van de vloeistof- en dampfase van het ternaire systeem $HNO_3+H_2SO_4+H_2O$

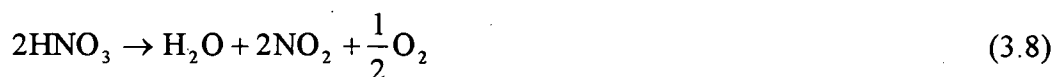
De distilleeropstelling wordt voorgesteld in figuur 3.10. Aanvankelijk bevindt het $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -vloeistofmengsel zich in een glazen reservoir (1) dat via een kraan K1 van het HNO_3 -reservoir (2) is gescheiden. Met behulp van een rotatiepomp wordt aan de opstelling gepompt tot aan de kraan K1 (K2 open). Een glazen koeltrap (3) tussen het HNO_3 -reservoir en de rotatiepomp wordt met vloeibare stikstof (4) afgekoeld om te verhinderen dat oliedampen uit de rotatiepomp via teruggdiffusie in het HNO_3 -reservoir zouden kunnen terechtkomen. Vervolgens wordt K1 voorzichtig geopend en wordt gedurende enkele minuten de lucht boven het vloeistofmengsel (1) afgepompt. Daarna wordt het HNO_3 -reservoir met vloeibare stikstof afgekoeld (4) waardoor de damp boven het vloeistofmengsel (bijna uitsluitend HNO_3) condenseert. Wanneer voldoende puur HNO_3 in het reservoir (2) aanwezig is worden K1 en K2 gesloten. Een tweede functie van de koeltrap is te verhinderen dat HNO_3 dat niet werd gecondenseerd in het HNO_3 -reservoir in de rotatiepomp zou terechtkomen.



Figuur 3.10 : Opstelling voor de vacuümdistillatie van HNO_3 .

Naarmate het distillatieproces vordert zal de fractie aan HNO_3 in het vloeistofmengsel steeds kleiner worden. Doorgaans wordt de distillatie beëindigd nadat ongeveer de helft van de oorspronkelijke hoeveelheid HNO_3 uit het mengsel verdwenen is. Dit correspondeert met een $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ massaverhouding van 59,9:32,8:7,3. Uit figuur 3.9 volgt dat dit nog steeds overeenkomt met een dampstelsel van meer dan 99 % aan HNO_3 .

Puur HNO₃ is niet stabiel en ontbindt onder invloed van licht en temperatuur :

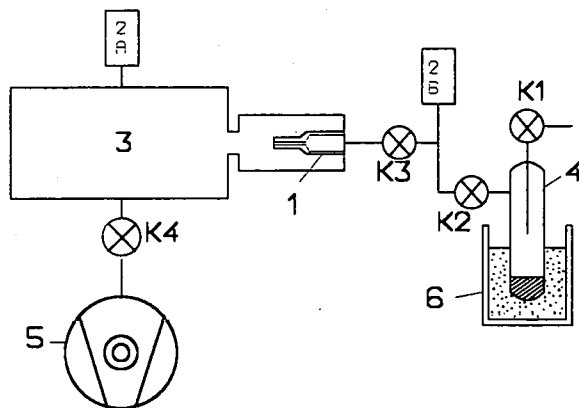


De evenwichtsconstante K_p voor deze reactie en dus de ontbindingsgraad voor HNO₃ is klein bij kamertemperatuur ($6,9 \cdot 10^{-5}$ (drukken in atmosfeer) bij 25 °C [CHI-70]). Wanneer geen experimenten werden verricht werd het HNO₃ reservoir bewaard in het donker in een ethanolbad op lage temperatuur (-60 °C). Tijdens de metingen werd het reservoir nog steeds van het licht afgeschermd maar op een temperatuur van 17,5 °C gebracht.

3.3.1 Verdunningskamer voor HNO₃

Vermits voor de studie van ion-molecule-reacties met HNO₃ slechts kleine debieten van gasvormig HNO₃ (grootte-orde 10⁻³ sccm) in de stromingsbuis moeten worden binnengebracht werd een speciaal gasverdunningssysteem ontwikkeld zoals voorgesteld in figuur 3.11. Gasvormig HNO₃ uit het glazen reservoir (6) stroomt via een capillair (3) van 3 cm lang en 0,25 mm diameter in een mengkamertje (1) uit roestvrij staal waardoor tevens via een commerciële debietmeter (5) een Ar-verdunningsstroom wordt gestuurd. Het HNO₃-reservoir wordt in een thermostatisch bad (7) op een constante temperatuur van 17,5 °C gehouden, hetgeen correspondeert met een HNO₃-dampdruk van 53 mbar. Deze temperatuur was een compromis tussen enerzijds een zo hoog mogelijke dampdruk en anderzijds een lagere temperatuur dan kamertemperatuur om eventuele condensatie van HNO₃ aan de wanden van het reservoir en in de leiding naar het mengkamertje te vermijden. De dampdruk van HNO₃ boven het reservoir wordt gemeten met een capaciteitsmanometer (8). De ruimte boven het reservoir wordt voor en na de experimenten vacuümgepompt met de rootspomp (via K6). Tussen het kamertje en de rootspomp bevindt zich een motorgestuurde kraan (K7) die aangedreven wordt door een elektronisch regelcircuit met als stuurparameter de druk in het mengkamertje. Deze laatste wordt eveneens gemeten met een capaciteitsmanometer (4). Tussen het mengkamertje (1) en de stromingsbuis (10) bevindt zich een tweede capillair (2) (met dezelfde afmetingen als het eerste) via hetwelk een mengsel van Ar en HNO₃ door een verbindingbuisje (9) (inwendige diameter 2 mm) in de stromingsbuis wordt geïnjecteerd. Na dat capillair be-

Kennis van het uitstroomdebiet in de stromingsbuis vereist de bepaling van de conductanties van de twee capillairen. Voor het capillair tussen het HNO₃-reservoir en het mengkamertje werd gebruik gemaakt van een opstelling die is voorgesteld in figuur 3.12. Het glazen reservoir wordt via het capillair verbonden met een gekend volume V (3550 cm³) dat aanvankelijk afgepompt wordt (via K4) en waarbinnen de druk gemeten wordt met een capaciteitsmanometer.



1. capillair tussen het HNO₃-reservoir en het mengkamertje
 2. capaciteitsmanometer
2A (0-133 mbar),
2B (0-1333 mbar)
 3. expansievolume V
 4. HNO₃-reservoir
 5. turbomoleculaire pomp
 6. thermostatisch bad
- K1, K2, K3, K4 : afsluitkranen

Figuur 3.12 : Experimentele opstelling voor de bepaling van de conductantie van het capillair tussen het HNO₃-reservoir en het mengkamertje.

Op $t = 0$ wordt de kraan K4 tussen het expansievolume en de turbomoleculaire pomp gesloten en de kranen K3 en K2 geopend, wordt de druk vóór het capillair quasi ogenblikkelijk 53 mbar (dampdruk van HNO₃ bij 17,5 °C) en stijgt de druk in het volume V. Aangezien algemeen geldt dat :

$$Q = \frac{d(pV)}{dt} \quad (3.9)$$

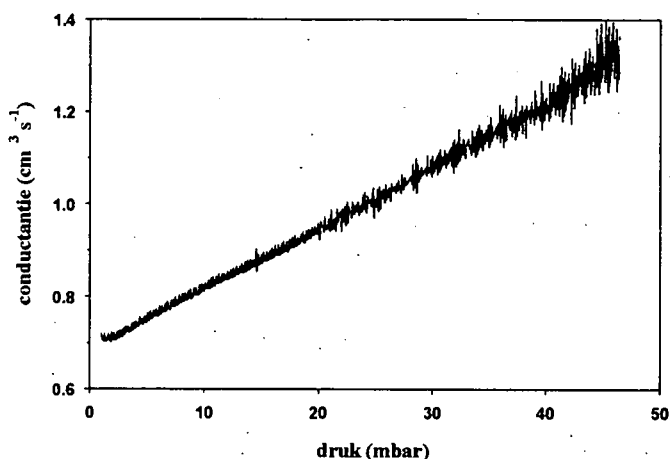
en anderzijds de conductantie gegeven wordt door :

$$C = \frac{Q}{\Delta p} \quad (3.10)$$

zal de conductantie C_1 van het eerste capillair in functie van de druk p in het volume V gegeven worden als :

$$C_1 = \frac{V \frac{dp}{dt}}{53 - p} \quad (3.11)$$

zoals voorgesteld in figuur 3.13.

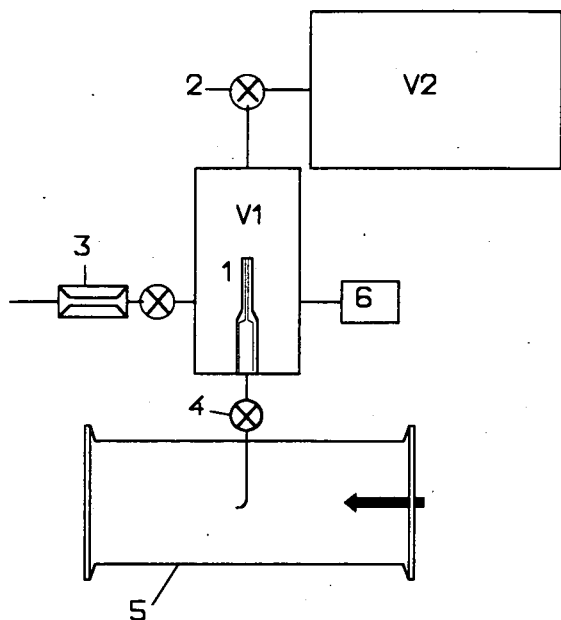


Figuur 3.13 : Conductantie van het capillair tussen het HNO_3 reservoir en de mengkamer in functie van de druk in de mengkamer. De druk in het reservoir is constant en bedraagt 53 mbar (dampdruk van HNO_3 bij 17,5 °C).

De conductantie C_2 van het capillair tussen het mengkamertje en de stromingsbuis (druk p_{sb}) werd bepaald met de opstelling die voorgesteld wordt in figuur 3.14. Het capillair bevindt zich tussen het volume V ($\Rightarrow V_1 + V_2 + V_{kraan} = 489 \text{ cm}^3$) en de stromingsbuis. De drukken in V en in de stromingsbuis worden gemeten met capaciteitsmanometers. Aanvankelijk wordt het volume V met argon gevuld tot een bepaalde begindruk. Vervolgens wordt de drukafname in V als gevolg van het uitstromen van het gas door het capillair geregistreerd. De conductantie C_2 van het tweede capillair wordt gegeven door :

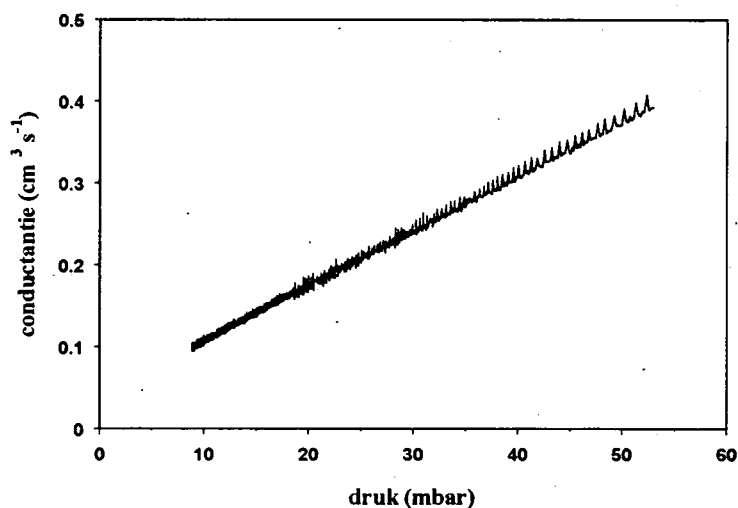
$$C_2 = \frac{V \frac{dp}{dt}}{p_{sb} - p} \quad (3.12)$$

en wordt voorgesteld in figuur 3.15.



1. capillair tussen het mengkamertje en de stromingsbuis
2. kraan voor het bepalen van het totaal volume $V=V1+V2+V_{kraan}$ uit de kennis van $V2$ en V_{kraan}
3. Ar-debietmeter (MKS)
4. afsluitkraan voor HNO_3
5. stromingsbuis
6. druksensor (MKS)

Figuur 3.14 : Experimentele opstelling voor de bepaling van de conductantie van het capillair tussen het mengkamertje en de stromingsbuis.



Figuur 3.15 : Conductantie van het capillair tussen het mengkamertje en de stromingsbuis in functie van de druk in het mengkamertje. De druk in de stromingsbuis (p_{sb}) bedraagt 1,19 mbar.

Steunend op de wet van Poiseuille (zie paragraaf 2.5) kan uit de kennis van C_1 bovendien een waarde van $119 \mu\text{poise}$ ($= 119 \cdot 10^{-7} \text{ N s m}^{-2}$) voor de viscositeit van gasvormig

HNO_3 (η_{HNO_3}) bij kamertemperatuur (300 K) worden bepaald. Voor zover we konden nagaan werd deze waarde in de literatuur nog niet vermeld.

Uit de kennis van C_1 en C_2 kunnen nu $Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}$ en $Q_{\text{vk} \rightarrow \text{sb}}$ worden bepaald :

$$Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}(p_{\text{vk}}) = C_1(p_{\text{vk}}) \cdot (53 - p_{\text{vk}}) \quad (3.13)$$

$$Q_{\text{vk} \rightarrow \text{sb}}(p_{\text{vk}}) = C_2(p_{\text{vk}}) \cdot (p_{\text{vk}} - p_{\text{sb}}) \quad (3.14)$$

Indien $Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}$ het HNO_3 -debiet is door capillair 1, Q_{Ar} de argon verdunningsstroom door het mengkamertje en $Q_{\text{vk} \rightarrow \text{sb}}$ het debiet van het $\text{Ar} + \text{HNO}_3$ gasmengsel door capillair 2, dan wordt het HNO_3 -debiet in de stromingsbuis gegeven door :

$$Q_{\text{HNO}_3, \text{sb}}(p_{\text{vk}}) = \frac{\eta_{\text{Ar}}}{\eta_{\text{Ar} + \text{HNO}_3}(p_{\text{vk}})} Q_{\text{vk} \rightarrow \text{sb}}(p_{\text{vk}}) \frac{Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}(p_{\text{vk}})}{Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}(p_{\text{vk}}) + Q_{\text{Ar}}} \quad (3.15)$$

waarbij

$$\eta_{\text{Ar} + \text{HNO}_3}(p_{\text{vk}}) = \frac{Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}(p_{\text{vk}})}{Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}(p_{\text{vk}}) + Q_{\text{Ar}}} \eta_{\text{HNO}_3} + \frac{Q_{\text{Ar}}}{Q_{\text{res} \rightarrow \text{vk}}(p_{\text{vk}}) + Q_{\text{Ar}}} \eta_{\text{Ar}} \quad (3.16)$$

Bijgevolg is het HNO_3 -debiet in de stromingsbuis bij constante temperatuur van het reservoir volledig bepaald door de druk in en de Ar-stroom door het mengkamertje.

Indien Q_D het draaggasdebiet en $[M]$ de deeltjesdichtheid van het gas in de stromingsbuis voorstelt, wordt de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis gegeven door :

$$[\text{HNO}_3]_{\text{sb}} = \frac{Q_{\text{HNO}_3, \text{sb}}}{Q_D} [M] \quad (3.17)$$

In de formules (3.9) - (3.17) worden drukken, conductanties en debieten respectievelijk uitgedrukt in mbar, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ en $\text{mbar cm}^3 \text{s}^{-1}$.

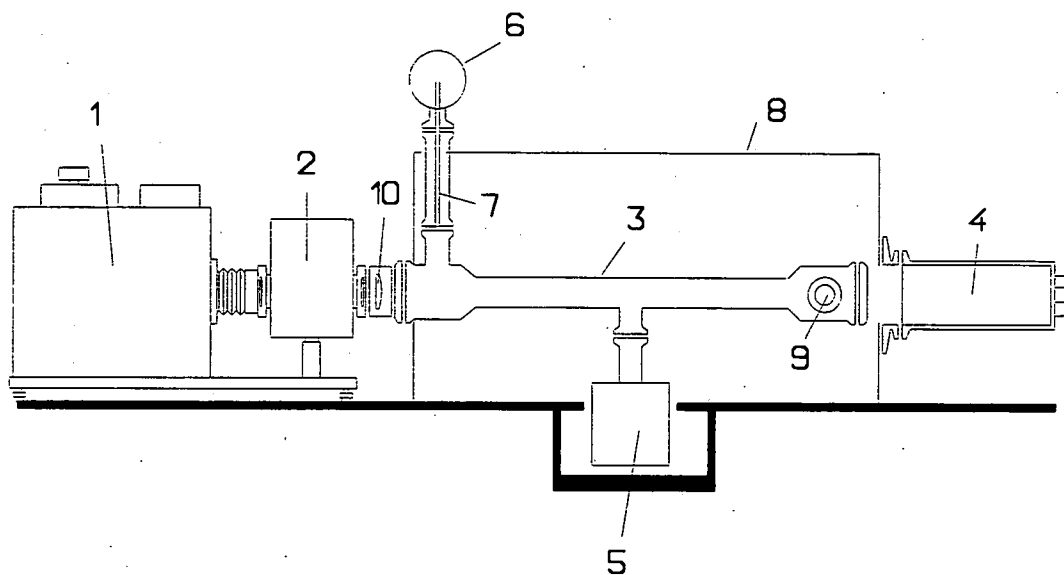
Uit bovenstaande afleiding blijkt duidelijk dat de HNO_3 -concentratie kan worden bepaald uit een meting van de druk in en de Ar-stroom door het mengkamertje en van de druk en de draaggasstroom in de stromingsbuis. Bovendien kan een zelfde HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis theoretisch worden bekomen bij diverse combinaties van de druk in en het Ar-debiet door de verdunningskamer. Dit is echter niet consistent met hetgeen we in de praktijk hebben waargenomen (zie paragraaf 4.2.2.1). Uit de metingen bleek immers dat berekende HNO_3 -concentraties steeds meer de realiteit benaderden naarmate het Ar-debiet door het mengkamertje kleiner werd. Gezien de kleine afmetingen van de verdunningskamer en het vrij grote Ar-debiet dat is vereist voor het bekomen van de gewenste verdunningen werd inhomogene menging als mogelijke oorzaak vooropgesteld. Toevoegen van een speciaal inlaatstuk dat voor een homogener verdeling van het Ar-debiet in het mengkamertje moest zorgen leverde echter geen duidelijke verbetering op. Daarom werden de ion-molecule-reacties van Cl_n^- met HNO_3 aanvankelijk op een relatieve manier bestudeerd door gebruik te maken van de referentiereactie $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HCl}$. In de loop van het onderzoek rees echter twijfel omtrent de waarde voor de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 (de 2 literatuurwaarden verschillen met een factor 1,75) en werd er besloten om een derde onafhankelijke meting te verrichten. Daarom werd overgegaan tot de bouw van een optisch absorptiesysteem voor de absolute bepaling van HNO_3 in de stromingsbuis.

3.3.2 Optisch detectiesysteem voor HNO_3

Het systeem is voorgesteld in figuur 3.16 en bestaat uit een 40 cm lange glazen buis met diameter 25 mm. Op ongeveer 5 cm van de randen gaat de buis op continue wijze over naar een buis met diameter 40 mm. De totale lengte van de absorptiecel bedraagt 50 cm. Aan de uiteinden is de buis voorzien van een in- en uitgang voor het reactiegas die loodrecht op de absorptiecel werden aangebracht. In het midden van de cel is tevens een aansluiting voorzien waarop een capaciteitsmanometer (MKS Baratron) met een bereik van 13,3 mbar is gemonteerd. Aan de uiteinden is de absorptiecel afgesloten

met blindflenzen in Suprasil die transparant zijn voor het UV (volgens de fabrikant is de transmissie voor golflengten groter dan 180 nm beter dan 90 %). Met behulp van een Teflon centreerring met Viton O-ring en een sluitring in kunststof (om wrijving tussen glas en metaal met glasbreuk als gevolg te vermijden) wordt een lekdichte verbinding gemaakt.

Licht van de gewenste golflengte wordt geproduceerd door een deuteriumlamp, en geselecteerd door een roostermonochromator.



- | | | | |
|----|----------------------------|-----|---|
| 1. | D ₂ -lamphouder | 6. | doorsnede van de stromingsbuis |
| 2. | monochromator | 7. | verbindingstuk absorptiecel-stromingsbuis |
| 3. | absorptiecel | 8. | lichtafschermkap |
| 4. | fotomultiplicator | 9. | Ar+HNO ₃ -inlaat |
| 5. | druksensor | 10. | plano-convexe lens |

Figuur 3.16 : Experimentele opstelling voor absorptiemetingen.

Deuteriumlampen worden vaak gebruikt bij UV-spectroscopische toepassingen daar zij een intens continuüm produceren dat zich uitstrekt van het vacuüm-UV tot ongeveer 500 nm en hun bijdrage tot het zichtbaar en het IR-gedeelte van het spectrum beperkt blijft. De lampen die wij gebruikten hebben een maximaal vermogen van 30 W en

werkten bij een nominale stroom van 300 mA, corresponderend met een lampspanning van 82 V.

De lamp werd gemonteerd in een speciaal daartoe ontworpen behuizing (Oriël), voorzien van een spiegel die het licht van de lamp focusseert op de inlaatspleet van de monochromator. De positionering van de spiegel kan aan de hand van twee regelknoppen worden aangepast om optimale focussing te bekomen.

De monochromator (Oriël, type 77250) heeft een focale lengte van 125 mm en een resolutie van 0,5 nm. Hij is voorzien van een holografisch diffractierooster met een lijndichtheid van 1200 lijnen per mm. De *blaze* golflengte van het rooster, corresponderend met de meest efficiënte transmissie, bedraagt 250 nm. Het primaire golflengtegebied van het rooster (transmissie > 20 %) gaat van 180 tot 650 nm, het bruikbaar golflengtegebied (transmissie > 10 %) strekt zich uit van 175 tot 1000 nm. De golflengte wordt manueel ingesteld met een nauwkeurigheid van 1 nm en een precisie van 0,2 nm (= de kleinste schaalverdeling). De monochromator heeft een Ebert-Fastie design hetgeen betekent dat in- en uitgangsspleet zich op een lijn bevinden en het rooster zich niet in het focaal vlak bevindt waardoor het optreden van *re-entrant* spectra kan worden tegengegaan.

De breedte van de in- en uitgangsspleten van de monochromator is instelbaar tussen 50 μm en 3,16 mm. De spleethoogte kan worden ingesteld tussen 0 en 12 mm. De keuze van de spleetbreedte is een compromis tussen een zo klein mogelijke bandbreedte (die lineair varieert met de spleetbreedte) en een zo groot mogelijke transmissie van het signaal. Wij opteerden voor onze metingen voor een spleetbreedte van 300 μm . Volgens de fabrikant correspondeert dit met een bandbreedte van 2 nm bij een golflengte van 500 nm.

Tussen de behuizing van de deuteriumlamp en de monochromator bevindt zich een flexibele lichtafsluitende balg.

Aan de uitgang van de monochromator bevindt zich een plano-convexe lens met een diameter van 25 mm en een brandpuntsafstand van 50 mm. De lens is gemonteerd in een lenshouder die aan de uitgang van de monochromator is bevestigd en die voorziet in de mogelijkheid om de afstand van de uitgangsspleet tot de lens te variëren. Bedoeling van de plano-convexe lens is de divergente lichtbundel die uit de monochromator treedt om te zetten in een bundel parallel aan de as van de absorptiecel die net na de lens werd opgesteld.

Aan het andere uiteinde van de absorptiecel bevindt zich de detector. Het betreft een *solar blind* fotomultiplicator (EMR model 542G-08-18-03900) voorzien van een magnesiumfluoridevenster (cut-off bij 115 nm) en een semitransparante rubidiumtelluride fotokathode (drempelwaarde 320 nm). Over de fotomultiplicator die opgebouwd is uit 18 dynodes, werd een spanning van 3000 V gezet, hetgeen volgens de specificaties zou moeten corresponderen met een versterkingsfactor van $7,5 \cdot 10^6$.

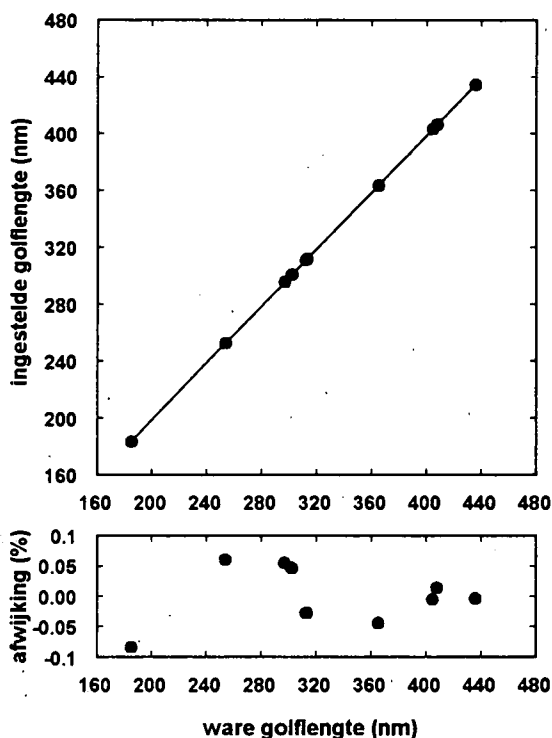
Om te vermijden dat fouten worden gemaakt bij de absorptiemetingen door reflectie van het licht aan de glazen wand van de absorptiecel werd na de lens nog een diafragma met een diameter van 6 mm aangebracht. Bij afwezigheid van het diafragma blijkt immers duidelijk dat de hoeveelheid gecollecteerd licht toeneemt bij het plaatsen van de absorptiecel (met open uiteinden) tussen monochromator en detector. Bij aanwezigheid van het diafragma is de absolute hoeveelheid gecollecteerd licht weliswaar afgenomen met $\pm 20\%$ maar is er geen verschil tussen het al of niet opgesteld staan van de absorptiecel.

Zoals reeds vermeld moet de golflengte op de monochromator manueel worden ingesteld. Teneinde de goede werking van de monochromator te verzekeren werd een hercalibratie van het instrument uitgevoerd met een Pen-Ray Ne-Hg spectraallamp die voor de ingangsspleet van de monochromator werd geplaatst. Voor de calibratie werden 10 spectraallijnen van Hg gebruikt. De exacte golflengte en de overeenkomstige ingestelde golflengte worden voorgesteld in tabel 3.2. De eerste twee lijnen werden gedetecteerd met behulp van de hierboven vermelde *solar blind* fotomultiplicator. De andere lijnen werden gedetecteerd met behulp van een UV-VIS fotomultiplicator (Oriel, type

77340) die bruikbaar is in het golflengtegebied 185-650 nm en een maximale efficiëntie heeft bij 340 nm. In figuur 3.17 wordt de ingestelde versus reële golflengte voorgesteld. Een lineaire regressie door de meetwaarden duidt op een constante golflengteverschuiving van 1,43 nm.

golflengte van de gebruikte spectraallijn (nm)	afgelezen golflengte (nm) op de monochromator
184,91	183,41
253,65	252,49
296,73	295,6
302,15	301,0
312,57	311,2
313,17	311,8
365,02	363,6
404,66	403,4
407,78	406,6
435,84	434,6

Tabel 3.2 : Hg-spectraallijnen gebruikt voor de calibratie van de monochromator en de corresponderende instellingen van de monochromator die overeenkomen met de maximale intensiteit van het signaal dat uit de monochromator treedt.

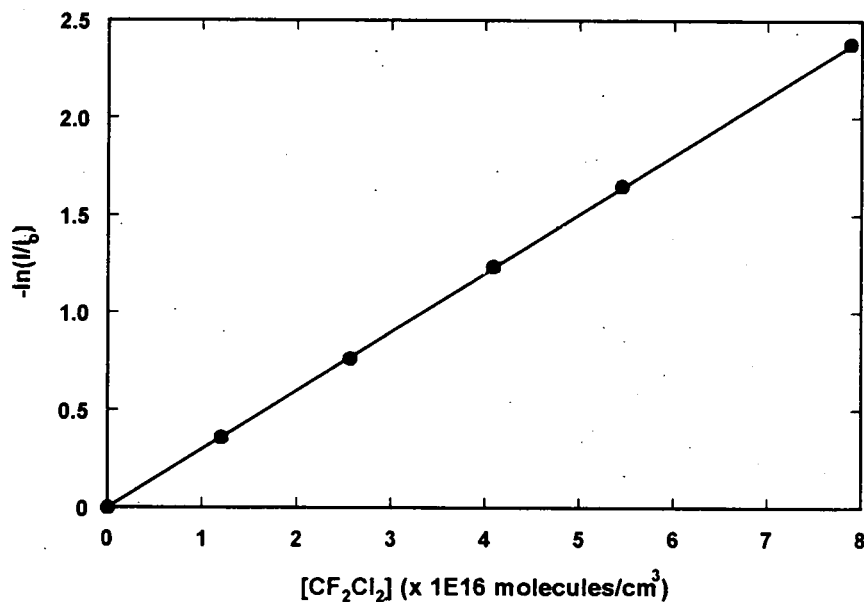


Figuur 3.17 : Ingestelde versus ware golflengte : $y = x - 1,43 \text{ nm}$. Onderaan wordt de procentuele afwijking van de meetpunten t.o.v. de lineaire fit voorgesteld.

Om het absorptiesysteem te valideren werd de absorptiecel gevuld met onverdund dichlorodifluoromethaan (CF_2Cl_2), één van de halomethaanverbindingen waarvan de absorptie-werkzame-doorsnede in het UV goed gekend is bij kamertemperatuur [SIM-88]. De werkzame doorsnede σ_λ werd gemeten binnen het golflengte-interval 185-201 nm in stappen van 2 nm. Door gebruik te maken van de wet van Beer-Lambert :

$$I_\lambda = I_{\lambda,0} \exp(-\sigma_\lambda \cdot [\text{CF}_2\text{Cl}_2] \cdot l) \quad (3.18)$$

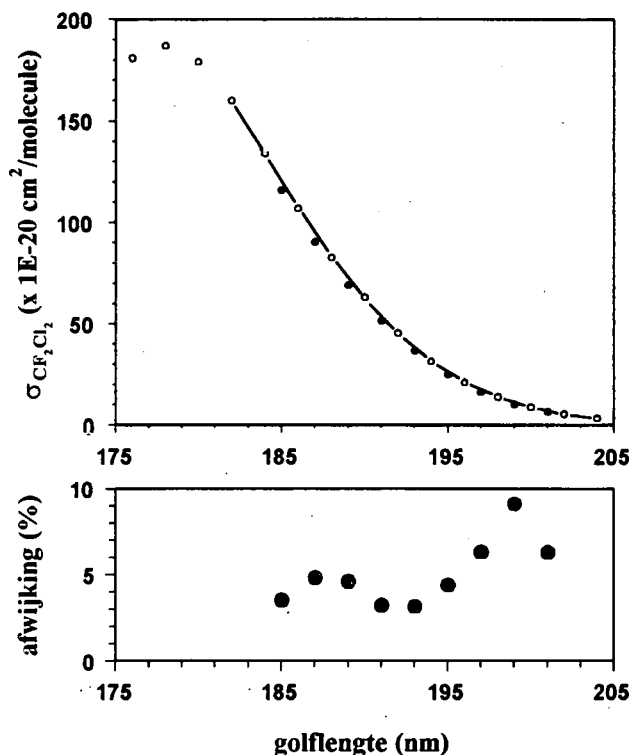
werd σ_λ afgeleid uit de helling van de rechte die $-\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}}\right)$ voorstelt in functie van de CF_2Cl_2 -concentratie in de absorptiecel (zie figuur 3.18). Hierbij stellen I_λ en $I_{\lambda,0}$ respectievelijk het gedetecteerd signaal voor met en zonder CF_2Cl_2 in de absorptiecel.



Figuur 3.18 : $-\ln(I_\lambda/I_{\lambda,0})$ in functie van de CF_2Cl_2 -concentratie in de absorptiecel bij een golflengte λ van 190 nm. De afgeleide absorptie werkzame doorsnede bedraagt $6,03 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

De absorptie-werkzame-doorsneden gemeten tijdens deze validatietest van het optisch systeem worden samen met de meetwaarden van Simon et al. voorgesteld in figuur 3.19 (boven). In dezelfde figuur (onder) wordt de procentuele afwijking tussen

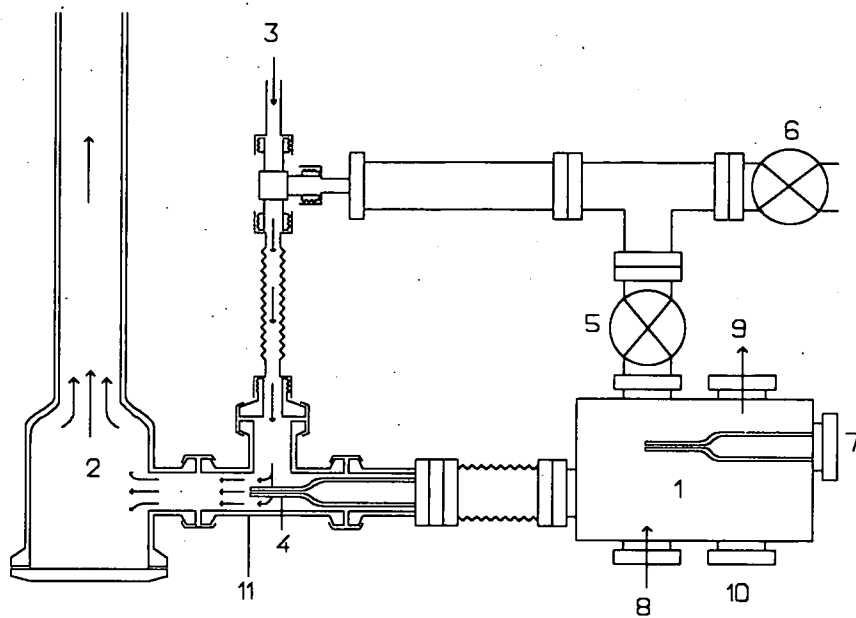
onze meetwaarden en die van Simon et al. voorgesteld. Deze vertoont een licht stijgende trend in functie van de golflengte maar blijft lager dan 5 % binnen het voor ons interessante gebied 185-187 nm waar de absorptie-werkzame-doorsnede voor HNO_3 maximaal is.



Figuur 3.19 : boven : absorptie werkzame doorsnede voor CF_2Cl_2 in functie van de golflengte (open cirkels : data van Simon et al. ; volle cirkels : onze data); onder : procentuele afwijking tussen onze meetresultaten en die van Simon et al.

3.3.3 Bepaling van de absolute HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis

Om de absolute hoeveelheid HNO_3 in de stromingsbuis te kennen, wordt het HNO_3 -verdunningskamertje aan de absorptiecel gekoppeld zoals voorgesteld in figuur 3.20. Een bijkomende Ar-stroom (meestal 10 sccm) wordt via een debietmeter met een bereik van 10 sccm aan de Ar+ HNO_3 -stroom uit het verdunningskamertje toegevoegd vooraleer het mengsel de absorptiecel binnenstroomt. Het capillair tussen verdunningskamer en absorptiecel is ditmaal uit het verdunningskamertje gericht. Dit heeft als voordeel dat de HNO_3 molecules onmiddellijk met de Ar-stroom worden meegenomen en dat het Ar+ HNO_3 -mengsel homogeen is alvorens de absorptiecel binnen te stromen.



- | | |
|---|---|
| 1. verdunningskamertje | 8. aansluiting debietmeter voor Ar-verdunningsstroom |
| 2. absorptiecel | 9. aansluiting naar rootspomp via automatische regelkraan |
| 3. aansluiting voor Ar-debietmeter | 10. aansluiting capaciteitsmanometer |
| 4. uitstroomcapillair voor Ar+HNO ₃ -mengsel | 11. T-stuk in glas |
| 5. afsluitkraan | |
| 6. afsluitkraan naar turbomoleculaire pomp | |
| 7. aansluiting HNO ₃ -reservoir | |

Figuur 3.20 : koppeling tussen het verdunningskamertje en de absorptiecel

Bepaling van de HNO₃-concentratie in de absorptiecel vereist de kennis van de absorptie-werkzame-doorsnede van HNO₃. Recent werd door Burkholder et al. een lijst van aanbevolen absorptie-werkzame-doorsneden σ_λ voor HNO₃ in functie van de golflengte gepubliceerd [BUR-93]. Deze lijst geeft waarden voor σ_λ van 186 tot 350 nm in stappen van 2 nm. Dit zijn geïnterpoleerde waarden die werden afgeleid uit meetwaarden van verschillende auteurs. Metingen van σ_λ zijn gebaseerd op de afname van de lichtintensiteit I_λ wanneer een lichtbundel door een absorptiecel met zuiver HNO₃ wordt gestuurd. De concentratie van HNO₃ wordt hierbij bepaald uit een druk- en een temperatuursmeting.

Voor onze metingen werd de monochromator ingesteld op een golflengte van 186 nm. De hiermee corresponderende absorptie-werkzame-doorsnede uit de lijst van Burkholder bedraagt $1,58 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$.

De HNO_3 -concentratie in de absorptiecel $[\text{HNO}_3]_{\text{ac}}$ wordt dan bepaald uit de wet van Beer-Lambert :

$$[\text{HNO}_3]_{\text{ac}} = \frac{-\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}}\right)}{\sigma_\lambda l} \quad (3.19)$$

In stationaire toestand moet de HNO_3 -deeltjesflux (het aantal HNO_3 -moleculen dat per tijdseenheid door een doorsnede van de buis stroomt) in de stromingsbuis gelijk zijn aan die in de absorptiecel. Vermits de deeltjesflux gegeven wordt door het product van het volumetrisch gasdebiet ($\frac{dV}{dt} = \frac{Q}{P}$) en de HNO_3 -concentratie :

$$\phi_{\text{HNO}_3} = \frac{Q}{P} [\text{HNO}_3] \quad (3.20)$$

worden de HNO_3 -concentraties in de stromingsbuis en in de absorptiecel met elkaar in verband gebracht via volgende betrekking :

$$[\text{HNO}_3]_{\text{sb}} = [\text{HNO}_3]_{\text{ac}} \frac{Q_{\text{ac}} P_{\text{sb}}}{Q_{\text{sb}} P_{\text{ac}}} \quad (3.21)$$

Finaal vinden we voor $[\text{HNO}_3]_{\text{sb}}$ de betrekking :

$$[\text{HNO}_3]_{\text{sb}} = \frac{-\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}}\right) Q_{\text{ac}} P_{\text{sb}}}{\sigma_\lambda l Q_{\text{sb}} P_{\text{ac}}} \quad (3.22)$$

3.4 De detectiekamer

De massaspectrometer en de ionendetector zijn gemonteerd in de detectiekamer, die van de stromingsbuis gescheiden wordt door de inlaatflens. Dit is een cirkelvormige plaat met een diameter van 7,1 cm die in het centrum voorzien is van een kleine opening (diameter 0,35 mm) waarlangs de ionen op de as van de stromingsbuis de detectiekamer kunnen binnendringen. Deze inlaatplaat kan bovendien worden gepolariseerd om de transmissie-efficiëntie van de ionen door de inlaatopening te verhogen. Doorgaans wordt een spanning van + 5V op de plaat aangebracht. De stroom op de inlaatplaat wordt gemeten met een vlottende elektrometer en is van de grootte-orde 10^{-10} à 10^{-9} A.

Na de inlaatflens bevindt zich een lenselement bestaande uit een cilindrische plaat (dikte 2 mm) met een centrale opening (diameter 7 mm). Dit lenselement staat in voor de extractie van de ionen uit de gasjet, die gevormd wordt onmiddellijk na de inlaat door het gas dat samen met de ionen in de detectiekamer lekt. Onmiddellijk na het lenselement bevindt zich een quadrupoolfilter waarin de ionen volgens hun massa/lading-verhouding worden gescheiden. De ionen die stabiele banen beschrijven in het filter worden vervolgens gedetecteerd door een elektronenvermenigvuldiger.

Een optimale werking van het massafilter vereist een voldoende lage druk in de detectiekamer om verstrooiing van ionen door botsingen met neutrale deeltjes te vermijden. Tevens dient het vacuüm in de detectiekamer minstens 10^{-5} mbar te zijn om doorslag in de elektronenvermenigvuldiger te voorkomen. Daarom dient het neutrale gas dat via het inlaatlek binnenkomt onmiddellijk weggepompt. Gezien de vrij grote conductantie van het inlaatlek (ongeveer 10^{-2} mbar.l s⁻¹) en de betrekkelijk hoge drukken in de stromingsbuis (tot 3 mbar) is hier een pompsnelheid van minstens 1000 l s⁻¹ vereist.

Aanvankelijk werd hiervoor een cryopomp met gesloten heliumcircuit gebruikt met een pompvermogen van 1500 l s⁻¹. Deze cryopomp had als nadeel dat de koude oppervlakken na een zekere tijd verzadigd waren hetgeen resulteerde in een drastische vermindering van de pompsnelheid. De cryopomp moest derhalve regelmatig worden stilgelegd zodat de gecondenseerde gassen terug konden verdampen en worden wegge-

pompt door een turbomoleculaire pompstand annex rotatiepomp die via een afsluitkraan met de detectiekamer was verbonden. In de loop van het onderzoek werd de cryopomp vervangen door een turbomoleculaire pomp met een pompsnelheid van 2000 l s^{-1} . Het voorvacuüm wordt bekomen door middel van een kleinere moleculaire pomp annex membraanpomp. Het vacuüm in de detectiekamer wordt gemeten met een Bayard-Alpert ionisatiemanometer. Het wordt samen met de druk in de stromingsbuis in functie van het draaggasdebit in de stromingsbuis voorgesteld in figuur 3.8.

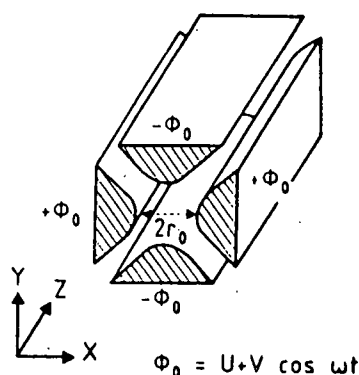
In hetgeen volgt zullen kort de theorie van het quadrupolair massafilter en de karakteristieken van de door ons gebruikte quadrupool aan bod komen. Een tweede subparagraaf beschrijft de manier waarop de ionen worden gedetecteerd.

3.4.1 Het quadrupolair massafilter

Voor de analyse van de ionen die langs de kleine opening de detectiekamer binnentreden werd gebruik gemaakt van een quadrupolair massafilter. Dit toestel werd reeds ontwikkeld in 1953 door Paul en Steinwedel [PAU-53] aan de universiteit van Bonn, maar blijft tot op heden een van de meest gebruikte ionenfilters uit de massaspectrometrie.

3.4.2.1 Theorie van het ideaal quadrupolair massafilter

De ideale quadrupool is oneindig lang en bestaat uit vier parallelle hyperbolisch-cilindrische staven zoals voorgesteld in figuur 3.21 en is oneindig lang.



Figuur 3.21 : Voorstelling van een ideale quadrupoolconfiguratie

Twee tegenoverliggende staven worden op dezelfde elektrische potentiaal gebracht en twee aanliggende staven op een tegengestelde potentiaal. Die potentiaal is een superpositie van een wisselspanning $V \cos \omega t$ en een gelijkspanning U . Hierbij is $\omega = 2\pi f$ en f de frequentie (Hz) van de aangelegde wisselspanning. Indien r_0 de straal is van de ingeschreven cirkel die raakt aan de 4 staven dan wordt de potentiaal binnen het massafilter gegeven door :

$$\Phi(x, y) = \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) \quad (3.23)$$

Uit $\vec{E} = -\text{grad}\Phi$ en $m \ddot{\vec{r}} = -e\vec{E}$ volgen de bewegingsvergelijkingen van een enkelvoudig geladen negatief ion met massa m en lading $-e$:

$$\ddot{x} = \frac{2ex}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) \quad (3.24)$$

$$\ddot{y} = -\frac{2ey}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) \quad (3.25)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (3.26)$$

Stelt men

$$a = a_x = -a_y = -\frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} \quad (3.27)$$

$$q = q_x = -q_y = \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2} \quad (3.28)$$

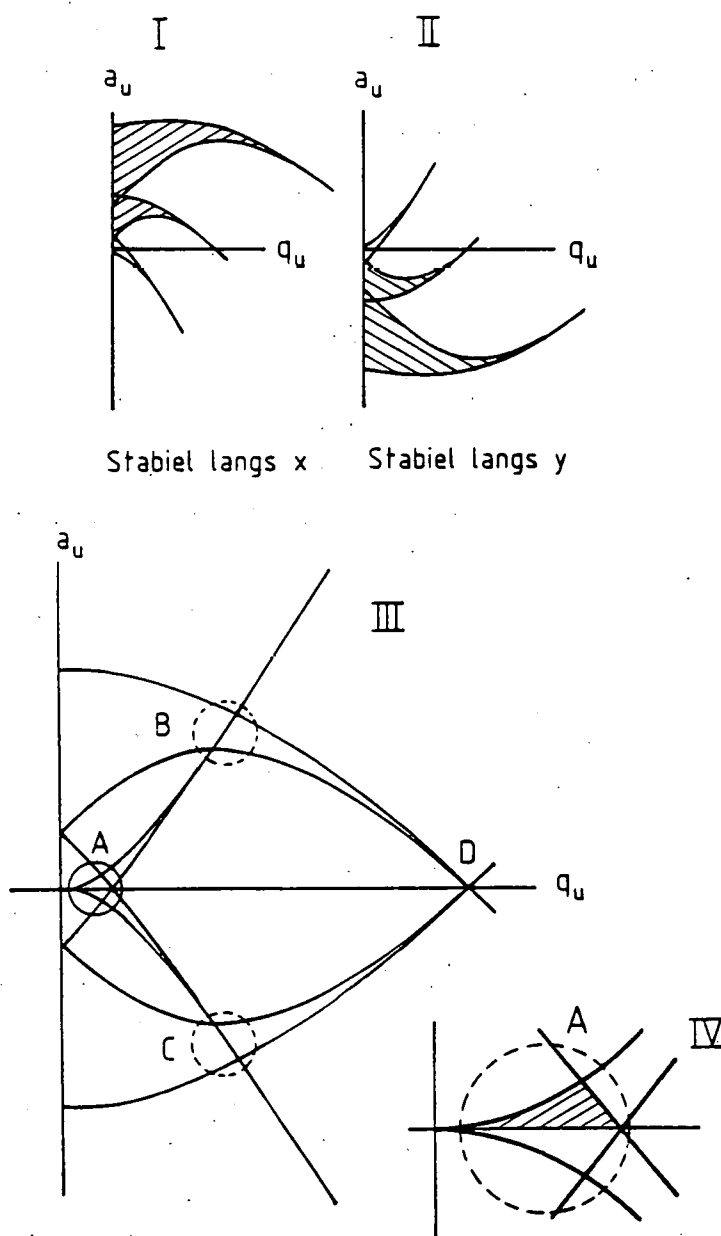
dan herleiden de bewegingsvergelijkingen in de x en y richting zich tot :

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)u = 0 \quad (3.29)$$

waarbij $u = x$ of y en $\xi = \frac{1}{2}\omega t$.

Dit is de canonische vorm van de differentiaalvergelijking van Mathieu. Deze vergelijking werd voor het eerst in 1866 gebruikt door de Franse natuurkundige Mathieu voor de beschrijving van de voortplanting van golven in een membraan. Sindsdien werd zij grondig bestudeerd en zijn de eigenschappen ervan zeer goed gekend [McL-64].

Het al dan niet stabiel karakter van de oplossingen van deze differentiaalvergelijking is onafhankelijk van de beginvoorwaarden (beginpositie en beginsnelheid van het ion, beginfase van de wisselspanning) maar wordt volledig bepaald door de waarden van a en q . In figuur 3.22 (I en II) wordt het a - q stabiliteitsdiagram voor de vergelijking van Mathieu in één enkele coördinaat voorgesteld. Het gearceerd gebied komt overeen met stabiele banen van het ion (corresponderend met een eindige verplaatsing t.o.v. de z -as van het massafilter).

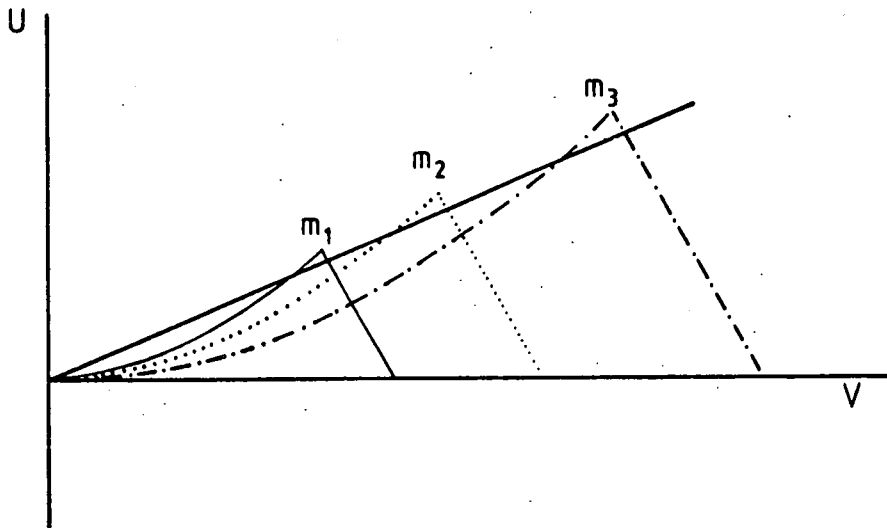


Figuur 3.22 : Stabiliteitsdiagram voor de oplossing van de differentiaalvergelijking van Mathieu.

Superpositie van de stabiliteitsdiagrammen in de x en de y-coördinaat leidt tot een gecombineerd diagram dat wordt voorgesteld in figuur 3.22 III. De zones die corresponderen met stabiele banen zowel in de x- als in de y-richting werden omcirkeld. De eerste stabiele zone van dit gecombineerd diagram die wordt gebruikt voor commerciële quadropoolfilters wordt uitvergroot weergegeven in figuur 3.22 IV.

Indien de frequentie van de rf-hoogspanning op de quadropoolstaven constant gehouden wordt kan, steunend op (3.27) en (3.28), voor elke massa m het stabiliteitsdiagram worden weergegeven als functie van U en V . Figuur 3.23 stelt de stabiele zones corresponderend met verschillende massa's voor in een U - V diagram.

Indien men nu de amplitude V van de rf-spanning geleidelijk laat toenemen en de verhouding U/V constant houdt, zullen de massa's m_1 , m_2 en m_3 achtereenvolgens stabiele banen beschrijven en worden gedetecteerd. Op deze manier wordt een massaspectrum bekomen. De rechte in het U - V diagram die het lineaire verband tussen U en V voorstelt wordt de werklijn genoemd. Door de helling van de werklijn te laten toenemen kan de resolutie van het massafilter worden verhoogd.



Figuur 3.23 : Stabiliteitszones als functie van U en V voor ionen met verschillende massa's ($m_1 < m_2 < m_3$).

Meteen worden twee grote voordelen van het quadropolair massafilter duidelijk :

- de mogelijkheid om elektronisch de resolutie in te stellen
- de lineaire betrekking tussen de massa van de doorgelaten ionen en de ingestelde spanning

De resolutie van het massafilter wordt gegeven door de betrekking [DAW-76] :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{0,126}{0,16784 - \frac{U}{V}} \quad (3.30)$$

3.4.2.2 Beperkingen van een reëel quadrupolair massafilter

In de realiteit is het uiteraard niet mogelijk om oneindig lange staven te gebruiken en de vervaardiging van hyperbolisch-cilindrische staven is evenmin triviaal. In de praktijk blijkt het echter mogelijk om de ideale configuratie te benaderen door cirkelvormig-cilindrische staven te gebruiken met een straal $R = 1,148 r_0$ [AUS-76] en eindige staaf-lengte.

De drie voornaamste karakteristieken van een massaspectrometer zijn het *massagebied*, de *resolutie* en de *transmissie*. De grootste massa m_{\max} (u) die met een quadrupoolmassafilter nog kan worden afgefilterd wordt gegeven door [AUS-76] :

$$m_{\max} = \frac{7 \cdot 10^6 V_{\max}}{f^2 r_0^2} \quad (3.31)$$

waarbij V_{\max} (V) de maximale wisselspanningsamplitude, f (Hz) de frequentie van de wisselspanning en r_0 (m) de straal van de ingeschreven cirkel tussen de quadrupoolstaven is. De maximale resolutie wordt voornamelijk bepaald door het aantal rf-cycli N die de ionen in het massafilter ondergaan. Ionen met een verkeerde m/e -verhouding moeten immers de gelegenheid krijgen om het filter te verlaten alvorens de detector te bereiken. Derhalve hangt de resolutie in belangrijke mate af van de lengte L van de staven, de frequentie f van de wisselspanning en van de injectie-energie eV_z van de ionen.

Steunend op de volgende empirische betrekking [AUS-76] tussen maximale resolutie en aantal RF-cycli N :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{N^2}{20} \quad (3.32)$$

bekomt men de volgende betrekking waarbij de resolutie wordt uitgedrukt als functie van de instrumentparameters :

$$\frac{m}{\Delta m} = 0,05 \left(fL \sqrt{\frac{m}{2eV_z}} \right)^2 \quad (3.33)$$

De elektronische quadropoolaansturing die wij gebruiken heeft het bijkomende voordeel dat zowel in een constante-resolutie-mode kan worden gewerkt als in een constante- Δm -mode [EXT-74]. Daar waar gewoonlijk de verhouding U/V constant wordt gehouden tijdens het doorlopen van het massadomein, kan echter ook $U = \gamma V + \delta$ worden gesteld. Formule (3.30) voor de resolutie herleidt zich dan tot :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{0,126}{(0,16784 - \gamma) + \frac{\delta}{V}} \quad (3.34)$$

De constante-resolutie-mode komt overeen met $\delta = 0$. Is $\gamma = 0,16784$ dan is de resolutie recht evenredig met V (en dus met de massa m) en wordt er in de constante- Δm -mode gewerkt. Meestal wordt in een gemengde mode gewerkt ($\delta \neq 0$ en $\gamma \neq 0,16784$) om een optimale ionentransmissie te verkrijgen over een zo groot mogelijk massabereik.

Ondanks de twee grote voordelen die de quadropoolmassaspectrometer biedt t.o.v. andere massaspectrometers (lineaire massaschaal en eenvoudig elektronisch instelbare resolutie) vertoont het massafilter echter ook een vervelend nadeel : de transmissie-efficiëntie van de ionen blijkt op een ingewikkelde manier afhankelijk te zijn van de massa van het ion. Twee belangrijke factoren die de transmissie van de ionen in het filter bepalen zijn de maximale transversale energie E_t van de ionen en de maximale afstand a van het ion tot de as van het massafilter bij het binnentreden ervan [EXT-74].

$$E_t = \frac{1}{2} m f^2 r_o^2 \frac{\Delta m}{m} \quad (3.35)$$

$$a = \frac{2}{3} r_o \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.36)$$

Uit de formule voor E_t blijkt dat in de constante-resolutie-mode ionen met een hogere massa duidelijk worden bevoordeeld t.o.v. de lichtere massa's. Uit de formule voor a blijkt dat in de constante- Δm -mode de lichtere massa's worden bevoordeeld. Om de massadiscriminatie dus enigszins te beperken is het aangewezen om in een gemengde mode te werken.

In onze opstelling werd gebruik gemaakt van een Extranuclear quadrupolair massafilter met bijhorende elektronica. De staafcnlgte bedraagt 21 cm en de staafdiameter 0,95 cm, hetgeen overeenkomt met een waarde voor r_o van 0,411 cm. De 4 staven zijn gemonteerd in een cilindrische kooi die verbonden is met de mechanische structuur van de massaspectrometer en die voorzien is van een in- en uitlaatopening voor de ionen. Het massafilter is gemonteerd op de inlaatflens hetgeen het uitlijnen ervan (zorgen dat de ionen op de as van het filter binnentreden) sterk vereenvoudigt.

De aanstuurelektronica van het massafilter bestaat uit drie gekoppelde eenheden : de rf-voedingseenheid, een afgestemde transformator (High-Q-head) en een massacontrole-eenheid. De rf-generator heeft een groot dynamische bereik zowel qua amplitude als qua frequentie. De rf-hoogspanning die op de staven van het massafilter wordt geplaatst wordt gegenereerd in een resonant circuit gevormd door de secundaire wikkeling van de transformator en de externe capaciteit van de quadrupoolstaven (pool-tot-pool capaciteiten, pool-tot-structuur capaciteiten) en van de verbindingen tussen transformator en massafilter. Het vermogen van de wisselspanningsbron wordt overgedragen aan het resonant circuit via een kleinere variabele spoel die concentrisch met de grote spoel in de transformator is opgesteld. Halverwege is de spoel onderbroken door een capaciteit die transparant is voor het rf-signaal en bovendien de mogelijkheid biedt om een gelijkspanningssignaal aan te brengen op een punt van lage rf-potentiaal. Dat gelijkspanningssignaal wordt bekomen na gelijkrichten van het rf-signaal en wordt eerst aan de

massacontrole-eenheid aangeboden vooraleer op de rf-spanning van de staven te worden gesuperponeerd. De elektronica is voorzien van de nodige meetcircuits en controlemechanismen om onevenwichten tussen de gelijk- en rf-spanningen op de staven van het massafilter weg te werken. De massacontrole-eenheid biedt de mogelijkheid om de spanningen op de quadrupoolstaven zo te regelen dat enkel ionen met een welbepaalde m/e-verhouding worden doorgelaten, alsook om via potentiometers de waarde voor de resolutie R en voor ΔM (een grootheid evenredig met δ) in te stellen. Bovendien kan het toestel extern worden gestuurd door aan een BNC-connector aan de achterzijde van de massacontrole-eenheid (analoge ingang) een stuursignaal aan te bieden dat evenredig is met de gewenste rf-amplitude en dus met de massa van het ion.

Na afregelen van de rf-voeding voor optimale vermogensoverdracht blijkt de resonantiefrequentie 1,33 MHz te bedragen. Volgens de fabrikant komt dit voor het type transformator dat wij gebruiken (HIGH-Q HEAD type 15) overeen met een maximale rf-amplitude van 2860 V, hetgeen volgens formule (3.31) overeenkomt met een maximale massabereik van 670 u.

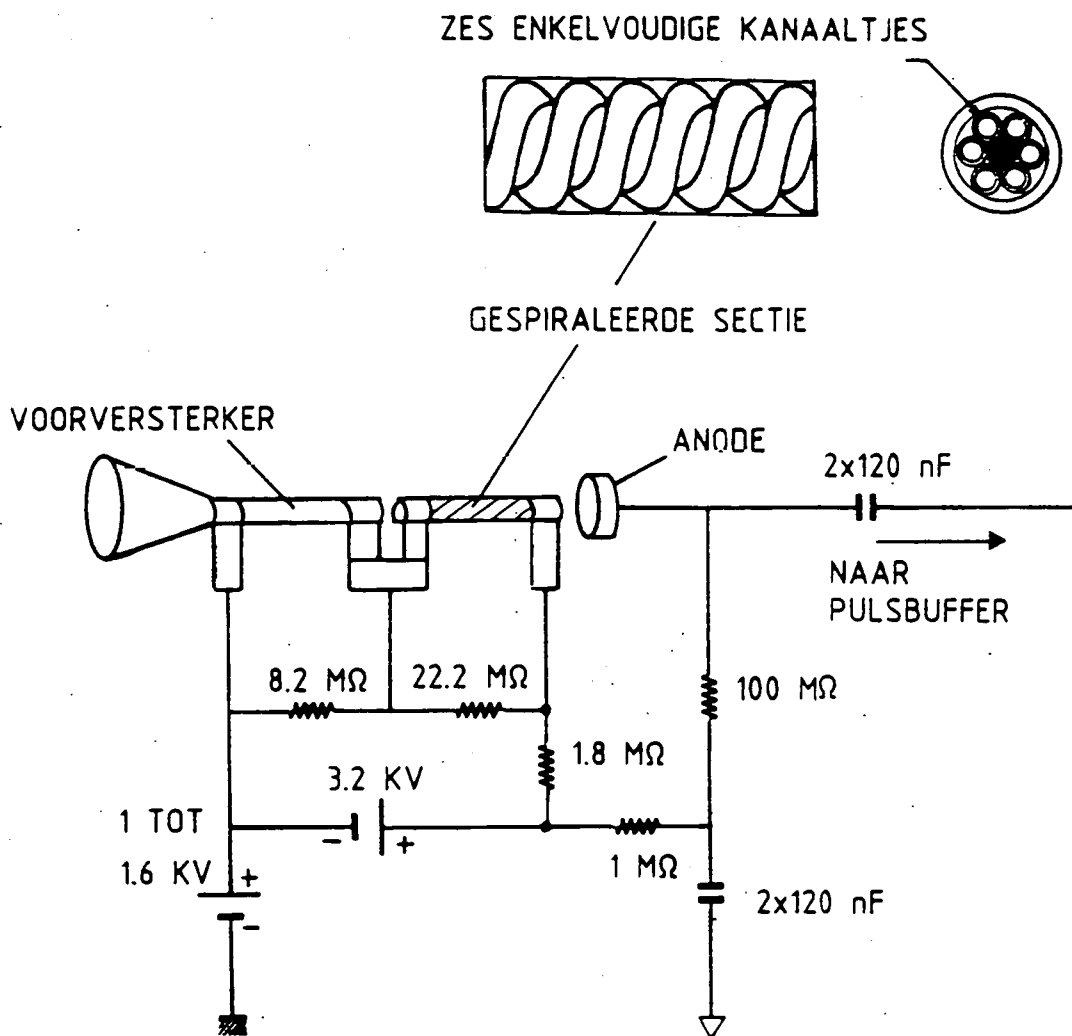
3.4.2 Detectie van de ionen

Voor de detectie van de ionen werd gebruik gemaakt van Spiraltron en Channeltron elektronenvermenigvuldigers (Galileo Optics). Dit type elektronenvermenigvuldigers zijn in wezen continue dynodes uit halfgeleidend glas.

Een Spiraltron bestaat uit twee versterkingstrappen : een voorversterkingssectie met trompetvormige ingang gevolgd door een naversterkingssectie (zie fig. 3.24)

Voor de detectie van negatieve ionen werd de trompet van de eerste trap op een hoge positieve potentiaal van 1,6 kV t.o.v. de uitgang van het massafilter geplaatst. Hierdoor kunnen de ionen die uit het massafilter treden voldoende energie ontwikkelen om secundaire elektronen uit de trompet van het Spiraltron te slaan. Over de volledige detector staat een spanning van 3200 V (860 V over de eerste trap en 2340 V over de tweede trap). Bij dergelijke grote potentiaalverschillen zijn de secundaire elektronen in staat om voldoende energie uit het elektrisch veld te winnen vooraleer te botsten met de binnen-

wand van de detector en hierbij op hun beurt aanleiding te geven tot secundaire elektronen. Bij een spanning van 3200 V over de detector kan dit multiplicatiemechanisme leiden tot een versterkingsfactor G van 10^8 .



Figuur 3.24 : Spiraltron-configuratie en schakelschema.

De naversterkingssectie bestaat uit 6 in elkaar gedraaide spiraalvormige kanaaltjes, die verwerkt zijn in één glasbuisje (zie figuur 3.24). Deze vorm is gekozen om ion feedback te vermijden. Dit proces kan optreden indien het vacuüm in de detector onvoldoende is waardoor de secundaire elektronen residuele gassen in het versterkingskanaal kunnen ioniseren. De hierbij gevormde ionen worden vervolgens in de richting van de ingang van

het kanaal versneld. Indien ze voldoende energie kunnen ontwikkelen uit het veld alvorens te botsen met de wand van het kanaal zijn ze in staat om bij de botsing elektronen uit de wand te slaan die op hun beurt aanleiding geven tot een elektronenavalanche. Elke impact van een ion op de detector kan bijgevolg aanleiding geven tot een ganse serie van opeenvolgende ladingswolken aan de uitgang van het Spiraltron. Bij een hoge ionentelfrequentie leidt dit tot overlapping van pulsen van verschillende ionen en dus foutieve metingen. Door de versterkingssectie spiraalvormig te maken zal het positief ion aan de wand worden geneutraliseerd alvorens voldoende energie te hebben ontwikkeld om tot ion feedback te leiden en dus zal elk invallend ion aanleiding geven tot één en slechts één signaalpuls.

Voor een optimale werking van de detector is het noodzakelijk dat de stroom door het Spiraltron niet groter is dan 10 % van de basisstroom I_b (3 à 4 μA), d.i. de stroom die door de wand van het Spiraltron stroomt als gevolg van het potentiaalverschil dat over de uiteinden van het Spiraltron wordt geplaatst. Dit betekent dat er een bovenlimiet is voor het aantal ionen per tijdseenheid dat kan worden gedetecteerd. Die bovenlimiet L wordt gegeven door de verhouding :

$$L = \frac{0,1 I_b}{e G} \quad (3.37)$$

waarbij I_b (A) de basisstroom is, e de grootte van de elementaire lading van het elektron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) en G de dimensieloze versterkingsfactor. De limiet L wordt uitgedrukt in aantal tellingen per seconde en bedraagt ongeveer 18000 tellingen per seconde voor de door ons gebruikte Spiraltrons (type 4219) bij een versterkingsfactor van 10^8 .

In de loop van het onderzoek werd het Spiraltron vervangen door een Channeltron type 4860. In tegenstelling tot het Spiraltron is een Channeltron niet opgedeeld in twee afzonderlijke versterkingstrappen en heeft het een uitwendige spiraalvorm. Volgens de fabrikant is slechts een spanning van 2000 V over het Channeltron vereist om een versterkingsfactor van 10^8 te bekomen. Door zijn kleinere weerstand is de basisstroom van dit Channeltron is veel hoger (25 μA) hetgeen impliceert dat het maximaal aantal ionen dat

per seconde kan worden gedetecteerd zonder de detector te verzadigen ongeveer 110.000 bedraagt. Dit betekent dat door de detectorwissel het dynamisch bereik van onze massaspectrometer met een factor 6 is toegenomen.

De ladingspakketten die op de anode worden gecollecteerd, worden verder omgezet tot spanningpulsen met een volle breedte op halve hoogte van gemiddeld 20 ns en een gemiddelde hoogte van 100 mV. Die spanningpulsen worden gevormd bij het ontladen van de strooicapaciteiten tussen de anode zelf, de bedrading, de connectoren en de ingangscapaciteit van een pulsbuffer enerzijds en de structuur anderzijds met behulp van een lekweerstand R (1 k Ω) die in parallel geplaatst is met de ingang van die pulsbuffer [NEV-79].

De pulsbuffer waarvan sprake in bovenstaande paragraaf fungeert als impedantie-omvormer en verzorgt een scheiding tussen het anodecircuit van het Spiraltron of Channeltron en een mogelijke belasting (een op 50 Ω afgesloten kabel naar de pulsteller).

Vervolgens worden de pulsen gedetecteerd door een commerciële pulsteller (Stanford Research SR400). Om de ionenpulsen van ruis te kunnen onderscheiden dient een discriminatieniveau in de pulsteller te worden ingesteld. Een bruikbare waarde voor het discriminatieniveau kan uit een pulshoogtedistributiecurve afgeleid worden. Bij een voldoende hoge spanning (2000 V) over het Channeltron vertoont deze een maximum en is er slechts een kleine bijdrage van kleine pulsen.

3.5 Meetopstelling voor het bepalen van de vluchttijd van de ionen

Het ionenafsluitsysteem dat wordt gebruikt voor het meten van de vluchttijd in de lage-druk-opstelling bestaat uit twee metallische roosters met een maasbreedte van 0,83 mm die zich op een afstand van 2 mm van elkaar bevinden. Eén van de roosters ligt aan de structuur terwijl het andere geïsoleerd is opgesteld. Het afsluitsysteem bevindt zich op 8,5 cm stroomopwaarts van de reactiegasinlaat. Aangezien de afstand tussen de

reactiegasinlaat en de inlaatopening van de detectiekamer 38,3 cm bedraagt, betekent dit dat de reactietijd van de ionen een fractie 0,818 van de gemeten vluchttijd bedraagt.

Aan de ingang van de elektronische module die de roosterpuls genereert worden een stuurpulssignaal (TTL-niveau) en een gelijkspanning ($0 \rightarrow -50$ V) aangeboden. Het uitgangssignaal dat aan het rooster wordt aangeboden is een blokgolf met dezelfde frequentie en pulsduur als die van het stuurpulssignaal. Wanneer het stuurpulssignaal een lage waarde aanneemt (≈ 0 V) is de uitgangsspanning gelijk aan de aangeboden gelijkspanning (0 tot -50 V) en worden de negatieve ionen tegengehouden. Voor hoge waarden (≈ 5 V) van het stuurpulssignaal bedraagt de uitgangsspanning 0 V en worden de ionen doorgelaten.

Doorgaans had het signaal op het rooster een pulsduur van 1 ms en een amplitude kleiner dan -10 V. Meestal werd een pulsperiode van 100 ms gebruikt.

Er zijn drie methoden voorhanden voor het bepalen van de vluchttijd van de ionen :

I. Aan de hand van de stroom op de inlaatplaat.

De stroom op de inlaatplaat wordt gemeten met behulp van een snelle elektrometerversterker (Keitley model 428) die bovendien de mogelijkheid biedt om de inlaatplaat op een potentiaal tussen -5 V en +5 V te brengen. Het analoge uitgangssignaal van de stroomversterker kan dan samen met het roostersignaal op een digitale oscilloscoop (HP 54502A) worden gevisualiseerd. Hierbij wordt de stijgende flank van het pulssignaal gebruikt voor het triggeren van de oscilloscoop. Het oscilloscoopsignaal kan worden uitgemiddeld, gedigitaliseerd en via een HPIB-interface naar een werkstation getransfereerd alwaar de gegevens in een bestand kunnen worden opgeslagen.

In deze methode dragen alle ionen in de stromingsbuis bij tot de vluchttijdpuls terwijl het in de realiteit enkel de ionen op de as zijn die door de massaspectrometer kunnen worden geregistreerd. Een nauwkeuriger methode voor het meten van de vluchttijd van de ionen bestaat er dan ook in de aankomst van de ionen op het Channeltron te registreren. Dit werd gerealiseerd op twee manieren die hierna worden besproken.

II. Door het triggeren van de pulsteller.

Het TTL-pulssignaal, gebruikt voor het aansturen van de roosterspanning, kan eveneens als triggersignaal worden aangeboden aan de pulsteller (Stanford Research SR400). De pulsteller wordt meestal gebruikt in de continue mode, maar biedt ook de mogelijkheid om een meetinterval van variabele duur Δt in te bouwen. Binnen het meetinterval worden de aangeboden pulsen geteld, erbuiten worden ze genegeerd. Bovendien kan ook een vertraagtijd worden ingebouwd. Dit is de tijd tussen de positieve flank van het triggersignaal en het begin van het meetinterval. Door nu de vertraagtijd telkens te laten toenemen met een increment Δt en het aantal pulsen in het meetinterval te registreren kan het tijdsprofiel van het vluchttijdsignaal worden opgebouwd. Elk punt van het tijdsprofiel is het resultaat van N_{acc} accumulaties. De totale meettijd per tijdsinterval Δt wordt dan gegeven door $N_{acc} \times \Delta t$ en de totale duur T voor de opname van het vluchttijdsignaal bedraagt

$$T = N_{acc} \times \left(\frac{t_{max} - t_{min}}{\Delta t} \right) \times (P + t_d) \quad (3.38)$$

met P de periode van het triggersignaal en t_d de dode tijd van de meting. Aanvankelijk werd de vluchttijd op deze manier geregistreerd. Gezien echter slechts gedurende een fractie $\frac{\Delta t + t_d}{P + t_d}$ van de totale opnametijd effectief pulsen worden geteld is dit een zeer inefficiënte methode. Voor het uitvoeren van deze metingen werd gebruik gemaakt van een HP-werkstation dat met de pulsteller communiceerde via een HPIB-interface.

III. Door gebruik te maken van een *multichannelscaler*.

Voor een efficiëntere opname van het vluchttijdspectrum werd gebruik gemaakt van een *multichannelscaler* (MCS EG&G Ortec model 923). Het systeem beschikt over maximaal 8192 geheugenkanalen en de meettijd per kanaal varieert van 2 μs tot 1800 s. De detectorpulsen worden, na transformatie, aan de ingang van de MCS aangeboden. Als startpuls voor de MCS wordt het pulssignaal gebruikt dat de roosterpuls genereert. Aan-

gezien de dode tijd van het MCS-systeem verwaarloosbaar klein is, wordt de totale opnametijd T ; in het geval van N_{acc} per kanaal, gegeven door :

$$T = N_{acc} \times P \quad (3.39)$$

In de twee laatste methodes (II en III) wordt uiteraard de totale vluchttijd van de ionen bepaald, namelijk de som van de vluchttijd in de stromingsbuis en de vluchttijd in de detectiekamer (lens + quadrupool). De tijd die de ionen doorbrengen in de detectiekamer alvorens te worden gedetecteerd bedraagt echter slechts $20 \mu s$ en is dus verwaarloosbaar t.o.v. de vluchttijd in de stromingsbuis, die van de orde van een tiental ms is.

3.6 Automatisatie en registratie van de meetresultaten

Voor de automatische opname van massaspectra werd gebruikt gemaakt van een HP9000/345-werkstation dat werkt onder het UNIX-beheerssysteem. Het werkstation is via HPIB-interfaces verbonden met de pulsteller en met een programmeerbare voeding (HP 6626A), die op zijn beurt verbonden is met de analoge ingang van de quadrupoolsturing. De sturing van die twee instrumenten gebeurt aan de hand van een computerprogramma dat een vijftal hoofdfuncties heeft :

- inlezen van de specifieke opnameparameters : begin- en eindspanning corresponderend met begin- en eindmassa van het massaspectrum, spanningsstap, meettijd per kanaal, discriminatieniveau van de pulsteller, aantal accumulaties, ...
- opname van een massaspectrum van de massascan en grafische voorstelling in reële tijd van de meetresultaten.
- opslaan van de resultaten in een bestand.
- mogelijkheid tot het uitvoeren van een aantal bewerkingen op de spectra zoals correcties voor ruis en de bepaling van massapijken.
- mogelijkheid om vroeger opgenomen massaspectra opnieuw te visualiseren en eventueel te bewerken.

De besturing van de massaspectrometer kan ook manueel gebeuren. Dit is vooral van toepassing indien de afname van een bronion wordt geregistreerd met de bedoeling om de reactieconstante van dat ion met het reactiegas af te leiden. Voor dit type metingen is het immers zeer belangrijk dat de meting voldoende snel gebeurt om afwijkingen als gevolg van wijzigingen van de productie van de ionenbron te voorkomen. Niettemin wordt echter regelmatig tijdens de meetsessie het signaal zonder toevoegen van reactiegas opgenomen om eventuele correcties voor drift¹ van de ionenproductie in rekening te kunnen brengen.

De registratie van de resultaten van de metingen met de absorptiecel gebeurt eveneens volautomatisch. De uitgangsstroom van de *solar blind* fotomultiplicator dient als ingang voor een elektrometer (Keitley 428) en de uitgangsspanning van de elektrometer wordt in reële tijd in beeld gebracht op een PC-monitor en weggeschreven op de harde schijf van de PC met behulp van een data-acquisitiesysteem AT CODAS (Computer-based Oscillograph and Data Acquisition System - Dataq Instruments). Dit systeem is voorzien van 16 analoge meetkanalen die elk aan een instelbaar tempo (maximaal 50 kHz) kunnen worden bemonsterd. Voor onze metingen werd een bemonsteringsfrequentie van 20 Hz gebruikt. De gemiddelde bemonsteringstijd per meetpunt (corresponderend met een constante HNO₃-concentratie in de absorptiecel) bedroeg ongeveer 100 s, hetgeen overeenkomt met een gemiddelde van 2000 bemonsteringen per meetpunt. De tijd nodig voor stabilisatie van de HNO₃-concentratie in de absorptiecel bedraagt gemiddeld 80 s. Na het laatste meetpunt duurt het gemiddeld 200 s vooraleer alle HNO₃ uit de absorptiecel is verdwenen en een nieuwe meting kan aanvangen van het signaal zonder toegevoegd HNO₃. Deze meting wordt pas gestart nadat het bronionsignaal terug zijn beginwaarde heeft bereikt.

Het fotomultiplicatorsignaal is altijd onderhevig aan een lichte drift. De oorzaak hiervan kan zowel bij de fotomultiplicator zelf als bij de lichtbron gelegen zijn. Een meetsessie (waarin het bronionsignaal wordt opgenomen bij verschillende HNO₃-concentraties) wordt slechts gestart als de drift niet meer bedraagt dan 1 %. Indien echter tijdens de

¹ Onder drift van de ionenproductie wordt hier een lichte toename of afname van de ionenproductie met de tijd verstaan. Dit kan o.a. het gevolg zijn van kleine wijzigingen van het debiet van de gassen die door de bron stromen.

meetsessie (die gemiddeld ongeveer 25 minuten duurt) een drift van het signaal (te merken aan het verschil in het meetsignaal in het begin en op het einde van de meetsessie) optreedt, wordt hiervoor een lineaire correctie doorgevoerd.

HOOFDSTUK 4 :

RESULTATEN VAN DE LABORATORIUMMETINGEN

In dit hoofdstuk zullen de laboratoriummetingen worden besproken die in de loop van dit werk werden uitgevoerd. Deze metingen hadden tot doel de snelheidsconstanten te bepalen van een aantal ion-molecule-reacties die een rol spelen in de chemische-ionisatiemethode voor meting van stratosferische minderheidsgassen. De bestudeerde reacties kunnen in vier grote groepen ingedeeld worden, die overeenstemmen met de vier paragrafen van dit hoofdstuk. In werkelijkheid werden de experimenten chronologisch niet uitgevoerd in de volgorde waarin ze hier worden besproken. De reden en historiek van de echte chronologie wordt hierna uiteengezet.

Als validatie van de experimentele opstelling werden vooreerst een aantal eenvoudig realiseerbare reacties van atomaire halogeenionen (I^- , F^- en Br^-) met Cl_2 bestudeerd. Hierbij werd ook de reactie van $HFBr^-$ met Cl_2 bestudeerd omdat dit ion optrad als onzuiverheidsion in onze opstelling bij de productie van Br^- .

Zoals reeds eerder vermeld in paragraaf 1.3.3, was de oorspronkelijke doelstelling van het MACSIMS-project de simultane bepaling van N_2O_5 en HNO_3 , gebruik makend van het reactieschema (4.1-4.4). Hierbij werd oorspronkelijk ondersteld dat van alle stratosferische stikstofhoudende verbindingen die met I^- reageren enkel N_2O_5 in voldoende hoge concentraties aanwezig is én voldoende snel met I^- -ionen reageert om NO_3^- -productionen te vormen. Er werd eveneens aangenomen dat van alle stikstofverbindingen in de stratosfeer die met Cl^- reageren enkel HNO_3 en N_2O_5 in voldoende hoge concentraties aanwezig zijn én voldoende snel met Cl^- -ionen reageren tot NO_3^- -productionen.

Uit (4.1) zou dan de stratosferische N_2O_5 -concentratie kunnen bepaald worden terwijl uit (4.3) en (4.4) de som van de N_2O_5 - en de HNO_3 -concentratie zou kunnen afgeleid worden.

Reactie	snelheidsconstante (/ 10^{-10} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	referentie
$\text{I}^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{INO}_2$	$5,0 \pm 100 \%$	[DAV-78] (4.1)
$\text{I}^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HI}$	$\leq 0,5^*$	[FEH-75] (4.2)
$\text{Cl}^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HCl}$	$16 \pm 40 \%$	[FEH-75] (4.3)
$\text{Cl}^- + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{ClNO}_2$	$9,4 + 100 \%, - 50 \%$	[DAV-78] (4.4)

Tabel 4.1 : Oorspronkelijk reactieschema ter bepaling van de N_2O_5 en HNO_3 mengverhoudingen in de stratosfeer (: geen reactie waargenomen).*

Om de haalbaarheid van dit reactieschema voor de simultane bepaling van N_2O_5 en HNO_3 (één van de doelstellingen van het MACSIMS-apparaat) te bestuderen werden ionenbronnen ontwikkeld voor de productie van Cl^- - en I^- -ionen. Om praktische redenen viel de keuze op DC-gasontladingsbronnen waarbij Cl^- - en I^- -ionen respectievelijk geproduceerd werden in een $\text{Ar}+\text{Cl}_2^-$ - en een $\text{Ar}+\text{CH}_3\text{I}$ -ontlading. Naast atomaire halide-ionen werden echter ook steeds polyhalide-ionen (Cl_2^- , Cl_3^- , I_2^- , I_3^-) gevormd in de ontladingsbron. Om de impact hiervan op het reactieschema na te gaan dienden ook de reacties van deze polyhalide-ionen met HNO_3 (en N_2O_5) te worden bestudeerd.

In eerste instantie werden de reacties van Cl_n^- ($n = 2, 3$) met HNO_3 bestudeerd. Hierbij werd HNO_3 in de reactiezone binnengebracht via een speciaal ontwikkeld HNO_3 -verdunningssysteem. Daar dit systeem niet geschikt was voor het uitvoeren van absolute metingen werden de snelheidsconstanten van Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 bepaald op een relatieve manier waarbij de reactie van Cl^- met HNO_3 als referentiereactie werd gebruikt. De snelheidsconstante van deze laatste reactie was immers bekend uit de literatuur [FEH-75]. Uit deze metingen werd een nieuw reactieschema afgeleid voor de bepaling van stratosferische HNO_3 -concentraties gebaseerd op de vorming van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ door reactie van Cl_3^- met HNO_3 en het verlies ervan door reactie met HNO_3 .

Vervolgens werden met dezelfde opstelling de reacties van I_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3 bestudeerd. Hierbij werd de reactie van CO_3^- met HNO_3 als referentiereactie gebruikt. De CO_3^- -ionen werden geproduceerd in een O_2+CO_2 -gasontlading. Vermits naast CO_3^- -

ionen ook steeds CO_4^- -ionen geproduceerd werden, werd ook de reactie van dit ion met HNO_3 -bestudeerd.

De resultaten van de studie van de reacties van Cl_n^- , I_n^- en CO_4^- met HNO_3 werden gepubliceerd in de internationale literatuur [AME-94].

Het was de bedoeling om daarna ook de reacties van Cl_n^- en I_n^- ($n = 2, 3$) met N_2O_5 te bestuderen. Daarom werd het reactiegasinlaatsysteem aangepast voor de introductie van N_2O_5 . Voor deze experimenten werd N_2O_5 bereid door de Franse partners in het MACSIMS-project. Het werd ons geleverd onder de vorm van een kristal (sublimatietemperatuur -55°C) in een glazen container. Uit de spectra van de reactieproducten van Cl_n^- met N_2O_5 bleek echter dat naast N_2O_5 ook grote hoeveelheden HNO_3 in de reactor werden binnengebracht waardoor de metingen in belangrijke mate werden verstoord. Pogingen tot zuiveren van het N_2O_5 -kristal in Orléans en het gebruik van een volledig glazen N_2O_5 -inlaatsysteem om decompositie van N_2O_5 aan de wand van het inlaatsysteem tot een minimum te herleiden leverden geen merkbare verbeteringen op.

Als gevolg van twee belangrijke factoren kreeg het onderzoek echter een andere wending en was de tijdrovende zoektocht naar het vinden van een methode voor het binnenbrengen van zuiver N_2O_5 niet langer prioritair :

- in mei 1994 vond de eerste ballonvlucht van het MACSIMS-instrument (ASA94) plaats. Enkel de chloorontladingsbron en de foto-elektrische bron voor ionisatie van de stratosferische lucht waren in het instrument geïmplementeerd. De afgeleide HNO_3 -concentraties uit de chloorspectra waren ongeveer een factor 2 te groot t.o.v. literatuurgegevens.

- Ondertussen had Huey de reactie van Cl^- met HNO_3 herbestudeerd [HUE-96b]. Hij vond een waarde voor de snelheidsconstante die een factor 1,75 verschilt met de waarde van Fehsenfeld. Een nauwkeurige bepaling van deze snelheidsconstante is van primordiaal belang voor de nauwkeurigheid van de resultaten van onze *in situ* metingen. De reactie van Cl^- met HNO_3 werd immers als referentiereactie gebruikt bij de studie van Cl_n^- met

HNO_3 en de snelheidsconstante van Cl_3^- met HNO_3 wordt gebruikt bij de afleiding van de stratosferische HNO_3 -concentraties. Een derde, onafhankelijke meting van de snelheidsconstante van de reactie van Cl^- met HNO_3 drong zich dan ook op. Daartoe werd een absorptiesysteem gebouwd voor de optische bepaling van de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis, waarmee de reactie van Cl^- met HNO_3 werd gemeten.

Uit de resultaten van de ASA94-vlucht volgde eveneens dat de reactie van Cl^- -ionen met stratosferisch H_2O ter vorming van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen een belangrijke rol kon spelen in de omzetting van Cl^- naar Cl_3^- -ionen en gedeeltelijk naar NO_3^- -clusters. Daarom werd een hoge-druk-filamentationbron ontworpen voor de productie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen en werden de reacties van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 (het ionenmoedergas) bestudeerd. Om het reactieschema voor het bepalen van de stratosferische HNO_3 -concentratie te vervolledigen (zie hoofdstuk 6) werden bovendien ook de reacties van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met HCl en HNO_3 bestudeerd. Vermits naast Cl^- en $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ ook steeds $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ optrad in het bronionenspectrum werden ook de reacties van dit ion met Cl_2 en HNO_3 bestudeerd.

Daar deze bron ook geschikt was voor de productie van Cl_3^- -ionen bij lage Cl_2 -concentraties in de stromingsbuis werd, bij wijze van confirmatie van de relatieve snelheidsconstantemetingen, ook de reactie van Cl_3^- met HNO_3 op een absolute manier bestudeerd.

Bij de bespreking van de resultaten wordt als volgt tewerk gegaan. Vooreerst worden de resultaten van de validatiemetingen voorgesteld. Vervolgens worden alle metingen van Cl_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3 besproken (zowel relatieve als absolute metingen). In een derde paragraaf komen dan de resultaten van de reacties van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met HCl , Cl_2 en HNO_3 aan bod. Tenslotte worden in een laatste paragraaf de resultaten van I_n^- en CO_4^- met HNO_3 behandeld. Deze metingen waren noodzakelijk voor het nagaan van de haalbaarheid van het reactieschema voor de bepaling van de stratosferische N_2O_5 -concentraties. Zoals uit een latere ballonvlucht bleek, zullen supplementaire metingen van ion-molecule-reacties echter vereist zijn om de resultaten met de joodontladingsbron te kunnen verklaren ($\text{I}_3^- + \text{N}_2\text{O}_5$, ClONO_2 , ...).

4.1 Validatie van de laboratoriumopstelling : bepaling van de snelheidsconstanten van atomaire halogeenionen met Cl₂

Als validatie van de laboratoriumopstelling werden de reacties van de atomaire halogeenionen I⁻, F⁻ en Br⁻ met Cl₂ bestudeerd. De reden voor de keuze van deze reacties is driedig :

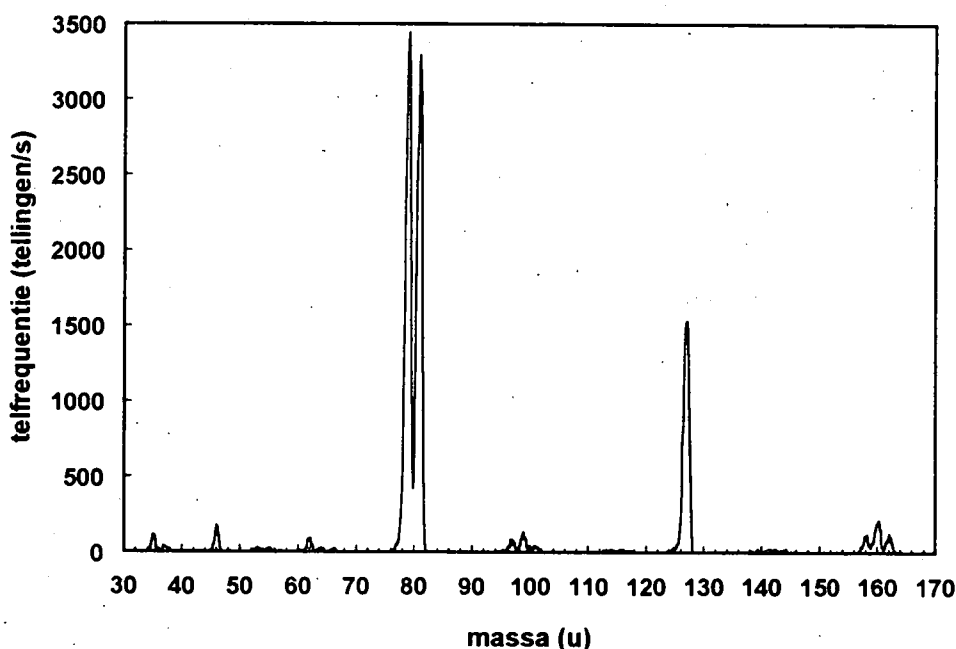
1. Atomaire halogeenionen werden gekozen omwille van het feit dat ze eenvoudig geproduceerd kunnen worden via dissociatieve aanhechting van elektronen aan elektro-negatieve gassen.
2. De reactie van F⁻ met Cl₂ werd reeds bestudeerd door Babcock en Streit [BAB-82] die een waarde van $8,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vonden voor de snelheidsconstante en laat een vergelijking met onze resultaten toe.
3. Zoals we reeds vermeldden in de inleidende paragraaf was de aanvankelijke doelstelling van het MACSIMS-project de simultane bepaling van de concentraties van N₂O₅ en HNO₃. Hierbij zou gebruik gemaakt worden van ionenbronnen die alternerend I⁻ en Cl⁻ ionen produceren. Daarbij is het belangrijk te weten of de ionenbronnen elkaar niet beïnvloeden, m.a.w. dat er bijvoorbeeld in de I-bron (of in de stromingsbuis) geen Cl⁻ ionen gevormd worden als gevolg van de aanwezigheid van residueel Cl₂ (mogelijk moedergas voor Cl⁻) in de bron. Omwille hiervan is de studie van I⁻ met Cl₂ eveneens belangrijk voor het atmosferisch experiment.

Als draaggas voor de ionen in de stromingsbuis werd steeds argon gebruikt.

4.1.1 Vorming van de atomaire halogeenionen

Voor deze metingen werd een hoge-druk-filamentbron ontwikkeld die beschreven werd in paragraaf 3.1.1. Voor de vorming van I⁻, F⁻ en Br⁻ via dissociatieve elektronenaanhechting werd gebruik gemaakt van commerciële verdunde gasmengsels (Air Products) van respectievelijk CF₃I, CF₄ en CH₂Br₂ (1000 ppm in Ar). Naast CH₂Br₂ werd ook CHBr₃ (bromoform) gebruikt voor de productie van Br⁻ ionen. Hierbij werd Ar over een met vloeibare stikstof gekoeld CHBr₃-kristal geblazen. Meestal waren slechts sporen van deze gassen nodig voor een voldoende grote ionenopbrengst. Introductie van het ionen-

moedergas in de bron (voornamelijk in het geval van CF_4) bleek tevens de werking van de filamentbron te veranderen. Het vinden van de geschikte bronparameters (emissiestroom, filamentpotentiaal) voor een optimale ionenproductie was een vrij delicate aangelegenheid. Eens de goede condities bereikt bleef de ionenproductie echter vrij stabiel (een typische drift van ongeveer 20 % per uur). De bron bleek ook sterk onderhevig te zijn aan contaminatie. CF_3I was chronologisch het eerste van de vier gassen dat in de bron geïntroduceerd werd. Bijgevolg was ook in de spectra met de andere ionenmoedergassen het ion I^+ (127 u) steeds aanwezig. De aanwezigheid van I^+ was echter geen storende factor bij het bepalen van de snelheidsconstante van de andere atomaire halogeenionen (F^- , Br^-) met Cl_2 . In figuur 4.1 wordt bij wijze van voorbeeld een typisch bronionenspectrum voorgesteld waarbij CHBr_3 gebruikt wordt als moedergas. Het ionensignaal wordt uitgedrukt in tellingen per tijdseenheid, in hetgeen volgt telfrequentie genoemd.



Figuur 4.1 : Typisch bronionenspectrum met CHBr_3 als ionenmoedergas.

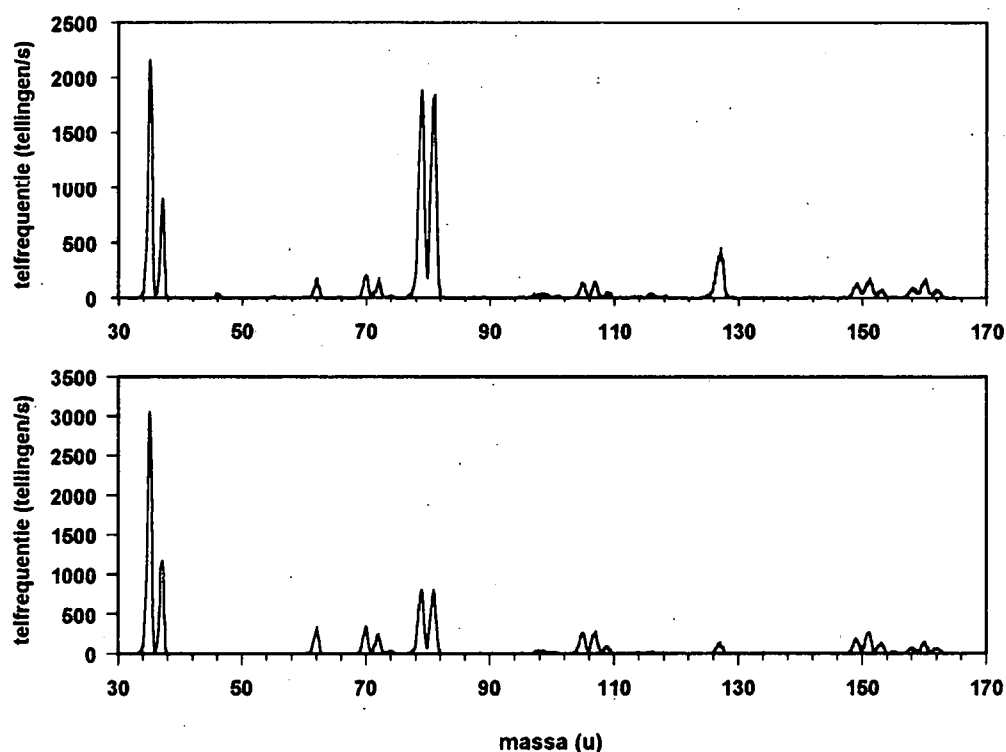
De belangrijkste pieken in figuur 4.1 zijn toe te schrijven aan Br^- (79 en 81 u, isotopensamenstelling respectievelijk 50,5 en 49,5 %) en I^+ (127 u). In het spectrum zijn ook een aantal kleinere piekjes merkbaar die kunnen toegeschreven worden aan Cl^- (35

en 37 u, isotopensamenstelling respectievelijk 75 en 25 %), NO_2^- (46 u), NO_3^- (62 u) en Br_2^- (158, 160 en 162 u, isotopensamenstelling respectievelijk 25,5, 50 en 24,5 %). De drie pieken corresponderend met massa 97, 99 en 101 u kunnen toegeschreven worden aan $\text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (97 en 99 u) en HFBr^- (99 en 101 u) die het gevolg zijn van drielichaamsassociatie van Br^- met onzuiverheden (H_2O , HF) in de ionenbron ((4.5) en (4.6) eventueel gevolgd door liganduitwisseling (4.7) :



4.1.2 Bepaling van de snelheidsconstanten

Door toevoeging van Cl_2 in de stromingsbuis zien we in figuur 4.2 dat de Br^- - en I^- -signalen uit figuur 4.1 afnemen ten voordele van het reactieproduct Cl^- . Alle minderheidspieken uit het bronspectrum (behalve NO_3^-) nemen eveneens af in intensiteit.



Figuur 4.2 : Spectra met CHBr_3 als ionenmoedergas na toevoeging van $2,25 \cdot 10^{11}$ (boven) en $5,26 \cdot 10^{11}$ molecules cm^{-3} Cl_2 (onder).

Naast Cl^- zien we ook in mindere mate Cl_2^- (70, 72 en 74 u), Cl_3^- (105, 107, 109 en 111 u) en BrCl_2^- (149, 151, 153 en 155 u) optreden bij toevoegen van Cl_2 .

De aanwezigheid van BrCl_2^- in het productionenspectrum kan het gevolg zijn van het optreden van volgende reacties :



Reactie (4.9) werd bestudeerd door Spanel et al. [SPA-93]. De snelheidsconstante bedraagt $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en het enige waargenomen reactieproduct is BrCl_2^- . Aangezien Br_2^- slechts in kleine mate aanwezig was in het bronionenspectrum werd de afname van dit ion in functie van de Cl_2 concentratie niet systematisch geregistreerd.

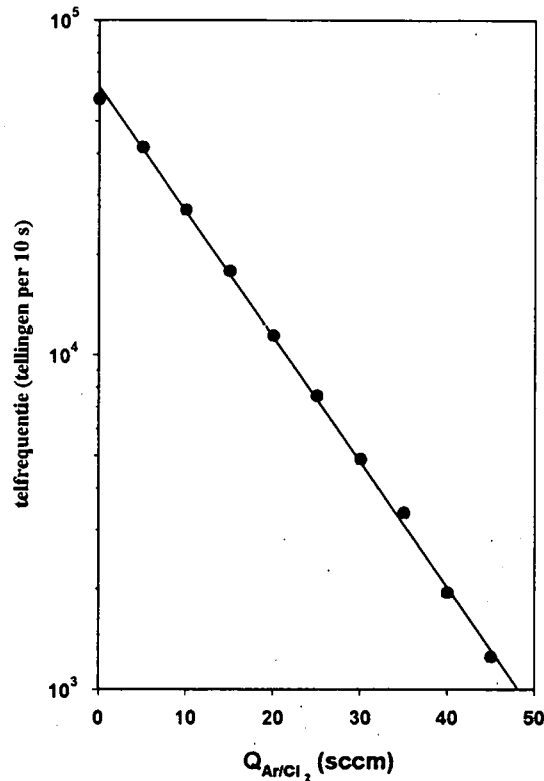
De snelheidsconstante van Br^- met Cl_2 werd verschillende keren en bij verschillende drukken gemeten. De laatste serie metingen gebeurden nadat CF_4 in de reactor was binnengebracht voor de studie van F^- met Cl_2 . Als gevolg van CF_4 -contaminatie van de ionenbron was de bijdrage aan HFBr^- in het bronionenspectrum van CHBr_3 sterk gestegen (de HFBr^- piek is ongeveer half zo groot als de Br^- piek). Bijgevolg werd ook de snelheidsconstante van dit ion met Cl_2 bepaald.

De massaspectra toonden duidelijk aan dat Cl^- het reactieproduct was van de tweeliichaamsreactie van I^- , F^- en Br^- met Cl_2 .

De snelheidsconstante van de bestudeerde ion-molecule-reacties werd afgeleid uit de betrekking (zie hoofdstuk 2) :

$$-\ln\left(\frac{[\text{X}^-]}{[\text{X}^-]_0}\right) = k[\text{Cl}_2]\tau \quad (\text{X}=\text{I}, \text{F}, \text{Br}, \text{HFBr}) \quad (4.10)$$

In de praktijk wordt het signaal $[X^-]$ in functie van het chloordebiet Q_{Ar+Cl_2} opgemeten. Om wijzigingen in de ionenproductie in rekening te kunnen brengen wordt tussen twee instellingen van het Q_{Ar+Cl_2} -debiet steeds het signaal $[X^-]_0$ zonder toegevoegde Cl_2 opgemeten. In figuur 4.3 wordt een typische afname van het $[I^-]$ -signaal in functie van het Q_{Ar+Cl_2} -debiet voorgesteld.



Figuur 4.3 : Typische afname van de concentratie van het bronion I in functie van het reactiegasdebiet Q_{Ar+Cl_2} . Het draaggasdebiet bedraagt 1800 sccm, de druk in de stromingsbuis 1,1 mbar en de vluchttijd 10,22 ms.

Uit de richtingscoëfficiënt α van de rechte $-\ln\left(\frac{[X^-]}{[X^-]_0}\right)$ in functie van Q_{Ar+Cl_2} die bekomen wordt door een gewogen lineaire regressie door de meetpunten, wordt k afgeleid via :

$$k = \frac{\alpha \times Q_{sb}}{2,44 \times 10^{16} \times P_{sb} \times F \times \epsilon \times \tau_m} \quad (4.11)$$

Hierbij is Q_{sb} (sccm) het draaggasdebiet door de stromingsbuis, P_{sb} (mbar) de druk in de stromingsbuis, F de de Cl_2 -fractie in het $Ar+Cl_2$ -gasmengsel (1000 ± 50 ppm), ε een geometrische constante die de verhouding aangeeft tussen de reactietijd τ (s) van de ionen en de gemeten vluchttijd τ_m (s) ($\varepsilon = 0,921 \pm 0,007$).

Er werd rekening gehouden met het feit dat de chloorconcentratie $[Cl_2]$ kan bepaald worden door :

$$[Cl_2] = [M] \times \frac{Q_{Ar+Cl_2} \times F}{Q_{sb}} \quad (4.12)$$

waarbij $[M]$ (molecules cm^{-3}) de totale deeltjesdichtheid van het draaggas in de stromingsbuis is en gegeven wordt door :

$$[M] = \frac{P_{sb}}{10^4 k_B T} \quad (4.13)$$

met P_{sb} (mbar) de druk in de stromingsbuis, k_B de constante van Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) en T de temperatuur van het draaggas (K).

In tabel 4.2 wordt een overzicht gegeven van de gemeten snelheidsconstanten van de vier bestudeerde ion-molecule-reacties. Om de reproduceerbaarheid van de meetresultaten na te gaan werden de metingen voor elke reactie een aantal keer herhaald. De statistische fout (= de standaarddeviatie) die op deze manier werd bekomen voor de snelheidsconstanten van I^- , F^- , Br^- en $HFBr^-$ met Cl_2 bedraagt respectievelijk $0,5 \cdot 10^{-10}$, $0,1 \cdot 10^{-10}$, $0,1 \cdot 10^{-10}$ en $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$.

Naast het nagaan van de reproduceerbaarheid van de metingen is ook een foutenschatting op basis van de precisie van de instrumentatie noodzakelijk. Voor het bepalen van de meetfout op k kunnen we als volgt te werk gaan. Voor een functie $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ van n onafhankelijke veranderlijken wordt het kwadraat van de middelbare fout op f gegeven door :

$$(\text{MF}(f))^2 = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 (\text{MF}(x_i))^2 \quad (4.14)$$

Indien die functie f van de gedaante $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = x_1^{c_1} x_2^{c_2} x_3^{c_3} \dots$ is, wordt de relatieve fout op f gegeven door :

$$\text{RF}(f) = \frac{\text{MF}(f)}{f} = \left[\sum_i c_i^2 (\text{RF}(x_i))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.15)$$

Concreet betekent dit voor $\text{RF}(k)$:

$$\text{RF}(k) = \left[(\text{RF}(\alpha))^2 + (\text{RF}(Q_{sb}))^2 + (\text{RF}(P_{sb}))^2 + (\text{RF}(F))^2 + (\text{RF}(\epsilon))^2 + (\text{RF}(\tau))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.16)$$

De Ar-stroom door de bron en de supplementaire buffergasstroom worden in de stromingsbuis binnengebracht via een debietmeter (MKS Instruments) met een maximaal bereik van respectievelijk 1.000 en 10.000 sccm. De door de fabrikant opgegeven meetfout op de debietmeters bedraagt 0,8 % van het maximaal bereik. De druk in de stromingsbuis wordt gemeten met behulp van een differentiële manometer (Datametrics barocel type 531-D) met een maximaal bereik van 13,3 mbar. Deze meet het drukverschil tussen de stromingsbuis en de detectiekamer. De nauwkeurigheid van de drukmeting bedraagt 0,1 % op de uitlezing + 0,03 % van het meetbereik. Voor de fout op de vluchttijd wordt 10 % genomen vermits de verhouding van de pulsduur (1 ms) op het rooster tot de gemiddelde vluchttijd (~ 10 ms) ongeveer 10 % bedraagt. Uiteindelijk bekomt men met behulp van formule (4.16) voor de relatieve fout op de snelheidsconstante k een waarde die varieert tussen 12 en 15 %. Aangezien de meetfout groter is dan de statistische fout wordt de meetfout als uiteindelijke fout op de snelheidsconstante gebruikt. Deze wordt samen met de meetresultaten, die in de literatuur werden gepubliceerd [FUS-92], voorgesteld in tabel 4.2.

Voor de bepaling van de snelheidsconstanten van Br^- en I^- met Cl_2 werden metingen uitgevoerd bij verschillende drukken in het drukgebied 0,72-1,15 mbar. De snelheidsconstanten bleken geen drukafhankelijke tendens te vertonen.

Reactie	k ($/10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ molecule^{-1})
$\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ICl}$	$5,7 \pm 0,9$
$\text{F}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FCI}$	$8,1 \pm 1,2$
$\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{BrCl}$	$3,2 \pm 0,5$
$\text{HFBr}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{produkten}$	$5,5 \pm 0,8$

Tabel 4.2 : Samenvatting van de gemeten snelheidsconstanten

4.1.3 Vergelijking van de resultaten met literatuurwaarden en besluit

Op het moment dat onze snelheidsconstantemetingen uitgevoerd werden was van de reacties uit tabel 4.2 de enige reeds bestudeerde deze van F^- met Cl_2 [BAB-82]. De snelheidsconstante die wij bekwamen voor deze reactie wijkt slechts 9 % af van de literatuurwaarde. Deze goede correspondentie werd als een positief resultaat beschouwd voor de validatie van het instrument.

De snelheidsconstanten van de reacties van I^- , F^- en Br^- met Cl_2 werden later (na onze metingen) opnieuw bestudeerd door Spanel et al [SPA-93] en Seeley et al [SEE-96]. De door hen bekomen waarden worden samen met onze waarden voorgesteld in tabel 4.3.

De correspondentie tussen de snelheidsconstanten is opmerkelijk.

	F^-	Br^-	I^-	referentie
Dit werk	8,1	3,2	5,7	[FUS-92]
Seeley et al.	7,9	3,4	5,7	[SEE-96]
Spanel et al.	8,3	2,6	5,1	[SPA-93]
Babcock et al.	8,8			[BAB-82]
Langevin constante	13,0	8,22	7,45	

Tabel 4.3 : Vergelijkende tabel voor de snelheidsconstanten (in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$) bij kamertemperatuur van I^- , F^- , Br^- met Cl_2 .

In tabel 4.3 werd ook de Langevin botsingslimiet k_c voor de snelheidsconstante opgenomen (zie formule 2.9 in paragraaf 2.3). Voor de polariseerbaarheid van Cl_2 werd de waarde $4,61 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ gebruikt [McD-73].

De overeenkomst tussen onze resultaten en die van Spanel en Seeley zijn uitstekend. Er dient op gewezen dat zij de reacties in een ander type opstelling bestudeerd hebben. De SIFT-opstelling (Selected Ion Flow Tube) die zij gebruikten verschilt van onze *flowing afterglow*-opstelling door het feit dat enkel ionen met één bepaalde m/e vanuit een lage-druk-ionenbron via een quadropool massafilter en een speciale venturi-inlaat in de reactor worden binnengebracht.

De goede overeenkomst tussen onze resultaten en deze van Babcock en Streit deden ons besluiten dat ons instrument geschikt is voor het bepalen van betrouwbare ion-molecuul-snelheidsconstanten. De later uitgevoerde metingen van Spanel et al. en Seeley et al. hebben dit bevestigd.

4.2 Studie van de reacties van Cl_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3

Toepassing van het oorspronkelijk voorgesteld reactieschema (4.1-4.4) in het ballongedragen MACSIMS-instrument vereiste de ontwikkeling van stabiele ionenbronnen die de *in situ* productie van I^- en Cl^- -ionen mogelijk maakten. Doorgaans worden I^- en Cl^- -ionen in het laboratorium gevormd door aanhechting aan elektronegatieve gassen (Cl_2 , CCl_4 , CH_3Cl , CH_3I , CF_3I) van elektronen geëmitteerd door een filament. Filamentbronnen zijn echter niet zo geschikt voor ballonexperimenten omwille van hun beperkte levensduur (daar stratosferische ballonvluchten zeer duur zijn kan men zich het risico van doorbranden van filamenten niet veroorloven) en hun vrij groot energieverbruik (hetgeen een grotere batterijenset en dus een toename van de totale massa van het ballonexperiment met zich brengt). Alternatieven voor filamentbronnen zijn radioactieve bronnen en ontladingsbronnen. Het eerste type bron werd nooit ernstig in overweging genomen om verschillende redenen, waaronder veiligheid en het feit dat de ionenproductie met een radioactieve bron moeilijk regelbaar is. Ontladingsbronnen echter werden reeds met succes gebruikt in het ACIMS-instrument van de Heidelberg-groep [ARN-87] (zie paragraaf 1.3.2). In tegenstelling tot filamentbronnen hebben ze een langere levensduur en worden ze gekenmerkt door een gering energieverbruik (typisch 0,5 W ten opzichte van 20 W voor een filamentbron). De stabiliteit van ontladingsbronnen kan wel gehinderd worden door afzetting van vaste materie op de elektroden hetgeen leidt tot een minder stabiele ontlading. In de laboratoriumopstelling is dit echter geen probleem daar de bronnen kunnen gedemonteerd en gereinigd worden. Soms volstond ompoling van de hoogspanning op de elektroden waarbij de verontreinigde oppervlakken gereinigd werden door de sputterende werking van de ionen.

Cl^- -ionen werden aanvankelijk geproduceerd met de ontladingsbron die beschreven werd in paragraaf 3.1.2. Doorgaans werd een hoogspanning van 1500 V over de elektroden geplaatst hetgeen, in aanwezigheid van een (stroombeperkende) serie-weerstand van 3 M Ω tussen de hoogspanningsvoeding en de ontladingsbron, resulteerde in een typische waarde voor de elektrische stroom door de ontlading van 400 μA . Door de ontladingsbron werd een Ar-debiet gestuurd (typisch 400 sccm) waaraan een kleine hoeveelheid chloorgas (Cl_2) toegevoegd werd (typisch 10 sccm van een mengsel van

1000 ppm Cl₂ in Ar). Met deze bron werden echter naast Cl⁻-ionen echter ook Cl₂⁻- en Cl₃⁻-ionen geproduceerd. De relatieve verhoudingen van de drie bronionen kon wel enigszins gewijzigd worden door het variëren van de druk in de bron (m.a.w. van het Ar-debiet door de bron) en de spanning over de elektroden, maar uitsluiten van de productie van Cl₂⁻ en Cl₃⁻ bleek onmogelijk. Een meting van de mogelijke reacties van Cl₂⁻ en Cl₃⁻ met HNO₃ (en in een later stadium N₂O₅) is dus nodig.

4.2.1 Vormingsmechanismen voor Cl_n⁻-ionen (n = 1, 2, 3)

Het voornaamste vormingsmechanisme voor Cl⁻-ionen in een Ar+Cl₂-gasontlading is dissociatieve elektronenaanhechting aan Cl₂. Tam en Wong [TAM-78] bestudeerden dit proces en merkten in de grafiek die de werkzame doorsnede voor elektronenaanhechting in functie van de elektronenenergie voorstelt drie pieken op die corresponderen met een energie van 0 (de grootste piek), 2,5 en 5,5 eV. Voor het bepalen van de thermische snelheidsconstante k_{th} voor elektronenaanhechting aan Cl₂ werden verschillende technieken aangewend (*pulse-sampling*, elektron-cyclotron resonantie (ECR), *flowing afterglow*). De in de literatuur gerapporteerde waarden voor k_{th} bij kamertemperatuur variëren tussen 2,8 · 10⁻¹⁰ en 11 · 10⁻¹⁰ cm³/molecule.s [CHR-84]. Met behulp van de *flowing afterglow*-techniek werd een waarde van (3,7 ± 1,7) · 10⁻⁹ cm³/molecule.s bekomen bij 350 K.

Voor de vorming van Cl₂⁻- en Cl₃⁻-ionen werden in de literatuur verschillende mechanismen vooropgesteld.

Lee et al. merkten naast Cl⁻ de aanwezigheid van Cl₂⁻, Cl₃⁻ (en ook BrCl₂⁻) op bij het gebruik van Cl₂ als ionenmoedergas in een filamentbron bij lage druk (13,3 Pa) [LEE-79].

Als mechanisme voor Cl₂⁻-productie stelden zij drielichaamselectronenaanhechting aan Cl₂ voorop :



Deze reactie is exotherm en de absolute waarde van de reactie-enthalpie is gelijk aan de elektronenaffiniteit van Cl_2 waarvoor in de literatuur waarden tussen 229,7 en 241,4 kJ mol⁻¹ werden gerapporteerd [CHU-71].

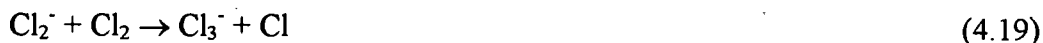
Een ander mogelijk mechanisme voor de vorming van Cl_2^- is ladingstransfer tussen Cl^- en Cl_2 :



Chupka et al. [CHU-71] stelden vast dat deze reactie niet doorgaat bij kamertempertuur en dat een minimale waarde van 1,31 eV voor de botsingsenergie in het massamiddelpuntstelsel vereist is voor het doorgaan van de reactie. Aangezien de ionen in de ont-ladingsbron energie kunnen opnemen uit het elektrisch veld is het optreden van dit proces niet uitgesloten.

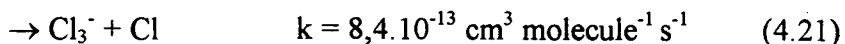
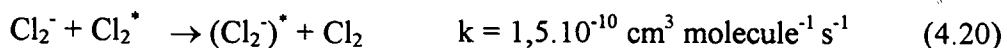
Het bestaan van Cl_3^- -ionen in de gasfase werd voor het eerst waargenomen door Melton et al. [MEL-58] via massaspectrometrie.

Voor de vorming van Cl_3^- suggereerden Lee et al. [LEE-79] de reactie :



Gebruik makend van de standaard vormingsenthalpieën van Cl_3^- (-300,4 kJ mol⁻¹ [ROB-79b]), Cl (+121,8 kJ mol⁻¹ [LIA-88]) en Cl_2^- (-231,4 kJ mol⁻¹ [LIA-88]) wordt voor de reactie-enthalpie van reactie (4.19) de waarde +52,8 kJ mol⁻¹ bekomen.

Bij botsingsenergieën hoger dan 0,3 eV (in het laboratoriumreferentiesysteem) namen Hughes et al. [HUG-73] de volgende reactie waar :



Een andere mogelijk productiemechanisme voor Cl_3^- is de drielichaamsreactie van Cl^- met Cl_2 :



Deze reactie werd bestudeerd door Babcock en Streit [BAB-82] in een *flowing after-glow*-opstelling met He als buffergas; een snelheidsconstante van $9 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecuul}^{-2} \text{ s}^{-1}$ werd afgeleid. Gezien de hoge drukken in de ionenbron (15 → 35 mbar) al naar gelang het Ar-debiet door de bron en de druk in de stromingsbuis) lijkt dit vormingsmechanisme meer voor de hand liggend dan de extreem trage reactie (4.21).

4.2.2 Resultaten van de relatieve metingen van Cl_n^- met HNO_3

4.2.2.1 Moeilijkheden bij de absolute bepaling van de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3

Gezien het niet mogelijk bleek om enkel Cl^- -ionen te produceren in een $\text{Ar} + \text{Cl}_2$ -ontlading was het, voor het nagaan van de realiseerbaarheid van de ACIMS-methode, noodzakelijk dat ook de reacties van Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 werden bestudeerd. Aanvankelijk werd een verdunningssysteem ontwikkeld dat ons moest toelaten om kleine gekende hoeveelheden HNO_3 in de stromingsbuis binnen te brengen. Het systeem werd in detail beschreven in paragraaf 3.3.1. Het binnengebrachte HNO_3 -debiet werd bepaald door 2 onafhankelijke parameters (het Ar-debiet door de verdunningskamer en de druk in de verdunningskamer) en wordt gegeven door formule (3.15) in diezelfde paragraaf.

In figuur 4.4 wordt bij wijze van voorbeeld de afname van $[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0$ in functie van de berekende HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis voorgesteld. Hierbij stelt $[\text{Cl}^-]_0$ de concentratie van de Cl^- -ionen voor ter hoogte van de massaspectrometerinlaat in afwezigheid van HNO_3 in de stromingsbuis. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat $-\ln([\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0)$ wel degelijk lineair varieert met de reactiegasconcentratie maar dat de helling afhangt van de waarde van de Ar-verdunningsstroom door het mengkamertje. De afgeleide snelheidsconstanten voor Cl^- met HNO_3 variëren bijgevolg op een analoge manier en bedragen respectievelijk $2,03 \cdot 10^{-9}$, $1,53 \cdot 10^{-9}$ en $1,19 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecuul}^{-1} \text{ s}^{-1}$ voor Q_{Ar} gelijk aan 5, 10 en 15 sccm.

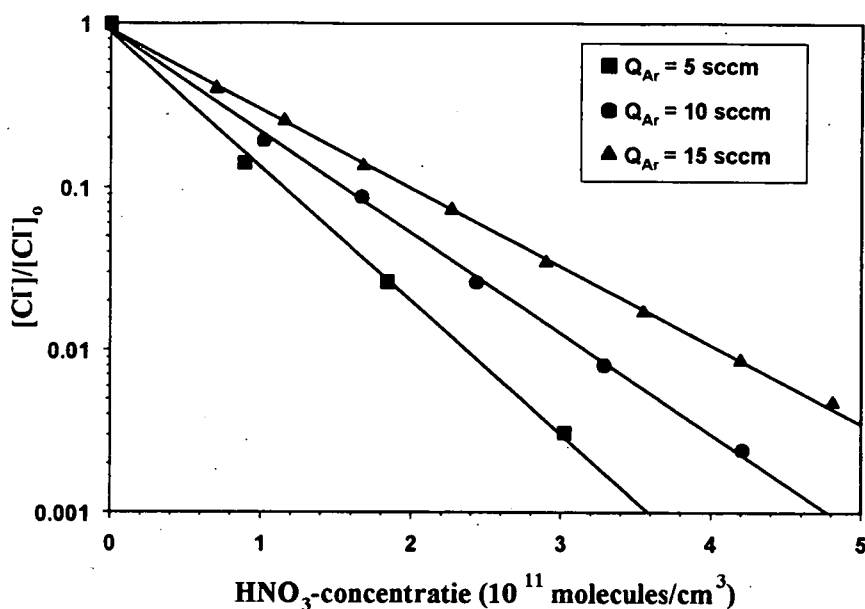


Fig. 4.4 : Afname van $[Cl]/[Cl]_0$ in functie van de berekende HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis bij verschillende waarden voor de Ar-verdunningsstroom door het mengkamertje (druk in de stromingsbuis : 1,33 mbar; Ar buffergasstroom 1960 sccm; door de ionenbron stroomt 300 sccm Ar + 10 sccm van een 1000 ppm Ar+Cl₂ mengsel; reactietijd : 9,3 ms).

Op het ogenblik dat deze metingen verricht werden was slechts één waarde voor de snelheidsconstante van Cl⁻ met HNO₃ bekend, nl. $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 40 \%$) [FEH-75]. In 1996 publiceerde Huey [HUE-96b] een waarde die 1,75 keer groter was, nl. $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 25 \%$). De door ons bekomen waarde in latere experimenten (zie verder) van $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 15 \%$) wijkt slechts 10 % af van de waarde bekomen door Huey. In paragraaf 4.5 zal aangetoond worden dat deze hogere waarden voor de snelheidsconstante van Cl⁻ met HNO₃ meer waarschijnlijk zijn dan de lagere waarde gemeten door Fehsenfeld et al.

Hiermee rekening houdend ziet het er naar uit dat de afgeleide snelheidsconstante steeds beter de meest waarschijnlijke waarde benaderd naarmate de Ar-verdunningsstroom kleiner wordt. Een mogelijke verklaring hiervoor is de inefficiënte menging van Ar en HNO₃ in het verdunningskamertje. Het is immers zo dat als gevolg van de kleine afmetingen van het mengkamertje (het volume bedraagt ongeveer 40 cm³) de residentietijd van de Ar-atomen en HNO₃-moleculen er beperkt is waardoor, mede als gevolg van de vrij hoge

drukken in het kamertje (hoger dan 5 mbar), de diffusie van HNO_3 -moleculen in het verdunningsgas niet optimaal kan doorgaan.

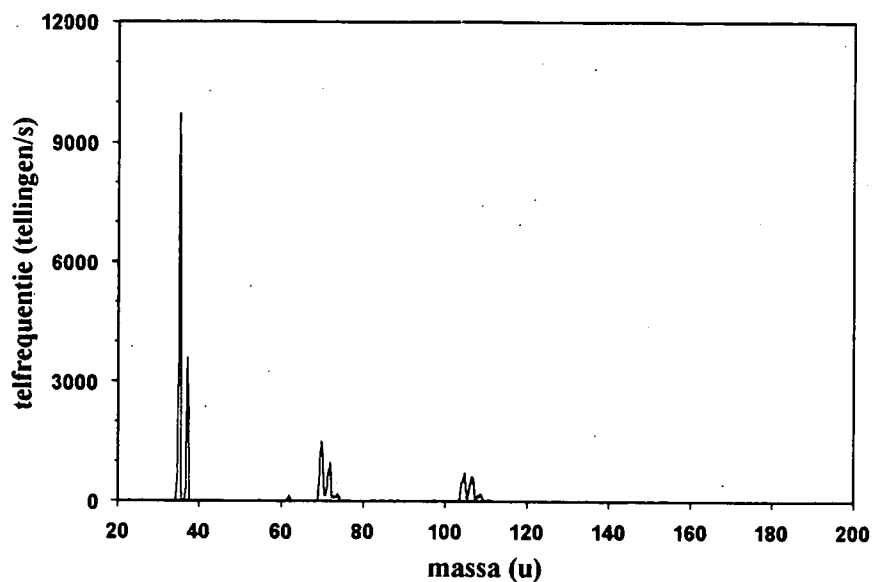
Om hieraan te verhelpen werd aan de ingang van de Ar-toevoer een speciaal ingangstuk aangebracht waardoor het verdunningsgas homogener over het kamertje kon worden verdeeld. Dit leverde echter geen betere resultaten op.

Vermits het HNO_3 -verdunningssysteem ons wel toeliet om stabiele HNO_3 -debieten in de stromingsbuis binnen te brengen, werd besloten om het systeem verder te blijven gebruiken en de reacties van Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 op een relatieve manier te bestuderen, waarbij de reactie van Cl^- met HNO_3 als referentiereactie werd gebruikt. De snelheidsconstanten worden bijgevolg afgeleid aan de hand van formule (2.43) in paragraaf 2.7.

4.2.2.2 Resultaten van de relatieve snelheidsconstantemetingen in de laboratoriumopstelling

Voor de relatieve metingen van Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 werd gebruikt gemaakt van drie configuraties voor de ontladingsionenbron zoals beschreven in paragraaf 3.1.2 en van de hoge-druk-filamentbron (type II) waarbij Cl_2 werd gebruikt als reactiegas. In deze laatste bron werden enkel Cl^- - en Cl_3^- -ionen gevormd.

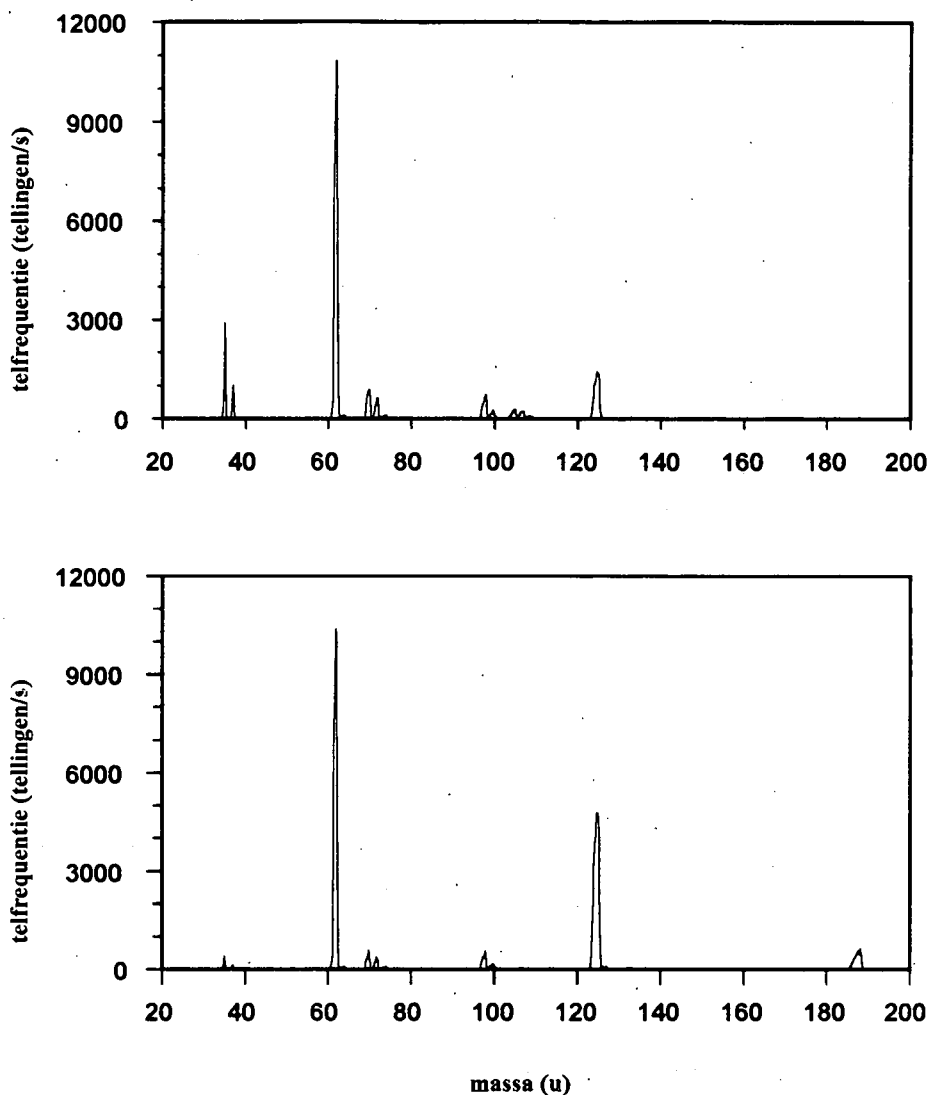
In figuur 4.5 a wordt een bronionenspectrum voorgesteld dat werd bekomen met bronconfiguratie A (figuur 3.4). Merk op dat naast Cl^- (35 en 37 u, natuurlijke isotopenamenstelling respectievelijk 75,8 en 24,2 %) eveneens Cl_2^- (70, 72 en 74 u) en Cl_3^- (105, 107, 109 en 111 u) optreden. Naast deze meerderheidsionen is er ook een klein piekje zichtbaar bij 62 u (NO_3^-) hetgeen kan worden toegeschreven aan de reactie van Cl^- met residueel HNO_3 in de stromingsbuis. Dit is een typisch probleem in een opstelling waarbij met HNO_3 wordt gewerkt dat ook werd vastgesteld door andere experimentatoren (Huey, persoonlijke mededeling).



Figuur 4.5 a : Typisch bronionenspectrum bekomen met bronconfiguratie A. Het Ar- en het Cl₂-debiet door de ionenbron bedragen respectievelijk 320 sccm en 10 mscm. Het bijkomende draaggasdebiet door de stromingsbuis bedraagt 450 sccm en de druk in de stromingsbuis is 0,66 mbar.

In figuur 4.5 b en c wordt enkele typische spectra voorgesteld na toevoegen van HNO₃ in de stromingsbuis. Naast de afname van de bronionen Cl⁻, Cl₂⁻ en Cl₃⁻ zien we in figuur 4.5 b duidelijk dat het residuele NO₃⁻-piekje de grootste piek geworden is en dat tevens 2 nieuwe ionensoorten optreden die kunnen worden geïdentificeerd als NO₃⁻.HCl (98 en 100 u) en NO₃⁻.HNO₃ (125 u). Onze techniek laat niet toe om de structuur van ionen te bepalen. Niettemin zullen we in hetgeen volgt (NO₃HCl)⁻ schrijven als NO₃⁻.HCl omwille van de volgende redenen :

- 1) in analogie met NO₃⁻.HF [HUE-95] wordt verwacht dat ook HCl via een waterstofbinding verbonden is met de geconjugeerde base van HNO₃.
- 2) NO₃⁻.HCl ondergaat een snelle liganduitwisselingsreactie met HNO₃ ter vorming van het stabiele NO₃⁻.HNO₃.



Figuur 4.5 b (boven) en c (onder) : spectra bekomen na het binnenbrengen van van HNO_3 in de stromingsbuis. Deze spectra werden opgenomen onder dezelfde omstandigheden als in figuur 4.5 a. De berekende HNO_3 -concentraties (uit de afname van $[\text{Cl}]$) in spectrum b en c bedragen respectievelijk $3 \cdot 10^{10}$ en $7,7 \cdot 10^{10}$ molecules cm^{-3} .

Wanneer nog meer HNO_3 wordt toegevoegd zoals in figuur 4.5 c treedt eveneens $\text{NO}_3 \cdot (\text{HNO}_3)_2$ (188 u) op. Uit de afname van het signaal bij 35 en 37 u kan met behulp van de snelheidsconstante voor Cl^\cdot met HNO_3 ($3,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en de gemeten vluchttijd τ (13 ms) een waarde voor de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis van $3,0 \cdot 10^{10}$ en $7,7 \cdot 10^{10}$ molecules cm^{-3} voor figuur 4.5 b en 4.5 c worden afgeleid. Ingeval geen HNO_3 in de stromingsbuis wordt binnengebracht en bij afwezigheid van mogelijke interfererende reacties (zie paragraaf 4.2.2.3) is er immers een recht evenredig verband

tussen de HNO₃-concentratie in de stromingsbuis en $-\ln([Cl^-]/[Cl^-]_0)$ waarbij $[Cl^-]_0$ de intensiteit van het Cl⁻-signaal in afwezigheid van HNO₃ voorstelt :

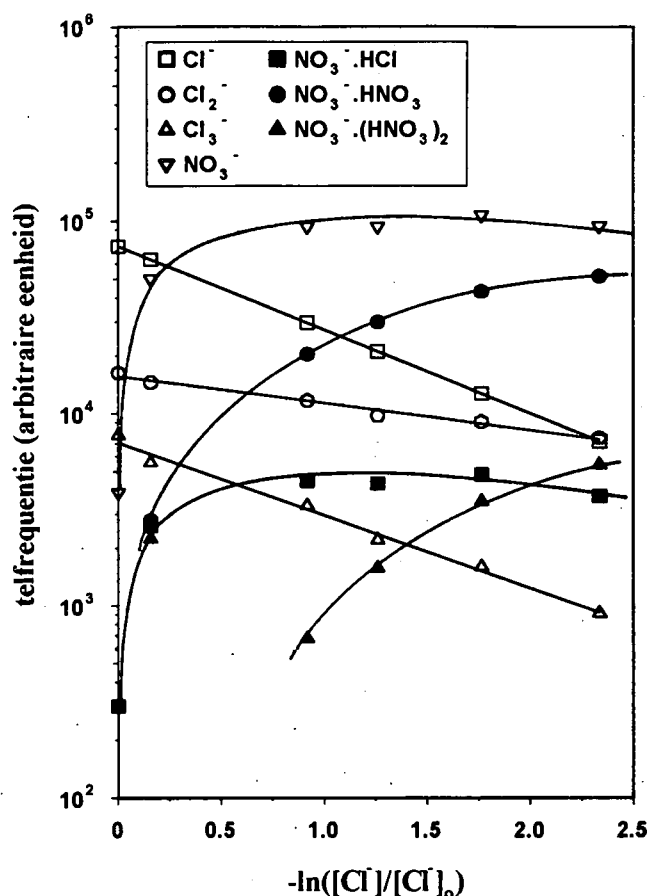
$$[HNO_3] = -\frac{1}{k\tau} \ln\left(\frac{[Cl^-]}{[Cl^-]_0}\right) \quad (4.23)$$

Hierbij stelt τ (s) de vluchtijd van de ionen tussen ionenbron en massaspectrometerinlaat voor. In figuur 4.6 worden de signalen van de verschillende ionen voorgesteld in functie van $-\ln([Cl^-]/[Cl^-]_0)$. Uit deze evolutie kan duidelijk worden afgeleid dat NO₃⁻ het belangrijkste reactieproduct is van Cl⁻ met HNO₃.

Teneinde de productionen van de reacties van Cl₂⁻ en Cl₃⁻ met HNO₃ eenduidig te kunnen bepalen bleek het niet voldoende om enkel de chloorconcentratie in de ionenbron te doen toenemen. In de omstandigheden van figuur 4.6 werd immers reeds 200 sscm van een Ar+Cl₂-mengsel (1000 ppm Cl₂ in Ar) door de ionenbron gestuurd en Cl⁻ bleef er duidelijk domineren op de andere bronionen. Daarom werd een extra buisje (lengte 10 cm, 2 mm inwendige diameter) tussen de ionenbron en de oorspronkelijke uitlaat aangebracht met de bedoeling de druk in de ionenbron te doen toenemen en de vorming van Cl₃⁻-ionen via reactie (4.22) te stimuleren. Deze configuratie werd aangeduid als bronconfiguratie B. Zoals blijkt uit figuur 4.7, waar een typisch resultaat met deze nieuwe configuratie is voorgesteld, is het effectief mogelijk om op deze manier veel Cl₃⁻-ionen te produceren relatief ten opzichte van Cl⁻ en Cl₂⁻. In deze figuur wordt de evolutie van de optredende ionen weergegeven in functie van $-\ln([^{105}Cl_3^-]/[^{105}Cl_3^-]_0)$, eveneens een maat voor de HNO₃-concentratie in de stromingsbuis. Uit de figuur blijkt duidelijk dat NO₃⁻.HCl het product is van de reactie van Cl₃⁻ met HNO₃.

Samenvattend kunnen we zeggen dat we de volgende reacties met zekerheid hebben waargenomen :



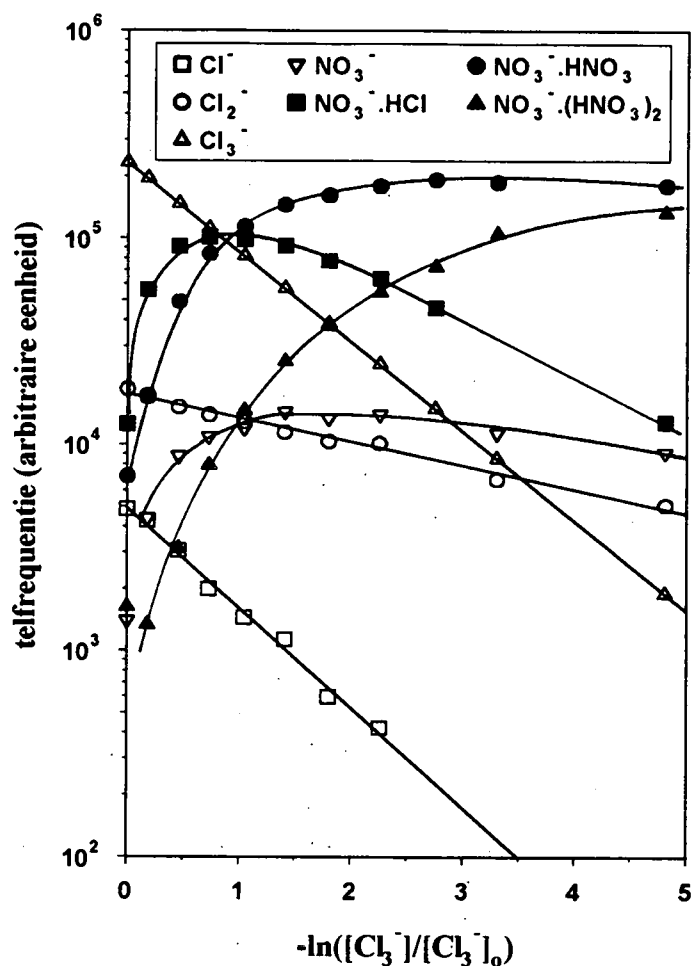


Figuur 4.6 : Telfrequentie van de verschillende ionen die in de spectra werden waargenomen in functie van $-\ln([Cl]/[Cl]_0)$. Door de ionenbron (configuratie A) stroomt 200 sccm Ar en 200 mscm Cl_2 . De draaggasstroom en de druk in de stromingsbuis bedragen respectievelijk 1170 sccm en 0,93 mbar. Onder deze condities is Cl^- duidelijk het meest abundante ion. De telfrequenties van de verschillende ionen werden afgeleid uit de massaspectra en de volledige massapieak werd in rekening gebracht.

Uit de figuren 4.6 en 4.7 blijkt duidelijk dat ook Cl_2^- reageert met HNO_3 . Door wijzigen van de broncondities kon het Cl_2^- -ion echter niet dominant worden gemaakt waardoor de producten van de reactie



niet eenduidig konden worden bepaald.



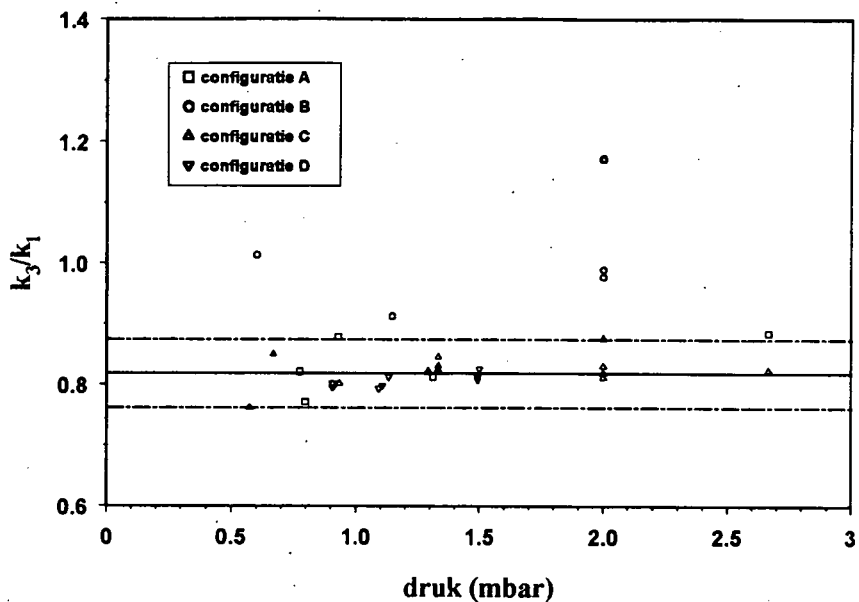
Figuur 4.7 : Telfrequentie van de verschillende ionen in functie van $-\ln([Cl_3^-]/[Cl_3^-]_0)$. Door de bron (in configuratie B) stroomt 155 mscm Cl_2 en 155 sccm Ar. Een Ar-draaggasdebiet van 1800 sccm voert de ionen naar de inlaatopening van de massaspectrometer. De druk in de stromingsbuis bedraagt 1,14 mbar. Uit de figuur volgt duidelijk dat $NO_3^- \cdot HCl$ het reactieproduct is van Cl_3^- met HNO_3 . De telfrequenties van de verschillende ionen werden afgeleid uit de massaspectra en de volledige massapijk werd in rekening gebracht.

Uit figuur 4.7 zou men kunnen besluiten dat NO_3^- het reactieproduct is van Cl_2^- met HNO_3 aangezien de maximale NO_3^- -telfrequentie groter is dan de Cl^- -telfrequentie zonder toegevoegd HNO_3 . Dit is echter een gevaarlijke redenering omwille van de volgende redenen :

1. NO_3^- kan ook worden gevormd door thermische ontbinding van $NO_3^- \cdot HCl$ en $NO_3^- \cdot HNO_3$. Gezien de bindingsenergie van zuren als HBr en HNO_3 aan een NO_3^- kern groter is dan 84 kJ mol^{-1} [KEE-86] kan dit proces enkel doorgaan voor niet-gethermaliseerde ionen.

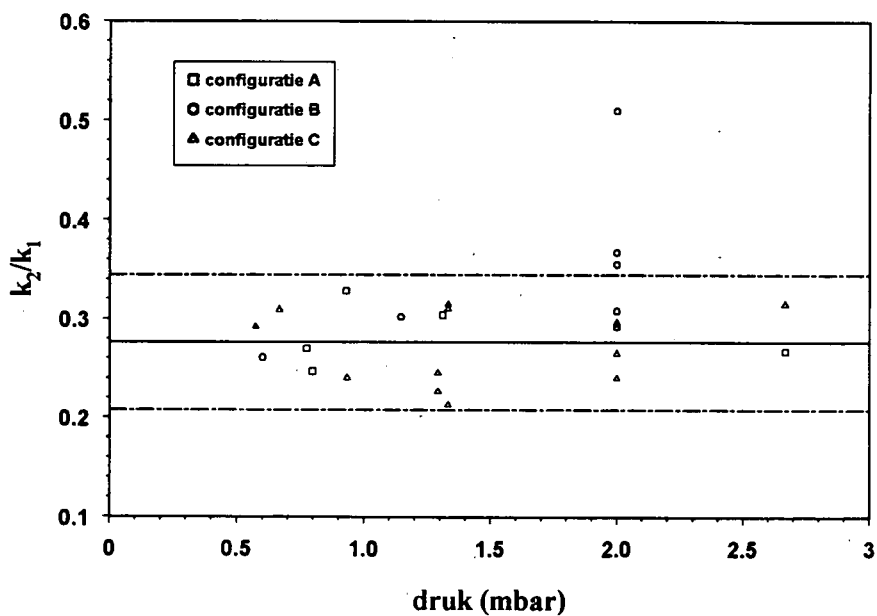
2. NO_3^- kan eventueel worden gevormd net na de inlaatopening van de massaspectrometer via botsingsgeïnduceerde dissociatie. In de onmiddellijke omgeving van de inlaatopening is de neutrale deeltjesdichtheid in de detectiekamer immers nog niet voldoende klein opdat er geen botsingen meer zouden optreden. Als gevolg van het potentiaalverschil tussen de inlaatflens en het lenselement vormt er zich een elektrisch veld net na de inlaatopening. Indien de ionen voldoende energie kunnen winnen uit dit veld zou door botsingsdissociatie de binding tussen een NO_3^- -kern en een ligand kunnen worden gebroken.
3. Een gedetailleerde interpretatie van figuur 4.7 is niet mogelijk daar we de massadiscriminatie van de massaspectrometer niet kennen.

Na deze kwalitatieve beschouwingen omtrent de reacties van Cl_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3 zullen we nu overgaan tot de voorstelling van de resultaten van de relatieve snelheidsconstantemetingen. Zoals reeds vermeld werden vier bronconfiguraties gebruikt voor de vorming van Cl_n^- -ionen. Configuratie A en B werden reeds in deze paragraaf besproken. Bron C is het prototype van de ionenbron die werd gebruikt tijdens de ASA94-vlucht (zie paragraaf 3.1.2). Zij werd gemonteerd aan het uiteinde van de stromingsbuis. Een nadeel van deze ionenbron is dat zij op de as van de bron werd gemonteerd en als gevolg van lichtproductie in de ontlading aanleiding geeft tot een constante ruisbijdrage. Het UV-licht dat in de ontlading wordt gegenereerd kan immers ook worden gedetecteerd door het Spiraltron dat eveneens op de as van de stoombuis is gemonteerd. Uiteraard werd deze constante ruisbijdrage in rekening gebracht bij de verwerking van de resultaten. De hoge-druk-filamentbron type II wordt in hetgeen volgt configuratie D genoemd. In hetgeen volgt noemen we k_1 , k_2 en k_3 respectievelijk de snelheidsconstante van de reacties van Cl^- , Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 . In figuur 4.8 worden de resultaten voorgesteld van de verhouding k_3/k_1 in functie van de druk, bekomen met de vier bronconfiguraties.



Figuur 4.8 : k_3/k_1 in functie van de druk in de stromingsbuis.

Analoog stelt figuur 4.9 de verhouding k_2/k_1 voor in functie van de druk bij de verschillende bronconfiguraties.



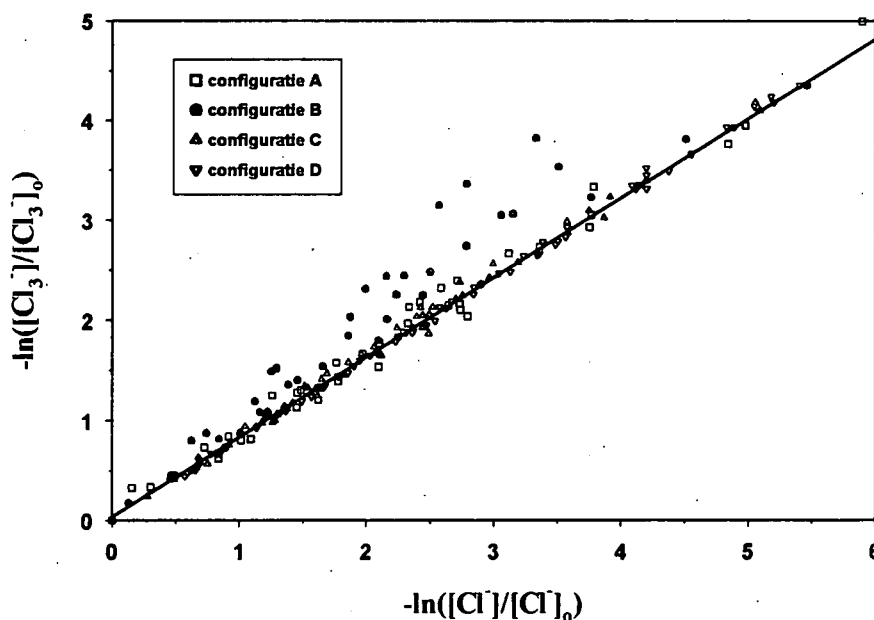
Figuur 4.9 : k_2/k_1 in functie van de druk in de stromingsbuis.

De volle lijnen in figuren 4.8 en 4.9 corresponderen met de gemiddelde waarde van respectievelijk k_3/k_1 en k_2/k_1 van alle metingen bekomen in configuratie A + C + D. De onderbroken lijnen corresponderen met een afwijking van die gemiddelde waarde gelijk aan tweemaal de standaardafwijking op een individuele waarde voor k/k_1 . Deze waarden zijn samengevat in tabel 4.4.

bronconfiguratie		gemiddelde waarde	standaard afwijking
A+C+D	k_3/k_1	0,82	0,03
	k_2/k_1	0,28	0,04
B	k_3/k_1	1,05	0,10
	k_2/k_1	0,34	0,08

Tabel 4.4 : Gemiddelde waarde en standaardafwijking voor k_3/k_1 en k_2/k_1 .

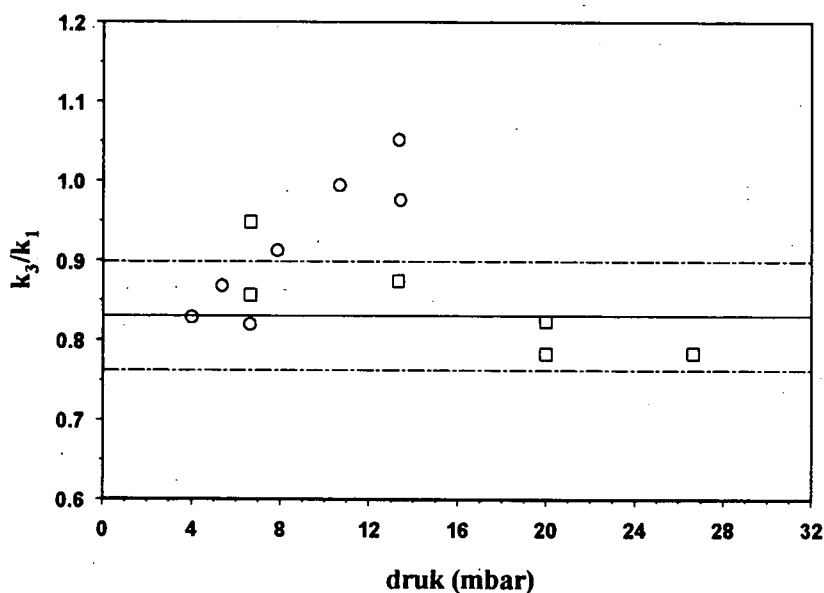
Uit figuur 4.8 blijkt duidelijk dat de waarden voor k_3/k_1 bekomen met bronconfiguratie B systematisch buiten het interval $(\mu \pm 2\sigma)_{A+C+D}$ gelegen zijn. Voor de waarden van k_2/k_1 in configuratie B is de situatie minder extreem. Daar zijn enkel grotere afwijkingen merkbaar bij 2 mbar.



Figuur 4.10 : $-\ln([Cl_3]/[Cl_3]_0)$ versus $-\ln([Cl]/[Cl]_0)$ voor alle viertallen $([Cl]_0; [Cl]; [Cl_3]_0; [Cl_3])$ met de verschillende bronconfiguraties.

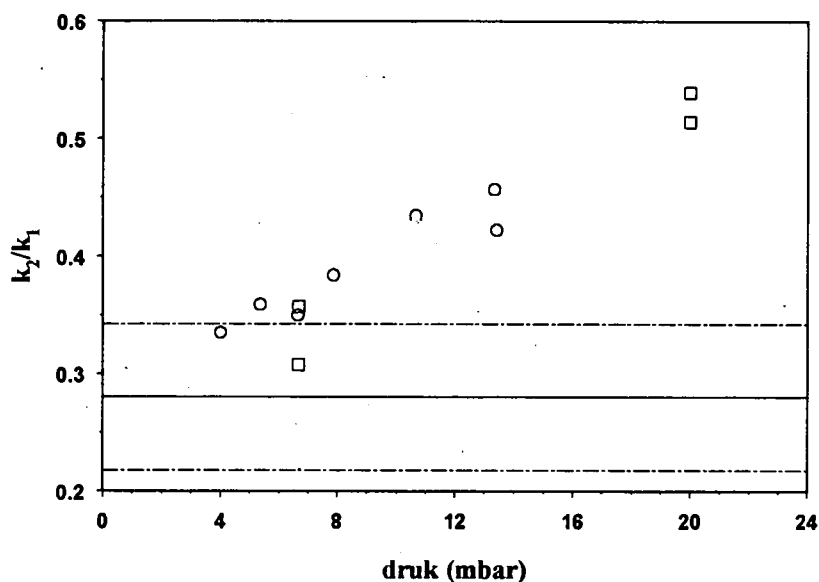
In figuur 4.10 werd $-\ln([\text{Cl}_3^-]/[\text{Cl}_3^-]_0)$ (m.a.w. $k_3 \times \tau$) versus $-\ln([\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0)$ (m.a.w. $k_1 \times \tau$) voorgesteld voor alle viertallen ($[\text{Cl}^-]_0; [\text{Cl}^-]; [\text{Cl}_3^-]_0; [\text{Cl}_3^-]$) die tijdens de metingen met de vier verschillende bronconfiguraties werden geregistreerd. De rechte correspondeert met een gewogen lineaire fit door de punten horend bij configuratie A, C en D. De waarde voor k_3/k_1 die uit deze fit werd afgeleid bedraagt 0,81. Ook uit deze figuur blijkt duidelijk dat de meetpunten bekomen met bron B een afwijkend gedrag vertonen.

Naast metingen in de laboratoriumopstelling werden ook enkele metingen van k_2/k_1 en k_3/k_1 verricht bij hogere drukken (4-28 mbar) met behulp van het MACSIMS-instrument dat werd ontwikkeld voor de *in situ* metingen. Hierbij werd HNO_3 samen met de buffergasstroom (Ar) binnengebracht aan het uiteinde van de stromingsbuis. Voor een gedetailleerde beschrijving van de experimentele opstelling wordt verwezen naar hoofdstuk 5. In figuren 4.11 en 4.12 worden respectievelijk k_3/k_1 en k_2/k_1 voorgesteld in functie van de druk in de stromingsbuis. Ook hier corresponderen de volle en de onderbroken lijnen respectievelijk met de gemiddelde waarden en de standaardafwijkingen horend bij de metingen in de laboratoriumopstelling met bronconfiguraties A, C en D. Gezien de beperkte beschikbaarheid van het MACSIMS-instrument voor het uitvoeren van kinetische



Figuur 4.11 : k_3/k_1 in functie van de druk (o : reeks 1; □ : reeks 2)

metingen zijn de metingen bij hoge druk eerder beperkt. Ze worden opgedeeld in twee reeksen die overeenkomen met de twee meetperiodes : juli-augustus 1993 (reeks 1) en april-mei 1995 (reeks 2). Er valt op te merken dat de meetwaarden voor k_3/k_1 van reeks 1 een stijgende tendens vertonen in functie van de druk terwijl de meetwaarden van reeks 2, op één meetpunt na, binnen het $[\mu_{A+C+D} - 2\sigma_{A+C+D} \quad \mu_{A+C+D} + 2\sigma_{A+C+D}]$ interval gelegen zijn. De meetwaarden voor k_2/k_1 vertonen voor beide reeksen een zelfde stijgende tendens in functie van de druk.



Figuur 4.12 : k_2/k_1 in functie van de druk (o : reeks 1; □ : reeks 2)

De toename van k_2/k_1 met stijgende druk kan mogelijk worden verklaard door het optreden van de drielichaamsreactie :



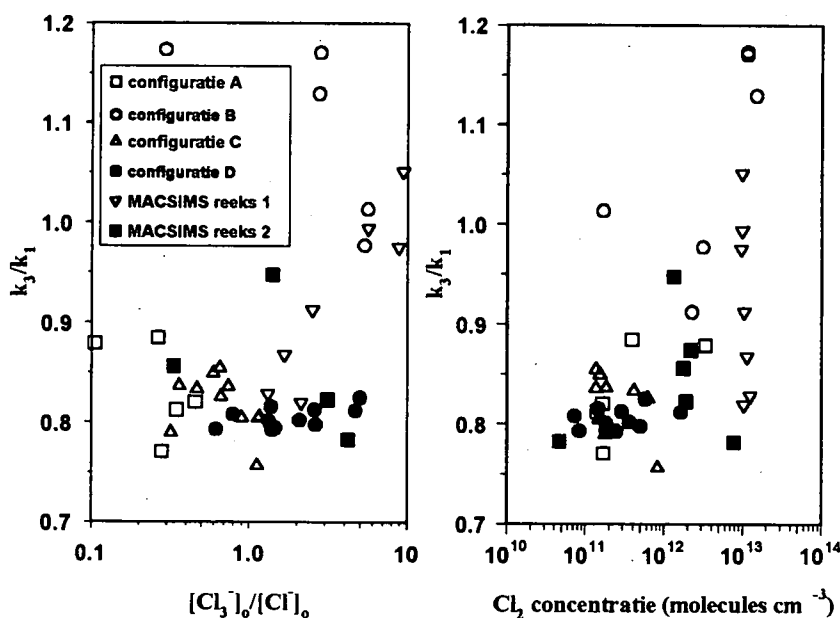
Het optreden van dit reactiepad wordt bevestigd door de aanwezigheid van $\text{Cl}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (133, 135 en 137 u) in de massaspectra.

Voor het vinden van een verklaring voor de abnormaal hoge waarden voor k_3/k_1 in configuratie B moet rekening worden gehouden met het feit dat het doel van configuratie B

was om Cl_3^- tot dominant ion te maken. Dit werd gerealiseerd door de druk in de ionenbron te verhogen en terzelfdertijd hoge Cl_2 -debieten door de bron te sturen. Bijgevolg bedroeg de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis bij de metingen in configuratie B gemiddeld $7 \cdot 10^{12}$ molecules cm^{-3} (t.o.v. $4 \cdot 10^{11}$ molecules cm^{-3} in configuratie A, C en D).

Er moet eveneens worden opgemerkt dat de gemiddelde Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis bij de metingen in het MACSIMS-instrument in reeks 1 en 2 respectievelijk $1,0 \cdot 10^{13}$ en $2,5 \cdot 10^{12}$ molecules cm^{-3} bedroeg. Zoals we later zullen zien is de afleiding van snelheidsconstanteverhoudingen niet meer evident voor hoge waarden van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis. De eenvoudige betrekking (2.43) uit paragraaf 2.7 kan dan immers niet meer worden toegepast.

De stijgende tendens van k_3/k_1 met toenemende Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis wordt geïllustreerd in figuur 4.13. In dezelfde figuur wordt ook een tweede trend in de meetresultaten voorgesteld : k_3/k_1 vertoont een tendens om toe te nemen met stijgende waarden van de geregistreerde $[\text{Cl}_3^-]_o/[\text{Cl}]_o$ verhouding.



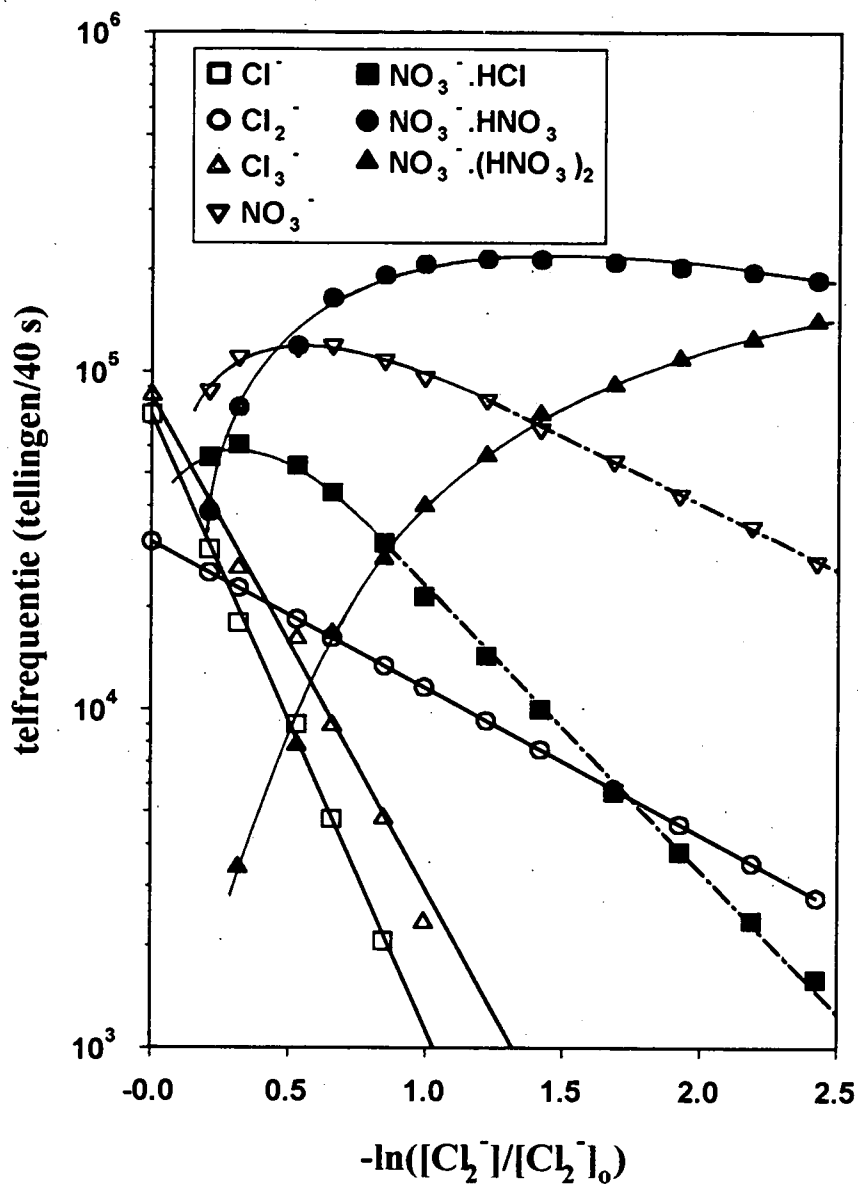
Figuur 4.13 : k_3/k_1 in functie van $[\text{Cl}_3^-]_o/[\text{Cl}]_o$ (links) en in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis (rechts). De legende hoort zowel bij de linkse als bij de rechtse figuur.

Uit figuur 4.7 volgt onmiddellijk dat ook de reactieproducten NO_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ van de reacties van Cl_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3 verder reageren met HNO_3 ter vorming van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$. Bovendien reageert ook $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ verder met HNO_3 met $\text{NO}_3^- \cdot (\text{HNO}_3)_2$ als reactieproduct.

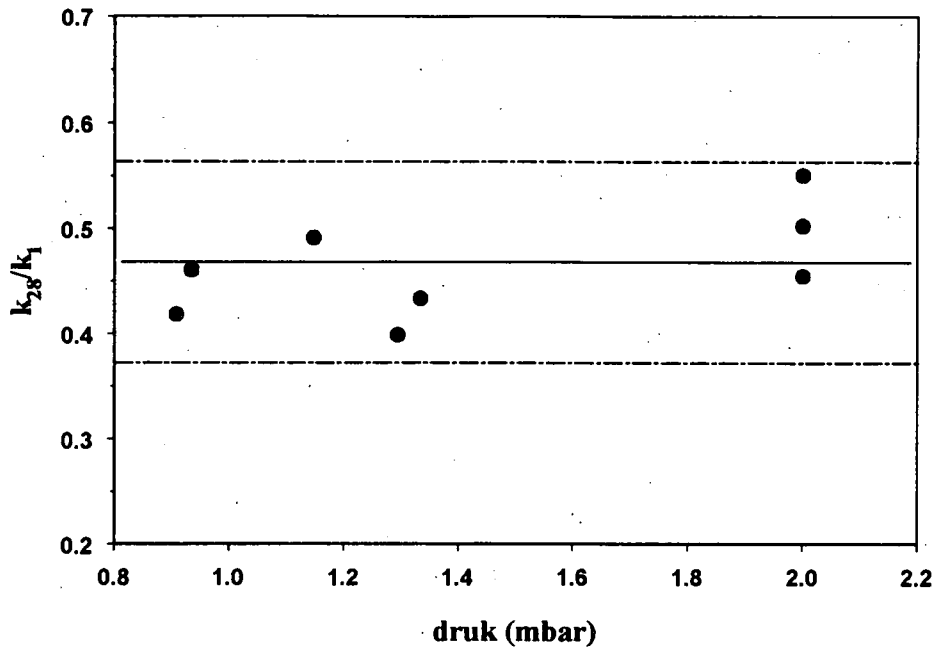


Uit de afname van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ met toenemende HNO_3 werd een ondergrens voor de relatieve snelheidsconstante k_{28}/k_1 van (4.28) bepaald. Deze werd slechts afgeleid uit meetreeksen waarbij een duidelijke afname van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ (over minimaal 1 decade) voorhanden was. Daarbij was het wel noodzakelijk om de concentraties van alle ionen uit te drukken in functie van $-\ln([\text{Cl}_2^-]/[\text{Cl}_2^-]_0)$ aangezien dit een betrouwbaarder maat is voor hogere HNO_3 -concentraties (waar Cl^- en Cl_3^- bijna volledig weggereageerd zijn). Een typische meetreeks waar de afname van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ duidelijk merkbaar is, wordt weergegeven in figuur 4.14.

In figuur 4.15 wordt k_{28}/k_1 voorgesteld in functie van de druk in de stromingsbuis. Uit de figuur volgt duidelijk dat deze verhouding geen uitgesproken drukafhankelijkheid vertoont. De gemiddelde waarde en de standaardafwijking bedragen respectievelijk $0,47 \cdot 10^{-9}$ en $0,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$. De volle lijn en de stippellijn corresponderen respectievelijk met de gemiddelde waarde en een afwijking van die gemiddelde waarde van tweemaal de standaardafwijking.

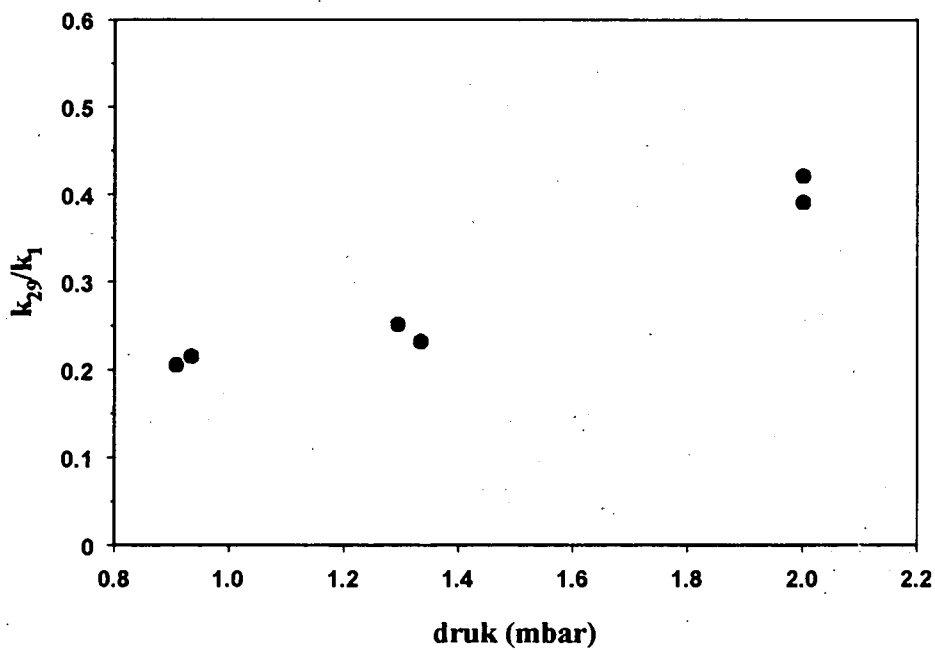


Figuur 4.14 : Telfrequentie van de verschillende ionen die in de spectra werden waargenomen in functie van $-\ln([\text{Cl}_2^-]/[\text{Cl}_2^-]_0)$. Door de ionenbron (configuratie B) stroomt 400 sccm Ar en 10 mscm Cl_2 . Het draaggasdebiet en de druk in de stromingsbuis bedragen respectievelijk 1052 sccm en 0,93 mbar. Uit deze figuur blijkt duidelijk het optreden van de secundaire reacties van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ en NO_3^- met HNO_3 .



Figuur 4.15 k_{28}/k_1 in functie van de druk in de stromingsbuis.

Analoog wordt in figuur 4.16 de snelheidsconstanteverhouding k_{29}/k_1 weergegeven in functie van de druk in de stromingsbuis. Ditmaal is er echter wel een duidelijker drukafhankelijkheid merkbaar. Naarmate de druk stijgt, neemt de waarde voor de effectieve snelheidsconstante toe.



Figuur 4.16 : k_{29}/k_1 in functie van de druk in de stromingsbuis.

Voor de snelheidsconstante van (4.29) bij kamertemperatuur zijn in de literatuur 3 waarden en een benedengrens bekend. Fehsenfeld et al. [FEH-75] vonden een ondergrens van $1 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ voor de termoleculaire snelheidsconstante in N_2 . Viggiano et al. [VIG-84] bestudeerden de associatie van NO_3^- aan HNO_3 in He in functie van de druk. De effectieve (tweelichaams) snelheidsconstante die zij bekwamen varieerde van $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bij 0,2 mbar tot $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bij 0,4 mbar. Vanaf 0,4 mbar tot de hoogste druk waarbij werd gemeten (1,3 mbar) werd geen verdere toename van de snelheidsconstante meer waargenomen waaruit werd besloten dat boven 0,4 mbar de hoge-druk-limiet voor de drielichaamsreactie werd bereikt.

Davidson et al. [DAV-77] bestudeerden de reactie eveneens in He maar slechts bij één druk, nl. 0,59 mbar en bekwamen een snelheidsconstante van $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bij kamertemperatuur.

Möhler et al. [MOH-91] bestudeerden de reactie in N_2 bij drie drukken (1, 2 en 3 mbar) en bekwamen een drukonafhankelijke snelheidsconstante van $0,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Gezien de door ons afgeleide snelheidsconstante voor (4.29) een ondergrens is kunnen we dus stellen dat $k_{29}/k_1 \geq 0,4$. Gezien Ar en N_2 nagenoeg even efficiënte derde lichamen zijn voor stabilisatie (door energiedissipatie) van het reactief intermediair $(\text{NO}_3\text{HNO}_3)^*$ kan onze snelheidsconstante worden vergeleken met die van Möhler et al. Hierbij moet echter rekening gehouden worden met het feit dat de snelheidsconstante van Möhler eveneens op relatieve manier werd bepaald met de reactie van O^\cdot met HNO_3 als referentiereactie. Huey et al. [HUE-96b] heeft ook deze reactie opnieuw bestudeerd en bekwam een waarde voor de snelheidsconstante die ongeveer 20 % hoger is dan de eerder gerapporteerde waarde van Fehsenfeld et al. [FEH-75]. Indien voor de snelheidsconstanten van Cl^\cdot en O^\cdot met HNO_3 de recent bepaalde waarden van Huey gebruikt worden, is de door ons bepaalde ondergrens 28 % hoger dan de waarde van Möhler. Onze ondergrens komt binnen de meetfout overeen met die van Möhler. De lage waarden bekomen door Viggiano en Davidson kunnen worden toegeschreven aan de inefficiëntie van He als derde lichaam.

4.2.2.3 Bespreking van het afwijkend gedrag van k_3/k_1 en k_2/k_1 bij bepaalde bronconfiguraties en bij hoge drukken in de stromingsbuis

Uit resultaten van k_2/k_1 en k_3/k_1 in bovenstaande paragraaf blijkt dat er zich problemen voordoen bij hoge Cl_2 -concentraties in de stromingsbuis. In deze situatie kan men zich echter onmiddellijk enkele processen voorstellen die mogelijks een storende rol kunnen spelen bij het uitvoeren van de relatieve snelheidsconstantemetingen :

A. uitwisseling van Cl^- en Cl_3^- in de reactiezone.

Tot hiertoe werd steeds ondersteld dat de bronionen worden geproduceerd in de bron zelf en niet in de stromingsbuis. Gezien de vrij hoge concentraties aan Cl_2 in de stromingsbuis moet de vraag echter worden gesteld of er geen omzetting van Cl^- in Cl_3^- plaatsgrijpt in de stromingsbuis zelf via de drielichaamsreactie (4.22). Zoals reeds vermeld vonden Babcock en Streit een waarde $9 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ voor $k_{22,f}$, de voorwaartse snelheidsconstante van (4.22) [BAB-82]. Als buffergas gebruikten zij echter helium en uit de literatuur blijkt [IKE-86] dat snelheidsconstanten van drielichaamsreacties in helium een factor 3 tot 4 keer kleiner zijn dan die in argon. In hetgeen volgt zullen we een waarde van $3,6 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (4 keer de waarde van Babcock en Streit) voor de snelheidsconstante in argon onderstellen. Bovendien moet ook rekening gehouden worden met de inverse reactie waarbij Cl_3^- -ionen door botsingsdissociatie worden omgezet in Cl^- -ionen. Voor de snelheidsconstante van de terugkeerreactie $k_{22,r}$ zijn geen metingen voorhanden doch zij kan worden afgeleid uit $k_{22,f}$ en de standaard enthalpie- en entropieverandering van reactie (4.22). Er geldt immers :

$$\frac{k_{22,f}}{k_{22,r}} = K_{ev} = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}\right) \frac{298}{273,16 \times L} \quad (4.31)$$

Hierbij is R de universele gasconstante ($8,28 \text{ J mol}^{-1}$) en L het getal van Loschmidt, d.i. de concentratie van een ideaal gas bij $1013,25 \text{ mbar}$ en $273,16 \text{ K}$ en bedraagt $2,687 \cdot 10^{19} \text{ molecules cm}^{-3}$.

Voor de standaard enthalpieverandering van (4.22) werd de experimenteel afgeleide waarde van $-72,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [ROB-79b] gebruikt. Over de standaard entropieverandering van de reactie zijn geen gegevens bekend. Uit een compilatie van thermochemische data van drielichaams-ion-molecule-reacties [KEE-86] werd echter voor de standaard entropieverandering ΔS° van de drielichaamsassociatie van ionen aan diatomaire moleculen een gemiddelde waarde (over 59 reacties) van $-84,5 \pm 18,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ afgeleid.

Gebruik makend van de waarde $-84,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ voor ΔS° wordt met behulp van bovenstaande formule een waarde van $4,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ voor $k_{22,r}$ bekomen.

Rekening houdend met de standaard deviatie op de entropieverandering kan de waarde voor $k_{22,r}$ worden beperkt tot het interval $4,6 \cdot 10^{-19} - 3,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Om de invloed van de mogelijke uitwisseling tussen Cl^- en Cl_3^- in de reactiezone en de implicaties hiervan op de verhoudingen van de snelheidsconstanten k_3/k_1 en k_2/k_1 na te gaan werd het reactieschema, bepaald door de reacties (4.22), (4.24), (4.25) en (4.26), bestudeerd. Dit probleem vertaalt zich numeriek in het oplossen van het volgende stelsel gekoppelde differentiaalvergelijkingen :

$$\frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = -k_{22,f}[\text{Cl}^-][\text{Cl}_2][\text{M}] + k_{22,r}[\text{Cl}_3^-][\text{M}] - k_{24}[\text{Cl}^-][\text{HNO}_3] \quad (4.32)$$

$$\frac{d[\text{Cl}_3^-]}{dt} = +k_{22,f}[\text{Cl}^-][\text{Cl}_2][\text{M}] - k_{22,r}[\text{Cl}_3^-][\text{M}] - k_{25}[\text{Cl}_3^-][\text{HNO}_3] \quad (4.33)$$

$$\frac{d[\text{Cl}_2^-]}{dt} = -k_{26}[\text{Cl}_2^-][\text{HNO}_3] \quad (4.34)$$

waarbij de concentraties van de neutralen Cl_2 , HNO_3 en M (derde lichaam) veel groter zijn dan de ionenconcentraties en bijgevolg als constant kunnen worden beschouwd. Dit stelsel kan analytisch worden opgelost en de oplossing is van de gedaante :

$$[\text{Cl}^-](t) = C_1 \exp(-\alpha_1 t) + C_2 \exp(-\alpha_2 t) \quad (4.35)$$

$$[\text{Cl}_3^-](t) = C_3 \exp(-\alpha_1 t) + C_4 \exp(-\alpha_2 t) \quad (4.36)$$

$$[\text{Cl}_2^-](t) = [\text{Cl}_2^-]_0 \exp(-k_{26}[\text{HNO}_3]t) \quad (4.37)$$

Stelt men :

$$a = k_{24}[\text{HNO}_3] + k_{22,f}[\text{Cl}_2][\text{M}] \quad (4.38)$$

$$b = k_{22,r}[\text{M}] \quad (4.39)$$

$$c = k_{25}[\text{HNO}_3] + k_{22,r}[\text{M}] \quad (4.40)$$

$$d = k_{22,f}[\text{Cl}_2][\text{M}] \quad (4.41)$$

$$A = a + c \quad (4.42)$$

$$B = ac - bd, \quad (4.43)$$

dan bekomt men voor α_1 , α_2 , $C_{1 \rightarrow 4}$ de volgende uitdrukkingen :

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left(A + \sqrt{A^2 - 4B} \right) \quad (4.44)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left(A - \sqrt{A^2 - 4B} \right) \quad (4.45)$$

$$C_1 = \frac{(\alpha_2 - a)[\text{Cl}^-]_i + b[\text{Cl}_3^-]_i}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (4.46)$$

$$C_2 = \frac{(a - \alpha_1)[\text{Cl}^-]_i - b[\text{Cl}_3^-]_i}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (4.47)$$

$$C_3 = \frac{d[\text{Cl}^-]_i + (\alpha_2 - c)[\text{Cl}_3^-]_i}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (4.48)$$

$$C_4 = \frac{-d[\text{Cl}^-]_i + (c - \alpha_1)[\text{Cl}_3^-]_i}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (4.49)$$

Voorgaande formules laten toe $Y_1 = -\ln([\text{Cl}_3^-](\tau)/[\text{Cl}_3^-]_o(\tau))$ en $Y_2 = -\ln([\text{Cl}_2^-](\tau)/[\text{Cl}_2^-]_o(\tau))$ te berekenen in functie van $X = -\ln([\text{Cl}^-](\tau)/[\text{Cl}^-]_o(\tau))$. Een lineaire regressie van de berekende Y_1 - en Y_2 -waarden tegenover X levert een richtingscoëfficiënt die men kan interpreteren als een schijnbare k_3/k_1 en k_2/k_1 en die we verder zullen noteren als $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$.

Vermits bij constante waarden van k_{24} , k_{25} , k_{26} , $k_{22,f}$ en $k_{22,r}$ de waarden voor $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$ nog steeds afhangen van vier onafhankelijke parameters (druk in de stromingsbuis, reactietijd τ , initiële bronionenverhouding $[\text{Cl}_3^-]_i/[\text{Cl}^-]_i$, Cl_2 -concentratie in de stro-

mingsbuis) is het onmogelijk om de resultaten van het model op een eenvoudige manier voor te stellen. Bovendien is er, zoals eerder in deze paragraaf vermeld, een grote onzekerheid omtrent $k_{22,f}$ en $k_{22,r}$ hetgeen kwantificatie van de afwijking op de snelheidsconstanteverhoudingen aan de hand van het model zeer moeilijk maakt. Niettemin levert het model ons wel kwalitatieve informatie in die zin dat het de stijgende trend van de snelheidsconstanteverhoudingen k_3/k_1 en k_2/k_1 met toenemende waarden voor zowel de chloorconcentratie in de stromingsbuis als de initiële verhouding $[Cl_3^-]_i/[Cl^-]_i$ verklaart. Daarom zullen we ons beperken tot het tonen van een typisch resultaat dat wordt voorgesteld in figuur 4.17. Hierbij wordt voor k_{24} de in latere experimenten bekomen waarde $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gebruikt terwijl k_3/k_1 en k_2/k_1 respectievelijk gelijk aan 0,82 en 0,28 worden gesteld. Dit zijn de waarden die werden bekomen in de laboratoriumopstelling met bronconfiguratie A, C en D. De overige parameters corresponderen met de omstandigheden waarin met bronconfiguratie B de hoogste waarden voor k_3/k_1 (1,17) werden bekomen : de druk in de stromingsbuis bedraagt 2 mbar en de reactietijd bedraagt 45 ms (extreem lang als gevolg van het gedeeltelijk dichtdraaien van de manuele afsluitkraan tussen stromingsbuis en rootspompleiding).

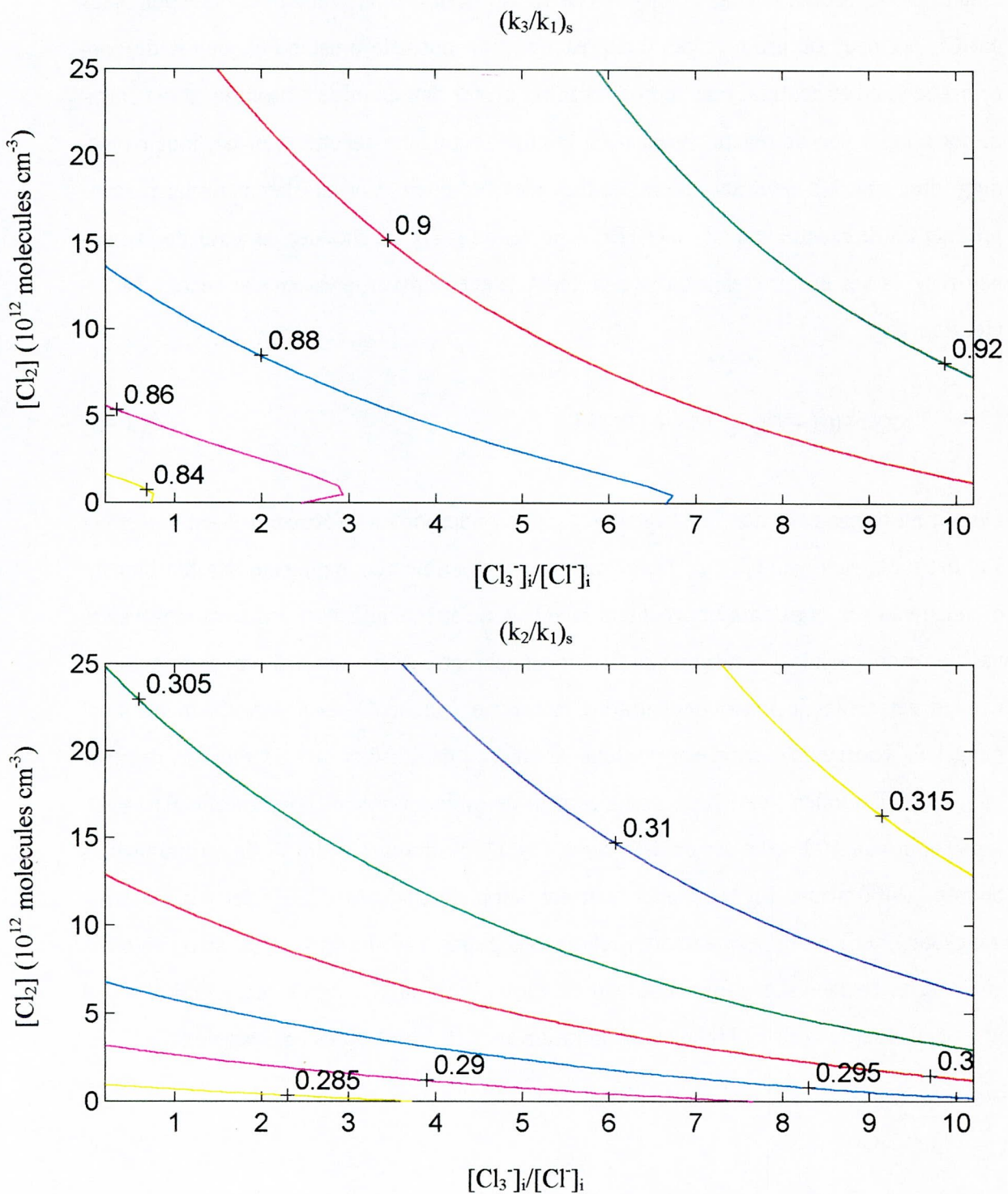
De storende invloed van reactie (4.22) op de afleiding van k_3/k_1 en k_2/k_1 kan worden nagegaan door de schijnbare snelheidsconstanteverhoudingen $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$ te bepalen in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis en van de initiële bronionenverhouding $[Cl_3^-]_i/[Cl^-]_i$ ter hoogte van de reactiegasinlaat.

In figuur 4.17 worden lijnen van gelijke $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$ voorgesteld in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis en van de initiële verhouding $[Cl_3^-]_i/[Cl^-]_i$. De waarden voor $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$ werden in de figuur bij de desbetreffende lijnen aangeduid.

De concentratieverhouding van Cl_3^- - tot Cl^- -ionen ter hoogte van de massaspectrometerinlaat in de hierboven beschreven meetsituatie in afwezigheid van HNO_3 in de stromingsbuis bedroeg 2,79. Rekening houdend met reactie (4.22) werd hieruit een initiële $[Cl_3^-]_i/[Cl^-]_i$ bepaald van 0,79. De Cl_2 -concentratie bedroeg $1,1 \cdot 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$.

Uit figuur 4.17 kan worden afgeleid dat de corresponderende waarden voor $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$ respectievelijk 0,88 en 0,30 bedragen in plaats van 0,82 en 0,28. Dit model werd toegepast voor de diverse omstandigheden waaronder de snelheidsconstanteverhoudin-

gen werden gemeten. De algemene conclusie is dat het model geen kwantitatieve verklaring biedt voor de verhoogde waarden voor de verhoudingen, maar dat het de waargenomen trends wel degelijk voorspelt.



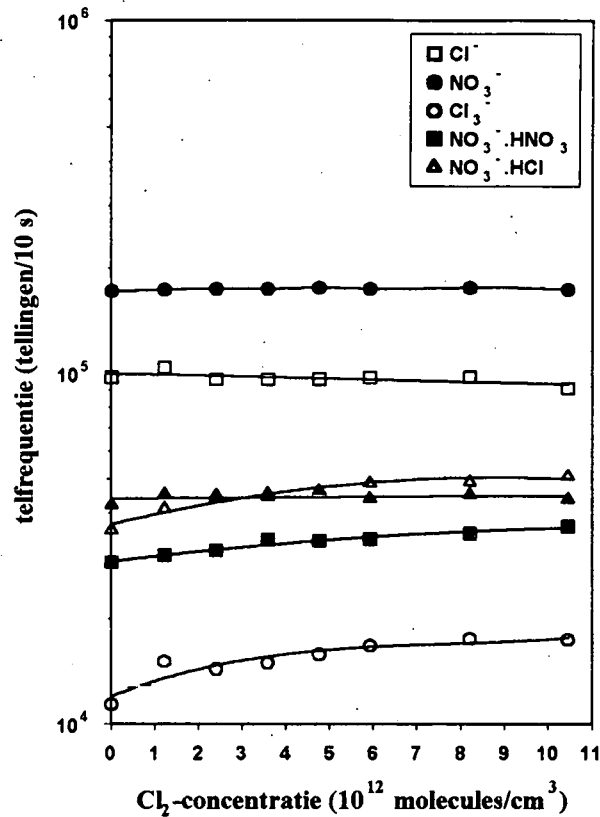
Figuur 4.17 : Schijnbare snelheidsconstanteverhouding $(k_3/k_1)_s$ en $(k_2/k_1)_s$ in functie van de initiële verhouding $[Cl_3^-]/[Cl^-]_i$ en de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis.

B. Nagaan van het optreden van de reactie $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{HNO}_3$

Aan de hand van meetresultaten met bronconfiguratie B werd afgeleid dat $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ het ionair reactieproduct is van Cl_3^- met HNO_3 en uit thermodynamische overwegingen bleek dat Cl_2 het neutraal product van deze reactie is. In normale omstandigheden is de concentratie van het neutraal reactieproduct nooit groter dan de initiële bronionenconcentratie ter hoogte van de reactiegasinlaat en kunnen secundaire reacties van het ionair reactieproduct met het neutraal reactieproduct niet optreden. Vermits het neutraal reactieproduct bij de reactie van Cl_3^- met HNO_3 hetzelfde is als het moedergas voor de bronionen (Cl_2) is het noodzakelijk dat we er ons terdege van vergewissen dat reactie (4.50) niet doorgaat.



Om dit na te gaan werden de volgende stappen ondernomen. Vooreerst werd het effect van het toevoegen van Cl_2 aan de stromingsbuis experimenteel nagegaan. Na het binnenbrengen van een constante hoeveelheid HNO_3 in de stromingsbuis werd stroomopwaarts van de reactiegasinlaat stapsgewijze Cl_2 binnengebracht. In figuur 4.18 wordt de evolutie van de verschillende ionenconcentraties in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis voorgesteld voor een typische situatie bij een druk van 1,33 mbar in de stromingsbuis. De ionen werden geproduceerd in de ontladingsbron (configuratie B) in een gasstroom van 400 sccm Ar en 10^{-2} sccm Cl_2 . De buffergasstroom in de stromingsbuis bedroeg 2400 sccm. Bij toevoegen van een supplementair Ar+ Cl_2 -debiet aan de stromingsbuis werd de buffergasstroom telkens aangepast om de druk in de stromingsbuis constant te houden. Uit de afname van Cl^- en Cl_3^- met HNO_3 en de reactietijd (10 ms) werd een waarde voor de HNO_3 -concentratie van $3 \cdot 10^{10}$ molecules cm^{-3} afgeleid.

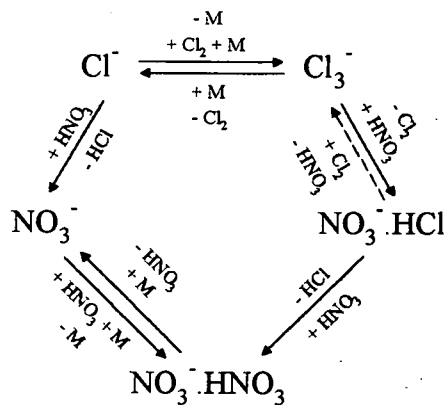


Figuur 4.18 : Evolutie van de verschillende ionen in functie van de toegevoegde Cl₂-concentratie in de stromingsbuis. De HNO₃-concentratie in de stromingsbuis is constant en bedraagt 3.10¹⁰ molecules cm⁻³.

Vervolgens werd de invloed van het toevoegen van Cl₂ aan de stromingsbuis bij een constante waarde voor de HNO₃-concentratie nagegaan aan de hand van een numeriek model. Het model beschrijft de evolutie in de tijd van de concentraties van de ionen uit het reactieschema voorgesteld in figuur 4.19. Het stelsel gekoppelde differentiaalvergelijkingen dat de tijdsevolutie van de verschillende ionen beschrijft wordt opgelost met behulp van een eenvoudige differentiëmethode :

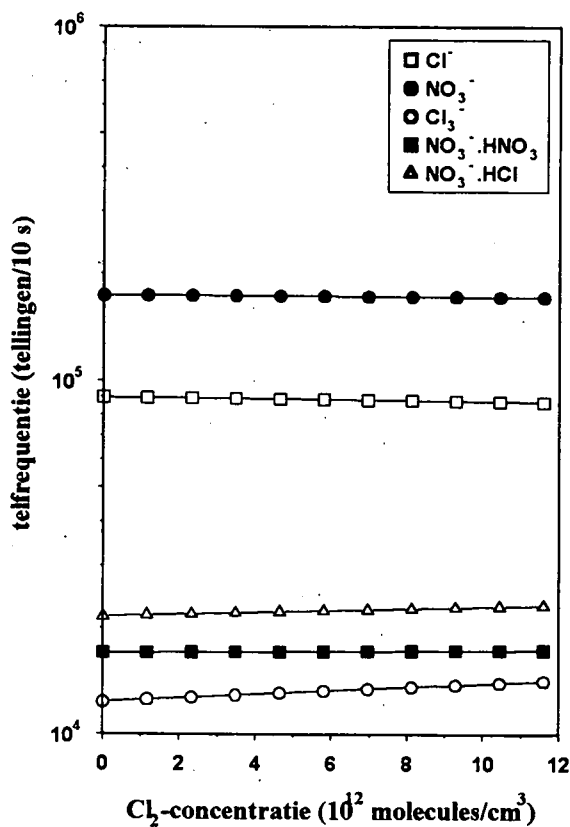
$$X_i(t + \Delta t) = \frac{X_i(t) + P_i \times \Delta t}{1 + L_i \times \Delta t} \quad (4.51)$$

waarbij X_i de ionsoort voorstelt en L_i en P_i de respectievelijk verlies- en productietermen voor X_i zijn. Δt staat voor de stapgrootte.

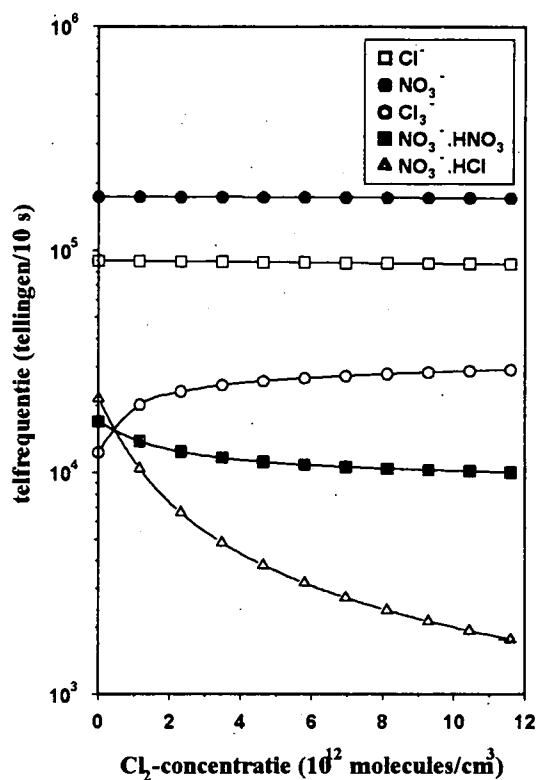


Figuur 4.19 : Reactieschema voor het nagaan van de invloed van het eventueel optreden van reactie (4.50) op de evolutie van de ionen.

In figuur 4.20 a en b wordt het resultaat voorgesteld van de berekeningen op basis van het model uitgaande van de experimentele voorwaarden die hierboven werden vermeld.



Figuur 4.20 a : Resultaat van de berekeningen op basis van het model in dezelfde omstandigheden van figuur 4.18 waarbij werd verondersteld dat reactie (4.50) niet doorgaat.



Figuur 4.20 b : Resultaat van de berekeningen op basis van het model in dezelfde omstandigheden van figuur 4.17 waarbij werd verondersteld dat reactie (4.50) doorgaat met een snelheidsconstante van $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In figuur 4.20 a werd ondersteld dat reactie (4.50) niet doorgaat. In figuur 4.20 b werd ondersteld dat ze wel doorgaat maar met een zeer kleine snelheidsconstante : $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Uit de vergelijking tussen experimentele resultaten (figuur 4.18) en modelresultaten (4.20 b) blijkt duidelijk dat reactie (4.50) in werkelijkheid niet doorgaat. Uit figuur 4.20 b volgt immers dat dit onmiddellijk zou moeten tot uiting komen in een duidelijke daling van het $\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ -signaal wat experimenteel niet het geval is.

Uit de vergelijking van figuur 4.18 en 4.20 a volgt een vrij goede overeenkomst tussen model en experiment rekening houdend met de onzekerheid op een aantal snelheidsconstanten en het niet in rekening kunnen brengen van de massadiscriminatie van de massaspectrometer.

C. Aanwezigheid van vrije elektronen in de stromingsbuis.

Indien naast ionen ook nog elektronen via de bron in de stromingsbuis worden binnengebracht, kan (zeker bij vrij hoge Cl_2 -concentraties in de stromingsbuis) Cl^- in de reactiezone worden aangemaakt en is $-\ln([\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0)$ niet langer een goede maat voor de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis. Een goede methode voor het nagaan van het al of niet aanwezig zijn van elektronen in de reactiezone bestaat in het binnenbrengen van HNO_3 in de stromingsbuis. Elektronen reageren immers zeer snel met HNO_3 ter vorming van NO_2^- ionen :



gevolgd door :



Reacties (4.52) en (4.53) werden bestudeerd door Fehsenfeld et al. [FEH-75]. Zij bekwamen een snelheidsconstante van respectievelijk $(5 \pm 3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ en $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$. De ladingsoverdracht tussen NO_2^- en Cl_2 werd bestudeerd door Dunkin et al. [DUN-72] en gaat door met een snelheidsconstante van $6,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$.

Gezien de aanhechting van elektronen aan HNO_3 veel sneller doorgaat dan reactie (4.53) moet, bij kleine HNO_3 -concentraties en bij Cl_2 -concentraties kleiner dan $3,5 \cdot 10^{11} \text{ molecu-les cm}^{-3}$, NO_2^- steeds in de stromingsbuis aanwezig zijn. Daar wij dit ion echter nooit in de spectra met Cl_2 als ionenmoedergas hebben opgemerkt zijn we er vrij zeker van dat er geen vrije elektronen in de reactiezone aanwezig waren.

4.2.3 Absolute bepaling van de snelheidsconstante van Cl_n^- ($n = 1, 3$) met HNO_3 aan de hand van absorptiemetingen.

4.2.3.1 $Cl^- + HNO_3$

Als gevolg van de problemen bij het binnenbrengen van gekende hoeveelheden HNO_3 in de stromingsbuis via de gecalibreerde verdunningskamer, hebben we in eerste instantie metingen uitgevoerd van snelheidsconstanteverhoudingen waarbij de reactie van Cl^- met HNO_3 als referentiereactie werd gebruikt. Voor het afleiden van HNO_3 -molfracties uit de vluchtspectra met de chloorontladingsbron (zie hoofdstuk 6) wordt echter gebruik gemaakt van de absolute waarden voor de snelheidsconstanten van Cl^- en Cl_3^- met HNO_3 . Daarom is het noodzakelijk over een betrouwbare waarde te beschikken voor de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 .

Deze reactie werd voor het eerst bestudeerd en gerapporteerd door Fehsenfeld et al. [FEH-75] in 1975 die een waarde van $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bekwamen voor de snelheidsconstante. De nauwkeurigheid op hun meting bedroeg $\pm 40 \%$. Deze auteurs bepaalden de HNO_3 -concentratie in hun experimenten als volgt. Zuiver HNO_3 , bekomen door vacuümdistillatie van een $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O$ -oplossing, werd opgeslagen in een glazen reservoir dat via een viskeus stromingselement verbonden was met de stromingsbuis. Het HNO_3 -uitstroomdebiet werd bepaald door de HNO_3 -dampdruk in het reservoir (functie van de temperatuur) en de conductantie van het stromingselement. Dit laatste werd gecalibreerd door de tijdsevolutie van de drukverandering ten gevolge van binnenstromend HNO_3 te registreren in een gekend volume (vooraf geëvacueerd).

In hoofdstuk 1 vermeldden we reeds dat de groep van Arnold van het MPIK-Heidelberg de ACIMS-methode voor het eerst toepaste in de atmosfeer. Arnold et al. [ARN-87] slaagden er in om met de ACIMS-techniek atmosferische HNO_3 -molfracties te meten gebruik makend van de selectieve omzetting van $CO_3^- \cdot H_2O$ - en $NO_3^- \cdot H_2O$ -ionen tot respectievelijk $CO_3^- \cdot HNO_3$ en $NO_3^- \cdot HNO_3$ door reactie met HNO_3 . Aanvankelijk werd vooropgesteld dat de reacties doorgingen bij de botsingslimiet. Later werden ze echter zorgvuldig bestudeerd in een speciaal daartoe ontworpen *flowing afterglow*-opstelling

[MOH-91] waarbij de reactie van O^{\cdot} met HNO_3 , eveneens bestudeerd door Fehsenfeld, gebruikt werd als referentiereactie.

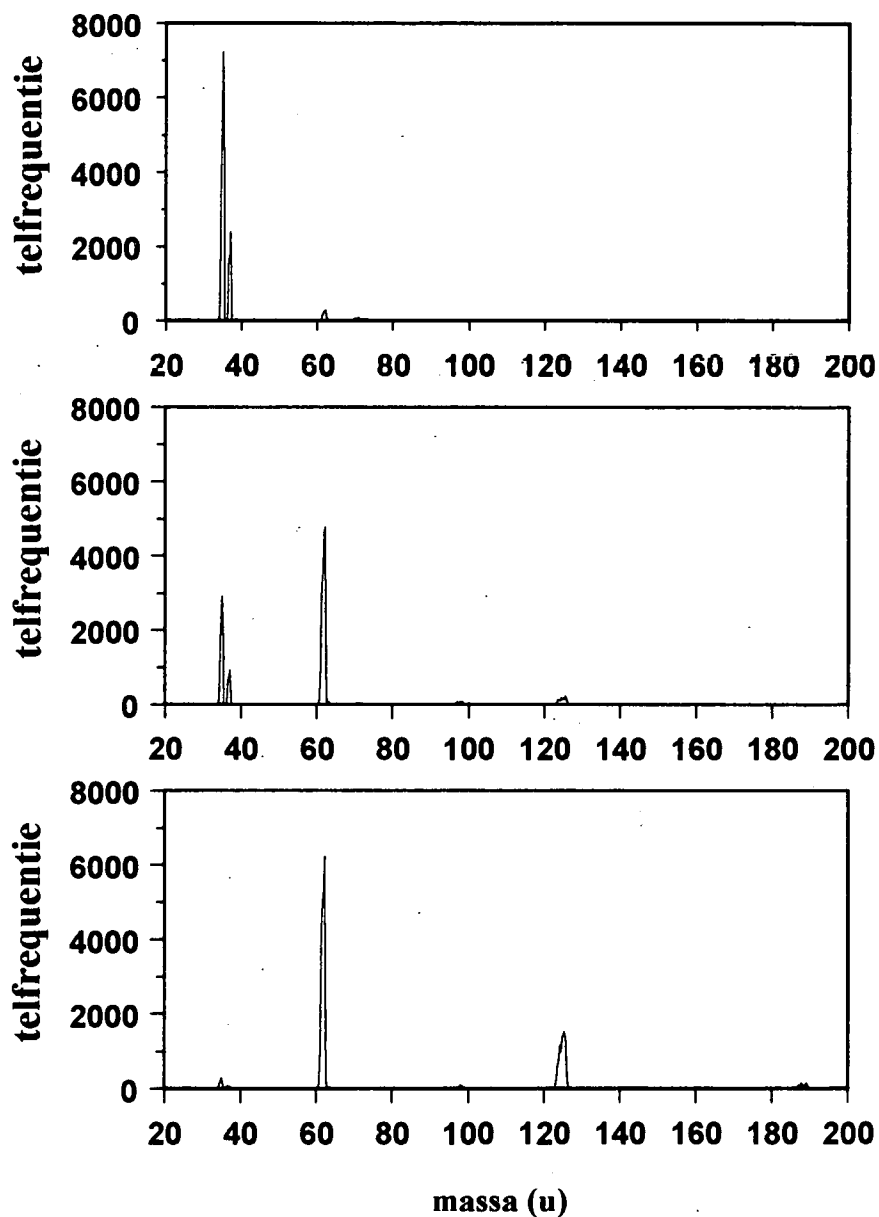
Vermits er op dat moment dus twee reactieschema's werden gebruikt voor de afleiding van stratosferische HNO_3 -molfracties die beide gebaseerd waren op meetresultaten van slechts één groep, besloot Huey van het Aeronomy Laboratory van NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) in Boulder (Colorado, U.S.A.) om deze metingen te herhalen. Voor het detecteren van reactiegassen in zijn *flowing afterglow*-opstelling [HUE-95] gebruikte Huey een optische methode. HNO_3 werd in een absorptiecel gedetecteerd aan de hand van de afname door optische absorptie van de intensiteit van de 185 nm lijn afkomstig van een Hg spectraallamp. Voor de snelheidsconstanten van Cl^{\cdot} en O^{\cdot} met HNO_3 werden respectievelijk een waarde van $2,8 \cdot 10^{-9}$ en $3,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gevonden. De nauwkeurigheid van de metingen bedroeg $\pm 25 \%$.

Gezien de grote afwijking tussen de resultaten van Fehsenfeld en Huey (verschil met een factor 1,75 voor $Cl^{\cdot} + HNO_3$) en het belang voor onze *in situ* meetresultaten vonden we het noodzakelijk om de meting van de snelheidsconstante van Cl^{\cdot} met HNO_3 nog een derde maal over te doen. Hierbij werd eveneens gebruik gemaakt van een optisch absorptiesysteem voor de bepaling van de HNO_3 -concentratie in de absorptiecel en bijgevolg, gebruik makend van formule (3.22) in paragraaf 3.3.3, voor de bepaling van de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis.

Voor een gedetailleerde uiteenzetting omtrent de ontwikkeling, ijking en werking van het optisch absorptiesysteem wordt verwezen naar hoofdstuk 3. In deze paragraaf zullen de resultaten van de absolute metingen worden voorgesteld.

In tegenstelling tot de vorige experimenten werd ditmaal gebruik gemaakt van een irridiumfilament (voorzien van een laagje thoriumoxide) dat zich rechtstreeks in de stromingsbuis bevond (m.a.w. niet in een afzonderlijke hoge-druk-bron). Chloride-ionen werden gevormd door, stroomopwaarts van het filament, 50 sccm van een 200 ppm $Ar+CCl_4$ -gasmengsel aan het buffergas toe te voegen. Uit experimenten waarbij CCl_4 na het filament (stroomafwaarts) werd toegevoegd was immers gebleken dat naast Cl^{\cdot} eveneens NO_2^{\cdot} werd geproduceerd als gevolg van de aanwezigheid van residueel HNO_3 in de stromingsbuis. Zoals reeds vermeld in voorgaande paragraaf is NO_2^{\cdot} immers het reactie-

product van elektronenaanhechting aan HNO_3 . Gezien de hoge waarde voor de thermische aanhechtingsconstante ($5.10^{-8} \pm 3.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [FEH-75]) is er maar weinig HNO_3 nodig voor een significante NO_2^- -bijdrage in de ionenspectra. Bij het binnenbrengen van CCl_4 vóór het filament (stroomopwaarts) is de CCl_4 -concentratie ter hoogte van het filament echter veel groter dan de residuele HNO_3 -concentratie.



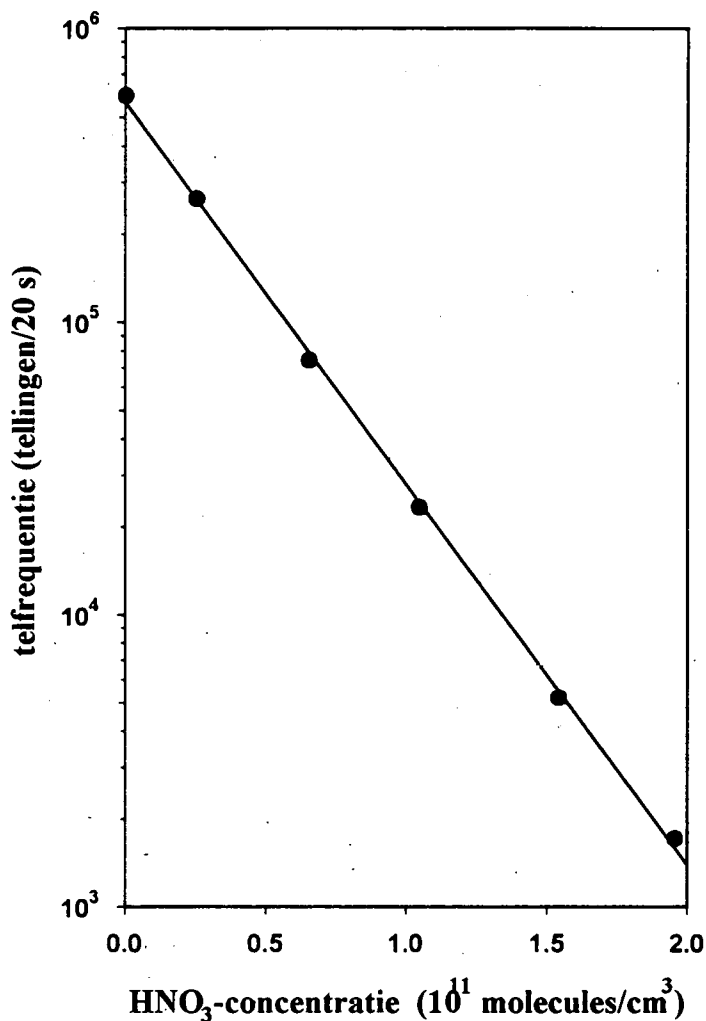
Figuur 4.21 : Typische spectra bekomen bij de bepaling van de absolute snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 . Chloride-ionen werden geproduceerd door dissociatieve elektronenaanhechting aan CCl_4 . De telfrequentie wordt uitgedrukt in tellingen per seconde.

Daar bovendien de thermische elektronenaanhechtingsconstante voor CCl_4 nog hoger is dan die voor HNO_3 (de gerapporteerde waarden variëren tussen $2,5 \cdot 10^{-7}$ en $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [CHR-84]) zullen bijna alle elektronen die vrijkomen uit het filament leiden tot Cl^- -ionen. In figuur 4.21 a wordt een typisch bronionenspectrum voorgesteld. Het enige bronion, op een zeer kleine bijdrage van Cl_2^- na, is Cl^- (35 en 37 u). In het spectrum is ook een kleine NO_3^- -bijdrage merkbaar, die het gevolg is van de reactie van Cl^- met residueel HNO_3 .

Uit figuren 4.21 b en c blijkt duidelijk dat NO_3^- het reactieproduct is van Cl^- met HNO_3 zoals we paragraaf 4.2.2.2 reeds opmerkten. NO_3^- reageert verder met HNO_3 ter vorming van $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$ dat op zijn beurt verder reageert tot $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$. In de figuren 4.21 b en c is er ook een zéér kleine bijdrage van massa 98 en 100, die hetzij afkomstig is van de reactie van Cl_2^- met HNO_3 , hetzij het product is van een trage drieliichaamsreactie van Cl^- met HNO_3 .

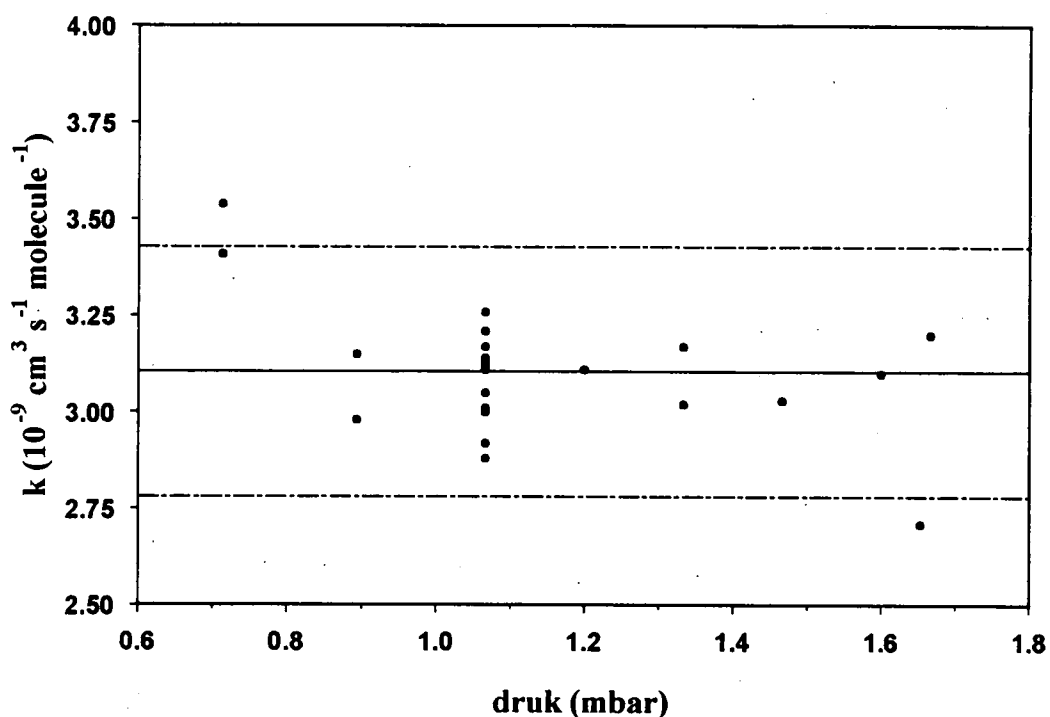
Een nadeel van de aanwezigheid van het filament in de stromingsbuis was wel de emissie van licht dat werd gedetecteerd door de Channeltron elektronenvermenigvuldiger. Om dit te voorkomen werd in de stromingsbuis een bocht van 90 graden voorzien waarachter het filament off-axis werd gemonteerd.

In figuur 4.22 wordt een typische afname van het Cl^- -signaal in functie van de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis voorgesteld.



Figuur 4.22 : Typische afname van de Cl⁻-concentratie in functie van de HNO₃-concentratie in de stromingsbuis (bepaald via optische absorptiemetingen). Deze meting werd uitgevoerd bij een druk in de stromingsbuis van 1,07 mbar. Samen met een buffergasdebiet van 1882 sccm werd 50 sccm van een 200 ppm Ar+CCl₄-mengsel in de stromingsbuis gebracht. Het Ar-debiet door de absorptiecel en de druk in de cel bedroegen respectievelijk 10 sccm en 3,57 mbar. De vluchttijd van de ionen in de stromingsbuis bedroeg 12,2 ms.

In figuur 4.23 worden de resultaten van de metingen in functie van de druk voorgesteld. De meetresultaten vertonen geen uitgesproken drukafhankelijkheid en de gemiddelde waarde bedraagt $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$. De standaardafwijking bedraagt $0,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$.



Figuur 4.23 : Resultaten van de absolute snelheidsconstantemetingen van Cl met HNO₃ in functie van de druk in de stromingsbuis. De volle lijn stelt de gemiddelde waarde van de meetpunten voor. De onderbroken lijnen stellen de afwijking van die gemiddelde waarde voor met tweemaal de standaardafwijking.

Rekening houdend met formules (3.7) en (3.22) bekomen we voor de snelheidsconstante k de volgende uitdrukking :

$$k = \frac{\alpha Q_{sb} P_{ac} \sigma_{\lambda, HNO_3} l}{Q_{ac} P_{sb} \epsilon \tau} \quad (4.55)$$

met α de helling van de rechte die wordt bekomen door $-\ln([Cl]/[Cl]_0)$ uit te zetten t.o.v. $-\ln([I_\lambda]/[I_\lambda]_0)$, τ de vluchttijd van de ionen in de stromingsbuis, ϵ de evenredigheidsfactor (0,818) waarmee de vluchttijd τ moet worden vermenigvuldigd als gevolg van het verschil in positie van de reactiegasinlaat en het rooster, Q_{sb} (sccm) en P_{sb} (mbar) het totale gasdebiet en de druk in de stromingsbuis, Q_{ac} (sccm) en P_{ac} (mbar) het totale gasdebiet en de druk in de absorptiecel, σ_{λ, HNO_3} (cm²) de werkzame doorsnede voor absorptie door HNO₃ van licht met een golflengte λ en l (cm) de lengte van de absorptiecel.

Gebruik makend van formule (4.15) wordt de relatieve fout op k gegeven door :

$$RF(k) = \left[\frac{(MF(\alpha))^2}{\alpha^2} + \frac{(MF(Q_{sb}))^2}{Q_{sb}^2} + \frac{(MF(P_{ac}))^2}{P_{ac}^2} + \frac{(MF(\sigma_{\lambda, HNO_3}))^2}{\sigma_{\lambda, HNO_3}^2} + \frac{(MF(l))^2}{l^2} + \frac{(MF(Q_{ac}))^2}{Q_{ac}^2} + \frac{(MF(P_{sb}))^2}{P_{sb}^2} + \frac{(MF(\epsilon))^2}{\epsilon^2} + \frac{(MF(\tau))^2}{\tau^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.56)$$

De fout op de helling van de rechte wordt gegeven door de standaardafwijking op de fitparameters uit de lineaire fit aan de meetpunten. Voor de waarde van $\frac{\sigma(\alpha)}{\alpha}$ wordt een bovengrens van 5 % in rekening gebracht. Voor het binnenbrengen van de buffergasstroom in de stromingsbuis werd gebruik gemaakt van een commerciële debietmeter (MKS type 1259C) waarvan de fout op het debiet 0,8 % van het maximaal bereik (10000 sccm) bedraagt. Bijgevolg varieert de relatieve fout op het buffergasdebiet tussen 2,5 en 7,5 %. De Ar-verdunningsstroom door de absorptiecel werd binnengebracht via een 10 sccm debietmeter (MKS type 1259C). De relatieve fout op de verdunningsstroom varieert tussen 0,8 % (in het grootste deel van de metingen) en 4 % (slechts in 2 metingen waarbij werd aangetoond dat de snelheidsconstante bij een constante druk in de stromingsbuis onafhankelijk was van de verdunningsstroom door en de druk in de absorptiecel).

De druk in de stromingsbuis werd gemeten met een differentiële capaciteitsmanometer (Datametrics barocel type 531-D) waarbij de nauwkeurigheid wordt gedefinieerd als 0,1 % op de uitlezing + 0,03 % van het meetbereik (= 13,3 mbar). De relatieve fout op P_{sb} varieert bijgevolg tussen 0,3 en 0,7 %. De druk in de absorptiecel werd gemeten met een absolute capaciteitsmanometer (MKS Baratron type 122 AA) waarvoor de nauwkeurigheid 0,5 % van de uitlezing bedraagt. Er wordt aangenomen dat de fout op de absorptie-werkzame-doorsnede 5 % bedraagt.

De fout op de lengte l waarover licht kan worden geabsorbeerd in de absorptiecel bedraagt 2 %. De fout op de factor ϵ en op τ bedraagt respectievelijk 3 en 10 %.

Rekening houdend met al deze individuele fouten varieert de meetfout op een enkelvoudige bepaling van k tussen 13 en 15 %. Gezien de meetfout groter is dan de standaardafwijking verkrijgen we voor de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 :

$$k = 3,1 \cdot 10^{-9} \pm 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

Deze waarde wijkt slechts 10 % af van de waarde die werd bekomen door Huey [HUE-96b].

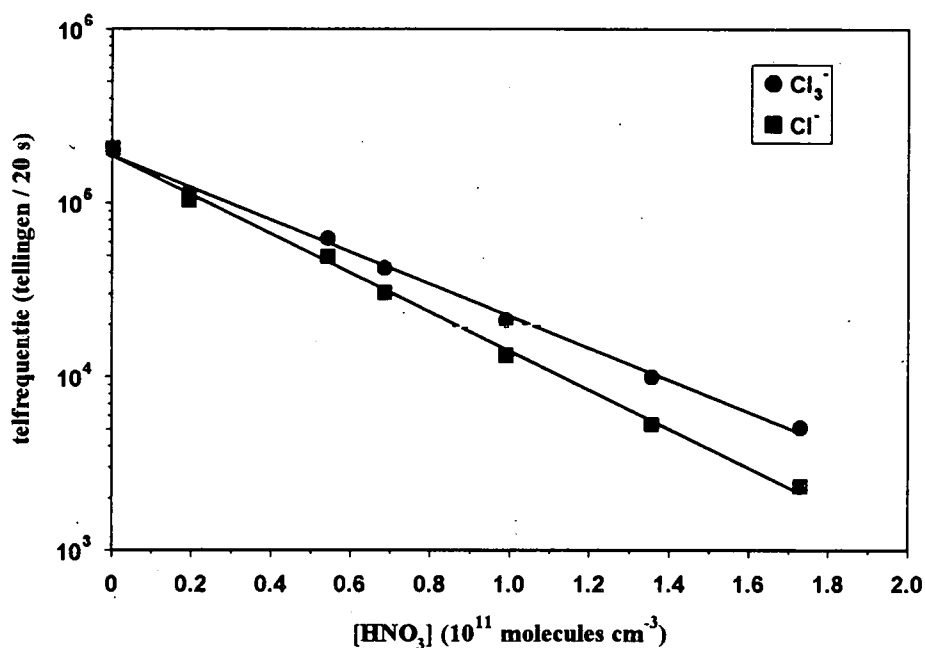
4.2.3.2 $\text{Cl}_3^- + \text{HNO}_3$

Het optisch absorptiesysteem voor het bepalen van de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis werd in eerste instantie gebouwd voor het bepalen van de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 . Aangezien de reactie van Cl_3^- met HNO_3 een zeer belangrijke rol speelt bij de afleiding van stratosferische HNO_3 -concentraties (zie hoofdstuk zes) vonden we het echter belangrijk om eveneens een 'absolute' meting van de snelheidsconstante van Cl_3^- met HNO_3 uit te voeren. Bovendien werd bij de metingen van de snelheidsconstantenverhouding k_3/k_1 steeds verondersteld dat $-\ln([\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0)$ een goede maat is voor de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis. Onder bepaalde omstandigheden waar Cl^- wordt geproduceerd in de stromingsbuis (bijvoorbeeld door botsingsgeïnduceerde dissociatie van Cl_3^-) is dit echter niet noodzakelijk meer het geval.

Voor de productie van Cl_3^- -ionen werd gebruik gemaakt van de hoge-druk-filamentbron type II die in paragraaf 3.1.4 werd besproken. De bron bevond zich op een afstand van ongeveer 50 cm stroomopwaarts t.o.v. de reactiegasinlaat. Het draaggasdebiet (Ar) dat integraal door de ionenbron werd gestuurd bedroeg 2450 sccm, hetgeen overeenkwam met een druk van 21 mbar in de ionenbron en 1,33 mbar in de stromingsbuis. Het Ar+ CCl_4 -debiet (200 ppm CCl_4 in Ar) door de bron bedroeg 50 sccm. Cl^- -ionen werden geproduceerd door aanhechting van door het filament geëmitteerde elektronen aan CCl_4 . Door het binnenbrengen van 5 sccm Ar+ Cl_2 (1000 ppm Cl_2 in Ar) werd een deel van de

Cl⁻-ionen in de ionenbron omgezet tot Cl₃⁻-ionen via de drielichaamsreactie van Cl⁻ met Cl₂. De gemeten vluchttijd van de ionen (tussen rooster en inlaatplaat) bedroeg 10,8 ms.

In figuur 4.24 wordt de afname van het Cl₃⁻- en het Cl⁻-signaal voorgesteld als functie van de HNO₃-concentratie in de stromingsbuis. Deze laatste werd bekomen door toepassing van formule (3.22) in paragraaf 3.3.3.



Figuur 4.24 : Afname van de Cl⁻- en Cl₃⁻-concentratie in functie van de HNO₃-concentratie in de stromingsbuis.

Gebruik makend van formule (4.55) uit vorige paragraaf werd voor de snelheidsconstanten van Cl⁻ en Cl₃⁻ met HNO₃ respectievelijk de waarde $2,9 \cdot 10^{-9}$ en $2,4 \cdot 10^{-9}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ bekomen. De eerste waarde is duidelijk in overeenstemming met de waarde die werd bekomen in vorige paragraaf zonder toevoeging van Cl₂ aan de stromingsbuis. De verhouding van de snelheidsconstante van Cl₃⁻ met HNO₃ (k_3) tot die van Cl⁻ met HNO₃ (k_1) bedraagt 0,82, hetgeen exact samenvalt met de gemiddelde waarde voor k_3/k_1 die werd afgeleid uit de relatieve metingen.

4.2.4 Besluit

Absolute metingen gebruik makend van het vooraf geijkte HNO₃-verdunningskamertje voor het binnenbrengen van kleine reactiegasdebieten in de stromingsbuis leverden geen goede resultaten op. Dit kan worden toegeschreven aan inefficiënte menging van Ar en HNO₃ in het verdunningskamertje. Deze hypothese wordt ondersteund door het feit dat de afgeleide snelheidsconstante van de reactie van Cl⁻ met HNO₃ steeds beter de meest waarschijnlijke waarde benadert naarmate het Ar-debiet door het verdunningskamertje kleiner wordt.

Daarom werd besloten om de reacties van Cl₂⁻ en Cl₃⁻ met HNO₃ op een relatieve manier te bestuderen waarbij de reactie van Cl⁻ met HNO₃ als referentiereactie wordt gebruikt.

Door wijzigen van de initiële bronionenconcentraties kan uit de evolutie van de concentraties van de product- en bronionen in functie van [HNO₃] worden afgeleid dat NO₃⁻ en NO₃⁻.HCl het ionair product zijn van de reactie van respectievelijk Cl⁻ en Cl₃⁻ met HNO₃. Bovendien reageren NO₃⁻ en NO₃⁻.HCl verder met HNO₃ ter vorming van NO₃⁻.HNO₃. Dit laatste ion reageert op zijn beurt verder met HNO₃ waarbij NO₃⁻.(HNO₃)₂ wordt gevormd.

De reacties van Cl₂⁻ en Cl₃⁻ met HNO₃ werden bestudeerd in de laboratoriumopstelling bij lage drukken (0,6-2,7 mbar) en in de ballongedragen opstelling in laboratoriumconfiguratie bij hogere drukken (4-20 mbar). In de laboratoriumopstelling werden vier verschillende ionenbronconfiguraties gebruikt voor de productie van Cl_n⁻ (n = 1, 2, 3) ionen. Drie van de vier configuraties (A, C en D) leverden onderling zeer reproduceerbare waarden op voor de snelheidsconstanteverhoudingen k₂/k₁ en k₃/k₁ (hierbij stelt k_n de snelheidsconstante voor van de reactie van Cl_n⁻ met HNO₃). Deze bedragen respectievelijk 0,28 ± 0,04 en 0,82 ± 0,03. Waarden voor k₂/k₁ en k₃/k₁ die tot 40 % afwijken van bovenstaande gemiddelde waarden werden bekomen door gebruik te maken van een vierde bronconfiguratie (B) en van de MACSIMS-opstelling.

Bij het zoeken naar een mogelijke verklaring voor deze afwijkende resultaten werd voor de waarde van k₃/k₁ een stijgende trend opgemerkt in functie van de Cl₂-

concentratie in de stromingsbuis en de $[\text{Cl}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ concentratieverhouding in afwezigheid van reactiegas in de stromingsbuis.

Op basis van een theoretisch model kon worden aangetoond dat het optreden van de storende evenwichtsreactie $\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{Cl}_3^- + \text{M}$ in de stromingsbuis een verklaring kan bieden voor deze waargenomen trend. Het model kan enkel kwalitatief de waargenomen afwijkingen verklaren.

Gezien de grote concentraties aan Cl_2 in de stromingsbuis werd eveneens nagegaan of de inverse reactie van $\text{Cl}_3^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HCl} + \text{Cl}_2$ niet optrad. Dit zou immers eveneens tot fouten in de afleiding van k_3/k_1 kunnen leiden. Door een experimentele verificatie, ondersteund door een theoretisch model, kon het optreden van de reactie $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl} + \text{Cl}_2$ echter uitgesloten worden.

Uit de afname van $[\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}]$ met toenemende $[\text{HNO}_3]$ in de stromingsbuis kon een ondergrens voor de verhouding van de snelheidsconstante van de reactie van dit ion met HNO_3 t.o.v. die van de reactie van Cl^- met HNO_3 bepaald worden. Deze ondergrens bedraagt $0,47 \pm 0,05$.

In de loop van dit onderzoek verscheen in de literatuur een nieuwe waarde voor de snelheidsconstante van de reactie $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3$ die een factor 1,75 verschilde van de vroeger gemeten waarde. Vermits deze snelheidsconstante voor ons van zeer groot belang is voor de nauwkeurigheid van de bekomen HNO_3 -concentraties uit de *in situ* metingen met het MACSIMS-instrument werd besloten om een derde onafhankelijke, absolute meting van deze snelheidsconstante uit te voeren. Hiertoe werd gebruik gemaakt van het optisch absorptiesysteem dat in hoofdstuk 3 uitvoerig werd beschreven.

De snelheidsconstante vertoonde geen uitgesproken drukafhankelijkheid en bedraagt $(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$.

Finaal kunnen we besluiten dat de metingen die in deze paragraaf werden besproken hebben geleid tot de ontwikkeling van een nieuw reactieschema voor de bepaling van stratosferische HNO_3 -concentraties. Aangezien van alle stikstofhoudende verbindingen in de stratosfeer die met Cl_3^- reageren enkel HNO_3 kan leiden tot het produc-

tion $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ is de reactie van $\text{Cl}_3^- + \text{HNO}_3$ eigenlijk een zeer selectieve reactie voor de bepaling van HNO_3 door middel van actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie. Uit de meetresultaten konden we echter eveneens afleiden dat $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ verder reageert ter vorming van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ -ionen. Daarom is dit reactieschema slechts zeer efficiënt ingeval 1) enkel Cl_3^- -ionen worden geproduceerd in de ionenbron - 2) de reactietijd voldoende klein is opdat de bijdrage van secundaire reacties kan verwaarloosd worden.

4.3 Studie van de reacties van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ - en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ -ionen met Cl_2 , HCl en HNO_3

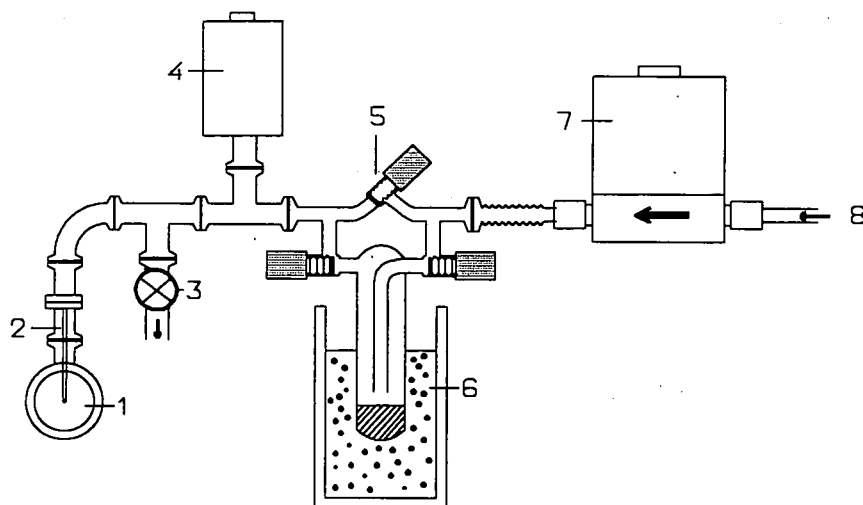
De resultaten van de eerste ballonvlucht met het MACSIMS-instrument in Aire sur l'Adour in mei 1994 (ASA94) toonden aan dat naast de verwachte bron- en productionen eveneens $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ - en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ -ionen voorkwamen in de spectra. Dit is niet verwonderlijk gezien de hoge molfractie van H_2O in de stratosfeer (± 4 ppm) die aanleiding geeft tot de vorming van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen via de drielichaamsreactie van H_2O met Cl^- -ionen uit de ionenbron. Ten gevolge van de aanwezigheid van vrij grote Cl_2 -concentraties in de stromingsbuis kunnen $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ worden omgezet tot Cl_3^- door reactie met Cl_2 en tot $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ door reactie met HNO_3 . Bovendien kan $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ worden omgezet tot $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ door reactie met HCl . Deze reacties werden bestudeerd in de laboratoriumopstelling waarbij gebruik werd gemaakt van de hoge-druk-filamentbron (type II). De eerste twee subparagrafen handelen over de productie van de bronionen. In de volgende subparagrafen worden de resultaten van de snelheidsconstantemetingen besproken.

4.3.1 Productie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen

Voor de productie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen werd 1 sccm van een 200 ppm $\text{Ar}+\text{CCl}_4$ -mengsel samen met het buffergas (Ar) binnengebracht in de hoge-druk-filamentbron type II die werd beschreven in paragraaf 3.1.4. Cl^- -ionen werden geproduceerd door dissociatieve elektronenaanhechting aan CCl_4 .

De filamentpotentiaal bedroeg -52 V en de emissiestroom varieerde tussen -80 en -100 μA . Het filament werd off-axis gemonteerd om ruis als gevolg van de detectie door het Channeltron van UV-licht afkomstig van de deëxcitatie van geëxciteerde Ar -atomen in de buurt van het filament tot een minimum te herleiden.

Op 10 cm stroomafwaarts van het filament bevindt zich een inlaat waarlangs H_2O in de ionenbron wordt binnengebracht. Binnenbrengen van H_2O in de ionenbron gebeurt door 137 sccm Ar over een H_2O -kristal te sturen vooraleer de ionenbron binnen te stromen. De experimentele opstelling voor het binnenbrengen van H_2O wordt voorgesteld in figuur 4.25.



- | | |
|----------------------------|--|
| 1. stromingsbuis | 5. glazen H ₂ O-reservoir |
| 2. H ₂ O-inlaat | 6. Dewar met vaste CO ₂ / ethanol mengsel |
| 3. kraan naar turbopomp | 7. debietmeter |
| 4. capaciteitsmanometer | 8. Ar-aanvoer |

Figuur 4.25 : Experimentele opstelling voor het binnenbrengen van H₂O in de ionenbron.

Het H₂O-kristal in het glazen reservoir wordt in een mengsel van vaste CO₂ in ethanol op een temperatuur van 195 K gehouden (sublimatietemperatuur van vaste CO₂ bij atmosferedruk). De dampdruk van H₂O bij deze temperatuur bedraagt $6,7 \cdot 10^{-4}$ mbar [WEA-70].

Door introductie van H₂O-damp in de bron voorbij het filament zal een deel van de in de omgeving van het filament gevormde Cl⁻-ionen reageren tot Cl⁻.H₂O via de drielichaamsreactie :



De hoge druk en de kleine buffergassnelheid in de bron (= lange reactietijd) maken het mogelijk om Cl⁻.H₂O-ionen te produceren door het toevoegen van slechts kleine hoeveelheden water in de bron. Deze kleine hoeveelheden zijn onvoldoende opdat bij de lage drukken in de reactiezone nog Cl⁻.H₂O-ionen zouden kunnen gevormd worden.

In de veronderstelling dat het evenwicht tussen het ijskristal en de waterdamp boven het kristal zich ogenblikkelijk instelt, en niet beïnvloed wordt door de Ar-stroom boven het kristal, wordt het H₂O-debiet in de bron en in de reactor gegeven door :

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{d,H}_2\text{O}}}{P_{\text{reservoir}}} Q_{\text{Ar,reservoir}} \quad (4.58)$$

Hierbij is $P_{\text{d,H}_2\text{O}}$ de dampdruk van water bij 195 K, $P_{\text{reservoir}}$ de Ar-druk boven het reservoir en $Q_{\text{Ar,reservoir}}$ het Ar-debiet doorheen het reservoir.

Bij een typische druk van 1,33 mbar in de stromingsbuis (corresponderend met een buffergasdebiet van 2273 sccm) bedraagt de druk boven het H₂O-reservoir 26,7 mbar (iets hoger dan de druk in de ionenbron als gevolg van de conductantie van het inlaatbuisje). Met een typisch Ar-debiet van 137 sccm correspondeert dan een H₂O-debiet van 3,4 msccm. De hiermee overeenstemmende waterconcentratie in de reactiezone wordt gegeven door :

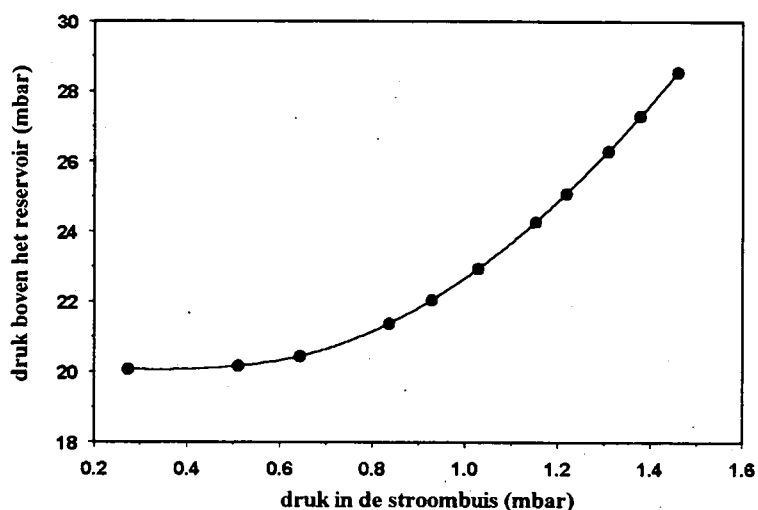
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{Ar}}} [\text{Ar}] \quad (4.59)$$

en bedraagt $4,90 \cdot 10^{10}$ molecules cm⁻³. De voorwaartse snelheidsconstante k_f van reactie (4.57) werd gemeten door Fehsenfeld et al. [FEH-74] en bedraagt $2 \cdot 10^{-29}$ cm⁶ molecule⁻² s⁻¹. De omgezette fractie aan Cl⁻ in de reactiezone wordt gegeven door :

$$\frac{[\text{Cl}^-]_0 - [\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]_0} = 1 - \exp(-k_f [\text{H}_2\text{O}] [\text{Ar}] \tau) \quad (4.60)$$

waarbij $[\text{Cl}^-]_0$, $[\text{Cl}^-]$ en τ respectievelijk de Cl⁻-concentratie ter hoogte van de reactiegasinlaat, die ter hoogte van de inlaatplaat en de vluchtijd van de ionen in het reactiegebied voorstellen. Bij 1,33 mbar bedraagt deze fractie slechts 0,00032.

Het al of niet doorgaan van reactie (4.57) in de stromingsbuis werd ook experimenteel nagegaan. Hierbij werd het membraan weggenomen zodat de volledige stromingsbuis (bron- en reactiegebied) op lage druk kwam te staan. In de watertoevoerleiding, net vóór de waterinlaat (nr. 2 in figuur 4.25), werd een naaldventiel gemonteerd dat op zo'n manier werd geregeld dat de druk boven het reservoir bij de typische werkvoorwaarden van daarnet (1,33 mbar en 2273 sccm) 26,6 mbar bedroeg. De druk boven het reservoir wordt in figuur 4.26 voorgesteld in functie van de druk in de stromingsbuis bij een vaste positie van het naaldventiel.



Figuur 4.26 : Druk boven het H₂O-reservoir in functie van de druk in de stromingsbuis.

In tabel 4.5 wordt de gemeten verhouding $[Cl \cdot H_2O]/[Cl]$ voorgesteld in functie van de druk P_{sb} in de stromingsbuis.

P_{sb} (mbar)	$[Cl \cdot H_2O]/[Cl]$ (%)
1,41	0,19
1,06	0,25
0,86	0,31

Tabel 4.5 : Gemeten $[Cl \cdot H_2O]/[Cl]$ -verhouding in functie van de druk P_{sb} in de stromingsbuis.

Deze verhouding moet als bovengrens worden beschouwd om de volgende twee redenen : ten eerste werd de resolutie op een hogere waarde ingesteld om verzadiging van de detector te vermijden (door het wegnemen van het membraan is het aantal Cl^- -ionen dat de massaspectrometer bereikt immers sterk toegenomen en een verhoging van de resolutie impliceert een daling van de transmissie) en dit gaat gepaard met discriminatie van de lagere massa's. Ten tweede is de reactietijd hier ongeveer 2 maal zo groot als de vlucht-tijd van de ionen tussen reactiegasinlaat en inlaatplaat. Vermits de initiële verhouding $[\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}]/[\text{Cl}^-]$ (zonder toevoeging van het reactiegas) bij de metingen ter bepaling van de snelheidsconstante van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 , HNO_3 en HCl tussen 0,1 en 0,4 gelegen is, zal de invloed van eventuele productie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ in de reactiezone weinig invloed op de meetresultaten hebben.

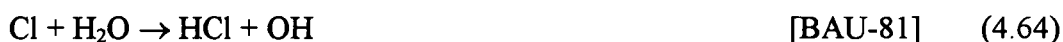
4.3.2 Productie van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ -ionen

Simultaan met $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen werden ook steeds $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ -ionen geproduceerd. In een eerste poging tot het produceren van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen stroomde het buffergas integraal door het waterreservoir alvorens voorbij het filament te passeren. In de resulterende bronionenspectra werden echter nauwelijks $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen waargenomen doch des te meer $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$. Bij een constante H_2O -concentratie nam de verhouding $[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}]$ bovendien toe naarmate meer CCl_4 in de ionenbron werd gebracht.

Als mogelijke verklaring wordt aan volgende reacties gedacht :



gevolgd door :



Vervolgens kunnen als gevolg van de aanwezigheid van HCl in de bron volgende ion-molecuul-reacties doorgaan :



Een tweede fase bestond in het introduceren van een intermediaire kamer tussen ionenbron en stromingsbuis. Hierbij werd H₂O concentrisch met de as binnengebracht in de intermediaire kamer die via een kleine opening (6 mm diameter) in verbinding stond met de ionenbron. Bedoeling was dat als gevolg van het drukverschil tussen de intermediaire kamer en de ionenbron geen H₂O in de buurt van het filament kwam. Teneinde de vorming van Cl⁻·H₂O mogelijk te maken werd de intermediaire kamer van de stromingsbuis gescheiden door een membraan voorzien van een opening met een diameter van 4 mm. De afwezigheid van een elektrisch veld voor het transport van de ionen in de intermediaire kamer zorgde echter voor een sterke afname van de ionentransmissie.

Uiteindelijk werd de bron gemonteerd in de configuratie zoals voorgesteld in paragraaf 3.1.4 en werd slechts een klein debiet aan CCl₄ gebruikt. De aanwezigheid van slechts één scheiding tussen bron en reactiezone zorgt voor een behoorlijke transmissie en het water wordt voorbij het filament in de bron geïnjecteerd.

4.3.3 Studie van de reactie van Cl⁻·H₂O met HCl

De reden tot het bestuderen van deze reactie is tweeledig :

- Enerzijds is de studie van deze reactie noodzakelijk om een afschatting te kunnen maken van het effect van de aanwezigheid van HCl in de stromingsbuis op de bepaling van de snelheidsconstante van Cl⁻·HCl met Cl₂ en HNO₃. Deze twee reacties zullen in de volgende paragrafen worden behandeld.
- Anderzijds gaat deze reactie ook door in het stratosferisch experiment en kan ze een mogelijke verklaring bieden voor de aanwezigheid van Cl⁻·HCl-ionen in de *in situ* ionenspectra.

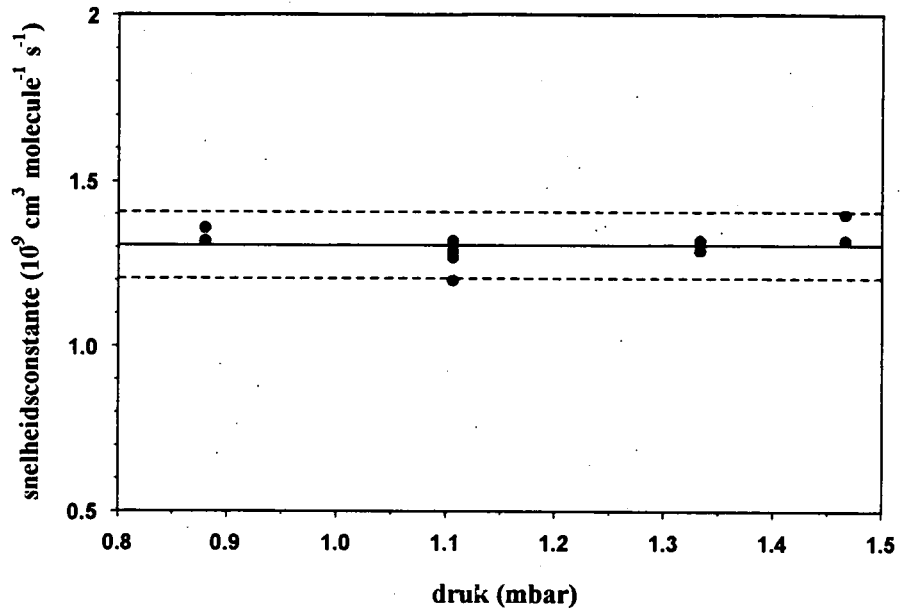
Voor deze metingen werd gebruik gemaakt van een gasmengsel van 1000 ppm HCl in Ar (5 % onzekerheid op de concentratie). Het werd geleverd door Air Products in een B10 cilinder (10 liter) op 150 bar. Via een commerciële debietmeter (MKS) werd het gasmengsel in de stromingsbuis gebracht. Ontspanner en debietmeter werden verbonden door een roestvrij stalen buis met een buitendiameter van 6,35 mm. Debietmeter en reactiegasinlaat werden verbonden door commerciële verbindingstukken in roestvrij staal.

Bij de eerste ingebruikname van de HCl-leiding duurde het ongeveer een uur vooraleer HCl de reactiezone binnenstroomde, hetgeen kon worden vastgesteld uit de tijdsevolutie van het Cl⁻.H₂O-sigitaal. Om een stabiel HCl-debiet te kunnen instellen bleek het noodzakelijk om de HCl-leiding op te warmen tot een temperatuur van ongeveer 100 °C. Bovendien bleek het eveneens noodzakelijk om eerst een groot HCl-debiet door de leiding te sturen (100 sccm) vooraleer de meting te starten en dan bij steeds kleinere HCl-debieten de toename van het Cl⁻.HCl-sigitaal te registreren. Dit is het tegenovergestelde van de procedure die normaal wordt gevolgd bij dergelijke metingen.

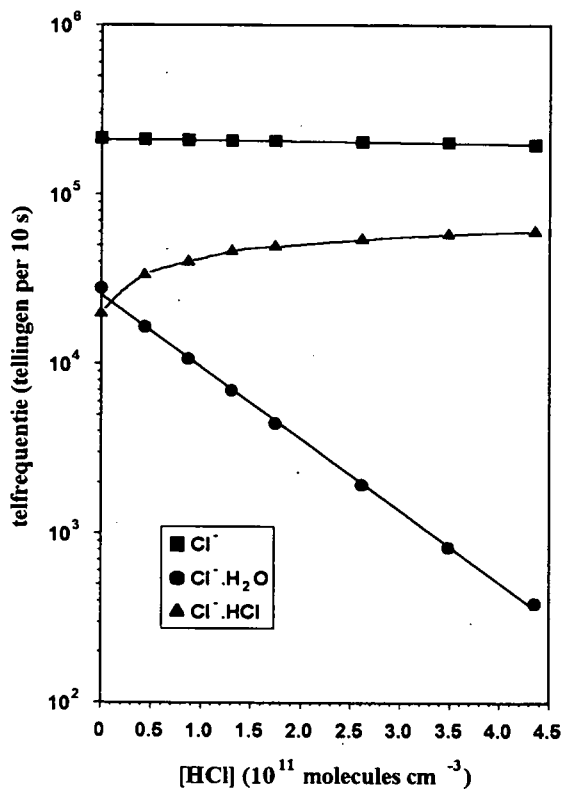
De procedure werd herhaald voor verschillende drukken in de stromingsbuis. De corresponderende snelheidsconstanten worden voorgesteld in figuur 4.27 en vertonen geen uitgesproken drukafhankelijkheid. De gemiddelde snelheidsconstante bedraagt $1,31 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en de standaardafwijking $0,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Rekening houdend met formule (4.16) bekomen we een relatieve fout op de snelheidsconstante van 15 %. Deze wordt voornamelijk bepaald door de fout op de uitlezing van de debietmeter (maximaal 8 % bij de kleinste debieten) en de fout op de vluchttijd van de ionen.

In figuur 4.28 wordt de evolutie van de concentraties van de optredende ionen voorgesteld in functie van de HCl-concentratie. Uit de spectra volgt dat Cl⁻.HCl het enige optredende product is. Gebruik makend van de waarden voor de vormingsenthalpie van de verschillende reagentia en reactieproducten (zie tabel 4.6) bekomt men een waarde van $-33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ voor de standaard reactie-enthalpie van reactie (4.67).





Figuur 4.27 : Snelheidsconstante van $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ met HCl in functie van de druk.



Figuur 4.28 : Evolutie van de concentratie van de optredende ionen in functie van de HCl -concentratie in de stromingsbuis.

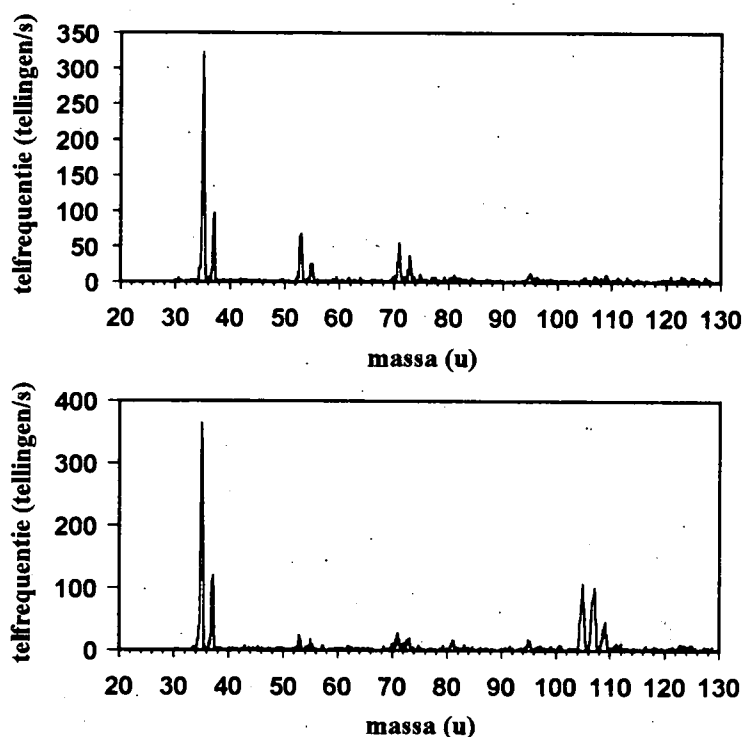
Gebruik makend van literatuurwaarden voor de polariseerbaarheid ($2,58 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$) en voor het elektrisch dipoolmoment ($3,6 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$) van HCl [McD-73] kan met de methode van Su en Chesnavich [SU-82] een vrij nauwkeurige waarde voor de botsingslimiet van de ion-molecule-reactie van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ met HCl worden bekomen. Deze theoretische bovenlimiet voor de snelheidsconstante bedraagt $1,40 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Gezien de goede overeenkomst tussen deze waarde en de gemeten snelheidsconstante kunnen we besluiten dat reactie (4.67) doorgaat met een reactie-efficiëntie van quasi 100 %.

4.3.4 Studie van de reactie van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ en Cl^-HCl met Cl_2

De reactie van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 speelt wellicht een belangrijke rol in het stratosferisch experiment. Experimenten waarbij de chloorontladingsbron zo dicht mogelijk tegen de inlaat van de massaspectrometer werd geplaatst hebben immers uitgewezen dat naast Cl_3^- tevens relatief veel Cl^- -ionen de bron verlaten. Als gevolg van de grote molfractie aan H_2O in de stratosfeer (ongeveer 4 ppm), de vrij hoge drukken in het gebied waarbinnen de metingen worden uitgevoerd (8 - 60 mbar) en de lage temperaturen (205 - 225 K) wordt verwacht dat de Cl^- -ionen efficiënt zullen worden omgezet tot $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ via de drieliichaamsreactie van Cl^- met H_2O . Aangezien Cl_2 het ionenmoedergas is en de concentratie aan Cl_2 in de stromingsbuis vrij groot is (zeker voor de LEON95-vlucht waar een mengsel van 1000 ppm Cl_2 in Ar werd gebruikt) voor het efficiënt doorgaan van een snelle tweeliichaamsreactie, leek het voor de hand liggend om de reactie van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 te bestuderen. Vermits Cl^-HCl steeds optrad in de spectra met een ongeveer even grote telfrequentie als die van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ (zie paragraaf 4.3.2) werd van de gelegenheid gebruik gemaakt om tevens de snelheidsconstante van Cl^-HCl met Cl_2 te bepalen.

Als reactiegas werd een verdund gasmengsel van 1000 ppm Cl_2 in Ar gebruikt (Air Products, B10, 150 bar vuldruk). De nauwkeurigheid op de chloorconcentratie bedroeg 20 %. Het reactiegas werd via een debietmeter in de reactiezone binnengebracht. Vóór het openen van de gascontainer werd de gasleiding doorheen de debietmeter afgepompt tot aan de gasflesinlaat.

In figuur 4.29 wordt een typisch bronionenspectrum (boven) voorgesteld waarin Cl^- (35 en 37 u), $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (53 en 55 u) en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ (71, 73 en 75 u) optreden. Bij toevoegen van 10 sccm Cl_2 zien we duidelijk (onder) dat de concentraties van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ afnemen en die van Cl_3^- (105, 107, 109 en 111 u) toeneemt. Deze spectra werden opgenomen bij een druk van 1,25 mbar in de stromingsbuis en een buffergasdebiet van 2000 sccm.



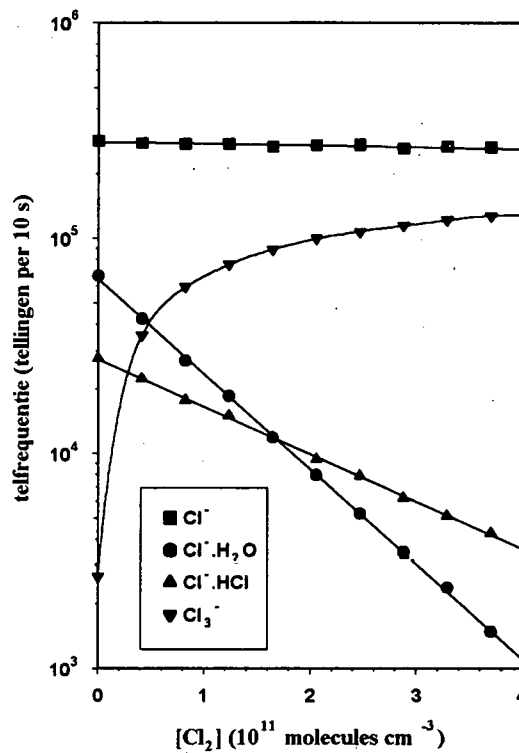
Figuur 4.29 : boven : bronionenspectrum (zonder toevoegen van Cl_2)
onder: spectrum na toevoegen van 0,01 sccm Cl_2 .

Uit de spectra in figuur 4.29 en uit de evolutie van de concentraties van de optredende ionen in figuur 4.30 kan worden afgeleid dat $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 reageren ter vorming van Cl_3^- :



In figuur 4.30 wordt de evolutie van de concentratie van de optredende ionen voorgesteld in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis. De concentraties van

$\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ nemen exponentieel af met toenemende Cl_2 -concentratie en Cl_3^- is het enige production.



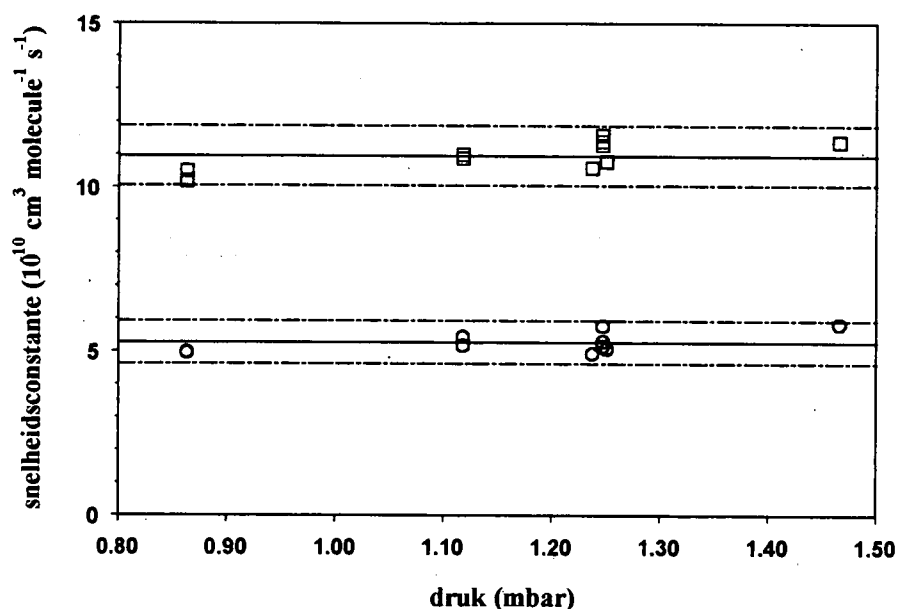
Figuur 4.30 : Evolutie van de concentraties van de optredende ionen in functie van de chloorconcentratie in de stromingsbuis.

De snelheidsconstanten van reacties (4.68) en (4.69) werden bepaald bij 4 verschillende waarden voor de druk in de stromingsbuis en zijn voorgesteld in figuur 4.31. De waarde voor de snelheidsconstante van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 bedraagt $1,09 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Voor de snelheidsconstante van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 werd de waarde $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bekomen. De standaardafwijking op de snelheidsconstanten bedraagt respectievelijk $0,05 \cdot 10^{-9}$ en $0,03 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Gebruik makend van formule (4.16) wordt een meetfout van 25 % bekomen op de snelheidsconstanten van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 . Deze wordt voornamelijk bepaald door de onzekerheid op de vluchttijd en op de molfractie van Cl_2 in het $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -mengsel.

Omtrent de snelheidsconstante van $\text{Cl}^-\cdot\text{D}_2\text{O}$ met Cl_2 zijn twee literatuurwaarden voorhanden. Wincel et al. [WIN-95] vonden de waarde $0,92 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Seeley et al. [SEE-96] bestudeerden de reactie in een breed temperatuursgebied (140-400 K) en

vonden dat de snelheidsconstante temperatuursonafhankelijk is zoals verwacht wordt voor de reactie van een ion met een molecule zonder permanent dipoolmoment. De waarde die Seeley bekwam bedraagt $7,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Gebruik makend van de formule van Langevin (2.9) bekomt met een waarde van $9,05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ voor de botsingslimiet van de reactie van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 .



Figuur 4.31 : Snelheidsconstante van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\square) en $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ (\circ) met Cl_2 in functie van de druk in de stromingsbuis. De volle lijnen komen overeen met de gemiddelde waarde van alle meetpunten, de onderbroken lijnen corresponderen met een afwijking van 2σ t.o.v. de gemiddelde waarde.

In tabel 4.6 zijn de standaard vormingsenthalpieën opgenomen van de reagentia en de reactieproducten die optreden in reacties (4.68) en (4.69). De reactie-enthalpieën van reacties (4.68) en (4.69) zijn sterk afhankelijk van de waarde voor de vormingsenthalpie van Cl_3^- . Hiervoor zijn immers vrij uiteenlopende waarden voorhanden in de literatuur. Robbiani en Franklin [ROB-79b] bekwamen een waarde van $-300,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ voor $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_3^-)$ in een studie van ion-molecule-reacties in sulfonyl chloride. Seeley et al. [SEE-96] bekwamen een waarde van $-99,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ voor de reactie-enthalpie ΔH° van $\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_3^-$ door middel van theoretische berekeningen. Mits kennis van de standaard vormingsenthalpie van Cl^- kan dan $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_3^-)$ worden bepaald :

$$\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_3^-) = \Delta H^\circ + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-) \quad (4.70)$$

Gebruik makend van de waarden uit tabel 4.6 bekomt men voor $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_3^-)$ de waarde $-326,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Gutsev et al. [GUT-91] berekenden eveneens de waarde voor ΔH° en bekwamen $-166,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Met deze waarde wordt met behulp van formule (4.70) voor de vormingsenthalpie van Cl_3^- de waarde $-393,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bekomen.

species	ΔH_f°	referentie	species	ΔH_f°	referentie
Cl_2	0	[LIA-88]	$\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	-419,2	[LIA-88]
H_2O	-241,8	[LIA-88]	Cl_3^-	<-304,2	[ROB-79a]
				>-355,6	
				-300,4	[ROB-79b]
HCl	-95,2	[LIA-88]	Cl_3^-	-326,8 *	[SEE-96]
Cl^-	-227,6	[LIA-88]	Cl_3^-	-393,7 *	[GUT-91]
$\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-531,8	[LIA-88]			

Tabel 4.6 : Waarden voor de standaard vormingsenthalpie (in kJ mol^{-1}) van de species die optreden in de reacties van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ met Cl_2 (*: gebruik makend van formule 4.70)

Gebruik makend van de waarden uit tabel 4.6 varieert de waarde voor de reactie-enthalpie van reactie (4.69), al naar gelang de gebruikte waarde voor $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_3^-)$, tussen $-66,9$ en $+26,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aangezien de standaard vormingsentropie van de ionen die optreden in reactie (4.69) niet gekend is kan de standaard reactie-entropieverandering niet worden berekend. Voor bimoleculaire reacties waarvoor het aantal producten gelijk is aan het aantal reagentia ($\Delta n = 0$) is de standaard reactie-entropieverandering typisch kleiner dan $20,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [HEN-87]. Bijgevolg is $T \cdot \Delta S^\circ \leq 6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bij kamertemperatuur. Hiermee rekening houdend kan a priori niets gezegd worden over het teken van de vrije enthalpieverandering ΔG° van de reactie ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$), m.a.w. omtrent de thermodynamisch gunstige zin van de reactie.

Bijgevolg moet de vraag worden gesteld of de reactie van $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ met Cl_2 wel degelijk doorgaat en of de door ons waargenomen afname van $[\text{Cl} \cdot \text{HCl}]$ met toenemende $[\text{Cl}_2]$ in

de stromingsbuis niet eerder te wijten is aan het optreden van storende reacties ten gevolge van de simultane aanwezigheid van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ en Cl^-HCl in de stromingsbuis.

Daar het optreden van Cl^-HCl in de massaspectra de aanwezigheid van HCl in de ionenbron (en dus ook in de stromingsbuis) doet vermoeden, kan men zich de vraag stellen wat de invloed is van de reactie $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^-\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Indien de HCl-concentratie in de reactiezone immers voldoende hoog is opdat de omzetting van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ - naar Cl^-HCl -ionen via deze reactie efficiënt zou verlopen, kan men zich voorstellen dat een afname van $[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}]$ door toevoegen van Cl_2 eveneens tot een afname van $[\text{Cl}^-\text{HCl}]$ kan leiden die niet te wijten is aan de reactie van Cl^-HCl met Cl_2 .

In hetgeen volgt wordt de storende invloed van de reactie van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ met HCl bij de bepaling van de snelheidsconstante van Cl^-HCl met Cl_2 theoretisch nagegaan met behulp van een eenvoudig model. Indien we er in eerste instantie van uitgaan dat Cl^-HCl niet met Cl_2 reageert en dat bijgevolg enkel de reacties van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ met HCl (4.67) en met Cl_2 (4.68) in de stromingsbuis optreden, wordt de tijdsevolutie van de concentraties van $\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$, Cl^-HCl en Cl_3^- beschreven door het volgende stelsel differentiaalvergelijkingen :

$$\frac{d[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -k_s[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2] - k_b[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}] \quad (4.71)$$

$$\frac{d[\text{Cl}^-\text{HCl}]}{dt} = k_b[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}] \quad (4.72)$$

$$\frac{d[\text{Cl}_3^-]}{dt} = k_s[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2] \quad (4.73)$$

Hierbij kunnen de concentraties van de neutrale molecules als constant worden beschouwd daar zij veel groter zijn dan de ionenconcentraties.

Stellen we voor de eenvoud $[\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cl}^-\text{HCl}]$ en $[\text{Cl}_3^-]$ respectievelijk gelijk aan x , y en z , dan wordt de oplossing van dit stelsel differentiaalvergelijking op $t = \tau$ (i.e. ter hoogte van de massaspectrometerinlaat) gegeven door :

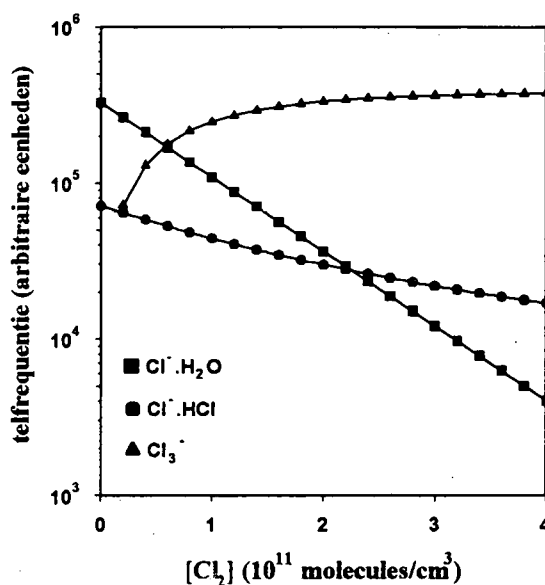
$$x(\tau) = x(0) \exp(-[k_s[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]]\tau) \quad (4.74)$$

$$y(\tau) = y(o) + \frac{k_b x(o)[\text{HCl}]}{k_a[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]} (1 - \exp(-[k_a[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]]\tau)) \quad (4.75)$$

$$z(\tau) = z(o) + \frac{k_a[\text{Cl}_2]}{k_a[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]} (1 - \exp(-[k_a[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]]\tau)) \quad (4.76)$$

Hierbij zijn $x(o)$, $y(o)$ en $z(o)$ respectievelijk de concentraties van x , y en z ter hoogte van de reactiegaslaatz; k_a en k_b zijn respectievelijk de experimenteel bepaalde snelheidsconstanten van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 ($1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ met HCl ($1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Beschouwen we vooreerst een hypothetisch geval ter illustratie van het gevaar van vorming van 'bronionen' in de reactiezone bij het afleiden van snelheidsconstanten. Als bovengrens voor de HCl -concentratie in de stromingsbuis wordt 4 keer de CCl_4 -concentratie in de stromingsbuis genomen. Hierbij wordt verondersteld dat elk Cl -atoom in een CCl_4 -molecule leidt tot de vorming van een HCl -molecule.



Figuur 4.32 : Evolutie van de concentraties van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ en $\text{Cl}_3 \cdot$ versus Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis in het hypothetisch geval dat $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ -ionen enkel in de reactiezone worden gevormd door reactie van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ met HCl ($[\text{HCl}] = 4 \times [\text{CCl}_4]$).

Deze bovengrens varieerde tussen $1,08$ en $1,52 \cdot 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$ onder de omstandigheden waarbij de verschillende snelheidsconstantemetingen werden verricht. In figuur 4.32 wordt het verloop van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ en $\text{Cl}_3 \cdot$ voorgesteld in de veronderstelling

dat Cl·HCl enkel in de reactiezone wordt gevormd via reactie (4.67) (m.a.w. $y(0) = 0$ en HCl wordt eveneens in de stromingsbuis binnengebracht ter hoogte van de Cl₂-inlaat). Uit de figuur en uit de formule volgt duidelijk dat Cl·HCl op niet-exponentiële wijze afneemt met toenemende Cl₂-concentratie.

De Cl₂-concentratie bij de berekeningen waarvan de resultaten worden voorgesteld in figuur 4.32 bedraagt $1,52 \cdot 10^{10}$ molecules cm⁻³. De in rekening gebrachte reactietijd bedraagt 11,8 ms. Uit de figuur blijkt duidelijk de noodzaak om de telfrequentie van de ionen bij voldoende hoge concentraties van het reactiegas te registreren om eventuele afwijkingen bij de evolutie van de ionen te kunnen opsporen en bijgevolg geen verkeerde conclusies te trekken.

In werkelijkheid is het echter zo dat de concentratie van Cl·HCl ter hoogte van de reactiegasinlaat ($y(0)$) verschillend is van nul daar dit ion hetzij in de bron, hetzij in de stromingsbuis vóór de reactiegasinlaat al werd aangemaakt. Indien bij de Cl·HCl-kromme in figuur 4.32 een constante waarde wordt opgeteld (cfr. vergelijking (4.75)) zal de helling van de kromme afnemen en de invloed van reactie (4.67) kleiner worden.

Om de invloed van de reactie van Cl·H₂O met HCl op onze meetresultaten te zien werd het stelsel opgelost onder de specifieke omstandigheden (zie tabel 4.7) waarbij metingen werden verricht. Hierbij worden $x(0)$ en $y(0)$ bepaald uit de gemeten verhouding

$R = \frac{y(\tau)}{x(\tau)}$ bij afwezigheid van reactiegas (Cl₂) in de stromingsbuis.

Er geldt immers :

$$x(0) = x(\tau) \exp(k_b [\text{HCl}] \tau) \quad (4.77)$$

$$y(0) = y(\tau) - x(\tau) [1 - \exp(-k_b [\text{HCl}] \tau)] \quad (4.78)$$

P (mbar)	0,87	1,12	1,24	1,47
[CCl ₄] (x 10 ⁹ molecules/cm ³)	3,8	3,3	3,0	2,7
reactietijd (ms)	11,8	9,5	8,8	7,0
R	0,21-0,34	0,48	0,42-1,68	0,75
bovengrens voor [HCl] (x 10 ¹⁰ molecules/cm ³)	0,62-0,95	1,6	1,5-2,3	3

Tabel 4.7 : Modelparameters corresponderend met reële meetomstandigheden.

In deze reële meetomstandigheden is $4 \times [\text{CCl}_4]$ echter een te grote bovengrens voor de HCl-concentratie in de stromingsbuis. Een nieuwe bovengrens kan als volgt worden afgeleid. Daar de vluchtijd van de ionen tussen de bron en de inlaatplaat van de massaspectrometerinlaat twee maal zo groot is als de vluchtijd tussen het rooster en de inlaatplaat worden x en y ter hoogte van het afsluitend membraan van de ionenbron gegeven door :

$$x_m = x_i \exp(2k_b [\text{HCl}] \tau) \quad (4.79)$$

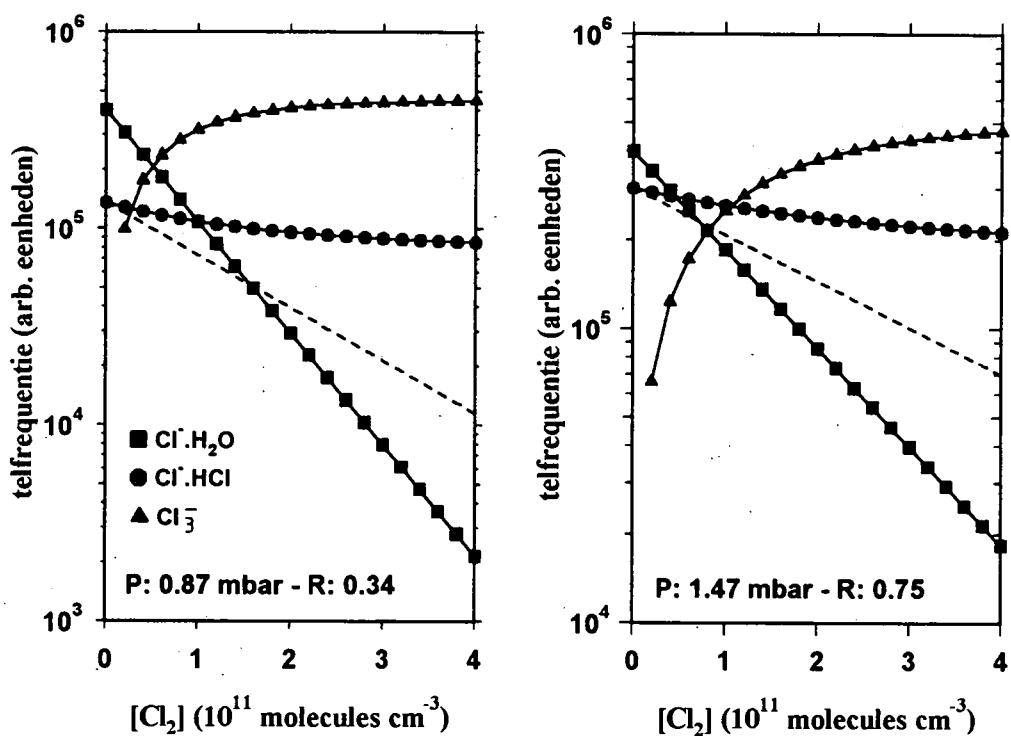
$$y_m = y_i - x_m [1 - \exp(-2k_b [\text{HCl}] \tau)] \quad (4.80)$$

waarbij de indices m en i slaan op de waarden voor x en y ter hoogte van respectievelijk het membraan en de inlaatplaat. Daar de $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ -concentratie ter hoogte van het membraan uiteraard niet negatief kan zijn, kan met behulp van de gemeten waarde voor R , zijnde de verhouding van $[\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}]/[\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ter hoogte van de massaspectrometerinlaat, uit de formules (4.79) en (4.80) de volgende bovengrens voor $[\text{HCl}]$ worden bepaald :

$$[\text{HCl}] = \frac{1}{k_b \times 2\tau} \ln(1 + R) \quad (4.81)$$

De waarden voor deze bovengrens voor de diverse meetomstandigheden zijn eveneens voorgesteld in tabel 4.7.

In figuur 4.33 wordt de evolutie van concentratie van $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ en Cl_3^- voorgesteld in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis bij twee verschillende meetomstandigheden. De linkerfiguur (a) komt overeen met de meetsituatie waarbij de afname van de $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ -concentratie het kleinst is (druk in de stromingsbuis : 0,87 mbar; R : 0,34). De rechterfiguur (b) komt overeen met de meetsituatie waarbij de afname het grootst is (druk : 1,47 mbar; R : 0,75).



Figuur 4.33 : Evolutie van $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (\square), $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ (\circ) en Cl_3^- (Δ) versus Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis in realistische meetsituaties (in de onderstelling dat $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ niet reageert met Cl_2). De stippellijn stelt de afname van de $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ -concentratie voor die correspondeert met de experimentele resultaten, genormeerd t.o.v. de $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ -concentratie uit het model bij $[\text{Cl}_2]=0$.

Uit figuur 4.33 kunnen de volgende conclusies worden getrokken :

1. De berekende afname van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met stijgende Cl_2 -concentratie is veel geringer dan de afname die experimenteel werd waargenomen, hetgeen impliceert dat de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 wel degelijk doorgaat.
2. Voor de HCl -concentratie in de stromingsbuis werd een zeer hoge bovenlimiet in rekening gebracht. In de realiteit zal de HCl -concentratie in de stromingsbuis wellicht veel kleiner zijn, waardoor de invloed van reactie (4.67) nog minder uitgesproken wordt.

In wat voorafging werd het verloop van $[\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}]$ in functie van de Cl_2 -concentratie nagegaan in de veronderstelling dat dit ion niet reageert met Cl_2 .

Om een realistische afschatting van de fout op de experimentele bepaling van de snelheidsconstante te maken wordt het stelsel differentiaalvergelijkingen in hetgeen volgt aangepast, waarbij ditmaal de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 (4.69) wel in rekening gebracht wordt. Het stelsel differentiaalvergelijkingen wordt nu :

$$\frac{dx}{dt} = -k_a x[\text{Cl}_2] - k_c x[\text{HCl}] \quad (4.82)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_b x[\text{HCl}] - k_c y[\text{Cl}_2] \quad (4.83)$$

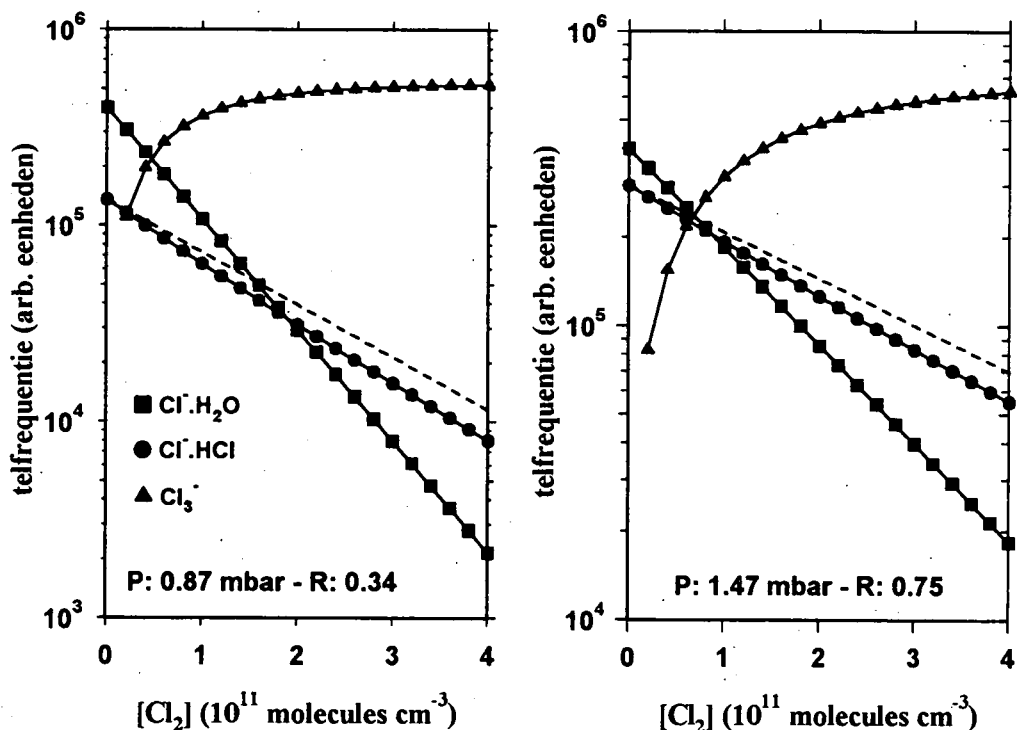
$$\frac{dz}{dt} = k_a x[\text{Cl}_2] + k_c y[\text{Cl}_2] \quad (4.84)$$

met als oplossing :

$$x(\tau) = x(0) \exp(-[k_a[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]]\tau) \quad (4.85)$$

$$y(\tau) = y(0) \exp(-k_c[\text{Cl}_2]\tau) + \frac{k_b x(0)[\text{HCl}]}{(k_c - k_a)[\text{Cl}_2] - k_b[\text{HCl}]} [\exp(-k_c[\text{Cl}_2]\tau) - \exp(-[k_a[\text{Cl}_2] + k_b[\text{HCl}]]\tau)] \quad (4.86)$$

In figuur 4.34 a (links) en b (rechts) wordt het resultaat van dit model voorgesteld bij dezelfde omstandigheden (druk, reactietijd, R , $[HCl]$) als die van figuur 4.33 a en b. Voor de snelheidsconstante k_c van $Cl\cdot HCl$ met Cl_2 wordt de experimenteel bepaalde waarde $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vooropgesteld.



Figuur 4.34 : Evolutie van $Cl\cdot H_2O$ (\square), $Cl\cdot HCl$ (\circ) en Cl_3^- (Δ) versus Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis in een realistische meetsituatie waarbij (4.69) wordt verondersteld door te gaan met een snelheidsconstante van $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$. De stippellijn stelt de afname van de $Cl\cdot HCl$ -concentratie voor die correspondeert met de experimentele resultaten, genormeerd t.o.v. de $Cl\cdot HCl$ -concentratie uit het model bij $[Cl_2]=0$.

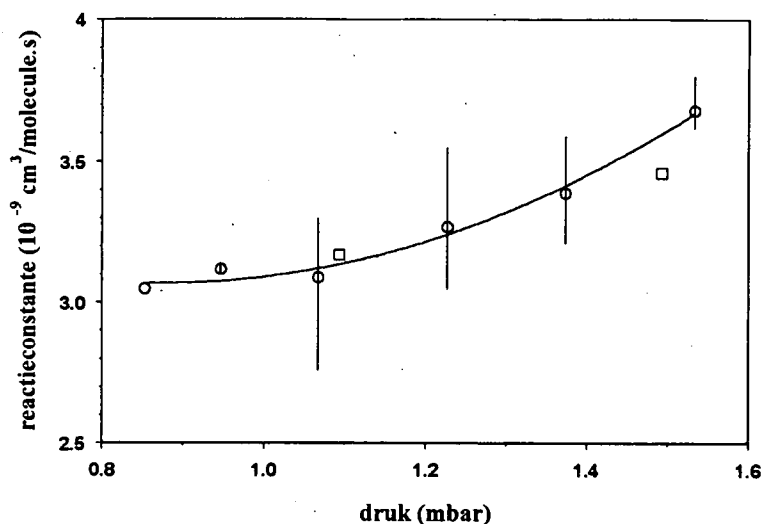
Net als in figuur 4.33 corresponderen ook hier de stippellijnen met de experimenteel waargenomen afname van de $Cl\cdot HCl$ -concentratie in functie van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis. Uit de figuur blijkt dat de berekende afname van de $Cl\cdot HCl$ -concentratie groter is dan de experimenteel waargenomen afname. Hieruit kan men besluiten dat bij de vooropgestelde HCl -concentratie in de stromingsbuis voor het model een lagere snelheidsconstante k_c vereist is opdat de theoretische voorspelde en de experimenteel waargenomen afname van de $Cl\cdot HCl$ -concentratie zouden samenvallen. Gebruiken we voor k_c de waarde $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (resultaat van *trial and error*)

onder de omstandigheden van figuur 4.34(a) en $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (eveneens via *trial and error*) onder de omstandigheden van figuur 4.34(b), dan vallen de theoretische en de experimentele afname nagenoeg samen. Gezien bij deze berekening een bovengrens voor HCl en derhalve een maximale verstoring via reactie (4.67) in rekening gebracht werd impliceert dit dat de reële snelheidsconstante maximaal 20 % lager ligt dan de experimenteel bepaalde waarde van $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.3.5 Studie van de reactie van Cl·H₂O en Cl·HCl met HNO₃

De ion-molecule-reactie van Cl⁻·H₂O met HNO₃ speelt eveneens een rol in het stratosferisch experiment. Zoals reeds vermeld in paragraaf 4.3.1 zal het bronion Cl⁻ reageren met stratosferische waterdamp ter vorming van Cl⁻·H₂O. De twee belangrijkste verliesmechanismen voor dit ion zijn enerzijds reactie met Cl₂ (zie vorige paragraaf) ter vorming van Cl₃⁻ en anderzijds de mogelijke reactie met HNO₃ die kan leiden tot vorming van NO₃⁻·HCl. Om dit te controleren dringt een meting van de reactie van Cl⁻·H₂O met HNO₃ zich op. Hiertoe werd Cl⁻·H₂O geproduceerd in de hoge-druk-filamentbron zoals beschreven in voorgaande paragrafen. Aangezien telkens samen met Cl⁻·H₂O het ion Cl⁻·HCl gevormd wordt in deze ionenbron werd ook de reactie van Cl⁻·HCl met HNO₃ bestudeerd.

Voor deze metingen werd HNO₃ binnengebracht in de stromingsbuis via de glazen absorptiecel, zodat "absolute" snelheidsconstantemetingen konden worden verricht. In tegenstelling tot de studie van de ion-molecule-reactie van Cl⁻ met HNO₃ (zie paragraaf 4.2.3.1) bleek het absorptiesysteem ditmaal minder stabiel te zijn wat zich uitte in een grotere spreiding op de gemeten HNO₃-concentratie. Aangezien slechts een fractie van de Cl⁻-ionen in de ionenbron wordt omgezet tot Cl⁻·H₂O en Cl⁻·HCl werd naast de afname van de concentratie van Cl⁻·H₂O- en Cl⁻·HCl-ionen met toenemende HNO₃ bij elke meetsessie ook die van de Cl⁻-ionen geregistreerd. Op deze manier werd dus ook telkens de snelheidsconstante van de reactie van Cl⁻ met HNO₃ bepaald. In figuur 4.35 wordt deze voorgesteld in functie van de druk in de stromingsbuis.

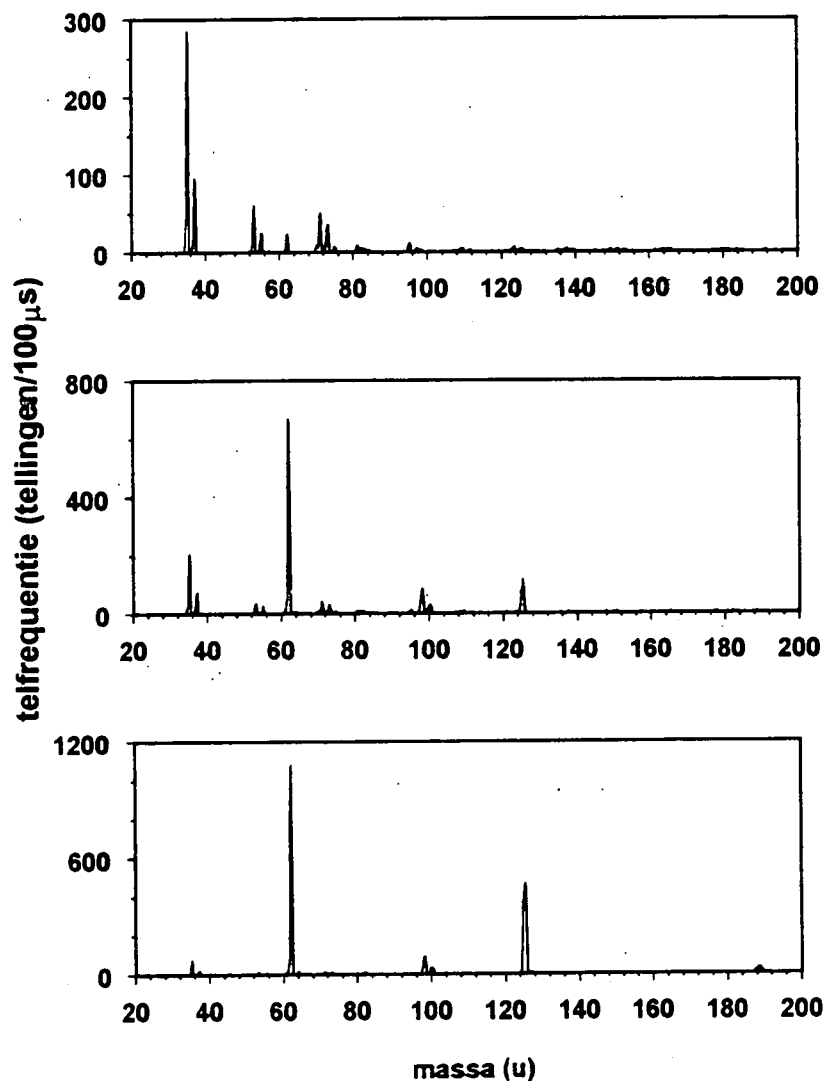


Figuur 4.35 : Snelheidsconstante van Cl met HNO₃ in functie van de druk in de stromingsbuis. De drukafhankelijkheid kan worden verklaard door de aard van de ionenbron.

In figuur 4.35 stellen de symbolen gemiddelde waarden van de snelheidsconstante voor bij verschillende drukken in de stromingsbuis. De vierkantjes corresponderen met de situatie waarbij H₂O in de bron werd binnengebracht ter vorming van Cl⁻.H₂O, de cirkeltjes komen overeen met een situatie waarbij Cl₂ werd binnengebracht via de waterinlaat om de vorming van Cl₃⁻ te stimuleren. De foutengrenzen corresponderen met de maximale en minimale waarde voor de snelheidsconstante bij een bepaalde meetdruk. Uit de figuur volgt onmiddellijk dat de snelheidsconstante bij lagere drukken (< 1,1 mbar) goed overeenkomt met de in paragraaf 4.2.3.1 gerapporteerde waarden binnen het drukgebied 0,7 - 1,65 mbar ($3,1 \cdot 10^{-9} \pm 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$). Bij stijgende druk in de stromingsbuis neemt de snelheidsconstante hier echter toe. Een mogelijke verklaring voor dit feit kan gelegen zijn in de aard van de ionenbron. Bij dit type bron stroomt de volledige draaggasstroom immers doorheen de kleine opening (4 mm diameter) tussen ionenbron en reactiezone. Intuïtief wordt verwacht dat het stroomregime in de reactiezone meer wordt verstoord naarmate de draaggasstroom (en dus ook de druk in de stromingsbuis) toeneemt. Deze verhoging van de snelheidsconstante werd niet waargenomen bij de experimenten waarbij de snelheidsconstante van Cl₃⁻ (en Cl) op een "absolute" manier werd bepaald (zie paragraaf 4.2.3.2) en waarbij eveneens de hoge-druk-ionenbron type II

gebruikt werd. Bij deze experimenten was de bron wel veel verder van de reactiezone verwijderd dan hier het geval is.

In figuur 4.36 wordt de evolutie van de optredende ionen bij toenemende HNO_3 -concentratie voorgesteld.



Figuur 4.36 : Evolutie van de optredende ionen met toenemende HNO_3 -concentratie. Het totale draaggasdebiet bedraagt 2297 sccm, hetgeen correspondeert met een druk van 1,38 mbar in de stromingsbuis. De druk in en het Ar-debiet door de absorptiecel bedragen respectievelijk 3,73 mbar en 10 sccm. De reactietijd bedraagt 8,18 ms. Het bovenste spectrum is een spectrum zonder toevoeging van HNO_3 . Bij het middenste en het onderste spectrum bedraagt de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis respectievelijk $2,8 \cdot 10^{10}$ en $6,9 \cdot 10^{10}$ molecules cm^{-3} .

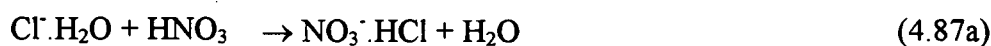
Het bovenste spectrum in figuur 4.36 correspondeert met een situatie waarbij geen HNO_3 in de stromingsbuis werd binnengebracht. Als hoofdionen zijn voornamelijk Cl^- (35 en 37 u), $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (53 en 55 u) en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ (71,73 en 75 u) te onderscheiden. Daarnaast treedt ook NO_3^- (62 u) op als gevolg van residueel HNO_3 in de stromingsbuis.

Uit het middenste spectrum blijkt duidelijk dat de concentraties van Cl^- , $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ afnemen na toevoegen van HNO_3 en dat de concentratie van NO_3^- toeneemt. Daarnaast treden ook $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ (98 en 100 u) en $\text{NO}_3^-\cdot\text{HNO}_3$ (125 u) op.

Uit het onderste spectrum volgt dat bij verder toenemen van de HNO_3 -concentratie tevens $\text{NO}_3^-\cdot(\text{HNO}_3)_2$ optreedt. Vergelijking van het bovenste en middenste spectrum leert dat de som van bron- en productionen niet constant is. Hiervoor zijn twee redenen aan te wijzen. Enerzijds werden de spectra opgenomen bij een hoge resolutie van de massaspectrometer, hetgeen discriminatie van de lage massa's impliceert. Anderzijds bedroeg de opnametijd van het bovenste spectrum ongeveer 23 minuten. Het optreden van wijzigingen in de ionenbronproductie gedurende deze tijdspanne is dan ook niet uitgesloten. In elk geval hebben deze spectra een puur kwalitatieve functie (nagaan van de reactieproducten) en worden ze niet gebruikt voor het afleiden van snelheidsconstanten.

Aangezien NO_3^- het enige reactieproduct is van de reactie van Cl^- met HNO_3 moet $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ noodzakelijkerwijs het reactieproduct zijn van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ of $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met HNO_3 of van beide.

Mogelijke reactiepaden zijn :



Het optreden van $\text{NO}_3^-\cdot\text{HNO}_3$ en $\text{NO}_3^-\cdot(\text{HNO}_3)_2$ in de spectra is een gevolg van de volgende ion-molecule-reacties :



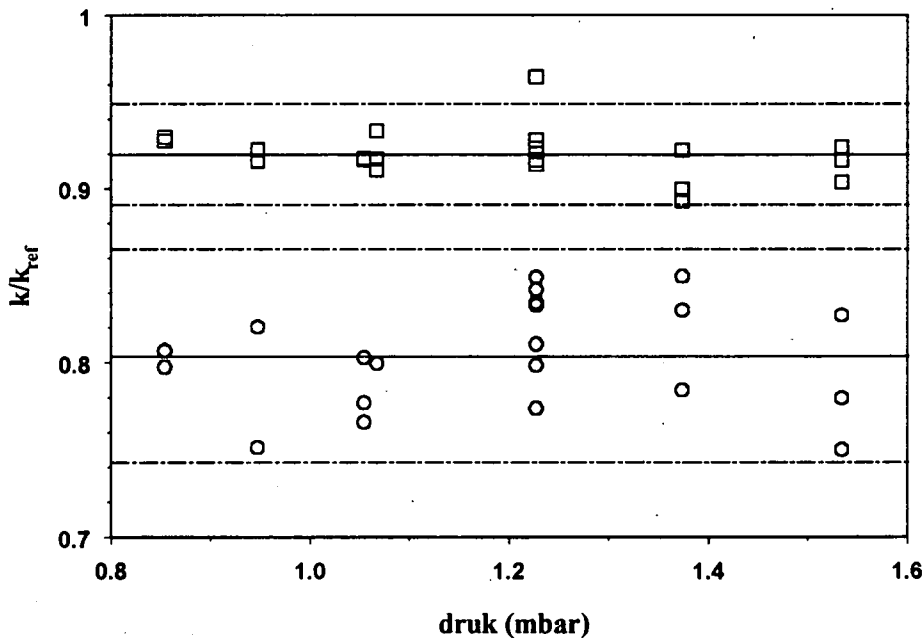
Noemen we k_{ref} de snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 . De verhouding van de snelheidsconstanten $\frac{k_{87}}{k_{\text{ref}}}$ en $\frac{k_{88}}{k_{\text{ref}}}$ wordt in figuur 4.37 weergegeven in functie van de druk in de stromingsbuis. In tegenstelling tot de absolute snelheidsconstante van Cl^- met HNO_3 vertonen deze verhoudingen geen drukafhankelijkheid hetgeen de hypothese dat die drukafhankelijkheid te wijten is aan een effect van de stromingsdynamica nog versterkt.

De resultaten van de relatieve metingen worden voorgesteld in tabel 4.8.

Reactie	k/k_{ref}	2σ	$k_{\text{abs}}^* \times 10^9$
$\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	0,92	0,03	2,86
$\text{Cl}^- \cdot \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot \text{HCl} + \text{HCl}$	0,80	0,06	2,50

* Voor k_{ref} werd de vroeger bekomen drukonafhankelijke waarde gebruikt, i.e. k_{ref} bedraagt $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
 k_{abs} wordt eveneens uitgedrukt in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabel 4.8 : Meetresultaten van de reacties van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ met HNO_3 .



Figuur 4.37 : Meetwaarden voor $\frac{k_{87}}{k_{\text{ref}}}$ (□) en $\frac{k_{88}}{k_{\text{ref}}}$ (O) in functie van de druk.

4.3.6 Besluit

In deze paragraaf werden de resultaten van de studie van de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met HCl , Cl_2 en HNO_3 en van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 en HNO_3 besproken.

Voor de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met HCl werd een snelheidsconstante van $1,3 \cdot 10^{-9} \pm 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bekomen. Uit de massaspectra volgt dat het ionair reactieproduct $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ is.

Het vormingsmechanisme van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ -ionen in de ionenbron is tot op heden niet gekend. Een mogelijke hypothese impliceert de vorming van HCl in de bron en bijgevolg ook de aanwezigheid van HCl in de stromingsbuis.

Toevoegen van Cl_2 aan de stromingsbuis leidt tot een afname van de concentratie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$. Indien de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met HCl plaatsvindt in de reactiezone van de stromingsbuis kan niet onmiddellijk worden besloten dat de afname van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met stijgende Cl_2 -concentratie (volledig) te wijten is aan de reactie van dit ion met Cl_2 .

Aan de hand van een eenvoudig theoretisch model werd nagegaan wat de invloed is van de vorming van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ uit de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met HCl op de snelheidsconstante van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 . Hierbij werd een bovengrens voor $[\text{HCl}]$, opgelegd door de reële meetcondities, in rekening gebracht. Uit de resultaten van dit model volgt dat de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 wel degelijk doorgaat en dat de reële snelheidsconstante maximaal 20 % lager ligt dan de experimenteel bepaalde snelheidsconstante.

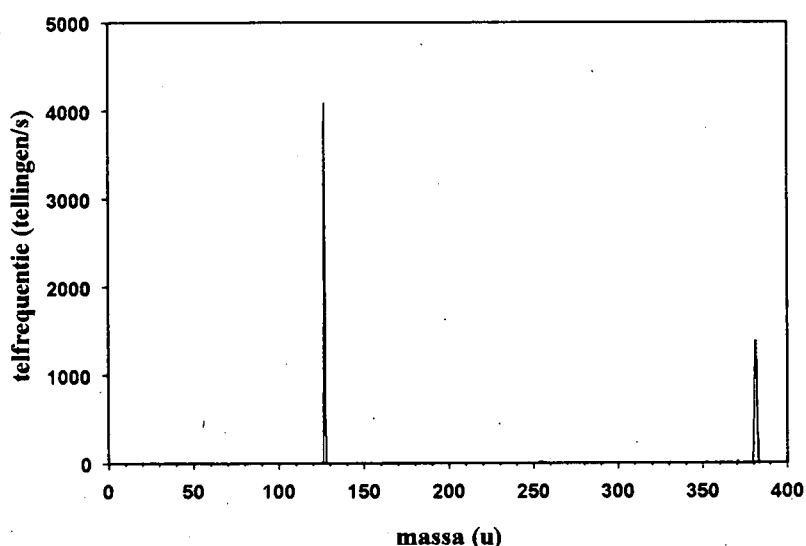
Uit de massaspectra volgt dat het ionair reactieproduct van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met Cl_2 Cl_3^- is en de snelheidsconstanten bedragen respectievelijk $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en $(5,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

De reacties van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met HNO_3 werden bestudeerd op een relatieve manier waarbij de reactie van Cl^- met HNO_3 optrad als referentiereactie. Het ionair product van deze reacties is $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$. Voor de verhouding van de snelheidsconstante van deze reacties tot de snelheidsconstante van de reactie van Cl^- met HNO_3 werden respectievelijk de waarden $0,92 \pm 0,03$ en $0,80 \pm 0,06$.

De studie van deze reacties heeft geleid tot een beter inzicht in het geheel aan reacties die zich in het stratosferisch experiment afspelen. Vooral de reactie van $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 (ionenmoedergas) speelt een grote rol bij de omzetting van Cl^- -ionen tot Cl_3^- -ionen in de stromingsbuis.

4.4 Studie van de reacties van I_n^- , CO_3^- en CO_4^- met HNO_3

Uit het oorspronkelijk reactieschema (4.1-4.4) (paragraaf 4.2 in dit hoofdstuk) blijkt dat een alternerende productie van Cl^- -en I^- -ionen een minimum vereiste is voor de simultane bepaling van stratosferische HNO_3 - en N_2O_5 -concentraties. De ontwikkeling van een gepaste I^- -ionenbron voor het ballongedragen instrument was dan ook noodzakelijk. Om redenen die reeds vermeld werden in paragraaf 4.2 werd ook hier aan een gasontlading gedacht. Voor de productie van I^- -ionen in een gasontlading werd aanvankelijk CF_3I als ionenmoedergas gebruikt. Naast I^- werden met dit gas echter een uitgebreid gamma aan ionen geproduceerd (voornamelijk di-atomaire en tri-atomaire jood-fluor clusters) waardoor het geen geschikte kandidaat was voor onze atmosferische toepassing. Een betere kandidaat bleek CH_3I (methyljodide) te zijn. Deze stof gaf enkel aanleiding tot I_n^- -ionen ($n = 1, 2, 3$). In figuur 4.38 wordt een typisch bronionenspectrum getoond waarbij een $Ar+CH_3I$ -mengsel door de ontladingsbron (configuratie A - op 62 cm van de inlaat van de massaspectrometer) stroomt.



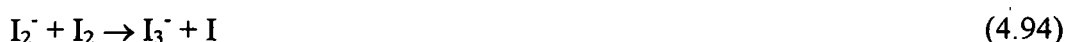
Figuur 4.38 : Typisch bronionenspectrum met CH_3I als ionenmoedergas. Dit spectrum werd opgenomen in de volgende omstandigheden : buffergasdebiet en druk in de stromingsbuis respectievelijk 980 sccm en 0,99 mbar. Door de ionenbron gaat een $Ar+CH_3I$ -debiet van 200 sccm (gasmengsel van 1000 ppm CH_3I in Ar) en een supplementaire Ar -verdunningsdebiet van 140 sccm.

Uit figuur 4.38 blijkt duidelijk het optreden van Γ (127 u) en I_3^- (381 u). I_2^- (254 u) is nauwelijks aanwezig in het spectrum van figuur 4.38. Daar het ons niet is gelukt een ionenbron te realiseren die enkel Γ -ionen produceerde (er was steeds I_3^- aanwezig) drong de studie van de reactie van I_3^- met HNO_3 zich eveneens op. Door wijzigen van de broncondities kon de I_2^- -productie bovendien voldoende worden opgedreven zodat ook de reactie van dit ion met HNO_3 kon worden nagegaan.

Omtrent de productie van gasvormige I_n^- -ionen is er weinig gekend. De vorming van Γ -ionen kan worden verklaard door dissociatieve elektronenaanhechting aan CH_3I :



De snelheidsconstante van dit proces bedraagt $7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [CHR-84]. De vorming van I_2^- - en I_3^- -ionen is moeilijker te vatten. Het bestaan van deze ionen in de gasfase werd reeds aangetoond in 1928 door Hogness en Harkness [HOG-28]. I_2^- en I_3^- zijn de ionaire reactieproducten van de eerste ion-molecule-reacties die in de literatuur werden gerapporteerd :

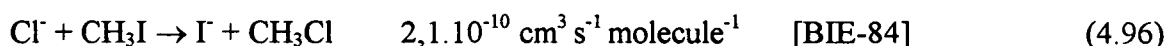
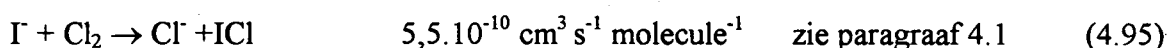


Intuïtief lijkt het vrij onwaarschijnlijk dat I_2^- en I_3^- worden gevormd door een opeenvolgende serie van ion-molecule-reacties met CH_3I . Vandaar dat we vermoeden dat er in de bron ook andere neutrale stoffen gevormd worden (I_2 ?) die een rol spelen bij de vorming van I_2^- en I_3^- .

In deze paragraaf worden de resultaten van de ion-molecule-reacties van I_n^- met HNO_3 voorgesteld. Deze metingen werden uitgevoerd vooraleer het "absoluut" HNO_3 -inlaatsysteem, gebaseerd op optische absorptiemetingen, in gebruik werd genomen. Vandaar dat we ons moesten beperken tot het uitvoeren van relatieve metingen.

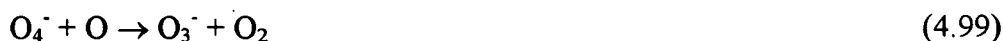
Fehsenfeld et al. [FEH-75] bestudeerden de reactie van Γ met HNO_3 en leidden een bovenlimiet van $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ af voor de snelheidsconstante. Gezien deze lage waarde kon deze reactie niet worden gebruikt als referentiereactie voor de studie van I_2^- en I_3^- met HNO_3 .

Bovendien kon ook de reactie van Cl^- met HNO_3 niet als referentiereactie worden gebruikt omwille van de interactie tussen de chloor- en de joodchemie. Ingeval immers simultaan Cl_2 en CH_3I in de reactiezone aanwezig zijn zullen volgende ion-molecule-reacties zeker doorgaan :



Als gevolg hiervan is de afname van $[\text{Cl}^-]$ geen goede maat voor de HNO_3 -concentratie in de reactiezone en moest naar een andere referentie-ion gezocht worden. De keuze viel op CO_3^- daar de snelheidsconstante van dit ion met HNO_3 reeds gemeten was door Fehsenfeld et al en er niet onmiddellijk problemen verwacht werden. De waarde die Fehsenfeld et al. [FEH-75] bekwamen voor de snelheidsconstante van CO_3^- met HNO_3 bedroeg $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 40\%$). Bijgevolg werd $-\ln([\text{CO}_3^-]/[\text{CO}_3^-]_0)$ gebruikt als maat voor de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis.

CO_3^- -ionen werden geproduceerd door een mengsel van O_2 en CO_2 door een tweede ontladingsionenbron te sturen. Deze bron bevindt zich op een afstand van 86 cm van de inlaat van de massaspectrometer. In figuur 4.39(a) wordt een spectrum getoond waarbij enkel O_2 door de ionenbron stroomt. In perfect zuivere omstandigheden wordt verwacht dat de volgende reacties zullen leiden tot de vorming en het verdwijnen van O_n^- ($n = 1, 2, 3, 4$).



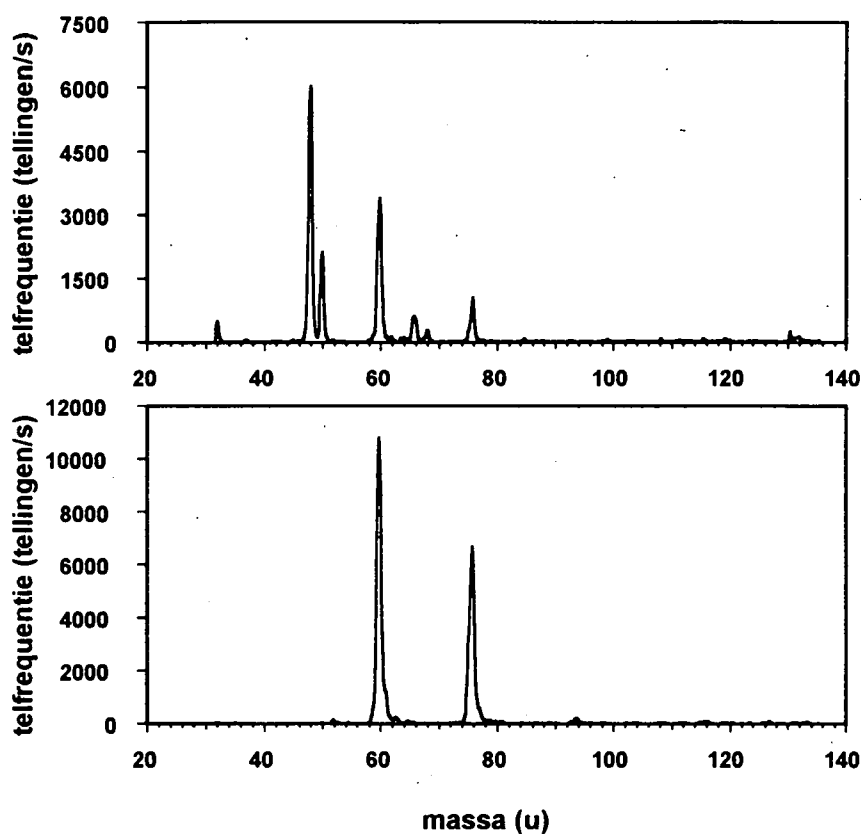
Naast O_2^- (32 u) en O_3^- (48 u) treden echter ook enkele onzuiverheidsionen op zoals hydraten van O_n^- ($O_2^-(H_2O)$ (50 u), $O_2^-(H_2O)_2$ (68 u) en $O_3^-(H_2O)$ (66 u)), CO_3^- (60 u) en CO_4^- (76 u).

Toevoegen van een paar sccm CO_2 aan de O_2 -stroom door de ionenbron zorgt ervoor dat alle ionen uit het bronspectrum worden omgezet in CO_3^- en CO_4^- zoals aangetoond wordt in figuur 4.39(b). Dit is waarschijnlijk het gevolg zijn van het optreden van volgende reacties :



Voor de studie van de ion-molecule-reacties van I_n^- ($n = 1, 2, 3$) met HNO_3 werden de twee ionenbronnen alternerend aangelegd. CO_3^- en CO_4^- bleken nauwelijks te reageren met CH_3I . Wanneer echter de twee bronnen simultaan werden gevoed, waren er slechts sporen van CO_3^- en CO_4^- merkbaar in de spectra, hetgeen er op wijst dat er in de I_n^- -bron een supplementaire neutrale substantie werd gevormd waarmee CO_3^- en CO_4^- reageerden. Bovendien traden in die spectra enkel I_n^- -ionen op, waaruit kan worden besloten dat dit de reactieproducten zijn van CO_3^- en CO_4^- met dat onbekend neutraal gas.

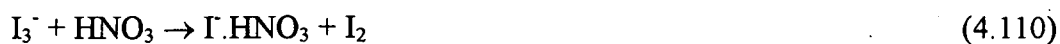
De CH_3I -concentratie in de stromingsbuis bleef constant in de loop van een meetsessie die bestaat in het registreren van de telfrequentie van alle ionen bij verschillende waarden van de HNO_3 -concentraties in de stromingsbuis. Bijgevolg bleef $-\ln([CO_3^-]/[CO_3^-]_0)$ een goede maat voor de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis. Niettemin werd tijdens de werking van de CO_n^- -bron het $Ar+CH_3I$ -debiet op nul gebracht en gecompenseerd met het draaggasdebiet (Ar) zodat het totale gasdebiet door de I_n^- -bron steeds constant bleef.



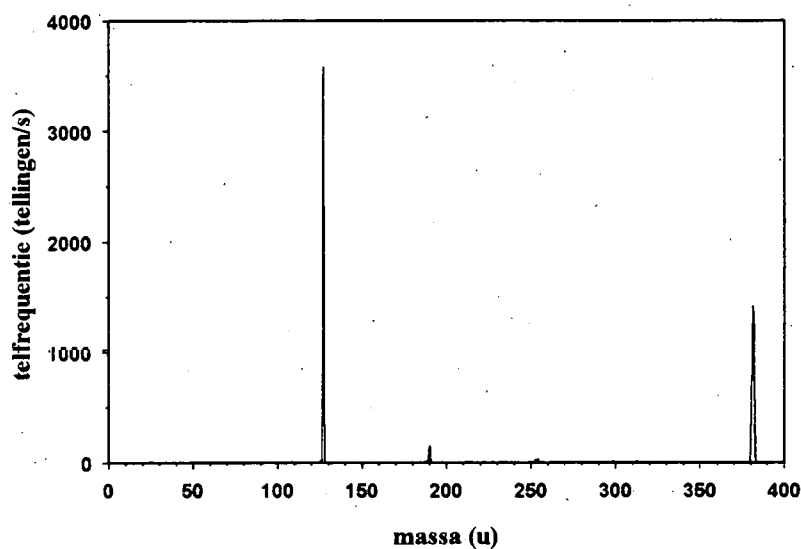
Figuur 4.39 : Boven (a) : bronionenspectrum van de CO_n^- -bron. Door de ontlaadingsbron gaat een debiet van 270 sccm O_2 . De Ar buffergasstroom en de druk in de stromingsbuis bedragen respectievelijk 1970 sccm en 1,33 mbar; Onder (b) : na toevoegen van 10 sccm CO_2 aan de bron.

De productie van beide ionenbronnen was zeer stabiel, en bij het opnieuw aanbrengen van de hoogspanning op de ionenbronnen werd steeds de oorspronkelijke productie terug bekomen. Tijdens de werking van de I_n^- -bron werden het O_2^- - en het CO_2^- -debiet door de CO_n^- -bron ongewijzigd gelaten. Gecompenseerde variatie van het CO_2^- - en het O_2^- -debiet leverde immers geen verandering van de I_n^- -telfrequenties op. Bovendien zijn er in de bronionenspectra waarbij enkel de I_n^- -ontlading brandt maar waarbij O_2 en CO_2 aan de stromingsbuis werden toegevoegd geen andere ionen dan I^- , I_2^- en I_3^- aanwezig.

In figuur 4.40 wordt een spectrum getoond waarbij onder de voorwaarden van het spectrum in figuur 4.38 HNO_3 aan de stromingsbuis werd toegevoegd. Naast de I_n^- -ionen zien we een klein piekje optreden dat toegeschreven kan worden aan $I \cdot HNO_3$ (190 u). Als mogelijke vormingsmechanismen kunnen volgende reacties worden vooropgesteld :

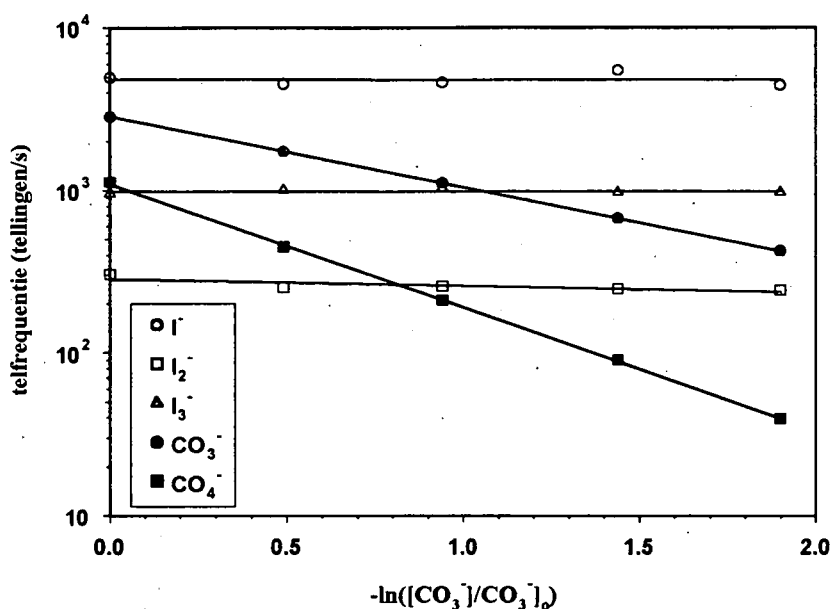


Bij gebrek aan thermodynamische gegevens omtrent $\Gamma \cdot \text{HNO}_3$ kan niets worden gezegd omtrent het energetisch karakter van reacties (4.109) en (4.110).



Figuur 4.40 : Spectrum opgenomen in dezelfde omstandigheden van figuur 4.38 waarbij 0,029 sccm HNO_3 werd toegevoegd aan de stromingsbuis (berekend aan de hand van de kennis van de conductanties van de capillairen, de druk en de Ar verdunningsstroom in het verdunningskamertje). Naast de bronionen is er een klein $\Gamma \cdot \text{HNO}_3$ -piekje op te merken.

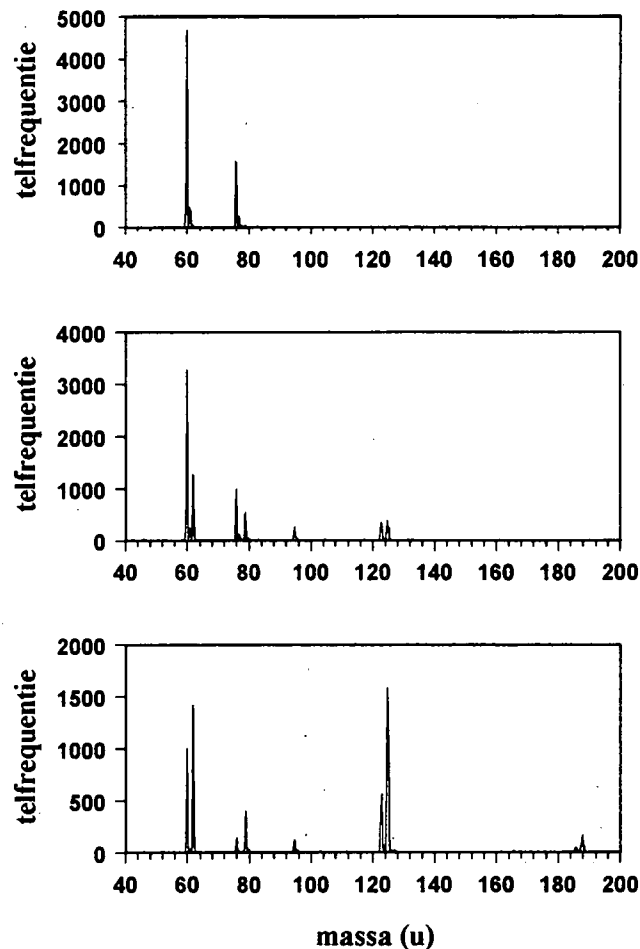
In figuur 4.41 wordt de evolutie van I_n^- ($n = 1, 2, 3$), CO_3^- en CO_4^- voorgesteld in functie van $-\ln([CO_3^-]/[CO_3^-]_0)$.



Figuur 4.41: Evolutie van de optredende ionen in functie van $-\ln([CO_3^-]/[CO_3^-]_0)$.

Uit figuur 4.41 blijkt duidelijk dat I^- , I_2^- en I_3^- nauwelijks of niet reageren met HNO_3 . Dit type metingen werd driemaal herhaald. De maximale waarden voor de verhoudingen van de snelheidsconstanten van I_n^- met HNO_3 ten opzichte van de snelheidsconstante van CO_3^- met HNO_3 worden als bovengrenzen voor de ware snelheidsconstanteverhoudingen beschouwd en bedragen respectievelijk 0,018; 0,099 en 0,093 voor $n = 1, 2$ en 3 .

Aangezien naast CO_3^- ook steeds CO_4^- optrad in het bronionenspectrum van de CO_n^- -ontladingsbron werd beslist om ook de snelheidsconstante van CO_4^- met HNO_3 te bepalen relatief ten opzichte van de reactie van CO_3^- met HNO_3 .



Figuur 4.42 a (boven) Spectrum zonder toevoeging van HNO_3 . Door de ontladingsbron wordt een gasmengsel van 158 sccm CO_2 en 175 sccm O_2 gestuurd. En buffergasdebiet van 780 sccm wordt aan de stromingsbuis toegevoegd. De druk in de stromingsbuis bedraagt 0,86 mbar. Naast CO_3^- en CO_4^- zijn ook HCO_3^- en HCO_4^- aanwezig in het spectrum als gevolg van onzuiverheden. De telfrequentie wordt uitgedrukt in tellingen per seconde.

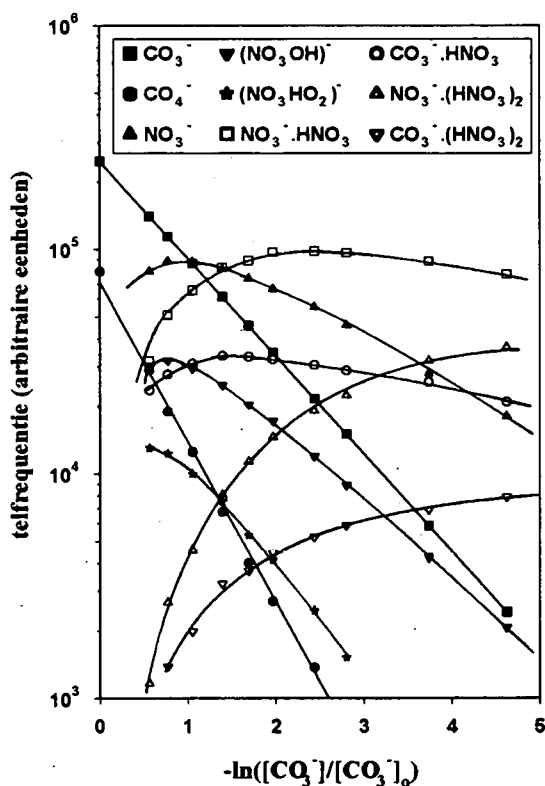
Figuur 4.42 b (midden) na toevoeging van $4,5 \cdot 10^{10}$ molecules cm^{-3} HNO_3 .

Figuur 4.42 c (onder) na toevoeging van $2 \cdot 10^{11}$ molecules cm^{-3} HNO_3 .

In figuur 4.42 worden een aantal spectra voorgesteld die werden bekomen met de CO_n^- -bron. Figuur 4.42 a stelt het bronionenspectrum voor zonder toevoeging van HNO_3 . Naast CO_3^- en CO_4^- worden ook de onzuiverheidsionen HCO_3^- en HCO_4^- waargenomen. In figuur 4.42 b en 4.42 c werd HNO_3 aan de stromingsbuis toegevoegd. De HNO_3 -concentraties bedragen er respectievelijk $4,5 \cdot 10^{10}$ (fig. 4.42 b) en $2 \cdot 10^{11}$ molecules cm^{-3} (fig. 4.42 c).

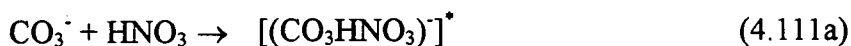
Uit figuur 4.42 b volgt dat na toevoegen van HNO₃ naast de bronionen tevens NO₃⁻ (60 u), (NO₃OH)⁻ (79 u), (NO₃HO₂)⁻ (95 u), CO₃⁻.HNO₃ (123 u) en NO₃⁻.HNO₃ (125 u) optreden. Uit figuur 4.42 c volgt dat bij nog hogere waarden voor de HNO₃-concentratie eveneens CO₃⁻.(HNO₃)₂ (186 u) en NO₃⁻.(HNO₃)₂ (188 u) optreden.

In figuur 4.43 wordt de evolutie van alle optredende bron- en productionen voorgesteld in functie van $-\ln([\text{CO}_3^-]/[\text{CO}_3^-]_0)$.

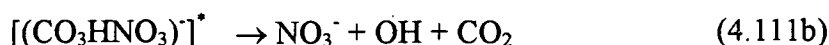


Figuur 4.43 : Evolutie van de optredende ionen in functie van $-\ln([\text{CO}_3^-]/[\text{CO}_3^-]_0)$. Het totale buffergasdebiet en de druk in de stromingsbuis bedragen respectievelijk 1100 sccm en 1,02 mbar. Het O₂- en het CO₂-debiet door de ontladingsbron bedragen respectievelijk 100 en 165 sccm.

De reactie van CO₃⁻ met HNO₃ werd hermeten door Möhler en Arnold [MOH-91]. Volgens hen gaat verlopen de reactie via een reactief intermediair $[(\text{CO}_3\text{HNO}_3)]^*$ en zijn volgende reactiewegen mogelijk :



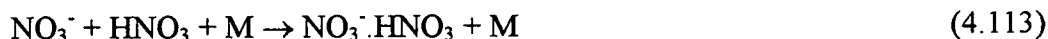
gevolgd door :



Uit de aanwezigheid van $(\text{NO}_3\text{HO}_2)^-$ kan worden ondersteld dat voor de reactie van CO_4^- met HNO_3 op een gelijkaardige manier verloopt :



Uit figuur 4.43 volgt bovendien dat naast de concentraties van CO_3^- en CO_4^- eveneens die van NO_3^- , $\text{NO}_3^-\cdot\text{HNO}_3$, $\text{CO}_3^-\cdot\text{HNO}_3$, $(\text{NO}_3\text{OH})^-$ en $(\text{NO}_3\text{HO}_2)^-$ terug afnemen bij toenemende HNO_3 -concentraties in de stromingsbuis. Dit kan worden verklaard door het optreden van de reacties :



Uit de afname van de concentraties van de $(\text{NO}_3\text{OH})^-$ - en $(\text{NO}_3\text{HO}_2)^-$ -ionen met toenemende HNO_3 -concentratie werd een ondergrens voor de snelheidsconstanten van reacties (4.116) en (4.117) bekomen. De relatieve snelheidsconstantemetingen werden uitgevoerd bij 3 drukken (0,8, 1,06 en 1,33 mbar) en worden voorgesteld in tabel 4.9 .

Deze waarden zijn in zeer goede overeenstemming met die van Möhler en Arnold die voor $\frac{k_{112}}{k_{111}}$ en voor de ondergrens van $\frac{k_{116}}{k_{111}}$ respectievelijk een waarde van 1,54 en 0,77 bekwamen.

druk (mbar)	# metingen	$\frac{k_{112}}{k_{111}}$	$\frac{k_{116}}{k_{111}}$	$\frac{k_{117}}{k_{111}}$
0,9	2	1,55	0,83	1,18
		1,58	0,83	1,22
1,06	2	1,50	0,84	1,02
		1,60	0,87	1,04
1,33	1	1,62	0,88	1,09
gemiddelde waarde		1,57	0,85	1,11
$\pm 2 \times$ standaardafwijking		$\pm 0,09$	$\pm 0,05$	$\pm 0,17$

Tabel 4.9 : Resultaten van de relatieve snelheidsconstantemetingen van CO_4^- , $(NO_3OH)^-$ en $(NO_3HO_2)^-$ met HNO_3 .

De reacties van I^- , I_2^- en I_3^- met HNO_3 werden bestudeerd bij kamertemperatuur en blijken nauwelijks tot niet door te gaan. Dit betekent dat I_2^- en I_3^- niet met HNO_3 reageren ter vorming van NO_3^- -ionen en dat de reacties I_n^- ($n = 2, 3$) + HNO_3 bijgevolg het oorspronkelijk reactieschema niet zullen verstoren.

Vermits de reactie van CO_3^- met HNO_3 als referentiereactie werd gebruikt voor de studie van I_n^- ($n = 2, 3$) + HNO_3 en de naast CO_3^- - ook steeds CO_4^- -ionen geproduceerd werden in de O_2+CO_2 -gasontlading werd ook de reactie van CO_4^- -ionen met HNO_3 bestudeerd. Bovendien werd ook een ondergrens voor de snelheidsconstante van de reactie van $(NO_3OH)^-$ en $(NO_3HO_2)^-$ met HNO_3 bekomen.

4.5 Overzicht van de meetresultaten

De snelheidsconstanten van de ion-molecule-reacties die in dit werk werden bestudeerd worden samengevat in onderstaande tabel.

Reactie	k/k_{ref}	$k_{abs} (/10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	
		Dit werk	literatuurwaarde
$I^- + Cl_2 \rightarrow Cl^- + ICl$		$5,7 \pm 0,9$	5,7 [SEE-96]
$F^- + Cl_2 \rightarrow Cl^- + ClF$		$8,1 \pm 1,2$	5,1 [SPA-93] 7,9 [SEE-96] 8,3 [SPA-93]
$Br^- + Cl_2 \rightarrow Cl^- + BrCl$		$3,2 \pm 0,5$	8,8 [BAB-92] 3,4 [SEE-96]
$HFBr^- + Cl_2 \rightarrow \text{producten}$		$5,5 \pm 0,8$	2,6 [SPA-93]
$Cl^- + HNO_3 \rightarrow NO_3^- + HCl$		31 ± 5	16 [FEH-75] 28 [HUE-96b]
$Cl_2^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$0,28 \pm 0,04$	$8,7 \pm 1,8$	
$Cl_3^- + HNO_3 \rightarrow NO_3^- \cdot HCl + Cl_2$	$0,82 \pm 0,03$	26 ± 4	
$NO_3^- \cdot HCl + HNO_3 \rightarrow NO_3^- \cdot HNO_3 + HCl$	$> 0,47$	$> 14,6$	
$CO_3^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$			8 [FEH-75] 13 [MOH-91]
$CO_4^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$1,57 \pm 0,09$	20,4	20 [MOH-91]
$(NO_3OH)^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$0,85 \pm 0,05$	> 11	> 10 [MOH-91]
$(NO_3HO_2)^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$1,11 \pm 0,17$		
$I^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$< 0,018$	$< 0,6$	$< 0,5$ [FEH-75]
$I_2^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$< 0,099$	$< 3,2$	
$I_3^- + HNO_3 \rightarrow \text{producten}$	$< 0,093$	$< 3,1$	
$Cl^- \cdot H_2O + HCl \rightarrow Cl^- \cdot HCl + H_2O$		13 ± 2	
$Cl^- \cdot H_2O + Cl_2 \rightarrow Cl_3^- + H_2O$		11 ± 3	9,2 [WIN-95] 7,3 [SEE-96]
$Cl^- \cdot HCl + Cl_2 \rightarrow Cl_3^- + HCl$		$5,3 \pm 1,3$	
$Cl^- \cdot H_2O + HNO_3 \rightarrow NO_3^- \cdot HCl + H_2O$	$0,92 \pm 0,03$	29 ± 4	
$Cl^- \cdot HCl + HNO_3 \rightarrow NO_3^- \cdot HCl + HCl$	$0,80 \pm 0,06$	25 ± 4	

Tabel 4.10 : Overzichtstabel van de snelheidsconstanten van de ion-molecule-reacties die in dit werk werden bestudeerd.

In bovenstaande tabel werd de reactie $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HCl}$ als referentiereactie gebruikt bij de bepaling van de snelheidsconstanten van de reacties van Cl_2^- , Cl_3^- , $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$, $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ met HNO_3 . Voor het bekomen van een absolute waarde voor deze snelheidsconstanten (kolom 3 in tabel 4.10) werd onze meetwaarde voor de snelheidsconstante van de reactie van Cl^- met HNO_3 ($3,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in rekening gebracht.

De reactie van CO_3^- met HNO_3 werd als referentiereactie gebruikt bij de bepaling van de snelheidsconstanten van de reacties van I^- , I_2^- , I_3^- , CO_4^- , $(\text{NO}_3\text{OH})^-$ en $(\text{NO}_3\text{HO}_2)^-$ met HNO_3 . Voor de absolute waarden (kolom 3) werd de waarde van Möhler voor de snelheidsconstante van de reactie van CO_3^- met HNO_3 in rekening gebracht ($1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

In de loop van dit hoofdstuk vermeldden we reeds de grote discrepantie (factor 1,75) tussen de waarden voor de snelheidsconstante van de reactie $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3$ bekomen door Fehsenfeld [FEH-75] en Huey [HUE-96b]. Beide auteurs bestudeerden diverse ion-molecule-reacties met HNO_3 als reactiegas. Deze reacties en de corresponderende waarde voor hun snelheidsconstanten worden vermeld in tabel 4.11. Fehsenfeld mat de snelheidsconstante van de reactie $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3$ op een absolute manier en gebruikt deze reactie verder als referentiereactie voor het bestuderen van andere ion-molecule-reacties. Huey maakte gebruik van een optische absorptiecel om de snelheidsconstanten van de reacties op een absolute manier te bepalen. Naast Fehsenfeld en Huey bestudeerde ook Möhler een aantal ion-molecule-reacties met HNO_3 . De reactie van O^- met HNO_3 (gemeten door Fehsenfeld) werd hierbij als referentiereactie gebruikt. Ook deze reacties werden opgenomen in de tabel.

Aangezien exotherme ion-molecule-reacties vaak doorgaan aan de botsingslimiet en aangezien de botsingslimiet voor de snelheidsconstante van een ion-molecule-reactie evenredig is met de gereduceerde massa van de reagentia, besloot Huey [HUE-96b] om alle waarden voor de gemeten snelheidsconstanten in een grafiek uit te zetten in functie van de gereduceerde massa. Indien de snelheidsconstanten van de diverse sets t.o.v. elkaar geschaald worden en alle reacties uit tabel 4.11 doorgaan aan de botsingslimiet, dan moeten alle meetpunten op één rechte liggen. Gezien de snelheidsconstante van de reactie van O^- met HNO_3 zowel door Huey, Möhler en Fehsenfeld gemeten werd, werden de

snelheidsconstanten van Möhler en Fehsenfeld geschaald t.o.v. de snelheidsconstante voor $O^- + HNO_3$ bekomen door Huey ($3,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Reagens	Snelheidsconstante ($/10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		
	Huey et al. ^(a)	Fehsenfeld et al. ^(b)	Möhler et al. ^(c)
Cl ⁻	2,8	1,6	-
O ⁻	3,6	3,0	3,0
O ₂ ⁻	2,9	2,8	2,4
CF ₃ O ⁻	2,2	-	-
SF ₆ ⁻	2,0	-	-
O ₃ ⁻	-	-	2,2
NO ₂ ⁻	-	1,6	-
SO ₄ ⁻	-	0,4	-
CO ₄ ⁻	-	-	2,0
OH ⁻	-	-	2,9

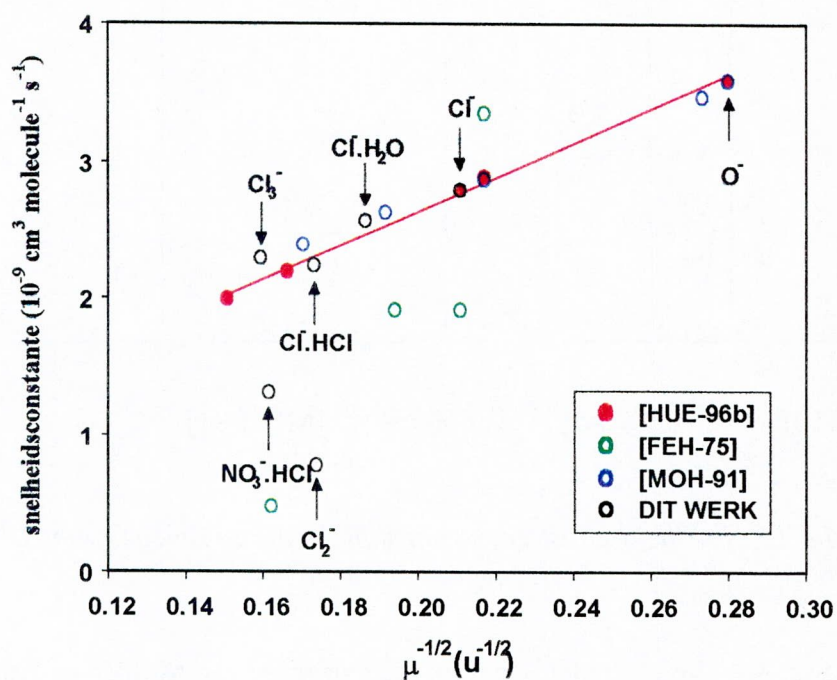
^(a) [HUE-95, HUE-96a, HUE96-b] ; ^(b) [FEH-75] ; ^(c) [MOH-91]

Tabel 4.11 : Snelheidsconstanten voor bimoleculaire reacties van HNO₃ met negatieve ionen.

Uit figuur 4.44 volgt duidelijk dat de meetwaarden van Möhler en Huey het verwachte lineair gedrag vertonen. Dat dit niet het geval is voor de waarden van Fehsenfeld, althans voor de reacties die volgens Huey aan de botsingslimiet doorgaan (O⁻, O₂⁻ en Cl⁻ + HNO₃), blijkt eveneens uit de figuur. Uit dit lineair gedrag voor de snelheidsconstanten gemeten door Huey en Möhler kan worden besloten dat de snelheidsconstante die Huey bekwam voor de reactie van Cl⁻ met HNO₃ ($2,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) waarschijnlijker is dan die van Fehsenfeld ($1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Wij bepaalden deze snelheidsconstante bij meerdere drukken en bekwamen een drukonafhankelijke waarde die goed overeenkomt met de waarde van Huey (die enkel metingen verrichte bij één druk, nl. 0,53 mbar).

In figuur 4.44 werden ook de waarden voorgesteld die wij bekwamen voor de snelheidsconstanten van de ion-molecule-reacties met HNO₃ waarbij de reactie Cl⁻ + HNO₃ als referentiereactie werd gebruikt bij de afleiding van de snelheidsconstante.

Onze waarde voor de snelheidsconstante van de reactie $\text{Cl}^- + \text{HNO}_3$ werd hierbij geschaald t.o.v. de waarde van Huey. Uit de ligging van onze meetpunten in de grafiek blijkt dat de reacties van Cl^- , Cl_3^- , $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ met HNO_3 eveneens doorgaan aan de botsingslimiet. Dit is echter niet het geval voor de reacties van Cl_2^- en $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ met HNO_3 .



Figuur 4.44 : Snelheidsconstante in functie van de inverse wortel uit de gereduceerde massa van de reagentia voor 4 sets van snelheidsconstanten gemeten door verschillende auteurs.

HOOFDSTUK 5 :

HET BALLONGEDRAGEN INSTRUMENT EN DE VOORBEREIDENDE TESTEN

5.1 De stratosferische ballon als transportmiddel voor wetenschappelijke instrumenten

Zoals we reeds zagen in paragraaf 1.3.3 is de doelstelling van het MACSIMS-instrument de *in situ* meting van concentraties van stratosferische minderheidsgassen. Om het instrument in de stratosfeer te brengen wordt gebruik gemaakt van een open stratosferische ballon. Dergelijke ballons zijn meestal vervaardigd uit polyethyleenfilm met een dikte van 15 à 25 μm en worden gevuld met waterstof of helium. Een belangrijke eigenschap van dit type ballons is dat zij onderaan open zijn aan de atmosfeer zodat het vulgas uit de ballon kan ontsnappen éénmaal de ballon zijn maximaal volume heeft bereikt. Afhankelijk van het gewicht van het te dragen experiment (varieert van 50 tot 2000 kg) en van de plafondhoogte (tussen 20 en 40 km) die men wenst te bereiken worden ballons met een maximaal volume tussen 5.000 en 2.000.000 m^3 gebruikt [POM-91]. De ballon is voorzien van een ontsnappingsventiel waarmee, in combinatie met het lossen van ballast, de hoogte van de ballon kan worden geregeld. Eén van de meest beperkende factoren voor het gebruik van stratosferische ballons is de wind. Enerzijds vereist het opblazen en lanceren van een ballon windsnelheden aan de grond die kleiner zijn dan 2 à 3 m s^{-1} . Anderzijds beperken de windsnelheden in de stratosfeer de duur van een ballonvlucht wegens het beperkt bereik van de telemeting (ongeveer 400 km). Omwille hiervan vallen de lanceerperiodes (mei-juni / september-november) samen met de periodes waarin de stratosferische wind van richting wijzigt. In deze periodes zijn de stratosferische windsnelheden immers doorgaans lager dan gewoonlijk.

In Europa staat de "Division Ballons" van de Franse ruimtevaartorganisatie CNES (*Centre National d'Etudes Spatiales*) in voor de lancering van grote open stratosferische ballons. Lanceringen kunnen worden uitgevoerd vanaf vier lanceerbasissen : twee in Frankrijk (Aire sur l'Adour (Zuid-West Frankrijk) en Gap (lage Alpen)), één in

Noord-Spanje (León) en één in Zweden (Esrange-Kiruna, raketbasis van de Swedisch Space Corporation (SSC)). De keuze van de lanceerbasis hangt af van het doel (bvb. studie van de polaire stratosfeer vanuit Esrange) en van de meteorologische omstandigheden (inversie van de windrichting in de stratosfeer).

Ballongedragen instrumenten moeten voldoen aan een aantal specifieke vereisten. Zij moeten worden ingebouwd in een goed uitgebalanceerde draagstructuur die voorzien is van de nodige schokdempers om eventuele schade bij het neerkomen van het instrument per parachute tot een minimum te beperken. Bovendien moeten de instrumenten in hun eigen energievoorraad kunnen voorzien. Voor het MACSIMS-instrument impliceert dit concreet het gebruik van cryopompen voor het vacuüm pompen van de detectieruimte en het gebruik van batterijen voor het voeden van de elektrische onderdelen van het apparaat en de stuurlektronica.



Figuur 5.1 : Afbeelding van een stratosferische ballon net voor de lancering. Op de foto ziet men eveneens de hulpballons die het instrument van de grond tillen om schade bij de lancering te voorkomen (foto CNES).

Tussen het ballongedragen instrument en de ballon bevinden zich een serie instrumenten waaronder een pyrotechnische kabelsnijder (om het instrument op het einde van de

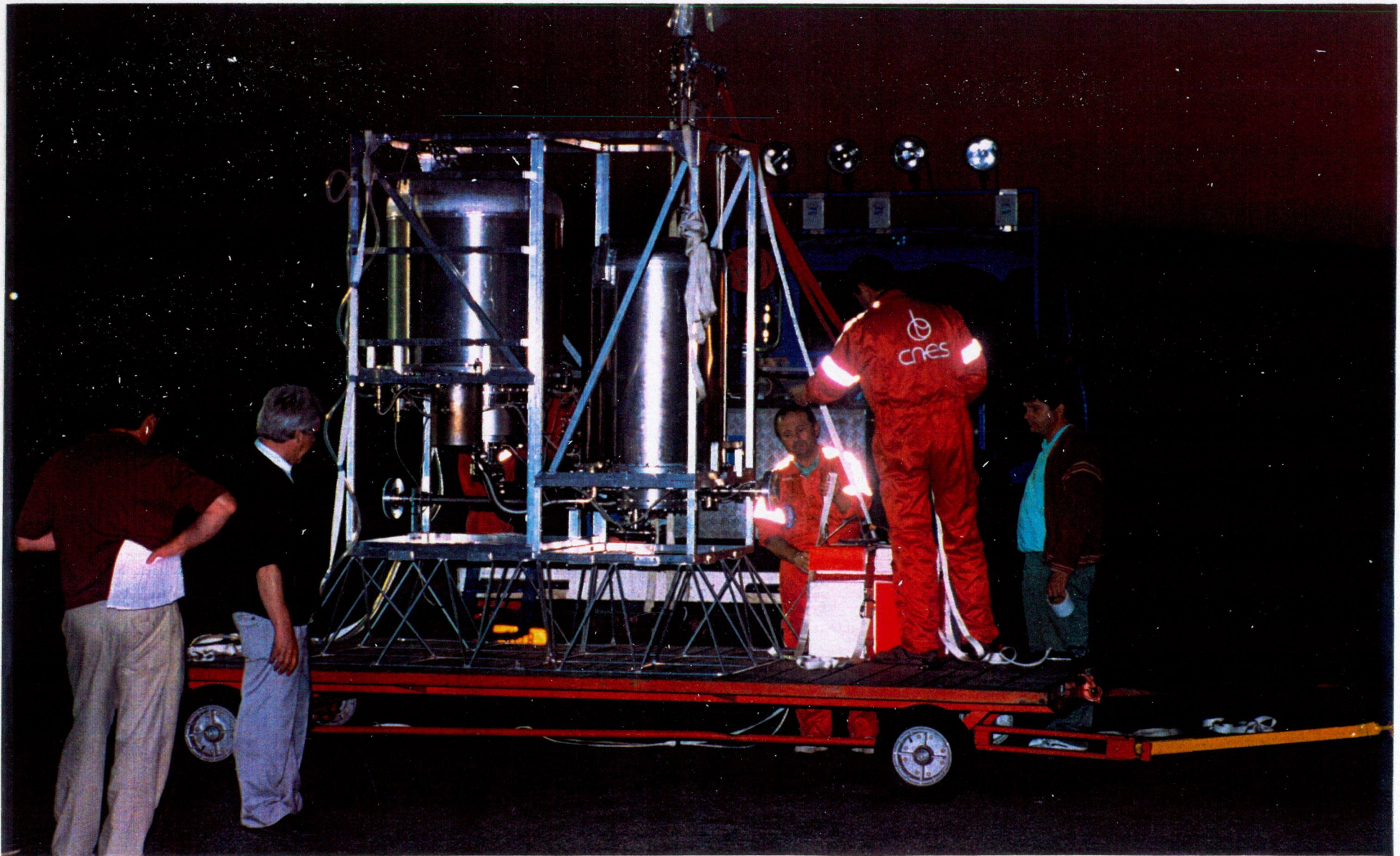
vlucht van de ballon te scheiden), de recuperatieparachutes waarmee het instrument naar beneden komt na het doorsnijden van de verbinding met het instrument, een radarbeantwoorder en radarreflectoren, een radiobaken en de zend- en ontvangstapparatuur voor telecommando en telemeting. Het instrument, geïntegreerd in zijn draagstructuur, komt pas aan het einde van deze ketting, op een afstand van 100 tot 150 m van de ballon.

5.2 Het ballongedragen instrument

Qua concept vertoont het ballongedragen instrument veel gelijkenissen met de laboratoriumopstelling voor het meten van snelheidsconstanten van ion-molecule-reacties. In beide opstellingen worden ionen, gevormd in een ionenbron, door een gasstroom via een stromingsbuis naar de ingang van een massaspectrometer gebracht en ondergaan ze onderweg ion-molecule-reacties waarbij specifieke productionen worden gevormd. In tegenstelling tot de labo-opstelling gebeurt het transport van de ionen niet via een inerte draaggasstroom maar via een stratosferische luchtstroom. Bovendien wordt het reactiegas niet via een aparte reactiegasinlaat in de stromingsbuis binnengebracht maar maakt het deel uit van de luchtstroom.

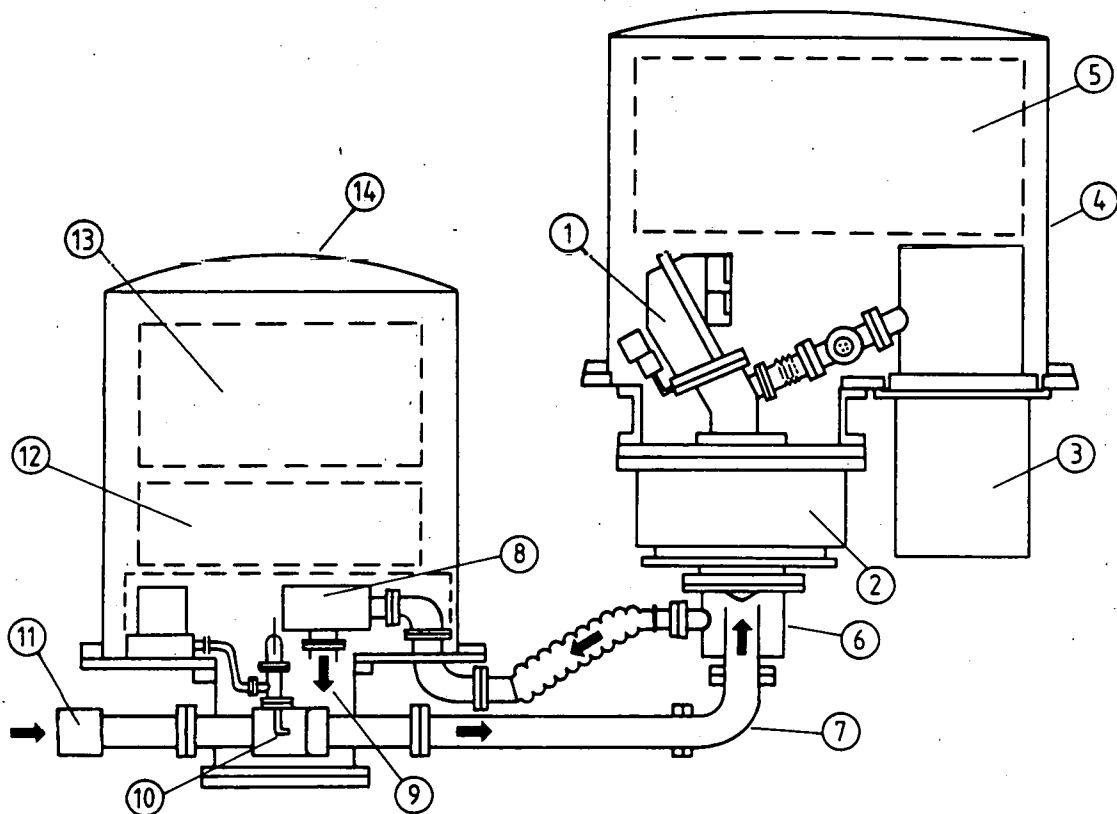
Het doel van beide opstellingen is echter geheel verschillend. De laboratoriumopstelling beoogt de bepaling van snelheidsconstanten van ion-molecule-reacties via ionenmassaspectrometrie. Hierbij worden de reactiegasconcentratie en de reactietijd apart gemeten. Het doel van het ballongedragen instrument daarentegen is de bepaling van de absolute concentraties van welbepaalde reactiegassen uit massaspectra en vereist de kennis van de snelheidsconstanten van de betrokken ion-molecule-reacties en een afzonderlijke meting van de reactietijd.

Ondanks de vele gelijkenissen qua concept vertonen beide instrumenten qua uitvoering grote verschillen die hierna uitvoeriger besproken worden. Deze zijn vooral te wijten aan de specifieke vereisten voor een ballongedragen instrument die in de vorige paragraaf werden besproken.



Figuur 5.3 : Afbeelding van het MACSIMS-instrument in zijn draagstructuur bij de laatste testen voor de lancering in mei 1994 vanop de lanceerbasis te Aire sur l'Adour.

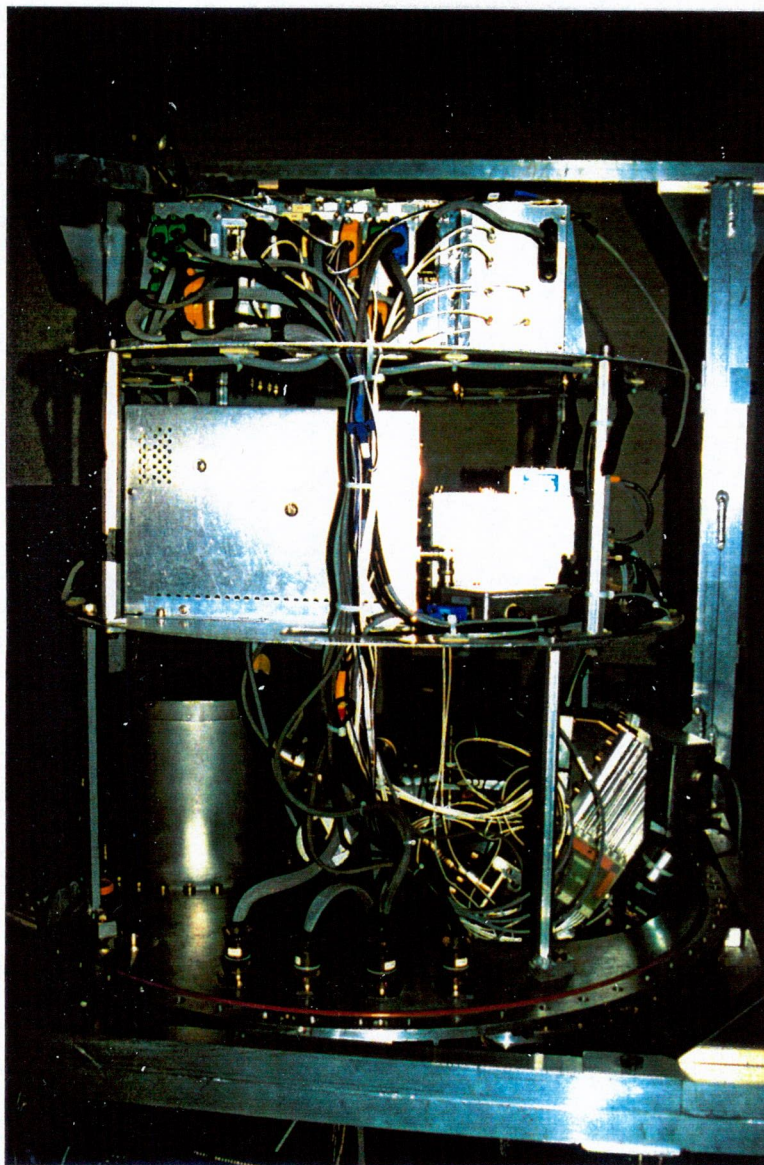
In figuur 5.2 wordt een schematische voorstelling van het ballongedragen instrument (in vluchtconfiguratie) weergegeven. Het instrument is opgebouwd uit drie hoofdonderdelen : het massaspectrometergedeelte (SIDAMS - *Simultaneous Ion Detection Atmospheric Mass Spectrometer*), het actief chemische-ionisatiepakket (ACIP - *Active Chemical Ionization Package*) en de stromingsbuis.



Figuur 5.2 : Schematische voorstelling van het MACSIMS-instrument. De verschillende onderdelen worden in de tekst verklaard.

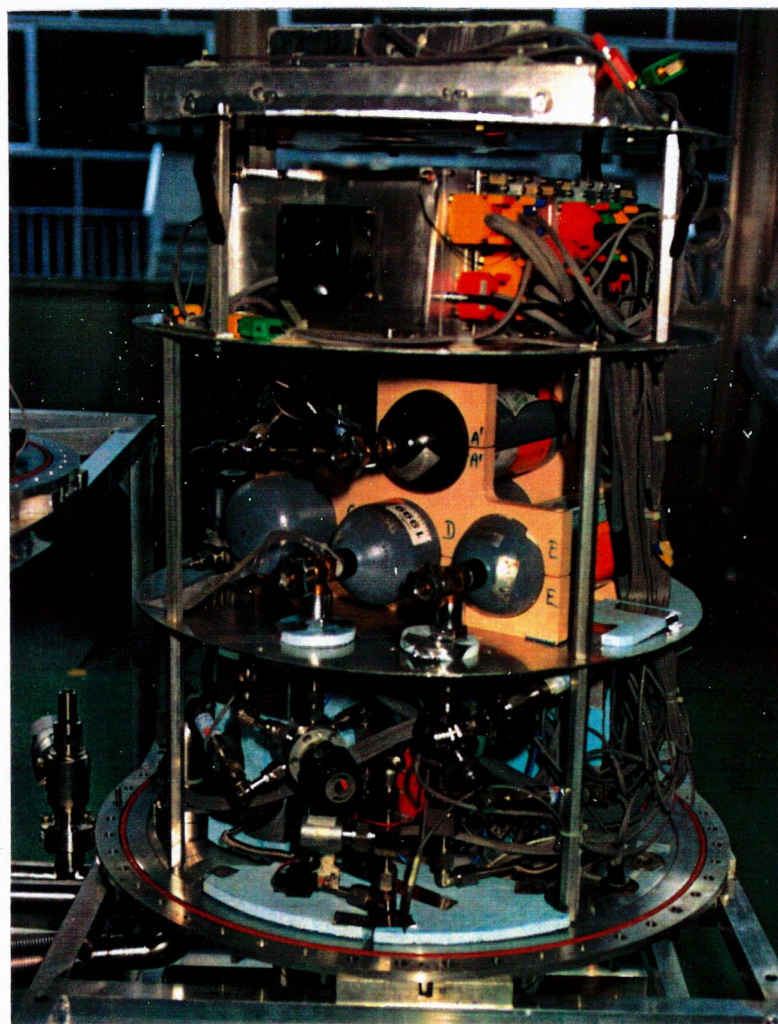
Chronologisch gezien werd het massaspectrometergedeelte (zie figuur 5.4) het eerst ontwikkeld. Deze ontwikkeling gebeurde in het kader van het SIDAMS-project voor de simultane detectie van de natuurlijke stratosferische ionen [MOO-89a, RYT-94]. De SIDAMS-massaspectrometer (1) is ingebouwd in een cryopomp (2) die is opgehan-

gen aan een grote cilindrische basisflens. Aan dezelfde basisflens is een tweede cryopomp (3) bevestigd voor het differentieel pompen van de massaspectrometer. Tot het massaspectrometergedeelte behoren eveneens de diverse voedingseenheden en de elektronica voor het bedienen van de massaspectrometer. Deze worden ondergebracht in een compartiment (5) boven de massaspectrometer. Om elektrische doorslagen te vermijden wordt de elektronica op 1 atmosfeer gehouden door een hermetisch afgesloten aluminium container (4) gemonteerd op de basisflens.



Figuur 5.4 : Afbeelding van het massaspectrometergedeelte (SIDAMS) van het MACSIMS-instrument.

Om het SIDAMS-instrument te kunnen gebruiken voor actieve chemische-ionisatietoepassingen werd het chemische-ionisatiepakket (ACIP) ontwikkeld (zie figuur 5.5). Dit bestaat hoofdzakelijk uit het ionenbronblok (10) en de geassocieerde apparatuur voor het regelen van gasdebieten door de bron (debietmeters, pneumatische kraantjes, ...), de gasflessen (12) (ionenmoedergas, spoelgas, perslucht voor de bediening van de pneumatische kraantjes), de turbine (8), en de elektronica (13) voor het bedienen van de diverse onderdelen van het ACIP-pakket. Net zoals bij het massaspectrometergedeelte bevindt ook het ACIP-gedeelte zich in een hermetisch afgesloten aluminium container (14) die is gemonteerd op een grote basisflens. De basisflenzen zijn ingebouwd in een draagstructuur die zelf omgeven is door een schokdempende structuur om schade bij het neerkomen van het instrument per parachute tot een minimum te beperken. Het globale instrument in zijn vluchtconfiguratie wordt afgebeeld in figuur 5.3.



Figuur 5.5 : Afbeelding van het ACIP-gedeelte van het MACSIMS-instrument

Het ACIP- en het massaspectrometergedeelte zijn verbonden door de stromingsbuis (7) die ter hoogte van de massaspectrometer uitmondt in een overgangsstuk (6) waardoor de stratosferische luchtstroom (die stroomopwaarts van het ionenbronblok wordt aangezogen) via de turbine (8) terug naar buiten geleid wordt (9). Wegens de beperkte pompsnelheid van de cryopompen is het noodzakelijk dat het vacuüm in de stromingsbuis bewaard blijft tot de buitendruk lager is dan 100 mbar. Daarom is de stromingsbuis voorzien van afsluitsystemen die geopend worden net voor het einde van de stijgfase van de ballon (11).

In de volgende paragrafen worden de massaspectrometer, het ionenbronblok en de stromingsbuis in meer detail beschreven.

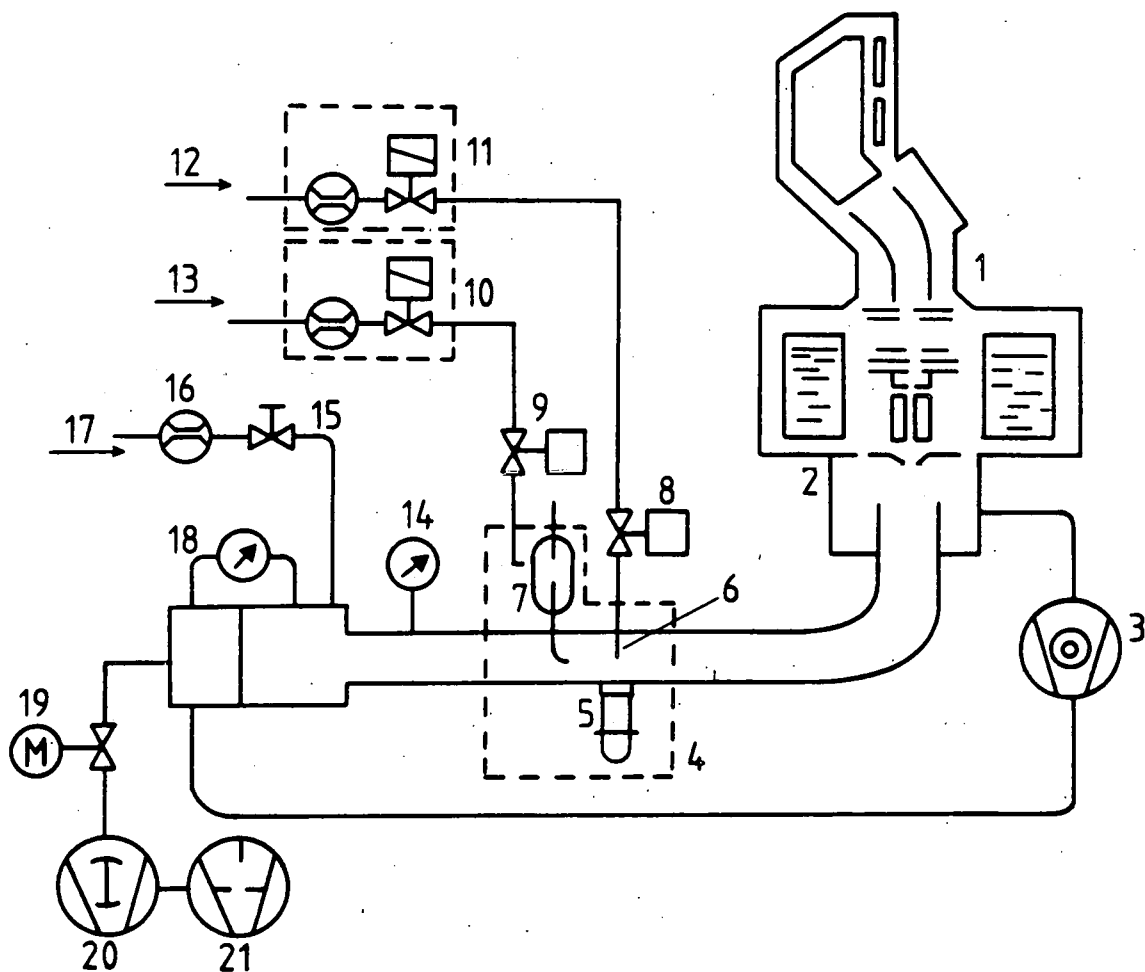
5.2.1 De stromingsbuis

De stromingsbuis is van roestvrij staal en heeft een inwendige diameter van 35 mm. Ze bestaat uit verschillende onderdelen die met elkaar verbonden zijn door Cu-dichtingen (Conflat NW35CF). Het gebruik van viton of andere elastomeerafdichtingen zoals bij de laboratoriumopstelling is hier niet aangewezen omdat deze hun soepelheid verliezen bij de lage stratosferische temperaturen waardoor het gevaar voor optreden van lekken toeneemt.

De draaggasstroom die de ionen naar de inlaatopening van de massaspectrometer voert, wordt opgewekt door een kleine turbine. Dit is een gemodificeerde turbomoleculaire pomp (Pfeiffer-Balzars) waarvan het aantal schoepen werd gereduceerd. Deze pomp heeft een compressieverhouding van ongeveer 1. De aangezogen lucht wordt terug in de atmosfeer geblazen via een lange buis gericht in de tegengestelde richting van de inlaat van de stromingsbuis.

Zowel bij het testen van het ballongedragen instrument als bij de in-situ metingen in de stratosfeer werd voor de rotatiesnelheid van de turbine steeds een waarde van 1500 toeren per seconde ingesteld. Naarmate de druk in de stromingsbuis stijgt, verbruikt de turbine echter meer stroom om deze nominale rotatiesnelheid te blijven behouden. De turbinevoeding is echter voorzien van een stroombeperking (5 A). Eens deze grenswaarde is bereikt zal de rotatiesnelheid geleidelijk afnemen.

Om de stratosferische situatie (zelfde druk aan beide uiteinden van de stromingsbuis) te kunnen simuleren in het laboratorium werd de configuratie aangepast zoals voorgesteld in figuur 5.6.

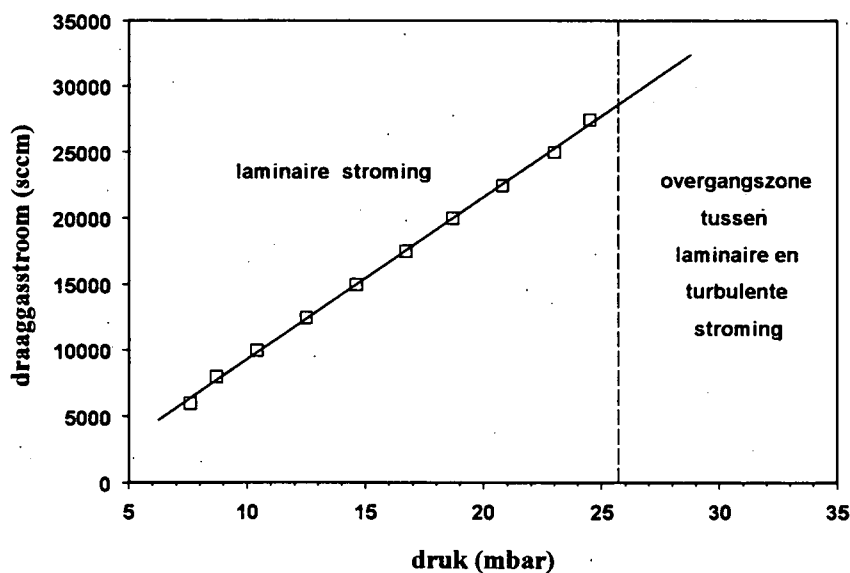


1: SIDAMS-massaspectrometer ingebouwd in een vloeibare-He cryopomp; 2: koppeling tussen de massaspectrometer en de stromingsbuis; 3: turbine; 4: ionenbronblok; 5: UV-lamp (Krypton-ontlading); 6: Ar+CCl₄-inlaat; 7: DIS-Cl-ionenbron en Ar+Cl₂-inlaat; 8 en 9: pneumatische afsluitkraantjes; 10: debietmeet- en regelenheid voor Ar+Cl₂ (1000 sccm); 11: debietmeet- en regelenheid voor Ar+CCl₄ (10 sccm); 12: aansluiting naar Ar+CCl₄-gasfles; 13: aansluiting naar Ar+Cl₂-gasfles; 14: druksensor (MKS Baratron); 15: manuele regelkraan; 16: debietmeter (30.000 sccm); 17: aansluiting voor draaggasfles (meestal N₂); 18: differentiële manometer (MKS Baratron 0-1 Torr); 19: motorgestuurde kraan; 20: rootspomp (250 m³ h⁻¹); 21: rotatiepomp (60 m³ h⁻¹)

Figuur 5.6 : Schematische voorstelling van het ballongedragen instrument in de ASA94-testconfiguratie.

Het draaggas wordt weggepompt door een rootspomp. Tussen het stroomafwaartse uiteinde van de stromingsbuis en de rootspompleiding bevindt zich een motorgestuurde kraan die via een terugkoppelsysteem zo wordt geregeld dat het drukverschil tussen de uiteinden van de stromingsbuis, gemeten met een differentiële manometer, nul is. Voor debieten lager dan 30.000 sccm wordt het draaggas in het apparaat binnengebracht via een commerciële debietmeter. Voor testen bij drukken hoger dan 27 mbar kan het debiet geregeld worden door middel van een naaldventiel dat tussen de ontspanner en de stromingsbuis geplaatst wordt. Als draaggas werd bij de laboratoriumsimulaties meestal N_2 met een zuiverheidsgraad van 99,9995 % gebruikt.

In figuur 5.7 wordt de relatie druk-draaggasstroom in de stromingsbuis zoals gemeten in het laboratorium voorgesteld. In paragraaf 2.5 vermeldden we reeds dat de gasstroming door een cilindrische buis laminair is voor waarden van het Reynolds getal kleiner dan 1100 [ROT-76]. Volgens formule (2.15) correspondeert deze grenswaarde met een gasstroom van 28640 sccm en een druk van 25,7 mbar. Het criterium waarbij men aanneemt dat de stroming laminair is voor Reynolds getallen kleiner dan 1100 gaat er echter van uit dat de stroming volledig ontwikkeld is.



Figuur 5.7 : Draaggasstroom (N_2) in functie van de druk in de stromingsbuis. Uit de lineaire fit kan een waarde van $20,7 \text{ l s}^{-1}$ voor de differentiële pompsnelheid van de turbine ($S_{diff} = dQ/dp$) worden afgeleid. De onderbroken lijn correspondeert met de overgang tussen laminaire stroming en de overgangszone tussen laminaire en turbulente stroming voor een volledig ontwikkelde gasstroom.

Wanneer een gas vanuit een groter volume een cilindrische buis binnenstroomt, is de gassnelheid aanvankelijk uniform over de volledige buisdoorsnede. Als gevolg van wrijvingskrachten aan de wanden van de buis neemt de snelheid van het gas aan de wand af ten opzichte van die in het centrum. Bijgevolg vertoont het snelheidsprofiel een radiale afhankelijkheid. Eenmaal dat snelheidsprofiel geen wijzigingen meer ondergaat zegt men dat de gasstroom volledig ontwikkeld is. De afstand l (cm) die nodig is opdat een laminaire gasstroom volledig tot ontwikkeling kan komen wordt gegeven door de betrekking van Langhaar [DUS-62] :

$$l = 0,227aR_e \quad (5.1)$$

met a (cm) de straal van de stromingsbuis en R_e het getal van Reynolds. Voor de testmetingen betekent dit dat zelfs bij een druk van 10 mbar (~ 10.000 sccm) de gasstroming pas volledig ontwikkeld is na 165 cm. Aangezien R_e omgekeerd evenredig is met de temperatuur en de viscositeit, wordt deze afstand nog langer tijdens de in-situ metingen.

Voor R_e groter dan 2100 wordt verwacht dat de stroming turbulent is. Een turbulente gasstroom kan worden opgevat als bestaande uit een centrale turbulente kern met straal $0,8a$ omgeven door een laminaire laag [SEE-93]. De gasdeeltjes in de kern bewegen met constante axiale snelheid. De deeltjes in de laminaire laag bewegen veel trager dan die in de kern. De radiale beweging in de kern wordt bepaald door wervelstromingen en door moleculaire diffusie. In de laminaire laag gebeurt dit enkel via radiale diffusie.

Uit bovenstaande beschouwingen blijkt duidelijk dat de stroming in de vluchtstromingsbuis niet door een eenvoudig model kan worden voorgesteld. De vluchttijd van de ionen kan dus niet worden afgeleid op basis van een of ander theoretisch model (bv. Poiseuille stroming). Om deze reden werd dan ook een methode ontwikkeld voor het *in situ* meten van deze vluchttijd (zie paragraaf 5.5).

Om contaminatie van de stromingsbuis te vermijden, wordt de opstelling met behulp van een turbomoleculaire pompstand continu onder vacuüm gehouden als er geen testen plaatsvinden.

Om het instrument in vluchtconfiguratie onder vacuüm te kunnen houden is het voorzien van twee pyrotechnische afsluitsystemen. Een dergelijk afsluitsysteem bestaat uit een aluminium cilindervormig lichaam dat op het uiteinde van de stromingsbuis wordt gemonteerd en waarbinnen zich langs de omtrek van de buis een stel messen bevinden. Ter hoogte van de messen is de buiswand zeer dun. Drie pyrotechnische balgactuators¹ kunnen deze messen in beweging brengen waardoor de buis wordt doorgesneden. Het loszittende deel wordt dan door een veer weggeduwd. Het geheel kan van op de grond geactiveerd worden door het versturen van een specifiek telecommando naar het instrument.

Vóór elke ballonvlucht wordt met een turbomoleculaire pomp aan de stromingsbuis gepompt tot wanneer het instrument naar de lanceerplaats moet worden gebracht. Dan wordt de kraan tussen pomp en stromingsbuis gesloten en wordt de stromingsbuis enkel via het inlaatlek door de cryopomp gepompt. De afsluitsystemen worden slechts geopend net voor het instrument zijn plafondhoogte heeft bereikt.

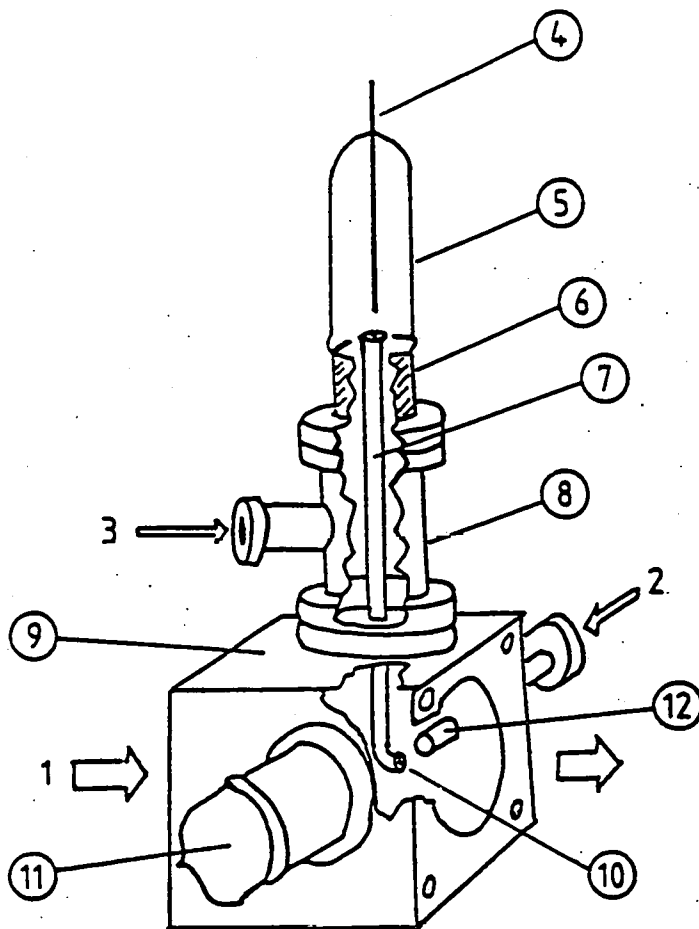
5.2.2 De ionenbronnen

In dit werk worden de resultaten van twee ballonvluchten van het MACSIMS-instrument behandeld. De eerste ballonvlucht vond plaats in Aire sur l'Adour in mei 1994 (ASA94) en werd eerder beschouwd als een technologische vlucht. Niettemin werden goede resultaten bekomen die in hoofdstuk zes zullen besproken worden. In deze vlucht was het instrument voorzien van twee ionenbronnen die worden aangeduid als DIS-Cl (*Discharge Ion Source - Chlorine*) en PEIS (*Photo-Electron Ion Source*). De DIS-Cl-bron werd gebruikt voor de productie van Cl_n^- -ionen in een Ar+Cl₂-gasontlading (30 ppm Cl₂ in Ar). Het prototype van deze bron werd reeds toegepast bij de relatieve snelheidsconstantemetingen van Cl_n^- met HNO₃ (configuratie C). Mogelijke vormingsmechanismen voor Cl_n^- -ionen werden besproken in paragraaf 4.2.1.

De PEIS-bron (*Photo-Electron Ion Source*) is gebaseerd op het foto-elektrisch effect en bestaat uit een Krypton-ontladingslamp die de metalen binnenwand van het ionenbronblok bestraalt met UV-fotonen waardoor elektronen uit de wand worden vrijgemaakt.

¹ Balgactuators zijn hermetische metalen balgjes gevuld met een springstof waarvan de lengte 3 tot 4 keer toeneemt als de springstof tot ontploffing wordt gebracht. Er komen in principe geen springstof of ontploffingsgassen vrij bij de activatie van dergelijke actuators.

Zowel de DIS- als de PEIS-bron zijn ingebouwd in het ionenbronblok dat zelf deel uitmaakt van de stromingsbuis en voorgesteld wordt in figuur 5.8.

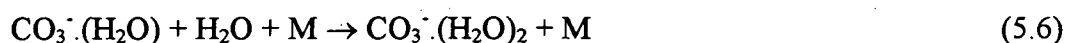


1: draaggasstroom; 2: Ar+CCl₄-inlaat; 3: Ar+Cl₂-inlaat; 4: molybdeen naald; 5 + 6: glasmetaal overgang; 7: capillaire in roestvrij staal (inwendige diameter 4 mm); 8: roestvrij stalen T-stuk; 9: roestvrij stalen blok; 10: injectie van Cl_n⁻-ionen; 11: krypton-ontladingslamp; 12: injectie van Ar+CCl₄.

Figuur 5.8 : Ionenbronblok in de ASA94-configuratie (DIS-Cl + PEIS).

Aanvankelijk was het de bedoeling om de PEIS-bron eveneens te gebruiken voor de productie van Cl⁻-ionen via dissociatieve aanhechting van de vrijgekomen elektronen aan CCl₄. Daarom werd recht tegenover de ontladingslamp een sproeier aangebracht waardoor een Ar+CCl₄-gasstroom (200 ppm CCl₄ in Ar) in de stromingsbuis binnengebracht kon worden. Uit de resultaten van de ASA94-vlucht bleek echter dat de elektronen

vooral opgenomen werden door moleculaire zuurstof ter vorming van O_2^- -ionen, die dan uiteindelijk via ion-molecule-reacties met de minderheidsgassen O_3 , CO_2 en H_2O aanleiding gaven tot CO_3^- - en $CO_3^-(H_2O)_n$ -ionen via het volgende schema :

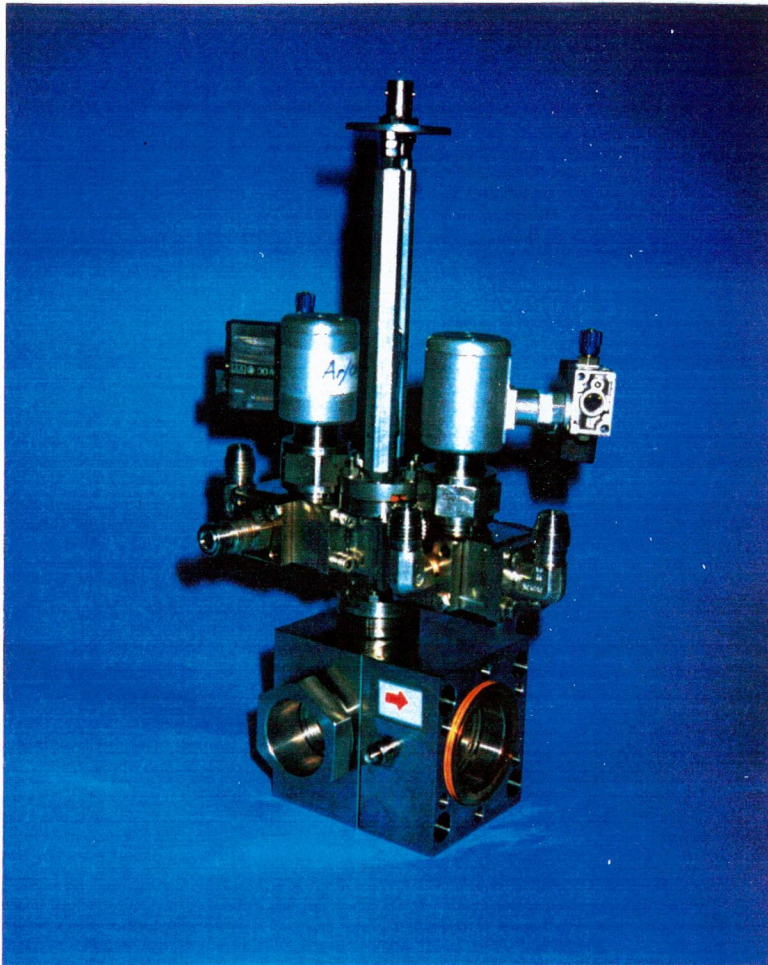


De ionen CO_3^- en $CO_3^-(H_2O)_n$ reageren met HNO_3 ter vorming van $CO_3^-(HNO_3)_m$ -ionen en uit de relatieve bijdrage van bron- en productionen in de massaspectra, uit de kennis van de snelheidsconstanten van de betrokken ion-molecule-reacties en van de vluchttijd kan dan de absolute *in situ* HNO_3 -concentratie worden afgeleid [ARN-87]. De verwerking van de resultaten met de PEIS-bron werd uitgevoerd door Christophe Guimbaud (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement, Orléans) en maakte deel uit van zijn doctoraatsverhandeling [GUI-97].

De tweede ballonvlucht waarvan de resultaten in hoofdstuk zes zullen besproken worden, vond plaats in november 1995 (LEON95). Hierbij werden drie verschillende manieren van ionenproductie gebruikt. De PEIS werd op dezelfde manier gebruikt als in de ASA94-vlucht, namelijk voor de productie van CO_3^- -ionen. De ontladingsbron daarentegen kon in twee verschillende modes worden gebruikt. In de eerste mode (DIS-Cl) wordt net zoals in de ASA94-vlucht een $Ar+Cl_2$ -mengsel doorheen de ontlading gestuurd (in dit geval 1000 ppm Cl_2 in Ar).

De tweede mode, DIS-I (*Discharge Ion Source - Iodine*), verschilt enkel van DIS-Cl doordat een $Ar+CH_3I$ -mengsel (1000 ppm CH_3I in Ar) door de ontladingsbron stroomt in plaats van $Ar+Cl_2$. Om over te schakelen van DIS-Cl naar DIS-I werd gebruik gemaakt van de configuratie die wordt afgebeeld in figuur 5.9. Via een systeem van pneumatische solenoïdekraantjes werden de brongasstromen alternerend door de bron of rechtstreeks naar buiten geleid. De debieten van alle gasstromen werden steeds constant

gehouden. Twee permanente Ar-spoelstromen door de bron zorgden ervoor dat dode ruimtes in het kranensysteem zorgvuldig werden gespoeld zodat residuen van het ene brongas tot een minimum werden herleid wanneer het andere brongas door de bron stroomde.



Figuur 5.9 : Afbeelding van de schakelbare ontladingsionenbron die werd gebruikt in de LEON95-vlucht.

Diverse testen werden uitgevoerd voor het vinden van de parameters voor optimale ionenproductie en minimale interferentie. Ondanks deze voorzorgen bleek uit de vluchtspectra dat het gemengde ICl_2^- -ion vanaf 25 km hoogte in steeds grotere concentraties optrad wanneer een $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -stroom door de bron werd gestuurd.

5.2.3 De ionenmassaspectrometer

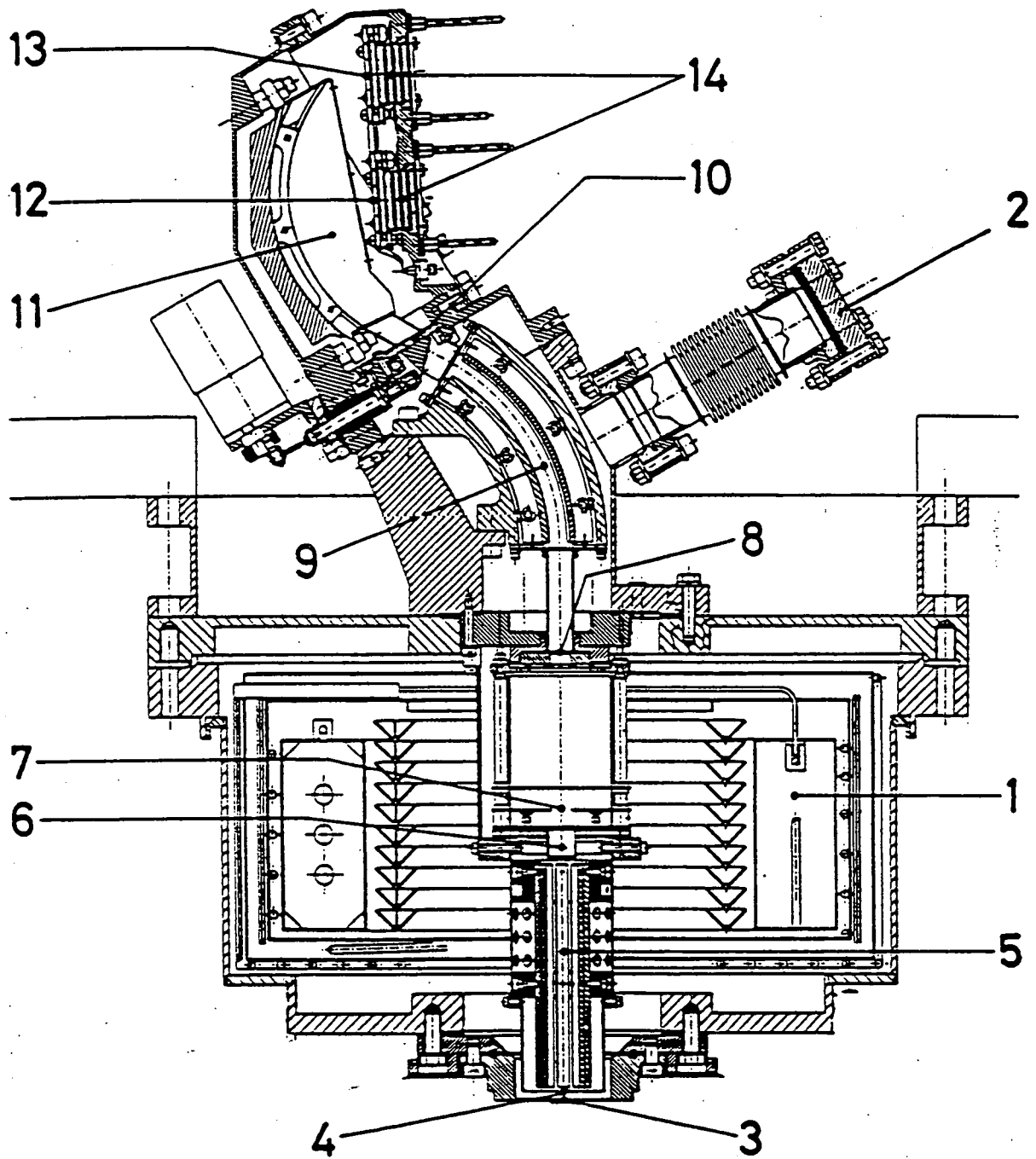
De massaspectrometer in het ballongedragen instrument bestaat uit een dubbelfocuserende Mattauch-Herzog massascheider gevolgd door een elektro-optische ionendetector. Hij is voorzien van de nodige ionenoptica om de ionen vanuit de gasexpansiezone net na het inlaatlek naar een botsingsvrije ruimte te brengen en ze met de nodige kinetische energie aan het massafilter aan te bieden. De massaspectrometer werd volledig ontwikkeld aan de universiteit van Bern en is ingebouwd in een heliumcryopomp van het Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie. Een schematische voorstelling van de massaspectrometer wordt gegeven in figuur 5.10.

5.2.3.1 De inlaattoptica

Ionen op de as van de stromingsbuis komen de cryopomp binnen via de kleine opening in de inlaatflens die doorgaans op een potentiaal *iiv* (*ion inlet voltage*) staat van + 5 V voor de detectie van negatieve ionen.

Met behulp van een octopool worden de ionen vanuit de gasexpansiezone naar een botsingsvrije zone geleid [RYT-88]. Op de octopoolstaven wordt een hoogfrequente wisselspanning aangebracht met een frequentie van 1 MHz. Aanliggende staven staan op tegengestelde potentiaal. Naast de wisselspanning wordt op alle octopoolstaven ook een gelijkspanning *iiv+opb* gezet om de extractie van de ionen uit de gasjet te optimaliseren. Deze *opb*-spanning (*octopole bias voltage*), het potentiaalverschil tussen de inlaatplaat en de octopoolstaven, bedraagt gewoonlijk slechts 0,5 V waardoor botsingsgeïnduceerde clusteropbraak tot een minimum wordt herleid.

De octopool wordt gevolgd door een eerste lens (OPB-lens) die op dezelfde gelijkspanningspotentiaal staat als de octopoolstaven en waarin zich een cirkelvormige opening bevindt met een diameter van 3 mm. Na deze lens bevindt zich een Einzel-lens waarvan alle elementen op dezelfde potentiaal worden gebracht [WAL-91, RYT-93]. Op deze lens wordt de spanning *iav* (*ion acceleration voltage*) geplaatst. Het potentiaalveld dat door deze lens wordt opgewekt dringt via de opening in de OPB-lens door in de octopoolzone waardoor de transmissie van de ionen door deze opening toeneemt.



1: vloeibare helium container; 2: verbinding naar de secundaire cryopomp; 3: inlaatplaat; 4: rooster; 5: octopool; 6 + 7: ionenlens; 8: analysatorspleet; 9: torroïdale condensator; 10: motorgestuurde afsluitkraan; 11: permanente magneet; 12 + 13 + 14: detectoren.

Figuur 5.10 : Schematische voorstelling van de SIDAMS-massaspectrometer.

In de ruimte tussen de OPB- en de Einzel-lens worden de ionen versneld. De ionen treden de massascheider binnen via een nauwe spleet (0,2 mm breed en 2 à 3 mm hoog) in een vlakke plaat die eveneens op iav -potentialaal staat.

5.2.3.2 De massascheider

Door een gepaste combinatie van een elektrostatisch en een magnetisch veld kan een massascheider dubbelfocuserende eigenschappen vertonen. Dit betekent dat ionen met een zelfde verhouding van massa tot lading die met verschillende snelheden en met een zekere ruimtelijke spreiding een puntbron verlaten, na afbuiging in de massascheider terug samenkomen in één punt in het beeldvlak van de massascheider. Mattauch en Herzog [MAT-34] toonden dit voor het eerst aan in het geval van een cylindercondensator en een homogeen magnetisch veld.

In het ballongedragen instrument wordt het elektrostatisch veld opgewekt door op de binnenste (kleinste kromtestraal) en buitenste (grootste kromtestraal) elektrode van een toroïdale condensator respectievelijk de spanningen itv (*inner toroid voltage*) en otv (*outer toroid voltage*) aan te brengen. Voor de dubbelfocuserende werking van de massascheider is het noodzakelijk dat de potentialaal op de as van de condensator eveneens constant is en samenvalt met de versnellingspotentialaal iav . Dit vereist een vast verband tussen itv , otv en iav . Daar van deze drie spanningen itv de grootste is worden iav en otv via een spanningsdeler uit itv afgeleid :

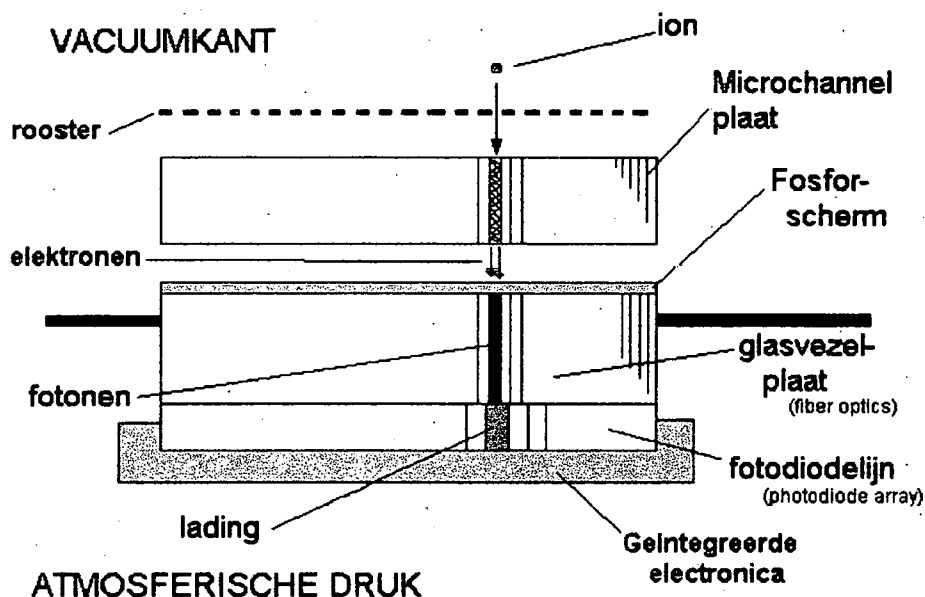
$$\begin{aligned} iav &= \mu(itv - iiv) + iiv & \mu &= 0,905 \\ otv &= \nu(itv - iiv) + iiv & \nu &= 0,819 \end{aligned}$$

De aanwezigheid van iiv in deze formules is een gevolg van het feit dat alle spanningen om praktische redenen t.o.v. iiv worden gerefereerd.

Het homogeen magneetveld wordt opgewekt door een permanente Co-Sm-magneet. De veldsterkte in het centrum van de magneet bedraagt 0,64 Tesla. De totale lengte van het focale vlak, waarin zich het ionendetectorsysteem bevindt bedraagt 9,7 cm.

5.2.3.3 Het ionendetectorsysteem

Het ionendetectorsysteem bestaat uit twee afzonderlijke elektro-optische detectors die elk zijn samengesteld uit een rooster, een *microchannel* plaat (MCP), een fosforscherf aangebracht op een optische glasvezelplaat en een fotodiodelijn (*photodiode array*) met geïntegreerde nabijheidselektronica. Een schematische voorstelling van een detector wordt gegeven in figuur 5.11.



Figuur 5.11 : Schematische voorstelling van de detectoropbouw.

De detectors zijn van het zogenaamde afbeeldende type (*imaging detectors*) en geven niet alleen informatie over de hoeveelheid lading die erop terecht komt, maar ook over de plaats waar deze terecht komt.

Ionen die terecht komen op het rooster dat zich in het brandvlak van het Mattauch-Herzog-filter bevindt, worden versneld naar de *microchannel* plaat (MCP) door de *post acceleration voltage* (*pav*). Daar komen zij met voldoende hoge energie aan om aanleiding te geven tot een vrij elektron, dat tengevolge van het grote potentiaalverschil *cpv* (*channel plate voltage*) over de microchannel plaat zorgt voor een elektronenlawine in een microscopisch kanaaltje van de MCP dat overeenkomt met het inslagpunt van het ion. De uit de MCP uittredende elektronenwolk wordt tenslotte naar het fosforscheerm

versneld door het potentiaalverschil *psv* (*phosphor screen voltage*) aangelegd tussen de uitgang van de MCP en het fosforschermb zelf, waar de energie gedissipeerd door de elektronen wordt omgezet in licht. In dit stadium ontstaat een zekere spreiding van de ladingswolk, zodat een diffuse lichtvlek zich uitstrekt over enkele kanaaltjes van de optische vezelplaat. Deze lichtspot wordt door de vezels van de optische glasvezelplaat, die tevens de fysische grens is tussen het vacuüm en de atmosferedruk, afgebeeld op de fotodiodelij. Deze laatste bestaat uit 512 fotodiodes met een pixelbreedte van 50 μm . Het resultaat is dat in de omringende 10 tot 15 fotodiodes in de onmiddellijke buurt van de projectie van het inslagpunt van het ion op de fotodiodelij een lading wordt opgeslagen. Indien nu de fotodiodelij sequentieel uitgelezen wordt kan de inslagplaats en dus ook de massa van het ion worden bepaald. De sequentiële uitlezing van de detector gebeurt door een speciaal daartoe ontwikkelde pixelprocessor.

Men kan de uitlezing op twee manieren uitvoeren. In de zogenaamde digitale mode wordt elke waargenomen lading op een fotodiode geassocieerd met een inslag van één ion zonder de grootte van de lading in rekening te brengen. Deze mode onderstelt dat slechts één ion per massa kan gedetecteerd worden tussen twee detectoruitlezingen en is enkel geschikt voor lage signaalsterktes. In de analoge mode wordt de hoeveelheid lading opgeslagen in één pixel gemeten en wordt verondersteld dat deze evenredig is met het aantal ionenimpacten. Deze mode is meer geschikt voor hoge ionenconcentraties. In werkelijkheid wordt steeds in analoge mode uitgelezen, maar gebeurt de omzetting van analoge naar digitale mode door software geïntegreerd in de pixelprocessor. Voor onze toepassingen wordt steeds de analoge mode gebruikt. Om een mooi massaspectrum op te bouwen worden een groot aantal opeenvolgende sequentiële uitlezingen (meestal 500 of 1000) bij elkaar opgeteld.

Daar de lengte van het beeldvlak van de massaspectrometer 9,7 cm bedraagt en de afmetingen van één detector beperkt zijn door de afmetingen van de MCP en de fotodiodelij tot 2,56 cm worden twee identieke detectoren gebruikt. In het vervolg wordt de detector waarop de lichtste ionen (met de kleinste afbuigstralen) invallen detector A genoemd (nr. 12 in figuur 5.10). De andere noemen we detector B.

Ten gevolge van de ledige ruimte tussen detector A en B zijn vijf verschillende waarden voor de versnellingspanning (iav) vereist om het theoretisch massagebied tussen 12 en 500 u te kunnen bestrijken. Vermits iav uit itv wordt afgeleid wordt een massaspectrum in de praktijk steeds geassocieerd met een bepaalde itv -waarde. De vijf itv -waarden die traditioneel worden gebruikt voor het bekomen van een volledig massaspectrum zijn 238, 348, 513, 750 en 950 V.

Ook wanneer geen ionen de massaspectrometer binnendringen is het uitgelezen signaal verschillend van nul. De oorzaak van dit ruissignaal is onder meer te wijten aan de donkerstroom van de fotodiodes en aan elektronische offsets. Een ruisspectrum kan bekomen worden door hetzij de ionenproductie te stoppen, hetzij een negatieve spanning op de inlaatplaat van de massaspectrometer aan te brengen om de negatieve ionen af te stoten. Aangezien de gemiddelde ruisbijdrage tijdens het verloop van de vlucht geleidelijk toeneemt, is het belangrijk om regelmatig een ruisspectrum op te nemen. Door het ruisspectrum af te trekken van de analoge spectra wordt een spectrum bekomen waarvan het signaal enkel kan worden toegeschreven aan de impact van ionen.

Het analoge spectrum is slechts bruikbaar voor ionen met een voldoende hoge concentratie. Om het aantal ionen te kennen dat per tijdseenheid op de detector invalt moet het analoge spectrum pixelgewijze worden gedeeld door de pixelafhankelijke versterkingsfactor van de detector. Dat deze versterkingsfactor niet constant is, is onder meer een gevolg van :

- de inhomogeniteit van de *microchannel* plaat t.g.v. de kleine verschillen in de versterkingsfactor van de verschillende microkanaaltjes;
- de inhomogeniteit van het fosforscherm;
- kleine responsverschillen in de fotodiodes.

Aan de universiteit van Bern is een ijkingkamer (CASYS - *C*alibration *S*ystem for *M*ass *S*pectrometers) voorhanden waarin de detector los van de massascheider kan worden opgesteld in een homogene bundel van positieve ionen (N_2^+). Hiermee kan uit het detectorsignaal een inhomogeniteitscurve bekomen worden. Daar de ionenflux van de bundel gekend is kan bovendien uit het detectorsignaal de versterkingsfactor van

de detector worden afgeleid. Deze versterkingsfactor zal echter afhankelijk zijn van de aard en de lading van het invallend ion. Voor negatieve ionen wordt verwacht dat de versterkingsfactor groter zal zijn dan voor positieve ionen. Vóór en na elke ballonvlucht worden de inhomogeniteitscorrecties van de detectors zorgvuldig bepaald door het Bern-team.

5.2.4 Het pompsysteem

Om verstrooiing van ionen door botsingen met neutralen te vermijden is het nodig om een vacuüm te halen van de orde van 10^{-4} mbar in het gedeelte van de inlaatoptica. Om een goede werking van de massascheider zelf en van de MCP te verzekeren is in het massafilter- en detectorgedeelte een druk lager dan 10^{-5} mbar vereist. Om dit te realiseren wordt een differentieel pompsysteem gebruikt.

Het deel vanaf de inlaatflens tot aan de ingangsspleet van de massascheider wordt onder vacuüm gehouden door een eerste cryopomp gevuld met vloeibare helium met een inhoud van 1,3 l en een pompsnelheid van ongeveer 1200 l s^{-1} [ING-78, NEV-79]. Het tweede deel, geïsoleerd van het eerste deel door de plaat met de inlaatspleet, wordt gepompt met een tweede vloeibare helium cryopomp. Beide pompen hebben een standtijd van minstens tien uur.

5.3 Besturing van het MACSIMS-instrument

Het ballongedragen instrument wordt bestuurd door middel van drie onafhankelijke microprocessorsystemen aan boord : de centrale processor MOBC (*Main On Board Computer*), de CIMP (*Chemical-Ionization MicroProcessor*) en de T4-pixelprocessor. Elk van deze microprocessors staat in voor het uitvoeren van specifieke taken. Alle commando's die naar het instrument gestuurd worden, worden hetzij geïnterpreteerd en uitgevoerd door de MOBC, hetzij doorgestuurd naar één van de twee andere processoren.

MOBC en CIMP zijn voorzien van een *real-time multi-tasking* beheersysteem dat hen toelaat om simultaan meerdere opdrachten op verschillende niveaus (*shells*) uit te voeren (interpreteren en eventueel doorsturen van binnenkomende telecommando's, verzamelen van meetgegevens en doorsturen van de gegevens naar het grondstation, controle van bepaalde parameters, enz...).

De MOBC is verantwoordelijk voor het uitvoeren van de bevelen die te maken hebben met het instellen en het meten van de spanningen op de diverse elementen van de massaspectrometer. Ook het activeren van de afsluitsystemen gebeurt via deze processor.

De CIMP werd aan de MOBC toegevoegd voor het uitvoeren van bevelen die te maken hebben met het besturen van de ionenbronnen en de turbine. De T4-pixelprocessor werd ontwikkeld voor de uitlezing en besturing van de detector. De verschillende instrumentonderdelen aan boord worden gevoed door middel van speciaal ontworpen hoog- en laagspanningsvoedingen. Deze worden op hun beurt bestuurd door de processoren via besturingsmodules die instaan voor het aan- en afschakelen, het instellen en het controleren van de instrumentonderdelen. De gebruikte componenten werden gekozen in functie van de lage temperaturen waaraan het instrument wordt blootgesteld.

Het instrument kan rechtstreeks bestuurd worden door middel van een set van ASCII-telecommando's. Via een gebruiksvriendelijke grafische telecommando-interface kan het gewenste telecommando geselecteerd worden door het aan te klikken op het scherm van een bedieningsterminal (een UNIX-werkstation) in een voorgeprogrammeerde lijst van mogelijke telecommando's.

De telecommando's worden vervolgens via een seriële verbinding aangeboden aan de zendinfrastructuur van het CNES om vervolgens naar de CNES-ontvanger aan boord te worden doorgezonden. Vanaf de ontvanger wordt het signaal via een seriële verbinding aan het instrument aangeboden. De zend- en ontvangstinfrastructuur van het CNES is bijgevolg volledig transparant voor de gebruiker. Elk telecommando dat door de MOBC wordt ontvangen, wordt ook weer, karakter per karakter, gekopieerd naar de bedieningsterminal aan de grond via een telecommando-echo kanaal. Zo is men er zeker van dat het telecommando het instrument effectief heeft bereikt.

Om de besturing van het instrument verder te optimaliseren wordt gebruik gemaakt van scripts. Een script is een lijst van telecommando's die in het geheugen van de microprocessor is opgeslagen. Door het doorsturen van een telecommando met de naam van het script (eventueel gevolgd door een aantal instrumentparameters) wordt deze lijst vervolgens sequentieel uitgevoerd. Het gebruik van scripts zorgt voor een snellere en efficiënte bediening van het instrument, vermindert de kans op menselijke fouten en impliceert een betere hoogteresolutie van de meetresultaten.

Om de status van het experiment op elk moment te kennen worden regelmatig metingen verricht van de verschillende instrumentparameters. Deze worden samen met de wetenschappelijke gegevens (digitale en analoge massaspectra, vluchttijdspectra) via een apart telemetingkanaal naar de bedieningsterminal aan de grond gestuurd. De doorgezonden massaspectra, vluchttijdspectra en controleparameters kunnen in reële tijd gevisualiseerd worden in de bedieningsterminal aan de grond (UNIX-werkstation uitgebreid met twee X-stations) met behulp van grafische programma's. De gegevens worden simultaan opgeslagen op de harde schijf van de bedieningsterminal en van een PC die met de bedieningsterminal is verbonden.

De volgende instrumentparameters worden regelmatig gemeten :

- omgevingsparameters : buitentemperatuur, buitendruk (= druk in de stromingsbuis nadat de afsluitsystemen geopend zijn);
- parameters in het massaspectrometergedeelte : de temperatuur ter hoogte van de batterij, de octopoolvoeding, de basisflens, de twee detectoren en de elektronische modules; de druk in de kuip en in het detectorvacuümgedeelte van de massaspectrometer;
- parameters in het actief chemische-ionisatiepakket : temperatuur (3 sensors) en druk in de kuip; status van de gasbonbonnes (hoge- en lage druk op de ontspanners); temperatuur ter hoogte van de meest kritische onderdelen (debietmeters en pneumatische kraantjes); gasdebieten; status van de pneumatische kraantjes; temperatuur, stroomverbruik, voedingsspanning en rotatiesnelheid van de turbine.

5.4 Voorbereiding van de ballonvluchten

Een ballonvlucht wordt steeds voorafgegaan door een periode van intensieve testen aan de grond. Aangezien tussen twee ballonvluchten door meestal wijzigingen worden doorgevoerd aan het instrument (zie inleiding hoofdstuk zes) moet uiteraard steeds zorgvuldig worden nagegaan of deze veranderingen geen invloed hebben op de stabiliteit van het geheel. Hiertoe dient het volledige instrument gedurende een lange periode aan een zo uitgebreid mogelijk aantal testen te worden onderworpen. Om deze testen zo efficiënt mogelijk te laten verlopen worden ze in de mate van het mogelijke gecombineerd met o.a. productie- en interferentietesten van de verschillende ionenbronnen, ijkingen van de vluchttijd van de ionen in het instrument in functie van de druk in de stromingsbuis, ijking van de massaschaal en van de *itv*-afhankelijkheid van het ionensignaal, ...

5.4.1 Ionenbronproductie- en interferentietesten

Eén van de standaardvoorbereidingen voor elke vlucht is het vastleggen van de parameters (gasdebieten, hoogspanningswaarden) voor een optimale ionenproductie. Voor de ballonvluchten die in dit werk worden behandeld beperkte dit soort van voorbereidingen zich tot de ontladingsbron (DIS-Cl voor de ASA94-vlucht, DIS-Cl en DIS-I voor de LEON95-vlucht). Optimalisatie van de PEIS-bron in het laboratorium was moeilijk aangezien deze slechts goed functioneerde onder stratosferische omstandigheden (i.e. in gelijktijdige aanwezigheid van O_2 , CO_2 en O_3). Anderzijds is de enige parameter die kan geoptimaliseerd worden de waarde van de hoogspanning gebruikt voor de UV-ontladingslamp. Uit laboratoriumproeven bleek trouwens dat de waarde voor deze hoogspanning niet zo'n grote rol speelt zolang ze maar een minimale waarde overschrijdt. Aangezien het instrument in de ASA94-configuratie slechts één ontladingsbron bevatte (DIS-Cl) waardoor slechts één gasstroom vloeide ($Ar+Cl_2$) bleven de productietesten beperkt. Er werd van uit gegaan dat de enige twee parameters die moesten geoptimaliseerd worden (de hoogspanning voor de ontlading en het debiet van het $Ar+Cl_2$ -mengsel) eventueel in de vlucht zelf konden worden aangepast.

In de LEON95-configuratie daarentegen werd een schakelbare bron gebruikt waarbij de twee ionenmoedergassen alternerend door dezelfde ontladingsbron werden gestuurd. Daarom werd veel aandacht besteed aan de mogelijke interferentie van de twee bronmodes DIS-Cl en DIS-I. Aanvankelijk werden testen uitgevoerd waarbij de ionenbronnen in de volgorde DIS-Cl, DIS-I, PEIS in werking werden gesteld. Uit de testresultaten bleek echter dat na het afzetten van de DIS-I-bron de I-productie slechts na maximaal 20 s uitgestorven was. Dit komt overeen met de meettijd van 2 analoge spectra (elk opgebouwd uit 500 accumulaties van enkelvoudige spectra). De reden voor dit 'geheugeneffect' van de ontladingsbron kon niet op éénduidige wijze worden achterhaald. Een eerste mogelijke oplossing voor het probleem bestond erin om na de opname van de vijf spectra (bij de 5 *itv*-waarden die het volledige massagebied van de spectrometer bestrijken) met de DIS-I-bron twee ruisspectra (zonder ionenproductie) bij een *itv*-waarde van 950 V op te nemen. Daar I bij deze *itv*-waarde voorkomt op detector B konden we er ons op deze manier van verzekeren dat de I-productie uitgestorven was alvorens spectra met de PEIS-bron werden opgenomen. Een tweede mogelijke oplossing volgde uit testen waarbij de volgorde van DIS-Cl en DIS-I werd omgekeerd. Hieruit bleek echter dat I reeds niet meer optrad in het eerste spectrum met de DIS-Cl-bron (*itv* 950 V) dat onmiddellijk na het laatste spectrum met de DIS-I-bron werd opgenomen. Als gevolg van deze wissel bleken echter wel sporen van ICl_2^- zichtbaar in de spectra met de DIS-Cl-bron. Na het afzetten van de DIS-Cl-bron bleken slechts in het eerste van de twee volgende spectra (bij *itv* 950 V) sporen van de Cl_n^- -productie (Cl_3^-) op te treden. Er werd finaal gekozen voor de tweede oplossing en de volgorde voor de metingen in de vlucht die werd vastgelegd in een script luidde :

- opname van een ruisspectrum;
- opname van spectra met de DIS-I-bron bij *itv*-waarden 950, 750, 513, 348 en 238 V;
- opname van spectra met de DIS-Cl-bron bij diezelfde *itv*-waarden;
- opname van twee spectra bij *itv*-waarde 950 V om het uitsterven van de Cl_3^- -productie te kunnen volgen;
- opname van spectra met de PEIS-bron bij *itv*-waarden 950, 750, 513, 348 en 238 V.

Het meetscript dat gedurende de LEON95-vlucht gedurende het grootste deel van de meettijd werd gebruikt bestond uit vijf opeenvolgende herhalingen van bovenstaande cyclus en duurde ongeveer 35 minuten. Tussen twee meetscripts door werd een vluchttijdmeting uitgevoerd.

Om verzadiging van de detector te vermijden werd het maximaal aantal ADC-codes¹ per pixel beperkt tot 150.000 voor een analoog spectrum van 500 accumulaties. Deze waarde werd bekomen door de isotopenverhouding van de ³⁵Cl⁻- tot de ³⁷Cl⁻-piek na te gaan in functie van het aantal codes in de pixel met de meest intense signaalbijdrage tot de ³⁵Cl⁻-piek. Vanaf 150.000 ADC-codes neemt de ³⁵Cl/³⁷Cl-verhouding geleidelijk af hetgeen wijst op verzadiging van de ³⁵Cl⁻-piek.

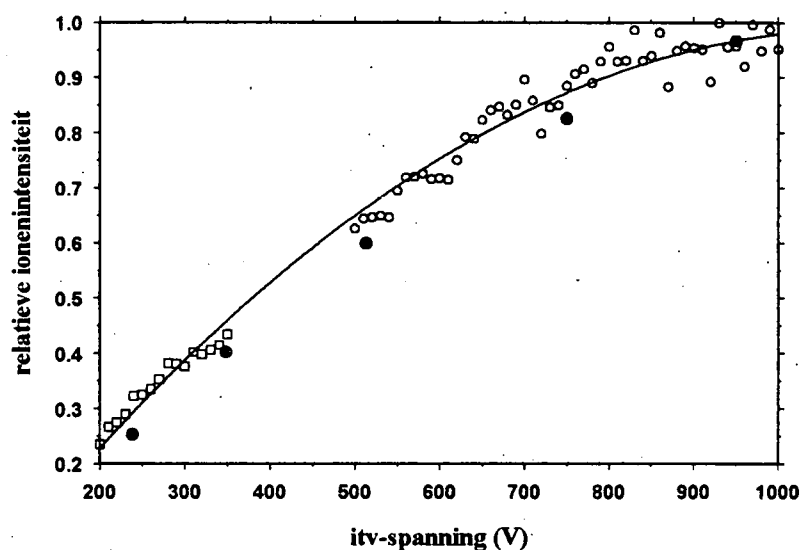
Uit de voorbereidende testen bleek dat een spanning van 1500 V over de elektroden van de ontladingsbron in de DIS-Cl-mode en 800 V voor de DIS-I-mode geschikte waarden bleken voor een stabiele ionenproductie. Uit de optimalisatietesten voor de ionenproductie volgde ook dat deze, bij constante waarden voor de gasdebieten door de bron, van dag tot dag varieerden en op een niet-lineaire wijze afhankelijk waren van de druk in de stromingsbuis. Om de productie onder controle te kunnen houden werden de spoelgasdebieten beperkt tot tweemaal 50 sccm. Afhankelijk van de druk in de stromingsbuis moesten waarden voor de debieten van de ionenmoedergassen tussen 10 en 100 sccm worden ingesteld om een productie van 150.000 ADC-codes voor het meest intense ion te verkrijgen (I⁻ voor DIS-I, Cl⁻ of Cl₃⁻ voor DIS-Cl). De voornaamste conclusie uit de productietesten was echter dat het noodzakelijk is om de ionenproductie tijdens de vlucht bij het afregelen van het instrument op plafondhoogte (zie volgend hoofdstuk) te kunnen optimaliseren.

5.4.2 *itv-afhankelijkheid van het ionensignaal en ijking van de massaschaal*

Zoals reeds vermeld in paragraaf 5.3.3 zijn er vijf verschillende waarden voor de *itv*-spanning vereist om het volledige massabereik van de massaspectrometer te kunnen

¹ ADC-codes zijn het resultaat van de analoog-naar-digitaal omzetting van de lading opgeslagen in de fotodiode van de fotodiodelijn. De inslag van één ion resulteert in ongeveer 30 à 50 ADC-codes (afhankelijk van het pixelnummer en de aangelegde hoogspanning)

bestrijken : 950, 750, 513, 348 en 238 V. Uit de voorbereidende testen bleek echter dat het ionensignaal sterk afhankelijk is van de ingestelde *itv*-waarde. Dit wordt geïllustreerd in figuur 5.12 waar de relatieve intensiteiten van de $^{35}\text{Cl}^-$ - en de Cl_3^- -pieken (som over de vier isotopen) op detector A uitgezet worden in functie van de *itv*-spanning. De $^{35}\text{Cl}^-$ -waarden werden geschaald t.o.v. de Cl_3^- -waarden zodat een vloeiende tweedegraadskromme door de meetpunten kon worden gefit. Voor het vergelijken van de concentraties van ionen in spectra die opgenomen werden bij verschillende *itv*-waarden zal dus een *itv*-correctiefactor (normalisatiefactor) in rekening gebracht moeten worden. Guimbaud bepaalde deze correctiefactoren uit de PEIS-spectra bekomen tijdens de LEON95-vlucht door het signaal van éénzelfde type ionen in spectra bij verschillende *itv*-waarden te vergelijken [GUI-97]. Deze correctiefactoren worden voorgesteld in tabel 5.1. Om vergelijking mogelijk te maken moeten de ionenintensiteiten met deze *itv*-afhankelijke correctiefactor worden vermenigvuldigd.



Figuur 5.12 : itv-afhankelijkheid van de ionenintensiteit. De open vierkantjes (bij lage itv-waarden) en de open cirkeltjes corresponderen met de relatieve ionenintensiteit van respectievelijk de Cl_3^- - en van de $^{35}\text{Cl}^-$ -ionen. De Cl_3^- -data werden zo geschaald dat door alle datapunten (Cl_3^- en $^{35}\text{Cl}^-$) een vloeiende tweedegraadskromme kon worden gefit. De volle cirkeltjes corresponderen met de waarden bekomen door onderlinge vergelijking van piekintensiteiten bij verschillende itv-waarden in de lampspectra [GUI-97].

Veronderstellen we dat de relatieve ionenintensiteit bij *itv* 950 V (RI_{950}) samenvalt met de vloeiende kromme in figuur 5.12. Gebruik makend van de correctiefactoren in tabel

5.1 wordt de relatieve intensiteit bij $itv \Phi$ (RI_{Φ}), voorgesteld door een vol cirkeltje in figuur 5.12, gegeven door :

$$RI_{\Phi} = RI_{950} \frac{F_{950}}{F_{\Phi}}$$

Uit figuur 5.12 volgt een vrij goede correspondentie tussen de itv -afhankelijkheid bekomen uit de vluchtgegevens (PEIS) en uit de laboratoriumresultaten.

ITV (V)	correctiefactor
238	1
348	0,63
513	0,42
750	0,31
950	0,26

Tabel 5.1.: Correctiefactoren voor de itv -afhankelijkheid van de piekintensiteit.

Tot de voorbereidende activiteiten van een ballonvlucht behoorde ook steeds een ijkking van de massaschaal van de spectrometer om de identificatie van de massapeken in de vluchtspectra te vereenvoudigen. Dit komt neer op het opstellen van een formule die de massa van het invallend ion geeft in functie van het pixelnummer en de itv -spanning bij constante waarden van iiv en pav [RYT-93].

Voor de interpretatie van de vluchtresultaten bleek de massaschaal echter niet erg nauwkeurig te zijn omwille van diverse redenen :

1. kleine verschillen tussen de positie van de detector in vluchtconfiguratie en de positie van de detector tijdens de massaschaalijking : voor de ASA94-vlucht werd immers geöpteerd voor het monteren van de vluchtdetector op de lanceerbasis zelf om eventuele beschadigingen tijdens het transport van het instrument naar de lanceerbasis te voorkomen.
2. instabiliteiten van de hoogspanningen op de massascheider tijdens de vlucht (enkel voor de ASA94-vlucht) hetgeen leidde tot verschuivingen van de massaschaal.
3. invloed van de temperatuur op het magneetveld [MOO-89b].

Naast het gebruik van de ruwe massaschaal gebeurde de identificatie van de ionen vooral op basis van de isotopensamenstelling van de ionen en door vergelijking met de spectra opgenomen in de testconfiguratie (althans voor de bronionen) en met de vluchtspectra met de andere ionenbronnen bij dezelfde *itv*-waarde.

Vóór de ballonvlucht werd de formule voor de massaschaal geïntegreerd in de software voor de visualisatie van de massaspectra op het scherm van de bedieningsterminal aan de grond. Op deze manier konden reeds diverse ionenpieken tijdens de vlucht worden geïdentificeerd.

5.5 Meting van de vluchttijd van de ionen

5.5.1 Meting van de vluchttijd in de laboratoriumconfiguratie van de ASA94 -vluchtopstelling

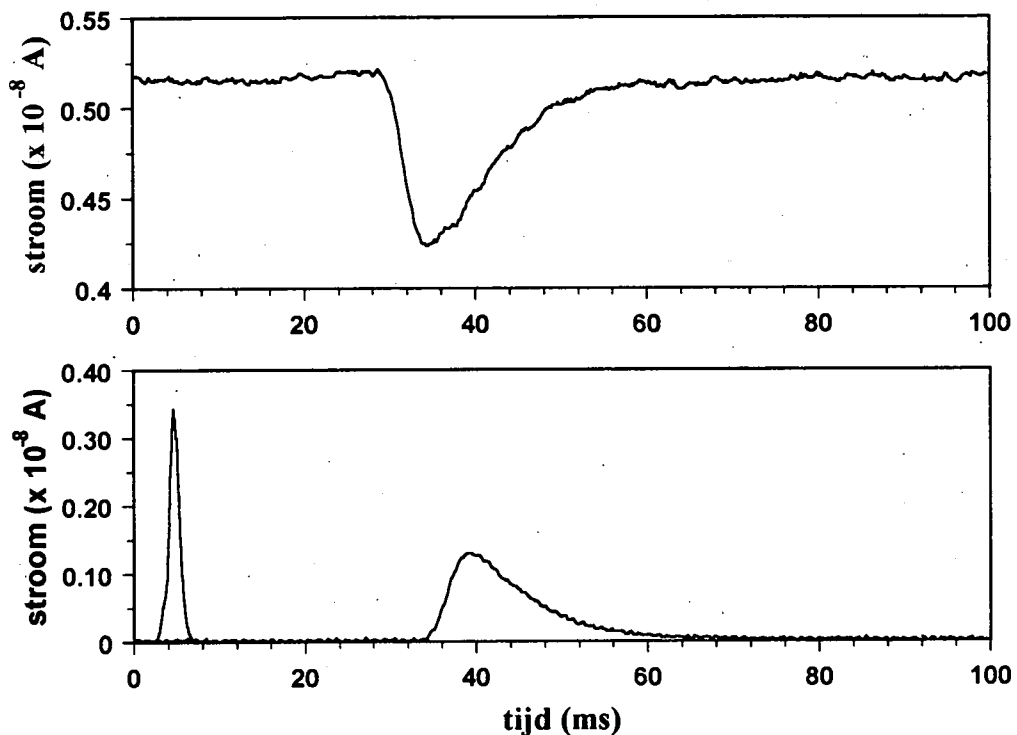
Zoals we reeds zagen in paragraaf 1.3.1 is de vluchttijd een cruciale parameter bij de bepaling van de concentraties van stratosferische sporengassen met de ACIMS-methode. In een eerste technologische vlucht van het ballongedragen instrument was de vereiste hard- en software nog niet geïmplementeerd om de vluchttijd experimenteel *in situ* te bepalen. Daarom werd de vluchttijd vóór en na de lancering gemeten in het ballongedragen instrument in laboconfiguratie. Hierbij werden twee methodes aangewend. In de eerste methode (A) wordt de ontladingsbron in een continue werkingsmode gebracht en wordt een storing op de ionenstroom veroorzaakt door het aanbrengen van een kortstondig negatief signaal op een geïsoleerd opgesteld rooster. De aankomst van deze storing wordt dan geregistreerd op de inlaatplaat van de massaspectrometer. De tweede methode (B) berust op het registreren van de aankomst op de inlaatplaat van een ionenwolk die werd geproduceerd door een korte hoogspanningspuls over de ontladingsbron te zetten.

Methode A komt grotendeels overeen met methode I voor de bepaling van de vluchttijd in de laboratoriumopstelling voor het bestuderen van ion-molecule-reacties. Deze werd besproken in paragraaf 3.5. De enige verschillen bestaan hierin dat ditmaal

het rooster net na de inlaat van de ionenbron wordt geplaatst (stroomafwaarts) en dat de ionenstroom periodiek wordt onderbroken door gedurende een kort tijdsinterval (2 ms) een negatieve spanning (-60 V) op het rooster te plaatsen.

Methode B bestaat erin een hoogspanningspuls over de ontlading te genereren. Door de stuurpuls voor de hoogspanningsmodule te gebruiken als triggerpuls voor de tijdsbasis van een oscilloscoop en de stroom op de inlaatplaat op de oscilloscoop te visualiseren kan de vluchttijd van de in de bron geproduceerde ionenwolk worden bepaald. Voor de hoogspanningspuls over de bron werd doorgaans een pulsduur van 2 ms en een pulsamplitude van -900 V gebruikt.

In figuur 5.13 worden twee typische vluchttijdspectra voorgesteld die werden opgenomen bij een druk van 29,3 mbar in de stromingsbuis.

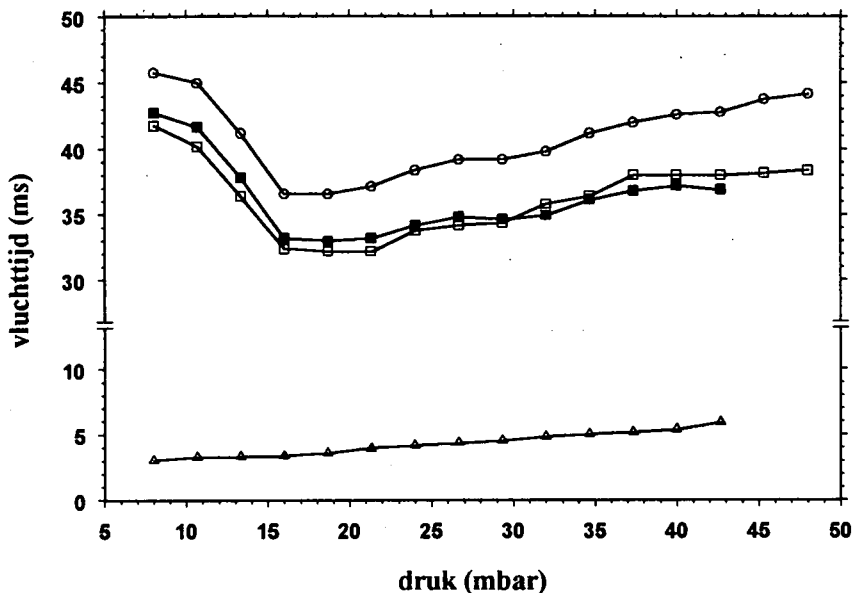


Figuur 5.13 : Typische vluchttijdspectra bekomen met methode A (boven) en methode B (onder) bij een druk van 29,3 mbar .

Het bovenste spectrum uit de figuur werd bekomen met methode A. Het signaal is een uitmiddeling van 1024 bemonsteringen. In stationaire toestand bedraagt de stroom op de inlaatplaat $5,2 \cdot 10^{-9}$ A. Na de aanvang van de verstoringpuls duurt het 34,4 ms vooraleer een maximale verstoring van de ionenstroom op de inlaatplaat bereikt wordt. Deze tijdsperiode wordt als maat voor de vluchttijd van de ionen beschouwd. Het onderste spectrum werd bekomen door toepassing van methode B waarbij op de ionenbron een hoogspanningspuls (-900 V) met een duur van 2 ms aangebracht werd en is een superpositie van 2 pieken. De piek die een maximum vertoont bij 39,2 ms is het resultaat van de aankomst van de ionenwolk op de inlaatplaat.

Opdat we beide methoden zouden kunnen vergelijken is het echter noodzakelijk dat de vluchttijd bekomen met methode B gecorrigeerd wordt voor de tijd die de ionen erover doen om het rooster te bereiken. Deze werd bepaald door de elektrometer met het rooster te verbinden en de aankomst van de ionenwolk op het rooster te registreren. Hiermee correspondeert de tweede piek waarvoor het maximum zich 4,6 ms na het begintijdstip van de hoogspanningspuls op de ionenbron voordoet. Voor de opname van deze tweede piek (bij 4,6 ms) werd de duur van de hoogspanningspuls beperkt tot 500 μ s. De breedte van de ionenpuls op de inlaatplaat bleek niet af te nemen met dalende waarden voor de hoogspanningspulsduur en kan bijgevolg worden toegeschreven aan axiale en longitudinale diffusie van de ionen in de stromingsbuis.

In figuur 5.14 zijn zowel de vluchttijd bekomen met methode A en met methode B, als ook de correctie voor de vluchttijd van de ionen tussen bron en rooster voorgesteld in functie van de druk in de stromingsbuis. De correspondentie tussen de gecorrigeerde vluchttijd met methode B en de vluchttijd bepaald met methode A is zeer behoorlijk.



Figuur 5.14 : vluchttijd van de ionen in functie van de druk in de stromingsbuis. (volle vierkantjes : vluchttijd met methode A ; open cirkels : vluchttijd met methode B; open driehoekjes : vluchttijd van de ionen tussen de ionenbron en het rooster; open vierkantjes : gecorrigeerde vluchttijd met methode B (cirkels min driehoekjes))

5.5.2 Vergelijkende vluchttijdmetingen in het ballongedragen instrument

Gebaseerd op voorgaande metingen werd een methode ontwikkeld voor de meting van de vluchttijd *in situ*, d.w.z. gedurende de ballonvlucht zelf. Er werd geopteerd voor methode B daar dit

- geen inbouw van roosters in de stromingsbuis vereiste en derhalve de gasstroming zo weinig mogelijk verstoord werd. Bovendien werden problemen waargenomen met de oplading van metallische roosters na lang gebruik ervan.
- vanuit elektronisch standpunt vrij eenvoudig te realiseren was.

Voor de DIS werd een hoogspanningsvoeding en besturingsmodule ontwikkeld die zowel in de continue mode als in de gepulste mode kon worden gebruikt. Daarenboven werd een gevoelige elektrometer ontwikkeld met bijhorende besturingsmodule voor de registratie van de stroom op de inlaatflens in het ballongedragen instrument. De bijhorende software werd ontwikkeld en grondig uitgetest in het laboratorium [NEE-96]. De methode werd voor het eerst toegepast in de LEON95-vlucht.

Gezien de uitgestrektheid van de vluchttijdpuls (zie figuur 5.13) kan de vraag worden gesteld welke waarde voor de reactietijd in rekening moet gebracht worden bij de bepaling van de HNO_3 -concentratie. Oorspronkelijk werd verondersteld dat de voet van de met de elektrometer geregistreerde vluchttijdpuls correspondeert met de vluchttijd van de ionen op de as van de stromingsbuis, i.e. die ionen die gedetecteerd worden door het Channeltron en waarmee het massaspectrum werd opgebouwd. Deze onderstelling was gebaseerd op de hydrodynamische analyse van het transport van ionen in een stromingsbuis door Ferguson [FER-69]. Hier wordt immers aangenomen dat de axiale snelheidscomponente van de ionen die via convectie meegevoerd worden met de draaggasstroom een radiale afhankelijkheid vertoont die overeenkomt met die van het neutrale draaggas (m.a.w. een parabolische snelheidsverdeling ingeval van een volledig ontwikkelde Poiseuillestroming). Ionen op de as zullen in dat geval sneller bewegen dan ionen die zich niet op de as bevinden en dus ook sneller de inlaatplaat bereiken. Aangezien de diameter van de gepolariseerde inlaatplaat groter is dan die van de stromingsbuis en derhalve niet alleen de ionen in de buurt van de as worden gecollecteerd, werd gedacht dat de uitgebreidheid van de vluchttijdpuls een gevolg was van axiale diffusie van de ionen en van de snelheidsverdeling van de ionen. Dit deed ons aanvankelijk vermoeden dat de voet van de ionenpuls (veroorzaakt door de snelste ionen) een betere maat voor de vluchttijd van de ionen op de as was dan de top.

Teneinde dat vermoeden te bevestigen werd het vluchtinstrument aangepast met de bedoeling vergelijkende vluchttijdmetingen te kunnen uitvoeren. Vluchttijdspectra bekomen met de elektrometer werden vergeleken met de simultaan opgenomen spectra waarbij enkel de ionen op de as van de stromingsbuis (die de massaspectrometer binnendringen via het gaatje in de inlaatplaat) in rekening worden gebracht. Dit werd gerealiseerd door een van de detectorogen te vervangen door een Channeltron elektronenvermenigvuldiger die werd gebruikt in de pulsmode. Door de diverse elementen van de massascheider van de juiste spanningen te voorzien werden de bemonsterde ionen naar het Channeltron geleid. De resulterende pulsen werden, na impedantie-omzetting en transformatie tot het gewenste pulsniveau aan de ingang van een *multichannelscaler* (MCS+, EG&G Ortec) aangeboden. Het TTL-stuursignaal voor de hoogspanningspulsgenerator werd gebruikt als triggersignaal voor de tijdbasis van de *multichannelscaler*. Vermits de bemonsterde

ionen effectief diegene zijn die bij de afleiding van de concentraties van neutralen worden gebruikt, is dit de beste methode voor de bepaling van de eigenlijke vluchttijd.

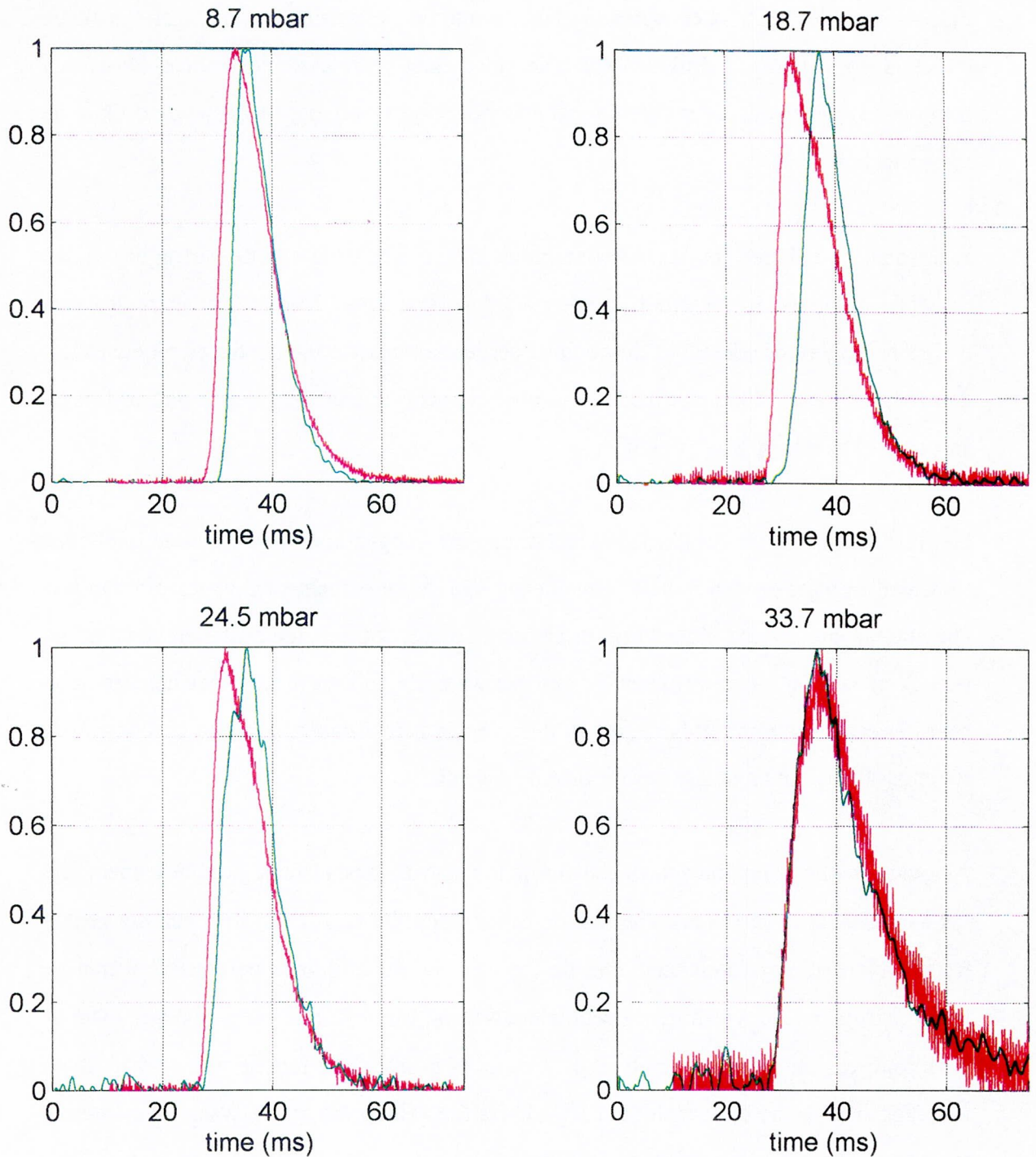
Vluchttijdspectra opgenomen bij drukken van 8,7 (a), 18,7 (b), 24,5 (c) en 33,7 mbar (d) worden voorgesteld in figuur 5.15. Uit de meetresultaten volgt duidelijk dat de vlucht-tijdpuls met de MCS later optreedt dan die met de elektrometer bij lagere drukken (< 30 mbar). Bij hogere drukken vallen de pulsen met beide systemen samen. Daarnaast zien we een systematische verbreding van de vluchttijdpulsen met toenemende druk in de stromingsbuis.

Elektronische effecten (bv. asynchrone klokken) ter verklaring van de vertraging tussen de MCS- en de elektrometerpuls konden worden uitgesloten. Vermits de vertraging verdwijnt bij hogere drukken lijkt de oorzaak eerder aan gasstroomeffecten te moeten worden toegeschreven. De juiste verklaring voor de grootte van deze vertraging in functie van de druk is ons nog niet duidelijk.

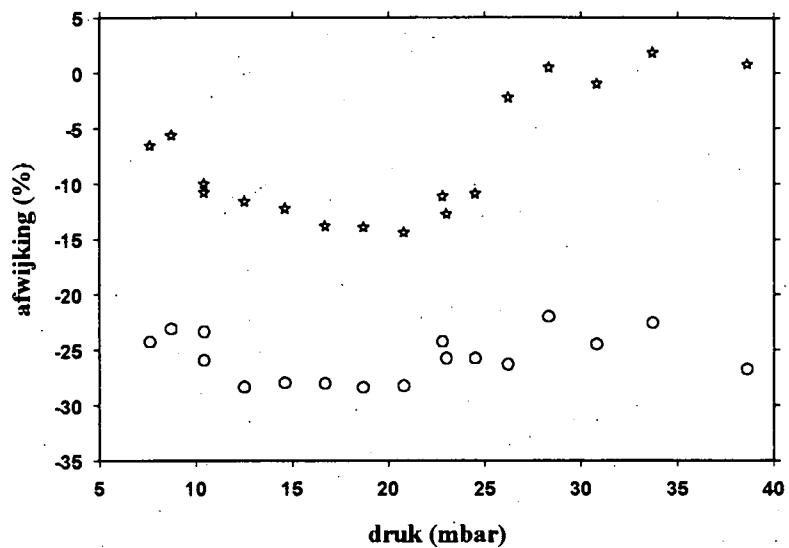
Het feit dat bij hogere drukken de vluchttijdspectra opgenomen met de twee methoden samenvallen wijst op een radiale uitmiddeling van de ionensnelheden als gevolg van turbulentie die, zoals werd uiteengezet in paragraaf 5.2.1, zou moeten optreden vanaf ongeveer 26 mbar. Bij lagere drukken hebben we waarschijnlijk te maken met het gecombineerd effect van stromingsdynamica en diffusie. De aanwezigheid van een elleboog in de stromingsbuis vereenvoudigt het probleem zeker niet.

Alhoewel we het ionentransportmechanisme in de stromingsbuis niet goed begrijpen, lijkt het aannemelijk te veronderstellen dat de echte vluchttijd $\tau_{\text{mcs-top}}$ van de ionen die geanalyseerd worden, correspondeert met de top van de vluchttijdpuls geregistreerd met de MCS. In figuur 5.16 wordt de procentuele afwijking van de top (*) en de voet (o) van de vluchttijdpuls met de elektrometer t.o.v. $\tau_{\text{mcs-top}}$ voorgesteld in functie van de druk in de stromingsbuis. In de onderstelling dat we hetzelfde gedrag mogen verwachten in stratosferische omstandigheden volgt uit deze figuur dat het bij alle drukken (en vooral bij hoge drukken) beter is om de top van de elektrometerpuls te nemen als indicatie voor de reële vluchttijd dan de voet. Er dient trouwens op gewezen dat de bepaling van de top van de

vluchtijdpuls opgenomen met de elektrometer veel eenvoudiger is en minder fouten induceert dan de bepaling van de voet die sterk wordt bemoeilijkt door de ruis van de elektrometer. Zoals blijkt uit figuur 5.16 verschilt de waarde voor de top van de vluchtijdpuls met de twee methodes maximaal 15 %.



Figuur 5.15 : Vluchtijdspectra opgenomen bij verschillende drukken in de stromingsbuis. (rood : elektrometerspectra - groen : MCS-spectra)



Figuur 5.16 :

o : procentuele afwijking van de voet van de elektrometerpuls t.o.v. $\tau_{mcs-top}$
 * : procentuele afwijking van de top van de elektrometerpuls t.o.v. $\tau_{mcs-top}$

HOOFDSTUK 6 :

RESULTATEN VAN DE METINGEN IN SITU

Tot op heden werden vier ballonvluchten met het MACSIMS-instrument uitgevoerd. De eerste lancering vond plaats op de lanceerbasis van het CNES in Aire sur l'Adour (Zuid-Frankrijk) op 2 mei 1994 (ASA94). Enkel de chloorontladingsbron en de PEIS-bron waren in het instrument geïntegreerd. Deze eerste vlucht werd als een technologische vlucht beschouwd maar niettemin kon uit de *in situ* spectra wetenschappelijke informatie worden afgeleid.

De tweede vlucht van het instrument vond plaats vanuit León (Noord-Spanje) op 21 november 1994 (LEON94). In tegenstelling tot de ASA94-vlucht was ditmaal de ontladingsbron aangepast voor de alternerende productie van polychloride- (DIS-Cl) en polyjodide- (DIS-I) ionen. Daar zich tijdens de vlucht een probleem voordeed met de stuuerelektronica van de ionenbronnen konden echter geen ionen worden geproduceerd. Door het verhogen van de gevoeligheid van de massaspectrometer konden niettemin spectra van de natuurlijke negatieve stratosferische ionen worden opgenomen. Uit de relatieve abundanties van de leden van de NO_3^- -(HNO_3)_n-familie kon vervolgens de HNO_3 -molfractie in de stratosfeer worden afgeleid op de manier die werd beschreven in paragraaf 1.2.4.

De derde lancering van het instrument vond eveneens plaats in León in november 1995 (LEON95). De enige wijziging in de configuratie van het instrument t.o.v. de vorige vlucht was de implementatie van een methode voor het *in situ* meten van de vluchttijd van de ionen. Vanuit technologisch standpunt verliep de LEON95-vlucht probleemloos. Dankzij de geautomatiseerde besturing van het instrument kon een grote hoeveelheid waardevolle gegevens worden bekomen.

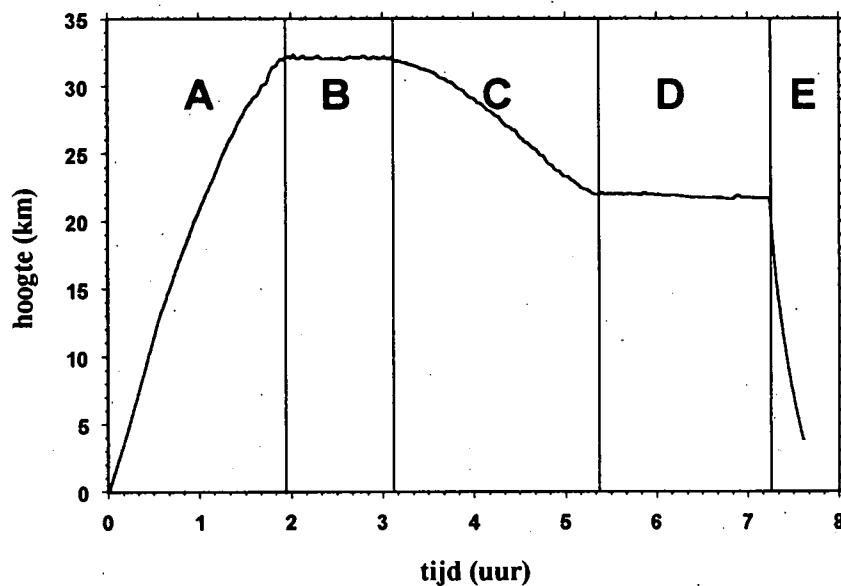
Een vierde vlucht waarbij de polychloride- en de polyjodidebron werden ontdebeld om interferenties tegen te gaan was gepland voor november 1996 eveneens vanuit León. Ten gevolge van de weersomstandigheden (te grote windsnelheden zowel aan de grond als in de stratosfeer) moest deze vlucht worden afgelast. De vierde vlucht van het MACSIMS-instrument vond uiteindelijk plaats in juni 1997 vanuit Gap (Franse Alpen).

Benevens de drie reeds aanwezige ionenbronnen (PEIS, DIS-Cl en DIS-I) was het instrument ondertussen voorzien van een vierde ionenbron waarmee CF_3O^- -ionen konden worden geproduceerd. De resultaten van deze vlucht worden momenteel verwerkt.

In dit hoofdstuk zullen de resultaten van de eerste en de derde ballonvlucht van het MACSIMS-instrument worden voorgesteld en besproken.

6.1 Korte bespreking van de ballonvluchten

6.1.1 Aire sur l'Adour - 2 mei 1994 (ASA94)



Figuur 6.1 : Profiel van de ASA94-ballonvlucht van het MACSIMS-instrument.

Het instrument werd gelanceerd op 2 mei 1994 om 20.42 UT vanop de lanceerbasis van het CNES te Aire sur l'Adour ($43^{\circ}42'N$, $0^{\circ}15'W$) in Zuid-Frankrijk door middel van een open stratosferische ballon met een volume van 100.000 m^3 . Het gewicht van het instrument bedroeg 390 kg. In figuur 6.1 wordt het vluchtprofiel voorgesteld waarbij de abscis de tijd na de lancering voorstelt. Het profiel kan in 5 perioden onderverdeeld worden. De stijgfase (A) bedroeg ongeveer 2 uur. Gedurende deze fase worden doorgaans geen metingen verricht. Vooraleer metingen kunnen worden verricht moet het instrument immers worden afgeregeld (instelling van de gasdebieten door de ionenbronnen, ...) en deze afregeling van het instrument vereist een stabiele situatie (constante

druk). Daar het instrument vrij snel stijgt ($\cong 4,5 \text{ m s}^{-1}$) is dit niet mogelijk tijdens de stijgfase. Bovendien is uit vroegere gelijkaardige experimenten ter bepaling van het natuurlijk stratosferisch ionenbestand gebleken dat ontgassing van de ballon aanleiding gaf tot verstoring van de ionenchemie (E. Arijs, persoonlijke mededeling) hetgeen tot uiting kwam in spectra opgenomen in de stijgfase waar de lucht uit de omgeving van de ballon werd bemonsterd. Even voor de plafondhoogte werd bereikt (32 km) werden de afsluitsystemen geopend en werden de diverse onderdelen van het instrument systematisch in werking gesteld. De duur van het plafond (periode B) bedroeg ongeveer 75 minuten. Gedurende deze periode werd het instrument afgeregeld. Door het gecontroleerd besturen van het ventiel van de ballon in combinatie met het gecontroleerd lossen van ballast zakte de ballon vervolgens van 32 tot 22 km hoogte aan een gemiddelde snelheid van 1,3 à 1,4 m s^{-1} . Tijdens deze daalfase (periode C) werden continu spectra opgenomen waarbij ionen geproduceerd werden met de chloorontladingsbron (DIS-Cl). Na 2 uur en 15 minuten dalen volgde een tweede plafond (periode D) van ongeveer 1 uur en 50 minuten. Tijdens dit plafond werd de PEIS-bron in werking gesteld. Het begintijdstip van periode E correspondeert met de scheiding van ballon en experiment waarna het toestel met parachutes naar beneden kwam. Het werd gerecupereerd in de omgeving van Rhodéz, ongeveer 200 km in vogelvlucht van de lanceerbasis.

Tijdens het openen van de pyrotechnische afsluitsystemen deed zich een probleem voor waarbij een deel van het geheugen van de microprocessor werd overschreven. Als gevolg hiervan kon geen gebruik meer worden gemaakt van de scripts voor de (semi-) automatische besturing van het instrument en moesten alle instructies individueel worden doorgestuurd. Een dergelijke manuele besturing gaat uiteraard veel trager dan een voorprogrammeerd uitvoeren der taken en het gevolg was dat minder spectra werden opgenomen waardoor de hoogteresolutie van de meetresultaten beperkt bleef.

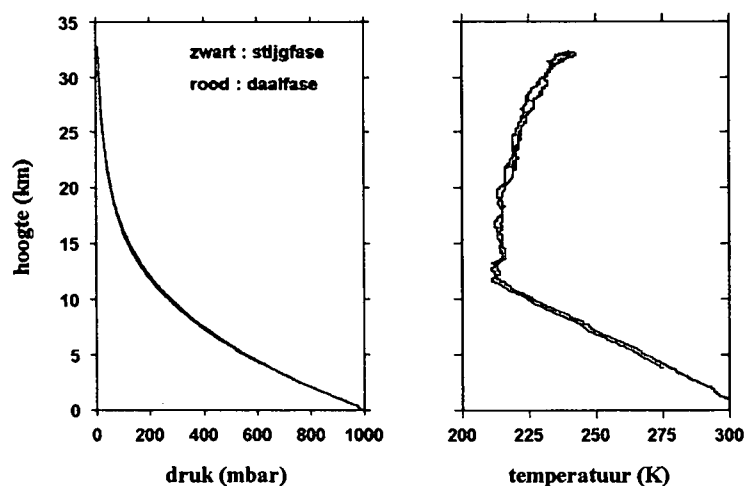
Niettemin werden in totaal 132 spectra geregistreerd : 11 ruisspectra, 10 pogingen tot het registreren van natuurlijke ionen (door het opdrijven van de gevoeligheid van de massaspectrometer), 76 spectra met de chloorontladingsbron (DIS-CL) (waarvan 12 volledige groepen (sets van 5 verschillende *itv*-waarden waarmee het volledige massagebied wordt bestreken) in de daalfase en 2 volledige in de tweede plateaufase). De PEIS-

ionenbron werd slechts tijdens het tweede plateau in werking gesteld en leverde 35 spectra op.

Het $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -debiet bij de 2 eerste groepen van 5 spectra bedroeg 200 sccm. Bij de volgende 12 groepen was dit 250 sccm. De hoogspanning over de DIS-Cl-bron bedroeg constant 1100 V hetgeen correspondeerde met een stroom door de ontlading van ongeveer 140 μA .

Ten gevolge van de lage temperaturen vertoonden de hoogspanningsvoedingen voor het massafilter stabiliteitsproblemen, hetgeen zich in de massaspectra specifiek uitte door verbreding en verschuiving van de massapijken. Aangezien dit niet leidde tot overlap van de massapijken van verschillende ionensoorten was er geen probleem voor de identificatie van de optredende ionen.

Tijdens de stijgfase werden de omgevings- en instrumentparameters (zie paragraaf 5.4) regelmatig gemeten en via telemetrie naar beneden gestuurd waar ze werden gevisualiseerd op het scherm van een UNIX-werkstation. Ten gevolge van het incident bij het openen van de afsluitsystemen gebeurden deze metingen voor de rest van de vlucht niet meer op regelmatige basis en daarom werd voor de verwerking van de gegevens gebruik gemaakt van de NSO-gegevens (*Nacelle de Servitude Opérationnelle*) van het CNES. Deze bevatten een GPS-meting (*Global Positioning System*) van de positie van het instrument en een meting van de buitendruk en van de buitentemperatuur met een tijdsresolutie van 10 seconden.

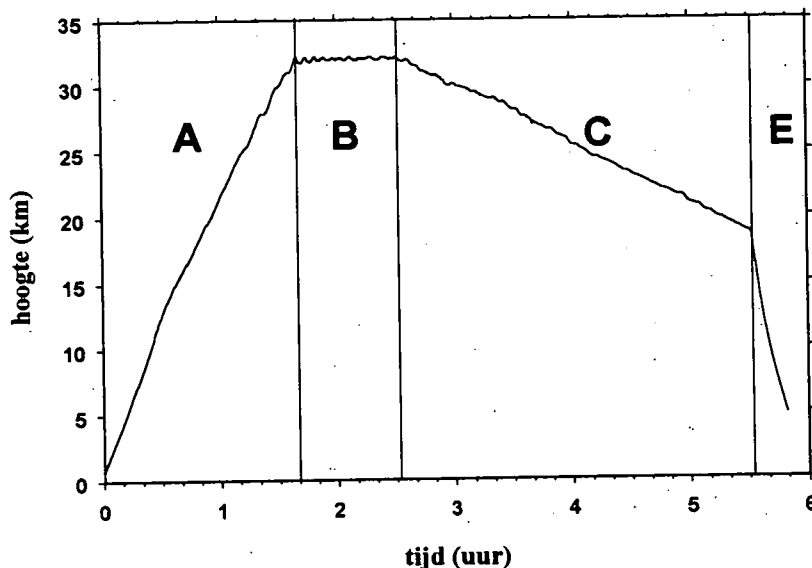


Figuur 6.2 : Variatie van de druk en de temperatuur met de hoogte zoals bekomen uit de NSO-gegevens van het CNES tijdens de ASA94-vlucht.

In figuur 6.2 wordt bij wijze van voorbeeld de omgevingsdruk en de omgevingstemperatuur voorgesteld in functie van de hoogte. Uit de voorstelling van de temperatuur in functie van de hoogte (rechts) kan afgeleid worden dat de lokale tropopause zich bevond op een hoogte van 12 km en dat de temperatuur er 212 K bedroeg.

6.1.2 León - 23 november 1995 (LEON95)

De tweede ballonvlucht van het MACSIMS-instrument die we hier zullen bespreken werd uitgevoerd op 23 november 1995. De lancering vond plaats op de luchtmachtbasis te La Virgen del Camino nabij León, Noord-Spanje (42°35'N; 5°38'W) onder de hoede van de INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) met behulp van het team en de lanceringsinfrastructuur van het CNES. Het instrument woog 422 kg en werd in de stratosfeer gebracht met behulp van een 100.000 m³ ballon met stuurventiel. Het tijdstip van lancering bedroeg 20.18 UT. Het vluchtprofiel wordt voorgesteld in figuur 6.3.



Figuur 6.3 : Profiel van de LEON95-ballonvlucht.

Zoals blijkt uit figuur 6.3 duurde de stijgfase (A) 1 uur en 40 minuten en het plafond (B) 50 minuten. Het instrument zakte van plafondhoogte (32 km) tot 19 km (65 mbar) aan een gemiddelde snelheid van 1,2 m s⁻¹ hetgeen correspondeerde met een efficiënte meetduur van 2 uur en 60 minuten (C). Na de daalfase werd het instrument onmiddellijk van

de ballon gescheiden (E) om te landen in de omgeving van Soria, op ongeveer 320 km ten westen van León.

De afsluitsystemen werden probleemloos geopend vooraleer het plafond werd bereikt. Ditmaal traden geen problemen op met de microprocessor en kon wel in automatische mode worden gewerkt. In totaal werden 563 massaspectra, 41 achtergrondspectra en 17 vluchttijdspectra geregistreerd tijdens de vlucht. Ondanks het alternerend gebruik van drie methodes voor ionenproductie werd een hoogteresolutie voor het afleiden van de HNO_3 -molfractie van ongeveer 500 m bekomen. Vanaf ongeveer 21 km traden er productieproblemen op met de DIS-Cl- en DIS-I-bronnen en daarom werden van dan af aan enkel nog massaspectra met de PEIS-bron opgenomen.

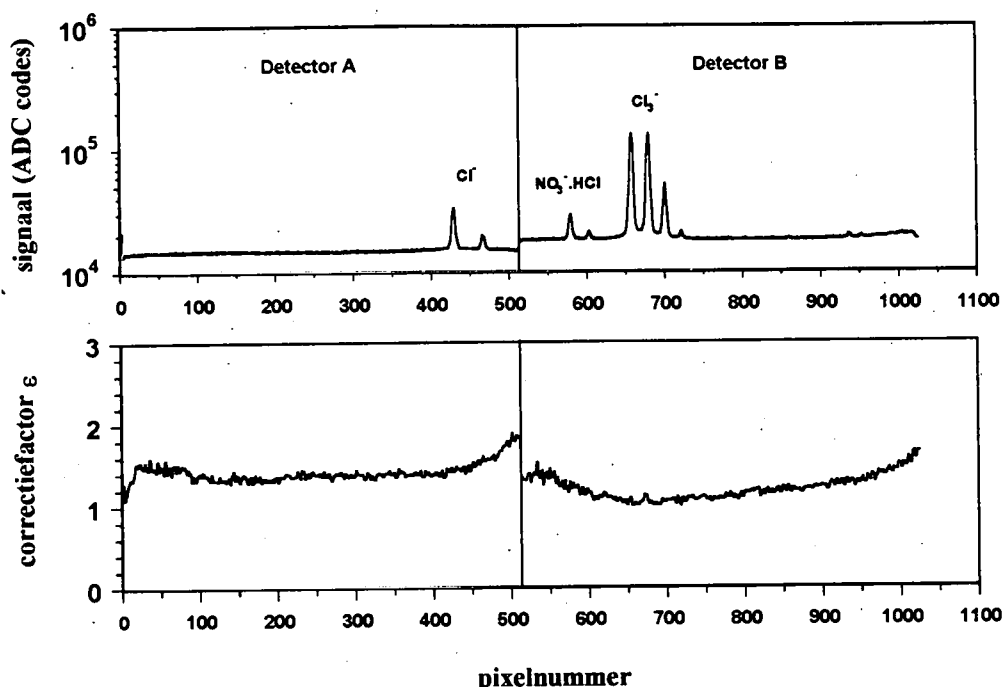
De omgevings- en instrumentparameters werden gedurende de ganse vlucht regelmatig geregistreerd en kwamen uitvoerig aan bod in de doctoraatsverhandeling van E. Neefs [NEE-96].

6.2 Resultaten van de vluchtspectra en afleiding van stratosferische HNO_3 -profielen.

Zoals reeds vermeld zullen enkel de resultaten bekomen met de chloorontladingsbron in dit werk worden behandeld.

6.2.1 Identificatie en kwantificatie van de massapieken.

In figuur 6.4 a wordt een typisch vluchtspectrum met de chloorontladingsbron voorgesteld dat opgenomen werd tijdens de LEON95-vlucht bij een hoogte van 31,8 km en bij een *itv*-waarde van 950 V. Om de relatieve intensiteit van de verschillende ionensignalen te bepalen moeten op de onbehandelde analoge spectra twee bewerkingen uitgevoerd worden. Vooreerst wordt het spectrum gecorrigeerd voor de ruisbijdrage. Vervolgens moet een correctie voor de inhomogeniteit van de detector doorgevoerd worden. Dit gebeurt door het voor ruis gecorrigeerde spectrum pixelsgewijze te vermenigvuldigen met het inhomogeniteitsspectrum (figuur 6.4 b) dat voor en na elke vlucht door het Bern-team wordt opgenomen in de CASYMS-ijkkamer (zie paragraaf 5.3.3).



Figuur 6.4 a (boven) : Typisch vluchtspectrum uit de LEON95-vlucht (#14274) bij een hoogte van 31,8 km, hetgeen overeenkomt met een druk van 8,52 mbar. Ionen worden geproduceerd met de chloorontladingsbron. De waarde voor de itv-spanning bedraagt 950 V.

Figuur 6.4 b (onder) : Inhomogeniteitsspectrum voor de detectorcondities van de LEON95-vlucht.

Aangezien het aantal spectra bekomen tijdens de ASA94-vlucht beperkt was, werd voor elk spectrum afzonderlijk voor alle optredende ionen (enkelvoudige of isotopenclusters) de begin- en eindpixelpositie bepaald. Voor elk ion werd vervolgens de som van de intensiteiten over alle pixels tussen begin- en eindpositie berekend. Voor de verwerking van de spectra uit de LEON95-vlucht werd gebruik gemaakt van een programma dat een gecombineerd Gauss-Lorentz-profiel fit aan elk van de pieken. Voor de deconvolutie van overlappende pieken wordt gebruik gemaakt van het Marquard-Levenberg algoritme. Het oppervlak onder het gefitte Gauss-Lorentz profiel dient als maat voor de intensiteit van de massapieken. Dit programma werd ontwikkeld door Neefs en wordt uitvoerig beschreven in zijn doctoraatsverhandeling [NEE-96].

Zoals reeds vermeld in hoofdstuk 5 zijn er vijf verschillende waarden voor de itv-spanning vereist om het volledige massabereik van de massaspectrometer te bestrijken :

950, 750, 513, 348 en 238 V. Het ionensignaal blijkt echter sterk afhankelijk te zijn van de ingestelde *itv*-waarde (zie paragraaf 5.5.2). Daar bepaalde ionen bij meerdere *itv*-waarden in het massaspectrum optreden correspondeert in hetgeen volgt de relatieve intensiteit van een ion steeds met het rekenkundig gemiddelde over de betreffende spanningswaarden van de *itv*-gecorrigeerde relatieve intensiteiten van dat ion.

6.2.1.1 Resultaten van de ASA94-vlucht

In de ASA94-vlucht werden 14 groepen bruikbare spectra met de chloorontladingsbron geregistreerd.

Drie groepen ionen konden worden onderscheiden :

Groep 1 : Ionen met een Cl⁻-kern :

Tot deze groep behoren Cl⁻ (35 en 37 u), Cl⁻.HCl (71, 73 en 75 u), Cl₃⁻ (105, 107, 109 en 111 u) en Cl⁻.H₂O (53 en 57 u).

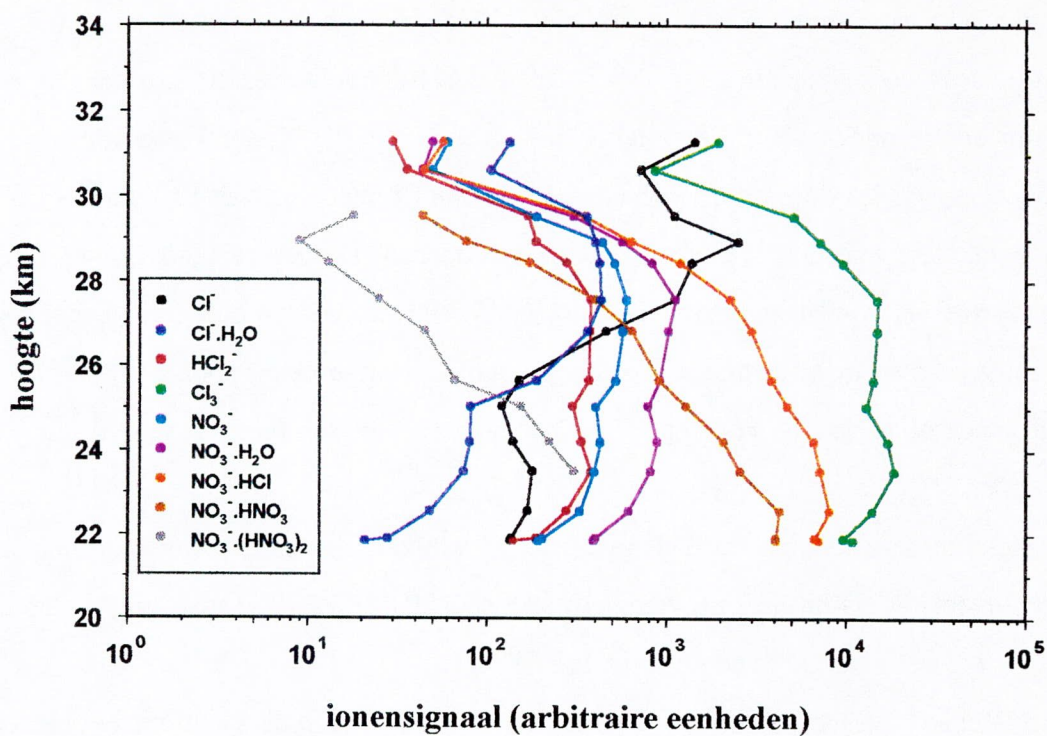
Groep 2 : Ionen met een NO₃⁻-kern :

Hiertoe behoren NO₃⁻ (62 u), NO₃⁻.H₂O (80 u), NO₃⁻.HCl (98 en 100 u), NO₃⁻.HNO₃ (125 u), NO₃⁻.(HNO₃)₂ (188 u).

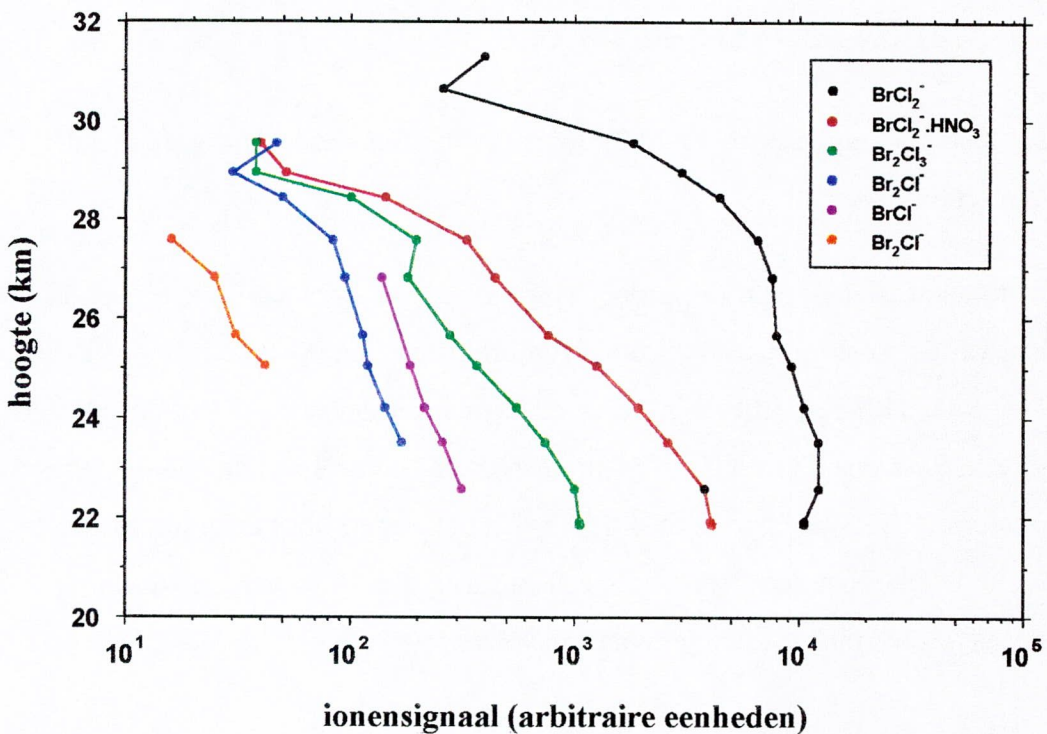
Groep 3 : Gemengde broom-chloor-ionen :

De ionen die deel uitmaken van deze groep werden geïdentificeerd als BrCl⁻ (114, 116 en 118 u), BrCl₂⁻ (149, 151, 153 en 155 u), Br₂Cl⁻ (193, 195, 197 en 199 u), Br₂Cl₂⁻ (228, 230, 232, 234 en 236 u), BrCl₂⁻.HNO₃ (212, 214, 216 en 218 u) en Br₂Cl₃⁻ (263, 265, 267, 269, 271 en 273 u).

In figuur 6.5 worden de relatieve intensiteiten van de pieken uit de eerste twee groepen voorgesteld in functie van de hoogte. De hoogte die in rekening gebracht wordt is het rekenkundig gemiddelde van de hoogtes waarbij de vijf verschillende spectra, die samen het volledige massagebied bestrijken, werden opgenomen. In figuur 6.6 worden de relatieve intensiteiten van de elementen van de gemengde broom-chloor-groep voorgesteld.



Figuur 6.5 : Relatieve intensiteiten van de ionen uit groep 1 en 2.



Figuur 6.6 : Relatieve intensiteiten van de ionen uit de gemengde broom-chloor-groep.

Uit de metingen in de laboratoriumopstelling bleek duidelijk dat Cl^- - en Cl_3^- -ionen werden geproduceerd in een $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -gasontlading. Gezien de hoge drukken en de niet verwaarloosbare concentraties aan Cl_2 ($1,7 \cdot 10^{11}$ à $1,8 \cdot 10^{11}$ moleculen cm^{-3} tussen 10 en 25 hPa) in de stromingsbuis zal bovendien een deel van de Cl_3^- -ionen buiten de bron geproduceerd worden door de drieliichaamsreactie van Cl^- met Cl_2 . Naast Cl^- en Cl_3^- blijken ook in mindere mate $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ op te treden. De aanwezigheid van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ionen is niet verwonderlijk gezien de grote molfractie van H_2O in de stratosfeer. Deze is vrij constant over de volledige stratosfeer en bedraagt ongeveer 4 ppm. In paragraaf 4.3 werd aangetoond dat $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ eveneens reageren met Cl_2 ter vorming van Cl_3^- -ionen.

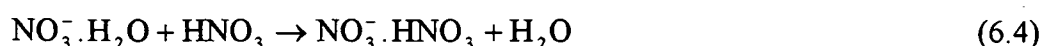
Opvallend in de vluchtspectra is de afwezigheid van het Cl_2^- -ion dat zowel in de laboratoriumopstelling als bij de testmetingen met het ballongedragen instrument steeds aanwezig was (weliswaar in mindere mate dan Cl^- en Cl_3^-).

Een mogelijke verklaring voor de aanwezigheid van $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ in de spectra is het optreden van volgende reacties van Cl^- en $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ met stratosferisch HCl :



Uit hoofdstuk 4 volgt dat reactie (6.2) doorgaat met een snelheidsconstante van $1,3 \cdot 10^{-9}$ $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Voor de aanwezigheid van de ionen uit groep 2 is er eveneens een eenvoudige verklaring. Uit de meetresultaten met de laboratoriumopstelling (zie hoofdstuk 4) volgt dat NO_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ respectievelijk de reactieproducten zijn van Cl^- en Cl_3^- met HNO_3 . Door de aanwezigheid van H_2O in de stratosfeer zal een deel van de NO_3^- -ionen worden omgezet tot $\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. Payzant et al. [PAY-72] bekwamen voor de associatiereactie van H_2O met NO_3^- -ionen een snelheidsconstante van $7,5 \cdot 10^{-29}$ $\text{cm}^6 \text{molecule}^{-2} \text{s}^{-1}$. Het $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ is het ionair reactieproduct van volgende reacties :





Voor de snelheidsconstante van reacties (6.3) en (6.4) bekwamen Fehsenfeld et al. een ondergrens van respectievelijk $1 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [FEH-75]. Möhler et al. vonden voor de snelheidsconstante van reactie (6.4) de waarde $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [MOH-91]. Uit dit werk volgt een benedengrens voor reactie (6.5) van $1,46 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Het optreden van $\text{NO}_3^- \cdot (\text{HNO}_3)_2$ is het gevolg van de drieliichaamsreactie van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ met HNO_3 .

De aanwezigheid van Br_nCl_m^- -ionen in de spectra was eerder onverwacht. Tijdens de testen met de ionenbron werd wel de aanwezigheid van een isotopencluster met massa's 149, 151, 153 en 155 u opgemerkt met dezelfde isotopenverhouding als BrCl_2^- , maar zekerheid omtrent de identiteit van de cluster kwam er pas tijdens de finale testen in Aire sur l'Adour waar ook kleine hoeveelheden Br^- (79 en 81 u) in de spectra opgemerkt werden. In tegenstelling tot de testen in Brussel was de relatieve intensiteit van BrCl_2^- -ionen in de finale testspectra en in de vluchtspectra veel groter. Dit is wellicht te wijten aan het feit dat net voor de finale testen de $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -fles werd vervangen door een voor de vlucht gereserveerde gasfles die blijkbaar meer broomhoudende onzuiverheden bevatte.

6.2.1.2 Resultaten van de LEON95-vlucht

Tijdens de LEON95-vlucht werden 26 volledige groepen van 5 spectra (corresponderend met *itv* 950, 750, 513, 348 en 238) opgenomen met de chloorontladingsbron in werking. In tegenstelling tot de ASA94-vlucht werd ditmaal een $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -gasmengsel met hogere concentratie (1000 ppm Cl_2 in Ar) gebruikt voor de productie van de bronionen.

De waargenomen ionen kunnen eveneens in drie groepen worden opgesplitst :

Groep 1 : Ionen met een Cl^- -kern :

Hiertoe behoren Cl^- , Cl_2^- , $\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$ en Cl_3^- . Uit figuur 6.7 volgt duidelijk dat Cl_3^- verreweg het belangrijkste bronion is en dat zijn concentratie zelfs bij de laagste drukken 10 keer groter is dan die van het tweede belangrijkste bronion Cl^- . In tegenstelling tot de ASA94-spectra is er een kleine bijdrage van Cl_2^- in de spectra.

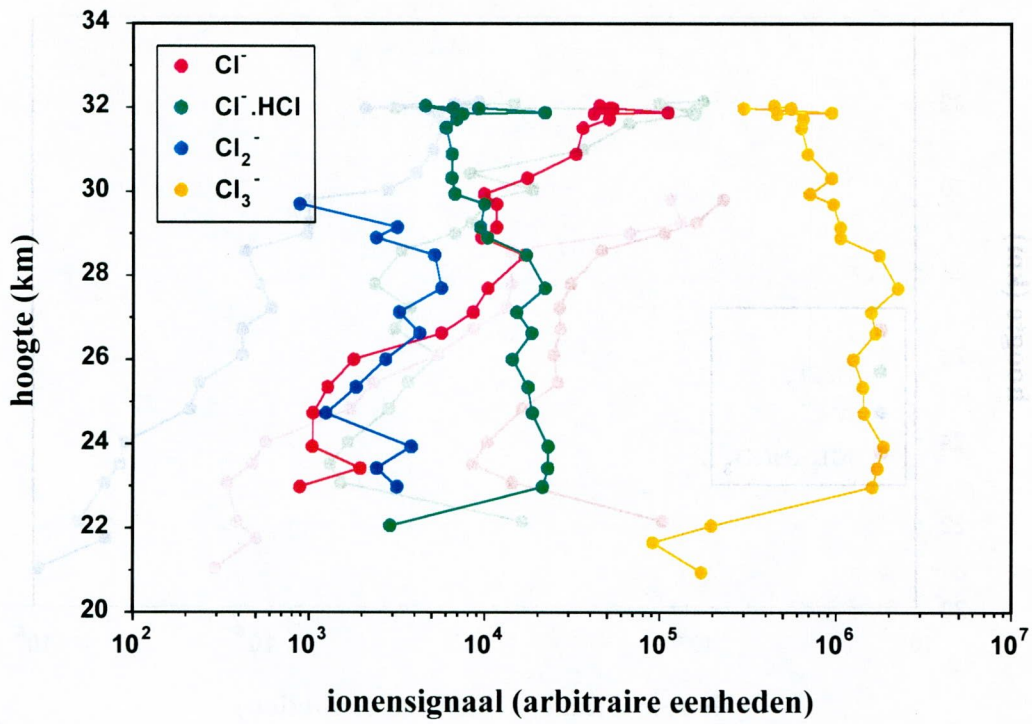
Groep 2 : De reactieproducten van ionen uit groep 1 met HNO₃ :

Naast de verwachte ionen die ook tijdens de ASA94-vlucht werden waargenomen (NO₃⁻, NO₃⁻.H₂O, NO₃⁻.HCl, NO₃⁻.HNO₃ en NO₃⁻.(HNO₃)₂) werden drie nieuwe ionen waargenomen die werden geïdentificeerd als Cl⁻.HCl.HNO₃ (134, 136 en 138 u), NO₃⁻.HCl.HNO₃ (161 en 163 u) en Cl₃⁻.HNO₃ (168,170,172 en 174 u). De relatieve intensiteiten van deze ionen worden voorgesteld in figuur 6.8.

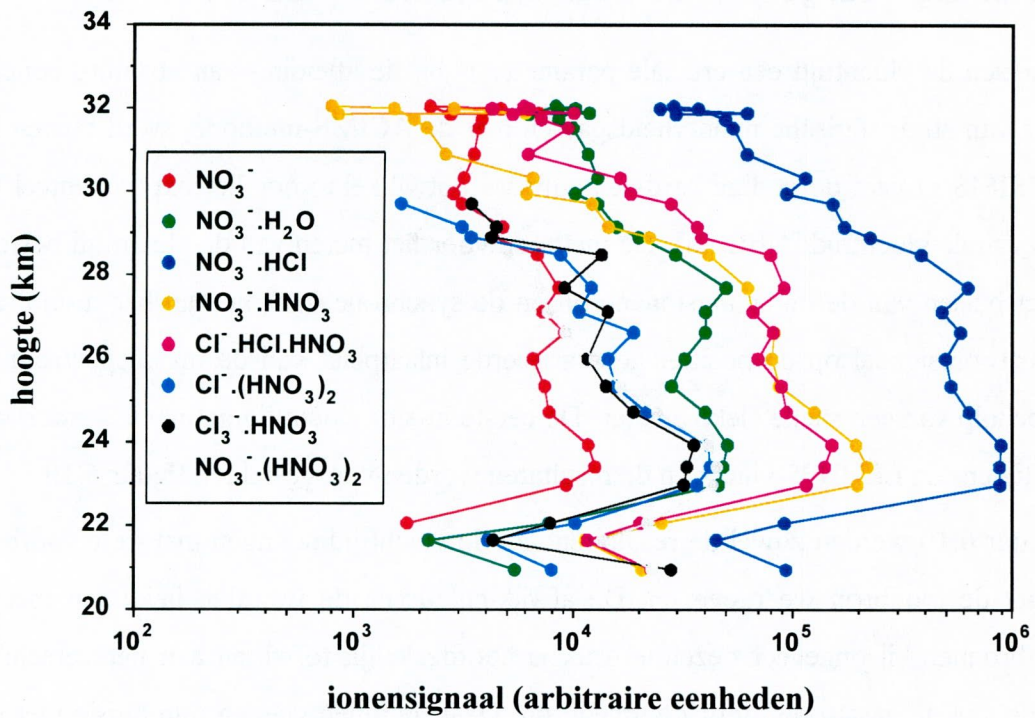
Groep 3 : De gemengde halogeenionen :

Het belangrijkste ion van deze groep is ICl₂⁻ (197, 199 en 201 u). De relatieve intensiteit van dit ion wordt steeds groter naarmate de druk in de stromingsbuis toeneemt en is op het einde van de vlucht (op 22 km hoogte) zelfs even groot geworden als Cl₃⁻. De aanwezigheid van ICl₂⁻ moet worden toegeschreven aan contaminatie van CH₃I in de bron tijdens de chloorontlading. Het continu spoelen van de bron met een inerte gasstroom blijkt niet voldoende te zijn om interferentie van de bronnen tegen te gaan. In een volgend ionenbronontwerp werden DIS-Cl en DIS-I dan ook volledig ontdebeld. Deze nieuwe configuratie werd met succes toegepast in de ballonvlucht van juni 1997 (Gap, Frankrijk) en de ICl₂⁻-bijdrage in de chloorspectra bleek sterk te zijn gereduceerd.

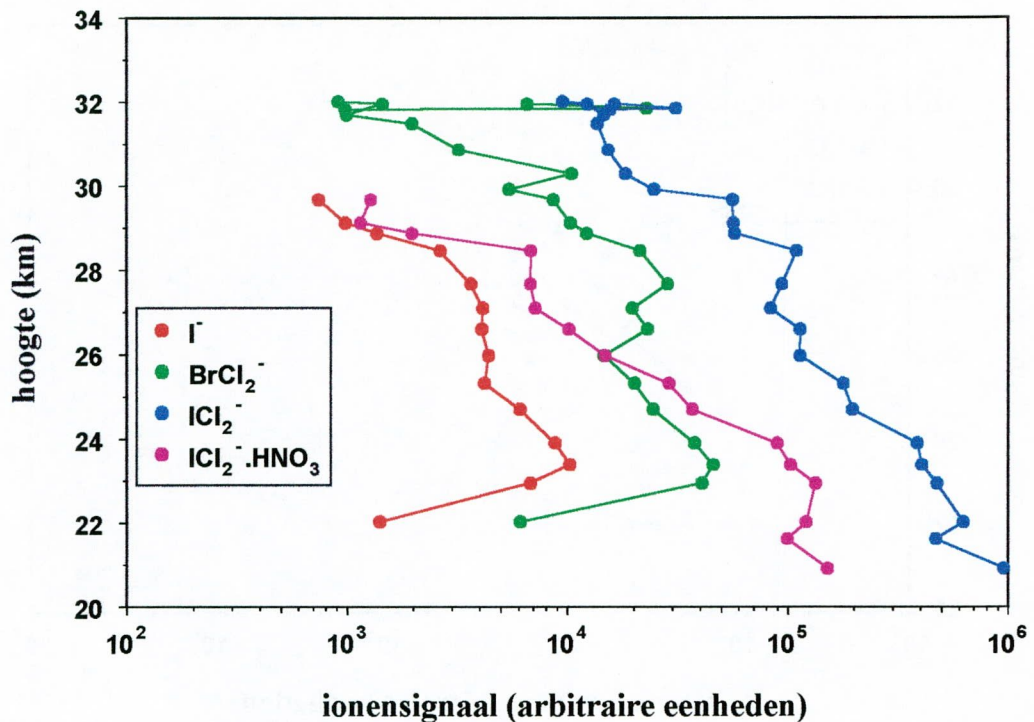
Naast ICl₂⁻ treden in mindere mate ook BrCl₂⁻ (149, 151, 153 en 155 u), ICl₂⁻.HNO₃ (260, 262 en 264 u) en I⁻ (127) op. De relatieve intensiteiten van de ionen van groep 3 worden voorgesteld in figuur 6.9.



Figuur 6.7 : Relatieve intensiteiten van de ionen uit groep 1.



Figuur 6.8 : Relatieve intensiteiten van de ionen uit groep 2.



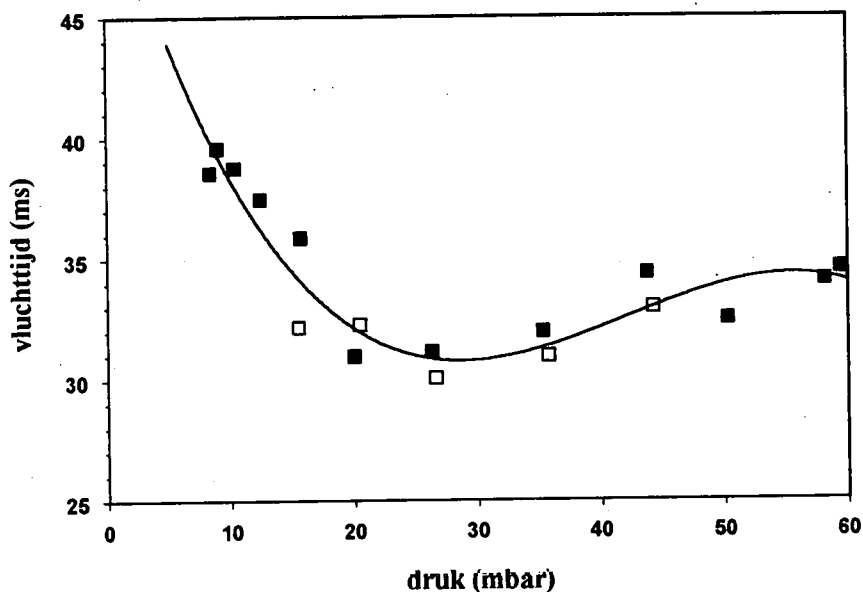
Figuur 6.9 : Relatieve intensiteiten van de ionen uit de gemengde halogeengroep.

6.2.2 In-situ metingen van de vluchttijd tijdens de LEON95-vlucht.

Aangezien de vluchttijd een cruciale parameter is bij de afleiding van absolute concentraties van stratosferische minderheidsgassen met de ACIMS-methode, werd binnen het MACSIMS-project de nodige hard- en software ontwikkeld voor het experimenteel bepalen van de vluchttijd [NEE-96]. De methode voor het meten van de vluchttijd bestond uit het pulsen van de ontladingsionenbron en de synchrone opname van het resulterend ionenstroomsignaal op de positief gepolariseerde inlaatplaat van de massaspectrometer met behulp van een snelle elektrometer. De eerste in-situ vluchttijdmetingen werden verricht tijdens de LEON95-vlucht en de resultaten worden voorgesteld in figuur 6.10.

In figuur 6.10 werden zowel de resultaten van de vluchttijdmetingen met de chloorbron als met de joodbron weergegeven. De afwijking tussen de waarden bekomen met de twee bronnen bij ongeveer dezelfde druk is hoofdzakelijk te wijten aan het verschil in waarde van de gasstroom door de ionenbron. Daar de ionen via een dun buisje met een inwendige diameter van 2 mm de stroombuis binnentreden zullen ze reeds een aanvangssnelheid hebben die groter is dan de snelheid van het draaggas. Hoe groter de gas-

stroom door de bron, hoe hoger de aanvangssnelheid en hoe kleiner bijgevolg de op de inlaatplaat geregistreeerde vluchttijd.



Figuur 6.10 : Resultaten van de in-situ vluchttijdmetingen tijdens de LEON95 vlucht. De open vierkantjes corresponderen met metingen waarbij de chloorontladingsbron werd gepulst. De volle vierkantjes corresponderen met het pulsen van de CH₃I-ionenbron. De vloeiende kromme is het resultaat van het fitten van een derdegraadskromme aan de experimentele punten.

Aangezien vluchttijdmetingen en de opname van massaspectra niet terzelfdertijd gebeurden, diende de waarde van de vluchttijd voor de hoogtes waar spectra voorhanden waren te worden geïnterpoleerd. Daarom werd voor de verdere verwerking van de resultaten aan de experimentele meetpunten een derdegraadskromme gefit :

$$\tau = 51,5 - 1,7 \times P + 0,046 \times P^2 - 0,00036 \times P^3 \quad (6.6)$$

waarbij τ en P respectievelijk worden uitgedrukt in ms en mbar.

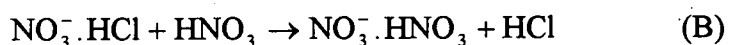
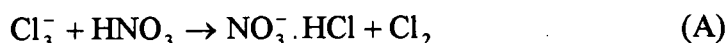
6.2.3 Methodes voor het afleiden van HNO₃-concentraties uit de spectra bekomen met de chloorontladingsbron

Voor de afleiding van de HNO₃-concentraties uit de spectra bekomen met de chloorontladingsbron zullen we in een eerste benadering uitgaan van de volgende onderstellingen :

1. Er is geen interactie tussen de chloorchemie en de gemengde halogeenionenchemie in de stromingsbuis.
2. De snelheidsconstanten van de ion-molecule-reacties die plaatsgrijpen in de stromingsbuis zijn onafhankelijk van de temperatuur. We komen hierop later terug (paragraaf 6.2.6)
3. Er wordt van uitgegaan dat alle ionen van groep 2 (ionen met een NO_3^- -kern) het resultaat zijn van ion-molecule-reacties met HNO_3 .

De HNO_3 -concentratie kan worden afgeleid op twee manieren :

Methode 1 : Uit figuur 6.5 blijkt dat Cl_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ respectievelijk de meest voorkomende ionen uit groep 1 en groep 2 zijn. Aangezien $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ het product is van Cl_3^- met HNO_3 zou men in eerste instantie de HNO_3 -concentratie kunnen afleiden op basis van volgende twee ion-molecule-reacties :



In de veronderstelling dat alle Cl_3^- werd gevormd in de bron, wordt de tijdsevolutie van $[\text{Cl}_3^-]$ en $[\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}]$ gegeven door :

$$\frac{d[\text{Cl}_3^-]}{dt} = -k_A [\text{Cl}_3^-] [\text{HNO}_3] \quad (6.7)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}]}{dt} = k_A [\text{Cl}_3^-] [\text{HNO}_3] - k_B [\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}] [\text{HNO}_3] \quad (6.8)$$

De oplossing voor $[\text{Cl}_3^-](t)$ en $[\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}](t)$ wordt gegeven door :

$$[\text{Cl}_3^-] = [\text{Cl}_3^-]_0 \exp(-k_A [\text{HNO}_3] t) \quad (6.9)$$

$$[\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}] = \frac{k_A [\text{Cl}_3^-]_0}{k_B - k_A} (\exp(-k_A [\text{HNO}_3] t) - \exp(-k_B [\text{HNO}_3] t)) \quad (6.10)$$

waarbij $[Cl_3^-]_0$ de concentratie van Cl_3^- is ter hoogte van de ionenbron. Door substitutie van vergelijking (6.9) in vergelijking (6.10) bekomt men voor de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis de volgende formule :

$$[HNO_3] = \frac{1}{(k_A - k_B) \times \tau} \ln \left[1 + \frac{k_A - k_B}{k_A} \times \frac{[NO_3^- \cdot HCl]}{[Cl_3^-]} \right] \quad (6.11)$$

waarbij $[NO_3^- \cdot HCl]$ en $[Cl_3^-]$ de ionenconcentraties zijn ter hoogte van de massaspectrometerinlaat (die uit de massaspectra worden afgeleid) en τ de gemeten reactietijd.

Methode 2 : De tweede methode bestaat erin om alle ionen uit groep 1 als bronionen (B^-) te beschouwen en alle ionen uit groep 2 als productionen (P^-). Gezien Cl_3^- het meest voorkomende ion is in groep 1 wordt voor de omzetting van groep1-ionen naar groep2-ionen de snelheidsconstante van Cl_3^- met HNO_3 in rekening gebracht.



De tijdsevolutie van $[B^-]$ wordt beschreven door de differentiaalvergelijking :

$$\frac{d[B^-]}{dt} = -k_A [B^-] [HNO_3] \quad (6.13)$$

met als oplossing :

$$[B^-] = [B^-]_0 \exp(-k_A [HNO_3] t) \quad (6.14)$$

waarbij $[B^-]_0$ de som van de concentraties van de bronionen ter hoogte van de ionenbron voorstelt. Aangezien bij de hoge drukken in de stratosfeer in eerste instantie diffusie van de ionen kan verwaarloosd worden, bekomt men uit formule (6.14) de volgende uitdrukking voor de stratosferische HNO_3 -concentratie :

$$[HNO_3] = \frac{1}{k_A \tau} \ln \left(1 + \frac{[P^-]}{[B^-]} \right) \quad (6.15)$$

Door de hoge Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis kunnen er wel nog Cl_3^- -ionen geproduceerd worden in de reactiezone door de drieliichaamsreactie van Cl^- met Cl_2 en door de reactie van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 . Bijgevolg zal de gemiddelde reactietijd van Cl_3^- -ionen kleiner zijn dan de vluchttijd τ van de ionen tussen de ionenbron en de massaspectrometerinlaat. De HNO_3 -concentratie, bekomen met methode 1, moet dus als een ondergrens voor de ware HNO_3 -concentratie beschouwd worden. Bovendien is de waarde voor k_B slechts een ondergrens voor de snelheidsconstante van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ met HNO_3 (zie paragraaf 4.2.2.2). Aangezien de HNO_3 -concentratie afgeleid met formule (6.11) toeneemt naarmate k_B groter wordt, kan de afgeleide concentratie met methode 1 ook vanuit dit standpunt als een ondergrens worden beschouwd. Er dient echter op gewezen te worden dat veranderingen van k_B zelfs tot waarden bijna gelijk aan k_A de afgeleide waarde voor $[\text{HNO}_3]$ slechts over 10 % doet stijgen.

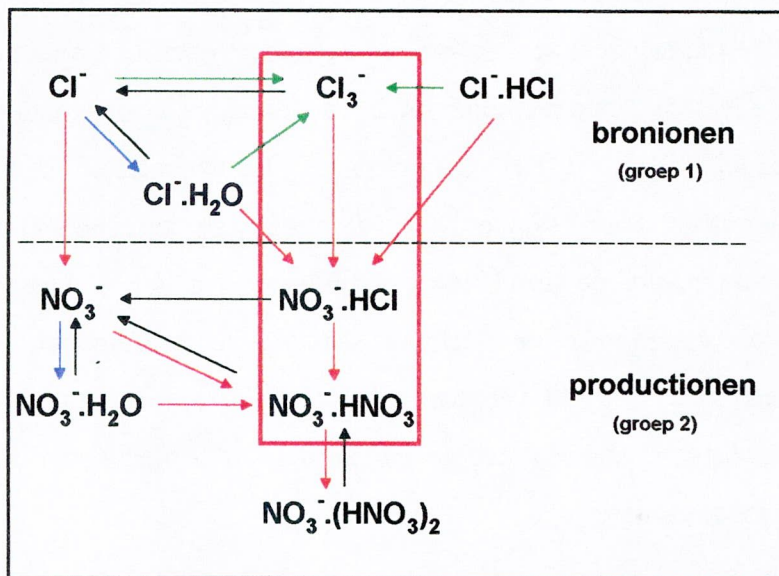
De HNO_3 -concentratie bekomen met de tweede methode kan daarentegen als een bovengrens worden beschouwd. In tabel 6.1 worden de snelheidsconstanten bijeengebracht van de reacties van alle ionen uit groep 1 met HNO_3 . Uit deze tabel volgt dat de snelheidsconstanten van Cl^- en $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ met HNO_3 groter zijn dan die van Cl_3^- met HNO_3 . Bijgevolg zal de effectieve snelheidsconstante voor de omzetting van alle bron- naar productionen iets groter zijn dan die van Cl_3^- met HNO_3 . Bijgevolg zal de ware HNO_3 -concentratie dan ook iets kleiner zijn dan de HNO_3 -concentratie die werd afgeleid uit formule (6.15). De maximale afwijking is gelijk aan het procentueel verschil tussen de grootste en de kleinste snelheidsconstante uit tabel 6.1 en bedraagt 20 %.

ionensoort	snelheidsconstante (/ $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Cl^-	3,1
$\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,9
$\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$	2,5
Cl_3^-	2,6

Tabel 6.1 : Snelheidsconstanten van de reacties van de bronionen met HNO_3 .

Methode 1 biedt nog twee voordelen t.o.v. methode 2 :

- Aangezien Cl_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ steeds in hetzelfde spectrum voorkomen en dus simultaan worden geregistreerd, is deze methode weinig onderhevig aan instabiliteiten van de ionenbron.
- Cl_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ vertonen slechts een klein massaverschil en eventuele massadiscriminatie kan bijgevolg verwaarloosd worden.



Figuur 6.11 : Schematische voorstelling van de afleidingsmethodes voor de stratosferische HNO_3 -molfractie. Rode, groene en blauwe pijlen wijzen op reacties met respectievelijk HNO_3 , Cl_2 en H_2O . Zwarte pijlen wijzen op botsingsdissociatie. De ionen in de rode rechthoek worden gebruikt in de eerste afleidingsmethode. Bron- en product-ionen uit de tweede afleidingsmethode werden gescheiden door een onderbroken lijn.

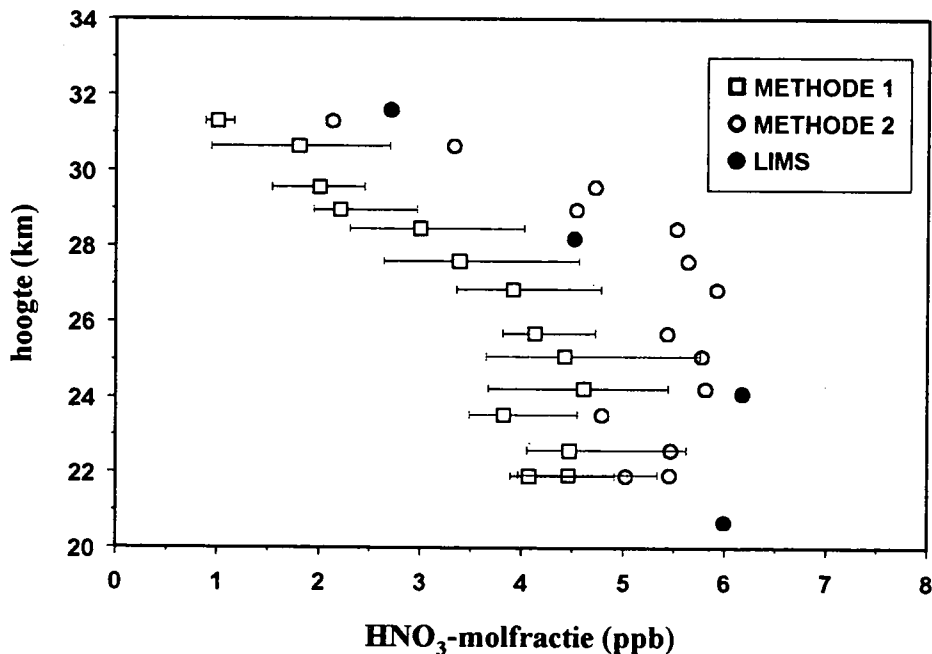
6.2.4 Stratosferische HNO_3 -hoogteprofielen

In de literatuur is het gebruikelijk om molfracties van stratosferische minderheidsgassen in plaats van absolute concentraties (aantal deeltjes per volume-eenheid) uit te zetten in functie van de hoogte. De molfractie wordt bekomen door de concentratie van het minderheidsgas te delen door de totale deeltjesdichtheid $[M]$. Deze laatste wordt uit de metingen van de druk P en temperatuur T met de NSO (Nacelle de Servitude Opérationnelle - zie hoofdstuk 5) bekomen via de formule :

$$[M] = \frac{P}{k_B \times T \times 10^4} \quad (6.16)$$

met k_B de constante van Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). De totale deeltjesdichtheid $[M]$ wordt hierbij uitgedrukt in molecules cm^{-3} , P in mbar en T in K.

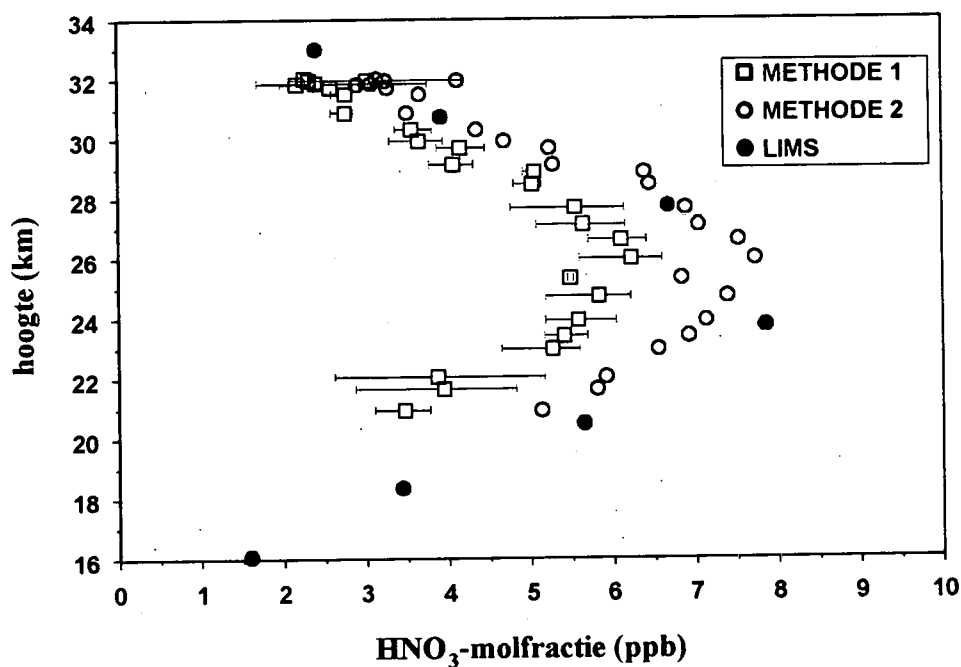
In figuur 6.12 wordt het HNO_3 -profiel voorgesteld dat werd bekomen uit de resultaten van de ASA94-vlucht. Vermits Cl_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ simultaan worden geregistreerd bij drie verschillende *itv*-waarden (950, 348 en 238 V) bekomt men voor elke groep van 5 spectra die het volledige massabereik van de spectrometer bestrijken drie waarden voor de HNO_3 -concentratie met de eerste methode. De open vierkantjes corresponderen met het rekenkundig gemiddelde van de drie HNO_3 -molfracties. De minimale en maximale waarden aangeduid door het klassieke symbool voor de foutenvlag corresponderen met de 2 extreme waarden bekomen bij de verschillende *itv*-waarden. Aangezien deze spectra zeer snel na elkaar worden opgenomen (de opnameduur voor één spectrum van 500 accumulaties bedraagt slechts 12 s) wordt verwacht dat de HNO_3 -concentratie constant blijft zodat deze “foutenvlaggen” ons een idee geven van de *itv*-afhankelijkheid op de nauwkeurigheid van de meetresultaten.



Figuur 6.12 : HNO_3 -profiel uit de ASA94-vlucht.

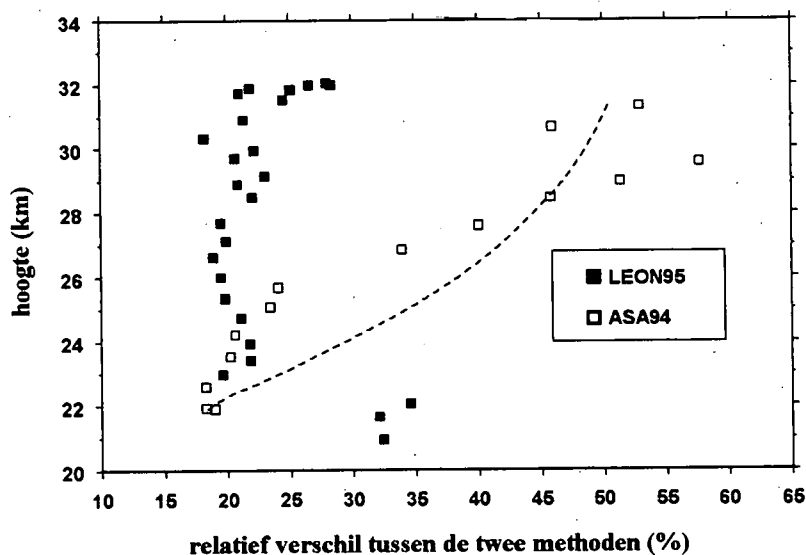
De open cirkeltjes corresponderen met de HNO_3 -molfractie die werd afgeleid met de tweede methode waarbij alle ionen van groep 1 worden omgezet in ionen van groep 2. De volle cirkels corresponderen met LIMS-metingen. Het LIMS-instrument (Limb Infrared Monitor of the Stratosphere, zie paragraaf 1.4) is een IR-radiometer die de thermische straling, uitgezonden door de atmosfeer, in zes kanalen tussen 6 en 16 μm detecteert [GIL-84]. LIMS bevond zich aan boord van de NIMBUS 7-satelliet. Metingen werden verricht van oktober 1978 tot eind mei 1979 en leverden hoogteprofielen voor de temperatuur en voor minderheidsgasconcentraties (O_3 , H_2O , HNO_3 , NO_2) op voor breedtegraden tussen 64 °Z en 84 °N. De LIMS-resultaten die hier werden voorgesteld [GIL-96] zijn zonale gemiddelden voor de maand mei die corresponderen met een breedtegraad van 40 °N en derhalve vergeleken kunnen worden met de resultaten van de ASA94-vlucht (43°42'N). Hoewel niet recent geven zij een goed beeld van de te verwachten HNO_3 -concentratie.

In figuur 6.13 wordt het HNO_3 -profiel bekomen met de chloorontladingsbron tijdens de LEON95-vlucht voorgesteld. De LIMS-data corresponderen met zonale gemiddelden bij 40 °N voor november 1978.



Figuur 6.13 : HNO_3 -profiel uit de LEON95-vlucht.

Zowel voor de ASA94- als voor de LEON95-vlucht zijn de resultaten, bekomen met methode 2, in zeer goede overeenstemming met de LIMS-waarden. De procentuele afwijking tussen de molfracties, bekomen met beide afleidingsmethodes, wordt voorgesteld in figuur 6.14. Herinneren we er nogmaals aan dat in de ASA94-vlucht een mengsel van 30 ppm Cl_2 in Ar werd gebruikt voor de productie van chloorionen terwijl dit in de LEON95-vlucht een mengsel van 1000 ppm Cl_2 in Ar betrof. Voor de LEON95-vlucht is de afwijking bijna constant 20 % over het volledig hoogtegebied, op de drie laagste meetpunten na. Voor de ASA94-vlucht varieert de afwijking van 50 % bij 32 km tot ongeveer 20 % bij 20 km. In figuur 6.14 werd eveneens het resultaat voorgesteld van een eenvoudig numeriek model, gebaseerd op de differentiemethode die werd uiteengezet in paragraaf 4.2.2.3.B, dat de reacties uit figuur 6.11 bevat. Hierbij werd ondersteld dat in de chloorontladingsbron enkel Cl^- -ionen werden geproduceerd en dat bijgevolg alle Cl_3^- -ionen in de stromingsbuis werden gevormd, hetzij via de drielichaamsreactie van Cl^- met Cl_2 , hetzij door de tweelichaamsreactie van $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ met Cl_2 . Voor de reactietijd en de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis werden de waarden uit de ASA94-vlucht in rekening gebracht.



Figuur 6.14 : Relatief verschil tussen de HNO_3 -molfracties afgeleid met de twee besproken methoden voor de ASA94- en de LEON95-vlucht. De onderbroken lijn werd bekomen aan de hand van een numeriek model waarbij werd ondersteld dat enkel Cl^- -ionen werden gevormd in de chloorontladingsbron en dat bijgevolg alle Cl_3^- -ionen in de stromingsbuis werden gevormd.

De invloed van H_2O op het reactieschema is van tweevoudige aard. Enerzijds zorgt water via $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ voor een katalytische omzetting van Cl^- in Cl_3^- -ionen met als resultaat een reactietijd voor de Cl_3^- -ionen die kleiner is dan de gemeten vluchttijd en een afgeleide HNO_3 -concentratie die te klein is. Anderzijds ondergaat $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ een snelle reactie met HNO_3 ter vorming van $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ (zie paragraaf 4.3.5) waardoor het effect van een te kleine HNO_3 -concentratie gedeeltelijk gecompenseerd wordt. Uit het model volgt dat verhogen van de Cl_2 -concentratie in de stromingsbuis (zoals in de LEON95-vlucht) niet noodzakelijk de afwijking tussen de HNO_3 -concentraties met de twee methodes sterk verkleint. De vorming van Cl_3^- in de stromingsbuis neemt wel toe, maar $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ verdwijnt veel sneller door reactie met Cl_2 dan het gevormd wordt, waardoor het vormingskanaal van $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ uit $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ wegvalt. Het kleine relatief verschil tussen de resultaten met beide methoden voor de LEON95-vlucht doet dan ook vermoeden dat het grootste deel van de Cl_3^- ionen in de ionenbron werd gevormd. Dit vermoeden wordt bevestigd door het feit dat de concentratie van Cl_3^- zelfs bij de laagste druk (op plafondhoogte) nog 10 keer groter is dan die van Cl^- . Met een snelheidsconstante van $3,6 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecu-}$
 $\text{le}^{-2} \text{ s}^{-1}$ voor de reactie van Cl^- met Cl_2 (4 maal de waarde afgeleid door Babcock et al. [BAB-82], zie paragraaf 4.2.2.3) en $2 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecu-}$
 $\text{le}^{-2} \text{ s}^{-1}$ voor de reactie van Cl^- met H_2O [FEH-74] en een reële waarde voor de chloorconcentratie in de stromingsbuis van $2 \cdot 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ (LEON95) wordt Cl^- bij 32 km immers slechts voor de helft omgezet tot Cl_3^- .

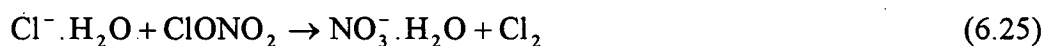
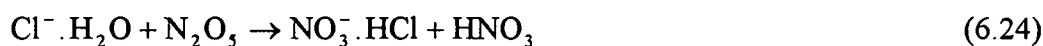
Benevens het gebruik van verschillende reactieschema's kan het verschil tussen de afgeleide HNO_3 -concentraties bepaald met de 2 methodes ook te wijten zijn aan een itv-effect. Voor de $[\text{HNO}_3]$ -waarden bekomen met methode 1 is de impact van dit effect in figuur 6.12 en 6.13 aangeduid door middel van foutenvlaggen. Voor de LEON95-vlucht kan eveneens een afschatting van het itv-effect op de HNO_3 -concentratie afgeleid met de tweede methode bekomen worden.

Lager dan 30 km is de bijdrage van Cl_3^- tot de bronionenfamilie immers groter dan 95 %. Bovendien maken $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ (het reactieproduct van Cl_3^- met HNO_3), $\text{NO}_3^-\cdot\text{HNO}_3$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$ (producten van secundaire reacties van $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ met HNO_3 en HCl) tussen 23 en 30 kilometer hoogte meer dan 90 % uit van de productionenfamilie. Deze drie productionen en Cl_3^- worden simultaan geregistreerd bij de itv-waarden 950 en 238 V.

De HNO₃-profielen bekomen uit spectra bij de *itv*-waarden 950 V en 238 V zijn gemiddeld respectievelijk 7 % hoger en 10 % lager dan het profiel dat werd voorgesteld in figuur 6.13 (methode 2). Dit is een systematische trend die niet kan toegeschreven worden aan statistische fluctuaties van het ionensignaal.

6.2.5 Invloed van andere reacties op de afleidingsmethoden

In paragraaf 6.3.2 werd ondersteld dat de ionen uit groep 1 enkel met HNO₃ reageren ter vorming van ionen uit groep 2. In werkelijkheid kunnen echter ook de volgende reacties een rol spelen :



Reactie (6.17) werd bestudeerd in het laboratorium door Davidson et al. [DAV-78] en gaat door met een snelheidsconstante van $9,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Voor de reactie van Cl⁻ met ClONO₂ zijn in de literatuur twee meetwaarden voorhanden : $9,2 \pm 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [HAA-94] en $1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [WIN-97].

De reacties van Cl₃⁻ met N₂O₅ en ClONO₂ werden tot hiertoe nog niet bestudeerd. Bijgevolg kan niet met zekerheid gezegd worden of ze optreden en wat de eventuele reactieproducten zijn. Indien we onderstellen dat NO₃⁻ het reactieproduct is (er werden immers geen andere mogelijke productionen voor deze reacties waargenomen in de vluchtspc-

tra), dan zijn reacties (6.19) en (6.20) beiden exotherm en bedraagt de reactie-enthalpie respectievelijk $-5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $-33,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hierbij werden voor de vormingsenthalpie van N_2O_5 , ClONO_2 en ClONO_2 respectievelijk de waarden $11,3$, $12,6$ en $26,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ gebruikt [HAM-78]. Voor de vormingsenthalpieën van Cl_3^- en NO_3^- werden respectievelijk $-300,4$ [ROB-79b] en $-307,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [DAV-77] gebruikt.

Viggiàno bestudeerde de associatiereactie van HCl aan $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ in functie van de temperatuur ($173 \rightarrow 228 \text{ K}$) bij lage druk ($0,35 \text{ hPa}$) in een SIFT opstelling [VIG-84] en bekwam voor de reactie van NO_3^- met HCl (reactie 6.21) de volgende uitdrukking voor de snelheidsconstante (met N_2 als buffergas) :

$$k = 5,22 \times 10^{-28} \left(\frac{300}{T} \right)^{2,62} \quad (\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (6.26)$$

Bij de temperaturen waarbij de *in situ* metingen werden uitgevoerd ($\cong 240 \text{ K}$) geeft dit een waarde van $9,5 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Voor zover we konden nagaan werd reactie (6.22) tot op heden nog niet bestudeerd. Reactie (6.23) werd waargenomen door Robbiani et al. [ROB-79a] maar de snelheidsconstante werd niet gemeten.

Reactie (6.24) werd gemeten door Johnson et al. en de snelheidsconstante bedraagt $8,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [JOH-80].

De reactie van $\text{Cl} \cdot \text{D}_2\text{O}$ met ClONO_2 werd recent bestudeerd door Wincel et al [WIN-97]. De snelheidsconstante bedraagt $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bij 200 K en $0,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bij 170 K en het reactieproduct is $\text{NO}_3^- \cdot \text{D}_2\text{O}$. Er wordt verondersteld dat de reactie van $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ met ClONO_2 een analoog gedrag vertoont.

N_2O_5 en ClONO_2 zijn twee belangrijke reservoïrgassen uit de familie van de stikstofoxiden en vertonen een maximale concentratie 's nachts daar fotodissociatie het belangrijkste destructieproces is voor deze verbindingen. Uit recente spectroscopische metingen volgt dat de ClONO_2 -molfractie bij gemiddelde breedtegraden in de noordelijke hemisfeer tussen 20 en 30 km hoogte 's nachts varieert van $0,5 \text{ ppb}$ tot $1,5 \text{ ppb}$ [JOH-96]. Emissiespectroscopische metingen van N_2O_5 in de tweede helft van de nacht leiden tot

waarden voor de N_2O_5 -molfractie tussen 24 en 36 km die variëren van 0,73 ppb tot 1,53 ppb [KUN-88]. De stratosferische HCl-molfracties variëren tussen 0,8 ppb en 1,5 ppb bij respectievelijk 20 en 30 km hoogte [NAT-91].

Een goede afschatting maken van de invloed van N_2O_5 , $ClONO_2$ en HCl op de afleiding van de HNO_3 -molfractie is zeer moeilijk omwille van diverse redenen :

- het niet gekend zijn van de verhouding $[Cl_3^-]/[Cl^-]$ ter hoogte van de ionenbron.
- de grote onzekerheid op de snelheidsconstanten van de reacties van Cl^- met Cl_2 en H_2O in lucht bij stratosferische temperaturen.
- het niet voorhanden zijn van waarden voor de snelheidsconstanten van een aantal cruciale ion-molecuule-reacties (bvb. (6.19) en (6.20)).

Daarom beperken we ons hier tot een aantal kwalitatieve beschouwingen :

Aangezien de reacties met N_2O_5 en $ClONO_2$ van de bronionen Cl^- , Cl_3^- en $Cl^- \cdot H_2O$ (reacties (6.17→6.20), (6.24), (6.25)) resulteren in een toename van de concentraties van de productionen zal de HNO_3 -concentratie, afgeleid met methode 2, duidelijk te hoog zijn. Het afgeleide profiel blijft dus een geldige bovengrens. Reacties met stratosferisch HCl ((6.21), (6.22) en (6.23)) resulteren enkel in een onderlinge omzetting van bronionen in bronionen en van productionen in productionen en hebben bijgevolg geen impact op de afleiding met methode 2.

De invloed van N_2O_5 , $ClONO_2$, HCl en eventuele andere minderheidsgassen op methode 1 is echter zeer moeilijk in te schatten en kan enkel goed begrepen worden aan de hand van een theoretisch model dat alle optredende reacties in rekening brengt. Om redenen die hierboven werden opgesomd kan deze studie op dit moment echter nog niet worden doorgevoerd.

6.2.6 Invloed van de temperatuur op de afgeleide HNO_3 -concentraties

Bij de afleiding van de HNO_3 -concentraties werd gebruik gemaakt van de snelheidsconstanten van Cl_3^- en $NO_3^- \cdot HCl$ met HNO_3 die werden bepaald in de laboratoriumopstelling bij kamertemperatuur. Gezien de temperaturen waarbij de *in situ* metingen werden ver-

richt echter varieerden tussen 215 en 240 K dient te worden nagegaan hoe deze snelheidsconstanten afhangen van de temperatuur. In paragraaf 2.3 hebben we reeds opgemerkt dat de snelheidsconstante voor de reactie van ionen met moleculen met een permanent elektrisch dipoolmoment (zoals HNO_3) toeneemt met dalende temperatuur. Voor ion-molecule-reacties die doorgaan aan de botsingslimiet kan de temperatuursafhankelijkheid van de snelheidsconstante worden bekomen met behulp van de theorie van Su en Chesnavich (formule (2.11)). Van alle theorieën ter bepaling van de botsingslimiet biedt deze de beste overeenkomst met experimentele gegevens over een uitgebreid temperatuursgebied. De bepaling van de botsingsconstante vereist de kennis van het elektrisch dipoolmoment μ_D en de polariseerbaarheid α van HNO_3 . Het elektrisch dipoolmoment bedraagt $7,25 \cdot 10^{-30}$ C.m [NEL-67]. De polariseerbaarheid is niet gekend maar een aannemelijk interval voor α is $(3-10) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [HUE-96b]. Tijdens de ballonvluchten varieerde de temperatuur in het gebied waar metingen werden verricht tussen 210 en 240 K. Met behulp van de formule van Su en Chesnavich bekomt men dat de snelheidsconstante van Cl_3^- met HNO_3 , afhankelijk van de waarde voor de polariseerbaarheid, 10 tot 20 % hoger ligt dan die bij kamertemperatuur. De HNO_3 -molfractie afgeleid met methode 2 zal dan bijgevolg 10 tot 20 % lager liggen dan voorgesteld in figuur 6.12 en figuur 6.13.

6.2.7 Bespreking van de fout op de HNO_3 -molfractie bekomen met de DIS-CI-bron

Een nauwkeurige analyse van de fout op de HNO_3 -molfracties bekomen met de PEIS-bron is niet evident, zodat we ons zullen beperken tot de bespreking van de mogelijke foutenbronnen. Hierbij wordt een onderscheid gemaakt tussen de reproduceerbaarheid en de nauwkeurigheid van de meetresultaten.

6.2.7.1 Reproduceerbaarheid van de meetresultaten

In de onderstelling dat de ionenproductie constant is gedurende de opnametijd van een massaspectrum (22 ms voor de ASA94-spectra en 11 ms voor de LEON95-spectra) wordt de reproduceerbaarheid van een in-situ meting van de HNO_3 -molfractie bepaald

door de statistische fluctuatie van het detectorsignaal en de statistische fout op de vluchttijdmeting.

De statistische fout op het detectorsignaal wordt bepaald door de statistische fout op het aantal ionen dat op de detector invalt tijdens de meetperiode en de fout op de versterkingsfactor (*gain*) van de detector die 10 % bedraagt (Reinhard, persoonlijke mededeling). Voor het belangrijkste bron- en product- Cl_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ bedraagt het aantal op de detector invallende ionen per meettijd minimaal 800. De fout op het detectorsignaal (de vierkantswortel uit het aantal tellingen) bedraagt dus maximaal 3,5 %. De reproduceerbaarheid van het quotiënt van de concentraties van product- tot bronionen wordt bijgevolg voornamelijk bepaald door de fout op de versterkingsfactor van de detector en bedraagt 15 %.

De statistische fout op de vluchttijdmeting wordt bepaald door de duur van het stuur-signaal van de ionenbron en bedraagt maximaal 5 %.

6.2.7.2 Nauwkeurigheid van de meetresultaten

Voor het bepalen van de nauwkeurigheid van de HNO_3 -molfractie bekomen met de DIS-Cl-bron moeten de volgende factoren in rekening worden gebracht :

- *de spreiding op de afgeleide HNO_3 -concentraties als gevolg van het itv-effect*

Deze spreiding kan geschat worden uit de afleiding van de HNO_3 -concentratie met methode 1 uit spectra corresponderend met verschillende *itv*-waarden (950, 348 en 238 V). Een maat voor de nauwkeurigheid als gevolg van dit *itv*-effect wordt in de figuren 6.12 en 6.13 voorgesteld door de foutenvlaggen (methode 1) op de HNO_3 -molfracties. De gemiddelde fout bedraagt 15 %.

- *de temperatuursafhankelijkheid*

Zoals reeds besproken werd in paragraaf 6.3.5 neemt de snelheidsconstante van ion-molecule-reacties, waarbij de molecule een permanent elektrisch dipoolmoment heeft, toe met dalende temperatuur. Daar de snelheidsconstanten die gebruikt werden bij de afleiding van de HNO_3 -molfracties gemeten zijn bij kamertemperatuur zal het ware HNO_3 -profiel iets lager liggen dan het afgeleide profiel. Uit de theorie van Su en Chesnavich volgt dat deze discrepantie 10 à 20 % kan bedragen; voor een nauwkeuriger bepaling van

deze afwijking is er echter een meting vereist van de snelheidsconstante bij lagere temperatuur.

- *de meetfout op de gebruikte snelheidsconstanten*

De fout op de snelheidsconstante k_A van de reactie van Cl_3^- met HNO_3 bedraagt 15 %.

De fout op de ondergrens voor de snelheidsconstante k_B van de reactie van $NO_3^- \cdot HCl$ met HNO_3 bedraagt 18 %.

- *de fout op de ionenvluchttijd*

Bij de afleiding van de HNO_3 -molfractie werd het tijdsverschil tussen de start van de ionenbronstuurpuls en de top van het stroomsignaal op de inlaatplaat als maat beschouwd voor de vluchttijd van de ionen tussen ionenbron en inlaatplaat. Uit vergelijkende metingen die werden beschreven in paragraaf 5.6.2 volgt dat de vluchttijd van de ionen op de as van de stromingsbuis (gedetecteerd door de elektronenvermenigvuldiger en geregistreerd d.m.v. een *multichannelscaler*) maximaal 15 % afwijkt van deze afgeleid uit de top van het stroomsignaal op de inlaatplaat. Als fout op de vluchttijd van de ionen wordt bijgevolg 15 % genomen.

Rekening houdend met de fout op de vluchttijd, de meetfout op de snelheidsconstante en de reproduceerbaarheid van de verhouding $[P^-]/[B^-]$ varieert de fout op de HNO_3 -concentratie afgeleid met methode 2 afhankelijk van de hoogte tussen 30 en 40 %.

6.3 Vergelijking van de HNO_3 -molfracties bekomen met de DIS-Cl-bron met resultaten van de PEIS-bron en literatuurwaarden.

Zoals vermeld in paragraaf 5.2.2 werd in het vluchtinstrument eveneens een foto-elektrische ionenbron (PEIS) geïmplementeerd. Deze is gebaseerd op de ionisatie van de stratosferische luchtstroom.

De belangrijkste ionen die werden waargenomen in de spectra met de PEIS-bron zijn CO_3^- , $CO_3^- \cdot H_2O$, $CO_3^- \cdot (HNO_3)_n$ ($n=1,2$), $NO_3^- \cdot (H_2O)_n$ ($n=0,1,2$) en $NO_3^- \cdot (HNO_3)_n$ ($n=1,2$).

De afleiding van de HNO_3 -molfractie zoals uitgevoerd door Guimbaud [GUI-97] steunt op volgend reactieschema :



waarbij ondersteld wordt dat de bronionen R^- ($CO_3^- + CO_3^- \cdot H_2O$) met HNO_3 reageren tot productionen met een CO_3^- -kern ($P_{CO_3^-}$) en dat de productionen met een NO_3^- -kern ($P_{NO_3^-}$) afkomstig zijn van de reactie van R^- met andere stratosferische minderheidsgassen (ASM). Uit de oplossing van de differentiaalvergelijkingen die de tijdsevolutie van reacties (6.27) en (6.28) beschrijven, wordt door Guimbaud de volgende formule afgeleid voor de berekening van de HNO_3 -molfractie :

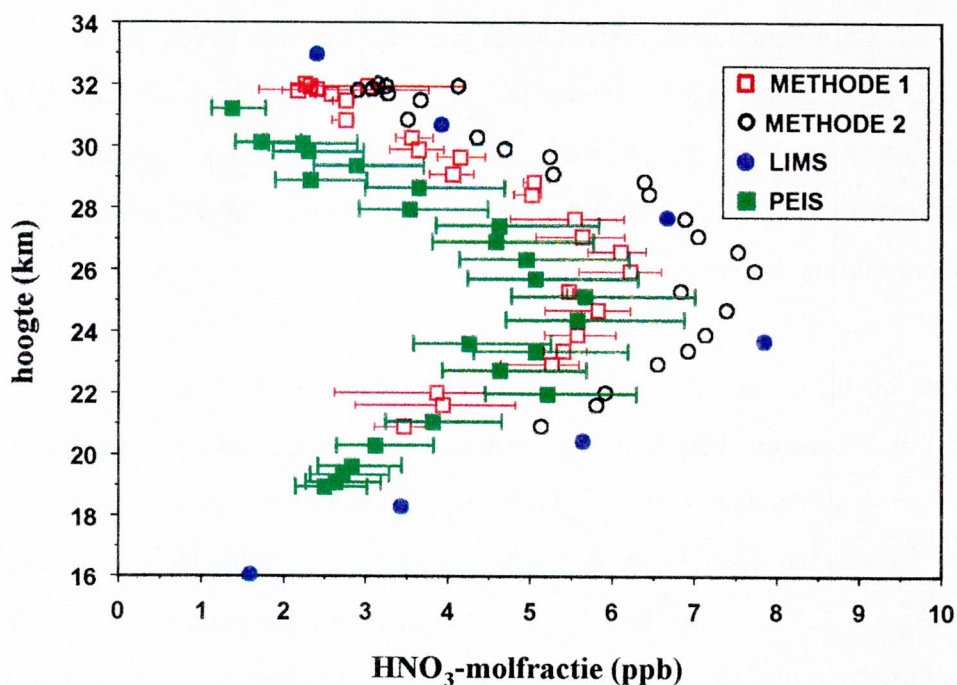
$$[HNO_3] = \frac{1}{[M]k\tau \left(1 + \frac{[P_{NO_3^-}]}{[P_{CO_3^-}]} \right)} \ln \left(1 + \frac{[P_{CO_3^-}] + [P_{NO_3^-}]}{[R^-]} \right) \quad (6.29)$$

waarbij $[M]$ de deeltjesdichtheid van de stratosferische lucht voorstelt (molecules cm^{-3}), τ (s) de vluchttijd van de ionen in de stromingsbuis en k de snelheidsconstante van de reactie van R^- met HNO_3 ($k = 2,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$), gemeten bij temperaturen tussen 212 en 222 K.

In figuur 6.15 worden de HNO_3 -profielen voorgesteld die werden bekomen tijdens de LEON95-vlucht met de DIS-Cl-bron (beide methodes) en de PEIS-bron.

De totale onzekerheid op het HNO_3 -profiel met de PEIS-bron, zoals berekend door Guimbaud, varieert tussen -35 en +41 %. Hierbij wordt rekening gehouden met de onzekerheid op de intensiteit van de ionen en met de fout op de betrokken snelheidsconstanten.

De PEIS- en de DIS-Cl waarden komen binnen de foutmarges (PEIS : -35 à +40 % ; DIS-Cl : 30 à 40 % (methode 2)) overeen.



Figuur 6.15 : HNO_3 -molfractie in functie van de hoogte uit metingen met de DIS-Cl-bron (beide methodes) en de PEIS-bron voor de LEON95-vlucht. Ook de LIMS-gegevens zijn op de figuur aangeduid. De foutenvlaggen op de PEIS-gegevens zijn het gevolg van de onzekerheid op de ionensignalen. De fout op de LIMS-gegevens bedraagt 30 à 40 % [GIL-84].

Beide profielen vertonen de verwachte vorm met een maximale HNO_3 -molfractie van 5 tot 8 ppb tussen 24 en 26 km. Deze vorm wordt bepaald door de snelheid waarmee het productieproces voor HNO_3 in de stratosfeer :



en de verliesprocessen :



doorgaan. Naast reacties (6.31) en (6.32) is ook transport naar de troposfeer gevolgd door precipitatie een belangrijk verliesproces voor stratosferisch HNO_3 .

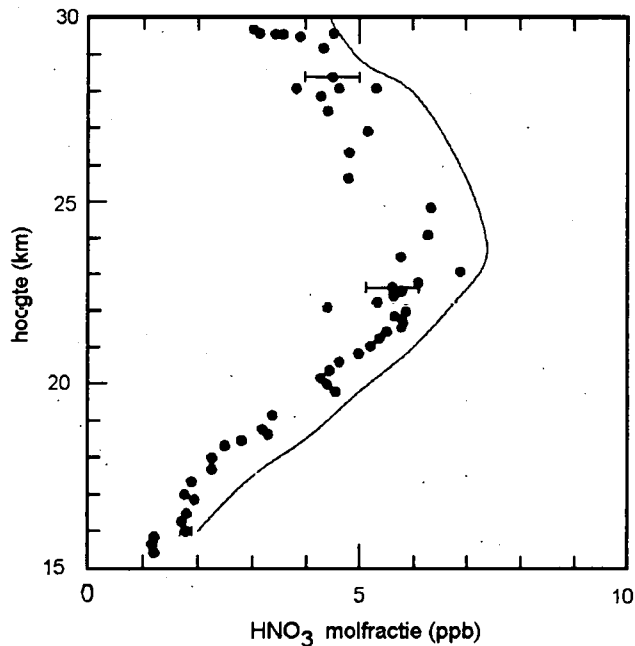
Sinds de eerste metingen van stratosferische HNO_3 -concentraties door Murcray et al. in 1968 [MUR-68] werden door verschillende groepen verticale HNO_3 -molfractieprofielen in de stratosfeer gemeten met behulp van zowel ballongedragen als satellietgedragen instrumenten. Hoewel de meeste methodes die hierbij werden aangewend optisch van aard zijn, werd ook gebruik gemaakt van filtertechnieken [LAZ-74] en sedert kort chemische-ionisatie-massaspectrometrie [ARN-89].

Aangezien de HNO_3 -molfractieprofielen variëren met de breedtegraad en het seizoen [GIL-96], is een vergelijking van onze metingen met bestaande profielen slechts zinvol indien deze onder dezelfde omstandigheden werden gemeten. Eén van de meest recente profielen die hieraan voldoen werd bekomen tijdens een ballonvlucht in oktober 1994 vanuit Aire sur l'Adour met het ACIMS-instrument van Arnold et al. [ARN-96] en wordt voorgesteld in figuur 6.16. De overeenkomst met onze resultaten is zeer behoorlijk. De maximale HNO_3 -molfractie treedt op bij 24 km en bedraagt er ongeveer 6 ppb.

Satellietwaarnemingen [RIN-94] hebben recent aangetoond dat de vulkaanuitbarsting van de Mount Pinatubo in 1991 aanleiding gaf tot een tijdelijke verhoging van de stratosferische HNO_3 -concentraties. Dit is een gevolg van de sterk verhoogde sulfaataërosolconcentraties na de vulkaanuitbarsting ten gevolge van de uitstoot van grote hoeveelheden SO_2 door de vulkaan, en van de heterogene conversie van N_2O_5 naar HNO_3 aan het oppervlak van deze sulfaataërosols. Daar de karakteristieke tijd voor het uitsterven van de verhoogde aërosolconcentraties ongeveer 9 maanden bedraagt (D. Fussen, persoonlijke mededeling), kan verwacht worden dat deze verhoogde HNO_3 -concentratie bij onze metingen in mei 1994 en november 1995, niet meer merkbaar zal zijn.

In figuur 6.15 zijn eveneens resultaten van het LIMS-satellietinstrument [GIL-96] voorgesteld overeenkomend met dezelfde breedtegraad en hetzelfde seizoen. Hoewel niet recent (1978) is dit de enige dataset voor stratosferische HNO_3 -concentraties die gespreid is in tijd en ruimte en die werd opgenomen in een periode van onverstoorde aërosolconcentraties. Uit de figuur volgt dat, al naargelang de gebruikte methode, onze profielen samenvallen of lager liggen dan de LIMS-profielen, hetgeen het vermoeden dat het Pinatubo-effect effectief reeds uitgestorven is steunt.

Meer recente globale datasets voor HNO_3 over langere periodes, bekomen met behulp van instrumenten op de Amerikaanse UARS-satelliet (CLAES, MLS, ISAMS) en op de Japanse ADEOS-satelliet (ILAS) lenen zich niet tot vergelijking met onze resultaten daar zij hetzij metingen hebben verricht onder omstandigheden van verhoogde aerosolconcentraties, hetzij enkel metingen hebben verricht bij hoge breedtegraden om in de polaire vortex te kunnen meten.



Figuur 6.16 : Verticaal HNO_3 -molfractieprofiel bekomen door Arnold et al. in oktober 1994 in Aire sur l'Adour [ARN-96].

6.4 Conclusie

Verticale profielen van stratosferische HNO_3 -concentraties werden bekomen door gebruik te maken van een chloorontladingsbron (DIS-Cl) waarbij voornamelijk Cl^- , Cl_3^- en gemengde halogeenionen werden geproduceerd. Deze profielen waren het resultaat van twee ballonvluchten van het MACSIMS-instrument.

Twee methoden worden gebruikt voor het afleiden van de HNO_3 -concentraties uit de *in situ* metingen :

- de eerste methode is gebaseerd op een reactieschema waarbij enkel de reacties van Cl_3^- en $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ met HNO_3 in rekening worden gebracht. Daar er echter nog productie van Cl_3^- -ionen in de stromingsbuis kan plaatsvinden moet de HNO_3 -concentratie afgeleid met deze methode als een ondergrens beschouwd worden.

- de tweede methode is gebaseerd op een globale conversie van ionen met een Cl-kern naar ionen met een NO_3^- -kern door reactie met HNO_3 . Voor deze omzetting wordt de snelheidsconstante van Cl_3^- (het bronion met de hoogste concentratie) met HNO_3 in rekening gebracht. De HNO_3 -concentratie, afgeleid met deze methode, moet als een bovengrens beschouwd worden.

Uit de resultaten van de LEON95-vlucht volgt dat het verschil tussen de profielen bekomen met de twee methodes afneemt naarmate meer Cl_3^- -ionen in de bron worden gevormd. Voor de ASA94-vlucht varieert dit verschil van 20 tot 50 % al naar gelang de hoogte. Voor de LEON95-vlucht waar de Cl_2 -concentratie in de ionenbron (en bijgevolg ook in de stromingsbuis) meer dan 15 keer groter is dan in de ASA94-vlucht, bedraagt het verschil constant 20 % over het volledig hoogtegebied. Een betere nauwkeurigheid op de afgeleide HNO_3 -concentratieprofielen zou men waarschijnlijk kunnen bekomen met een bron die uitsluitend Cl_3^- -ionen produceert.

Bij de gebruikte afleidingsmethoden werd ondersteld dat mogelijke reacties van de bronionen met andere minderheidsgassen als N_2O_5 , ClONO_2 en HCl geen grote fout induceren op de afgeleide HNO_3 -concentraties. Voor de LEON95-vlucht, waar de Cl_3^- -concentratie meer dan 95 % van de totale bronionenconcentratie uitmaakt, wordt niet verwacht dat de invloed van deze gassen groot zal zijn. Een nauwkeurige analyse van deze foutenbron vereist echter een theoretisch model waarin alle optredende reacties in rekening worden gebracht. Bij gebrek aan een aantal cruciale parameters kan deze studie op dit moment nog niet worden uitgevoerd.

Bovendien werd bij de afleiding gebruik gemaakt van snelheidsconstanten die in de laboratoriumopstelling werden gemeten bij kamertemperatuur. Een meer nauwkeurige bena-

dering vereist dan ook metingen van de betrokken snelheidsconstanten bij stratosferische temperaturen.

In de LEON95-vlucht werd simultaan een HNO_3 -concentratieprofiel bekomen met de PEIS-ionenbron. Deze bron steunt op de productie van CO_3^- - en $\text{CO}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ionen door ionisatie van de stratosferische luchtstroom en de reactie van deze ionen met HNO_3 waarbij $\text{CO}_3^-\cdot\text{HNO}_3$ -ionen worden gevormd. Onze profielen komen binnen de meetfout overeen met het HNO_3 -profiel dat door de groep van het LPCE uit de PEIS-spectra werd afgeleid.

Bovendien vertonen onze profielen bekomen met de tweede afleidingsmethode, zowel voor de ASA94- als voor de LEON95-vlucht, een goede overeenkomst met LIMS-profielen bij dezelfde breedtegraad en in hetzelfde seizoen.

Hieruit kan worden besloten dat, ondanks de vrij ingewikkelde ionenchemie, het gebruik van een chloorontladingsbron in het ballongedragen instrument heeft geleid tot de afleiding van betrouwbare HNO_3 -profielen.

SAMENVATTING, CONCLUSIES EN PERSPECTIEVEN

In het kader van het MACSIMS-project werd in het Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie, in samenwerking met het *Physikalisches Institut* van de Universiteit van Bern (PIUB) en het *Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement* (LPCE) van het *Centre National de Recherches Spatiales* in Orléans, een ballongedragen instrument ontwikkeld voor de meting *in situ* van minderheidsgassen in de stratosfeer door middel van actieve chemische-ionisatie-massaspectrometrie (ACIMS). Deze techniek is gebaseerd op het doorgaan van selectieve ion-molecule-reacties in een stromingsreactor gekoppeld aan een ballongedragen massaspectrometer.

Om de haalbaarheid van vooropgestelde ACIMS-reactieschema's voor het afleiden van minderheidsgasconcentraties na te gaan en om nieuwe reactieschema's te ontwikkelen werd eveneens een *flowing afterglow*-opstelling gebouwd. Met deze laboratoriumopstelling kan informatie bekomen worden over de ionaire reactieproducten en de snelheidsconstante van ion-molecule-reacties in de gasfase bij kamertemperatuur en in het drukgebied tussen 0,6 en 2,7 mbar.

Om de laboratoriumopstelling te valideren werden in eerste instantie de reacties van de halide-ionen Br^- , I^- en F^- met Cl_2 bestudeerd. Uit de zeer goede overeenkomst tussen de gemeten snelheidsconstanten en waarden vermeld in de literatuur door diverse auteurs, werd de opstelling geschikt bevonden voor het uitvoeren van kinetische metingen.

Een eerste doelstelling van het MACSIMS-instrument betrof de simultane meting van stratosferische HNO_3 - en N_2O_5 -concentraties. Hiervoor werd een reactieschema vooropgesteld dat steunt op het gebruik van ionenbronnen die alternerend Cl^- - en I^- -ionen produceren. De ionenbronnen die het best voldeden aan de specifieke vereisten van een ballongedragen instrument waren gebaseerd op een gasontlading in respectievelijk een $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ - en een $\text{Ar}+\text{CH}_3\text{I}$ -mengsel en worden in hetgeen volgt aangeduid met de benaming DIS-Cl (*Discharge Ion Source - Chlorine*) en DIS-I (*Discharge Ion Source -*

Iodine). In deze ionenbronnen werden naast atomaire halide-ionen (Cl^- , I^-) echter ook steeds polyhalide-ionen (Cl_n^- , I_n^- ; $n = 2, 3$) gevormd.

Om de invloed van de productie van polyhalide-ionen op het vooropgestelde reactieschema na te gaan werden in een eerste fase de reacties van Cl_2^- en Cl_3^- met HNO_3 (snelheidsconstanten k_2 en k_3) bestudeerd. Zuiver HNO_3 werd bekomen door vacuüm-distillatie van een $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -mengsel en werd in de laboratoriumopstelling binnengebracht via een speciaal daartoe ontwikkeld verdunningssysteem. Daar dit systeem niet toeliet om absolute gekende hoeveelheden HNO_3 in de stromingsreactor binnen te brengen, werden aanvankelijk relatieve snelheidsconstantenmetingen verricht. Hierbij werd de uit de literatuur bekende reactie van Cl^- met HNO_3 als referentiereactie gebruikt (snelheidsconstante k_1). De reacties werden eveneens onderzocht bij hogere drukken (4 - 20 mbar) in de laboratoriumconfiguratie van de ballongedragen opstelling.

Uit de massaspectra, bekomen in deze studies, kon worden afgeleid dat $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ het ionair product van de reactie van Cl_3^- met HNO_3 is. De aard van het reactieproduct verzekert het selectief karakter van deze reactie voor ACIMS-doeleinden. Van alle stratosferische stikstofhoudende verbindingen kan immers enkel HNO_3 in voldoende mate met Cl_3^- reageren ter vorming van $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$.

Door het gebruik van een $\text{Ar} + \text{Cl}_2$ -mengsel in de ionenbron was het ionenmoeder-gas Cl_2 in relatief grote concentraties aanwezig in de stromingsreactor. Daarom werd aan de hand van een theoretisch model de mogelijke invloed van de drielichaamsreactie $\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{Cl}_3^- + \text{M}$ op de bepaling van de snelheidsconstantenverhoudingen k_2/k_1 en k_3/k_1 bestudeerd. Hoewel dit model geen kwantitatieve verklaring bood voor bepaalde afwijkende meetwaarden voor k_2/k_1 en k_3/k_1 , verklaarde het wel de waargenomen trends in de meetresultaten. Bovendien werd aan de hand van een eenvoudig experiment, ondersteund door een theoretisch model, nagegaan dat $\text{NO}_3^- \cdot \text{HCl}$ niet reageert met Cl_2 en dat de metingen van k_3/k_1 bijgevolg niet door een eventuele inverse reactie werden verstoord.

In de loop van dit onderzoek werd in de literatuur een tweede waarde voor de snelheidsconstante van de reactie van Cl^- met HNO_3 gemeld die een factor 1,75 afweek van de voorheen gepubliceerde waarde. Wegens het belang van deze snelheidsconstante voor onze metingen drong een derde, onafhankelijke absolute meting zich op. Een dergelijke meting vereist de kennis van de HNO_3 -concentratie in de stromingsreactor. Daarom werd tussen het HNO_3 -verdunningskamertje en de stromingsreactor een absorptiecel gemonteerd waarin de HNO_3 -concentratie werd bepaald uit de afname van het lichtsignaal bij een golflengte van 186 nm (geproduceerd door een D_2 -lamp en geselecteerd met behulp van een monochromator) en de kennis van de absorptie-werkzame-doorsnede van HNO_3 voor licht met die golflengte. Wegens het behoud van deeltjesflux kan de HNO_3 -concentratie in de stromingsbuis dan worden afgeleid uit de HNO_3 -concentratie in de absorptiecel, en uit de drukken in en de totale gasstromen door de absorptiecel en de stromingsreactor. Het optisch absorptiesysteem zelf werd vooraf gevalideerd door de absorptie-werkzame-doorsnede van dichlorodifluoromethaan te controleren in het golflengtegebied tussen 185 en 201 nm.

Onze metingen van de snelheidsconstante van de reactie van Cl^- met HNO_3 , bekomen met de aangepaste opstelling, werden uitgevoerd binnen een zo groot mogelijk drukinterval. De resultaten vertoonden geen uitgesproken drukafhankelijkheid en leverden een gemiddelde snelheidsconstante op die nauwelijks 10 % afweek van de meest recent gepubliceerde waarde.

In het licht van de oorspronkelijke doelstellingen van het MACSIMS-project (gebruik van I^- -ionen voor N_2O_5 -detectie) werden ook de reacties van I_n^- ($n=1, 2, 3$) met HNO_3 bestudeerd. Hierbij werd de reactie van CO_3^- met HNO_3 als referentiereactie gebruikt. Uit deze studie volgt dat de reacties van I_n^- -ionen met HNO_3 nauwelijks tot niet doorgaan en bijgevolg niet storend zijn voor het reactieschema ter bepaling van stratosferische N_2O_5 -concentraties.

Parallel met de laboratoriummetingen werden met het MACSIMS-instrument een aantal ballonvluchten uitgevoerd. In een eerste, technologische vlucht werd een $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -ontladingsbron (DIS-Cl) gebruikt voor de productie van Cl_n^- -ionen en een fotoelektrische ionenbron (PEIS) voor de productie van CO_3^- -aggregaten. Uit de *in situ* massaspectra bekomen met de DIS-Cl-bron bleek echter dat de familie van ionen met een

Cl⁻-kern, behalve Cl⁻ en Cl₃⁻, eveneens Cl⁻.H₂O- en Cl⁻.HCl-ionen bevatte. Om een beter inzicht te krijgen in het geheel van de reacties die plaatsvinden in de stromingsreactor tijdens de stratosferische experimenten werden daarom in de laboratoriumopstelling ook de reacties bestudeerd van Cl⁻.H₂O- en Cl⁻.HCl-ionen met Cl₂ (het ionenmoedergas) en HNO₃, en van Cl⁻.H₂O met HCl.

Voor de vorming van Cl⁻.H₂O- en Cl⁻.HCl-ionen werd gebruik gemaakt van een speciaal hiertoe ontwikkelde hoge-druk-ionenbron waardoor hydratatie van Cl⁻-ionen in de stromingsreactor zelf vermeden werd.

Uit deze studie volgde dat Cl⁻.H₂O- en Cl⁻.HCl-ionen snel reageren met Cl₂ waarbij Cl₃⁻-ionen worden gevormd. Gezien de vrij grote Cl₂-concentratie in de stromingsbuis is, na hydratatie van de Cl⁻-bronionen, de reactie van Cl⁻.H₂O met Cl₂ de tweede stap in één van de omzettingsmechanismen van Cl⁻-ionen naar Cl₃⁻-ionen in de stromingsreactor van het stratosferisch experiment. Een ander omzettingsmechanisme is de rechtstreekse drieliichaamsreactie van Cl⁻ met Cl₂.

Gebruik makend van de resultaten uit de laboratoriumstudies werd voor twee ballonvluchten van het MACSIMS-instrument (ASA94, LEON95) een hoogteprofiel van de HNO₃-molfractie (tussen 22 en 32 km) afgeleid uit de *in situ* spectra met de chloorontladingsbron, de reactietijd van de ionen en een *in situ* meting van de druk en de temperatuur.

Voor de afleiding van het hoogteprofiel werden twee methodes aangewend. Een eerste methode is gebaseerd op een reactieschema waarin enkel de reacties van Cl₃⁻ en NO₃⁻.HCl in rekening gebracht worden. Daar uit de resultaten van de laboratoriummetingen volgt dat er eventueel nog productie van Cl₃⁻-ionen in de stromingsbuis kan plaatsvinden, waardoor de gemiddelde reactietijd van de Cl₃⁻-ionen kleiner is dan de experimenteel bepaalde vluchtijd, kan de HNO₃-concentratie afgeleid met deze methode als een ondergrens beschouwd worden. De tweede methode is gebaseerd op een globale conversie van ionen met een Cl⁻-kern naar ionen met een NO₃⁻-kern door reactie met HNO₃. Voor deze omzetting wordt de snelheidsconstante van Cl₃⁻ (het bronion met de hoogste concentratie) in rekening gebracht. Daar deze snelheidsconstante kleiner is dan die van de reactie van andere leden van de bronionenfamilie (Cl⁻, Cl⁻.H₂O) met HNO₃,

kan de HNO_3 -concentratie afgeleid met deze methode als een bovengrens beschouwd worden.

In de LEON95-vlucht werden eveneens spectra bekomen waarbij CO_3^- en $\text{CO}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -bronionen werden geproduceerd door ionisatie van de stratosferische lucht met de PEIS-bron. Uit deze spectra werd door het LPCE-team eveneens een verticaal profiel van de HNO_3 -molfractie afgeleid.

Voor de LEON95-vlucht is er een goede onderlinge overeenkomst tussen de verticale HNO_3 -molfractieprofielen bekomen met de twee afleidingsmethoden, deze bekomen met de PEIS-bron en bestaande literatuurwaarden (LIMS-profielen). Hieruit kan worden besloten dat de ontwikkelde chemische-ionisatiemethode geschikt is voor het afleiden van betrouwbare HNO_3 -concentraties.

Vergelijking van de resultaten met de DIS-Cl bron uit de twee ballonvluchten leidt tot de conclusie dat de discrepantie tussen de HNO_3 -molfracties afgeleid met beide methodes kleiner wordt naarmate de Cl_3^- -bijdrage tot de bronionenfamilie groter wordt. De ontwikkeling van een ionenbron die enkel Cl_3^- -ionen produceert zou dan ook kunnen leiden tot een eenvoudiger ionenchemie en een nauwkeuriger bepaling van de HNO_3 -concentraties.

Sedert de aanvang van de werkzaamheden is gebleken dat het oorspronkelijk voorgestelde reactieschema voor de simultane meting van HNO_3 - en N_2O_5 -concentraties met de DIS-Cl- en de DIS-I-bron veel ingewikkelder is dan aanvankelijk gedacht en dat de bijkomende studie van een aantal ion-molecule-reacties vereist is. Niettemin resulteerde de haalbaarheidsstudie van dit reactieschema in een selectieve chemische-ionisatiemethode voor de afleiding van stratosferische HNO_3 -concentraties. De resultaten bekomen met deze methode bevestigen de gangbare theorieën over de stratosferische chemie omtrent HNO_3 en het herstel van de ongestoorde HNO_3 -concentraties na de mogelijke verstoringen in de stratosfeer teweeggebracht door de uitbarsting van de Pinatubo-vulkaan in juni 1991.

De bruikbaarheid van het MACSIMS-instrument in internationale meetcampagnes vereist echter de simultane meting van diverse minderheidsgassen. Uit de in situ spectra met de DIS-I-bron volgt dat de ion-molecule-chemie in de stromingsreactor zeer gecompliceerd is en dat deze bron, mits het bestuderen en in rekening brengen van een aantal storende nevenreacties, enkel kan leiden tot de afleiding van een gewogen gemiddelde van de stratosferische N_2O_5 - en ClONO_2 -concentraties. Recent werd echter een nieuwe ionenbron ontwikkeld waarmee voornamelijk CF_3O^- -ionen worden geproduceerd. Uit de literatuur blijkt immers dat het gebruik van CF_3O^- -bronionen kan leiden tot de simultane bepaling van stratosferische HNO_3^- , ClONO_2^- en HCl -concentraties. Een eerste ballonvlucht (Gap, juni 1997) waarbij deze nieuwe bron in het MACSIMS-instrument was geïmplementeerd, leverde bevredigende resultaten op. In de toekomst zullen dan ook de nodige inspanningen worden verricht om de CF_3O^- -ionenbron te optimaliseren.

REFERENTIES

- [ACK-75] Ackerman M., Fontanella J.C., Frimout D., Girard A., Louisnard M., Muller C.
Planet. Sp. Sci. 23, 651-660 (1975)
- [ADA-75] Adams N.G., Church M.J., Smith D.
J. Phys. D, 8, 1409 (1975)
- [AIM-83] Aïmediou P.
Planet. Space Sci. 31, 743-748 (1983)
- [AME-94] Amelynck C., Fussen D., Arijs E.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 133, 13-28 (1994)
- [AME-97] Amelynck C., Arijs E., Neefs E., Nevejans D., Schoon N., Barassin A., Catoire V., Guimbaud C., Labonette D., Fink H.P., Jenzer U., Kopp E., Luithardt W.
aanvaard voor publicatie in de Proceedings van het *Fourth European Symposium on Stratospheric Ozone Research*, Schliersee, Bavaria, 23-26 september 1997.
- [ARI-78] Arijs E., Ingels J., Nevejans D.
Nature 271, 642 (1978)
- [ARI-80] Arijs E., Nevejans D., Ingels J.
Nature 288, 684 (1980)
- [ARI-81] Arijs E., Nevejans D., Frederick P., Ingels J.
Geophys. Res. Lett. 8, 121 (1981)
- [ARI-83a] Arijs E., Nevejans D., Ingels J.
Nature 303 (5915), 314-316 (1983)
- [ARI-83b] Arijs E., Nevejans D., Ingels J., Frederick P.
Geophys. Res. Lett. 10, 329 (1983)
- [ARI-83c] Arijs E., Nevejans D., Ingels J., Frederick P.
Planet. Space Sci. 31, 1459-1464 (1983)
- [ARI-84] Arijs E., Nevejans D., Ingels J.
Adv. Space Res. 4, 19-28 (1984)

- [ARI-85] Arijs E., Nevejans D., Ingels J., Frederick P.
J. Geophys. Res. 90, 5891-5896 (1985)
- [ARI-86] Arijs E., Brasseur G.
J. Geophys. Res. 91, 4003-4016 (1986)
- [ARI-87] Arijs E., Nevejans D., Ingels J.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 81, 15-31 (1987)
- [ARI-92] Arijs E.
Planet. Space Sci. 40, 255-270 (1992)
- [ARN-78a] Arnold F., Böhringer H., Henschen G.
Geophys. Res. Lett. 5 (8), 653-656 (1978)
- [ARN-78b] Arnold F., Henschen
Nature 275, 521 (1978)
- [ARN-82] Arnold F., Viggiano A.A.
Planet. Space Sci. 30, 1295 (1982)
- [ARN-85] Arnold F., Hauck G.
Nature 315, 307-309 (1985)
- [ARN-87] Arnold F., Knop G.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 81, 33-44 (1987)
- [ARN-89] Arnold F., Knop G.
Nature 338, 746-749 (1989)
- [ARN-94] Arnold F., Spreng S.
Geophys. Res. Lett. 21, 13, 1255-1258 (1994)
- [ARN-96] Arnold F., Gollinger K., Spreng S.
in *Polar Stratospheric Ozone* (J.A. Pyle, N.R.P. Harris and G.T. Amanatidis, Eds), Air Pollution Research Report 56, 175-178, European Commission, Brussels (1996)
- [AUS-76] Austin W.E., Holme A.E., Leck J.H.
in *Quadrupole mass spectrometry* (Ed. Dawson P.H.), 121-152, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976)
- [BAB-82] Babcock L.M., Streit G.E.
J. Chem. Phys. 76 (5), 2407-2411 (1982)
- [BAN-73] Banks P.M., Kockarts G.
Aeronomy, Part A & B, Academic Press (1973)

- [BAT-50] Bates D.R., Nicolet M.
J. Geophys. Res. 55, 301 (1950)
- [BAU-81] Baulch D.L., Duxbury J., Grant S.J., Montague D.C.
J. Phys. Chem. Ref. Data 10, suppl. 1 (1981)
- [BER-91] Bertaux J.L., Megie G., Widemann T., Chassefiere R., Pellinen R.,
Kyrölä E., Korpela S., Simon P.
Adv. Space Res. 11, 237-242 (1991)
- [BIE-84] Bierbaum V.M., Grabowski J.J., De Puy C.H.,
J. Phys. Chem. 88, 1389 (1984)
- [BOH-73] Bohme D.K., Hemsworth R.S., Rundle H.W., Schiff H.I.
J. Chem. Phys. 58, 3504 (1973)
- [BOL-70] Bolden R.C., Hemsworth R.S., Shaw M.J., Twiddy N.D.
J. Phys. B 3, 45-60 (1970)
- [BRA-83] Brasseur G., Arijs E., De Rudder A., Nevejans D., Ingels J.
Geophys. Res. Lett. 10, 725 (1983)
- [BUR-92] Burrows J.P., Chance K.V.
*SCIAMACHY and GOME: the Scientific Objectives
in Optical Methods in Atmospheric Chemistry*, SPIE Vol 1715, (1992)
- [BUR-93] Burkholder J., Talukdar R.K., Ravishankara A.R., Solomon S.
J. Geophys. Res. 98 (D12), 22937-22948 (1993)
- [CAM-95] Camy-Peyret C.
Spectrochim. Acta, 51A, 1143-1152, (1995)
- [CAM-96] Camy-Peyret C., Jeseck P., Payan S., Hawat T., Durry G., Flaud J.M.
in *Polar Stratospheric Ozone* (J.A. Pyle, N.R.P. Harris and G.T. Amanatidis, Eds), Air Pollution Research Report 56, 95-100, European Commission, Brussels (1996)
- [CHI-70] Chilton T.H.
Strong water. Nitric Acid: sources, methods of manufacture and uses.
M.I.T. Press, Cambridge (Massachusetts) and London (England) (1970)
- [CHR-84] Christophorou L.G., McCorkler D.L., Christodoulides A.A.
Electron-Molecule Interactions and their Applications, Vol. 1,
Academic Press, Orlando, FL (1984)

- [CHU-71] Chupka W.A., Berkowitz J.
J. Chem. Phys. 55, 3237 (1971)
- [CRU-70] Crutzen P.J.
Q. J. R. Met. Soc. 96, 320 (1970)
- [DAV-77] Davidson J.A., Fehsenfeld F.C., Howard C.J.
Int. J. Chem. Kinet. 9, 17-29 (1977)
- [DAV-78] Davidson J.A., Viggiano A.A., Howard C.J., Dotan I., Fehsenfeld F.C.,
Albritton D.L., Ferguson E.E.
J. Chem. Phys. 68, 2085 (1978)
- [DAW-76] Dawson P.H.
in *Quadrupole mass spectrometry* (Ed. Dawson P.H.), 9-64,
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976)
- [DEM-93] De Maziere M., Muller C., Lippens C., Vercheval J., Fonteyn D.,
Armante R., Camy-Peyret C, Archard V., Besson J., Marcault J.,
Henry D., Papineau N., Meyer J.P., Frimout D.
Geophys. Res. Lett., 20, 503-506, (1993)
- [DUN-72] Dunkin D.B., Fehsenfeld F.C., Ferguson E.E.
Chem. Phys. Lett. 15, 257 (1972)
- [DUS-62] Dushman S., Lafferty J.M.
Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2nd edition, Wiley, New
York (1962)
- [EIS-91] Eisele F.L., Tanner D.J.
J. Geophys. Res. 96, 9295 (1991)
- [ELL-57] Ellis S.R.M., Thwaites J.R.
Journal of Applied Chemistry (London) 7, 157 (1957)
- [ESA-96] *Review of Scientific Priorities for an Atmospheric Chemistry Mission
for the year 2002 and beyond.*
ESA Chemistry Review Panel, ESA (1996).
- [EUR-97] *European research in the stratosphere - the contribution of EASOE and
SESAME to our current understanding of the ozone layer.*
European Commission, Directorate-General XII, Science, Research and
Development (1997)
- [EXT-74] *Handleiding voor de quadrupool stuur- en voedingseenheid,*
Extranuclear Laboratories, Inc., Pittsburgh (1974)

- [FAB-81] Fabian P., Borchers R., Flentje G., Matthews W. A., Seiler W., Giehl A., Bunse K., Müller F., Schmidt U., Volz A., Khedim A., Johnen F.J.
J. Geophys. Res. 86, 5179-5184, (1981)
- [FAH-82] Fahey D.W., Böhringer H., Fehsenfeld F.C., Ferguson E.E.
J. Chem. Phys. 76, 1799-1805 (1982)
- [FAH-93] Fahey D.W. et al.
Nature 363, 509-514 (1993)
- [FAR-85] Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D.
Nature 315, 207 (1985)
- [FAR-88] Farrar J.M., Saunders W.H., Jr,
Techniques for the study of ion-molecule reactions,
Wiley Interscience, New York (1988)
- [FEH-74] Fehsenfeld F.C., Ferguson E.E.
J. Chem. Phys. 61, 3181 (1974)
- [FEH-75] Fehsenfeld F.C., Howard C.J., Schmeltekopf A.L.
J. Chem. Phys. 63, 2835 (1975)
- [FER-69] Ferguson E.E., Fehsenfeld F.C., Schmeltekopf A.L.
Adv. At. Mol. Phys. 5, 1-56 (1969)
- [FER-74] Ferguson E.E.
The Natural Stratosphere of 1974 - CIAP Monograph 1,
(ed. door Reiter E.E.), 5.42-5.54 (1974)
- [FRA-79] Franklin J.L.
Ion-molecule reactions. Part I: Kinetics and Dynamics.
Dowden, Hutchinson and Ross, Inc. (1979)
- [FUJ-81] Fujii T., Meisels G.G.
J. Chem. Phys. 75 (10), 5067-5069 (1981)
- [FUS-89] Fussen D., Arijs E., Nevejans D.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 93, 301 (1989)
- [FUS-92] Fussen D., Amelynck C., Arijs E.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 116, 13-22 (1992)

- [GIL-84] Gille J.C., Russell III J.M., Bailey P.L., Remsberg E.E., Gordley L.L., Wayne F., Evans J., Fischer H., Gandrud B.W., Girard A., Harries J.E., Beck S.A.
J. Geophys. Res. 89 (D4), 5179-5190 (1984)
- [GIL-96] Gille J.C., Bailey P.L., Craig C.A.
Adv. Space Res. 18, 125-138 (1996)
- [GIO-58] Gioumouisis G., Stevenson D.P.
J. Chem. Phys. 29, 294 (1958)
- [GIR-88] Girard A., Besson J., Brard D., Laurent J., Lemaitre M.P., Lippens C., Muller C., Vercheval J., Ackerman M.
Planet. Space Sci. 36, 291-300, (1988)
- [GRA-88] Graul S.T., Squires R.R.
Mass Spectr. Rev. 7, 263-358 (1988)
- [GUI-97] Guimbaud C.
Thèse de doctorat, Université d'Orléans (1997)
- [GUT-91] Gutsev G.L.
J. Phys. Chem. 95, 5773 (1991)
- [HAA-94] Haas B.M., Crellin K.C., Kuwata K.T., Okumura M.
J. Phys. Chem. 98, 6740-6745 (1994)
- [HAH-93] Hahne, A., Lefebvre A., Callies J., Zobl R.
GOME: A new instrument for ERS-2.
ESA Bulletin 73, 1993.
- [HAM-78] Hampson R.F., Garvin D.
Reaction rate & photochemical data for atmospheric chemistry - 1977,
U.S. Dept. of Commerce, NBS special publication 513 (1978)
- [HEN-87] Henchman M.
in *Structure/reactivity and thermochemistry of ions* (Eds. Ausloos P., Lias S.G.), 15-16, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1987)
- [HOG-25] Hogness T.R., Lunn E.G.
Phys. Rev. 26, 44 (1925)
- [HOG-28] Hogness T.R., Harkness R.W.
Phys. Rev. 32, 785 (1928)
- [HUE-95] Huey L.G., Hanson D.R., Howard C.J.
J. Phys. Chem. 99, 5001-5008 (1995)

- [HUE-96a] Huey L.G., Villalta P.W., Dunlea E.J., Hanson D.R., Howard C.J.
J. Phys. Chem. 100, 190-194 (1996)
- [HUE-96b] Huey L.G.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 153, 145-150 (1996)
- [HUE-96c] Huey L.G., Lovejoy E.R.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 155, 133-140 (1996)
- [HUG-73] Hughes B.M., Lifshitz C., Tiernan T.O.
J. Chem. Phys. 59, 3162 (1973)
- [HUL-97] Hultqvist B., Øieroset M.
Transport across the boundaries of the magnetosphere.
Space Science Reviews, vol. 80, Nos 1-2, April 1997
Kluwer Academic Publishers / Dordrecht, Boston, London (1997)
- [HUN-66] Hunt B.G.
J. Geophys. Res. 71, 1385 (1966)
- [IKE-86] Ikezoe Y., Matsuoka S., Tabeke M., Viggiano A.A.
Gas phase ion-molecule reaction rate constants through 1986,
Ion Reaction Research Group of the Mass Spectrometry Society of Japan
(1986)
- [ING-78] Ingels J., Arijis E., Nevejans D., Forth H.J., Schäffer G.
Rev. Sci. Inst. 49, 782 (1978)
- [JOH-71] Johnston H.S.
Science 173, 517 (1971)
- [JOH-96] Johnson D.G., Orphal J., Toon G.C., Chance K.V., Traub W.A.,
Jucks K.W., Guelachvili G., Morillon-Chapey M.
Geophys. Res. Lett. 23 (14), 1745-1748 (1996)
- [JON-89] Jones R.R., Wigley T.
Ozone Depletion. Health and Environmental Consequences
John Wiley and sons, Chichester, England (1989)
- [JUN-61] Junge C.E., Manson J.E.
J. Geophys. Res. 66, 2163-2182 (1961)
- [KEE-86] Keesee R.G., Castleman A.W.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1011-1071 (1986)
- [KOP-90] Kopp E.
J. Geophys. Res. 95 (D5), 5613-5630 (1990)

- [KUN-88] Kunde U.G., Brasunas J.C., Maguvie W.C., Herman J.R., Massie S.T., Abbas M.M., Herath L.W., Shaffer W.A.
Geophys. Res. Lett. 15 (11), 1177-1180 (1988)
- [LAN-05] Langevin P.M.
Ann. Chim. Phys. 5, 254 (1905)
- [LAZ-74] Lazrus A.L., Gandrud B.W.
J. Atm. Sciences 31, 1102-1108 (1974)
- [LEE-79] Lee L.C., Smith G.P., Moseley J.T., Cosby P.C., Guest J.A.
J. Chem. Phys. 70, 3237-3246 (1979)
- [LIA-75] Lias S.G., Ausloos P.
Ion-molecule reactions - their role in radiation chemistry.
American Chemical Society (1975)
- [LIA-88] Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.
J. Phys. Chem. Ref. Data 17, Suppl.1 (1988)
- [LIN-84] Lindinger W., Märk T.D., Howorka F.
Swarms of Ions and Electrons in Gases.
Springer-Verlag Wien (1984)
- [MAS-88] Mason E.A., McDaniel E.W.
Transport properties of ions in gases, Wiley-Interscience, New York (1988)
- [MAT-34] Mattauich J., Herzog R.
Z. Phys. 89, 786 (1934)
- [MAU-85] Mauldin L.E., Zaun N.H., McCormick M.P., Guy J.H., Vaughan W.R.
Opt. Eng. 24, 307-321, (1985)
- [McD-73] McDaniel E.W., Mason E.A.
The mobility and diffusion of ions in gases, Wiley-Interscience, New York (1973)
- [McE-86] McElroy M.B., Salawitch R.J., Wofsy S.C., Logan J.A.
Nature 321, 759 (1986)
- [McL-64] McLachlan N.W.
Theory and Application of Mathieu Functions, Dover Publications Inc, New York (1964)
- [MEL-58] Melton C.E., Ropp G.A., Rudolph P.S.
J. Chem. Phys. 29, 968 (1958)

- [MEO-79] Meot-Ner M.
in *Gas phase ion chemistry*, volume 1, (Ed. Bowers M.T.), 197-271,
Academic Press, New York (1979)
- [MOH-91] Möhler O., Arnold F.
J. Atmos. Chem. 13, 33-61 (1991)
- [MOL-74] Molina M.J., Rowland F.S.
Nature 249, 810 (1974)
- [MOL-87] Molina L.T. and Molina M.J.
J. Phys. Chem. 91, 433 (1987)
- [MOO-89a] Moor R., Kopp E., Jenzer U., Ramseyer H., Wälchli U., Arijs E.,
Nevejans D., Ingels J., Fussen D., Barassin A., Reynaud C.
in *Proc. Ninth ESA/PAC Symposium on European Rocket and Balloon
Programmes and Related Research (Lahnstein, FRG)*, 129-134, ESA
(1989)
- [MOO-89b] Moor R.
Inauguralsdissertation, Universität Bern (1989)
- [MOR-91] Mörschel U., Klein E., Kley D., Schmidt U.
*Proc. 10th ESA Symposium on European Rocket and Balloon
Programmes and Related Research, Mandelien-Cannes, France, 27-21
May 1991, ESA-SP-317*, 201-205, ESA, Paris, France (1991)
- [MUR-68] Murcray D.G., Kyle T.G., Murcray F.H., Williams W.J.
Nature 218, 78-79 (1968)
- [MUR-94] Murcray F., Starkey J., Williams W., Matthews W., Schmidt U.,
Aimedieu P., Camy-Peyret C.
Geophys. Res. Lett. 21, 1223-1226, (1994)
- [NAT-91] Naturajan M., Callis L.B.
J. Geophys. Res. 96 (D5), 9361-9370 (1991)
- [NEE-96] Neefs E.
Doctoraatsverhandeling, Katholieke Universiteit Leuven (1996)
- [NEL-67] Nelson R.D., Lide D.R., Maryott A.A.
National Standard Reference Data Series -
National Bureau of Standards - 10 (1967)
- [NEV-79] Nevejans D.
Doctoraatsverhandeling, Rijksuniversiteit Gent (1979)

- [NEV-82] Nevejans D., Frederick P., Arijs E.
Bull. Classe Sci. Acad. R. Belg. 67, 314 (1982)
- [NEV-85] Nevejans D., Ingels J., Arijs E.
in *Handbook for MAP, volume 15, Balloon Techniques* (Ed. Murcray D.G.), 124-138, ICSU Scientific Committee on SCOSTEP, Urbana, Illinois (1985)
- [OEL-94] Oelhaf H., v. Clarman T., Fischer H., Friedl-Vallon F., Fritsche Ch., Linden A., Piesch Ch., Seefeldler M., Völker W.
Geophys. Res. Lett., 21, 1263-1266 (1994)
- [PAU-53] Paul W., Steinwedel H.
Z. Naturforsch. A 8, 448 (1953)
- [PAY-72] Payzant J.D., Cunningham A.J., Kebarle P.
Can. J. Chem. 50, 2230 (1972)
- [PEL-82] Pelon J., Megie G.
Nature 299 137-138, (1982).
- [PFE-89] Pfeilsticker K., Arnold F.
Planet. Space Sci. 37 (3), 315-328 (1989)
- [POM-91] Pommereau J.P.
in *L'atmosphère moyenne et les observations spatiales*, CNES, Cépadues-éditions (1991)
- [REB-93] Reber C. A.
The upper atmosphere research satellite (UARS)
Geophys. Res. Lett. 20, 1215-1218, (1993)
- [REN-96] Renard J.B., Lefèvre F., Robert C., Lateltin E., Nozière B., Huguenin D.
in *Polar Stratospheric Ozone* (J.A. Pyle, N.R.P. Harris and G.T. Amanatidis, Eds), Air Pollution Research Report 56, 193-196, European Commission, Brussels (1996)
- [RID-87] Ridge D.P.
in *Structure/reactivity and thermochemistry of ions* (Eds. Ausloos P., Lias S.G.), 1-13, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1987)
- [RIN-94] Rinsland C.P., Gunson M.R., Abrams M.C., Lowes L.L, Zander R., Mahieu E., Goldman A., Ko M.K.W., Rodriguez J.M., Sze N.D.
J. Geophys. Res. 99 (D4), 8213-8219 (1994)

- [ROB-79a] Robbiani R., Franklin J.L.
J. Am. Chem. Soc. 101 (3), 764-765 (1979)
- [ROB-79b] Robbiani R., Franklin J.L.
J. Am. Chem. Soc. 101 (14), 3709-3715 (1979)
- [ROS-81] Rosen J., Hofmann D.
J. Geophys. Res. 86, 7399-7405 (1981)
- [ROT-76] Roth A.
Vacuum technology, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976)
- [ROW-91] Rowland F.S.
Annu. Rev. Phys. Chem. 42, 731-768 (1991)
- [RUS-80] Russel J.M.
J. Pure and Applied Geophys. 118, 616-635 (1980)
- [RYT-88] Rytz C.
Lizentiatsarbeit, Universität Bern (1988)
- [RYT-93] Rytz C.
Inauguraldissertation, Universität Bern (1993)
- [RYT-94] Rytz C., Kopp E., Eberhardt R.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 137, 55 (1994)
- [SCH-97] Schmidt U.K., Rosoe H.K., Harris N.R.P, Künzi K., Stefanutti L., Zander R.:
Instrument Development and Deployment, in European Research in the Stratosphere. The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer.
European Commission, Directorate General XII, Science Research and Development (1997)
- [SEE-93] Seeley J.V., Jayne J.T., Molina M.J.
Int. J. Chem. Kinetics 25, 571-594 (1993)
- [SEE-96] Seeley J.V., Morris R.A., Viggiano A.A.
J. Phys. Chem. 100, 15821-15826 (1996)
- [SEI-65] Seidel W., Martin H., Mietzner F.G.
Z. Phys. Chem. (Münich) 47, 348 (1965)

- [SIM-88] Simon P.C., Gillotay D., Vanlaethem-Meurée N., Wisenberg J.
Aeronomica Acta 324 (1988)
- [SMI-81] Smith D., Adams N.G., Alge E.
Planet. Space Sci. 29, 449 (1981)
- [SMI-83] Smith D., Adams N.G.,
in *Physics of ion-ion and electron-ion collisions* (Eds. Brouillard F. and
McGowan J.W.), Plenum Press, New York (1983)
- [SOL-96] Solomon S., Portmann R.W., Garcia R.R., Thomason L.W., Poole L.R.,
McCormick M.P.
J. Geophys. Res. 101 (D3), 6713-6727 (1996)
- [SPA-93] Spanel P., Tichý M., Smith D.
J. Chem. Phys. 98 (11), 8660-8666 (1993)
- [SPR-94] Spreng S., Arnold F.
Geophys. Res. Lett., 21, 13, 1251-1254 (1994)
- [STO-74] Stolarski R.S., Cicerone R.J.
Can. J. Chem. 52, 1610 (1974)
- [STO-86] Stolarski R.S., Krueger A.J., Schoeberl M.R., Peters R.D.,
Newman P.A., Alpert J.C.
Nature, 322, 808-811, (1986)
- [STO-91] Stolarski R.S., Bloofield P., McPeters R., Herman J.
Geophys. Res. Lett. 18, 1015-1018, (1991)
- [SU-73] Su T., Bowers M.T.
Int. J. Mass Spectr. Ion Physics 12, 347 (1973)
- [SU-79] Su T., Bowers M.T.
in *Gas phase ion chemistry*, volume 1, (Ed. Bowers M.T.), 84-118,
Academic Press, New York (1979)
- [SU-82] Su T., Chesnavich W.J.
J. Chem. Phys. 76, 5183 (1982)
- [TAM-78] Tam W.C., Wong S.F.
J. Chem. Phys. 68, 5626-5630 (1978)
- [THO-13] Thomson J.J.
in *Rays of Positive Electricity* (Ed. Thomson J.J.)
Longman, Green and Company, 116-122 (1913)

- [TOO-96] Toohey D.W., Pierson J.M., McKinnley K.A.
in *Polar Stratospheric Ozone* (J.A. Pyle, N.R.P. Harris and G.T. Amanatidis, Eds), Air Pollution Research Report 56, 255-260, European Commission, Brussels (1996)
- [TUR-79] Turco R.P., Hamill P., Toon O.B., Whitten R.C., Kiang S.C.
J. Atmos. Sci. 36, 699 (1979)
- [VAN-94] Van Roozendaal M., Fayt C., Bolsee D. Simon P.C., Gil M., Yela M., Cacho J.
Geophys. Res. Lett., 21, 1379-1382, (1994)
- [VIG-82] Viggiano A.A., Perry R.A., Albritton D.L., Ferguson E.E, Fehsenfeld F.C.
J. Geophys. Res. 87, 7340 (1982)
- [VIG-84] Viggiano A.A.
J. Chem. Phys. 81, 2639-2645 (1984)
- [VIG-94] Viggiano A.A., Morris R.A., Van Doren J.M.
J. Geophys. Res. 99 (D4), 8221-8224 (1994)
- [VOG-54] Vogt E., Wannier G.H.
Phys. Rev. 95, 1190 (1954)
- [WAL-91] Wälchli U.
Inauguraldissertation, Universität Bern (1991)
- [WEA-70] Weast R.C.
Handbook of Chemistry and Physics, D143
The Chemical Rubber Co. (1970)
- [WIN-95] Wincel H., Mereand E., Castleman A.W.
J. Phys. Chem. 99, 6601-6607 (1995)
- [WIN-97] Wincel H., Merand E., Castleman A.W.
J. Phys. Chem. A 101, 8248-8254 (1997)
- [WLO-80] Wlodeck S., Luczynski Z., Wincel H.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 35, 39 (1980)
- [WMO-95] Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring project - Report No. 37 (1995)
- [WOF-74] Wofsy S.C., McElroy M.B.
Can. J. Chem. 52, 1582 (1974)

SUMMARY, CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

Within the framework of the MACSIMS-project, a collaboration between the Belgian Institute for Space Aeronomy, the *Physikalisches Institut* of the University of Berne (PIUB-CH) and the *Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement* (LPCE-F) of the *Centre National de Recherches Spatiales* in Orléans, a balloon-borne instrument has been developed for the *in situ* measurement of stratospheric trace gases by active chemical ionisation mass spectrometry (ACIMS). This technique is based on selective reactions of artificially produced ions with specific trace gases taking place in a flow reactor coupled to a balloon-borne mass spectrometer.

To examine the feasibility of originally proposed reaction schemes for the derivation of trace gas concentrations and to elaborate new reaction schemes, a flowing after-glow apparatus was built as well. This apparatus enables us to obtain information about the product ions and the rate constants of gas phase ion-molecule reactions at room temperature and at pressures between 0.6 and 2.7 mbar.

In a first stage, as a validation of our laboratory apparatus, the reactions of the halides Br^- , I^- en F^- with Cl_2 were studied. From the excellent agreement between our rate constants and literature data, the apparatus was considered suitable to perform rate constant measurements.

A first objective of the MACSIMS-instrument was the simultaneous measurement of stratospheric HNO_3 en N_2O_5 concentrations. For this purpose a reaction scheme was put forward which relies on the use of ion sources producing alternately Cl^- en I^- ions. The ion sources that are best suited to fulfil the requirements of a balloon-borne instrument are based on a gas discharge in an $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ - and an $\text{Ar}+\text{CH}_3\text{I}$ -mixture respectively and are referred to as DIS-Cl (*Discharge Ion Source - Chlorine*) and DIS-I (*Discharge Ion Source - Iodine*). Apart from the halides (Cl^- , I^-) this kind of ion sources also produces polyhalides (Cl_n^- , I_n^- ; $n = 2, 3$).

To investigate the influence of the polyhalide ion production on the proposed reaction scheme we studied the reactions of Cl_2^- en Cl_3^- with HNO_3 (rate constants k_2 and k_3). Pure nitric acid was obtained by vacuum distillation of a liquid $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ -mixture and was introduced into the laboratory apparatus by a specially designed dilution system. This system unfortunately didn't allow us to introduce absolute quantities of HNO_3 into the flow reactor. Therefore, in a first stage, we had to perform the rate constant measurements in a relative way by using the reaction of Cl^- with HNO_3 as a reference reaction (rate constant k_1). The reactions of Cl_2^- en Cl_3^- with HNO_3 were also studied at higher pressures (4 - 20 mbar) in the laboratory configuration of the balloon-borne instrument.

From the mass spectra obtained in these studies, we found that $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ is the product ion of the reaction of Cl_3^- with HNO_3 . The nature of this product ion guarantees the selectivity of this reaction for ACIMS applications since of all stratospheric nitrogen-containing compounds only HNO_3 sufficiently reacts with Cl_3^- to produce $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ product ions.

By using an $\text{Ar}+\text{Cl}_2$ -mixture in the ion source, the ion parent gas Cl_2 was present in the flow reactor in relatively large concentrations. For this reason the possible influence of the three body reaction $\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{Cl}_3^- + \text{M}$ on the derivation of the rate constant ratios k_2/k_1 and k_3/k_1 was studied by means of a theoretical model. Although this model did not provide a quantitative explanation for some anomalous k_2/k_1 and k_3/k_1 values, it did explain the trends that were observed in the measurements. Moreover, by performing a simple experiment, supported by a theoretical model, we were able to ascertain that the reaction of $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ with Cl_2 , the reverse reaction of Cl_3^- with HNO_3 , did not take place in the flow tube and therefore didn't disturb the measurement of k_3/k_1 .

In the course of our research a new value for the rate constant of Cl^- with HNO_3 was reported in literature. This new value differed from the previously published one by a factor 1.75. Since an accurate value of this rate constant is important for our measurements we decided to perform a third, independent, absolute measurement. Such a measurement requires knowledge of the HNO_3 -concentration in the flow reactor. Therefore

an absorption cell was mounted in between the HNO₃ dilution system and the flow reactor. In this cell the HNO₃ concentration was obtained from the decrease of the intensity of a light beam at a wavelength of 186 nm (produced by a D₂ lamp and selected by means of a monochromator) and the knowledge of the absorption cross section of light at this wavelength for nitric acid. Because of the conservation of particle flux the HNO₃-concentration in the flow reactor can then be obtained by measuring the HNO₃-concentration in the absorption cell and the pressures in and the total gas flows through the absorption cell and the flow reactor. The optical absorption system itself was validated by measuring the absorption cross section of chlorofluoromethane in the wavelength region from 185 to 201 nm.

The rate constant measurements of Cl⁻ with HNO₃ were performed in this adapted flow tube apparatus in the available pressure range. The measurements resulted in a value for the rate constant which did not show any pressure dependence and which only differed by 10 % from the most recently published one.

In view of the original objective of the MACSIMS-instrument (use of I⁻-ions for the measurement of stratospheric N₂O₅-concentrations) the reactions of I_n⁻ (n= 1, 2, 3) with HNO₃ were also studied. For this purpose the reaction of CO₃⁻ with HNO₃ was used as a reference reaction. From this study we were able to conclude that the reactions of I_n⁻ ions with HNO₃ do not proceed and therefore don't disturb the reaction scheme for the derivation of N₂O₅ concentrations.

Parallel to the laboratory measurements four balloon flights were performed with the MACSIMS instrument. In a first, technological flight an Ar+Cl₂-discharge ion source (DIS-Cl) was used to produce Cl_n⁻ ions and photo-electric ion source for the production of CO₃⁻ aggregates. The *in situ* mass spectra with the DIS-Cl source showed that, apart from Cl⁻ en Cl₃⁻, the Cl⁻ core ion family also contained Cl⁻.H₂O en Cl⁻.HCl ions. In order to have a better understanding of the ion chemistry taking place in the flow reactor in the stratospheric experiment, we also studied the reactions of Cl⁻.H₂O and Cl⁻.HCl with Cl₂ (the ion parent gas) and HNO₃ and of Cl⁻.H₂O with HCl in the laboratory.

The ions $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ were produced in a high pressure ion source which was constructed for this purpose. By the use of this source hydration of Cl^- ions in the flow reactor could be avoided.

The results of this study have shown that the reactions of $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cl}^-\cdot\text{HCl}$ ions with Cl_2 proceed at a high rate and the product ion was identified as Cl_3^- . Due to the relatively high Cl_2 concentration in the flow reactor during the stratospheric experiment, the reaction of $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ with Cl_2 can be considered as a second step in the conversion of Cl^- to Cl_3^- ions, preceded by the hydration of Cl^- . Another conversion mechanism that may take place is the three body reaction of Cl^- with Cl_2 .

By using the results from the laboratory measurements a height profile of the HNO_3 mole fraction (between 22 and 32 km) was derived for two balloon flights of the MACSIMS instrument (ASA94, LEON95) from the mass spectra obtained in flight with the DIS-Cl ion source and the measurements of the reaction time of the ions and of pressure and temperature.

Two methods were applied to infer the height profiles. The first method is based on a reaction scheme in which only the reactions of Cl_3^- and $\text{NO}_3^-\cdot\text{HCl}$ with HNO_3 are taken into account. Since the results of the laboratory measurements reveal that possible formation of Cl_3^- could take place in the flow reactor, resulting in an average reaction time which is lower than the measured time of flight, the HNO_3 -concentration derived with this method should be considered as a lower limit. The second method is based on the global conversion of Cl^- core ions to NO_3^- core ions by reaction with HNO_3 . For this conversion the rate constant of Cl_3^- (the most abundant source ion) with HNO_3 is taken into account. Since this rate constant is smaller than the rate constants of the reactions of the other members of the Cl^- core ion family (Cl^- , $\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$) with HNO_3 , the HNO_3 -concentration derived with this method should be considered as an upper limit.

During the LEON95 flight spectra were also recorded by using CO_3^- and $\text{CO}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ source ions resulting from ionisation of stratospheric air with the PEIS source. These spectra also allowed the derivation of a vertical profile of the HNO_3 mole fraction as was done by the LPCE-team.

The agreement between the vertical profiles, obtained with the two aforementioned derivation methods and the profile derived from the PEIS-data as well as with existing literature data (LIMS-profiles) is good. This leads to the conclusion that the newly developed chemical ionisation method is suitable for deriving reliable HNO_3 concentrations.

Comparison of the results obtained with the DIS-Cl ion source in the two balloon flights shows that the difference between the HNO_3 mole fractions decreases with increasing abundance of Cl_3^- in the source ion family. Therefore the development of an ion source producing solely Cl_3^- ions could possibly lead to a more simple ion chemistry and a more accurate determination of the HNO_3 -concentration.

From our data and results reported in literature since the start of the MACSIMS project, it turned out that the originally proposed reaction scheme for the simultaneous determination of HNO_3 and N_2O_5 concentrations is more complicated than originally thought. The full development of the method requires supplementary measurements of a number of ion-molecule reactions. Nevertheless the feasibility study of this reaction scheme resulted in a new selective chemical ionization method for the derivation of stratospheric HNO_3 concentrations. The results that were obtained with this method confirm the current theories on stratospheric HNO_3 chemistry and the recovery of the unperturbed HNO_3 concentrations after possible perturbations of the stratosphere induced by the eruption of the Pinatubo volcano in June 1991.

It is clear that the useful contribution of the MACSIMS instrument in international measurement campaigns requires the possibility of a simultaneous measurement of several trace gases. The *in situ* measurements with the DIS-I ion source indicate that the ion-molecule chemistry in the flow reactor is fairly complicated. Even after studying and taking into account a number of possible disturbing secondary reactions, this ion source can only lead to the derivation of a weighted sum of the N_2O_5 en ClONO_2 concentrations. Recently however, we developed a new ion source which mainly produces CF_3O^- ions. According to literature the use of CF_3O^- source ions should enable the simultaneous determination of HNO_3 , ClONO_2 en HCl concentrations. The results from a first balloon

flight (Gap, June 1997) where the CF_3O^- ion source was implemented in the MACSIMS instrument are very promising and the necessary efforts to optimise the CF_3O^- ion source are presently underway.