

# Eksperimentel atmosfærisk kemi på Københavns Universitet

Klimaforandringerne er et af de væsentligste videnskabelige emner i disse år, og meget tyder på, at nøje kendskab til partiklers egenskaber kan give svar på mange af de kritiske spørgsmål, der er i klimadebatten. På CCAR er man i fuld gang med at opbygge tre nye eksperimentelle systemer

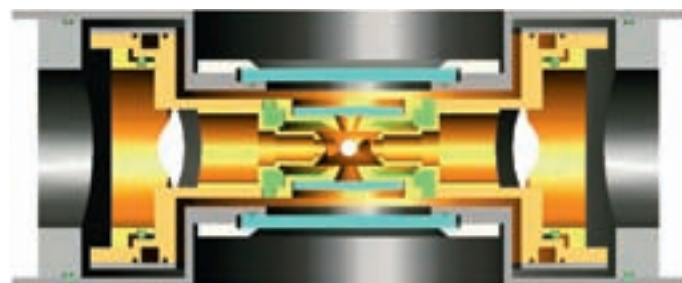
Af Merete Bilde, Christophe Delval, Philipp von Hessberg, Matthew S. Johnson, Ismo K. Koponen, Adam Kristensson, Anne Birgitte Lauridsen, Elna Nilsson, Nanne Prisle, Copenhagen Center for Atmospheric Research, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Copenhagen Center for Atmospheric Research (CCAR) begyndte i januar 2006 med bevillinger fra FNU og Villum Kann Rasmussens fond. CCAR er ved at bygge tre nye eksperimentelle systemer. Udvikling af nye teknikker i kvantekemi til at undersøge det atmosfæriske miljø er også en integreret del af CCAR. Vi vil dog her kun fokusere på de eksperimentelle faciliteter.

Fordelingen af sporgasser og partikler i atmosfæren er bestemt ved processer i biosfæren, hydrosfæren, jorden og lithosfæren og industriel aktivitet, foruden *in situ* fotokemi drevet af solen. Luftforurening, ozonnedbrydning, syrerregn og ikke mindst spørgsmålet om klimaforandringer kræver intensive videnskabelige studier af atmosfæriske partiklers kemi og sporgassers fotokemi, inkl. stoffer fra industri og biosfæren. I CCAR fokuseres på partikler i atmosfæren, gasfase-kinetik, reaktionsmekanismer og kinetiske isotopeffekter.

Partikler er nøglen til at løse kritiske spørgsmål inden for klimaforandringer, f.eks. ved at forstå den rolle partikler spiller for dannelsen af skyer. Forskning i aerosolpartikler er et udpræget tværfagligt felt. Aerosolpartikler vekselvirker med elektromagnetisk stråling, de danner grundlag for heterogen kemi i atmosfæren, og deres overflader tillader kondensation af gasmolekyler og dermed dannelse af skyer. Desuden påvirker partikler i luften menneskers helbred. Derfor fokuserer to af de eksperimentelle opstillinger på at få bedre forståelse for partiklers fysik og kemi i atmosfæren.

Kemiske stoffers levetid i atmosfæren, og deres evne til at danne luftforurening som ozon og sekundære partikler, er det andet fokusområde. Bestemmelse af forskelle i reaktionsha-



Figur 1. Tværsnitsbillede af den elektrodynamiske balance. Kammeret er konstrueret med tanke på behov for infrarød mikroskopi. Det er tilstrækkelig lille til at passe til mikroskopets prøvestadie og har en høj fast vinkel over og under for at tillade spektre at blive optaget i transmission ved fuld intensitet på strålen.

stighed for forskellige isotopologer af et stof bruges som del i kvantificeringen af atmosfæriske stoffers kilder og dræn [1].

Et nøjagtigt budget for de forskellige bestanddele i atmosfæren er vigtig i vurderingen af det antropogene bidrag til atmosfærens sammensætning.



Figur 2. Samlet tegning af den elektrodynamiske fælde, der viser det dobbeltvæggede design, der tillader temperaturkontrol og otte forbindelsesporte til prøveinjektion, spredning, optisk visualisering og elektrisk gennemsløfning.

## 1. Den elektrodynamiske fælde

Den elektrodynamiske fælde (figur 1 og 2) kan lade en partikel svæve i rummet i perioder på uger. Dette tillader os at studere en enkelt veldefineret partikel i et kontrolleret miljø. De eksperimentelle variable, partikelsammensætning, og gassens tryk og sammensætning samt temperaturen, vil blive brugt til at fremkalde forandringer, som typisk ville forekomme inden for partiklens levetid i atmosfæren. Ved at studere hvordan partiklen reagerer (Vil den fryse? Vil den dele sig i to faser? Vil den vokse?), kan vi karakterisere aerosoler og skyers opførsel i atmosfæren. Den elektrodynamiske fælde vil blive brugt sammen med infrarød mikroskopi [2] ved synchrotronen i Lund, Sverige til at fastlægge et kemisk kort over partiklen, inkl. faser i partiklen.

Kemisk kortlægning af enkelte partikler vil tillade følgende at blive bestemt:

- Opdeling af negative ioner mellem hovedparten og overfladen af partiklen
- Opdeling af organiske grænsefladeaktive stoffer mellem hovedpart og overflade

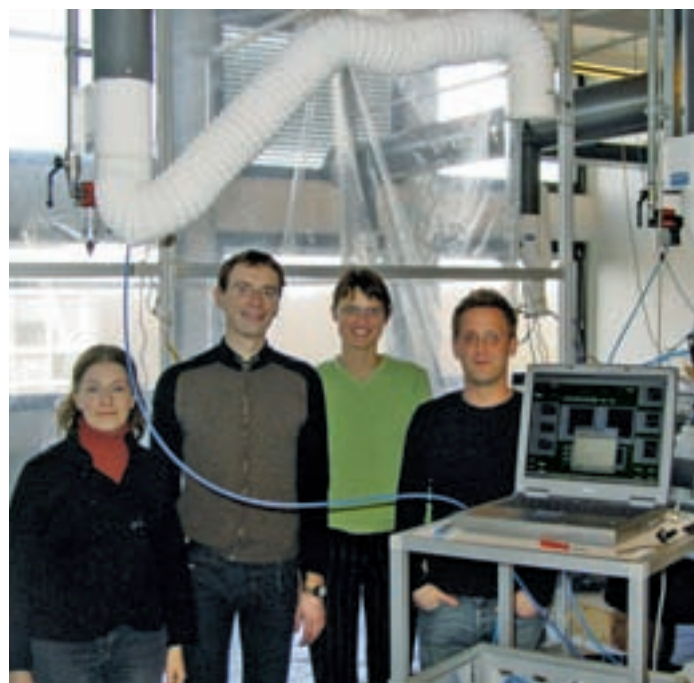
- Grænsefladeaktive stoffer/organisk belægnings rolle på vækst-/dehydreringshastigheden af partikler
- Fasedeling i partikler.
- Transporthastighed over grænseflade
- Reaktioner i partikler

## 2. Aerosolkammeret

I laboratoriet (figur 3), benyttes forskellige metoder til fremstilling af aerosolpartikler under kontrollerede forhold:

- 1) Ved forstøvning af en opløsning og efterfølgende tørring af dråberne kan vi fremstille simple partikelsystemer af få komponenter, hvor vi har fuld kontrol over den kemiske sammensætning og partiklernes størrelse (10-1000 nm).
- 2) I det nye store CCAR-aerosolkammer (også kaldet et »smogkammer«), som er under opbygning, vil vi danne små nye aerosolpartikler ved nukleation af molekyler i gasfasen. Efterfølgende vokser partiklerne ved kondensation af gasmolekyler på partikeloverfladerne og ved koagulation.

Aerosolkammerets volumen er 25 m<sup>3</sup>. I kammeret er det muligt at fremstille komplicerede og dermed mere realistiske systemer. Dette er af afgørende betydning for at videreføre forståelsen af aerosolprocesser til atmosfæriske systemer.



Figur 3. Billede fra aerosollaboratoriet. I baggrunden ses det store CCAR-aerosolkammer (25 m<sup>3</sup>) lavet af gennemsigtigt teflon. I forgrunden skykondensationskammeret.

Vi undersøger partiklernes egenskaber på flere forskellige måder og er især interesserede i deres termodynamiske egenskaber. I en laminar flowreaktor lader vi nanopartikler fordampe ved en konstant fugtighed og temperatur og måler partiklernes diameter som funktion af tiden. Disse forsøg tillader os at drage konklusioner, bl.a. om organiske aerosolkomponenters damptryk [3].

Skydannelsen er fremhævet i den seneste rapport fra IPCC, FN's klimapanel, som den mindst forståede faktor i ændringen af det globale klima [4]. I aerosollaboratoriet har vi enestående faciliteter til at studere partiklers evne til at blive til skydråber. I et såkaldt skykondensationskammer kan vi udsætte partiklerne for en svag overmætning af vanddamp, svarende til betingelserne i en sky – og vha. dråbers evne til at sprede lys kan vi afgøre, om en given partikel kan blive til en skydråbe eller ej [5]. Disse



Figur 4. Fotokemisk reaktor til studier af stoffers nedbrydning i troposfæren og stratosfæren.

eksperimentelle undersøgelser og den efterfølgende teoretiske dataanalyse indgår som en del af et tæt samarbejde med udenlandske, især nordiske, forskningsgrupper inden for fysik, kemi og biologi.

## 3. Fotokemisk reaktor

Fotokemiske reaktorer gør det muligt at studere lysinducerede gasfase-reaktioner i laboratoriet. Det er et vigtigt værktøj i undersøgelsen af egenskaberne og reaktiviteten af atmosfæriske sporgasser, f.eks. drivhusgasser eller brændstoffer. Lignende forskningsfaciliteter bruges i laboratorier rundt om i verden. Forskere og studerende fra Københavns Universitet måtte tidligere søge til Oslo Universitet eller til Ford Motor Company i Michigan for at udføre deres eksperimenter. Men nu har vi endelig vores eget system i København, og det har egenskaber, der vil muliggøre nye og spændende eksperimenter, der aldrig før er udført. En skematisk tegning af opstillingen er vist i figur 4. Kort fortalt forløber et eksperiment som følger: Stoffer, der er indført i reaktoren fotolyseres, og koncentrationen af reaktanter og produkter måles ved infrarød- (IR), ultraviolet- (UV) eller massespektroskopi. Ved evaluering af data fra disse eksperimenter kan hastigheden af de kemiske reaktioner bestemmes.

En vigtig egenskab er temperaturkontrollsystemet (-35 til 50°C), der gør det muligt at udføre eksperimenter ved atmosfærisk relevante temperaturer, langt de fleste af disse eksperimenter er tidligere kun udført ved stuetemperatur. Den optiske vejllængde i kammeret er lang (~150 m), det gør FTIR-VIS-UV-spektromettermålinger meget følsomme. Tre forskellige sæt UV-lamper er monteret i systemet for at tillade stærk bestrålingsstyrke ved forskellige bølgelængder. Høj bestrålingsstyrke giver et stort radikaludbytte og hurtig fotolyse. Det gør det muligt for os at undersøge reaktioner, der har en relativ lav reaktionshastighed. Systemets analytiske instrumenter omfatter også en GC-MS og MIMS, *Membrane Inlet Mass Spectrometry*.

E-mail-adresser  
Matthew S. Johnson: msj@kiku.dk  
Merete Bilde: mbilde@kiku.dk

### Referencer

1. M. S. Johnson, K. L. Feilberg, P. von Hessberg and O. J. Nielsen, Isotope effects in atmospheric processes, *Chemical Society Reviews*, **31** (6), 313 – 323, 2002.
2. M. S. Johnson, P. Beichert, O. Schrems and B. Nelander, Infrared micro-spectroscopy with a synchrotron light source, *As. Chem. Lett.*, **4**(1,2), 45, 2000.
3. Riipinen, I.; Svenningsson, B.; Bilde, M.; Gaman, A.; Lehtinen, K. E. J.; Kulmala, M., *Atmospheric Research* 2006, **82**, 579.
4. IPCC »Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers«, 2007.
5. Rosenorn, T.; Kiss, G.; Bilde, M. *Atmospheric Environment* **2006**, **40**, 1794.