



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut II: Troposphäre

***Untersuchungen zur Ozonolyse
einfacher Alkene in der Atmosphären-
Simulationskammer SAPHIR***

Sonia Rodríguez Bares

***Untersuchungen zur Ozonolyse
einfacher Alkene in der Atmosphären-
Simulationskammer SAPHIR***

Sonia Rodríguez Bares

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4040

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre

Institut II: Troposphäre Jül-4040

D38 (Diss., Köln, Univ., 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Mire vuestra merced, respondió Sancho, que aquellos que allí se parecen no son gigantes, sino molinos de viento, y lo que en ellos parecen brazos son las aspas que volteadas al viento hacen andar la piedra del molino. Bien parece, respondió don Quijote, que no estás cursado en esto de las aventuras; ellos son gigantes, y si tienes miedo quítate de ahí y ponte en oración en el espacio en que yo voy a entrar con ellos en fiera y desigual batalla.

Miguel de Cervantes

A mi madre

Zusammenfassung

Die Ozonolyse, d.h. die Oxidation mit O_3 , ist einer der wichtigen Abbau-Mechanismen für Alkene in der Troposphäre. Die Ozonolyse konkurriert mit dem Alkenabbau durch OH-Radikale (tagsüber) und NO_3 (nachts). Der Mechanismus der Gasphasen-Ozonolyse ist noch sehr umstritten. Man vermutet, dass in der Ozonolyse neben langlebigen Produkten auch OH- und HO_2 -Radikale gebildet werden, die eine wichtige Rolle in der Chemie der Troposphäre spielen. Die vorliegende Arbeit soll zur Beantwortung dieser Frage beitragen und den Einfluss der Ozonolyse auf die Chemie der Troposphäre klären.

In städtischen Gebieten stellen die kurzkettigen Alkene C_n mit $n < 5$ den Hauptanteil der Gesamtalkene. Die bisherigen Untersuchungen sind ausnahmslos mit Mischungsverhältnissen der Reaktanten durchgeführt worden, die deutlich über den atmosphärischen Werten lagen. Es ist fraglich, ob die Forschungsergebnisse für diese hohen Konzentrationen auf den unteren ppbv-Bereich der Troposphäre übertragbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ozonolyse der C_2 - bis C_4 -Alkene im unteren ppbv Mischungsverhältnissbereich, der atmosphärischen Werten vergleichbar ist, untersucht. Die Untersuchungen wurden in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Aus Experimenten mit CO als Radikalabfänger wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse ermittelt. Die Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein. Der zeitliche Verlauf der Reaktionen entsprach der erwarteten Reaktionskinetik, so dass störende chemische Prozesse ausgeschlossen werden konnten. Es wurden die OH- und HO_2 -Ausbeuten der untersuchten Alkene bestimmt. Für die OH-Ausbeute konnte erstmalig eine Wasserabhängigkeit nachgewiesen werden. In dieser Arbeit erfolgten die ersten Bestimmungen von HO_2 -Ausbeuten, die in der Regel über 1.0 lagen und damit deutlich die bislang in den Modellen verwendete kleine Ausbeute von 0.20 übertrafen. Zudem wurde die Ausbeute der langlebigen Produkte HCHO, CH_3CHO und CO ermittelt. Bei Z-2-Buten wurde für CH_3CHO eine Wasserabhängigkeit festgestellt. Für einige Alkene war die Ausbeute an HCHO und CH_3CHO viel größer als bisher angenommen. Dies deutet auf noch unbekannte Reaktionspfade. Es konnte erstmalig eine CO-Abhängigkeit der HO_2 - und CH_3CHO -Ausbeute nachgewiesen werden.

Um die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zu erklären, wurden einige Modifikationen im Ozonolyse-Mechanismus vorgenommen. Die Modifikationen berücksichtigen die Konkurrenz zwischen unimolekularem Zerfall und bimolekularer Reaktion mit Wasser oder mit CO, die für zwei verschiedene Criegee-Intermediate betrachtet wird.

Aufgrund der Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute ist in trockenen Regionen mit niedrigeren nächtlichen OH-Konzentrationen und einem entsprechend geringeren Abbau von Kohlenwasserstoffen als in feuchten Regionen zu rechnen. Die Bedeutung der bestimmten hohen HO_2 -Ausbeuten für die Troposphäre wurde anhand eines Box-Modells untersucht. Diese Untersuchungen bestätigen eine höhere nächtliche HO_2 -Konzentration als bislang vermutet. Die Rekombination der HO_2 -Radikalen und die Reaktion der HO_2 -Radikalen mit Peroxiradikalen führen zu einer höheren H_2O_2 -Konzentration bzw. zu einer höheren Konzentration an organischen Peroxiden.

Abstract

The ozonolysis, that is, the oxidation with O_3 , is one of the most important removal pathways for alkenes in the troposphere. The ozonolysis competes with the removal of alkenes through the reaction with OH-radicals during the day and through the reaction with NO_3 during the night. The mechanism of the gas-phase ozonolysis is as yet not fully understood. It is suspected that during ozonolysis beside different stable products OH and HO_2 radicals are also formed, which play an important role in the tropospheric chemistry. The scope of this work was to find an answer to this and other questions related to the ozonolysis and to discuss their relevance within the tropospheric chemistry.

Short chained alkenes (C_n with $n < 5$) are the main components of the total alkenes in urban regions. Past investigations were carried out with reactant concentrations within the ppmv range. These values are clearly much higher than the concentrations found in the troposphere. The question arises whether the observations at high concentrations would apply to the lower tropospheric ppbv range. Within the scope of this work the ozonolysis of C_2 to C_4 alkenes with reactant concentrations between 20 ppbv and 200 ppbv were investigated. The atmospheric simulation chamber SAPHIR in the Research Center in Jülich, Germany, was used for this purpose.

Experiments with CO as radical scavenger were carried out to determine the rate constants of the ozonolysis of the investigated alkenes. The results fell within the range presented in the literature. The time profile of the ozonolysis reactions were in excellent agreement with the expected kinetics, which cancels the likelihood of any interfering chemical processes. The yields for OH and HO_2 radicals of the investigated alkenes was determined. The yield of OH obtained illustrated a water dependence not previously mentioned in literature. This work produced also the first determinations for the HO_2 yields, which exceeded a value of 1.0 for the most alkenes, contradicting an assumed value of 0.2 used in models. In addition the yields of stable products such as HCHO, CH_3CHO and CO were also determined. With Z-2-Buten a water dependence of the CH_3CHO yield was also found. For some alkenes the obtained yields of HCHO and CH_3CHO were greater than found in previous experimental determinations. This clearly points to additional unidentified reactions pathways leading to HCHO and CH_3CHO . What was also proven was a CO dependence of the yields of HO_2 and CH_3CHO .

In order to explain the former observations the standard mechanism of the ozonolysis was modified. This modification takes into consideration the competition between the unimolecular decomposition of two different Criegee Intermediates and their bimolecular reaction with either water or CO.

The water dependence of the OH yield would lead to a lower OH concentration at night in dry regions as compared to humid regions and consequently to a lower overall removal of hydrocarbons. The importance of the higher yields for HO_2 radicals was investigated using a box model. The simulation showed for the first time that higher HO_2 yields lead to higher HO_2 concentrations at night. The recombination of the HO_2 radicals and/or reactions with other peroxyradicals thus result in higher H_2O_2 concentrations as well as higher concentrations of organic peroxides than expected.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung der Alkene für die troposphärische Chemie	3
1.2	Troposphärische Reaktionen der Alkene	7
1.3	Zielsetzung	9
1.4	Gliederung der Arbeit	10
2	Ozonolyse	11
2.1	Allgemeiner Mechanismus der Ozonolyse	11
2.2	Primäre Carbonylverbindungen	14
2.3	Stabilisierung der angeregten Criegee Intermediate	15
2.4	Unimolekulare Reaktionen der angeregten CI	17
2.5	Reaktionen der stabilisierten CI	21
2.6	Zur Entstehung von OH aus der Ozonolyse: die Rolle des Wassers	24
2.7	Kinetische Untersuchungen	31
3	Technische Beschreibung der Kammer	33
3.1	Dosierungssystem	36
3.2	Instrumentierung und Probennahme	38
3.3	Kammerfolie	39
4	Analysemethoden	41
4.1	Position und Aufbau der GC-Instrumentierung	42
4.2	Messung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff	43
4.3	Messung von Methan	49
4.4	Messung von Kohlendioxid und Feuchtigkeit	51
4.5	Messungen von NMKW	52
4.6	Andere verwendete analytische Verfahren	62
5	Charakterisierung der Kammer	63
5.1	Spülverhalten	63
5.2	Durchmischung	66
5.3	Verdünnung	68
5.4	Transport	73

6	Planung und Durchführung der Experimente	75
6.1	Konzept	75
6.2	Indirekte Bestimmung der OH-Ausbeute	77
6.2.1	Optimale experimentelle Bedingungen	78
6.2.2	Abschätzung des systematischen Fehlers	86
6.3	Direkte Bestimmung der HO _x -Ausbeute	88
6.4	Experimentdurchführung	91
7	Ergebnisse und Diskussion	93
7.1	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	93
7.1.1	Graphische Methode	94
7.1.2	χ^2 -Minimierung	96
7.2	Bestimmung der HO _x -Ausbeute aus der O ₃ - und Alken-Bilanz	101
7.2.1	Datenauswertung und Ergebnisse	101
7.2.2	Diskussion	107
7.3	Bestimmung der Ausbeute stabiler Produkte	110
7.3.1	Formaldehyd	110
7.3.2	Acetaldehyd	115
7.3.3	Kohlenmonoxid	117
7.4	Direkte Bestimmung der HO _x -Ausbeute aus der HO _x -Messung	119
7.4.1	Bestimmung der OH-Ausbeute für Z-2- und E-2-Buten	120
7.4.2	Bestimmung der HO ₂ -Ausbeute	121
7.4.3	HO ₂ -Messung mit CO im Überschuss	124
7.5	Versuch einer mechanistischen Erklärung	125
7.6	Einfluss auf die Chemie der Troposphäre	131
8	Zusammenfassung	135
A	Abkürzungsverzeichnis	137
B	Verwendete Symbole und Formelzeichen	139
C	Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten	141
D	Literaturwerte zur OH-Ausbeute	145
E	GC-Gaslaufpläne	153
F	Das chemische Modell RACM	157
F.1	Reaktionen	157
F.2	Geschwindigkeitskonstanten	162
F.3	Modifizierte RACM-Versionen	165
G	Experimente	169

H IDL-Programm	173
I Eingabedatensatz für FACSIMILE	179
Literaturverzeichnis	183

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zerfallsmechanismus des Primärozonids	13
2.2	Mechanismus der Reaktion des Carbonyloxids mit H_2O nach <i>Anglada et al.</i> (2002)	26
2.3	Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel von Propen	32
3.1	Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR	33
3.2	Dosierungssystem und Gaslaufplan des Injektionssystems	38
4.1	Position der Messinstrumente im Container	42
4.2	Schematische Darstellung der Probenflansche	43
4.3	Schematische Darstellung des Probennahmeflusses	43
4.4	CO -Kalibrationskurven für die RGA3-1 und RGA3-2	45
4.5	H_2 -Kalibrationskurve für den RGA3-2	46
4.6	Kalibrationsgerade des CH_4 -GC	50
4.7	Ventilschaltung zur periodischen Messung von Standards	51
4.8	Temperaturprogramm des Chrompack-GC	54
4.9	Chromatogramme der ALOX-Säule bei unterschiedlicher Feuchte	58
4.10	Messung des unterschiedlich befeuchteten NPL-Standards	60
4.11	iMRF aus der Kalibration des Chrompack-GC	62
5.1	Abnahme der Mischungsverhältnisse von CO_2 , CO , H_2 und CH_4 während einer Spülperiode	65
5.2	Abnahme der Mischungsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen während einer Spülperiode	65
5.3	Konzentrationsverlauf von CO_2 in Durchmischungsexperimenten	68
5.4	Exponentieller Verlauf der Verdünnung von CO_2 , CO , CH_4 und H_2O	70
5.5	Exponentieller Verlauf der Verdünnung von Ethan und Propen	72
5.6	Verlauf des CO_2 -Mischungsverhältnisses während eines Verdünnungsexperiments	73
6.1	Mit RACM.1 modellierte Umsätze der Reaktionen Alken + O_3 und Alken + OH , sowie die Alken- und O_3 -Verdünnung	82
6.2	Mit RACM.1 modellierte Umsätze der OH -Produktions- und Destruktions-Reaktionen	84
6.3	R_{OH} in Abhängigkeit von α für $\beta = 0.2$ und $\beta = 1.0$	85

6.4	Zeitverlauf der modellierten OH- und HO ₂ -Konzentrationen für Propen . .	89
6.5	Zeitverlauf der gemessenen Mischungsverhältnisse während eines Experiments	92
7.1	Umsatzanalyse zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse von Ethen	96
7.2	Isoliniendarstellung der Optimierung von Kammervolumen und Geschwindigkeitskonstante in der Ozonolyse von Ethen	98
7.3	Isoliniendarstellung der Optimierung von Kammervolumen und Geschwindigkeitskonstante in der Ozonolyse von E-2-Buten	98
7.4	Ethen- und E-2-Buten-Residuen und Temperaturverlauf für Ethen	100
7.5	Isoliniendarstellung der Optimierung von OH- und HO ₂ -Ausbeuten in der Ozonolyse von Ethen	103
7.6	Isoliniendarstellung der Optimierung von OH- und HO ₂ -Ausbeuten in der Ozonolyse von E-2-Buten	105
7.7	Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel von Propen: OH-Produktion . . .	108
7.8	Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel von Propen: HCHO, CH ₃ CHO- und CO-Produktion	111
7.9	Gemessene und modellierte HCHO-Konzentrationen für Ethen	112
7.10	Gemessene und modellierte CH ₃ CHO-Konzentrationen für Propen	115
7.11	Gemessene und modellierte CO-Konzentrationen für Ethen	117
7.12	Gemessene und modellierte OH-Konzentrationen für Z-2- und E-2-Buten .	120
7.13	Gemessene und mit verschiedenen HO ₂ -Ausbeuten modellierte HO ₂ -Konzentrationen für Propen	122
7.14	Gemessene und mit verschiedenen Ausbeuten an Peroxiradikalen modellierte HO ₂ -Konzentrationen für Propen	122
7.15	Gemessene und mit verschiedenen HO ₂ -Ausbeuten modellierte HO ₂ -Konzentrationen für Propen mit CO	124
7.16	Zerfallsmöglichkeiten des Carbonyloxids	126
7.17	Reaktionswege des Methylcarbonyloxids	126
7.18	Darstellung der Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute	128
7.19	Umsatzanalyse in einem Experiment mit Z-2-Buten mit variabler OH-Ausbeute	129
7.20	Zeitverlauf der O ₃ - und Z-2-Buten-Residuen in einem Experiment mit variabler OH-Ausbeute	130
7.21	Hauptreaktionspfade der Nachtchemie im Regional Szenario	131
7.22	Konzentrationsverlauf verschiedener Substanzen für das Regional Szenario im Sommer	133
7.23	Konzentrationsverlauf verschiedener Substanzen für das Regional Szenario im Winter	134
E.1	Schematische Gaslaufpläne der RGA3-1 und RGA3-2	153
E.2	Gaslaufplan des Chrompack-GC im ersten Verfahrensschritt	154

E.3	Gaslaufplan des Chrompack-GC im zweiten Verfahrensschritt	155
E.4	Gaslaufplan des Chrompack-GC im dritten Verfahrensschritt	155
E.5	Gaslaufplan des Chrompack-GC im vierten Verfahrensschritt	156
E.6	Gaslaufplan des Chrompack-GC im fünften Verfahrensschritt	156
F.1	Darstellung der RACM-Versionen	166

Tabellenverzeichnis

1.1	Hauptquellen der Alkene	3
1.2	Gehalt an NMKW einer Luftprobe, Forschungszentrum Jülich	4
1.3	Gehalt an NMKW in der Abluftfahne der Stadt Augsburg	5
1.4	Gehalt an NMKW einer Probe vom Hohenpeißenberg	6
1.5	Emissionswerte der C2-C10 NMKW für Kraftfahrzeuge	7
1.6	Tag- und Nacht-Mischungsverhältnisse für OH, O ₃ , NO ₃ , O(³ P)	7
1.7	Prozentualer Alkenabbau durch OH, O ₃ , NO ₃ und O(³ P)	8
2.1	Ausbeute an primären Carbonylverbindungen	15
2.2	Anteil stabilisierter CI aus der Ozonolyse einfacher Alkene	16
2.3	Zerfallsmöglichkeiten der angeregten Ameisensäure	19
2.4	Literaturdaten zu den Ausbeuten an stabilen Produkten	20
3.1	Zusammenfassung der technischen Daten der Kammer	34
3.2	Dosierungsverfahren in der Kammer	37
4.1	Messgrößen und verfügbare Instrumentierung	41
4.2	CO-Messungen von Außenluftstandards und einer synthetischen CO/H ₂ - Mischung	47
4.3	H ₂ -Messungen von Außenluftstandards und einer synthetischen CO/H ₂ - Mischung	47
4.4	Optimierte Betriebsparameter des RGA-3 (1)	48
4.5	Optimierte Betriebsparameter des RGA-3 (2)	48
4.6	Optimierte Betriebsparameter des CH ₄ -GC	50
4.7	Optimierte Betriebsparameter des Chrompack-GC	54
5.1	Durchmischungszeiten für CO ₂	66
5.2	Durchmischungszeiten für CH ₄	66
5.3	Kammervolumina ermittelt aus Verdünnungsexperimenten mit CO ₂ , CO, CH ₄ und H ₂ O	71
5.4	Kammervolumina ermittelt aus Verdünnungsexperimenten mit NMKW . .	72
6.1	Ozonolyse-Reaktionen im RACM	76
6.2	Ozonolyse-Reaktionen im RACM.1	78

6.3	Randbedingungen für Simulationen mit RACM.1 zur Optimierung der Anfangsmischungsverhältnisse	79
6.4	Optimierte Anfangsmischungsverhältnisse von Alken und O ₃ für die indirekte Methode	81
6.5	Systematische Fehler der OH-Ausbeute für Simulationen mit RACM.1 . . .	87
6.6	Optimierte Anfangsmischungsverhältnisse von Alken und O ₃ für die direkte Methode	88
6.7	OH-Bilanz in der Ozonolyse von Propen in der direkten Methode	89
6.8	HO ₂ -Bilanz in der Ozonolyse von Propen in der direkten Methode	90
7.1	Geschwindigkeitskonstanten bestimmt nach der graphischen Methode . . .	96
7.2	Randbedingungen für Simulationen mit RACM.1 zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	97
7.3	Geschwindigkeitskonstanten bestimmt aus der χ^2 -Minimierung	99
7.4	Randbedingungen für Simulationen mit RACM.2 zur Bestimmung der HO _x -Ausbeute nach der indirekten Methode	101
7.5	OH-Ausbeuten ermittelt nach der indirekten Methode	106
7.6	HO ₂ -Ausbeuten ermittelt nach der indirekten Methode	107
7.7	HCHO-Ausbeuten für Ethen, 1-Buten und Isobuten	113
7.8	HCHO-Ausbeuten für Propen, Z-2- und E-2-Buten	114
7.9	CH ₃ CHO-Ausbeuten für Propen, Z-2- und E-2-Buten	116
7.10	CO-Ausbeute	118
7.11	Ozonolyse-Reaktionen in RACM.4	119
7.12	Randbedingungen für Simulationen mit RACM.4 zur Bestimmung der HO _x -Ausbeuten mit der direkten Methode	120
7.13	Vergleich der OH-Ausbeuten für Z-2- und E-2-Buten aus der direkten und der indirekten Methode	121
7.14	HO ₂ -Ausbeute ermittelt nach der direkten Methode	123
7.15	Zusammenfassung aller bestimmten Ausbeuten	125
7.16	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der CI mit CO, H ₂ O und des unimolekularen Zerfalls	129
C.1	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Alkene mit OH und O ₃ . .	142
C.2	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Alkene mit NO ₃ und mit O(³ P)	143
D.1	Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten von Ethen	146
D.2	Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten von Propen	147
D.3	Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten von 1-Buten	148
D.4	Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten von Isobuten	149
D.5	Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten von E-2-Buten	150
D.6	Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten von Z-2-Buten	151
F.1	Ozonolyse-Reaktionen im RACM	167

F.2	Ozonolyse-Reaktionen im RACM.1	167
F.3	Ozonolyse-Reaktionen im RACM.4	167
G.1	Experimente zur Bestimmung der OH- und HO ₂ -Ausbeuten nach der indirekten Methode sowie zur Bestimmung der HCHO-, CH ₃ CHO- und CO-Ausbeuten	169
G.2	Experimente zur Bestimmung der OH- und HO ₂ -Ausbeuten nach der direkten Methode	172

Kapitel 1

Einleitung

Die troposphärische Luft enthält neben den Haupt-Komponenten N_2 , O_2 und H_2O eine komplexe Mischung aus Radikalen (HO_x , RO_x), Oxidantien (O_3 , H_2O_2), Stickoxiden (NO_x , NO_y), flüchtigen organischen Verbindungen und Schwefelverbindungen (SO_2 sowie andere, reduzierte Schwefelverbindungen). Die Gasphasenchemie der Spurengase ist ein wichtiger Teil der troposphärischen Chemie. Einen Überblick über den aktuellen, wissenschaftlichen Kenntnisstand bieten die Artikel von Atkinson [Atkinson (1994), Atkinson (1997) und Atkinson (2000)]. Eine umfassende Beschreibung der Quellen und Senken der Spurengase, sowie deren zeitliche und räumliche Verteilung, findet man bei Ehhalt (1999).

Es sind chemische Prozesse dieser Spurengase, die die Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre bestimmen, indem sie unlösliche Verbindungen in wasserlösliche und damit aus der Atmosphäre leicht zu entfernende Substanzen überführen. Zur Erforschung der chemischen und physikalischen Prozesse, die die Verteilung und Umwandlung dieser atmosphärischen Konstituenten bestimmen, verfügen die Wissenschaftler über drei verschiedene Methoden: Feldmessungen, Untersuchungen in Reaktionskammern und Modellsimulationen. Zusätzlich haben in den letzten Jahren Satellitenmessungen zur Untersuchung der Stratosphäre und der oberen Troposphäre an Bedeutung gewonnen.

Feldmessungen

Eine unmittelbare Gewinnung von Informationen über die troposphärische Chemie bieten die Feldmessungen von organischen Spurengasen und von Radikalen. Die Interpretation der durch Feldmessungen gewonnenen Ergebnisse wird jedoch durch Transportprozesse erheblich erschwert. Zur Entkopplung von Chemie und Transport werden komplizierte Modelle angewendet, die eine zusätzliche Fehlerquelle sein können. Feldmessungen müssen daher durch Kammeruntersuchungen ergänzt werden.

Untersuchungen in Reaktionskammern

Die Untersuchung von Gasphasenprozessen in Simulationskammern besitzt gegenüber den Feldmessungen den Vorteil, dass Transport und Chemie entkoppelt sind. Kammerstudien bieten zudem die Möglichkeit, Teil-Reaktionssysteme gezielt zu untersuchen. Darüber

hinaus erfolgt die Validierung der in Modellen angenommenen chemischen Mechanismen durch Kammersimulationen.

Bisherige Kammerstudien waren jedoch mit zwei Nachteilen technischen Ursprungs behaftet. Zum einen konnten bislang nur Untersuchungen mit hohen Konzentrationen an Spurengasen durchgeführt werden, weit über den in der Atmosphäre vorkommende Konzentrationen. Zum anderen können unerwünschte Wandeffekte sowie eventuelle Verschmutzungen die Messergebnisse erheblich beeinflussen.

Die Tageslicht-Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR stellt einen wichtigen Fortschritt gegenüber den bisher genutzten Simulationskammern dar. Dank ihrer besonderen Konstruktion (s. Kapitel 3) gelten die oben erwähnten Einschränkungen für SAPHIR nicht. SAPHIR ermöglicht die Einstellung von atmosphärischen Konzentrationen an Spurengasen. Aufgrund des grossen Verhältnisses des Volumens zur Oberfläche wird der Anteil unerwünschter Wandeffekte minimiert.

Modellsimulationen

In den vergangenen Jahren sind verschiedene atmosphärisch-chemische Modelle entwickelt worden. Ein geeignetes Modell muss alle relevanten Reaktionen und möglichst genaue kinetische Daten enthalten. Ein allzu detailliertes dreidimensionales Modell, das Chemie sowie Transport beschreibt, kann jedoch die Rechenleistung verfügbarer Computer schnell überschreiten. Aus diesem Grund werden Vereinfachungen verschiedener Art vorgenommen. Nach der Art dieser Vereinfachungen unterscheidet man zwischen expliziten Mechanismen und Mechanismen mit Familienbildung.

In den Mechanismen mit Familienbildung werden nur einige Substanzen explizit behandelt (anorganische Substanzen, Substanzen mit besonders hohen Emissionsstärken oder Substanzen, die eine Sonderrolle in der Gasphasenchemie spielen). Die meisten Substanzen werden nach unterschiedlichen Kriterien in Familien eingeteilt. Bei dem Carbon Bond Mechanismus (CBM) findet diese Einteilung unter strukturellen Aspekten statt [Gery *et al.* (1989)]. Dieser Mechanismus wurde anhand von Kammeruntersuchungen entwickelt und später mit Kammerexperimenten überprüft [Simonaitis *et al.* (1997)]. Bei dem Regional Acid Deposition Model (RADM) [RADM1, Stockwell (1986), RADM2, Stockwell *et al.* (1990)] erfolgt die Gruppierung der Substanzen sowohl nach strukturellen Kriterien (bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen) als auch nach ihrer Reaktivität bezüglich OH. Die aktuelle Version dieses Mechanismus ist das Regional Atmospheric Chemistry Mechanism Modell [RACM, Stockwell *et al.* (1997)], das neueste kinetische und mechanistische Erkenntnisse berücksichtigt. Dieser Mechanismus ist ebenfalls durch Kammeruntersuchungen verifiziert worden. Die Anwendung dieser und anderer Mechanismen auf verschiedene Szenarien wird bei Kuhn *et al.* (1998) vergleichend beschrieben.

Von den expliziten Mechanismen ist der Master Chemical Mechanism [MCM, Jenkin *et al.* (1997)] am weitesten verbreitet. Hier werden alle Substanzen explizit behandelt, jedoch die Chemie der Peroxiradikale und der Aromate vereinfacht.

Es kann keine generelle Aussage darüber getroffen werden, welches Modell die Gasphasenchemie der Atmosphäre am besten beschreibt. Dazu sind weitere Überprüfungen

durch Kammersimulationen mit möglichst atmosphäre-ähnlichen Konzentrationen sowie zuverlässige kinetische und mechanistische Daten notwendig.

SAPHIR bietet die einzigartige Möglichkeit, chemische Modelle unter realistischen Bedingungen zu prüfen sowie die Übertragbarkeit mechanistischer und kinetischer Theorien für hohe Konzentrationen auf atmosphärische Bedingungen zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist unter diesem Aspekt ein wichtiges, bislang noch ungeklärtes troposphärisches Reaktionssystem in SAPHIR eingehend untersucht worden: die Ozonolyse von Alkenen.

1.1 Bedeutung der Alkene für die troposphärische Chemie

Methan ist mit einem Anteil von ca. 1.7 ppmv der häufigste Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre. Seine Lebensdauer beträgt 7.5 Jahre. Im Vergleich zu den restlichen Kohlenwasserstoffen ist CH_4 eine langsam reagierende Substanz. Um diesen Unterschied in der Reaktivität zu verdeutlichen, werden alle anderen Kohlenwasserstoffe als Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (NMKW) bezeichnet.

Die NMKW werden unterteilt in Alkane, Alkene und Aromate. Alkene sind eine wichtige Klasse organischer Verbindungen in der Troposphäre. Es handelt sich um sehr reaktive Substanzen, die in der Regel schnell mit den in der Luft vorhandenen Reaktionspartnern reagieren. Die Lebensdauer der meisten Alkene ist daher kurz, von einigen Minuten bis zu einigen Tagen, so dass sie zumeist in der Nähe ihrer Quellen chemisch abgebaut werden. Beispielsweise sind bei einer angenommenen Lebensdauer von 1 h und einer Windgeschwindigkeit von $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ schon nach 18 km zwei Drittel des Alkens abgebaut worden. Tab. 1.1 zeigt die Hauptemissionsquellen von Alkenen.

Tabelle 1.1: *Hauptquellen der Alkene nach Ehhalt (1999).*

Quelle	Quellstärke [$\text{Tg}\cdot\text{yr}^{-1}$]
Verbrennung fossiler Brennstoffe	12
Biomassenverbrennung	20
Biogene Emissionen:	
Isopren	570
Monoterpene	140
Ozeane	6

Mit Ausnahme von Isopren und den Monoterpenen sind die meisten Alkene anthropogenen Ursprungs. Sie entstehen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe oder bei der Verbrennung von Biomasse. Isopren und Monoterpene werden dagegen biogen emittiert.

Tab. 1.2 zeigt die Zusammensetzung an NMKW einer Luftprobe, die auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich im Februar 1992 gesammelt wurde. Diese Probe repräsentiert einen ländlichen Raum mit geringen anthropogenen Emissionen. In der Tabelle wer-

den die Mischungsverhältnisse der einzelnen Substanzen und ihr prozentualer Anteil an der gesamten OH-Reaktivität angegeben. Unter OH-Reaktivität versteht man die relative Geschwindigkeit der Reaktion des betrachteten Kohlenwasserstoffs X in der Mischung mit OH:

$$\kappa(X_i) = \frac{k_i \cdot [X_i]}{\sum_j k_j [X_j]} \quad (1.1)$$

$\kappa(X_i)$: relativer Beitrag der Substanz X_i zur gesamten OH-Reaktivität

k_i : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der Substanz X_i mit OH

$[X_i]$: Konzentration der Substanz X_i

Tabelle 1.2: Gehalt an NMKW einer Luftprobe, die auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich 1992 genommen wurde. Mischungsverhältnisse (MV) in pptv. $\kappa(X_i)$ in Prozent.

Substanz	MV ¹	$\kappa(X_i)^2$	Substanz	MV ¹	$\kappa(X_i)^2$
Alkane			Propadien	76	0.65
Ethan	2560	0.56	E-2-Buten	17	0.95
Propan	1580	1.54	1-Buten	40	1.09
Cyclopropan	20	-	Isobuten	394	17.61
Isobutan	1070	2.04	Z-2-Buten	7	0.34
n-Butan	1457	3.09	1,3-Butadien	20	1.16
Neopentan	9	-	Cyclopenten	6	0.35
Cyclopentan	157	0.68	E-2-Penten	4	0.23
Isopentan	1410	4.54	2-Methyl-1-Buten	74	3.92
Pentan	832	2.89	1-Penten	12	0.33
Cyclohexan	88	0.55	Z-2-Penten	5	0.28
2,3-Dimethylbutan	56	0.28	Isopren	81	7.11
2-Methylpentan	269	1.24	2-Methyl-1-Penten	5	0.30
3-Methylpentan	194	0.89	1-Hexen	8	0.26
n-Hexan	280	1.33	Aromate		
Methylcyclohexan	41	0.36	Benzol	704	0.75
3-Ethylpentan	32	0.15	Toluol	37	0.19
3-Methylhexan	72	0.21	Ethylbenzol	221	1.36
2-Methylhexan	93	0.40	p,m-Xylol	394	6.85
n-Heptan	85	0.50	o-Xylol	144	1.71
Oktan	37	0.28	Styrol	25	0.13
n-Nonan	27	0.23	Cumol	22	0.12
Alkene			1,3,5-Trimethylbenzol	73	3.65
Ethen	2536	18.78	n-Propylbenzol	79	0.41
Propen	234	5.35	1,2,4-Trimethylbenzol	94	2.66

¹ Der relative Anteil der Alkane am gesamten NMKW-Mischungsverhältnis beträgt 66%, der der Alkene 23% und der der Aromate 11%.

² Der Beitrag der Alkane zur gesamten OH-Reaktivität beträgt 22%, der der Alkene 60% und der der Aromate 18%.

Zur Bestimmung von $\kappa(X_i)$ werden die von *Atkinson* (1997) empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Tab. 1.3 enthält die durchschnittliche Zusammensetzung der NMKW in der Abluftfahne der Stadt Augsburg im Oktober 1998 [*Klemp et al.* (2002)]. Schließlich wird in der Tab. 1.4 eine am Hohenpeißenberg im Rahmen der Vergleichskampagne AMOHA gezogene Probe präsentiert, die charakteristisch für ein sauberes, von anthropogenen Emissionen weitgehend freies Gebiet ist. Obwohl Alkane den größten Anteil an NMKW in allen gesammelten Proben bilden, weisen Alkene aufgrund ihrer hohen Reaktivität den Hauptanteil an der OH-Reaktivität auf. In der städtischen Luft und in der Luft der Regionen ohne biogene Emissionen stellen die leichten Alkene Ethen, Propen und die Butene den Hauptanteil der Alkene. Dies liegt daran, dass diese einfachen Alkene in einer Vielfalt von Verbrennungsprozessen - durch Verdampfung oder durch Pyrolyse - entstehen können. In den ländlichen Gebieten dominieren dagegen biogen emittierte Alkene wie Isopren.

Tabelle 1.3: Gehalt an NMKW in der Abluftfahne der Stadt Augsburg im Oktober 1998. Mischungsverhältnisse in pptv.

Substanz	MV ¹	$\kappa(X_i)^2$	Substanz	MV ¹	$\kappa(X_i)^2$
Alkane			Methylcyclohexan	30	0.55
Ethan	2409	1.13	n-Oktan	15	0.24
Propan	1278	2.64	n-Nonan	11	0.20
Isobutan	411	1.66	Dekan	18	0.37
n-Butan	705	3.17	Alkene		
Isopentan	566	0.88	Ethen	1892	29.70
2,2-Dimethylbutan	53	0.23	Propen	240	11.64
Cyclopentan	22	0.20	Butene	129	14.28
2,3-Dimethylbutan	31	0.33	1-Buten	14	0.81
2-Methylpentan	131	1.29	Isopren	12	2.24
3-Methylpentan	90	0.90	Aromate		
n-Hexan	84	0.84	Benzol	372	0.84
Methylcyclopentan	41	0.76	Toluol	402	4.42
Cyclohexan	41	0.54	Ethylbenzol	82	1.07
2-Methylhexan	35	0.15	p,m-Xylol	241	8.89
2,3-Dimethylpentan	16	0.15	o-Xylol	92	2.32
3-Methylhexan	43	0.40	n-Propylbenzol	12	0.13
Isooktan	31	0.50	1,3,5-Trimethylbenzol	14	1.48
n-Heptan	39	0.50	1,2,4-Trimethylbenzol	75	4.50

¹ Der relative Anteil der Alkane am gesamten NMKW-Mischungsverhältnis beträgt 63%, der der Alkene 24% und der der Aromate 13%.

² Der Beitrag der Alkane zur gesamten OH-Reaktivität beträgt 17%, der der Alkene 59% und der der Aromate 24%.

Tabelle 1.4: Probe vom Hohenpeißenberg, die im Rahmen der Vergleichskampagne AMOHA gezogen wurde (saubere, von anthropogenen Emissionen freie Region). Mischungsverhältnisse in pptv.

Substanz	MV ¹	$\kappa(X_i)^2$	Substanz	MV ¹	$\kappa(X_i)^2$
Alkane					
Ethan	1799	1.18	E-2-Buten	44	7.29
Propan	784	2.27	1-Buten	45	3.66
Isobutan	171	0.97	Isobuten	100	13.32
n-Butan	241	1.52	Z-2-Buten	19	2.77
Isopentan	215	2.06	1,3-Butadien	7	1.21
n-Pentan	112	1.16	E-2-Penten	10	1.73
2,2-Dimethylbutan	112	1.16	Z-2-Penten	6	1.01
Cyclopentan	112	1.16	Isopren	16	4.18
Cyclohexan	36	0.67	Aromate		
2-Methylpentan	52	0.71	Benzol	206	0.66
3-Methylpentan	26	0.36	Toluol	258	3.98
n-Hexan	27	0.38	Ethylbenzol	23	0.42
n-Heptan	19	0.34	p,m-Xylol	50	2.59
Alkene			o-Xylol	12	0.42
Ethen	821	18.1	1,3,5-Trimethylbenzol	25	3.72
Propen	294	20	1,2,4-Trimethylbenzol	40	3.36

¹ Der relative Anteil der Alkane am gesamten NMKW-Mischungsverhältnis beträgt 64%, der der Alkene 25% und der der Aromate 11%.

² Der Beitrag der Alkane zur gesamten OH-Reaktivität beträgt 12%, der der Alkene 73% und der der Aromate 15%.

Tab. 1.5 präsentiert die mittleren Emissionswerte der C₂-C₁₀ NMKW für Dieselfahrzeuge und für Fahrzeuge mit Ottomotor jeweils ohne und mit Katalysator [Schmitz *et al.* (1999)]. Die Emissionen wurden auf dem Abgasprüfstand des TÜV Rheinland ermittelt. Der Geschwindigkeits-Zeitverlauf der Testfahrt entsprach einer typischen Stadtfahrt.

Alkene spielen eine wichtige Rolle in der Ozonbildung, sie nehmen teil an der Produktion und Destruktion von OH-Radikalen, die die Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre wesentlich beeinflussen [Ehhalt (1999)]. Aufgrund dieser großen Bedeutung der Alkene, insbesondere der einfachen sowie der biogen emittierten Alkene, ist es wichtig, ihre Chemie und ihre Abbaumechanismen genau zu erforschen.

Tabelle 1.5: Emissionswerte der C_2 - C_{10} NMKW für Dieselfahrzeuge und für Fahrzeuge mit Ottomotor ohne bzw. mit Katalysator in mg/km.

Substanz	Diesel	Ottomotor ohne Katalysator	Ottomotor mit Katalysator
Alkane	13.5%	28.9%	32.1%
Alkene	62.1%	15.1%	12.2%
Ethen	20.85	139.87	7.29
Propen	6.59	84.65	3.59
1-Buten	2.21	50.93	1.31
1,3-Butadien	0.88	11.03	0.50
E-2-Buten	0.24	9.71	0.41
Z-2-Buten	0.16	7.01	0.31
1-Penten	0.90	4.90	0.23
Isopren	0.12	2.86	0.13
E-2-Penten	0.14	8.31	0.39
Z-2-Penten	0.08	4.57	0.21
1-Hexen	0.93	4.52	0.17
Ethin	11.2%	4.6%	3.8%
Aromate	13.2%	51.4%	51.8%

1.2 Troposphärische Reaktionen der Alkene

Der chemische Abbau der Alkene in der Troposphäre geschieht in Ketten von Reaktionen, die von O_3 , OH, NO_3 und in kleinerem Ausmaß von Sauerstoffatomen im Grundzustand [$O(^3P)$] initialisiert werden. Der Initialisierungsschritt bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Die Anhänge C.1 und C.2 enthalten die von Atkinson 1997 empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der in dieser Arbeit untersuchten Alkene sowie des Isoprens mit den oben erwähnten Reaktionspartnern. Tab. 1.6 zeigt die durchschnittlichen Tag- und Nachtkonzentrationen von OH, O_3 , NO_3 und $O(^3P)$. In Tab. 1.7 sind die prozentualen Anteile der einzelnen Abbaumechanismen und die zugehörigen Alken-Lebensdauern für die in Tab. 1.6 angegebenen Konzentrationen von OH, O_3 , NO_3 und $O(^3P)$ dargestellt.

Tabelle 1.6: Durchschnittliche Tag- und Nacht-Mischungsverhältnisse für OH, O_3 , NO_3 und $O(^3P)$.

Substanz	Tag	Nacht
OH [pptv]	0.16	0.0007
O_3 [ppbv]	110	80
NO_3 [pptv]	3	100
$O(^3P)$ [pptv]	0.003	0

NO_3 wird tagsüber sehr schnell photolysiert, nur in der Nacht können höhere Konzentrationen auftreten. OH-Radikale werden dagegen hauptsächlich bei Tageslicht in der Photolyse von O_3 mit anschließender Reaktion der entstandenden O-Atome mit Wasser

gebildet. Daher ist die OH-Konzentration am Tag viel größer als nachts. Die OH-Bildung in der Ozonolyse, die bei Tag und Nacht stattfindet, wird in dieser Arbeit eingehend untersucht.

Tabelle 1.7: Prozentualer Alkenabbau durch OH, O₃, NO₃ und O(³P). Die Mischungsverhältnisse dieser Reaktionspartner sind in Tab. 1.6 enthalten. In Klammern stehen die entsprechenden Lebensdauern. Die Hauptabbaumechanismen sind hervorgehoben.

	TAG				NACHT		
	OH	O ₃	NO ₃	O(³ P)	OH	O ₃	NO ₃
Ethen	88.5 (8 h)	11.3 (2.6 d)	0.04 (2 y)	0.14 (208 d)	3.9 (77 d)	83.0 (3.6 d)	13.1 (23 d)
Propen	78.5 (2.6 h)	20.7 (9.9 h)	0.63 (16 d)	0.22 (38 d)	1.04 (24.8 h)	45.5 (13.6 h)	53.4 (11.6 h)
1-Buten	81.9 (2.2 h)	17.3 (10.3 h)	0.66 (11.3 d)	0.20 (36.7 d)	1.02 (20.8 d)	36.0 (14.2 h)	63.0 (8.13 h)
Isobuten	78.2 (1.3 h)	11.8 (8.8 h)	9.47 (11 h)	0.48 (9 d)	2.65 (12.7 d)	0.10 (12 h)	97.2 (20 min)
Z-2-Buten	37.8 (73 min)	57.6 (48 min)	4.40 (10.4 h)	0.22 (8.7 d)	0.09 (11.5 d)	22.2 (66 min)	77.7 (19 min)
E-2-Buten	31.6 (64 min)	64.6 (31.5 min)	3.62 (9.4 h)	0.20 (7 d)	0.08 (10.2 d)	28.0 (43 min)	71.9 (17 min)
Isopren	70.4 (40 min)	20.4 (2.3 h)	8.80 (5.4 h)	0.45 (4.4 d)	0.10 (6.4 d)	4.80 (3.2 h)	95.1 (9.7 min)

Z-2-Buten und E-2-Buten werden bei Tag überwiegend durch O₃ abgebaut. Für alle anderen hier betrachteten Alkene ist tagsüber OH der wichtigste Reaktionspartner. In der Nacht verliert die Oxidation mit OH an Bedeutung, die Reaktion mit dem nicht photolysierten NO₃ wird dominant. Nachts werden die Alkene fast ausschließlich durch die Reaktion mit NO₃ und O₃ abgebaut. Bei Ethen übertrifft der Abbau durch O₃ den Abbau durch NO₃. Die Ozonolyse von Alkenen spielt damit — unabhängig von der Tageszeit — eine sehr wichtige Rolle in der Troposphärenchemie. Isopren wird ausschließlich tagsüber emittiert und dann durch Reaktion mit OH-Radikalen, aber auch im bedeutsamen Ausmaß durch die Ozonolyse, abgebaut.

Nach den bisher durchgeführten Untersuchungen zur Ozonolyse, die zumeist mit hohen Konzentrationen an Reaktanten vorgenommen wurden, ist eine Vielfalt von Produkten vorgeschlagen worden. Einige dieser Produkte sind bereits gemessen worden, andere, wie z.B. die OH- und HO₂-Radikale, konnten dagegen nur indirekt nachgewiesen werden.

Die Ozonolyse von Alkenen kann eine wichtige nächtliche Quelle von OH- und HO₂-Radikalen darstellen. HO₂-Radikale können rasch in OH-Radikale umgewandelt werden und so zum Abbau aller NMKW beitragen. *Cantrell et al.* (1992) und *Hu und Stedman* (1995) haben in einem ländlichen Raum im Sommer Nachtmischungsverhältnisse von Peroxiradikalen (HO₂ + RO₂) von 25-30 pptv beobachtet. Unter ähnlichen Bedin-

gungen (Sommernacht mit 150 pptv NO_2) ergaben die Messungen von *Kanaya et al.* (1999) HO_2 -Mischungsverhältnisse von 3 pptv. *Tanner und Eisele* (1995) haben über OH-Nachtkonzentrationen von $10^4 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ in Reinluft-Gebieten berichtet. *Mihelcic et al.* (1993) haben HO_2 - und RO_2 -Nachtmischungsverhältnisse in einer Region mit sehr geringen anthropogenen Emissionen (80 ppbv O_3 , 0.8 ppbv NO_2) von 0-10 pptv bzw. bis zu 30 pptv gemessen.

Bey et al. (2001a) und *Bey et al.* (2001b) haben einen chemischen Mechanismus benutzt, der eine detaillierte Beschreibung der Peroxiradikal-Chemie sowie die O_3 - und NO_3 -Chemie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt, um den Einfluss der Ozonolyse von Alkenen auf die Nachtradikalchemie in Szenarien verschiedener Verschmutzungsgrade zu untersuchen. Sie haben festgestellt, dass die OH-Bildung hauptsächlich durch Ozonolyse-Reaktionen verursacht wird. Nur in sehr sauberen Gebieten mit niedrigen O_3 -Konzentrationen gewinnt die OH-Entstehung aus den Reaktionen der NMKW mit NO_3 an Bedeutung. Diese kann dann bis zu 25% zur gesamten OH-Produktion beitragen. Die primäre Bildung von Peroxiradikalen ($\text{HO}_2 + \text{RO}_2$) geht bei hohen NO_x - und O_3 -Konzentrationen aus der NO_3 -Chemie hervor, insbesondere in Regionen mit biogen emittierten NMKW. In Situationen mit niedrigen NO_x -Konzentrationen stellt dagegen die Ozonolyse den wichtigsten Radikalinitialisierungsprozess dar.

In der Ozonolyse gebildete OH-Radikale sind nur bei niedrigem Druck gemessen worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nicht auf atmosphärische Druckverhältnisse übertragbar. Es sind verschiedene Methode entwickelt worden, um die OH-Ausbeute indirekt bestimmen zu können. Noch ist umstritten, ob OH-Radikale durch die Ozonolyse überhaupt entstehen können und mit welcher Ausbeute. Die HO_2 -Bildung in der Ozonolyse ist kaum erforscht worden. Weitere Untersuchungen sind daher erforderlich, um die Natur und die Ausbeute der Produkte der Ozonolyse zu ermitteln und um einen schlüssigen Reaktionsmechanismus zu entwickeln als Grundlage für chemische Modellrechnungen.

1.3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Ozonolyse der C_2 - bis C_4 - Alkene untersucht worden. Die Untersuchungen erfolgten in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR mit Konzentrationen der Reaktanten, wie sie in der bodennahen Atmosphäre vorkommen. Es sind Experimente geplant, durchgeführt und ausgewertet worden mit den folgenden Zielsetzungen:

- Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Ozonolyse der untersuchten Substanzen.
- Bestimmung der OH- und HO_2 -Ausbeuten aus der Ozonolyse der untersuchten Substanzen und deren Auswirkungen auf die Nachtchemie.
- Bestimmung der Ausbeute einiger langlebiger Produkte der Ozonolyse (CO , HCHO und CH_3CHO).

- Untersuchung des Einflusses von Wasser und CO auf die Ausbeute der gebildeten Produkte.
- Formulierung eines Reaktionsmechanismus, der die gefundenen Ergebnisse widerspruchsfrei beschreibt.
- Überprüfung des chemischen Modells RACM in SAPHIR für die Ozonolyse unter atmosphärischen Konzentrationsbedingungen.
- Abschätzung der Relevanz der gewonnenen Ergebnisse für die Chemie der Troposphäre.

1.4 Gliederung der Arbeit

Es folgt ein kurzer Überblick über den Aufbau dieser Arbeit. Kapitel 2 fasst die bisherigen wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Gasphasen-Ozonolyse zusammen. Der Mechanismus dieser Reaktion wird anhand der wissenschaftlichen Literatur diskutiert. Kapitel 3 beschreibt die technischen Details der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR. Im Kapitel 4 werden die in der Arbeit verwendeten Analysemethoden vorgestellt. Insbesondere wird der Aufbau und die Kalibration der gaschromatographischen Instrumente zur Messung von Kohlenwasserstoffen erläutert. Wichtige Aspekte zur Charakterisierung der Kammer befinden sich im Kapitel 5. Darunter ist eine Beschreibung des Spül- und Verdünnungsverhaltens, sowie der Durchmischungs- und Transportvorgänge zu verstehen. Die Planung und Durchführung der Experimente wird im Kapitel 6 vorgestellt. Im Kapitel 7 werden die verwendeten Auswertungsmethoden dargestellt und die gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Auf die Zusammenfassung der Arbeit im Kapitel 8 folgt ein Anhangsteil und das Literaturverzeichnis.

Die verwendeten Abkürzungen können dem Abkürzungsverzeichnis entnommen werden. In dieser Arbeit werden Dezimalpunkte benutzt.

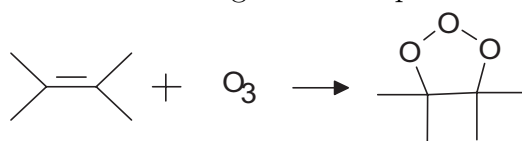
Kapitel 2

Ozonolyse

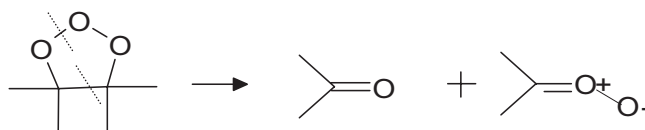
2.1 Allgemeiner Mechanismus der Ozonolyse

Der heute weitgehend anerkannte Mechanismus der Ozonolyse geht auf die Untersuchungen von Criegee über die Ozonisierung in Lösung zurück [Criegee und Wenner (1949)]. In seiner Arbeit schlägt Criegee die Bildung eines Primärozonides (POZ) vor, aus dem unter Zerfall der Ozonkette ein zwitterionisches Carbonyloxid mit kationischem Sauerstoff und eine Carbonylverbindung entsteht. Zahlreiche Untersuchungen sind danach angestellt worden, um eine eindeutige Erklärung des Mechanismus der Ozonolyse in Lösung zu finden. Criegee (1975) hat die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen zusammengefasst und daraus den heute noch gültigen dreistufigen Mechanismus der Ozonolyse formuliert:

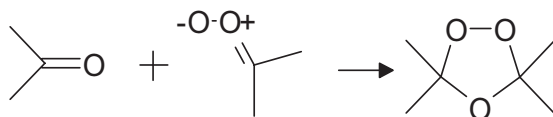
1. Bildung des POZ durch eine stereospezifische cis-Addition von O_3 an die Doppelbindung des Alkens. *Ab-initio* Rechnungen von Hiberty (1976) haben die Bildung des POZ als 1,2,3-Trioxalan bestätigt. Am Beispiel von Tetramethylethylen:



2. Zerfall des POZ zu einer Carbonylverbindung und einem zwitterionischen Carbonyloxid. Dieses zwitterionische Carbonyloxid stellt das wichtigste Merkmal des Mechanismus dar und wird als Criegee Intermediate (CI), Criegee Zwitterion oder Carbonyloxid bezeichnet. Das CI in Lösung ist mit Matrix-Isolierung und zeitaufgelöster Laser-Spektroskopie nachgewiesen worden [Sugawara *et al.* (1983)].



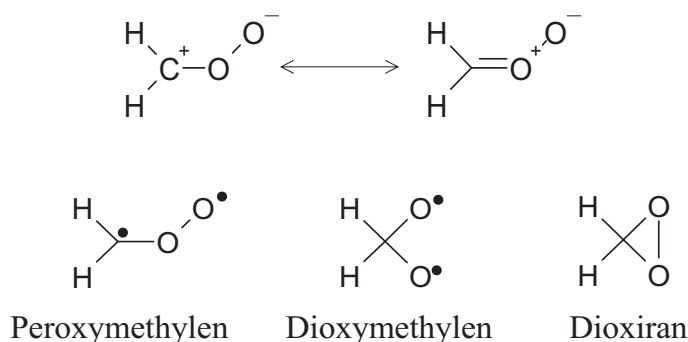
3. Addition des Carbonyloxids zur Carbonylverbindung: Entstehung des sekundären Ozonids (SOZ).



Cremer et al. (1991) haben die Rekombination des HCHO und der CI mit *ab-initio* Rechnungen untersucht. Sie haben festgestellt, dass das gebildete SOZ $37.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als die getrennten Moleküle ist. Dies soll an dem Käfig-Effekt des Lösungsmittels liegen. Nach diesen Rechnungen enthält das in der Gasphase gebildete POZ einen Energieüberschuss von $251.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies und das Fehlen eines Lösungsmittels führt dazu, dass die in der Gasphase gebildeten Carbonylverbindungen und die CI nicht rekombinieren. Für die Ozonolyse in der Gasphase wurde ein ähnlicher Mechanismus angenommen, bei dem das Carbonyloxid einen biradikalen Charakter und keinen zwitterionischen besitzen soll. Die sogenannten Criegee-Biradikale der Gasphase-Ozonolyse konnten jedoch bis heute nicht nachgewiesen werden. Die ersten zwei Schritte der Gasphase-Ozonolyse gleichen denen der Ozonolyse in Lösung. Das weitere Verhalten der CI in der Gasphase ist jedoch wie oben erwähnt anders als in Lösung.

Der Zerfall des POZ kann entweder direkt über einen kurzlebigen Zwischenzustand oder in zwei Schritten erfolgen (Abb. 2.1). Bei dem schrittweisen Zerfall des POZ kann im zweiten Schritt eine Spaltung der C-C-Bindung oder eine 1,4-H-Verschiebung stattfinden. Im ersten Fall sind die Zerfallsprodukte des POZ dieselben wie im konzertierten Zerfall, d.h. eine Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid, das weiter reagiert. Im zweiten Fall wird ein Hydroperoxiacetaldehyd gebildet, das instabil ist und zerfällt. *Fenske et al.* (2000a) haben diesen Mechanismus mit *ab-initio* Rechnungen untersucht. Sie fanden, dass der konzertierte Mechanismus in Lösung energetisch bevorzugt wird. In der Gasphase ist dagegen der Stufenmechanismus günstiger ($2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger für das nicht-substituierte POZ des Ethens, $6.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger für das substituierte POZ des E-2-Butens). Bei asymmetrischen Olefinen kann der Zerfall des POZ an zwei verschiedenen Stellen erfolgen. Dementsprechend können zwei verschiedene Sätze von Produkten entstehen (s. Kapitel 2.2).

Es gibt eine Reihe theoretischer Untersuchungen zur Struktur der CI. Es sind verschiedene Strukturen denkbar, z.B. von Carbonyloxid:



Mit ihren *ab-initio* Rechnungen haben *Wadt und Goddard* (1975) gezeigt, dass sowohl in der Gasphase als auch in Lösung Carbonyloxide überwiegend biradikalen Charakter besitzen. *Cremer et al.* (1989) haben semiempirische Untersuchungen an höheren

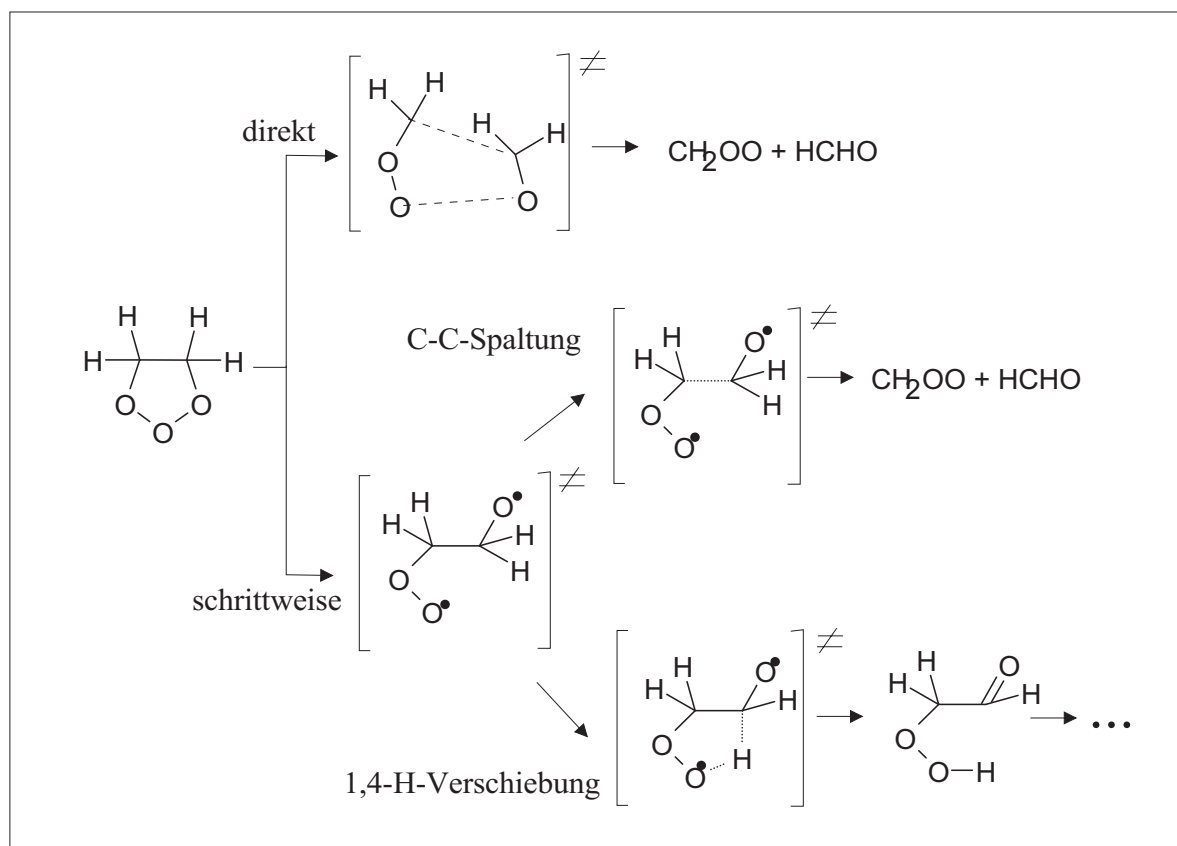
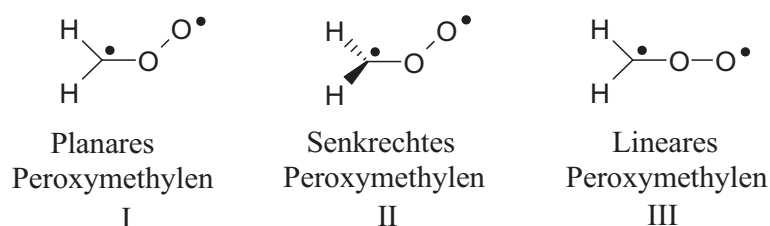
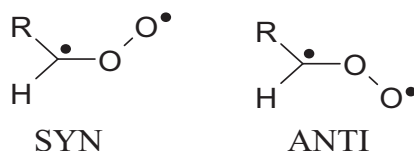


Abbildung 2.1: Zerfallsmechanismus des Primärozonids (POZ).

Carbonyloxiden mit großen organischen (aromatischen) Substituenten durchgeführt, um ihren Einfluss auf die Struktur des Carbonyloxids zu bestimmen. Sie haben festgestellt, dass elektronenabgebende Substituenten den zwitterionischen Charakter des Carbonyloxids verstärken. Elektronenanziehende Substituenten steigern dagegen den biradikalischen Charakter des Carbonyloxids. Es ist jedoch üblich, besonders in der organischen Chemie, die in Lösung entstehenden Carbonyloxide zur Vereinfachung der Reaktivitätsdarstellung als Criegee Zwitterionen zu bezeichnen, obwohl dies irreführend ist. Für ein biradikales Carbonyloxid sind drei Strukturen möglich: Peroxymethylen, Dioxymethylen oder Dioxiran. Die *ab-initio* Rechnungen von Wadt und Goddard (1975), Harding und Goddard (1977), Karlström *et al.* (1979) und Herron *et al.* (1982) deuten darauf hin, dass das Carbonyloxid als Peroxymethylen entsteht. Dioxymethylen ist jedoch stabiler, Dioxiran am stabilsten. Nach Harding und Goddard (1977) ist die Bildung von Peroxymethylen aus dem POZ ein endothermer Prozess (37.7 kJ). Die Bildung von Peroxymethylen und Dioxymethylen sind um $150.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $62.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch bevorzugter als die Bildung von Dioxiran. Das aus dem Zerfall des POZ entstehende Peroxymethylen kann drei verschiedene Strukturen aufweisen:



Die *ab-initio* Rechnungen von *Cremer* (1979) haben gezeigt, dass die planare Struktur (I) am stabilsten ist. Die Rotationsbarriere zur Entstehung von II beträgt $134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Inversionsbarriere zur Entstehung von III ist $176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die energetischen Barrieren nehmen mit der Substitution des Carbonyloxids zu. Bei den substituierten Carbonyloxiden sind für das planare Peroxymethylen zwei Stereoisomere möglich:



Cremer (1979) hat gezeigt, dass das SYN-Stereoisomer stabiler als das ANTI-Stereoisomer ist. Für $\text{R} = \text{CH}_3$ beträgt der Energieunterschied $12.6 - 16.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da für die Umwandlung SYN-ANTI die Rotationsbarriere überwunden werden muss, ist ein Gleichgewicht von SYN- und ANTI-Stereoisomeren unwahrscheinlich.

Bailey (1978), *Bauld et al.* (1968) und *Lattimer et al.* (1974) haben den stereochemischen Verlauf der Ozonolyse in Lösung untersucht. Sie haben festgestellt, dass bei Alkenen mit geometrischer Isomerie die cis- und trans-Formen zu ungleichen Mengen an SYN- und ANTI-Carbonyloxiden führen. Dies und die unterschiedlichen Anregungsenergien der Carbonyloxide aus den verschiedenen Isomeren erklärt, dass die Geometrie des Olefins die Zusammensetzung des Produktgemisches erheblich beeinflussen kann.

2.2 Primäre Carbonylverbindungen

Die aus dem Zerfall des POZ direkt entstehenden Carbonylverbindungen werden als primäre Carbonylverbindungen bezeichnet, um sie von den auf andere Weise in der Ozonolyse gebildeten Carbonylverbindungen zu unterscheiden. Die Bestimmung der Ausbeute an primären Carbonylverbindungen aus der Gesamtausbeute an Carbonylverbindungen ist aufgrund der Sekundärreaktionen mit einem Fehler behaftet. Dieser Fehler ist in der Regel kleiner als 20%, da die Sekundärreaktionen einen kleineren Umsatz als der primäre Zerfall des POZ haben (s. Abb. 2.3).

Die Gesamtausbeute an primären Carbonylverbindungen muss 1 sein. In der Ozonolyse symmetrischer Alkene wird nur eine primäre Carbonylverbindung gebildet. Bei asymmetrischen Olefinen kann der Zerfall des POZ an zwei verschiedenen Stellen erfolgen. Dadurch können zwei verschiedene Sätze von Produkten (jeweils eine Carbonylverbindung sowie ein angeregtes Carbonyloxid) entstehen. Eine umfassende Beschreibung der Ausbeute an primären Carbonylverbindungen geht aus den Arbeiten von *Grosjean* hervor [*Grosjean et al.* (1994), *Grosjean et al.* (1996), *Grosjean und Grosjean* (1996a), *Grosjean und Grosjean* (1996b), *Grosjean und Grosjean* (1996c) und *Grosjean und Grosjean* (1997)]. Sie haben die Ausbeuten an verschiedenen Carbonylverbindungen und die organischen Säuren aus der Ozonolyse diverser Alkene gemessen. Die Untersuchungen sind unter OH-freien Bedingungen mit einem Überschuss von Cyclohexan als Radikalabfänger

durchgeführt worden, um Interferenzen ähnlicher Produkte aus der Alken-OH-Chemie auszuschließen. Durch mechanistische Annahmen konnten sie die sekundäre Bildung von Carbonylverbindungen abschätzen und damit aus der Gesamtausbeute an Carbonylverbindungen die Ausbeute primärer Carbonylverbindungen bestimmen. Die Experimente sind in feuchter Luft (17 mbar H₂O) durchgeführt worden, um Verluste der untersuchten Substanzen während der Probennahme klein zu halten. In Anwesenheit von Wasserdampf reagieren die stabilisierten CI bevorzugt mit H₂O, so dass der Abbau der Carbonylverbindungen durch Reaktionen mit den stabilisierten CI verringert wird. *Tuazon et al.* (1997) haben mit dem gleichen experimentellen Verfahren verschiedene Alkene untersucht. Sie haben jedoch die Bildung sekundärer Carbonylverbindungen nicht berücksichtigt. Tab. 2.1 enthält die von diesen Arbeitsgruppen ermittelten Ausbeuten an primären Carbonylverbindungen für diejenigen Alkene, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Aus diesen Daten lässt sich folgern, dass beim Zerfall des POZ vorrangig substituierte CI gebildet werden.

Tabelle 2.1: Ausbeute an primären Carbonylverbindungen.

	Carbonylverbindung	Grosjean et al. ¹	Tuazon et al. (1997)
Ethen	HCHO	1.06 ± 0.07	
Propen	HCHO	0.70^2	0.645 ± 0.048
	CH ₃ CHO	0.52	0.446 ± 0.092
1-Buten	HCHO	0.63 ± 0.03	
	CH ₃ CH ₂ CHO	0.35 ± 0.018	
Isobuten	HCHO	0.74^2	1.01 ± 0.07
	CH ₃ COCH ₃	0.34 ± 0.03	0.32 ± 0.03
Z-2-Buten	CH ₃ CHO		1.19 ± 0.14 (GC-FID)
E-2-Buten			1.08 ± 0.08 (FTIR)
	CH ₃ CHO		1.14 ± 0.14 (GC-FID)
			1.09 ± 0.09 (FTIR)

¹ verschiedene Arbeiten aus den Jahren 1994 - 1997

² aus der Gesamtausbeute abgeschätzt

2.3 Stabilisierung der angeregten Criegee Intermediate

Die aus dem Zerfall des POZ entstehenden CI besitzen aufgrund der Exothermizität der Ozonolyse einen Überschuss an Schwingungsenergie. Diese angeregten CI können unimolekulare Prozesse eingehen (Zerfall, Isomerisierung) oder durch Stöße mit geeigneten Stoßpartnern stabilisiert werden. Es sind keine Berechnungen zur Lebensdauer der angeregten CI unternommen worden. Für das stabilisierte Carbonyloxid (CH₂OO) und das Methylcarbonyloxid (CH₃CHOO) sind Lebensdauern bezüglich ihres unimolekularen Zerfalls von 3 s bzw. 0.004 s berechnet worden [*Olzmann et al.* (1997)]. Diese relativ langen Lebensdauern führen dazu, dass unter atmosphärischen Bedingungen ausschließlich bimolekulare

Reaktionen zwischen den stabilisierten CI und den vorhandenen Reaktionspartnern stattfinden. Tab. 2.2 fasst die publizierten Stabilisierungsanteile der CI zusammen.

Tabelle 2.2: *Stabilisierungsanteile angeregter CI aus der Ozonolyse einfacher Alkene.*

	Carbonyloxid	Anteil stabilisierter CI	Arbeit
Ethen	CH ₂ OO	0.390 ± 0.053	<i>Hakateyama et al.</i> (1984)
		0.47	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)
		0.42	<i>Neeb et al.</i> (1997)
		0.39	<i>Hasson et al.</i> (2001)
		0.20	<i>Olzmann et al.</i> (1997)
Propen	CH ₂ OO	0.18	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)
		0.14	<i>Neeb et al.</i> (1997)
	CH ₃ CHOO	0.26	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)
E-2-Buten	CH ₃ CHOO	0.185 ± 0.028	<i>Hakateyama et al.</i> (1984)
		0.42	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)
		0.24	<i>Hasson et al.</i> (2001)
Isobuten	CH ₂ OO	0.13	<i>Neeb et al.</i> (1997)
	(CH ₃) ₂ CHOO	0.18 – 0.30	<i>Olzmann et al.</i> (1997)

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen zum Anteil der CI, die unter normalen Bedingungen stabilisieren. *Hakateyama et al.* (1984) haben die aus der Reaktion von stabilisierten CI mit einem Überschuss an SO₂ entstehende Schwefelsäure gemessen. Falls unter diesen Bedingungen alle stabilisierten CI mit SO₂ reagieren, so kann der Anteil an stabilisierten CI direkt aus der Schwefelsäureausbeute bestimmt werden. Dieser Anteil beträgt 0.390 ± 0.053 für das Carbonyloxid in der Ethen-Ozonolyse und 0.185 ± 0.028 für das Methylcarbonyloxid in der E-2-Buten-Ozonolyse. *Hakateyama* hat auch die Druckabhängigkeit der Schwefelsäureausbeute in der Ozonolyse beider Substanzen untersucht [*Hakateyama et al.* (1984) und *Hakateyama et al.* (1986)]. Es wurde beobachtet, dass die Schwefelsäureausbeute mit fallendem Druck abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass nur stabilisierte CI an bimolekularen Reaktionen teilnehmen können.

Aus Messungen einiger stabiler Produkte der Ozonolyse und Anpassung der Ausbeute an einen Gesamt-Reaktionsmechanismus haben *Horie und Moortgat* (1991) den Stabilisierungsanteil der angeregten CI in der Ozonolyse von Ethen, Propen und E-2-Buten ermittelt. Für das Carbonyloxid beträgt dieser Anteil 0.47 in der Ethen-Ozonolyse und 0.18 in der Propen-Ozonolyse. Beim Methylcarbonyloxid ist der Stabilisierungsanteil 0.42 für E-2-Buten und 0.26 für Propen. Die Genauigkeit dieser Zahlenwerte hängt sehr von der Wahl des richtigen Reaktionsmechanismus ab.

Neeb et al. (1997) haben die Reaktionsprodukte der stabilisierten Carbonyloxide in der Ozonolyse von Ethen, Propen und Isobuten bei 19 mbar H₂O untersucht und aus der Ausbeute den Stabilisierungsanteil bestimmt. Dieser beträgt 0.42 für Ethen, 0.14 für Propen und 0.13 für Isobuten. Der variierende Stabilisierungsanteil desselben CI in

der Ozonolyse unterschiedlicher Alkene weist darauf hin, dass dieser sehr von der Anregungsenergie des CI abhängt. Auch bei der Untersuchung der Produkte der Ethen- bzw. E-2-Buten-Ozonolyse mit überschüssigem Wasserdampf haben *Hasson et al.* (2001) den Stabilisierungsanteil des Carbonyloxids mit 0.39 bzw. 0.24 bestimmt.

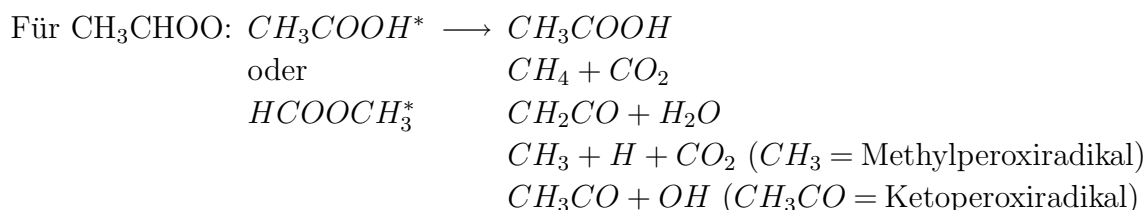
Die experimentellen Befunde zur Ethen-Ozonolyse stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Olzmann et al.* (1997), die mit quantenmechanischen Berechnungen Stabilisierungsanteile des Carbonyloxids von 0.20 für Ethen und von 0.18-0.30 für Isobuten bestimmt haben.

2.4 Unimolekulare Reaktionen der angeregten CI

Die unimolekularen Isomerisierungs- und Zerfallsreaktionen der angeregten CI können über drei Mechanismen erfolgen [*Niki et al.* (1987) und *Martinez und Herron* (1988)]:

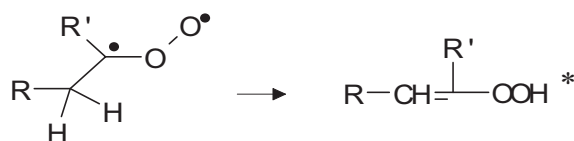
(a) Isomerisierung zu Oxiran

Bildung eines instabilen Esters oder einer instabilen organischen Säure mit anschließender Stabilisierung oder Zerfall.

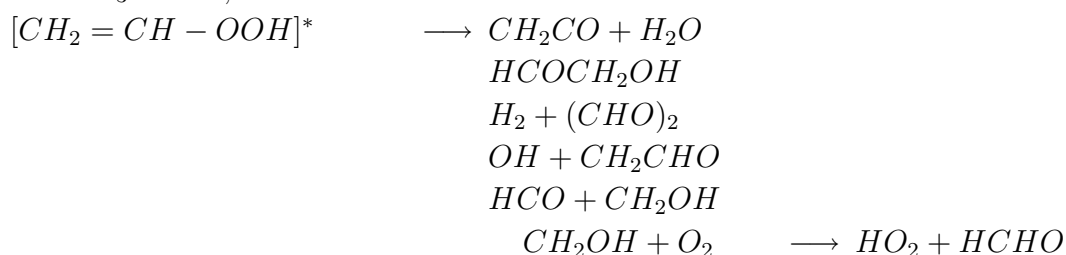


(b) Tautomerisierung

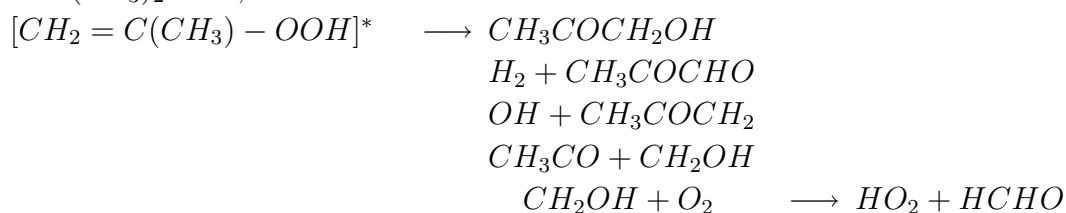
H-Verschiebung zur Bildung eines α, β -ungesättigten, instabilen Hydroperoxids, das weiter zerfällt. Entstehung von einfachen Carbonylverbindungen, Dicarbonylverbindungen, HO_x und RO_x (Ausnahme CH_2OO).



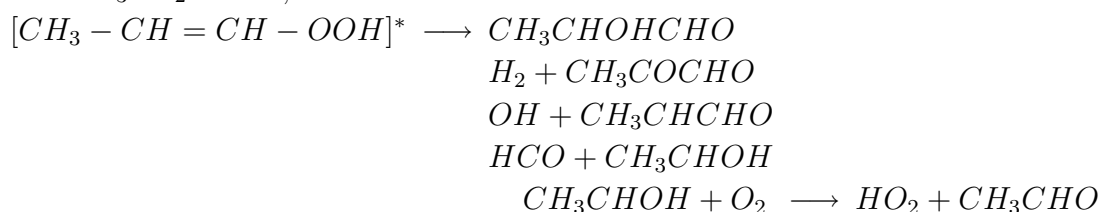
Für CH_3CHOO ,



Für $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$,

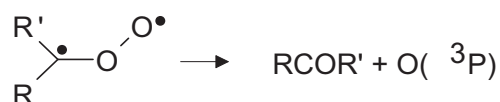


Für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOO}$,



(c) O-Atom Abspaltung

Die *ab-initio* Rechnungen von *Anglada et al.* (1996) haben gezeigt, dass die hier benötigte *intersystem crossing* energetisch sehr ungünstig ist. Daher spielt die O-Abspaltung nur eine untergeordnete Rolle.



Für das Carbonyloxid ist (a) der einzig mögliche unimolekulare Reaktionsweg. *Ab-initio* Rechnungen von *Olzmann et al.* (1997) und *Gutbrod et al.* (1996) haben dies bestätigt. Zudem haben ihre theoretischen Untersuchungen ergeben, dass aus dem Zerfall über (a) ausschließlich stabile Produkte oder HO_2 -Radikale, aber keine OH-Radikale entstehen können. D.h., der Zerfall zu $\text{HCO} + \text{OH}$ ist sehr selten, *Olzmann et al.* (1997) geben eine Obergrenze von 0.2% der gesamten Ozonolyse an. *Su et al.* (1980), *Horie und Moortgat* (1991) und *Grosjean et al.* (1996) haben aus der Messung stabiler Produkte der Ethen-Ozonolyse die in Tab. 2.3 enthaltenen Anteile für den Zerfall der angeregten CI über (a) vorgeschlagen. *Grosjean et al.* haben ihre Experimente mit einem Überschuss an Cyclohexan als OH-Abfänger durchgeführt, so dass Interferenzen aus der Ethen-OH-Chemie ausgeschlossen sind. Zudem haben sie mit 17 mbar H_2O gearbeitet, so dass das stabilisierte CI fast ausschließlich mit H_2O und nicht eventuell mit HCOOH reagiert. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass in der Reaktion des H_2O mit den stabilisierten CI geringe Mengen HCOOH gebildet werden (s. Kapitel 2.5).

Tabelle 2.3: Zerfallsmöglichkeiten der in der Ethen-Ozonolyse gebildeten angeregten Ameisensäure und ihre prozentuale Verteilung.

$\text{HCOOH}^* \longrightarrow$	<i>Su et al.</i> (1980)	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)	<i>Grosjean et al.</i> (1996)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$58\% \pm 10\%$	58%	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$		24%	
$\text{CO}_2 + 2\text{H}$	$35\% \pm 6\%$	18%	
HCOOH	$7\% \pm 1\%$	0%	16%

Bei den substituierten Carbonyloxiden konkurriert die Isomerisierung zum Ester (a) mit der Tautomerisierung (b). *Martinez und Herron* (1988) haben einige stabile Produkte der Ozonolyse des E-2-Butens untersucht. Aus der Messung des CH_4 , das ausschließlich durch (a) entsteht, haben sie eine Untergrenze für (a) von 10% aller angeregten CI festgelegt. Die Messung des Glyoxals, das ausschließlich aus der Tautomerisierung der angeregten CI gebildet wird, hat zu einer Untergrenze für (b) von 10% geführt.

Nach den Untersuchungen von *Anglada et al.* (1996) beträgt beim SYN-Stereoisomer des Methylcarbonyloxids die Isomerisierungsenergie $118.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Tautomerisierungsenergie $88.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für den SYN-Stereoisomer ist also die Tautomerisierung im Vergleich zur Isomerisierung deutlich bevorzugt. Der ANTI-Stereoisomer besitzt eine Isomerisierungsenergie von $86.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eine direkte Tautomerisierung der ANTI-Form ist aus sterischen Gründen ausgeschlossen. Die ANTI-Stereoisomere müssen zunächst in ihre SYN-Form umgewandelt werden, bevor sie eine Tautomerisierung eingehen können. Aufgrund der dazu notwendigen Energie von $32.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ findet bei den ANTI-Methylcarbonyloxiden hauptsächlich eine Isomerisierung statt.

Die *ab-initio* Rechnungen von *Olzmann et al.* (1997) deuten darauf hin, dass bei dem Dimethylcarbonyloxid ausschließlich Tautomerisierung stattfindet. Das dadurch entstehende Hydroperoxid zerfällt vollständig zu OH und Peroxiradikalen. Es ist mit hohen OH-Ausbeuten zu rechnen.

Grosjean et al. (1994), *Grosjean et al.* (1996), *Grosjean und Grosjean* (1996a), *Grosjean und Grosjean* (1996b), *Grosjean und Grosjean* (1996c), *Grosjean und Grosjean* (1997) und *Tuazon et al.* (1997) haben die Produkte der Ozonolyse einer Reihe von Alkenen mit Cyclohexan als Radikalabfänger untersucht. Unter den gemessenen stabilen Produkten befinden sich Dicarbonylverbindungen und α -Hydroxycarbonylverbindungen, die ausschließlich durch (b) entstehen. Mit der zum Nachweis verwendeten Derivatisierungstechnik können diese Carbonylverbindungen nicht voneinander unterschieden werden. Tab. 2.4 zeigt die in den Untersuchungen von Grosjean und Tuazon ermittelten Ausbeuten sekundärer Carbonyle und anderer stabiler Produkte der Ozonolyse. Bei den 2-Butenen entstehen etwa doppelt so viele Dicarbonylverbindungen wie bei Propen und auch deutlich mehr CH_4 , was mit der Isomerisierungs- und Zerfallschemie des Carbonyloxids und der Tautomerisierung/Isomerisierung des Methylcarbonyloxids erklärt werden kann. Die Ausbeute an Dicarbonylverbindungen ist bei Isobuten viel größer als bei Propen, damit wird der Vorrang der Tautomerisierung über die Isomerisierung bei Dimethylcarbonyloxid

Tabelle 2.4: *Literaturdaten zu den Ausbeuten an stabilen Produkten.*

	Grosjean et al.	Tuazon et al.
Propen		
HCHO	0.11	
(HCO) ₂ + HCOCH ₂ OH	0.08	0.030 ± 0.005
CH ₃ COOH	0.10	
HCOOH	0.16	
CH ₃ OH		0.055 ± 0.007
CH ₂ CO		0.036 ± 0.008
CO		0.276 ± 0.031
CO ₂		0.258 ± 0.018
CH ₄		0.096 ± 0.010
1-Buten		
CH ₃ CHO	0.13	
CH ₃ CHOHCHO + CH ₃ COCHO	0.03	
HCOOH	0.16	
Isobuten		
HCHO	0.29	
CH ₃ COCHO + CH ₃ COCH ₂ OH	0.19	
HCOOH	0.16	
CH ₃ OH		0.054 ± 0.007
CO		0.093 ± 0.011
CO ₂		0.222 ± 0.023
CH ₄		-
Z-2-Buten		
HCHO	0.13 ¹	0.161 ± 0.030
(HCO) ₂ + HCOCH ₂ OH	0.16 ¹	0.060 ± 0.012
CH ₃ COOH	0.10 ¹	
CH ₃ OH		0.098 ± 0.018
CH ₂ CO		0.074 ± 0.019
CO		0.244 ± 0.034
CO ₂		0.30 ± 0.10
CH ₄		0.190 ± 0.025
E-2-Buten		
HCHO	0.13 ¹	0.168 ± 0.015
(HCO) ₂ + HCOCH ₂ OH	0.16 ¹	0.099 ± 0.014
CH ₃ COOH	0.10 ¹	
CH ₃ OH		0.069 ± 0.008
CH ₂ CO		0.045 ± 0.009
CO		0.217 ± 0.026
CO ₂		0.229 ± 0.025
CH ₄		0.113 ± 0.018

¹ Bestimmung für eine Mischung aus E-2-Buten und Z-2-Buten

bestätigt. Dies widerspricht jedoch den Rechnungen von *Anglada et al.* (1996), nach denen die Tautomerisierung vollständig zu OH führen sollte. Bei Propen, 1-Buten und Isobuten beträgt die HCOOH-Ausbeute etwa 0.16 in guter Übereinstimmung mit der Isomerisierung des Carbonyloxids nach (a). Da viele Produkte sowohl durch Isomerisierung als auch durch Tautomerisierung entstehen können, ist es schwierig, den jeweiligen Anteil dieser Prozesse separat zu bestimmen.

2.5 Reaktionen der stabilisierten CI

Die stabilisierten CI können mit vielen verschiedenen Substanzen reagieren. Bis heute sind folgende Reaktionspartner untersucht worden: SO₂, H₂O, HCHO, CH₃CHO, HCOOH, CH₃COOH, H₂O₂ und CO. Da die stabilisierten CI nicht direkt gemessen werden konnten, ist die Bestimmung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen schwierig. Die meisten kinetischen Untersuchungen ergeben daher relative Geschwindigkeitskonstanten zur Reaktion der stabilisierten CI mit SO₂. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass unter atmosphärischen Bedingungen nur die Reaktion mit H₂O eine Rolle spielt. Unter sehr trockenen Bedingungen können die Reaktionen mit NO und NO₂ oder mit den in der Ozonolyse entstehenden HCHO und HCOOH an Bedeutung gewinnen. *Su et al.* (1980) haben die aus der Reaktion der stabilisierten CI entstehende Schwefelsäure gemessen und daraus die Ausbeute an stabilisierten CI bestimmt. Auf gleiche Weise haben *Hakateyama et al.* (1984) die Druckabhängigkeit der Ausbeute an stabilisierten CI ermittelt. *Hakateyama et al.* (1986) haben den Mechanismus dieser Reaktion genauer untersucht und festgestellt, dass neben Schwefelsäure auch HCHO und HCOOH als Produkte gebildet werden können.

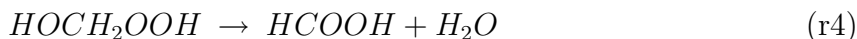
Gäb et al. (1985) haben erstmalig die Bildung von Hydroperoxiden in der Alkenozonolyse beschrieben und auf die Auswirkungen dieser Substanzen auf das Waldsterben aufmerksam gemacht. Nach *Becker et al.* (1990) kann bei der Reaktion der stabilisierten CI mit H₂O auch H₂O₂ entstehen. Nach ihren Vorstellungen kann die Reaktion des Carbonyloxids mit H₂O über drei Mechanismen verlaufen, die zur Bildung von Hydroxymethylhydroperoxid (HMHP), HCHO oder HCOOH führen¹:



Gäb et al. (1995) haben die Hydroperoxidbildung in der Ozonolyse von Ethen und Propen, jeweils in Lösung und in Gasphase, unter trockenen Bedingungen untersucht. Bei der Reaktion in Lösung haben sie HMHP bzw. HEHP (Hydroxyethylhydroperoxid:

¹Zur Nomenklatur der Reaktionen: r = im Text definierte Reaktion, R = im Modell RACM definierte Reaktion (s. Kapitel 6.1).

HOCH₂CH₂OOH) nachgewiesen, konnten jedoch kein H₂O₂ beobachten. Die wenigen Hydroperoxide, die in der Gasphase sogar bei trockenen Bedingungen gemessen worden sind, waren auf andere Reaktionen als die Ozonolyse zurückzuführen. Die Untersuchungen von *Neeb et al.* (1997) haben gezeigt, dass die in der Ozonolyse gebildeten Hydroperoxide zu organischen Säuren und H₂O zerfallen:

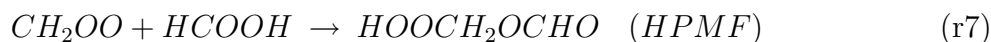


Sie haben die Ausbeute an HMHP in der Ozonolyse verschiedener Alkene mit H₂O im Überschuss bestimmt: 0.42 für Ethen, 0.14 für Propen, 0.13 für Isobuten und 0.30 für Isopren. Ihre kinetischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass die stabilisierten CI etwa 14000-fach schneller mit HCOOH als mit H₂O reagieren, doch selbst unter sehr trockenen Bedingungen ist die H₂O-Konzentration (≥ 100 ppmv) noch immer sehr viel größer als die von HCOOH (≤ 2 ppbv). Die Experimente von *Sauer et al.* (1999) zur Ozonolyse von Isobuten unter feuchten Bedingungen haben gezeigt, dass das aus der Reaktion des stabilisierten Dimethylcarbonyloxids mit H₂O entstehende Hydroperoxid viel instabiler als HMHP ist und schnell zu Keton und H₂O₂ zerfällt:



Hasson et al. (2001) haben die Wasserabhängigkeit der Hydroperoxid-Ausbeute in der Ozonolyse von Ethen und E-2-Buten mit Cyclohexan als Radikalabfänger untersucht. In der Ethen-Ozonolyse erreicht das HMHP bei 6 mbar H₂O eine maximale Ausbeute von 0.39 in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Neeb et al.* (1997). Bei der Ozonolyse von E-2-Buten wurde jedoch beobachtet, dass nur 15% der Reaktionen zwischen den stabilisierten CI und H₂O zur Bildung von HEHP führen. Die Reaktion verläuft hauptsächlich unter Bildung von CH₃CHO und H₂O₂. Eine Darstellung des Einflusses von H₂O₂ und organischer Hydroperoxide auf atmosphärische Prozesse findet man bei *Jackson und Hewitt* (1999). *Baker et al.* (2002) haben vor kurzen Hydroperoxide in der Ozonolyse höherer Alkene gemessen, die ebenfalls auf die Reaktion der stabilisierten CI mit H₂O zurückzuführen sind.

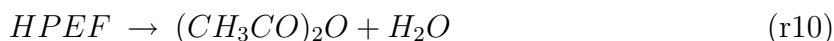
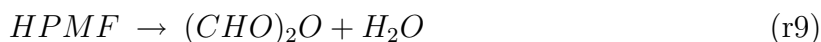
Wie oben erwähnt kann HCOOH bei trockenen Bedingungen zu einem wichtigen Reaktionspartner für stabilisierte CI werden. *Neeb et al.* (1995) haben mit FTIR (Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie) das Produkt dieser Reaktion in der Ethen-Ozonolyse als Hydroperoximethylformiat (HPMF) identifiziert. Der Mechanismus dieser Reaktion entspricht dem Mechanismus der Reaktion von zwitterionischen Zwischenstufen mit hydroxilischen Verbindungen in Lösung:



Die entsprechende Reaktion des Methylcarbonyloxids in der Ozonolyse von Z-2-Buten führt zu Hydroperoxiethylformiat (HPEF) [*Neeb et al.* (1996b) und *Neeb et al.* (1996a)]:



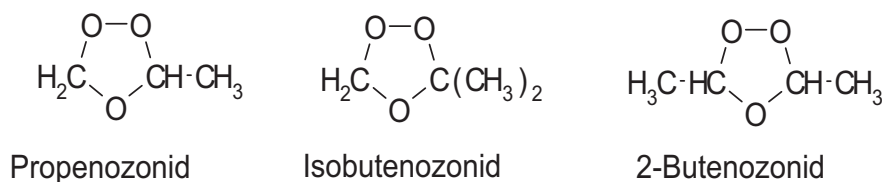
Sowohl HPMF als auch HPEF sind instabil. Bei ihrem Zerfall entsteht H_2O und Ameisen- bzw. Essigsäureanhydrid:



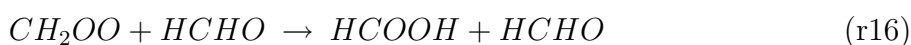
Die Reaktionen mit $HCOOH$ sind von *Horie et al.* (1997) bestätigt worden. Bei der Reaktion des Carbonyloxids mit CH_3COOH wird Hydroperoximethylacetat (HPMA) gebildet, das wie HPEF weiter zerfällt:



Bei der Alken-Ozonolyse in Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen werden sekundäre Ozonide gebildet [*Neeb et al.* (1996a) und *Horie et al.* (1997)]:



Die Reaktion des Carbonyloxids mit $HCHO$ bildet eine Ausnahme [*Neeb* (1996)]:



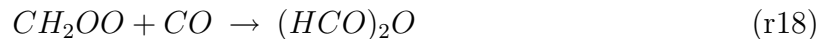
Die $HCOOH$ -Bildung in dieser Reaktion erklärt die Beobachtung, dass bei $HCHO$ -Zugabe die gleichen Produkte wie bei der Reaktion mit $HCOOH$ gebildet werden.

Neeb et al. (1996b) haben die Reaktion mit CH_3OH untersucht und die Analogie zur Reaktion mit H_2O bestätigt. Es entsteht Methoxymethylhydroperoxid, das weiter zu Methylformiat und H_2O zerfällt:



Die Reaktivitätsreihenfolge für die verschiedenen Reaktionspartner ist: $\text{H}_2\text{O} \ll \text{CH}_3\text{OH} \ll \text{HCOOH} \approx \text{CH}_3\text{COOH}$.

Besonders in der Ozonolyse höherer Alkene können höhermolekulare Verbindungen gebildet werden, die als Aerosol-Vorläufer dienen [*Pandis et al.* (1991) und *Pun et al.* (2000)]. Die Reaktion der stabilisierten CI mit NO und NO_2 ist von *Kerr und Calvert* (1984), *Atkinson und Lloyd* (1984) und *Akimoto et al.* (1980) vorgeschlagen worden. Bis heute gibt es jedoch keine experimentellen Beweise. Für die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion mit CO haben *Su et al.* (1980) Säureanhydride als Produkte vorgeschlagen:

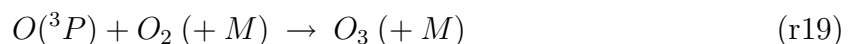


Nach ihren Untersuchungen ist diese Reaktion etwa 150-fach langsamer als die Reaktion der stabilisierten CI mit HCHO . Daher ist es auch möglich, dass die beobachteten Anhydride aus dem Zerfall des mit dem HCOOH gebildeten HPMF entstehen. Es sind jedoch keine weiteren Untersuchungen gemacht worden, um die Produkte der Reaktion der stabilisierten CI mit CO zu ermitteln.

Schäfer et al. (1997) haben über die Möglichkeit einer Reaktion der stabilisierten CI mit Olefinen berichtet, die einen zusätzlichen Olefinverlust verursachen würde. Weitere Studien deuten jedoch darauf hin, dass der zusätzliche Alkenverlust ausschließlich durch die Reaktion mit OH erklärt werden kann. Eine Zusammenfassung der bisher untersuchten Reaktionen stabilisierter CI ist bei *Horie und Moortgat* (1998) zu finden.

2.6 Zur Entstehung von OH aus der Ozonolyse: die Rolle des Wassers

Schon bei früheren Experimenten zur Ozonolyse von Alkenen ist beobachtet worden, dass unter bestimmten Bedingungen der Alkenabbau stärker als der Ozonabbau ist. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Propen-Ozonolyse haben *Wei und Cvetanovic* (1962) festgestellt, dass für die meisten Substanzen das Verhältnis Alkenabbau zu O_3 -Abbau etwa 1.5 bis 2.0 beträgt, wenn die Reaktion in Anwesenheit von O_2 stattfindet. Dies ist ein Indiz dafür, dass bei Anwesenheit von O_2 die Alkene durch andere aktive Substanzen als O_3 abgebaut werden. *Niki et al.* (1987) haben die Möglichkeit einer zusätzlichen O_3 -Entstehung durch folgende Reaktion untersucht:

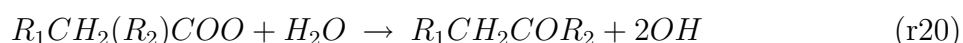


Sie fanden, dass bei einem O₂-Partialdruck über 13.3 hPa der Quotient der Mischungsverhältnisse $\Delta\text{Alken}/\Delta\text{O}_3$ konstant ist. Somit konnten sie Reaktion r19 ausschließen. Stattdessen haben sie OH-Radikale als Ursache eines zusätzlichen Alkenabbaus vorgeschlagen. Die Beobachtung der Abnahme des Verhältnisses $\Delta\text{Alken}/\Delta\text{O}_3$ nach Zugabe von Aldehyden, die selbst mit OH reagieren, hat ihre Theorie unterstützt.

Um die Entstehung von OH-Radikalen in der Ozonolyse von E-2-Buten und Isobuten zu überprüfen, haben Schäfer *et al.* (1997) die Abnahme zweier, dem System im Überschuss hinzugegebener Alkane (jeweils zwei aus: n-Butan, Isobutan, 2,3-Dimethylbutan oder Cyclohexan) verfolgt. Sollten die Alkane von den entstehenden OH-Radikalen abgebaut werden, ergäbe sich aus dem Verhältnis $\Delta\text{Alkan}_1/\Delta\text{Alkan}_2$ das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der Alkane mit OH: $k_{\text{Alkan}_1+\text{OH}}/k_{\text{Alkan}_2+\text{OH}}$. Da dies nicht zutrifft, folgern sie, dass der Abbau von den Alkanen und dem Alken nicht auf OH-Radikale zurückzuführen ist. Als alternative aktive Substanz, die den Abbau von den Alkanen und dem Alken verursacht, schlagen sie stabilisierte CI vor.

Paulson *et al.* (1997) haben die Methode von Schäfer überprüft und weiterentwickelt, indem sie anstelle von Alkanen 1,3,5-Trimethylbenzol, m-Xylol und Di-n-butylether als Tracer verwendet haben. Diese Substanzen reagieren mit OH viel schneller als die von Schäfer verwendeten Alkane. Dadurch wird mit einer kleinen Konzentration des Tracers (in der gleichen Größenordnung wie die des Alkens) ein großer, gut messbarer Tracer-Abbau erzielt (40% statt der kaum messbaren 3 - 5% bei Schäfer). Diese Tracer-Substanzen reagieren zudem unter den experimentellen Bedingungen nur sehr langsam mit O₃. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Schäfer ist der Tracer-Abbau in den Experimenten von Paulson eindeutig auf OH-Radikale zurückzuführen.

Es wird im Allgemeinen angenommen, dass OH-Radikale in der Ozonolyse aus dem unimolekularen Zerfall der angeregten CI (s. Kapitel 2.4) entstehen. Paulson *et al.* (1992) haben die Möglichkeit einer bimolekularen OH-Bildung in der Ozonolyse von Isopren durch eine Reaktion der stabilisierten CI mit H₂O betrachtet:



Neuere *ab-initio* Rechnungen von Anglada *et al.* (2002) haben zu weiteren Erkenntnissen über die Rolle des Wassers in der OH-Bildung während der Alken-Ozonolyse geführt. Nach diesen Untersuchungen findet eine 1,3-dipolare Addition des Wassers an das stabilisierte Carbonyloxid durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen statt [Abb. 2.2(a)]. Aus dem Komplex wird bevorzugt ein angeregtes α -Hydroxyhydroperoxid gebildet, das durch O-O-Bindungsbruch OH freisetzt [Abb. 2.2(b)]. Damit eröffnet das Wasser einen neuen Reaktionspfad, der zur OH-Entstehung führt. In einem kleinen Teil des gebildeten Komplexes (5%) dient das Wasser als Katalysator der bereits bekannten OH-Bildung aus dem Zerfall des angeregten CI durch den Hydroperoxyd-Mechanismus [Abb. 2.2(c)].

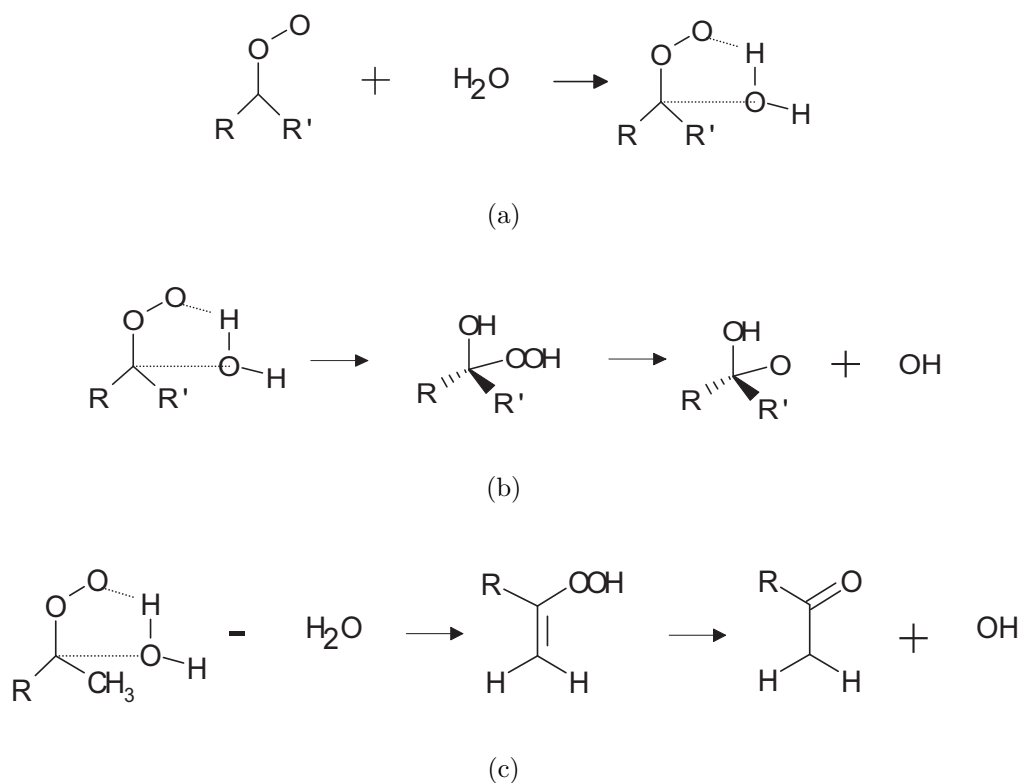


Abbildung 2.2: Mechanismus der Reaktion des Carbonyloxids mit H_2O nach Anglada et al. (2002).

Unter den ersten Experimenten zur Bestimmung von OH-Ausbeuten befinden sich die von *Atkinson et al.* (1992) und *Atkinson und Aschmann* (1993). Sie haben die Ozonolyse verschiedener Alkene in Anwesenheit eines großen Überschusses an Cyclohexan untersucht. Das Cyclohexan soll dazu dienen, mehr als 95% der entstehenden OH-Radikale abzufangen. Die OH-Ausbeute wird aus der Messung der Produkte bestimmt, die bei der Reaktion Cyclohexan + OH entstehen. Dazu muss die Cyclohexan-Chemie genau beschrieben werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Alkene haben *Atkinson und Aschmann* (1993) die folgenden Ausbeuten bestimmt: Ethen = 0.12, Propen = 0.33, Isobuten = 0.84, 1-Buten = 0.41, Z-2-Buten = 0.41, E-2-Buten = 0.64. *Curley et al.* (1997) haben die gleiche Methode benutzt, um die OH-Ausbeute in der Ozonolyse verschiedener Cycloalkene und Ethen zu bestimmen. Für Ethen hat sich eine OH-Ausbeute unter 0.1 ergeben. *Chew und Atkinson* (1996) haben die Radikalabfänger-Methode verbessert, indem sie Cyclohexan durch 2-Butanol ersetzten. Die OH-Chemie des 2-Butanols ist überschaubarer als die des Cyclohexans. Im Gegensatz zum Cyclohexan muss beim 2-Butanol die Chemie der Peroxiradikale, deren Reaktionen nicht gut bekannt sind, nicht berücksichtigt werden. Bei der Ozonolyse von 2-Butanol entsteht 2-Butanon als einziges Produkt. Die mit dieser Methode bestimmten OH-Ausbeuten weichen weniger als 25% von den OH-Ausbeuten ab, die mit Cyclohexan als Radikalabfänger ermittelt wurden. *Gutbrod et al.* (1997) haben CO als Radikalabfänger benutzt. Falls unter diesen Bedingungen die Reaktion r21 die einzige CO_2 -Entstehungsmöglichkeit ist, so kann die OH-Ausbeute durch die Messung der CO_2 -Zunahme bestimmt werden.



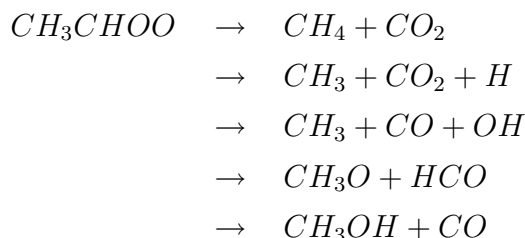
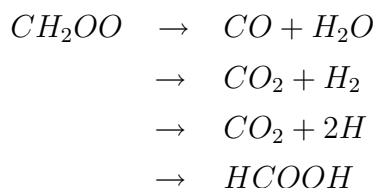
Heute ist bekannt, dass CO_2 auch direkt durch die Ozonolyse gebildet werden kann, so dass die erhaltenen Werte (Ethen = 0.08, Propen = 0.18, Z-2-Buten = 0.17 und E-2-Buten = 0.24) als Obergrenzen betrachtet werden müssen.

Paulson et al. (1999a), *Paulson et al.* (1999b) und *Orzechowska und Paulson* (2002) haben eine neue Methode entwickelt, mit der die OH-Ausbeuten ebenfalls indirekt bestimmt werden. Dem Reaktionssystem wird ein Tracer hinzugefügt, der schnell mit OH, aber langsam mit O_3 reagiert; z.B. 1,3,5-Trimethylbenzol, m-Xylol, Di-n-butylether. Etwa 60% des gebildeten OH sollen mit dem Tracer reagieren. Wird die OH-Destruktion durch die in der Ozonolyse gebildeten Carbonylverbindungen vernachlässigt, so kann die OH-Ausbeute des Systems näherungsweise analytisch bestimmt werden. Genauere Ergebnisse erhält man allerdings nur durch Verwendung eines Reaktionsmechanismus, der alle wichtigen Reaktionen des Alkens und des Tracers enthält. Die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse sind sehr von der Geschwindigkeitskonstanten $k_{Tracer+OH}$ abhängig. Hinzu kommen nicht genau quantifizierbare, zusätzliche Verlustpfade für den Tracer (Reaktion mit O_3 , Verluste an den Wänden), die zu weiteren Ungenauigkeiten in der OH-Bestimmung führen. Eine zusätzliche Schwierigkeit besteht darin, dass zur Anwendung des chemischen Modells die Chemie des Gesamtsystems (Tracer, Alken, O_3) bekannt sein muss. Im Gegensatz zur Radikalabfänger-Methode werden bei der Tracer-Methode sehr niedrige Konzentrationen des Tracers benötigt. Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie die des Alkens. Nach dieser Methode beträgt die OH-Ausbeute für Ethen 0.18 ± 0.06 , 0.35 ± 0.07 für Propen, 0.29 ± 0.05 für 1-Buten, 0.72 ± 0.12 für Isobuten, 0.33 ± 0.05 für Z-2-Buten und 0.64 ± 0.12 für E-2-Buten. *Rickard et al.* (1999) kommen mit 1,3,5-Trimethylbenzol als Tracer zu folgenden Resultaten: 0.23 für Ethen, 0.33 für Propen, 0.58 für Isobuten. Im Verlauf ihrer Untersuchungen wurde eine weitere Fehlerquelle aufgedeckt. Die Tracer-Experimente wurden zusätzlich mit einem Überschuss an Cyclohexan durchgeführt, um OH-Radikale vollständig abzufangen und um sicherzustellen, dass das Verhältnis $\Delta Alken / \Delta O_3$ gleich 1 ist. Anders als erwartet war dieses Verhältnis für Propen und Isobuten größer als 1. Dies zeigt, dass bei den Tracer-Experimenten noch weitere, bislang unbekannte chemische Prozesse stattfinden, die die korrekte Bestimmung der OH-Ausbeute erschweren. *Rickard et al.* (1999) und *Paulson et al.* (1999a) haben alle vorhandenen Daten zur OH-Ausbeute zusammengefasst. Sie haben die Abhängigkeit der OH-Ausbeute von der Struktur der angeregten CI untersucht und danach die folgenden OH-Ausbeuten für die verschiedenen strukturellen CI vorgeschlagen: $CH_2OO = 0.13$, $RCHO = 0.5$ und $R_1R_2COO = 1.0$. Die OH-Ausbeute nimmt mit der Substitution der angeregten CI zu. *Fenske et al.* (2000b) und *Rathman et al.* (1999) haben quantenmechanische Rechnungen zur Ozonolyse der Isomere Z-2- und E-2-Buten unternommen. Sie haben gezeigt, dass die für E-2-Buten bestimmte höhere OH-Ausbeute auf einen höheren Anteil des SYN-Methylcarbonyloxids als bei Z-2-Buten zurückzuführen ist. Für den SYN-Stereoisomer ist die Tautomerisierung mit anschließendem Zerfall unter Entstehung von

OH im Vergleich zur Isomerisierung deutlich bevorzugt. Dagegen findet bei den ANTI-Methylcarbonyloxiden hauptsächlich eine Isomerisierung statt (s. Kapitel 2.4).

Neeb und Moortgat (1999) haben die OH-Ausbeute verschiedener Alkene aus der Messung der pseudoerster Ordnung Abbaugeschwindigkeit des Alkens mit überschüssigem O_3 bei unterschiedlichen Cyclohexan-Konzentrationen abgeleitet. Die OH-Ausbeute beträgt 0.34 für Propen und 0.60 für Isobuten. Aus Experimenten bei 9 mbar H_2O und aus Experimenten mit überschüssigem $HCOOH$ ergibt sich die gleiche OH-Ausbeute wie aus Experimenten unter trockenen Bedingungen mit O_3 , Alken und Cyclohexan ohne weitere Zusätze. Dies ist ein Indiz dafür, dass OH-Radikale ausschließlich durch den unimolekularen Zerfall der angeregten CI und nicht in bimolekularen Reaktionen der stabilisierten CI mit H_2O oder $HCOOH$ gebildet werden [*Paulson et al.* (1992)]. Zum gleichen Schluss gelangten *Johnson et al.* (2001), nachdem sie mit der Tracer-Methode von Paulson den Einfluss des Wassers sowie anderer Abfänger der stabilisierten CI (SO_2 , CH_3COOH und Butanon) auf die OH-Ausbeute in der Ozonolyse von 2-Methylbut-2-en untersucht hatten. Bis heute gibt es keine experimentellen Befunde, die die *ab-initio* Rechnungen von *Anglada et al.* (2002) und die daraus abgeleitete Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute bestätigen könnten.

In anderen Arbeiten werden die OH-Ausbeuten aus der Messung stabiler Produkte unter Annahme eines bestimmten Reaktionsmechanismus ermittelt. Diese Methode setzt allerdings voraus, dass der vorgeschlagene Mechanismus die Chemie korrekt beschreibt. Zu dieser Art von Untersuchungen gehören die Arbeiten von *Horie und Moortgat* (1991) und *Horie et al.* (1994). Aus der Messung der stabilen Produkte CH_3CHO , $HCHO$, CO_2 , CO , CH_4 , CH_3OH , $HCOOH$, CH_3COOH , HPEF und HPMF und unter Annahme der folgenden Zerfallsmechanismen haben sie die OH-Ausbeuten bestimmt: Ethen = 0.0, Propen = 0.10, E-2-Buten = 0.24 ± 0.05 , Z-2-Buten = 0.14 ± 0.03 .



Gutbrod et al. (1996) haben zum unimolekularen Zerfall der angeregten CI quantenmechanische Berechnungen angestellt. Sie konnten zeigen, dass der Zerfall des angeregten Carbonyloxids zum OH energetisch sehr ungünstig ist. Sie gehen von einer maximalen OH-Ausbeute von 0.05 aus. Dagegen belegen die Rechnungen für substituierte Carbonyloxide,

dass die OH-Entstehung aus dem Zerfall einer angeregten ungesättigten Hydroperoxid-zwischenstufe durchaus möglich ist. Dieser Zerfall kann für das Dimethylcarbonyloxid bis zu 50% des Gesamtzerfalls betragen. Quantenmechanische Berechnungen von *Olzmann et al.* (1997) haben auch für Carbonyloxid eine sehr geringe OH-Ausbeute von weniger als 0.002 ergeben. Nach ihrer Analyse kann der Zerfall von Dimethylcarbonyloxid bis zu 99.99% unter Bildung von OH-Radikalen erfolgen, was eine OH-Ausbeute für Isobuten von 0.7 zur Folge hätte.

Fenske et al. (2000a) haben die Druckabhängigkeit der OH-Ausbeute in verschiedenen O_3 -Alken Reaktionen erforscht. Die Bestimmung der OH-Ausbeute wurde mit der Tracer-Methode von Paulson realisiert. Bei Ethen beobachteten sie eine rückläufige OH-Ausbeute mit steigendem Druck (0.6 bei 20 Torr, 0.2 bei 760 Torr). Propen verhielt sich tendenziell gleich, allerdings ist hier die Druckabhängigkeit deutlich geringer (0.5 bei 20 Torr, 0.35 bei 760 Torr). Für alle höheren Alkene ist die OH-Ausbeute druckunabhängig. Es ist noch keine schlüssige mechanistische Erklärung für diese Beobachtungen gefunden worden. Die Untersuchungen bei 760 Torr haben folgende OH-Ausbeuten ergeben: Ethen = 0.2, Propen = 0.35, 1-Buten = 0.25, E-2-Buten = 0.62.

Mihelcic et al. (1999) haben HO_2 -Radikale in der Ethen-Ozonolyse in einem Flow-Reaktor gemessen. So konnte erstmalig die HO_2 -Ausbeute zu 0.39 ± 0.03 bestimmt werden. Durch Zugabe von CO im Überschuss wurden alle OH-Radikale in HO_2 -Radikale umgewandelt. Aus den HO_2 -Messungen mit und ohne CO haben sie eine OH-Ausbeute von 0.20 ± 0.02 bestimmt.

Die erste direkte OH-Messung in der Ozonolyse von Alkenen stammt von *Donahue et al.* (1998). Sie haben die Ozonolyse von Ethen und E-2-Buten bei niedrigem Druck (4-6 Torr) in N_2 in einem Flow-Reaktor untersucht und OH im stationären Zustand mit Laser Induzierter Fluoreszenz (LIF) gemessen. Sie fanden eine OH-Ausbeute von 0.4 für Ethen und 0.7 für E-2-Buten. Die große OH-Ausbeute für Ethen bei diesem niedrigen Druck stimmt mit der Druckabhängigkeitsbestimmung von Fenske überein. Neuerdings haben *Kroll et al.* (2001a) direkte OH-Messungen sowohl für Ethen als auch für einige substituierte Alkene durchgeführt. Bei der Untersuchung der substituierten Alkene haben sie den Druckbereich bis zu einigen hundert Torr erweitert und damit die Druckabhängigkeit der OH-Ausbeute direkt erforscht. Aufgrund unzureichender Messempfindlichkeit konnten Experimente mit Ethen nur bis zu einem Druck von 10 Torr realisiert werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Fenske haben *Kroll et al.* (2001a) eine deutliche Druckabhängigkeit der OH-Ausbeute aller Alkene im untersuchten Druckbereich festgestellt. Bei niedrigem Druck (1 bis 5 Torr) sind die OH-Ausbeuten aller untersuchten substituierten Alkene größer als 1, sie nehmen aber rasch mit steigendem Druck ab. Diese Beobachtungen bestätigen die Konkurrenz zwischen der thermischen Stabilisierung und dem Zerfall der angeregten Criegees, der zur OH-Bildung führt. Die Stabilisierung gewinnt mit steigendem Druck an Bedeutung, was eine Abnahme der OH-Ausbeute zur Folge hat. Die Messung von OH-Ausbeuten größer als 1 kann durch Fehler in den verwendeten Geschwindigkeitskonstanten oder in der LIF-Kalibration erklärt werden. Die Extrapolation der OH-Werte auf Atmosphärendruck führt zu OH-Ausbeuten, die kleiner

sind als die mit den indirekten Methoden ermittelten OH-Ausbeuten. *Kroll et al.* (2001b) haben diese experimentellen Befunde mit RRKM/Master-Equation Berechnungen untermauert. Ihre Berechnungen deuten zudem darauf hin, dass OH-Radikale auch aus dem Zerfall thermisch stabilisierter CI entstehen können. Für das stabilisierte Carbonyloxid (CH_2OO) und Methylcarbonyloxid (CH_3CHOO) sind Lebensdauern bezüglich ihres molekularen Zerfalls von 3 s bzw. 0.004 s berechnet worden [*Olzmann et al.* (1997)]. In den Flow-Reaktor-Experimenten von *Kroll et al.* (2001a) ist dieser OH-Bildungsprozess aufgrund der kürzeren Reaktionszeiten (10 ms) ausgeschlossen. Dies könnte die größere OH-Ausbeute erklären, die in statischen Reaktor-Experimenten mit langen Reaktionszeiten ermittelt worden ist. Um dies zu überprüfen, haben *Kroll et al.* (2001b) die OH-Ausbeute bei 10 Torr und bei 100 Torr in der Ozonolyse von TME im Flow-Reaktor bei langen Reaktionszeiten (1000 ms) bestimmt. Die OH-Ausbeute nimmt mit zunehmender Reaktionszeit drastisch zu. Bei längeren Reaktionszeiten gewinnen jedoch auch sekundäre Reaktionen (r22) an Bedeutung. Darüber hinaus sind, wie oben erwähnt, die Lebensdauern der stabilisierten CI bezüglich ihres unimolekularen Zerfalls relativ lang, so dass unter normalen Bedingungen ausschließlich bimolekulare Reaktionen zwischen den stabilisierten CI und den vorhandenen Reaktionspartnern stattfinden.



Siese et al. (2001) haben direkte zeitaufgelöste LIF-OH-Messungen bei der Ozonolyse substituierter Alkene im europäischen Photoreaktor EUPHORE unter atmosphärischen Druck- und Temperaturverhältnissen durchgeführt. Zur Modellierung der experimentellen Daten und zur Ermittlung der OH-Ausbeute aus den OH-Messungen haben sie MCM und RACM verwendet (s. Kapitel 1). Für E-2-Buten hat sich eine OH-Ausbeute von 0.75 ± 0.19 ergeben. Beide Modelle konnten die Zeitverläufe der gemessenen OH- und O_3 -Konzentrationen sehr gut wiedergeben.

Tab. D.1 bis D.5 (s. Anhang) enthalten eine Zusammenfassung der Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen. Aufgelistet werden auch die Art der Untersuchung und die experimentellen Randbedingungen.

Die einzelnen Werte für die OH-Ausbeuten weichen deutlich voneinander ab. Die Experimente sind ausnahmslos in kleinen Batch- oder Flow-Reaktoren durchgeführt worden. Dadurch können heterogene Prozesse an der Wandoberfläche zu störenden Effekten führen. Die Konzentrationen von Alken und O_3 lagen bei den meisten Experimenten weit über den durchschnittlichen atmosphärischen Konzentrationen. Nachteilig bei den Experimenten mit Radikalabfängern oder Tracern ist die Einbringung einer zusätzlichen Substanz in das System, dessen Chemie nicht genau bekannt ist und daher eine weitere Unsicherheitsquelle darstellt. Dies erschwert die Interpretation der Ergebnisse erheblich. HO_2 - und RO_2 -Radikale stellen eine weitere Schwierigkeit dar. Mit Ausnahme von *Mihelcic et al.* (1999) sind kaum Experimente gemacht worden, um gezielt die HO_2 - bzw. RO_2 -Ausbeute zu bestimmen. Die meisten bisherigen Bestimmungen der OH-Ausbeute setzen voraus, dass die HO_2 -Ausbeute klein ist (in den chemischen Modellen wird eine

HO₂-Ausbeute von etwa 0.2 verwendet) und die OH-Entstehung aus der Reaktion (r22) vernachlässigt werden kann. In den Experimenten in Flussreaktoren spielt diese relativ langsame Reaktion gewiss keine Rolle. Für Ozonolyse-Experimente in statischen Reaktoren gilt diese Annahme jedoch nicht immer. Sie ist abhängig von der tatsächlichen HO₂- bzw. RO₂-Ausbeute. Diese Abhängigkeit ist für das langsam reagierende Ethen besonders deutlich. Zudem entstehen in der Ethen-Ozonolyse keine primären Peroxiradikale, die das gebildete HO₂ sofort abfangen könnten. Hieraus lässt sich ableiten, dass die in der Literatur veröffentlichten Werte für die OH-Ausbeute von Ethen eine Obergrenze darstellen.

Die Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR bietet die Möglichkeit, Ozonolyse Experimente zur Bestimmung der Radikalausbeute in einem großen Reaktor im realitätsnahen unteren ppb-Bereich der Konzentrationen durchzuführen. Die Experimente können so geplant werden, dass aus Näherungen oder mechanistischen Annahmen resultierende Fehler vernachlässigbar klein bleiben.

2.7 Kinetische Untersuchungen

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse beschrieben. In der pseudoerster Ordnung Bestimmung von *Grosjean und Grosjean* (1996d), *Grosjean und Grosjean* (1996e), *Herron und Huie* (1974) und *Treacy et al.* (1992) ist der Ozonabbau bei Alken-Überschuss analysiert worden. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Ergebnisse von einem eventuell auftretenden Alkenabbau durch entstehende OH-Radikale kaum beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu muss in der direkten Bestimmung zweiter Ordnung gewährleistet sein, dass keine zusätzlichen Alken-Verluste durch OH auftreten. In früheren Arbeiten, wie z. B. der von *Wei und Cvetanovic* (1962), wurde dieser Effekt häufig vernachlässigt. *Greene und Atkinson* (1992) haben dem System n-Oktan, *Johnson et al.* (2001) Cyclohexan als Radikalabfänger hinzugefügt. Beide Bestimmungen erfolgten relativ zur Geschwindigkeitskonstanten der Propen-Ozonolyse, indem mehrere Alkene, unter anderen das Propen, um O₃ konkurrieren. *Su et al.* (1980) haben die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Ethen-Ozonolyse absolut und ohne Radikalabfänger bestimmt, nachdem sie gezeigt hatten, dass kein zusätzlicher Ethenabbau in der Reaktion stattfindet. Bei allen aufgeführten Bestimmungen lagen die Mischungsverhältnisse der Reaktanten im ppm-Bereich.

Grosjean und Grosjean (1996d) und *Grosjean und Grosjean* (1996e) haben den Einfluss der Alkensubstituenten auf die Geschwindigkeitskonstante untersucht. Wie zu erwarten ist für die elektrophile Addition des O₃ an die Doppelbindung des Alkens, nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse mit der Zahl der Substituenten an der Doppelbindung des Alkens zu. Bei sehr großen Substituenten konkurrieren diese elektronischen Effekte mit einer sterischen Behinderung.

Johnson et al. (2001) haben die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie der Ozonolyse und der Energie des HOMO des Alkens untersucht. Der erwartete Zusammenhang wurde bestätigt, allerdings ist er schwächer als in der Reaktion der Alkene mit NO₃ und OH. Nach der Grenzorbitaltheorie könnte diese schwächere Korrelation mit der

Orbitalsymmetrie des Alkens erklärt werden.

Atkinson (1997) hat alle bekannten Bestimmungen von Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse zusammengefasst. Aus seiner Übersicht stammen die am häufigsten verwendeten und empfohlenen Daten.

In Abb. 2.3 sind die in diesem Kapitel vorgestellten mechanistischen Erkenntnisse zur Ozonolyse am Beispiel von Propen zusammengefasst.

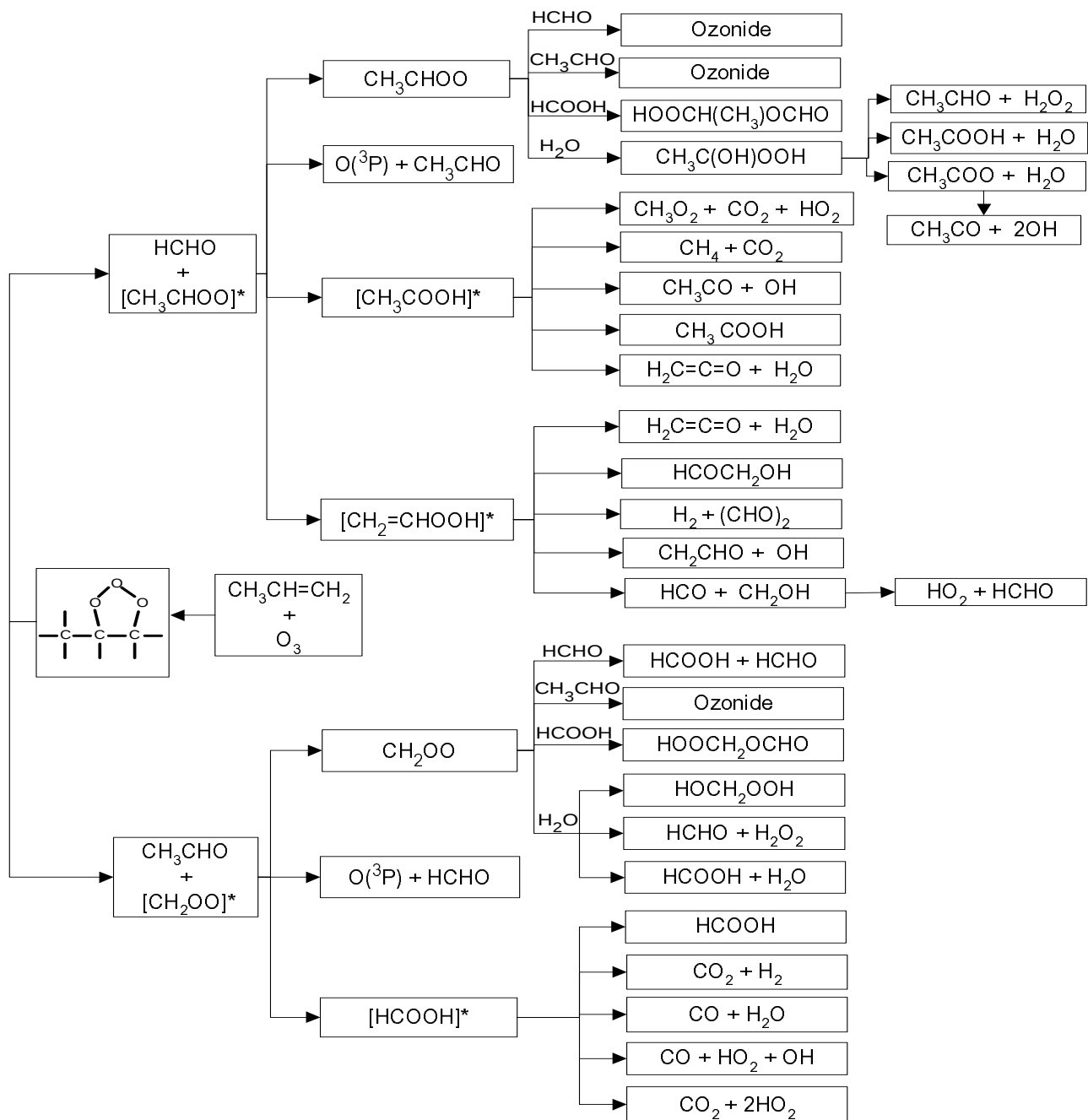


Abbildung 2.3: Zusammenfassung der in diesem Kapitel vorgestellten bisherigen Erkenntnisse über den Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel von Propen.

Kapitel 3

Technische Beschreibung der Kammer

Die Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR wurde errichtet, um die Chemie und Photochemie der Troposphäre unter weitgehend natürlichen Bedingungen unabhängig von Transportprozessen erforschen zu können. Sie steht seit 2001 für kinetische Untersuchungen zur Verfügung. Abb. 3.1 zeigt eine Darstellung von SAPHIR. Eine doppelwandige Teflonfolie bildet die Begrenzung der röhrenförmigen Kammer. Die Wand setzt sich aus drei Segmenten FEP-Folie mit einer Dicke von $150\text{ }\mu\text{m}$ zusammen. Diese Segmente sind an vier Ringträgern befestigt. Streifenförmige Stücke Hostaflon ET (Laschen) dienen zum Auskleiden der zwei zentralen Ringträger. Die technischen Daten der Kammer können Tab.3.1 entnommen werden.

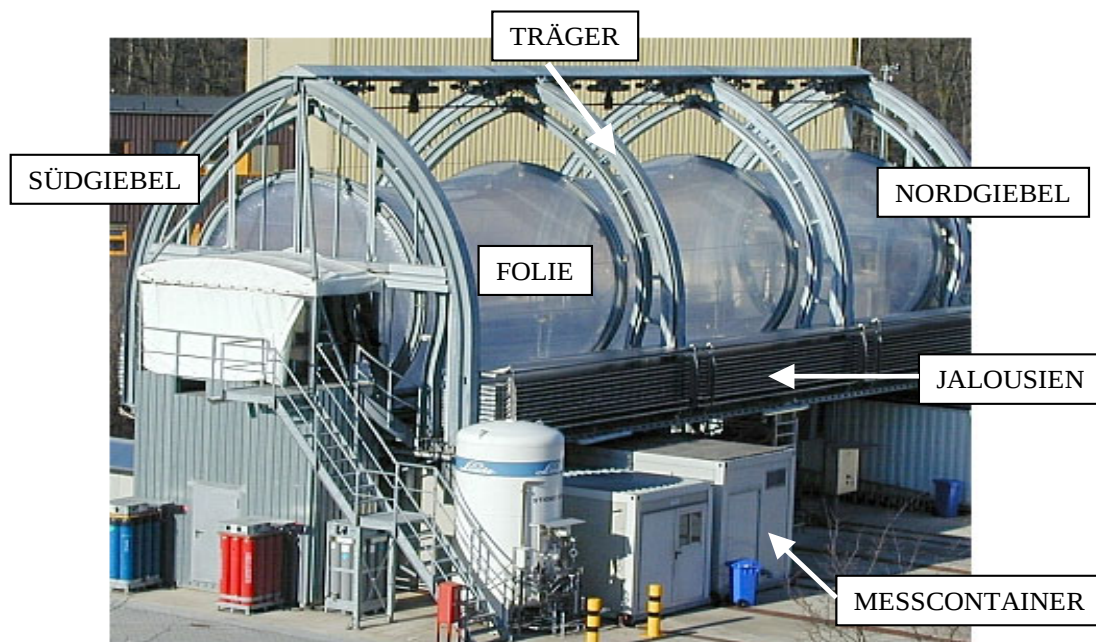


Abbildung 3.1: Die Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der technischen Daten.

Form	: zylindrisch
effektives Volumen ¹	: $268 \pm 25 \text{ m}^3$
Oberfläche	: 324 m^2
Volumen/Oberfläche-Verhältnis	: $\approx 0.8 \text{ m}$
Durchmesser	: $\approx 5 \text{ m}$
Länge	: $\approx 20 \text{ m}$
Wandmaterial	: doppelwandige Teflonfolie aus FEP, Dicke = $150 \mu\text{m}$
Bodenmaterial	: Teflon FEP, Dicke = $300 \mu\text{m}$
Beleuchtung	: Sonnenlicht
Abschattung	: einstellbares Jalousiensystem
Schließzeit	: 30 s
Gaszusammensetzung	: $\text{N}_2:\text{O}_2 = 80:20$, Reinheit ² 7.0
Maximale Spülgeschwindigkeit	: $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Temperaturbereich	: Umgebungstemperatur
Innendruck	: $80 \pm 20 \text{ Pa}$ über Aussendruck

¹ Das effektive Volumen wurde aus Verdünnungsexperimenten bestimmt (s. Kapitel 5.3). Da die Teflonwände keine perfekten Zylinder bilden, stimmt das effektive Kammervolumen mit dem unter Annahme einer zylindrischen Form bestimmten geometrischen Volumen nicht überein.

² Der synthetischen Luft können verschiedenste Spurengase beigemischt werden (s. Kapitel 3.1).

Um die geplanten Untersuchungen durchführen zu können, müssen bestimmte Voraussetzungen hinsichtlich Volumen, Beleuchtung und Reinheit erfüllt sein:

Volumen

Um unerwünschte heterogene Prozesse wie Deposition von Spurengasen, Emissionen aus der Folie sowie chemische Prozesse an der Oberfläche zu minimieren, wurde das Volumen / Oberfläche-Verhältnis möglichst groß gehalten. Das Kammervolumen wurde auf $268 \pm 25 \text{ m}^3$ bestimmt (s. Kapitel 5.3). Bei einer Oberfläche von etwa 324 m^2 ergibt sich daraus ein Volumen / Oberfläche-Verhältnis von 0.8 m .

Beleuchtung

In SAPHIR kann sowohl die Tages- als auch die Nachtchemie der Troposphäre analysiert werden. Bei der Tagchemie (Photochemie) dient die Sonne als natürliche Lichtquelle. Die doppelwandige FEP-Folie garantiert eine Transmission von etwa 90% des photochemisch aktiven Lichts im Wellenlängenbereich von 280 - 420 nm.

Ein Jalousiensystem ermöglicht es, die Kammer auch am Tage vollständig abzudunkeln und chemische Reaktionen der Luft im Dunkeln oder bei unterschiedlichen Lichtverhältnissen zu untersuchen. Die kurze Schließzeit des Jalousiensystems von etwa 30 s bietet die Möglichkeit, schnell zwischen den verschiedenen Lichtverhältnissen zu wechseln. Dadurch können bestimmte Photolyse-Prozesse rascher als unter natürlichen Bedingungen initialisiert oder unterbrochen werden. Damit kann man bei kurzlebigen Radikalen die chemischen Prozesse vor Erreichen des stationären Zustands untersuchen.

Die Kammer verfügt zudem über ein System aus Schattenpaneelen. Sie können mit Folien unterschiedlicher Lichtdurchlässigkeit ausgestattet werden. Derzeit sind sie mit einer Polyethylen-Folie versehen (Polyglas 800 μm). Diese ist im Gegensatz zur FEP-Folie des Bodens und der Kammerwände nur teilweise UV-durchlässig. Lediglich langwellige UV-Strahlung mit Wellenlängen ab 380 nm wird zu etwa 90% transmittiert. Die kurzwellige UV-Strahlung wird dagegen vollständig absorbiert. Aufgrund dieses wellenlängenabhängigen Transmissionsverhaltens werden Photolyseprozesse, die kurzwellige UV-Strahlung benötigen, ganz oder teilweise unterbunden. Photolyseprozesse, die langwellige UV-Strahlung benötigen, werden nicht beeinflusst. Vollständig verhindert wird die Photolyse von O_3 und H_2O_2 . Die NO_2 -Photolyse wird auf etwa 30% zurückgedrängt, nahezu unverändert bleibt die HONO-Photolyse. Mit Hilfe dieses Filters wird eine Entkoppelung verschiedener Photolyse-Prozesse erreicht. Dies ist ein wesentlicher Vorteil von SAPHIR gegenüber konventionellen Felduntersuchungen.

Reinheit

In SAPHIR soll die Chemie der Atmosphäre unter möglichst natürlichen Bedingungen, jedoch mit reproduzierbarer, einstellbarer Spurengaszusammensetzung untersucht werden. Dazu müssen die Mischungsverhältnisse der Spurengase im Bereich von einigen pptv bis zu einigen ppbv eingestellt werden können. Voraussetzung dafür ist, dass die Kammer frei von jeglicher Verunreinigung ist. Nach Angaben des Herstellers ist die FEP-Folie, die die Begrenzung der Kammer bildet, chemisch inert. Zudem wurde diese Folie auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Es konnten keine Emissionen festgestellt werden.

Die Luft in der Kammer besteht aus reiner synthetischer Luft, zu der die gewünschten Konzentrationen der zu untersuchenden Spurengase sowie Wasser und CO_2 zudosiert werden. Es ist bekannt, dass kleine Moleküle durch Teflon diffundieren können. Um dies zu verhindern und um sicherzustellen, dass die eingestellte Kammeratmosphäre sich nicht mit der Außenluft vermischt, bilden zwei Folien eine Doppelwand. Der Doppelwandzwischenraum wird ständig mit synthetischer Luft gespült. Die Innenkammerspülung erfolgt ebenfalls mit synthetischer Luft.

Die synthetische Luft wird vor Ort durch Mischung von N_2 und O_2 hergestellt (Reinheit 7.0). Mittels Flussanzeigen wird ein Verhältnis $\text{N}_2 : \text{O}_2$ von etwa 80 : 20 eingestellt. Die aus der Mischung entstehende synthetische Luft wird in einem Puffer-Behälter gespeichert, aus dem dann die Luft zu den verschiedenen Verbrauchern (Kammerluft und Gasversorgung für andere Experimente) geleitet wird.

Die Kammer besitzt zwei Betriebsarten:

- **Spülfluss:** Um die Kammer für ein neues Experiment vorzubereiten wird für mehrere Stunden ein Spülfluss von 20 bis 300 m^3h^{-1} eingestellt. Dadurch wird gewährleistet, dass alle Spurengase, sowie Wasser und CO_2 bis zu den Nachweisgrenzen der jeweiligen Messgeräte entfernt sind und die benötigte Reinheit der Kammer erreicht ist. Der Spülfluß wird mit einem Massenflussregler der Firma MKS konstant gehalten (0 - 300 m^3h^{-1}). Der genaue Spülfluss und die Dauer der Spülung ist abhängig

vom Verschmutzungsgrad der Kammer. Die Spülluft gelangt an ein trichterförmiges Übergangsstück, wo bei Luftfeuchte-Experimenten das Wasser aus dem Befeuchtungssystem ankommt. Die Spülluft strömt weiter durch einen quadratischen Kanal und wird schließlich am Nordgiebel in die Kammer geblasen. Sie verläßt die Kammer durch das am Südgiebel befindliche Abbläßventil mit 150 mm Nennweite.

Der Spülfluss für die Zwischenkammer wird mit einem zweiten Massenflussregler von MKS eingestellt ($0 - 15 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$). Die Einstellung erfolgt automatisch, so dass der Druck ständig $40 \pm 20 \text{ Pa}$ über dem Außendruck liegt. Dadurch wird das Eindringen von Außenluft durch undichte Stellen in der Folie und das Eindringen von Spurengasen verhindert. Die Druckmessung erfolgt durch einen kapazitiven Differenzdruckmesser von MKS. Sollte der zulässige Differenzdruck überschritten werden, so öffnet ein Abbläßventil und die Spülung wird automatisch abgeschaltet.

- **Experimentfluss:** Während des Experimentbetriebs saugen die verschiedenen Messgeräte etwa 20 l Kammerluft in der Minute an. Um die angesaugte Luft, zusammen mit dem eventuellen Luftverlust über undichte Stellen der Folie auszugleichen und damit einen Unterdruck in der Kammer zu verhindern, wird ein sogenannter Experimentfluss eingestellt. Dieser Experimentfluss wird mit einem Massenflussregler der Firma MKS reguliert ($0 - 15 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$). Der Druck wird von einem kapazitiven Differenzdruckmesser von MKS gemessen, die Druckregelung erfolgt automatisch. Unterschreitet der Kammerdruck den Sollwert von $40 \pm 20 \text{ Pa}$ über dem Druck der Zwischenkammer, so wird automatisch der benötigte Experimentfluss eingeschaltet, um den Drucksollwert wieder zu erreichen. Der Experimentfluss strömt an fünf verschiedenen Stellen entlang eines PFA-Rohres in die Kammer ein (Länge = 15 m, ID = 1/2"). Dieses Rohr befindet sich am Boden auf der Mittelachse der Kammer. Eine schnelle Durchmischung der Kammerluft ist dadurch gewährleistet. Im Experimentbetrieb ist das Abbläßventil der Innenkammer geschlossen. Die Zwischenkammerspülung arbeitet sowohl im Spül- als auch im Experimentbetrieb.

3.1 Dosierungssystem

O_3 , CO_2 und alle anderen Spurengase werden dem Experimentfluss vor Eintritt in die Kammer zudosiert. Wasserdampf wird dagegen mit dem Spülfluss in die Kammer geleitet. Über die Durchmischungseigenschaften der zudosierten Substanzen wird im Kapitel 5.2 berichtet.

Wasserzugabe

Das in einer Milli-Q-Anlage (Millipore) gereinigte Wasser fließt in einen Vorratsbehälter. Der Behälter wird kontinuierlich mit N_2 -Gas durchströmt. Die wasserlöslichen Gase werden dadurch entfernt. Der mit einem Verdampfer (Dampf-O-Mat) erzeugte Wasserdampf gelangt in den Spülfluss und strömt am Nordgiebel in die Kammer.

Ozonzugabe

Zur Erzeugung von O_3 wird ein Ozonisator (Ozonia) eingesetzt, der O_3 mit einer stillen Entladung, nach Anlegen einer Wechselspannung zwischen zwei Elektroden, erzeugt. Das O_3 wird mit dem Experimentfluss in die Kammer injiziert. Damit ist eine schnelle Durchmischung gewährleistet. Das Mischungsverhältnis von O_3 kann durch Einstellung der angelegten Spannung am Ozonisator und durch die Zeitdauer der Entladung gesteuert werden. Um in der Kammer ein durchschnittliches troposphärisches O_3 -Mischungsverhältnis von etwa 25 ppbv zu erreichen, werden etwa 12 s benötigt.

Zugabe von Spurengasen

In Tab.3.2 werden die in dieser Arbeit verwendeten Dosierungsverfahren kurz beschrieben. Unterschieden werden muss zwischen der Zugabe von gasförmigen und flüssigen Substanzen wie z.B. höhere Kohlenwasserstoffe ab Isopentan. Die gasförmigen Substanzen

Tabelle 3.2: In dieser Arbeit eingesetzte Dosierungsverfahren, eingeteilt nach den damit erzielten Mischungsverhältnissen (MV).

Substanz	erzielte MV-Bereich	Dosierungsverfahren
$CO_2^{1,2}$, CH_4^2	> 1 ppmv	Zuleitung in Experimentfluss; mit Massenflussregler ³ kontrollierter Substanzfluss ⁴ .
H_2^2 , CO^2	200 ppbv - 1 ppmv	Zuleitung in den Experimentfluss; Inhalt einer Gasmaus mit genau bekanntem Volumen ⁴ .
leichtflüchtige Spurengase	einige pptv - 200 ppbv	Injektion in den Experimentfluss durch manuelle Betätigung eines Sechseventils; Inhalt einer Edelstahlschleife mit genau bekanntem Volumen (ab wenigen μl) ⁴ .
schwerflüchtige Spurengase	beliebig	Injektion mit einer Präzisionspritze (ab 0.1 μl) durch ein Septum in das Dosierungssystem ⁵ .

¹ Als Tracer verwendet, um Transport- und Verdünnungsvorgänge in der Kammer zu bestimmen und um diese von den chemischen Prozessen abtrennen zu können.

² Zur Bestimmung des Kammervolumens verwendete Substanzen (s. Kapitel 5.3).

³ Firma MKS, 0 - 20 l·min⁻¹ und 0 - 100 ml·min⁻¹ zur Erzielung von Mischungsverhältnissen über bzw. unter 10 ppmv.

⁴ Spülung mit synthetischer Luft

⁵ Der Injektionsbereich wird beheizt, um die injizierten Substanzen sofort zu verdampfen.

stehen in Reingasflaschen zur Verfügung. Berechnet wird das benötigte Gasvolumen der Substanz, um das gewünschte Mischungsverhältnis in der Kammer zu erreichen. In Abhängigkeit vom ermittelten Volumen werden verschiedene Dosierungsverfahren eingesetzt. In Abb. 3.2 ist das Dosierungssystem für die Spurengase dargestellt.

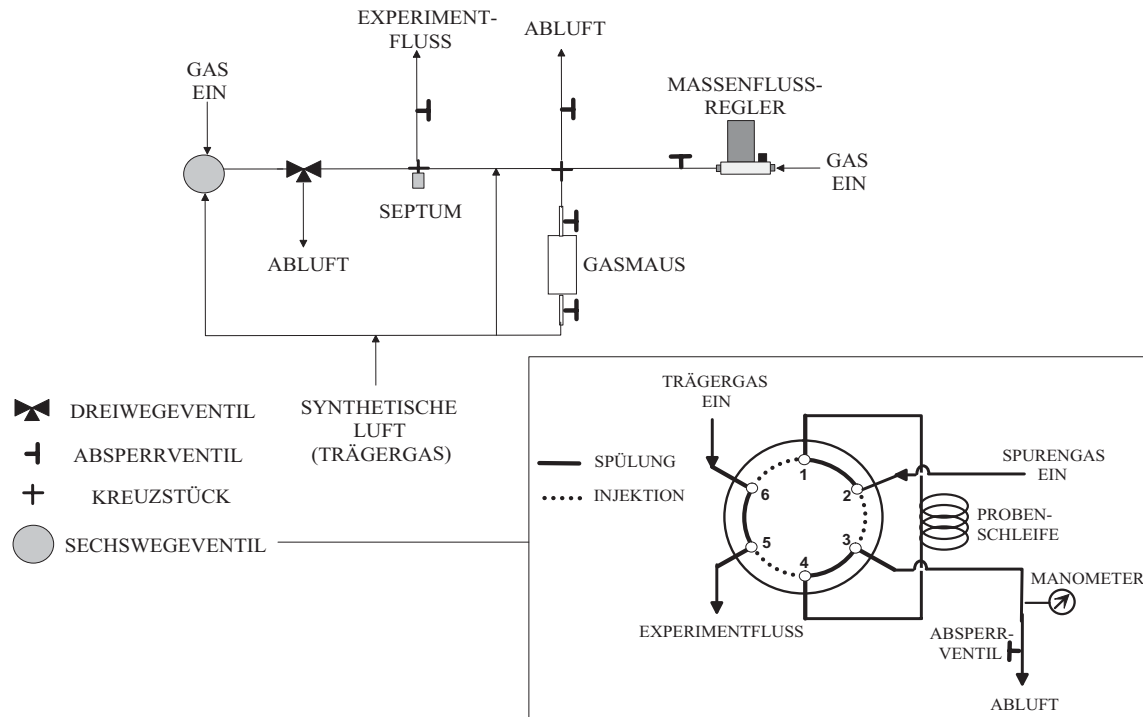


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Dosierungssystems in SAPHIR und Gaslaufplan des Injektionssystems für kleine Mischungsverhältnisse leichtflüchtiger Spurengase.

3.2 Instrumentierung und Probennahme

Die Messgeräte für SAPHIR befinden sich in Messcontainern unterhalb der Kammer. Jeder Messcontainer verfügt über eine eigene Probennahmestelle, deren Aufbau ähnlich dem des in Kapitel 4.3 beschriebenen Probennahmesystems des GC-Containers ist. Abhängig vom Probennahmesystem werden Flansche von unterschiedlichem Durchmesser verwendet. Alle Flansche sind hinsichtlich ihrer Dichtigkeit getestet. Beim Aufbau des Probennahmesystems muss beachtet werden, dass die Probenluft weit entfernt von der Bodenfolie entnommen wird (in der Regel in 1 m Höhe). Dadurch wird gewährleistet, dass die Probe für die ganze Kammer repräsentativ ist und nicht von lokalen Prozessen in der Nähe der Folie beeinflusst wird.

Eine Besonderheit bildet der Aufbau des DOAS-Instruments (Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie) zur Messung von OH-Radikalen. Der Laser ist am Nordgiebel der Kammer angebracht. Am Nord- und am Südgiebel befinden sich zwei Spiegel im Abstand von 20 m. Zwischen diesen Spiegeln wird der Laserstrahl mehr als 100 mal reflektiert.

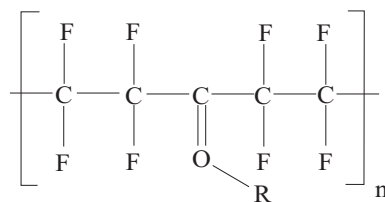
3.3 Kammerfolie

Der wichtigste Teil der Kammer ist die Folie, die die innere Wand der Kammer bildet. Inwieweit die Experimente unter atmosphärischen Bedingungen ohne Fremdeinwirkung durchführbar sind, hängt hauptsächlich von der Reinheit, Inertheit, Beständigkeit und Lichtdurchlässigkeit der Folie ab. Das Folienmaterial muss folgende Bedingungen erfüllen:

- **Chemische Inertheit:** Die Folie darf nicht mit den in der Kammer enthaltenen Substanzen reagieren oder reaktive Substanzen emittieren.
- **Dichtigkeit:** Um die Diffusion von Substanzen zu verhindern, muss die Folie porenfrei sein.
- **Lichtdurchlässigkeit:** Die Folie muss eine möglichst vollständige Transmission der für die Photolyse relevanten UV-Wellenlängen von 280 bis 420 nm gewährleisten. Vor allem muss die Folie eine weitgehend wellenlängenunabhängige Absorption aufweisen, damit das Licht in der Kammer dem Sonnenspektrum entspricht.

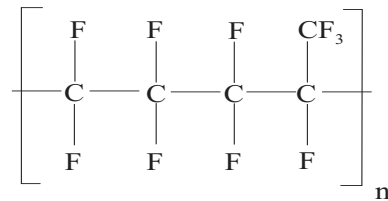
Einige Fluorpolymere, die diese Voraussetzungen erfüllen, wurden auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Diese Untersuchung erfolgte mit zwei verschiedenen Gaschromatographen. Mit dem ersten Gaschromatographen konnten Emissionen von NMKW und halogenierten Kohlenwasserstoffen, mit dem zweiten Emissionen von oxidierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden. Für die Messung wurde 20 g des zu untersuchenden Materials in einen 2 l Glasbehälter gegeben. Zwei verschiedene Testreihen wurden durchgeführt: Überdrucktest und Strömungstest. In den Überdrucktests wurde der Probenbehälter mit etwa 1.5 bar He 6.0 gefüllt. Nach etwa 20 h wurde das Gasvolumen des Behälters im GC gemessen. In den Strömungstests wurde der Probenbehälter dagegen kontinuierlich von 200 ml·min⁻¹ He 6.0 durchströmt. Das Abgas wurde im GC gemessen. Mit diesen Tests sind folgende Fluorkunststoffe untersucht worden:

- **PFA** (Perfluoralkoxy, Hersteller Hoechst), Copolymer aus Tetrafluorethylen und perfluorierten (CO)-Komponenten:

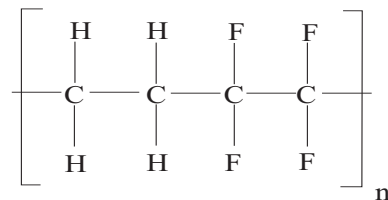


Die Verwendung von PFA wurde aufgrund vielfältiger Emissionen unterschiedlicher, nicht identifizierter, halogener Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen.

- **FEP** (Perfluorethylenpropylen, Hersteller DuPont), teilkristallines Copolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen. FEP stellte sich als emissionsfrei heraus und wurde später als Kammerfolie (150 µm) und Kammerbodenfolie (300 µm) verwendet.



- **Hostaflon ET, ETFE** (Hersteller Hoechst) Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer.



Zwei verschiedene Schichtdicken sind untersucht worden: 100 μm und 50 μm . Bei der 100 μm Folie wurden sehr hohe Emissionen eines nicht identifizierten, teilhalogenierten Kohlenwasserstoffes festgestellt. Die 50 μm Folie hat sich nach diesen Tests als emissionsfrei erwiesen. Aufgrund ihrer höheren mechanischen Beständigkeit im Vergleich zur FEP-Folie wurden streifenförmige Stücke Hostaflon ET (Laschen) zum Auskleiden der Ringträger eingesetzt.

Kapitel 4

Analysemethoden

Zur Untersuchung der in SAPHIR stattfindenden chemischen und photochemischen Reaktionen müssen die Konzentrationen der beteiligten Substanzen gemessen werden. Messungen von Temperatur, Druck und Feuchte sowie der Photolysefrequenzen werden ebenfalls benötigt. Tab. 4.1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Online-Messtechniken.

Tabelle 4.1: Für diese Arbeit benötigte Parameter und ihre Instrumentierung.

Messbare Parameter	Messinstrumente ¹
OH, Hydroperoxiradikale (HO ₂)	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)
Kohlenwasserstoffe bis C ₁₀	Gaschromatographie (GC-FID) ²
Kohlenmonoxid (CO) Wasserstoff (H ₂)	Gaschromatographie (GC-UV)
Kohlendioxid (CO ₂), Feuchtigkeit	IR-Absorptionsspektroskopie
Formaldehyd (HCHO)	Hantzsch-Monitor
Acetaldehyd (CH ₃ CHO)	Proton-Transfer-Reaktion Massen-Spektrometrie (PTR-MS)
Ozon (O ₃)	UV-Absorption-Spektroskopie
Stickoxide (NO, NO ₂ , NO ₃)	Chemilumineszenz ³

¹ Weitere in SAPHIR vorhandene, in dieser Arbeit jedoch nicht verwendete Messverfahren sind: Laser-Absorptionsspektroskopie (DOAS) zur OH-Messung, Matrix-Isolation-Elektronen-Spin-Resonanz (MIESR) zur Messung von HO₂ und Alkylperoxiradikalen RO₂ (in Planung) sowie Spektralradiometrie und Filtrerradiometrie zur Messung der Photolysefrequenzen. Zudem werden Temperatur, Druck und Feuchte mit Standardinstrumenten kontinuierlich gemessen.

² Darüber hinaus steht ein in dieser Arbeit nicht verwendeter GC-MS zur Verfügung.

³ Stickoxide wurden regelmäßig zur Kontrolle ihres Blindwerts in der synthetischen Luft gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die analytischen Verfahren zur Messung von CO, CO₂, H₂, CH₄ und NMKW aufgebaut und eingesetzt. Die folgenden Kapitel beschreiben den experimentellen Aufbau dieser Messmethoden. Die in dieser Arbeit zusätzlich benötigten Messungen von O₃, HO_x, HCHO und CH₃CHO wurden von anderen Gruppen

zur Verfügung gestellt.

4.1 Position und Aufbau der GC-Instrumentierung

Alle Geräte, mit Ausnahme des CO₂-Messsystems, befinden sich in einem Laborcontainer, der unterhalb des südlichen Giebels der Kammer steht. Abb 4.1 zeigt die Position der Messinstrumente im Container.

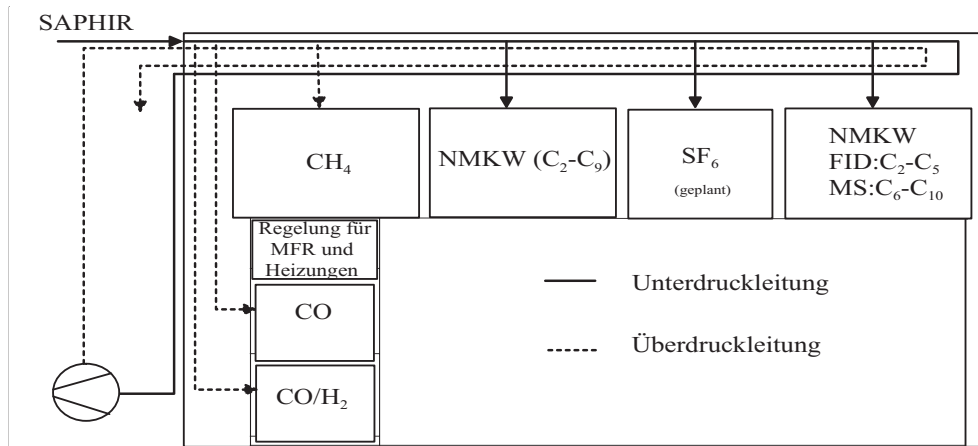


Abbildung 4.1: Position der Messinstrumente im Container.

Die Probennahme aus der Kammer erfolgt über eine Edelstahlleitung ($AD = 10\text{ mm}$, $ID = 8\text{ mm}$, Gesamtlänge = 20 m). Die kurze Aufenthaltsdauer der Probenluft in der Leitung (10 s bei einem Ansaugfluss von $6\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) minimiert die Verluste an höheren Kohlenwasserstoffen durch Adsorption auf den kalten Edelstahloberflächen [Rudolph et al. (1990a)]. Die Probennahmeleitung ragt 1 m weit in die Kammer durch einen der Flansche in der quadratischen Bodenplatte über dem GC-Container.

Abb 4.2(a) zeigt den Aufbau der Flansche und Abb 4.2(b) die Verteilung der vorhandenen Flansche auf der Bodenplatte. Der untere Flansch wird durch die Kammerbodenplatte mit dem oberen Flansch verschraubt. Die FEP-Bodenfolie wird gegen die Bodenplatte gedrückt. Als Dichtungen werden Viton-O-Ringe verwendet. In dieser Arbeit wurden zwei Flansche verwendet. Durch den ersten wurde die 10 mm Edelstahlleitung zur Entnahme der Probe für die GC-Systeme geführt. Durch den zweiten wurde das 20 mm Edelstahlrohr in die Kammer geführt, auf der der Messkopf des CO₂-Messgeräts befestigt war.

Eine Luftmenge von $6\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ wird mit einer Metallfaltenbalgpumpe kontinuierlich aus der Kammer durch die Leitung im GC-Container angesaugt (durchgezogene Linie in Abb. 4.3). Ein geringer Unterdruck von ca. 50 hPa wird in dem Leitungsabschnitt vor der Pumpe erzeugt. An dieser Unterdruckleitung werden die beiden NMKW - Gaschromatographen angeschlossen, die über eigene Pumpen verfügen. Der größte Teil der angesaugten Kammerluft wird hinter der Metallfaltenbalgpumpe durch eine zweite Edelstahlleitung in den Messcontainer gepumpt. Dadurch wird in der Leitung hinter der Pumpe ein geringer Überdruck von ca. 50 hPa aufgebaut. Dieser Überdruck ermöglicht das Spülen der Pro-

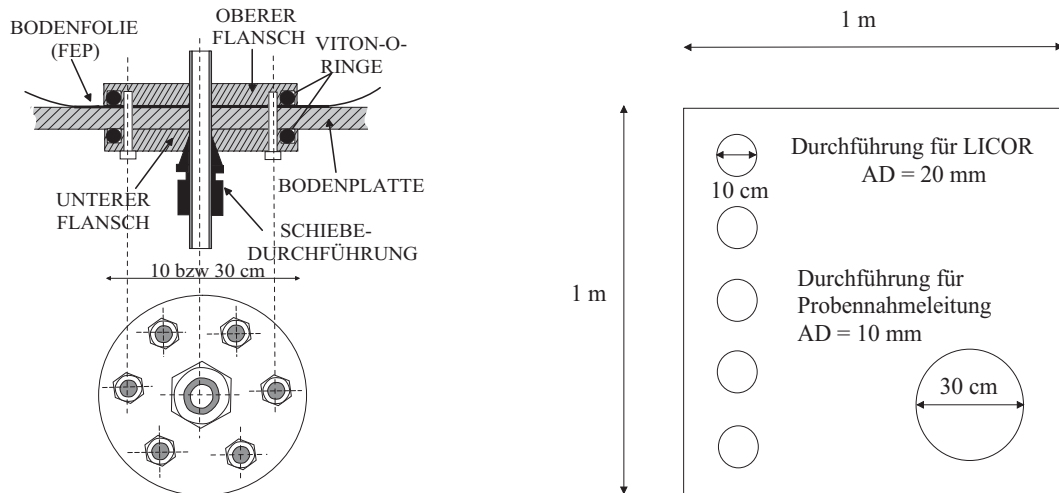


Abbildung 4.2: (a) Schematische Darstellung des Aufbaus der Probenflansche und Blick auf einen Flansch von oben. (b) Verteilung der Flansche auf der Bodenplatte.

benschleifen der Gaschromatographen zum CO-, H₂- und CH₄-Nachweis. In Abb. 4.3 ist das Probennahmesystem schematisch dargestellt.

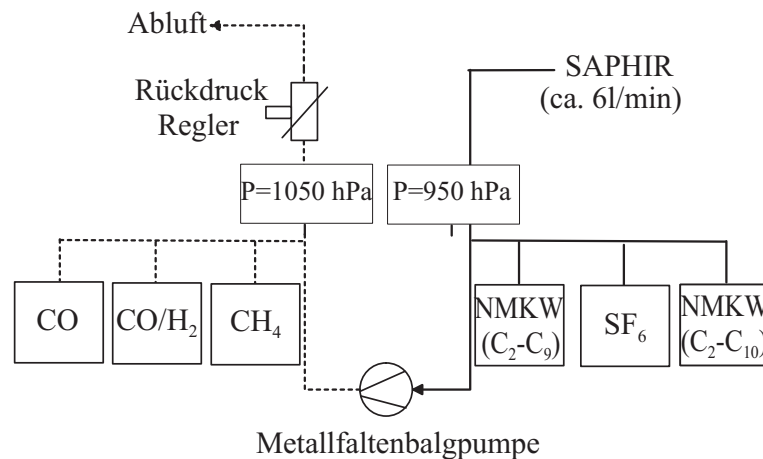


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Probennahmeflusses.

Der Meßkopf des CO₂-Meßsystems ist an einem teflonummantelten Edelstahlrohr befestigt, das durch einen Flansch in der Bodenplatte ca. 1 m in SAPHIR hinein ragt. Das Versorgungskabel des Messkopfes befindet sich im Inneren des Edelstahlrohrs.

4.2 Messung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Die Mischungsverhältnisse von CO in der Troposphäre variieren sehr, sie schwanken zwischen 50 ppbv und 500 ppbv. Die mittlere atmosphärische Lebensdauer beträgt etwa 1.5 Monate. Genaue CO-Messungen sind wichtig, da CO als Zwischenprodukt beim Abbau der Kohlenwasserstoffe entsteht. Das durchschnittliche Mischungsverhältnis von H₂

in der Troposphäre beträgt 515 ppbv. Die mittlere atmosphärische Lebensdauer ist etwa 2.3 Jahre. H_2 entsteht aus der Photolyse von Aldehyden (hauptsächlich HCHO). Die Messungen dieses kleinen Moleküls liefern wichtige Erkenntnisse über die Diffusionsprozesse in der Kammerfolie.

Zur CO -Messung können sowohl spektroskopische als auch chromatographische Verfahren angewendet werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten CO -Messungen erfolgten in zwei Reduktions-Gas-Analysatoren RGA-3 (Trace Analytical Inc., USA). Bei dem RGA-3 handelt es sich um einen Gaschromatographen mit Reduktionsdetektor. Der Reduktionsdetektor erlaubt die Messung von reduzierenden Gasen wie CO , H_2 und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Meßprinzip beruht auf der Oxidation dieser reduzierenden Gase in einem beheizten Quecksilberoxiddbett unter Freisetzung von atomarem Quecksilber. Dieses wird mit einem Photometer gemessen. Die UV-Absorption durch das Quecksilber ist nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz bei konstantem Lichtweg proportional zur Quecksilberkonzentration und somit auch proportional zur Konzentration an reduzierendem Gas. Für CO ergibt sich ein molares Verhältnis von 1:1 zwischen Reaktant und umgewandeltem Quecksilberdampf. Für H_2 ist das Verhältnis nur 1:10, die Messempfindlichkeit ist daher deutlich niedriger.

Abb. E.1 im Anhang zeigt den schematischen Aufbau der beiden RGA-3, die sich in ihren Trenneigenschaften unterscheiden. Im RGA-3 (1) wird die Probenluft abwechselnd in zwei Probenschleifen von jeweils 1 ml gedrückt. Diese Konstruktion ermöglicht, wenn gewünscht, eine alternierende Messung von zwei verschiedenen Proben. Die Trennung des CO von anderen reduzierenden Gasen wie H_2 und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen erfolgt isotherm bei 105°C auf einer gepackten Säule (Molsieb $5 \text{ \AA}$, Länge = 800 mm, ID = 2 mm). Das Eluat wird dann in den 265°C heißen Reduktionsdetektor geleitet. Bei diesem Verfahren ist die Abtrennung von H_2 und anderen reduzierenden Substanzen nicht optimal, so dass nur CO ausgewertet werden kann. Der RGA-3 (2) verfügt über eine einzelne Probenschleife mit 1 ml Volumen. Die Trennung erfolgt in zwei aufeinander folgenden, gepackten Säulen. In der ersten Säule ($1/8''$ gepackte Säule Unibeads 1S, Länge = 800 mm, ID = 2 mm) werden CO und H_2 von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen getrennt. Das entstandene Eluat wird nun in die zweite Säule (Molsieb $5 \text{ \AA}$, Länge = 800 mm, ID = 2 mm) geleitet, wo unter diesen Bedingungen eine gute Trennung von CO und H_2 erfolgt. Nach 39 s werden durch Schalten des 10-Wege-Ventils die auf der Unibead-Säule verbliebenen störenden Substanzen zurück in die Abluft gespült. Mit dem RGA-3 (2) können infolgedessen sowohl CO als auch H_2 gemessen werden.

Die HgO/UV -Detektoren haben den Nachteil, dass schnelle Empfindlichkeitsdriften auftreten können. Es können innerhalb weniger Stunden Empfindlichkeitsschwankungen bis zu 10% beobachtet werden. Darüber hinaus werden oft im troposphärischen Konzentrationsbereich Abweichungen des Signals von der Linearität bis zu 8% beobachtet. Response-Schwankungen und Abweichungen der Linearität sind spezifisch für das Quecksilberoxiddbett und müssen für jedes Gerät einzeln untersucht werden. Um die Drift der Empfindlichkeit zu korrigieren, wurde ein automatisches Zählersystem entwickelt, dass die periodische Messung eines Standards ermöglicht (s. Kapitel 4.3). Die Linearität wur-

de einmal pro Monat mit einer Systemkalibration überprüft.

Zur Durchführung der Kalibration standen eine Reihe von kommerziellen Standards zur Verfügung. Diese deckten einen Mischungsverhältnis-Bereich von 1 ppmv bis 10 ppmv für CO und 1 ppmv bis 5 ppmv für H₂ ab. Um diese konzentrierten Standards bis auf troposphärische Mischungsverhältnisse für CO und H₂ zu verdünnen, wurde eine Verdünnungseinheit aufgebaut. Zur Verdünnung wurde synthetische Luft benutzt. In der synthetischen Luft wurde ein CO-Blindwert von etwa 3 ppbv nachgewiesen. Für H₂ lag der Blindwert unter der Nachweisgrenze des Geräts. Ein Fluss von 5 bis 100 ml·min⁻¹ konzentrierten kommerziellen Standards wurde in einer Mischkammer mit synthetischer Luft (500 ml·min⁻¹) verdünnt. Die Flüsse wurden mit Hilfe von Massenflussreglern der Firma MKS kontrolliert. Dadurch konnten Mischungsverhältnisse für CO und H₂ im Bereich von einigen ppbv bis zu 1 ppmv eingestellt werden. Für CO wurde der Bereich bis zu 600 ppbv überprüft, für H₂ der Bereich bis zu 800 ppbv. Abb. 4.4 zeigt ein Beispiel der für beide RGA-3 bestimmten CO-Kalibrationskurven. Abb. 4.5 zeigt die Kalibrationskurve von H₂ bei dem RGA-3 (2).

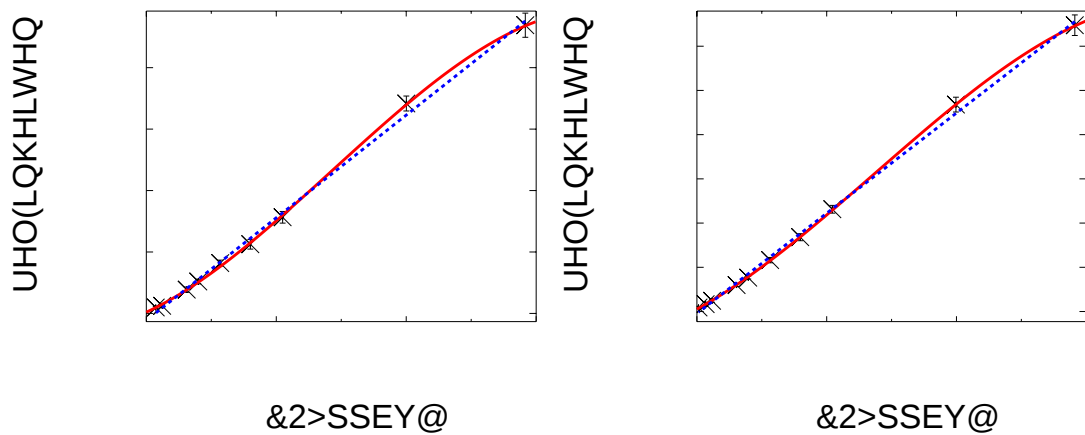


Abbildung 4.4: Für den RGA-3 (1) (links) und für den RGA-3 (2) (rechts) bestimmte CO-Kalibrationskurven. Die Fehlerbalken stellen den Gesamtfehler dar. Der Gesamtfehler wird aus der Reproduzierbarkeit der Messungen, dem Fehler des Kalibrationsstandards, dem Fehler der Bestimmung des Blindwerts des Geräts und dem Fehler der Messungen der Flüsse ermittelt. Die roten, durchgezogenen Kurven zeigen die Anpassung der Kalibrationswerte an ein Polynom 3. Ordnung, die blau-gestrichelten Geraden entsprechen einer linearen Anpassung.

Die CO-Kalibrationskurven weichen bei beiden RGA-3 im unteren Konzentrationsbereich geringfügig von der Linearität ab. Die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Messsignal und tatsächlichem Mischungsverhältnis würde besonders im unteren ppbv-Bereich zu einem großen Fehler führen. Da zudem für die Untersuchungen an SAPHIR Messungen in dem unteren Konzentrationsbereich äußerst wichtig sind, wurde für beide RGA-3 zur Anpassung der CO-Kalibration ein Polynom 3. Ordnung verwendet, das auch die kleinen Mischungsverhältnisse gut beschreibt. Im Gegensatz dazu ist die H₂-Kalibration bei dem RGA-3 (2) über den gesamten Konzentrationsbereich linear.

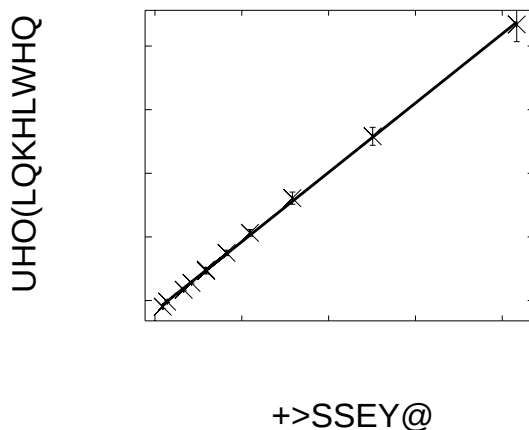


Abbildung 4.5: Für den RGA-3 (2) bestimmte H_2 -Kalibrationskurve. Die Fehlerbalken stellen den Gesamtfehler dar (s. Abb. 4.4).

Um die Drift des Detektors zu verfolgen, wurden kryogen gesammelte Außenluftproben kontinuierlich gemessen. Diese Außenluftproben wurden jeweils mit den verdünnten kommerziellen Standards kalibriert. Die auf diese Weise gewonnenen Außenluftproben haben den Vorteil, dass sowohl ihre Konzentration als auch ihre Matrixgase atmosphärischen Luftproben entsprechen. Somit lassen sich Fehler vermeiden, die durch Konzentrationsunterschiede zwischen Standard und Probe oder durch Einflüsse der Matrix auf das Analysesignal hervorgerufen werden könnten. Die Luftproben wurden in Aluminiumzylindern kryogen gesammelt. Dazu wurde die Aluminiumdruckgasflasche evakuiert und in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß gestellt. Die Außenluft wird angesaugt und kondensiert aufgrund der erzeugten niedrigen Temperatur. Dadurch kann die Flasche mit bis zu 150 bar Luft gefüllt werden. Die Stabilität der Zusammensetzung der auf diese Weise gesammelten Luftproben muss über einen langen Zeitraum überprüft werden. Durch die Probennahme gelangen Aerosolpartikel aus der Luft in die Druckgasflasche. Durch das Konditionierungsverfahren (Ausheizen und Evakuieren) der Aluminiumdruckgasflaschen vor dem Sammeln der Luftprobe werden diese Aerosolpartikel nicht aus der Druckgasflasche entfernt, so dass bei wiederholter Probennahme die Menge an Aerosolpartikeln zunimmt. Dies kann zu unerwünschten Reaktionen mit reaktiven Luftkomponenten führen. Beobachtete Änderungen der Probenzusammensetzung, die speziell bei Alkenen besonders signifikant sind, können möglicherweise damit erklärt werden. Im Verlauf dieser Arbeit wurden vier 10 l Druckgasflaschen mit der beschriebenen Methode mit 150 bar Außenluft gefüllt. Diese sogenannten Außenluftstandards wurden bei der Kalibration der NMKW-GC verwendet. Darüber hinaus wurde aus den kommerziellen, konzentrierten CO - und H_2 -Standardgasflaschen eine synthetische, verdünnte Gasmischung durch Umfüllen in einen Aluminiumzylinder und anschließendem Aufdrücken mit synthetischer Luft vorbereitet.

Tab. 4.2 faßt die zeitliche Entwicklung der CO -Mischungsverhältnisse von zwei Außenluftstandards (ALU 616, ALU 676) und von der synthetischen CO/H_2 -Mischung (SM) zusammen. Die erste Messung erfolgte etwa einen Monat nach der Probennahme. Es sind weder signifikante zeitliche Variationen der CO -Konzentrationen noch Abweichun-

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der CO-Messungen über mehrere Monate von zwei verschiedenen Außenluftstandards (ALU 616, ALU 676) und einer synthetischen CO/H₂-Mischung (SM). In Klammern angegeben ist das Datum, an dem die kryogene Sammlung der Außenluftproben stattgefunden hat. Alle Angaben in ppbv. Der Gesamtfehler setzt sich aus dem Fehler der Kalibration und der Reproduzierbarkeit der entsprechenden Messung zusammen.

Datum	ALU 616 (19.02.2001)		ALU 676 (20.02.2001)		SM (21.02.2001)	
	RGA-3(1)	RGA-3(2)	RGA-3(1)	RGA-3(2)	RGA-3(1)	RGA-3(2)
14.02.2001	427 ±30	374 ±36	234 ±17	238 ±20	238 ±17	251 ±22
25.04.2001	394 ±15				240 ±10	
16.05.2001	359 ±26	371 ±18	221 ±16	223 ±12	222 ±16	228 ±11
11.07.2001	363 ±32	365 ±10	222 ±20	213 ±10	234 ±21	225 ±10
16.10.2001			232 ±21			
03.12.2001	387 ±44	372 ±22	244 ±27	241 ±14	250 ±28	242 ±14
21.12.2001	380 ±28	402 ±19				
11.01.2002	372 ±30	378 ±22			245 ±22	240 ±14
15.02.2002	369 ±28	363 ±17			239 ±19	234 ±11

gen zwischen den Messungen beider Geräte zu beobachten. In den kryogen gesammelten Luftproben wird für CO eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen Flaschenoberfläche und Gasraum beobachtet, die über einen Zeitraum von Monaten sehr stabil ist und innerhalb des Messfehlers für konstante Mischungsverhältnisse sorgt. Deshalb können sie als zuverlässige CO-Kalibrationsstandards verwendet werden. Tab. 4.3 enthält die entsprechenden Daten der H₂-Kalibration, die mit dem RGA-3 (2) durchgeführt wurde.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der H₂-Messungen über mehrere Monate. Alle Angaben in ppbv.

Datum	ALU 616	ALU 676	SM
14.02.2001	1049 ±72	1006 ±70	630 ±48
25.04.2001	1278 ±190	1533 ±122	
16.05.2001			616 ±90
11.07.2001	1678 ±113	1575 ±103	603 ±41
03.12.2001	2490 ±130	1600 ±109	565 ±30
21.12.2001	2600 ±145		
11.01.2002	2770 ±280		590 ±54
15.02.2002	2775 ±206		565 ±36

Die synthetische Mischung (SM) zeigt über den ganzen Zeitraum der Messungen sehr stabile H₂-Mischungsverhältnisse. Im Gegensatz dazu nehmen die H₂-Mischungsverhältnisse der Aussenluftstandards in den ersten Messungen rasch zu. Dies deutet darauf hin, dass in den Gaszylindern Abbaureaktionen (z.B. Oxidationsreaktionen) instabiler Substanzen stattfinden, die zur H₂-Entstehung führen. Nach einiger Zeit stabilisierten sich die H₂-Mischungsverhältnisse beider Außenluftstandards. Diese wurden jedoch aufgrund

der beschriebenen Unregelmäßigkeiten zur Kalibration von H_2 nicht verwendet. Zu diesem Zweck wurde die synthetische CO/H_2 -Mischung eingesetzt.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der optimierten Betriebsparameter des RGA-3 (1).

Trärgas	: Stickstoff
Trärgasfluss	: $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Volumen der Schleifen	: $2 \times 1 \text{ ml}$
Trennsäule	: $1/8''$ gepackte Säule Molsieb $5 \text{ \AA}$, Länge = 800 mm, ID = 2 mm
Säulentemperatur	: 105°C
Detektortemperatur	: 265°C
Zeitauflösung	: 3 min
Injektionszeit	: 0 bis 30 s
Spülzeit	: 30 bis 180 s
CO-Kalibrationsfunktion	: Polynom 3. Ordnung
Anwendbarkeit der Kalibrationsfunktion	: bis 600 ppbv
Nachweisgrenze	: 5 ppbv CO
Reproduzierbarkeit der Messungen	: besser als 4%
Gesamtfehler der Messungen	: kleiner als 10%

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der optimierten Betriebsparameter des RGA-3 (2).

Trärgas	: Stickstoff
Trärgasfluss	: $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Volumen der Schleifen	: 1 ml
Vorsäule	: $1/8''$ gepackte Säule Unibeads 1S, Länge = 800 mm, ID = 2 mm
Hauptsäule	: $1/8''$ gepackte Säule Molsieb $5 \text{ \AA}$, Länge = 800 mm, ID = 2 mm
Säulentemperatur	: 105°C
Detektortemperatur	: 265°C
Zeitauflösung	: 4 min
Injektionszeit	: 0 bis 39 s
Spülzeit	: 39 s bis 240 s
CO-Kalibrationsfunktion	: Polynom 3. Ordnung
Anwendbarkeit der Kalibrationsfunktion	: bis 600 ppbv
Nachweisgrenze	: 5 ppbv CO
H_2 -Kalibrationsfunktion	: Gerade
Gepürfter Linearitätsbereich	: bis 800 ppbv
Nachweisgrenze	: 15 ppbv H_2
Reproduzierbarkeit der Messungen	: besser als 4%
Gesamtfehler der Messungen	: kleiner als 10%

Tab. 4.4 und Tab. 4.5 enthalten eine Übersicht der Betriebsparameter beider RGA-3 und der aus der Kalibration gewonnenen Daten über ihre Linearitätsbereiche, Nachweis-

grenzen und Messgenauigkeiten.

4.3 Messung von Methan

CH₄ ist mit einem Anteil von ca. 1.7 ppmv der häufigste Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre. Seine Lebensdauer beträgt 7.5 Jahre. Im Vergleich zu den NMKW ist CH₄ eine langsam reagierende Substanz. Trotzdem stellt CH₄ die Hauptsenke für OH dar. Es reagiert mit OH zwar 40-fach langsamer als Ethan, ist aber in der Atmosphäre etwa 1000-fach häufiger vertreten. Die Experimente in der Kammer werden unter Bedingungen durchgeführt, die den troposphärischen Bedingungen mit hoher Methankonzentration entsprechen.

Zur Methanmessung wurde ein Gaschromatograph der Firma Fisons Typ 8185-00 eingesetzt. Die Probenluft wird über eine Probenschleife mit einem Volumen von 250 µl geleitet. Nach dem Schalten eines Achtwegeventils wird die Probe mit synthetischer Luft als Trägergas in die Trennsäule injiziert. Die Trennung von CH₄ erfolgt isotherm (T = 50°C) auf einer Kapillarsäule (GS-MSV Molsieb Säule, Länge = 30 m, ID = 0.55 mm) und wird mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert.

Das Prinzip des FID, des meistgenutzten GC-Detektors, beruht auf einem Ionisationsvorgang. Die Komponenten werden in einer Wasserstoffflamme zunächst pyrolysiert und dann ionisiert. Die Ionen werden von einer Elektrode mit einer anliegenden Spannung angezogen und produzieren so einen Strom, der proportional zur Probenmenge in der Flamme ist. Besonders gut werden Verbindungen mit einer C-H oder C-C Bindung in der Flamme ionisiert, während die Messung von Substanzen mit C-O-, C-S- oder C-N-Bindungen nur mit geringer Empfindlichkeit möglich ist. Die Verwendung des FID hat den Vorteil, dass innerhalb der Messgenauigkeit das erzeugte Signal jedes Kohlenstoffatoms einer reinen Kohlenwasserstoffverbindung gleich groß ist.

Der Aufwand zur Kalibration des CH₄-Gaschromatographen ist wesentlich geringer als der zur Kalibration des CO-Gaschromatographen. Erstens verfügt man über kommerzielle Standards in den gewünschten Konzentrationsgrößenordnungen, die direkt gemessen werden können. Zweitens erstreckt sich die Linearität des FID bei optimaler Flammenszusammensetzung über 7 Größenordnungen. Die Linearität muss in der Regel nur einmal geprüft werden. Aufgrund dieses linearen Verhaltens kann zur Auswertung der Messungen die Steigung der Kalibrationsgeraden, d.h. das konstante Verhältnis zwischen Signalresponse und CH₄-Mischungsverhältnis in der Probe (Detektorempfindlichkeit), verwendet werden. Dieses wurde zu $13.3 \pm 0.7 \mu\text{V/ppbv}$ bestimmt. Desweiteren hat die Erfahrung gezeigt, dass das Messsignal des FID bei einer bestimmten Gaszusammensetzung der Flamme über große Zeiträume stabil bleibt. Abb. 4.6 zeigt die mit vier kommerziellen CH₄-Standards durchgeführte Kalibration. Tab. 4.6 fasst die Betriebsparameter des Systems sowie andere wichtige Informationen zur Kalibration zusammen.

Um Detektordriften bei den Messungen von CO/H₂ und CH₄ ausschließen zu können, wurde ein Zählersystem aufgebaut, das die periodische Messung eines Standards innerhalb einer Messserie ermöglicht (Abb. 4.7). Wie schon erwähnt, ist besonders für die

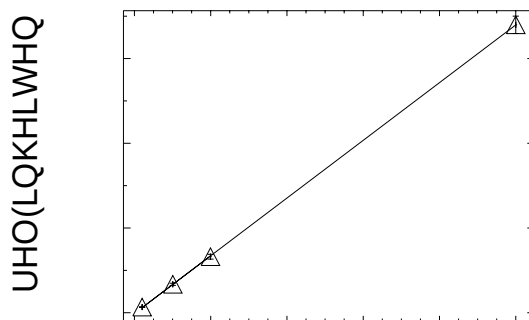


Abbildung 4.6: Kalibrationsgerade des CH_4 -Gaschromatographen. Zur Kalibration wurden vier kommerzielle Standards mit jeweils 5000, 1000, 500, 100 ppbv verwendet. Der Gesamtfehler wurde aus der Reproduzierbarkeit der Messungen und aus der Unsicherheit der eingesetzten Standards (in allen vier Fällen 2% der Gesamtkonzentration) ermittelt.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der optimierten Betriebsparameter des CH_4 -Gaschromatographen.

Trärgas	: Helium
Trärgasfluss	: $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Volumen der Schleife	: $250 \mu\text{l}$
Trennsäule	: Kapillare GS-MSV Molsieb Säule, Länge = 30 m, ID = 0.55 mm
Säulentemperatur	: 50°C
Zusammensetzung der Brennluft im Detektor	: $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$ (Make-up) $23.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$, $350 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ synthetische Luft
Detektortemperatur	: 150°C
Zeitauflösung	: 1 min
Injektionszeit	: 0 bis 30 s
Spülzeit	: 30 bis 60 s
Detektorempfindlichkeit	: $13.3 \pm 0.7 \mu\text{V/ppbv}$
Nachweisgrenze	: 15 ppbv
Reproduzierbarkeit der Messungen	: besser als 2%
Geschätzter Absolutfehler der Messungen	: kleiner als 10%

CO/H_2 -Gaschromatographen diese periodische Überprüfung äußerst wichtig. Das System besteht aus drei Zählern, die nach einer vorab gewählten Zahl von Proben jeweils ein Vierwegeventil schalten, das die Auswahl zwischen Probe oder Standard ermöglicht. Beim Aufbau des Systems wurde das Totvolumen möglichst klein gehalten, um einen schnellen Druckausgleich in der Injektionsschleife und damit eine konstante Injektionsmenge zu gewährleisten.

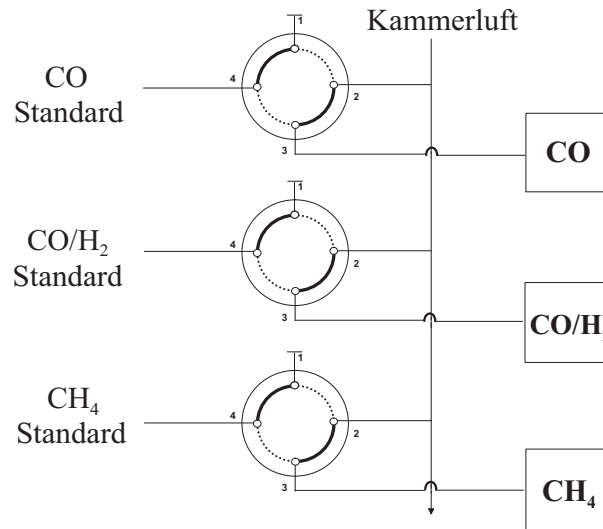


Abbildung 4.7: Zählergesteuerte Ventilschaltung zur periodischen Messung von Standards.

4.4 Messung von Kohlendioxid und Feuchtigkeit

CO₂ ist eine der Hauptkomponenten der Luft. Das durchschnittliche Mischungsverhältnis beträgt 380 ppmv. Alle in der Luft ablaufenden Oxidationsprozesse führen schließlich zur Entstehung von CO₂ und Wasser. Für den Betrieb von SAPHIR ist CO₂ als Tracer aus zwei Gründen besonders interessant. Zum einen stehen Nachweismethoden mit sehr hoher zeitlicher Auflösung zur Verfügung, mit denen schnelle Transportvorgänge untersucht werden können, wie z.B. die Durchmischung der Kammer und Konzentrationsschwankungen aufgrund von Turbulenzen. Zum zweiten ist die Messung des inerten CO₂ als Tracer für die Verdünnung des Startgemisches in SAPHIR während eines Experiments unerlässlich.

Zum Nachweis von CO_2 wird ein hochauflösendes, nicht-dispersives Infrarot-Spektrometer (LI-7500, LI-COR, Lincoln, Nebraska, USA) eingesetzt, das sich zur gleichzeitigen Messung der Feuchtigkeit eignet. Damit können Daten mit einer Zeitauflösung von bis zu 20 Hz gewonnen werden. Die Anwendung dieser Messtechnik beruht darauf, dass sowohl CO_2 als auch Wasser im infraroten Bereich des Spektrums absorbieren. Die Absorption durch CO_2 ist in dem Bereich des Spektrums am stärksten, wo die Absorption durch das Wasser rasch abnimmt. Da die IR-Absorptionsbanden beider Substanzen nur leicht überlappen, ist deren gleichzeitiger Nachweis möglich. Bei CO_2 findet die stärkste IR-Absorption zwischen 600 und 700 cm^{-1} statt. Zur Berechnung der eigentlichen CO_2 -Absorption muss ein Korrekturfaktor eingesetzt werden, der die Querempfindlichkeit von CO_2 und dem in diesem Bereich leicht absorbierenden Wasser berücksichtigt. Durch Verwendung des spektralen Bereiches zwischen 200 und 300 cm^{-1} kann das Wasser ohne störende CO_2 -Absorption untersucht werden.

Das Verhältnis zwischen der empirisch bestimmten Absorption eines Gases und seiner Konzentration wird durch Kalibration ermittelt und in Form eines leicht anwendbaren Polynoms dargestellt. Die ursprüngliche Kalibration, die vom Hersteller des Gerätes

durchgeführt wurde, ergab ein Polynom 5. Ordnung für CO und 3. Ordnung für H₂O. Die Umrechnung erfolgt automatisch durch die Software. Das Mischungsverhältnis folgt aus der Gleichung:

$$[X] = \frac{m_x \cdot R \cdot T}{P} \quad (4.1)$$

$[X]$: Mischungsverhältnis des Gases X

m_x : Konzentration des Gases X

T : Temperatur des Gases

P : Druck des Gases

Für die Berechnung der Mischungsverhältnisse werden die Temperatur- und Druckdaten benötigt. Der Druck in der Kammer unterscheidet sich kaum vom Außendruck, der mit einem Drucksensor in der LI-7500 Steuerbox unterhalb der Kammer gemessen wird. Unter der Annahme, dass in der Kammer eine schnelle konvektive Durchmischung herrscht, so dass es keine Temperaturdifferenzen gibt, kann zur Umrechnung die vom Ultraschall-Anemometer gemessene Temperatur übernommen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die vom Hersteller durchgeführte Kalibration durch Messung von drei kommerziellen Standards mit jeweils 500, 188 und 50 ppmv CO₂ überprüft. Darüber hinaus wurde der Standard mit dem höchsten Mischungsverhältnis in der Verdünnungseinheit mit CO₂-freier synthetischer Luft verdünnt, um den unteren ppm-Bereich zu überprüfen. In allen Fällen war die Übereinstimmung mit den Herstellerwerten besser als 2% und entspricht damit der Herstellgenauigkeit des gemessenen Standards, die ebenfalls 2% beträgt. Daraus kann geschlossen werden, dass die ursprüngliche Kalibration zuverlässig ist. Die Kalibrationskoeffizienten sollten über mehrere Jahre stabil bleiben. Die einzigen Parameter, die mit der Zeit variieren können und die periodisch überprüft werden müssen, sind Nullpunkt und Messbereich. Veränderungen dieser Parameter würden zu einer Verschiebung der gesamten Kalibrationskurve führen. Die Kalibrationskurve selbst bliebe jedoch unverändert. Zur Bestimmung des Nullpunkts wurde die aus Sauerstoff und Stickstoff (Reinheit 7.0) hergestellte synthetische Luft gemessen, die zusätzlich über ein mit Natriumhydroxid gepacktes Glasröhrchen (Länge = 120 mm) geleitet wurde. Dabei wird das CO₂ durch Bildung von Natriumcarbonat aus der Luft entfernt. Die Messbereichskorrektur erfolgte durch Messung eines der kommerziellen Standards. Aus technischen Gründen (der Messkopf musste aus der Kammer ausgebaut werden) konnten diese beiden Korrekturen nicht so oft durchgeführt werden wie es wünschenswert gewesen wäre (einmal im Monat). Es hat sich aber gezeigt, dass nach einigen Monaten der Nullpunkt um weniger als 2 ppmv verschoben war und sich der Messbereich kaum verändert hatte.

4.5 Messungen von NMKW

In der Atmosphäre befindet sich eine komplexe Mischung von NMKW, die aus Alkanen, Alkenen, Alkadienen, Alkinen und aromatischen Verbindungen (Arenen) besteht. Die Trennung dieser Substanzen erfolgt über gaschromatographische Verfahren. Die Mi-

sungsverhältnisse der NMKW hängen von der chemischen Reaktivität und der Emissionsstärke ab. Im Allgemeinen variieren sie in der Troposphäre zwischen einigen ppbv für Ethan und wenigen pptv für reaktive Kohlenwasserstoffe. Aufgrund dieser extrem geringen Konzentrationen und der komplexen Mischung ist die chromatographische Trennung von NMKW viel komplizierter als die von CO und CH₄. Probleme bereitet vor allem die Anreicherung der Probe auf messbare Konzentrationen vor der Injektion auf die gaschromatographische Säule und die Entfernung von störendem H₂O und CO₂. Darüber hinaus muss gewährleistet werden, dass keine Verluste von NMKW an den Oberflächen von Leitungen, Ventilen usw. auftreten und dass die Analyse nicht durch Blindwerte gestört wird.

Bei dem zur Online-Messung der Kohlenwasserstoffe in SAPHIR verwendeten analytischen System handelt es sich um einen kommerziellen Gaschromatographen Chrompack VOC-Air mit Auto TCT (Chrompack, Holland), an dem verschiedene Verbesserungen und Umbauten vorgenommen wurden. Das System muss die genaue und reproduzierbare Messung nicht nur von den in dieser Arbeit untersuchten einfachen Alkenen sondern von möglichst vielen in der Luft vorhandenen Kohlenwasserstoffen ermöglichen. Nur dann können Verschmutzungen und andere unerwünschte Interferenzen während der Durchführung eines Experiments ausgeschlossen werden. Das Messverfahren ist in dieser Hinsicht optimiert und kalibriert worden, um die geforderte hohe Genauigkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

Vor der Anreicherung auf Adsorbentien wird die Probe in einer Kühlfalle getrocknet. Nach der Anreicherung wird die Probe auf eine -160°C kalte, 300 mm lange Kapillarsäule (PORAPLOT U, AD = 0.53 mm, Filmdicke = 20 µm) geleitet, die als Zwischenfokussierung dient. Nach der Injektion bei 140°C erfolgt die Trennung auf einer 25 m langen KCl-deaktivierten Al₂O₃-Fused Silica ALOX Kapillarsäule (ID = 0.32 mm, Filmdicke = 5.0 µm). Die Detektion der Substanzen wird mit einem FID durchgeführt. Das ursprüngliche System ermöglichte nur den Nachweis der C₂- bis C₆-Kohlenwasserstoffe. Es wurde festgestellt, dass die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche der Edelstahlleitung adsorbieren. Verluste dieser Substanzen konnten selbst durch Erhitzen der Edelstahlleitung auf 80°C nicht vermieden werden. Daraufhin wurden alle Leitungen, mit denen die Proben in Kontakt traten, durch Silcosteel-Leitungen ersetzt. Durch diese Massnahme konnte die Palette der messbaren Kohlenwasserstoffe bis C₉ erweitert werden. Es hat sich gezeigt, dass ein Erhitzen der Silcosteel-Leitungen nicht notwendig ist. Verluste an höheren Kohlenwasserstoffen sind sogar bei Raumtemperatur ausgeschlossen. Weiterhin wurde das Wasserabtrennungsverfahren verbessert und schließlich wurde ein Ventilsystem aufgebaut, das die schnelle, direkte Umschaltung zwischen Kammerluft, Kalibrationsstandard und Nullluft ermöglichte. Die Messung erfolgte mit einer Zeitauflösung von 50 min. Das Verfahren besteht aus fünf Schritten: 1.) Injektion der Probe auf die Säule mit gleichzeitiger Konditionierung des Adsorptionsröhrchens, 2.) Kühlung des Adsorptionsröhrchens bis zu -20°C und der Wasserfalle bis zu -50°C, 3.) Anreicherung der Probe bei -20°C, 4.) CO₂-Abtrennung durch Spülen des Adsorptionsröhrchens bei 20°C mit gleichzeitiger Kühlung der Zwischenfokussierung bis zu -160°C und 5.) Desorption (Fokussierung). Tab. 4.7 fasst die optimalen Betriebsparameter des Systems zusammen.

Abb. 4.8 stellt das verwendete Temperaturprogramm dar. Die Anfangstemperatur von 50°C wird mit drei verschiedenen Geschwindigkeiten von 5, 10 und 15°C·min⁻¹ auf 200°C erhöht. Auf den Abbildungen E.2 bis E.6 (Anhang) sind die Ventilschaltungen und Gasflüsse während der verschiedenen Phasen dargestellt.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der optimierten Betriebsparameter des Chrompack-GC.

Adsorptionsröhrchen (Tube):	Carbosieve, Carbotrap, Carbotrap C
	Länge = 16 cm, ID = 2 mm
Zwischenfokussierung (Trap):	Poraplot U, Länge = 30 cm, ID = 0.53 mm
Trennsäule:	Kapillare Al ₂ O ₃ /KCl-deaktivierte PLOT-Säule
	Länge = 25 m, ID = 0.32 mm
Injektor-Temperatur:	275°C
Detektor-Temperatur:	250°C
Temperatur des Vierwegeventils:	150°C
Systemdruck:	0.8 bar
Säulendruck:	0.8 bar
INJEKTION/BACKFLUSH	
Backflush:	20 ml·min ⁻¹
Tube-Temperatur:	275°C
Trap-Temperatur:	140°C
TUBE-KÜHLUNG:	-20°C
PROBENANREICHERUNG:	30 ml·min ⁻¹
PROBENANREICHERUNG/ TRAP-KÜHLUNG:	-160°C
PREFLUSH:	20 ml·min ⁻¹
DESORPTION	
Desorptionsfluss:	5 ml·min ⁻¹
Desorptionstemperatur:	250°C

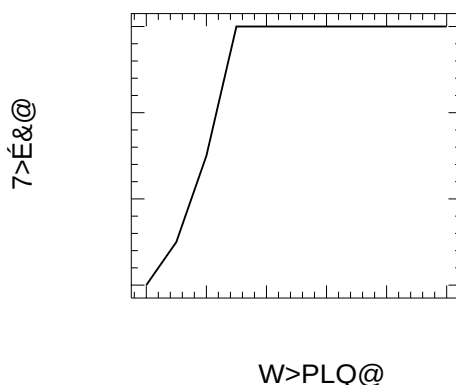


Abbildung 4.8: Temperaturprogramm des Chrompack-GC.

Anreicherung der Probe

Die Probenanreicherung kann entweder auf Adsorbentien oder kryogen erfolgen. Bei der Verwendung von Adsorbentien wird die Luft durch eine Kartusche mit einem Adsorbens oder einer Kombination von verschiedenen Adsorbentien geleitet. Dabei findet eine Adsorptionschromatographie statt. Das Sammelvolumen ist durch das Durchbruchvolumen der jeweiligen Substanz oder durch die vollständige Belegung des Adsorbens begrenzt. Durch die Wahl der Adsorbentien wird die Bandbreite der nachweisbaren Substanzen festgelegt. Einen Überblick über die in der Gaschromatographie verwendeten Adsorbentien und deren Eigenschaften findet man bei *Folkers* (2001). Durch Kombination von Adsorbentien unterschiedlicher Adsorptionseigenschaften kann die Sammeleffizienz hinsichtlich eines breiteren Spektrums an Spurengasen optimiert werden. Neben der quantitativen Adsorption der Spurengase bei der Probennahme muss auch deren vollständige Desorption gewährleistet sein. Die hohen Desorptionstemperaturen von 200°C bis 300°C können zu einer Veränderung der Probenzusammensetzung durch Zersetzung thermisch instabiler Substanzen führen [*Rudolph et al.* (1990b) und *Cao und Hewitt* (1994)]. Eine zusätzliche Gefahr stellen hohe Blindwerte dar, die durch thermische Zersetzung des Adsorbens oder durch Memory-Effekte von nicht vollständig desorbierten Probensubstanzen hervorgerufen werden [*Rudolph et al.* (1990b)]. Somit hängt die Wahl eines Adsorptionsmaterials nicht nur von dessen Sammeleffizienz, sondern auch von seiner Reinheit und seiner thermischen Stabilität ab.

In dem in dieser Arbeit verwendeten GC erfolgt die Anreicherung bei -20°C auf einer Kombination von drei Adsorbentien (Carbosieve SIII, Carbotrap und Carbotrap C), die sich in einem Glasrohr (Länge = 160 mm, ID = 2 mm, AD = 6 mm) befinden. Die Probe gelangt zuerst auf das Carbotrap C und das Carbotrap, auf denen die höheren Kohlenwasserstoffe quantitativ adsorbiert werden. Die Analyten, die hier nicht adsorbiert werden, gelangen auf das Carbosieve SIII, dem Adsorbens mit dem größten Adsorptionsvermögen für unpolare Substanzen, auf dem auch die leichten Kohlenwasserstoffe quantitativ festgehalten werden. Aufgrund der hohen Adsorptionseigenschaften von Carbosieve und der niedrigen Temperatur (-20°C) werden H₂O und CO₂ ebenfalls angereichert. Das Problem der Wasseranreicherung wird beseitigt, indem das H₂O vor der Anreicherung aus der Probe entfernt wird. Das CO₂ wird dagegen gesammelt und nach der Anreicherung durch einen sogenannten Purge-Schritt quantitativ vom Rest der adsorbierten Analyten entfernt. Bei diesem Schritt wird das auf den Adsorbentien festgehaltene CO₂ durch fünfminütige Spülung des Adsorptionsröhrchens mit insgesamt 100 ml Trägergas bei 20°C im Gegenstrom zum Anreicherungsfluß entfernt. Die Adsorptionskraft von Carbosieve SIII reicht aus, um bei diesen Bedingungen die C₂-Kohlenwasserstoffe quantitativ festzuhalten, jedoch nicht das CO₂. Dadurch werden keine chemischen Verfahren zur CO₂-Entfernung benötigt. Dies stellt einen wichtigen Vorteil gegenüber der kryogenen Anreicherung dar. Die thermische Desorption erfolgt bei 250°C. Nach dem Anreicherungsschritt werden die Adsorbentien bei 275°C mit Trägergas im Gegenstrom zum Probenfluß konditioniert. Es wurde festgestellt, dass unter diesen Bedingungen die Anreicherung und die nachfolgende Desorption optimal verlaufen. Es wurden weder Änderungen der Probenzusammensetzung

zung noch Blindwerte beobachtet, die auf die Adsorbentien zurückzuführen waren. Durch Einstellung der Anreicherungszeit und des Flusses der Luftprobe über die Adsorbentien kann das Anreichervolumen gesteuert bzw. ermittelt werden.

Die kryogene Anreicherung erfolgt in einem mit porösen Glasperlen gefüllten Silcosteel-Rohr. Die hierfür erforderliche Temperatur wird mit flüssigem Stickstoff erreicht. Auch H_2O und CO_2 werden dabei adsorbiert, beide müssen durch ein geeignetes Verfahren wieder entfernt werden. Ein weiterer Nachteil gegenüber der Verwendung von Adsorbentien ist die Anreicherung von O_3 , das mit ungesättigten Verbindungen der Probe reagiert. Das Problem wird durch den Einsatz von beheizten Edelstahlleitungen (ca. 80°C) behoben, in denen O_3 durch Wandreaktionen aus der Luft entfernt wird [Koppmann *et al.* (1995)]. Auch bei Verwendung von Adsorbentien muss das O_3 vor der Anreicherung aus der Probe entfernt werden. Das O_3 wird zwar nicht adsorbiert, kann jedoch die Adsorbentien irreversibel schädigen. Darüber hinaus geht die hohe Selektivität verloren, die durch Verwendung von Kombinationen verschiedenster Adsorbentien erreicht wird, da bei der kryogenen Anreicherung mit niedrigen Temperaturen alle Kohlenwasserstoffe und organischen Spurengase gesammelt werden. Von Vorteil ist dagegen die niedrige Desorptionstemperatur von 120°C , die die Stabilität der Probenzusammensetzung und sehr niedrige Blindwerte gewährleistet.

Wasserabtrennung

Die vollständige Wasserabtrennung von der Probe ist eine der Herausforderungen bei der Anwendung der Gaschromatographie zum Nachweis von NMKW in atmosphärischen Luftproben.

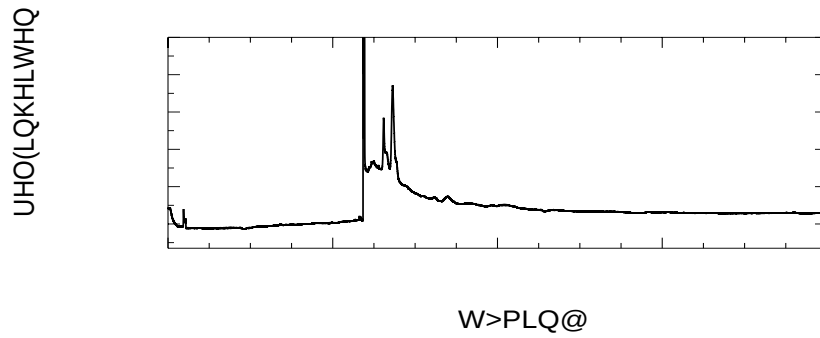
Aufgrund des Wassergehalts der Probe können Probleme an verschiedenen Stellen des chromatographischen Verfahrens auftreten. Einen Überblick über mögliche Wechselwirkungen findet man bei Helmig und Vierling (1995). Bei den Adsorbentien, die zur Anreicherung eingesetzt werden, können hohe Wassergehalte in der Probe zu Änderungen des Adsorptionsvermögens führen [Ciccioli *et al.* (1992)]. Bei der für die Zwischenfokussierung verwendeten Kapillare (Plot Fused Silica PORAPLOT U, Länge = 300 mm, AD = 0.53 mm, Schichtdicke = $20\text{ }\mu\text{m}$) können Wassermengen von wenigen nl bei den zur Fokussierung notwendigen niedrigen Temperaturen (-160°C) zum Zufrieren der Kapillare und damit zum Abbruch des Trägergasstroms führen [Ciccioli *et al.* (1992)]. Das Zufrieren kann auch bei Trennkapillarsäulen auftreten, die bei niedrigen Anfangstemperaturen betrieben werden. Die Injektion von Wasser auf die Trennsäule kann die Selektivität und die Trenneigenschaften der Säule drastisch verändern. Das Ausmaß der Störungen hängt von der Empfindlichkeit und der Art der eingesetzten Säule ab [Baars und Schaller (1994)]. Besonders empfindliche Säulen können durch Wasser irreversibel geschädigt werden. In den meisten Fällen verursacht die Injektion von Wasser auf die Säule Verschiebungen der Retentionszeiten der einzelnen Verbindungen und breite, verzerrte Peaks, wodurch die Integration und Zuordnung der im Chromatogramm auftretenden Signale erschwert wird.

In dem in dieser Arbeit verwendeten GC-System erfolgt die Trennung der NMKW auf einer Aluminiumoxid-Kapillarsäule (Länge = 25 m, ID = 0.32 mm, Schichtdicke = $5.0\text{ }\mu\text{m}$),

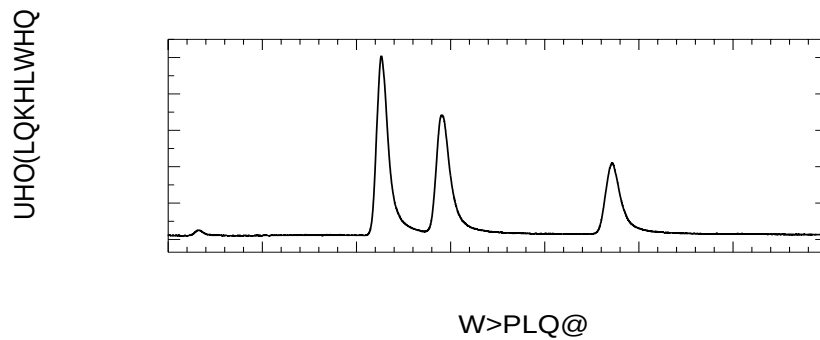
die eine hohe Trennleistung für leichtflüchtige NMKW besitzt.

Aluminiumoxid-Säulen sind äußerst wasserempfindlich. Wenn keine besonderen Maßnahmen zur Wasserentfernung getroffen werden, erscheint das Chromatogramm schon bei geringer Feuchtigkeit völlig verzerrt. Abb. 4.9(a) zeigt das Chromatogramm einer Probe synthetischer Luft mit 10% Feuchtigkeit bei 30°C, die ohne vorherige Wasserabtrennung gemessen wurde. Das Wasser wandert durch die Säule und würde zusammen mit Benzol im Bereich der höheren Kohlenwasserstoffe eluieren und damit deren Nachweis verhindern. Der hohe Wassergehalt modifiziert die Brenneigenschaften des FID und damit die Basislinie. Es stellt sich die Frage, inwieweit das Wasser abgetrennt werden muss, um eine ungestörte Messung zu gewährleisten. Um diese Frage zu beantworten, wurde ein befeuchteter 30-Komponenten Standard (25 mbar H₂O) gemessen, der mit der unten beschriebenen Wasserfalle auf verschiedene Taupunkte getrocknet wurde. Abb. 4.9(b) zeigt das Chromatogramm eines trockenen, kommerziellen NPL-Standards. Abb. 4.9(c) und Abb. 4.9(d) zeigen die Chromatogramme des befeuchteten Standards, nachdem er auf Taupunkte von -35°C bzw. -50°C getrocknet wurde.

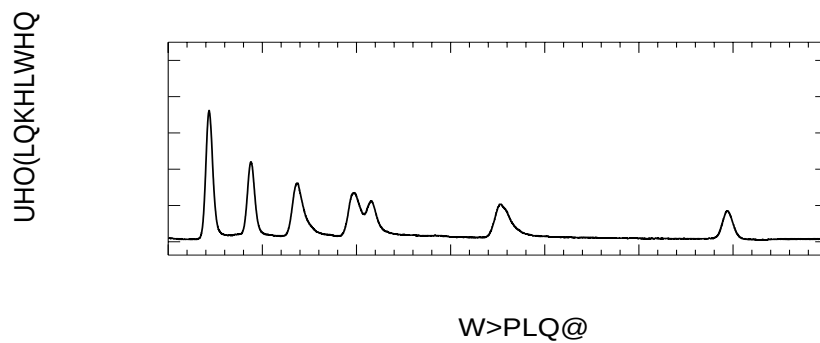
Die Basislinie bleibt ungestört. Es wird jedoch beobachtet, dass bei der bis zum Taupunkt von -35°C getrockneten Probe eine Peakverdopplung im Bereich der höheren Kohlenwasserstoffe auftritt. Das Wasser wird zusammen mit den anderen Analyten in die Säule injiziert. Bei den zusammen mit dem Wasser eluierenden höheren Kohlenwasserstoffen findet eine Verdrängungschromatographie statt. Dadurch ergeben sich zwei Peaks für jedes getrennte Analyt. Der vom Wasser beschleunigte Teil ergibt einen ersten Satz von Peaks, deren Retentionszeiten kürzer als erwartet sind. Der dem Wasser folgende Teil eluiert später als zweiter Satz von Peaks mit den erwarteten Retentionszeiten. Es wurde festgestellt, dass erst bei einem Taupunkt von -50°C der Effekt der Peakverdopplung verschwindet. Dies könnte darauf hinweisen, dass die optimale Trennung höherer Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumoxid-Säulen Trocknungsmethoden erfordert, die Taupunkte unter -50°C gewährleisten können.



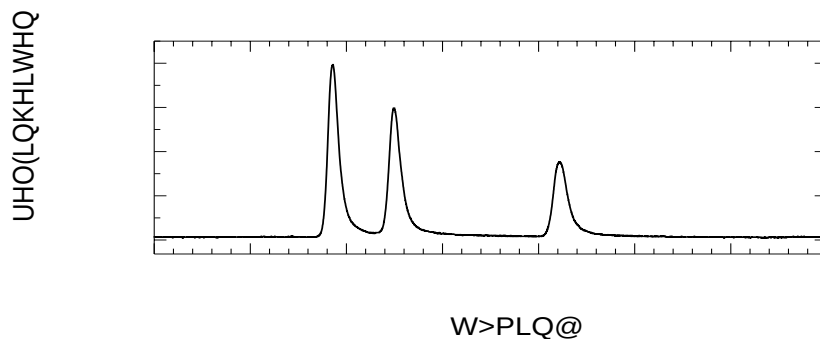
(a) Synthetische Luft mit 4.2 mbar H_2O . Keine Wasserabtrennung



(b) trockener NPL Standard.



(c) NPL Standard mit 25 mbar H_2O . Wasserabtrennung bis $-35^\circ C$ Taupunkt



(d) NPL Standard mit 25 mbar H_2O . Wasserabtrennung bis $-50^\circ C$ Taupunkt

Abbildung 4.9: Chromatogramme der ALOX-Säule für Proben unterschiedlicher Feuchte. Bei (a) ist das gesamte Chromatogramm, bei (b), (c) und (d) nur der Bereich der höheren Kohlenwasserstoffe abgebildet (Ethylbenzol: 22.0 min, p-Xylol: 22.5 min, m-Xylol: 24.1 min).

Eine Beschreibung der vorhandenen Wasserabtrennungsmethode findet man bei *Folkers* (2001). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten GC-System wurde das Wasser durch Ausfrieren aus der Luftprobe entfernt. Dafür wurde eine Kühlfalle aufgebaut und optimiert. In der Literatur findet man Berichte über verschiedene Ausführungen von Kühlfallen aus Silcosteel, PTFE und Glas, die mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt worden sind [*Ciccioli et al.* (1992), *Goldan et al.* (1993)]. Diese Methode ist allerdings ungeeignet zum Nachweis von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen, da diese bei den niedrigen Temperaturen zusammen mit Wasser auskondensieren würden.

Als Kühlfalle wurde in dieser Arbeit ein Silcosteel-U-Rohr (Länge = 600 mm, AD = 6 mm, Volumen = 3 cm^3 , Volumen-Oberfläche Verhältnis = 0.3) verwendet, das bei der Firma Restek angefertigt wurde. Die Silanisierung des Edelstahls zur Umwandlung in Silcosteel muss nach der Umformung des Rohres durchgeführt werden, um einen Bruch der äußerst empfindlichen Silanisationsschicht zu vermeiden. Das relativ große Volumen dieser Kühlfallenausführung ermöglicht lange Aufenthaltszeiten der Probe in der kalten Umgebung, um eine hohe Trocknungseffizienz zu erreichen. Die Kühlfalle befindet sich in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kanne. Die Kühlfalle wird mit einer Heizpatrone erwärmt, so dass Temperaturen zwischen -180°C und 150°C eingestellt werden können. Dieser Aufbau weist gegenüber dem Einsatz von Ethanol als Kühlmittel mehrere Vorteile auf. Es werden sehr einfach Temperaturen unterhalb von -30°C erreicht. Außerdem ist aus sicherheitstechnischen Gründen der Aufbau mit flüssigem Stickstoff dem mit gekühltem Ethanol vorzuziehen. Mit Hilfe der Kühlfalle konnte festgestellt werden, dass die optimale Trennleistung der ALOX-Säule erst bei Taupunkten unter -50°C erreicht wird. Die Kühlfalle wird für Messungen an SAPHIR bei dieser Temperatur betrieben. Es wurde beobachtet, dass unter diesen Bedingungen Verluste erst ab den C_9 -Kohlenwasserstoffen auftreten. Alle Substanzen bis zu Ethylbenzol können ohne Verluste mit einer Reproduzierbarkeit, die besser als 2% ist, gemessen werden. Ein wichtiger Parameter, der optimiert werden muss, ist die Aufenthaltsdauer der Luftprobe in der Kühlfalle. Diese wird durch den Probenfluss durch die Kühlfalle eingestellt. Es werden einerseits lange Aufenthaltszeiten gewünscht, damit eine effiziente Kondensation des Wassers stattfindet. Andererseits steigt bei längeren Aufenthaltszeiten rasch die Wahrscheinlichkeit, dass die erwähnten Verluste bereits bei kleineren Molekülen auftreten können.

Abb. 4.10 zeigt die bei verschiedenen Feuchten und Probenflüssen bestimmten individuellen Massenresponsefaktoren (iMRF: Verhältnis von Peakfläche einer Substanz zum angereicherten Mischungsverhältnis der Substanz) eines 30-Komponenten Standards. Es wurde festgestellt, dass das Ausmaß dieser Verluste mit der Feuchtigkeit der Probe variiert. Bei sehr feuchten Proben sind die Verluste kleiner als bei trockenen Proben. Dies deutet darauf hin, dass das auskondensierende Wasser die Oberfläche der Kühlfalle gegenüber Adsorption von Kohlenwasserstoffen deaktiviert. Mit der aufgebauten Kühlfalle lassen sich NMKW von Ethan bis zu den Trimethylbenzolen gut nachweisen. Die Betriebsparameter können so eingestellt werden, dass der beste Kompromiss aus möglichst vollständiger Entfernung des Wassers, optimaler Trennleistung und minimalem Verlust an schwerflüchtigen Substanzen erreicht wird. Dies stellt eine erhebliche Verbesserung

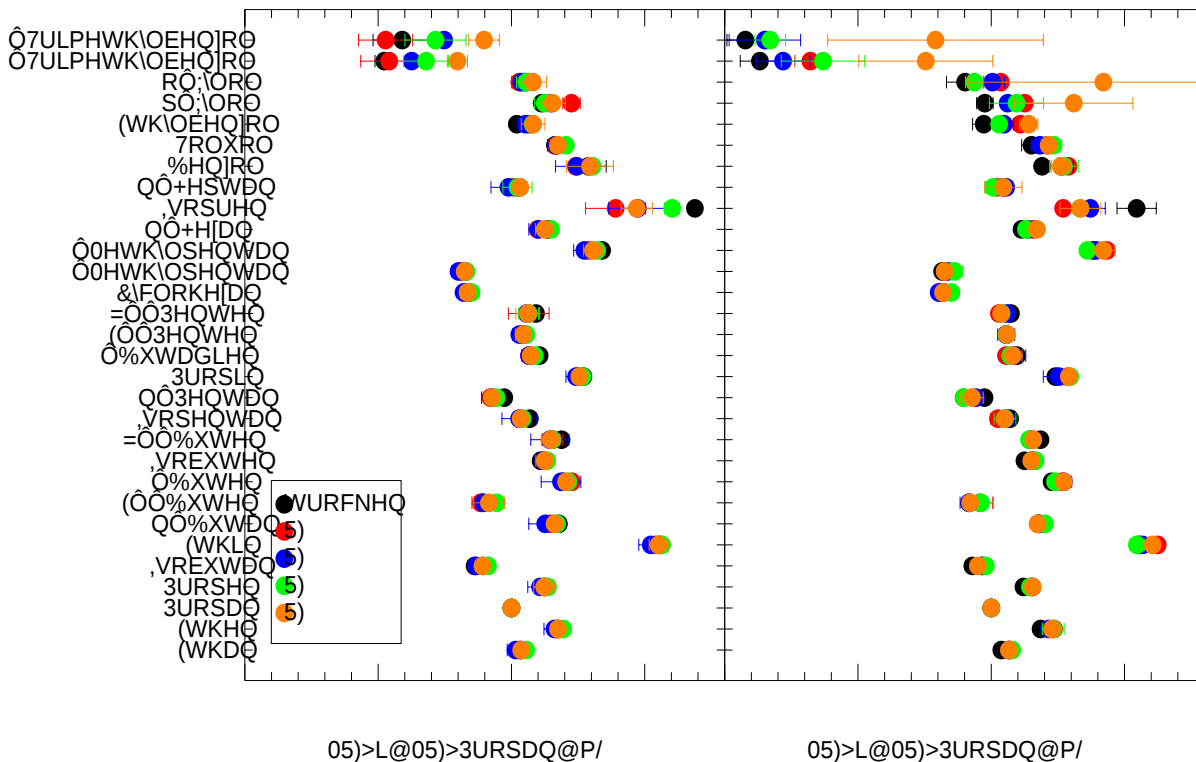


Abbildung 4.10: Messung des unterschiedlich befeuchteten NPL-Standards. Die Wasserfalle wurde bei -50°C betrieben. Für die Darstellung wurde der auf Propan normierte MRF gewählt, um Schwankungen zwischen den Messungen zu korrigieren. Links: Anreicherungsvolumen = 900 ml; rechts: Anreicherungsvolumen = 450 ml.

gegenüber den in der Literatur beschriebenen Kühlfällen dar.

Kohlendioxid-Abtrennung

Hohe CO_2 -Konzentrationen über 350 ppmv führen zu Splitinjektionen der leichten VOC und erschweren damit die Bestimmung der Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen. Einen Überblick der zur CO_2 -Abtrennung geeigneten Verfahren findet man bei *Czapiewski* (1999).

Kalibration des gaschromatographischen Systems zur Messung von NMKW

Die Kalibration gaschromatographischer Systeme zur Messung atmosphärischer Kohlenwasserstoffe stellt eine wichtige Aufgabe dar. Es werden Standards benötigt, die genau bekannte Konzentrationen der zu untersuchenden Komponenten mit Mischungsverhältnissen von einigen pptv bis wenigen ppbv enthalten.

Eine Möglichkeit ist der Einsatz kommerzieller Standardgasgemischungen. Das National Physical Laboratory (GB) stellt durch gravimetrische Einwaage Gasgemischungen von bis zu 30 Kohlenwasserstoffen (Ethan bis Trimethylbenzol) im Bereich von 2 bis 7 ppbv in synthetischer Luft her. Die Herstellung der gravimetrischen Gasstandards nimmt mehrere

Monate in Anspruch, da sowohl die Durchmischung als auch die Stabilität der Mischung gewährleistet werden muss. Es handelt sich um äußerst teure Standards, weshalb ihr Einsatz auf Kalibrationsmessungen beschränkt werden sollte. Ein solcher Standard wurde zur Kalibration der in dieser Arbeit verwendeten gaschromatographischen Systeme eingesetzt.

Eine Reihe von Herstellern bieten günstigere, höherkonzentrierte Standardgasmischungen verschiedener Komponenten (im Bereich von einigen ppmv) an, die durch einen Verdünnungsschritt auf die gewünschten Konzentrationen eingestellt werden können. Diese Standards werden volumetrisch durch Messung des Druckanstiegs in der Gasflasche und anschließender Stickstoffauffüllung hergestellt.

Zur Kalibration schwerflüchtiger Luftkomponenten, die bei Raumtemperatur als flüssige Substanzen zur Verfügung stehen, können Permeations- oder Diffusionsverfahren verwendet werden. Bei diesen Verfahren werden die gasförmigen Kalibrationsstandards mit den gewünschten Komponenten und in den gewünschten Mischungsverhältnissen durch die definierte Verdampfung bzw. Diffusion reiner Chemikalien und anschließender dynamischer Verdünnung gewonnen. In der Literatur sind verschiedene zu diesem Zweck entwickelte Systeme beschrieben [*Gautrois und Koppmann* (1999), *Schuh et al.* (1997), *Heiden et al.* (1999)].

Es kann noch eine vierte Art von Kalibrationsstandards eingesetzt werden. Es handelt sich um die kryogen gesammelten Außenluftstandards, die im Kapitel 4.2 schon erwähnt worden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Außenluftstandards mit den drei oben genannten absoluten Verfahren kalibriert und später als Standards eingesetzt. Da sie preisgünstig sind und da sie eine probenähnliche Matrix besitzen, sind Außenluftstandards die ideale Lösung für regelmäßige Tests und für den Feldeinsatz.

Die Kalibration des Chrompack-GC erfolgte über den 30-Komponenten NPL-Standard. Abb. 4.11 zeigt die iMRF für die 30 Komponenten bei verschiedenen Anreicherungsflüssen und verschiedenen Anreicherungszeiten unter Berücksichtigung der Blindwerte. Alle Messungen wurden bei den in Tab. 4.7 zusammengefassten Betriebsparametern und mit einer Wasserfalltemperatur von -50°C durchgeführt. Der Gesamtfehler wird aus der Reproduzierbarkeit der Messungen, der Herstellgenauigkeit des Kalibrationsstandards und dem Fehler der Bestimmung des Blindwerts ermittelt. Die sehr kleinen Abweichungen für die iMRF bei unterschiedlichen Anreicherungsvolumina belegen das ausgezeichnete Messverhalten des FID. Die beiden Trimethylbenzole weisen ungewöhnlich kleine iMRF mit großen Abweichungen auf. Dies ist auf die oben erwähnten Verluste an den kalten Oberflächen der Wasserfalle zurückzuführen. Bei kurzen Anreicherungszeiten oder kleinen Anreicherungsflüssen werden diese Verluste schon ab Ethylbenzol beobachtet. Aus diesem Grund werden große Anreicherungsvolumina bevorzugt.

Peaküberlappungen sind für die im Fall von Ethin/n-Butan und 2-Methylpentan/3-Methylpentan zu kleinen bzw. zu großen iMRF verantwortlich. Von diesen Ausnahmen abgesehen sind die Abweichungen der iMRF der einzelnen Substanzen kleiner als 8%, so dass die Auswertung aller Substanzen unter Verwendung des mMRF (mittlerer Massenresponsefaktor) durchgeführt werden kann. Für alle NMKW liegt die Nachweisgrenze des Messverfahrens bei 10 pptv.

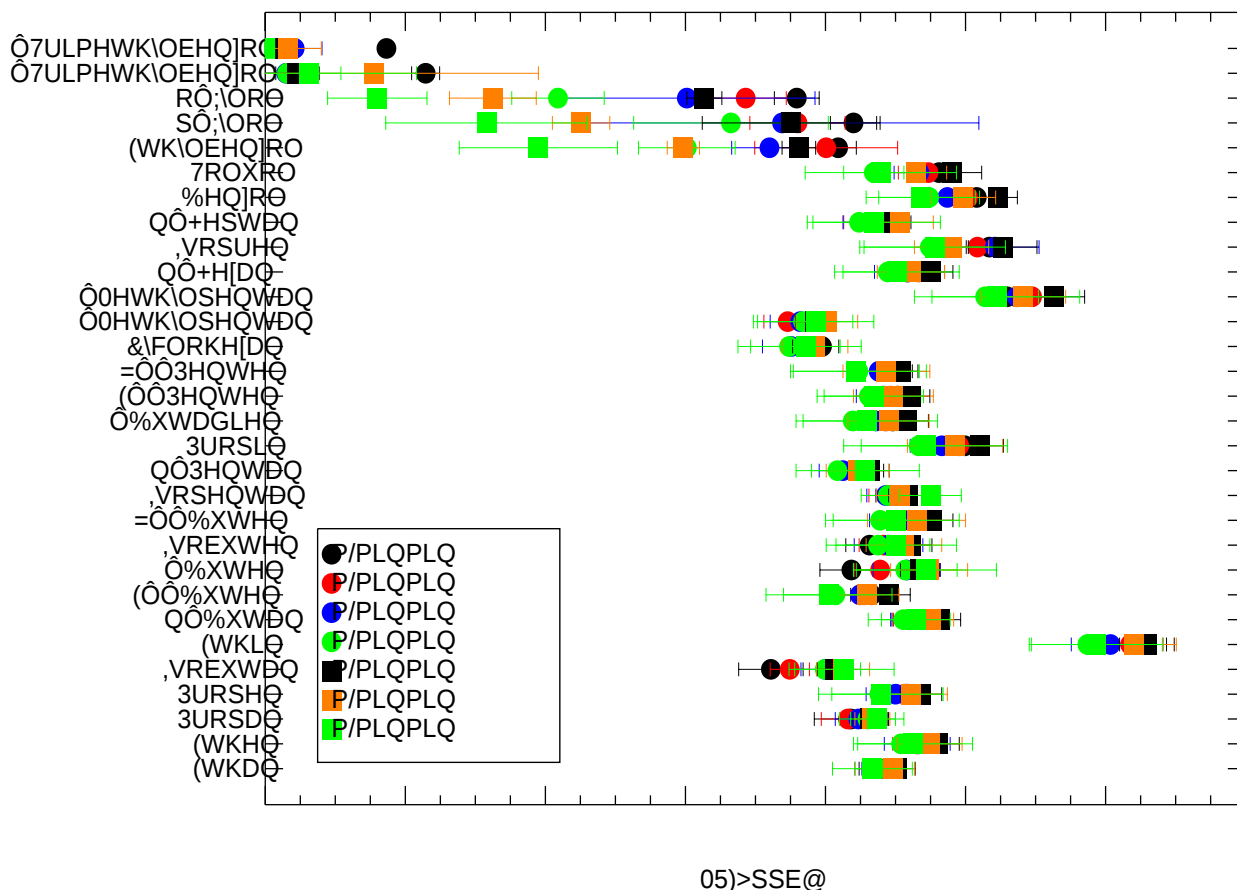


Abbildung 4.11: Die bei der Messung des NPL-Standards mit unterschiedlichen Anreicherungsflüssen und Anreicherungszeiten erhaltenen iMRF. Die Fehlerbalken stellen die Gesamtfehler dar.

4.6 Andere verwendete analytische Verfahren

Die in dieser Arbeit zusätzlich benötigten Apparaturen zur Messung von O_3 , HO_x , HCHO und CH_3CHO wurden von anderen Gruppen zur Verfügung gestellt.

O_3 wurde mit UV-Absorptionsspektroskopie gemessen. Die Nachweisgrenze betrug 1 ppbv mit einer absoluten Genauigkeit von 2%. Die Messungen wurden mit einer Zeitauflösung von 90 s durchgeführt.

Zur Messung von OH- und HO_2 -Radikalen wurde die Laser-Induzierte Fluoreszenz (LIF) eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung findet man bei *Holland et al.* (in press) und *Holland et al.* (1995). Die Nachweisgrenze betrug $8.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ für OH und $1.0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ für HO_2 . Die Messungen erfolgten mit einer Zeitauflösung von 1 min.

HCHO wurde mit einem Hantzsch-Monitor [*Krinke* (1999)] gemessen. Die Nachweisgrenze des Verfahrens betrug 40 pptv. Die absolute Genauigkeit war besser als 10%. Die Messungen erfolgten mit einer Zeitauflösung von 4 min. Die Messung von CH_3CHO wurde mit einer Zeitauflösung von ebenfalls 4 min mit der Proton-Transfer-Reaktion Massenspektrometrie (PTR-MS) durchgeführt [*Lindinger et al.* (1998)]. Die Nachweisgrenze lag bei 10 pptv mit einer absoluten Genauigkeit von 20%.

Kapitel 5

Charakterisierung der Kammer

Vor der Durchführung von Experimenten zur Chemie und Photochemie der Atmosphäre muss der Einfluss der Kammerwände auf die experimentellen Abläufe untersucht werden. Diese Kammercharakterisierung umfasst folgende Untersuchungen:

- **Spülverhalten:** Wie schnell und effektiv wird gespült und welcher Reinheitsgrad kann damit in der Kammer vor einem Experiment erreicht werden?
- **Durchmischung:** Nach welcher Zeit hat sich eine zudosierte Substanz in der Kammer homogen verteilt? Hängt diese Zeit von der Substanz ab?
- **Verdünnung:** Wie verläuft die Konzentrationsabnahme der verschiedenen Substanzen infolge Verdünnung und wie kann diese bei der Ermittlung der chemischen Umsätze berücksichtigt werden?
- **Transport:** Welche Transportbedingungen herrschen in der Kammer? Haben Transportprozesse einen Einfluss auf die Chemie in der Kammer?
- **Quellen/Senken:** Wie groß sind eventuell vorhandene Wand-Quellen bzw. -Senken für Spurengase in der Kammer?

Es wurde festgestellt, dass Quellen und Senken von verschiedenen Spurengasen und die Hintergrundreaktivität nur bei Belichtung der Kammer eine Rolle spielen [*Carter et al.* (1985)]. In der abgedunkelten, gespülten Kammer liegen alle gemessenen Spurengase unterhalb der Nachweisgrenze der jeweiligen Messverfahren. Da alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente im Dunkeln durchgeführt worden sind, wird dieser Aspekt hier nicht weiter diskutiert.

5.1 Spülverhalten

Zur Entfernung von Spurengasen wird die Kammer mit einem vorab eingestellten Spülfluss (s. Kapitel 3) über eine bestimmte Zeit gespült. Der Spülfluss und die Spülzeit werden nach Verschmutzungsgrad der Kammer und Reinheitsbedarf gewählt. Es muss gewährleistet

sein, dass die nach dem Spülverfahren erreichten Mischungsverhältnisse die Chemie des zu untersuchenden Systems nicht stören. Kohlenwasserstoffe, NO_x und O_3 werden auf Konzentrationen reduziert, die unterhalb der Nachweisgrenzen liegen.

Wenn in der Kammer eine homogene Durchmischung vorliegt (idealer Reaktor), so gilt:

$$v_s = \frac{F_s}{V} \quad (5.1)$$

v_s : Spülgeschwindigkeit [s^{-1}]

F_s : Spülfluss [m^3s^{-1}]

V : Kammervolumen [m^3]

Die Spülung einer Substanz erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung:

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = -v_s \cdot [X(t)] \quad (5.2)$$

$$[X(t)] = [X(0)] \cdot \exp^{-v_s \cdot t} \quad (5.3)$$

$$\ln \frac{[X(t)]}{[X(0)]} = -v_s \cdot t \quad (5.4)$$

$[X(t)]$: Mischungsverhältnis der Substanz X zur Zeit t

$[X(0)]$: Mischungsverhältnis der Substanz X zur Zeit t = 0

t : Zeit [s]

Abb. 5.1 zeigt den exponentiellen zeitlichen Verlauf der Mischungsverhältnisse von CO , CO_2 , H_2 und CH_4 während einer dreistündigen Spülperiode mit einem Spülfluss von $305 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Abb. 5.2 enthält den Verlauf der Mischungsverhältnisse einiger NMKW während einer zehnstündigen Spülperiode bei einem Spülfluss von $128 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Bei allen Substanzen liegen die Mischungsverhältnisse am Ende der Spülung unter der Nachweisgrenze der jeweiligen Nachweismethode bzw. unterschreiten dessen Blindwert. Die roten Kurven stellen die Anpassung der gemessenen Werte an die Gleichung 5.3 dar. In den Abbildungen sind die Spülgeschwindigkeiten v_s dargestellt, die sich aus den Anpassungen ergeben.

Das Kammervolumen beträgt $268 \pm 25 \text{ m}^3$ (s. Kapitel 5.3). Unter der Annahme, dass sich die Kammer wie ein idealer Reaktor verhält, wäre bei einem Spülfluss von $305 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ eine Spülgeschwindigkeit von $(3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zu erwarten [ein Spülfluss von $128 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ entspricht einer Spülgeschwindigkeit von $(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]. Alle Substanzen zeigen den erwarteten exponentiellen Verlauf der Mischungsverhältnisse. Die tatsächlichen Spülgeschwindigkeiten aller untersuchten Substanzen sind jedoch um 10 bis 20 % größer als die für einen idealen Reaktor berechneten. Dies deutet darauf hin, dass neben der Entfernung der Substanzen aus der Kammer nach Durchmischung im Spülfluss eine zusätzliche Entfernung durch Verdrängung ohne vorherige Durchmischung stattfindet. Die Mischungsverhältnisse der Spurengase in den verdrängten Schichten sind größer als die in der mit

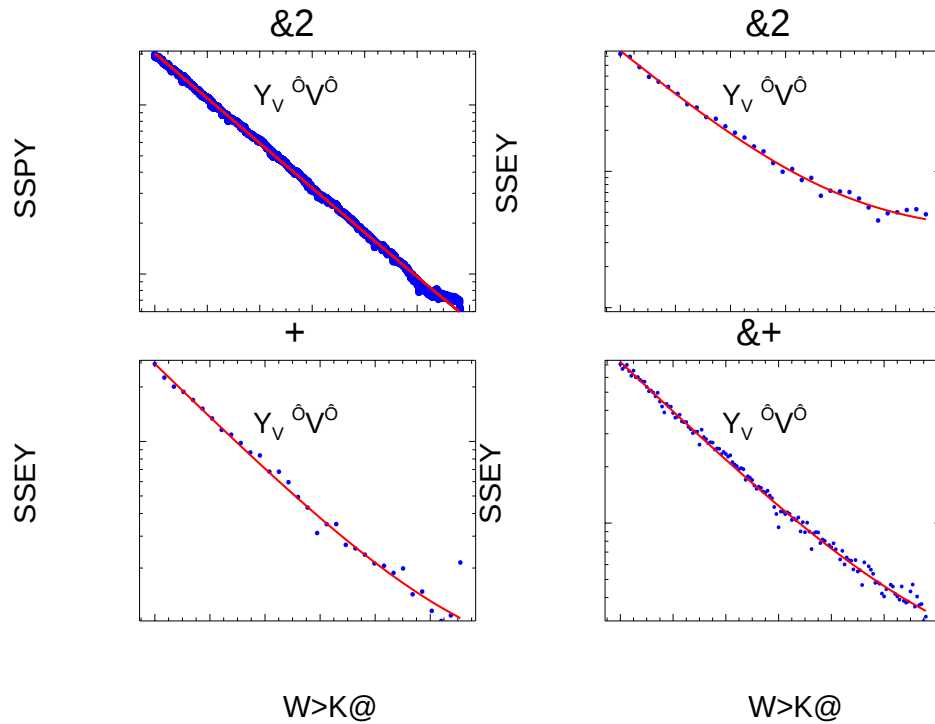


Abbildung 5.1: Abnahme der Mischungsverhältnisse von CO_2 , CO , H_2 und CH_4 während einer dreistündigen Spülperiode bei einem Spülfluss von $305 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Die blauen Punkte stellen die experimentellen Daten dar. Die rot markierte Kurve zeigt die Anpassung der experimentellen Werte an Gleichung 5.3 unter Berücksichtigung des Blindwertes. Angegeben sind die Spülgeschwindigkeiten, die sich aus der Anpassung ergeben.

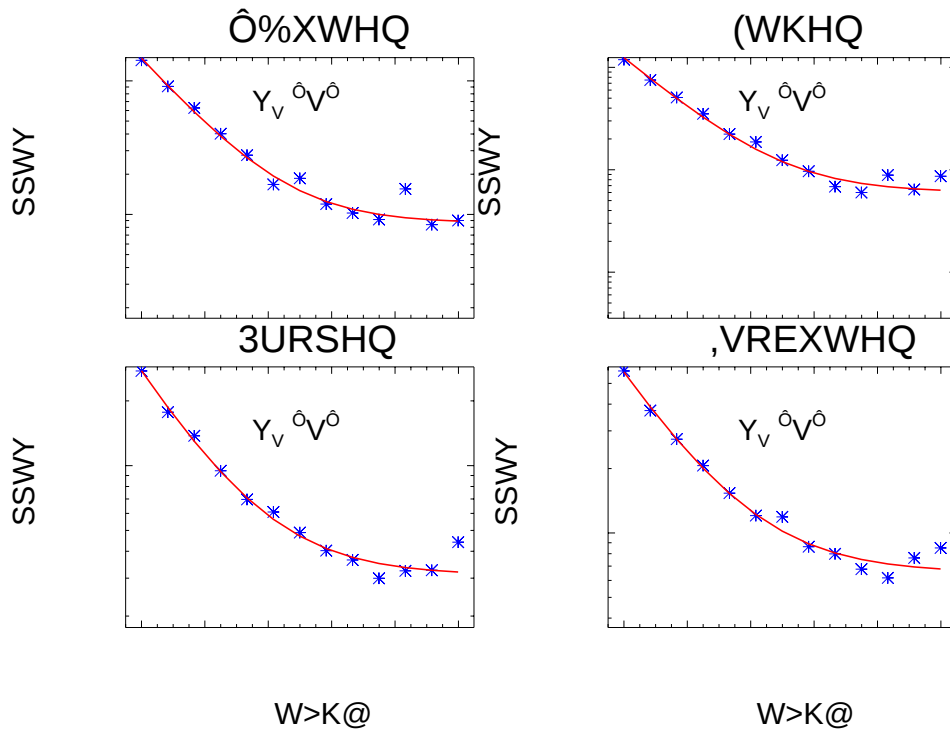


Abbildung 5.2: Abnahme der Mischungsverhältnisse verschiedener Kohlenwasserstoffe während einer zehnstündigen Spülperiode bei einem Spülfluss von $128 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

dem Spülfluss durchmischten Kammerluft. Verdrängung und Durchmischung führen zusammen zu einer schnelleren Abnahme der Mischungsverhältnisse, die Spülung erfolgt daher schneller als in einem idealen Reaktor.

5.2 Durchmischung

Die Durchmischungszeit t_d einer Substanz entspricht der Zeit zwischen dem Injektionsstart und der vollständigen Homogenisierung der Mischungsverhältnisse dieser Substanz in der Kammer. Das Injektionsverfahren wurde hinsichtlich kürzerer Durchmischungszeiten optimiert (s. Kapitel 3).

Aufgrund der hohen Zeitauflösung eignen sich CO_2 - (Zeitauflösung = 50 ms bis zu 1 s) und CH_4 -Messungen (Zeitauflösung = 1 min) besonders zur Bestimmung der Durchmischungsdauer. Tab. 5.1 und Tab. 5.2 geben einen Überblick über verschiedene Durchmischungsexperimente mit den beiden Substanzen. Aufgeführt sind neben der Durchmischungszeit t_d die Injektionsdauer t_i , die mit der Zugabe erzielte Zunahme der Konzentration der Substanz von $[\text{X}(0)]$ bis $[\text{X}(t_d)]$ und der Belichtungszustand der Kammer.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der aus verschiedenen Verdünnungsexperimenten für CO_2 (Zeitauflösung = 1 s) ermittelten Durchmischungszeiten.

Datum	t_i [min]	$[\text{CO}_2(0)]$ [mmol·m ⁻³]	$[\text{CO}_2(t_d)]$ [mmol·m ⁻³]	Belichtungs- zustand	t_d [min]
31.01.02	10	0	18.5	dunkel	15
02.02.02	6	10.5	27	dunkel	10
05.02.02	1	2.4	5	dunkel	10
05.02.02	3	5	13.5	dunkel	17
05.02.02	3	11.5	16.4	dunkel	14
06.02.02	6	0	17	dunkel	11
06.02.02	2	15	19.6	dunkel	14
09.03.02	1	0	25	hell	5
09.03.02	1	2.5	4.8	hell	8
09.03.02	2	4.5	10	hell	9
11.03.02	4	1.5	11.5	hell	7

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der aus verschiedenen Verdünnungsexperimenten für CH_4 (Zeitauflösung = 1 min) ermittelten Durchmischungszeiten.

Datum	t_i [min]	$[\text{CH}_4(0)]$ [ppbv]	$[\text{CH}_4(t_d)]$ [ppbv]	Belichtungs- zustand	t_d [min]
06.02.02	1	0	900	dunkel	14
09.03.02	1	0	1375	hell	8

Bei abgedunkelter Kammer variiert die Durchmischungszeit zwischen 10 und 17 min. Der Mittelwert liegt bei 15 min. Die Durchmischungszeit ist von der Konzentrationszunahme

me und von der Injektionsdauer unabhängig. Bei belichteter Kammer nimmt die Durchmischungszeit etwas ab. Sie liegt dann zwischen 5 min und 10 min mit einer mittleren Durchmischungszeit von 8 min.

Folgende Mechanismen tragen zur Durchmischung bei:

- **Molekulare Diffusion** aufgrund eines Konzentrationsgradienten. Dieser Vorgang wird durch das erste Ficksche Diffusionsgesetz beschrieben. Die von einer Substanz benötigte Zeit τ_D , um über eine Strecke l zu diffundieren, ist der Größenordnung nach gegeben durch:

$$\tau_D = \frac{l^2}{D} \quad (5.5)$$

τ_D : Diffusionszeit [s]
 D : molekularer Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
 l : Diffusionsstrecke [cm]

Der Diffusionskoeffizient der meisten Substanzen in der Luft beträgt etwa $0.2 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Die molekulare Diffusion über die Kammerhöhe von 5 m beansprucht damit etwa 15 Tage.

- **Konvektion:** Aufgrund eventuell vorhandener Temperaturinhomogenitäten in der Kammer können konvektive Zellen entstehen. Die Durchmischung erfolgt dann durch konvektiven Transport. Der kritische Temperaturgradient bei dem konvektive Strömung auftritt, beträgt für trockene Luft etwa 1°C pro 100 m. Dieser nimmt für feuchte Luft ab und kann bis auf 0.3°C pro 100 m fallen. Eine Vorstellung von den entstehenden Konvektionsgeschwindigkeiten der Luft in der Kammer bekommt man aus der folgenden empirischen Gleichung von *Prandtl* (1949).

$$v_{Gas} = 0.55 \sqrt{g \cdot h \cdot a \cdot \Delta T} \quad (5.6)$$

v_{Gas} : Geschwindigkeit der Luft in der Kammer [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
 h : Kammerhöhe [m]
 a : Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Luft ($3.67 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)
 ΔT : Temperaturdifferenz [K]
 g : Erdbeschleunigung [$9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$]

Die Gleichung bezieht sich auf die aus der Temperaturdifferenz zwischen Wand und Umgebung entstehende konvektive Strömung. Nimmt man als Kammerhöhe den Kammerdurchmesser an und eine Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gas von nur 0.01 K bei 295 K, so ergibt sich eine maximale Luftgeschwindigkeit von $2.3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ in der Kammer. Die durch Konvektion ausgelösten turbulenten Transportprozesse sorgen für eine viel schnellere Durchmischung als die molekulare Diffusion. Bei belichteter Kammer ist zu erwarten, dass in der Luftmasse sogar noch

größere Temperaturunterschiede auftreten als bei abgedunkelter Kammer. Dadurch könnte die bei Belichtung schnellere Durchmischung erklärt werden.

- Neben der durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Konvektion, gibt es noch weitere Ursachen für **turbulente Luftbewegungen**. Diese zusätzlichen Turbulenzen werden von dem in die Kammer fließenden Experimentfluss und von den Bewegungen der Kammerfolie ausgelöst.

Die Durchmischung wird von turbulenten Strömungen verursacht. Aus diesem Grund ist die Durchmischungszeit substanzunabhängig. Die bei Belichtung etwas schnellere Durchmischung wird durch eine bei höheren Temperaturen effektivere konvektive Strömung erklärt.

Abb. 5.3 zeigt den Konzentrationsverlauf von CO_2 in zwei aufeinanderfolgenden Durchmischungsexperimenten, die im Dunkeln stattgefunden haben. Der Konzentrationsanstieg ist nicht linear. Unmittelbar nach Injektion nimmt die Konzentration sehr stark zu und fällt dann schließlich auf einen stabilen Endwert, bei dem die Durchmischung vollständig homogen ist und ab dem lediglich Verdünnung stattfindet. Dies deutet darauf hin, dass sich das schwere CO_2 zunächst in den unteren Kammerluftschichten sammelt, wo sich der Messkopf befindet, bevor die Homogenisierung durch die oben beschriebenen Vorgänge stattfindet.

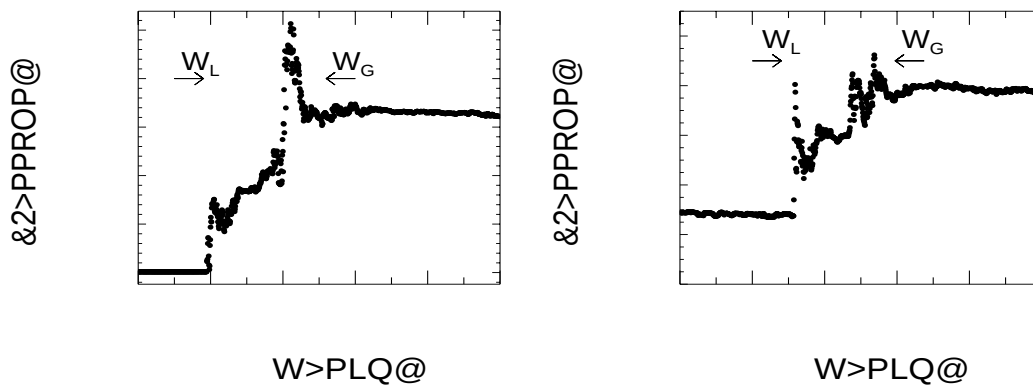


Abbildung 5.3: CO_2 -Konzentrationsverlauf in zwei verschiedenen Durchmischungsexperimenten (Zeitauflösung = 1 s).

5.3 Verdünnung

Der Experimentfluss im normalen Kammerbetrieb führt zu einer Verdünnung aller in der Kammer enthaltenen Substanzen. Die Verdünnungsgeschwindigkeit hängt vom Experimentfluss ab. Zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden Experimentflüsse im Bereich von 3 bis $7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ benötigt. Der Hauptanteil der Gasverluste,

der durch den Experimentfluss ersetzt werden muss, wird vermutlich von Folienundichtigkeiten verursacht. Die daraus entstehende Leckrate kann unter den Überdruckbedingungen der Innenkammer nach dem Bunsenschen Ausströmungsgesetz berechnet werden:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot (P_1 - P_2)}{\rho}}, \quad L = v \cdot A \quad (5.7)$$

v : Ausströmungsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

P_1 : Druck in der Innenkammer [Pa]

P_2 : Druck außerhalb der Innenkammer (Zwischenkammer) [Pa]

ρ : Luftdichte [$1.18 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

L : Leckrate [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]

A : Fläche der undichten Stelle [m^2]

Bei einem mittleren Überdruck in der Innenkammer von 40 Pa erhält man eine Ausströmungsgeschwindigkeit von $v = 8.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. In diesem Fall würde ein kleines Loch in der Folie von nur 2.0 cm Durchmesser eine Leckrate von $10.0 \text{ m}^3 \text{h}^{-1}$ verursachen. Die Gasentnahme zu analytischen Zwecken stellt dagegen nur einen kleinen Anteil am gesamten Gasverlust dar.

Um die chemische Produktion bzw. Destruktion einer Substanz von ihren Verlusten durch Verdünnung entkoppeln zu können, muss die Verdünnungsgeschwindigkeit der Substanz genau bekannt sein. Im Idealfall erfolgt die Verdünnung der Substanz wie das Ausspülen nach einer Kinetik erster Ordnung, deren Rate ausschließlich vom Experimentfluss und vom Kammervolumen bestimmt wird:

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = -\frac{F_e}{V} \cdot [X(t)] \quad (5.8)$$

$$[X(t)] = [X(0)] \cdot \exp^{-\frac{F_e}{V} \cdot t} \quad (5.9)$$

$[X(t)]$: Mischungsverhältnis der Substanz X zur Zeit t

$[X(0)]$: Mischungsverhältnis der Substanz X zur Zeit t = 0

F_e : Experimentfluss [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]

V : Kammervolumen [m^3]

Der Experimentfluss wird ständig gemessen und ist innerhalb der Messunsicherheit des Massenflussreglers (5%) bekannt. Um das Kammervolumen genau zu bestimmen, wurden Verdünnungsexperimente für verschiedene Substanzen durchgeführt. Dabei wurde die zu untersuchende Substanz in die Kammer zudosiert und ihr Mischungsverhältnis in Abwesenheit von chemischen Quellen bzw. Senken über mehrere Tage im Experimentbetrieb gemessen. Da der Experimentfluss zeitlich nicht konstant ist, lautet die Lösung der Differentialgleichung 5.8 jetzt:

$$[X(t)] = [X(0)] \cdot \exp^{-\frac{1}{V} \int_0^t F_e dt} \quad (5.10)$$

oder:

$$\ln[X(t)] = \ln[X(0)] - \frac{1}{V} \cdot G \quad (5.11)$$

mit:

$$G = \int_0^t F_e dt \quad (5.12)$$

Aus der Steigung der resultierenden Geraden kann das Kammervolumen direkt abgeleitet werden. Abb. 5.4 zeigt den Verlauf verschiedener mehrtägiger Verdünnungsversuche von CO_2 , CO , CH_4 und Wasser und die daraus berechneten Kammervolumina. Alle Substanzen zeigen die erwartete exponentielle Abhängigkeit von G , die sehr gut durch die Gleichung 5.11 beschrieben wird. Die Dauer eines Verdünnungsexperiments und die Anzahl der Messwerte bestimmen die Güte einer Anpassung. Die Messdauer der hier vorgestellten Experimente wird in Tab. 5.3 angegeben. Sie enthält eine Zusammenfassung aller durchgeführten Verdünnungsexperimente von CO_2 , CO , CH_4 , H_2O sowie einen Überblick über deren Verdünnungsverhalten.

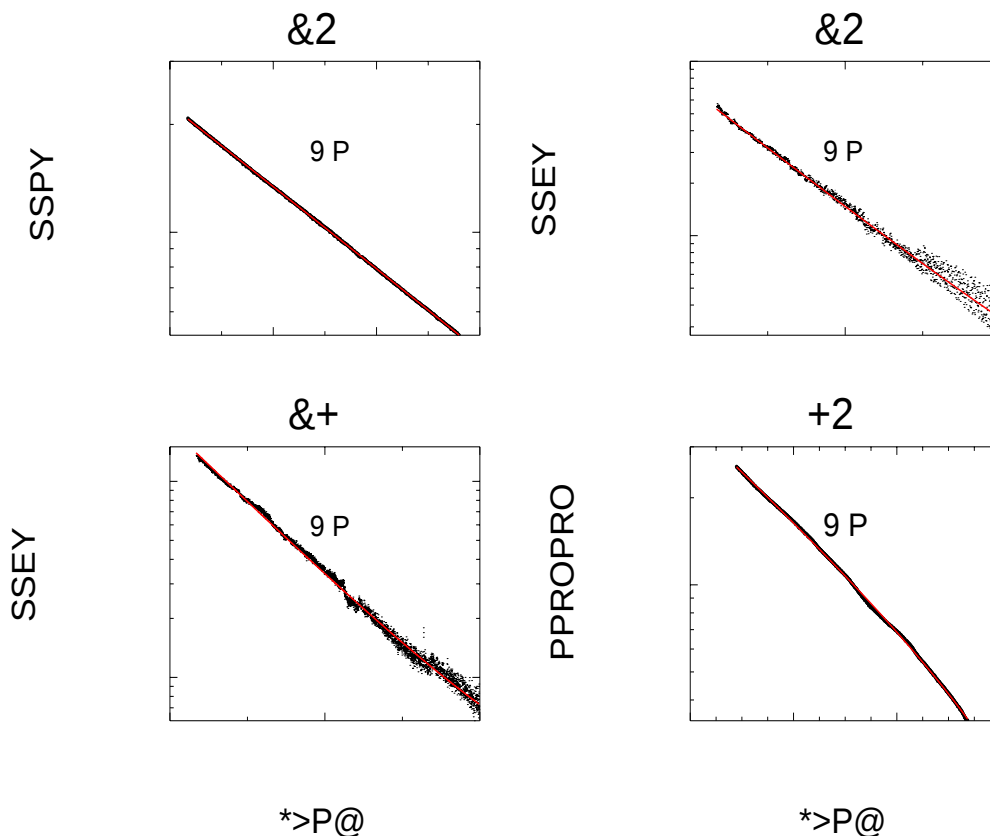


Abbildung 5.4: Exponentieller Verlauf der Verdünnung bei CO_2 , CO , CH_4 und H_2O . Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Werte dar. Die rot gezeichneten Linien sind die Anpassungen der experimentellen Werte an Gleichung 5.11 unter Berücksichtigung des Blindwerts. Das aus der Anpassung ermittelte Kammervolumen ist angegeben.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der aus verschiedenen Verdünnungsexperimenten für CO_2 (Zeitauflösung = 1 s), CO (Zeitauflösung = 3 bzw. 4 min), CH_4 (Zeitauflösung = 1 min) und Wasser (Zeitauflösung = 1 s) ermittelten Kammervolumina.

Substanz	Zeitraum	$V[\text{m}^3]$	$\bar{V}[\text{m}^3]$
CO_2	23.07.2001 20:00:00 - 24.07.2001 06:00:00	304	280 ± 12
	24.07.2001 18:00:00 - 25.07.2001 06:00:00	275	
	27.07.2001 11:00:00 - 29.07.2001 18:00:00	253	
	27.09.2001 12:00:00 - 04.10.2001 00:00:00	280	
	27.10.2001 16:00:00 - 29.10.2001 08:00:00	277	
	13.10.2001 00:00:00 - 16.10.2001 09:00:00	268	
	20.11.2001 12:00:00 - 26.11.2001 09:00:00	283	
	05.12.2001 17:00:00 - 09.12.2001 17:00:00	280	
	02.02.2002 12:00:00 - 04.02.2002 06:00:00	290	
	09.03.2002 12:00:00 - 11.03.2002 08:00:00	288	
	12.03.2002 12:00:00 - 15.03.2002 09:00:00	285	
	19.03.2002 12:00:00 - 21.03.2002 12:00:00	280	
CO (RGA3-1)	07.09.2001 16:00:00 - 10.09.2001 00:00:00	248	274 ± 18
	21.11.2001 13:00:00 - 27.11.2001 00:00:00	275	
	06.12.2001 09:00:00 - 09.12.2001 12:00:00	257	
	09.03.2002 12:00:00 - 13.03.2002 09:00:00	286	
CO (RGA3-2)	07.09.2001 09:00:00 - 11.09.2001 20:00:00	290	
	09.03.2002 12:00:00 - 13.03.2002 09:00:00	291	
CH_4	12.09.2001 17:00:00 - 15.09.2001 01:00:00	252	254 ± 2
	27.10.2001 07:00:00 - 29.10.2001 07:00:00	255	
	19.03.2002 12:00:00 - 13.03.2002 18:09:00	256	
H_2O	19.03.2002 09:00:00 - 21.03.2002 12:00:00	267	

Abb. 5.5 zeigt die Verdünnungsverläufe von Kohlenwasserstoffen am Beispiel von Ethan und Propen über einen Zeitraum von zwei Tagen. Für die Durchführung dieses Experiments wurden zwei Gasmischungen von jeweils 10 Komponenten mit einem Mischungsverhältnis von 10 ppmv mit einem Fluss von $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ über 3 min in die Kammer zudosiert. Dadurch wurden in der Kammer Anfangsmischungsverhältnisse aller in der Mischung enthaltenen Kohlenwasserstoffe von etwa 2000 pptv erreicht. Die Verdünnung wurde über 2 Tage untersucht. Danach waren die Mischungsverhältnisse aller Substanzen kleiner als 10 pptv, d.h. im Bereich der Nachweisgrenze des Messgeräts. Tab. 5.4 fasst die für die anderen Kohlenwasserstoffe auf gleiche Weise ermittelten Kammervolumina zusammen. Alle Kohlenwasserstoffe zeigen den erwarteten exponentiellen Verdünnungsverlauf. Das aus dem Kohlenwasserstoff-Experiment abgeleitete Kammervolumen beträgt $266 \pm 14 \text{ m}^3$. Das Ergebnis für n-Hexan weicht mit 220 m^3 deutlich von diesem Mittelwert ab.

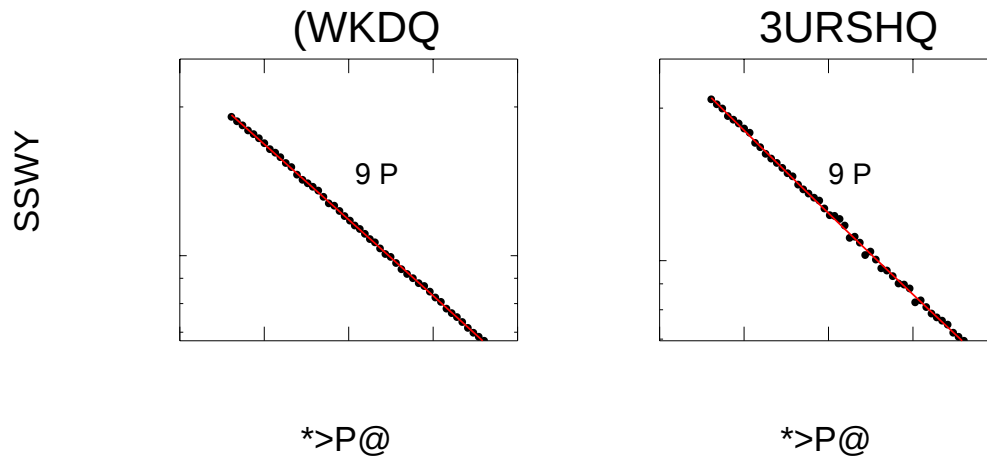


Abbildung 5.5: Exponentieller Verlauf der Verdünnung von Kohlenwasserstoffen am Beispiel von Ethan und Propen. Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Werte dar. Die rot gezeichneten Linien sind die Anpassungen der experimentellen Werte an Gleichung 5.11 unter Berücksichtigung des Blindwerts. Das aus der Anpassung ermittelte Kammervolumen ist angegeben.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der aus Verdünnungsexperimenten mit verschiedenen NMKW ermittelten *Kammervolumina*.

Substanz	V [m ³]	Substanz	V [m ³]
Ethen	250	2-Methylpentan	245
Propan	250	1,3-Butadien	230
Isobutan	271	Hexan	220
E-2-Buten	274	Heptan	258
Neopentan	256	Nonan	278
Pentan	263	Benzol	295
Propin	277	Ethylbenzol	268

Fasst man die Verdünnungsexperimente aller Substanzen zusammen, so ergibt sich ein mittleres Kammervolumen von $268 \pm 25 \text{ m}^3$. Für NMKW, CO, H₂O und CO₂ stimmen die ermittelten Volumina innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Dies deutet darauf hin, dass es keine signifikanten Unterschiede im Verdünnungsverhalten dieser Substanzen gibt. Im Gegensatz dazu ergibt sich aus den CH₄-Messungen ein deutlich kleineres Kammervolumen. Wandquellen bzw. Senken würden zu einer Abweichung vom idealen Verdünnungsverhalten einer Substanz führen:

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = Q - S - \frac{F_e}{V} \cdot [X(t)] \quad (5.13)$$

Q : Konzentrationszunahme pro Zeiteinheit der Substanz X aufgrund einer Quelle

S : Konzentrationsabnahme pro Zeiteinheit der Substanz X aufgrund einer Senke

Die Annahme einer konstanten Quelle oder einer Senke führt zu einem nicht-exponentiellen Verlauf des Mischungsverhältnisses der Substanz während der Verdünnung.

Dies ist in keinem der oben untersuchten Fälle beobachtet worden. Im Folgenden wird der durchaus mögliche Fall des Vorhandenseins einer Senke S entsprechend einem Verlust erster Ordnung betrachtet:

$$S = \lambda \cdot [X(t)] \quad (5.14)$$

Mit der Zeitkonstante λ^{-1} für diesen Verlust, lautet die Bilanzgleichung für X :

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{F_e}{V_{eff}}[X] \quad (5.15)$$

mit:

$$V_{eff} = \frac{V}{1 + \frac{\lambda V}{F}} \quad (5.16)$$

Der Vergleich der effektiven Volumina für CH_4 und die anderen Spurengase zeigt, dass für CH_4 und einen mittleren Experimentfluss von $7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ein solcher Verlust mit einem λ von $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ vorliegt. In diesem Fall würden weniger als 0.2% des in der Kammer enthaltenen CH_4 in dieser Senke nach einer Stunde verloren gehen.

5.4 Transport

Über die Art eventuell auftretender Transportprozesse wurde schon bei der Beschreibung des Durchmischungsverhaltens der Kammer berichtet. Es handelt sich hauptsächlich um turbulente Strömungen, die von Temperaturinhomogenitäten, von dem in die Kammer fließenden Experimentfluss oder von den Bewegungen der Kammerfolie ausgelöst werden.

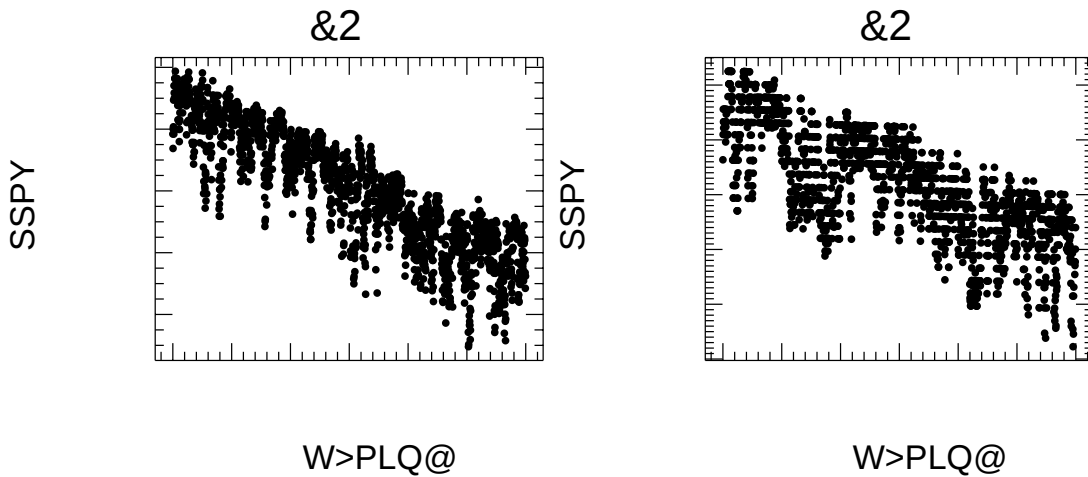


Abbildung 5.6: Zeitlich hochaufgelöster Verlauf des CO_2 -Mischungsverhältnisses während eines Verdünnungsexperiments.

Erkenntnisse über Transportprozesse können aus den zeitlich hochaufgelösten CO_2 -Messungen gewonnen werden. Abb. 5.6 zeigt den Verlauf der CO_2 -Mischungsverhältnisse

über eine halbe Stunde während eines Verdünnungsexperiments bei zwei verschiedenen CO_2 -Anfangskonzentrationen. Die Messungen erfolgten mit einer Zeitauflösung von 1 s. Der Verlauf der Mischungsverhältnisse, ermittelt aus den Konzentrationen unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur, zeigt ein von Transportprozessen verursachtes, regelmäßiges Muster. Dieses Muster wiederholt sich etwa alle 2 min und wird durch die Injektion des Experimentflusses in zweiminütigem Abstand verursacht. Die Injektion des Experimentflusses erfolgt stoßartig. Ein Fluss von etwa $15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ wird über eine Minute in die Kammer injiziert. Danach wird die Gaszufuhr für eine Minute abgestellt. Es entstehen Konvektionszellen, die für die Durchmischung der weniger konzentrierten, unteren Luftschichten, in die der Experimentfluss injiziert wird, mit den oberen, konzentrierteren Luftschichten sorgen. Die Schwankungsbreite innerhalb einer Injektionsperiode beträgt 1% der Absolutkonzentration, d.h. $\pm 2 \text{ ppmv}$ bei 400 ppmv und $\pm 1 \text{ ppmv}$ bei 200 ppmv. Da die Konzentrationsschwankungen nur 1% der Gesamtkonzentration ausmachen, ist kein Einfluss auf chemische Prozesse zu erwarten.

Kapitel 6

Planung und Durchführung der Experimente

6.1 Konzept

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Ausbeute an OH- und HO₂-Radikalen bei der Ozonolyse von Alkenen. In der Ozonolyse von Ethen, Propen, 1-Buten und Isobuten bei atmosphärischen Konzentrationen kann die OH-Ausbeute nicht durch Messung der OH-Konzentrationen bestimmt werden, da diese zu niedrig sind, um sie mit LIF nachweisen zu können. Erst in der Ozonolyse von Z-2- und E-2-Buten können die Alken- und O₃-Anfangskonzentrationen so eingestellt werden, dass OH-Konzentrationen in der Größenordnung von 10⁶ molec·cm⁻³ entstehen, die knapp oberhalb der Nachweisgrenze des OH-Messverfahrens liegt. Genauere Angaben zu den bei den jeweiligen Alkenen gebildeten OH-Konzentrationen können Tabelle 6.6 im Kapitel 6.3 entnommen werden.

Um die OH-Ausbeute bei der Ozonolyse dennoch bestimmen zu können, wurde eine indirekte Methode entwickelt, die die OH-Ausbeute aus dem zeitlichen Verlauf der Konzentrationen des Alkens und des O₃ ableitet. Die Experimente gestatteten zudem die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Ozonolysereaktion sowie die Bestimmung der Ausbeuten an CO, HCHO und CH₃CHO.

Zur Überprüfung der indirekten Methode wurden Experimente zur Ozonolyse von Z-2- und E-2-Buten durchgeführt, bei denen die Anfangskonzentrationen der Reaktanten so gewählt wurden, dass die OH-Konzentration direkt gemessen werden konnte. Eine weitere Reihe von Experimenten diente dazu, die HO₂-Ausbeute aus der Messung des HO₂-Konzentrationsverlaufs abzuleiten.

Unter den experimentellen Randbedingungen (NO_x-freie, saubere, abgedunkelte Kammer) umfasst das Ozonolyse-Reaktionssystem im Wesentlichen die folgenden Prozesse:

1. Alken + O₃ → αOH + βHO₂ + γPR1 + CO + HCHO + CH₃CHO + Produkte
2. Alken + OH → PR2
3. HO₂ + O₃ → OH
4. Aldehyde/Ketone + OH → Produkte

5. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
6. a. $\text{HO}_2 + \text{PR1} \rightarrow \text{Produkte}$
b. $\text{HO}_2 + \text{PR2} \rightarrow \text{Produkte}$
7. a. $\text{PR1} + \text{PR1} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Produkte}$
b. $\text{PR2} + \text{PR2} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Produkte}$
c. $\text{PR1} + \text{PR2} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Produkte}$

Die OH- und HO_2 -Ausbeuten werden mit α und β bezeichnet. PR1 sind primäre Peroxiradikale, die unmittelbar in der Ozonolyse mit einer Ausbeute γ gebildet werden: Methylperoxiradikal in der Ozonolyse von Propen, Z-2 und E-2-Buten, Ethylperoxiradikal in der Ozonolyse von 1-Buten und Ketoperoxiradikal in der Ozonolyse von Isobuten. Die in den Folgereaktionen der Alkene mit den gebildeten OH-Radikalen entstehenden Hydroperoxiradikale werden als sekundäre Peroxiradikale PR2 bezeichnet. Bei den Reaktionen (2) bis (7) handelt es sich um elementare Prozesse. Die Ozonolyse-Reaktion (1) ist dagegen kein elementarer Prozess. In (1) sind alle Produkte dargestellt, die in der Ozonolyse nach den bisherigen Erkenntnissen durch die in Tabelle 2.3 im Kapitel 2 zusammengefassten elementaren Prozesse gebildet werden können. Diese vereinfachte Darstellung der Ozonolyse wird von den Unsicherheiten der elementaren Zwischenprozesse nicht beeinflusst.

Die Experimentvorbereitung und die Datenauswertung erfolgten mit Hilfe des chemischen Modells RACM [Stockwell *et al.* (1997)]. Die im Modell enthaltenen Reaktionen und ihre Geschwindigkeitskonstanten sind im Anhang aufgelistet. Das erweiterte Modell berücksichtigt die Verdünnung aller Substanzen infolge des Experimentflusses. Viele Gründe sprechen für die Auswahl dieses Modells. Im RACM werden die Ozonolyse-Reaktionen wie oben beschrieben implizit dargestellt, das Modell ist sehr gut dokumentiert und weitgehend durch Kammermessungen unter verschiedenen Bedingungen validiert worden.

Ethen (ETE) wird im RACM explizit behandelt. Propen, 1-Buten und Isobuten werden zur Substanzklasse der terminalen Alkene OLT zusammengefasst. E-2-Buten und Z-2-Buten werden den Alkenen mit einer internen Doppelbindung OLI zugeordnet. Die Ozonolyse dieser drei Substanzklassen wird im RACM durch die Reaktionen R106, R107 und R108 beschrieben (s. Anhang F.1).

Tabelle 6.1: Im RACM enthaltene Ozonolyse-Reaktionen.

RACM	
ETE	$\text{ETE} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.43\text{CO} + 0.37\text{ORA1} + 0.26\text{HO}_2 + 0.13\text{H}_2 + 0.12\text{OH}$
OLT	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.64\text{HCHO} + 0.44\text{ALD} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + 0.25\text{HO}_2 + 0.40\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.03\text{KETP} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH} + 0.19\text{MO2} + 0.10\text{ETHP}$
OLI	$\text{OLI} + \text{O}_3 \rightarrow 0.02\text{HCHO} + 0.99\text{ALD} + 0.16\text{KET} + 0.30\text{CO} + 0.011\text{H}_2\text{O}_2 + 0.14\text{ORA2} + 0.07\text{CH}_4 + 0.22\text{HO}_2 + 0.63\text{OH} + 0.23\text{MO2} + 0.12\text{KETP} + 0.06\text{ETH} + 0.18\text{ETHP}$

Es wird die folgende Nomenklatur verwendet: ALD für Acetaldehyd und höhere Al-

dehyde, ORA1 für HCOOH, ORA2 für CH₃COOH und höhere organische Säuren, KET für Ketone, KETP für Ketoperoxiradikal, ETH für Ethan, MO2 für Methylperoxiradikal und ETHP für Ethylperoxiradikal. Die Ausbeute an Radikalen und längerlebigen Produkten sowie die Geschwindigkeitskonstante einer Substanzklasse sind gewichtete Mittelwerte über alle Verbindungen der entsprechenden Substanzklasse [Middleton *et al.* (1990)]. Beispielsweise sind Geschwindigkeitskonstante und Produktausbeute der Substanzklasse OLT weitgehend identisch mit denen des Propens, da das Propen das in der Luft am häufigsten vorkommende terminale Alken ist. Produkte der Ozonolyse von höheren Alkenen mit einer terminalen Doppelbindung wie ETHP, KET oder KETP werden mit entsprechender Gewichtung ebenfalls berücksichtigt. Für die vorliegende Arbeit wurde das Modell an die Problemstellung angepasst, d. h. die gewichteten Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Literaturdaten der untersuchten Einzelsubstanzen ersetzt. Die verwendeten unterschiedlichen RACM-Versionen werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben und im Anhang F.3 zusammengefasst.

Die Modellrechnungen wurden mit dem Programmpaket FACSIMILE (Flow and Chemistry Simulator) durchgeführt [Curtis und Sweetenham (1987)]. FACSIMILE integriert numerisch gekoppelte Differentialgleichungen mit einer „Predictor-Corrector“-Methode mit selbstjustierenden Zeitschritten (Gear-Verfahren).

6.2 Indirekte Bestimmung der OH-Ausbeute

Die Experimente wurden so konzipiert, dass die OH-Ausbeute α aus dem O₃- und Alken-Abbau bestimmt werden kann. Dies setzt voraus, dass OH überwiegend in der Reaktion Alken + O₃ entsteht und überwiegend in der Reaktion Alken + OH abgebaut wird und die Prozesse (3) und (4) vernachlässigt werden können. Unter diesen Voraussetzungen spielen die weitgehend unbekannten HO₂-Peroxiradikalreaktionen (6) und die Peroxiradikal-Peroxiradikal-Reaktionen (7) eine untergeordnete Rolle. Durch diese Experimentplanung werden die Unsicherheiten in der α -Bestimmung minimiert. Die Experimente ermöglichen außerdem die Bestimmung der Ausbeute der stabilen Produkte CO, HCHO und CH₃CHO. Die präzise Bestimmung von α in einem Experiment geht allerdings zu Lasten der Bestimmung von β . Die Minimierung des Umsatzes der Reaktion (3) O₃ + HO₂ führt dazu, dass die Bestimmung der HO₂-Ausbeute aus dem O₃-Abbau mit einem großen Fehler behaftet ist.

Die Ozonolyse-Experimente wurden unter trockenen sowie feuchten Bedingungen durchgeführt, um den Einfluss des Wassers auf die Radikal-Ausbeute zu untersuchen. Um die Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse zu bestimmen, wurden zudem Experimente mit CO als OH-Radikalabfänger durchgeführt. Bei CO-Überschuss reagieren die OH-Radikale fast vollständig mit CO, so dass das Alken ausschließlich durch Reaktion mit O₃ abgebaut wird. Damit kann der Alken-Verlust zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet werden. Für alle untersuchten Alkene sind folgende Versuchsbedingungen realisiert worden:

- trockene synthetische Luft (< 100 ppmv H_2O)
- feuchte synthetische Luft (2000 - 10000 ppmv H_2O)
- trockene synthetische Luft und CO im Überschuss
- feuchte synthetische Luft und CO im Überschuss

6.2.1 Optimale experimentelle Bedingungen

Die Ermittlung der optimalen experimentellen Bedingungen (Alken- und O_3 -Anfangsmischungsverhältnisse und Dauer des Experiments) und die Voruntersuchung des chemischen Verhaltens des Reaktionssystems erfolgte durch Simulationen mit der modifizierten RACM-Version RACM.1. In dieser Version wurden die in RACM gewichteten Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten durch Literaturdaten der untersuchten Einzelsubstanzen ersetzt. Die sich daraus ergebenden Ozonolyse-Reaktionen sind in Tabelle 6.2 enthalten.

Tabelle 6.2: Ozonolyse-Reaktionen im RACM.1.

RACM.1($\alpha, \beta, \gamma = \text{var}$) ¹	
Ethen	$\text{ETE} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.43\text{CO} + 0.37\text{ORA1} + \beta(0.26)\text{HO}_2 + 0.13\text{H}_2 + \alpha(0.12)\text{OH}$
Propen	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.64\text{HCHO} + 0.44\text{ALD} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + \alpha(0.40)\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + \gamma(0.32)\text{MO2}$
1-Buten	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.63\text{HCHO} + 0.35\text{ALD} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + \alpha(0.40)\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH} + \gamma(0.32)\text{ETHP}$
Isobuten	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.74\text{HCHO} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + \alpha(0.40)\text{OH} + 0.34\text{KET} + \gamma(0.32)\text{KETP} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH}$
Z-2-, E-2-Buten	$\text{OLI} + \text{O}_3 \rightarrow 0.02\text{HCHO} + 0.99\text{ALD} + 0.16\text{KET} + 0.30\text{CO} + 0.011\text{H}_2\text{O}_2 + 0.14\text{ORA2} + 0.07\text{CH}_4 + \beta(0.22)\text{HO}_2 + \alpha(0.63)\text{OH} + \gamma(0.53)\text{MO2}$

¹ Die Parameter α , β und γ werden zur Untersuchung der Chemie variiert. Die Werte in Klammern entsprechen den unveränderten RACM-Werten von α , β und γ .

Es wurde eine Reihe von Veränderungen für RACM.1 vorgenommen. Zunächst wurden die gewichteten Alkenklassen an die einzelnen Alkene angepasst, d.h.:

- Die Art und die Ausbeute der Carbonylverbindungen aus der Ozonolyse einer Alkenklasse (HCHO, ALD und KET) wurde an die einzelnen Alkene angepasst. Es wurden die in der Literatur empfohlenen Ausbeuten an Carbonylverbindungen (s. Tab.2.1) verwendet.
- Produkte, die bei der Ozonolyse des betrachteten Alkens nicht entstehen (z.B. Ethan ETH bei der Propen-Ozonolyse), wurden nicht berücksichtigt.

- Es wurden nur diejenigen PR1 berücksichtigt, die in der Ozonolyse der einzelnen Alkene gebildet werden (s. Kapitel 6.1). Die sekundären Peroxiradikale in der Ozonolyse von ETE, OLT und OLI werden in RACM als ETEP, OLTP und OLIP vereinfacht zusammengefasst (R66 - R68). Diese Vereinfachung wurde beibehalten.

Darüber hinaus wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der gewichteten Substanzklassen durch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der einzelnen Substanzen ersetzt:

- Die gewichteten Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse-Reaktionen (R106 - R108) und der Reaktionen der Alkene mit OH (R66 - R68) und mit NO_3 (R98 - R100) wurden durch die in der Literatur empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Alkene ersetzt [Atkinson (1997)], (s. Tab.C.1 und Tab.C.2, Anhang).
- Die gewichtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit den Vertretern der höheren Aldehyde und der Ketone (ALD bzw. KET, R76 - R78) wurden durch die von Atkinson (1997) empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Carbonylverbindungen ersetzt (CH_3CHO bei Propen, Z-2- und E-2-Buten, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ bei 1-Buten und CH_3COCH_3 bei Isobuten).

Tabelle 6.3: Mit RACM.1 in der Experimentvorbereitungsphase simulierte Randbedingungen.

T	: 298 K
P	: 1 bar
Experimentfluss	: $7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$
Kammervolumen	: $268 \pm 25 \text{ m}^3$
$[\text{H}_2\text{O}]$	: 100 ppmv

Die Simulationen mit RACM.1 erfolgten unter Berücksichtigung der in Tab. 6.3 enthaltenen Randbedingungen¹. Die Anfangskonzentrationen der Reaktanten müssen sowohl chemischen als auch technisch-experimentellen Anforderungen genügen. Die chemischen Anforderungen resultieren aus der Methodik der Bestimmung der OH-Ausbeute. Die OH-Ausbeute kann mit der hier entwickelten Methode nur dann bestimmt werden, wenn OH überwiegend in der Reaktion Alken + O_3 entsteht und überwiegend in der Reaktion Alken + OH abgebaut wird. Dies impliziert die Minimierung der Umsätze konkurrierender OH-Produktions- und Destruktionsreaktionen. Im Folgenden werden diese Reaktionen näher betrachtet.

¹Bestimmung der Verdünnungsgeschwindigkeit aus dem Quotienten Experimentfluss/Kammervolumen. 100 ppmv entspricht der niedrigsten Kammerfeuchtigkeit. Nach bisherigen Erkenntnissen führt die Wasserzugabe in der Ozonolyse ausschließlich zu einer Beschleunigung der HO_2 -Selbstreaktion, die keine Auswirkungen auf die Vorüberlegungen hat.

- Konkurrierende OH-Produktionsreaktionen:

Die NO_x -Konzentration wurde in allen Experimenten gemessen, sie lag stets unter 100 pptv. Damit ist der Umsatz der Reaktion $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ (R41) vernachlässigbar. Zudem wird kaum NO_3 in der Reaktion $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ (R49) gebildet, so dass der Alken-Abbau durch NO_3 unwesentlich ist im Vergleich zum Abbau durch O_3 . Unter NO_x -freien Bedingungen ist die Rezyklierung² von HO_2 durch O_3 die einzig wichtige zusätzliche OH-Quelle (R30). Die Rezyklierung ist wegen der ungenauen Geschwindigkeitskonstanten k_{R30} ($\pm 20\%$) und des Fehlers in der HO_2 -Konzentration ein Prozess, der soweit wie möglich unterbunden werden muss. HO_2 kann entweder direkt in der Ozonolyse mit einer Ausbeute β oder in den gekreuzten Reaktionen der Peroxiradikale gebildet werden. Eine ausführliche Umsatzanalyse zeigt, dass der zweite Entstehungspfad vernachlässigbar ist im Vergleich zur direkten Bildung in der Ozonolyse. Neben der Reaktion mit O_3 kann HO_2 mit sich selbst (R33, R34) oder mit den verschiedenen Peroxiradikalen reagieren (R150 - R170). Im Gegensatz zur Reaktion mit O_3 (R30) entstehen bei allen anderen HO_2 -Destruktionsreaktionen ausschließlich stabile Produkte, d.h. die Radikalkette bricht ab. Die Verteilung der Umsätze der HO_2 -Destruktionsreaktionen bestimmt daher das Ausmaß der HO_2 -Rezyklierung zu OH. Die Reaktionen der Peroxiradikale sind ein Unsicherheitsfaktor in vielen Modellen, da die Chemie dieser Substanzen nicht gut erforscht ist und nur vereinfacht und nicht explizit behandelt werden kann. RACM enthält die Reaktionen der erwähnten Peroxiradikale mit HO_2 (s. Anhang F.1, Reaktionsklasse X), die gekreuzten Reaktionen der Peroxiradikale (s. Anhang F.1, Reaktionsklassen XI und XII) und die Reaktionen der Peroxiradikale mit NO und NO_3 (s. Anhang F.1, Reaktionsklassen IX bzw. XIV).

- Konkurrierende OH-Destruktionsreaktionen:

Die in der Ozonolyse gebildeten Aldehyde und Ketone (HCHO , ALD und KET) können mit OH reagieren (R76, R77 und R78). Die OH-Destruktionsreaktionen führen aufgrund des Fehlers in den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ($\pm 25\%$) und des Fehlers in den Ausbeuten an Carbonylverbindungen zu einem Fehler in der Bestimmung von α . Bei diesem handelt es sich jedoch um einen korrigierbaren Fehler, da die Ausbeuten an Carbonylverbindungen in den Experimenten bestimmt werden.

Neben den diskutierten chemischen Anforderungen existieren technisch-experimentelle Anforderungen, die bei der Wahl geeigneter Anfangskonzentrationen ebenfalls zu berücksichtigen sind:

- Die Konzentrationen der Reaktanten entsprechen durchschnittlichen atmosphärischen Werten.

²Unter einer Rezyklierungsreaktion versteht man eine Reaktion, bei der ein Radikal in ein anderes Radikal umgewandelt wird. Hier trifft dies auf die Umwandlung von HO_2 -Radikalen in OH-Radikale durch Reaktion mit O_3 zu.

- Die O_3 - und Alken-Verluste durch chemische Prozesse (Alken + O_3 , Alken + OH) übertreffen die Verluste durch Verdünnung oder sind von zumindest gleicher Größenordnung, um mit den vorhandenen Messverfahren nachgewiesen werden zu können. Die Konzentrationen an CO, HCHO und CH_3CHO müssen technisch nachweisbar sein.
- Der Zeitverlauf der Reaktion ermöglicht die Messung einer ausreichenden Anzahl experimenteller Daten. Hierbei ist der limitierende Faktor die Zeitauflösung des gaschromatographischen Nachweises des Alkens, die 50 min beträgt.
- Die Umsätze der Reaktionen Alken + O_3 und Alken + OH sind während der gesamten Messung gross genug, um die Konzentrationsverläufe hinreichend genau verfolgen zu können.

Tab. 6.4 enthält die Anfangsmischungsverhältnisse von Alken und O_3 , mit denen die Experimente durchgeführt worden sind. Sie resultieren aus den vorgestellten Anforderungen und stellen den besten Kompromiss dar. Die Alken-Mischungsverhältnisse sind zwar etwas höher als in der Atmosphäre, aber deutlich niedriger als in allen bisherigen Untersuchungen mit Mischungsverhältnissen im ppmv-Bereich (s. Anhang D). Die Simulationen S_i wurden mit RACM.1 mit den in der Tabelle aufgelistete OH- und HO_2 -Ausbeuten durchgeführt. Die Tabelle enthält zudem die Lebensdauer $\tau(0)$ der Alkene bezüglich der Ozonolyse zu Beginn der Simulation. Sie stellt eine Untergrenze der Reaktionsdauer dar³.

Tabelle 6.4: Anfangsmischungsverhältnisse von Alken und O_3 für die Ozonolyse der untersuchten Alkene. Die Simulationen S_i wurden mit RACM.1 und den hier aufgelisteten OH- und HO_2 -Ausbeuten durchgeführt. Daneben ist die Lebensdauer $\tau(0)$ der Alkene bezüglich der Ozonolyse zur Zeit $t = 0$ angegeben.

S_i	Alken	[Alken(0)] [ppbv]	[$O_3(0)$] [ppbv]	α^1	β	$\tau(0)$ [h]
S_1	Ethen	200	200	0.12	0.20	32.5
S_2	Propen	50	50	0.33	0.20	20.5
S_3	1-Buten	50	50	0.40	0.20	21.5
S_4	Isobuten	50	50	0.80	0.20	18.3
S_5	Z-2-Buten	20	20	0.40	0.20	4.1
S_6	E-2-Buten	20	20	0.60	0.20	2.7

¹ OH-Ausbeute nach *Atkinson und Aschmann* (1993). Wenn nicht besonders erwähnt, wird für γ der ursprüngliche RACM-Wert beibehalten.

Abb. 6.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Umsätze der Reaktionen des Alkens mit O_3 und OH sowie die Verdünnungsverläufe. Die Lebensdauer der Alkene bezüglich der Verdünnung entspricht dem Kehrwert der Verdünnungsgeschwindigkeit V/F_e (s. Gleichung 5.8 im Kapitel 5.3) und beträgt 38.2 h für das hier verwendete Kammervolumen

³ $\tau(0) = [O_3\text{-Konzentration}(t = 0) \times k_{O_3+\text{Alken}}]^{-1}$. Es handelt sich hierbei um eine Untergrenze der Alkenlebensdauer: zum einen wird O_3 ständig chemisch abgebaut, zum anderen nimmt die O_3 -Konzentration aufgrund der Verdünnung ab.

von 268 m^3 und dem Experimentfluss von $7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Die Reaktionsverläufe wurden für die Zeitdauer von 24 h simuliert. Eine Ausnahme bildet Ethen, dessen Reaktion für 72 h berechnet wurde.

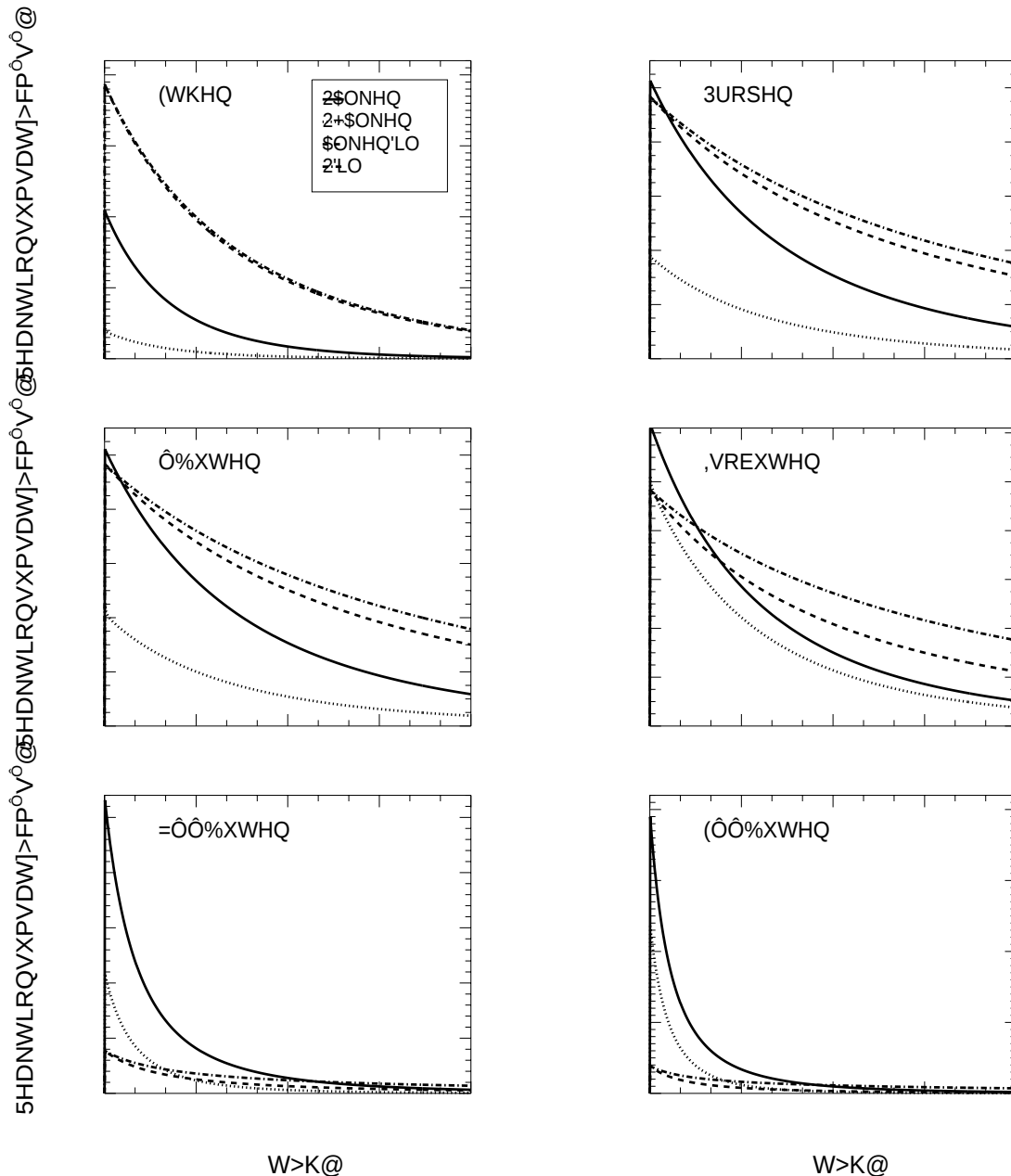


Abbildung 6.1: Mit RACM.1 modellierte Umsätze der Reaktionen Alken + O_3 und Alken + OH , sowie die Alken- und O_3 -Verdünnung ($\text{Dil} = \text{Dilution}$) als Funktion der Zeit für die Simulationen S_1 - S_6 (s. Tab. 6.4).

Die Ozonolyseumsätze für Propen, 1-Buten und Isobuten sind von gleicher Größenordnung wie die Verdünnungsverluste und betragen nach 24 h noch $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Ozonolyse dieser Alkene kann also über 24 h untersucht werden. Bei den schnell reagierenden Verbindungen Z-2- und E-2-Buten ist der Reaktionsumsatz der Ozonolyse in den

ersten 10 h viel größer als der Verdünnungsverlust, so dass diese Prozesse deutlich voneinander unterscheidbar sind. Aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit sind die Reaktanten aber schnell aufgebraucht, so dass man alle wichtigen Informationen über die Ozonolyse von Z-2- und E-2-Buten in den ersten 10 h der Untersuchung erhält. Die kleinere Anzahl an Messdaten wird durch die gut messbaren, von der Verdünnung leicht unterscheidbaren chemischen Umsätze kompensiert. Die Ozonolyse von Ethen ist besonders kritisch, da die Lebensdauer von Ethen bezüglich der Ozonolyse länger als die Lebensdauer bezüglich Verdünnung ist. Um messbare chemische Umsätze zu erzielen, müssen Anfangsmischungsverhältnisse der beiden Reaktanten O_3 und Ethen eingesetzt werden, die über den durchschnittlichen atmosphärischen Mischungsverhältnissen liegen. Ein guter Kompromiss zwischen experimentell messbaren chemischen Umsätzen und einem realitätsnahen Mischungsverhältnis ist hier mit Ethen- und O_3 -Anfangsmischungsverhältnissen von 200 ppbv erreicht worden. Unter diesen Bedingungen ist die Lebensdauer von Ethen bezüglich Ozonolyse [$\tau(0) = 32.5$ h] und Verdünnung vergleichbar.

Abb. 6.2 zeigt die in den Simulationen S₁-S₆ modellierten zeitlichen Verläufe der Umsätze der OH-Produktion durch Ozonolyse und durch HO_2 -Rezyklierung sowie die Umsätze der OH-Destruktion durch Alken und durch die gebildeten Aldehyde bzw. Ketone. Das Ergebnis entspricht den Erwartungen. Mit Ausnahme von Ethen sind die Umsätze der störenden OH-Produktionsreaktion $HO_2 + O_3$ und der OH-Destruktionsreaktion $OH + \text{Carbonyl}$ im Vergleich zu den Umsätzen der OH-Hauptproduktionsreaktion $O_3 + \text{Alken}$ und der OH-Hauptdestruktionsreaktion $OH + \text{Alken}$ vernachlässigbar. Für Ethen ist der Umsatz der OH-Produktion durch Rezyklierung in der gleichen Größenordnung wie der Umsatz der direkten OH-Produktion in der Ozonolyse.

Um die Abhängigkeit der oben diskutierten Umsätze von den OH- und HO_2 -Ausbeuten zu untersuchen, wurden die Sensitivitätsparameter R_{OH} und C_{OH} definiert:

$$R_{OH} = \frac{\int_0^t k_{R30}[O_3][HO_2]dt}{\int_0^t k_{R30}[O_3][HO_2]dt + \alpha \cdot \int_0^t k_{O_3+Alken}[O_3][Alken]dt} \quad (6.1)$$

$$C_{OH} = \frac{\Delta \text{Carbonyl}}{\Delta \text{Carbonyl} + \int_0^t k_{OH+Alken}[OH][Alken]dt} \quad (6.2)$$

wobei $\Delta \text{Carbonyl}$ die über 10 h zeitlich integrierte Carbonyl-Bildungsrate durch die Reaktionen R76- R78 ist.

R_{OH} stellt den Anteil der Rezyklierung an der gesamten OH-Produktion in den ersten 10 h der Reaktion dar. C_{OH} entspricht dem Anteil der Reaktionen von OH mit Carbonylverbindungen an der gesamten OH-Destruktion. C_{OH} ist weder von α noch von β abhängig. Bei Ethen, Propen, 1-Buten und Isobuten ist $C_{OH} \leq 0.05$. Bei Z-2- und E-2-Buten wurde ein etwas größeres C_{OH} von 0.15 berechnet. Der Rezyklierungsanteil R_{OH} ist dagegen sehr von α und β abhängig. Abb. 6.3 zeigt R_{OH} als Funktion von α bei konstantem $\beta = 0.2$ bzw. $\beta = 1.0$ für Modellierungen mit RACM.1 und den in Tab. 6.4 enthaltenen Anfangsmischungsverhältnissen .

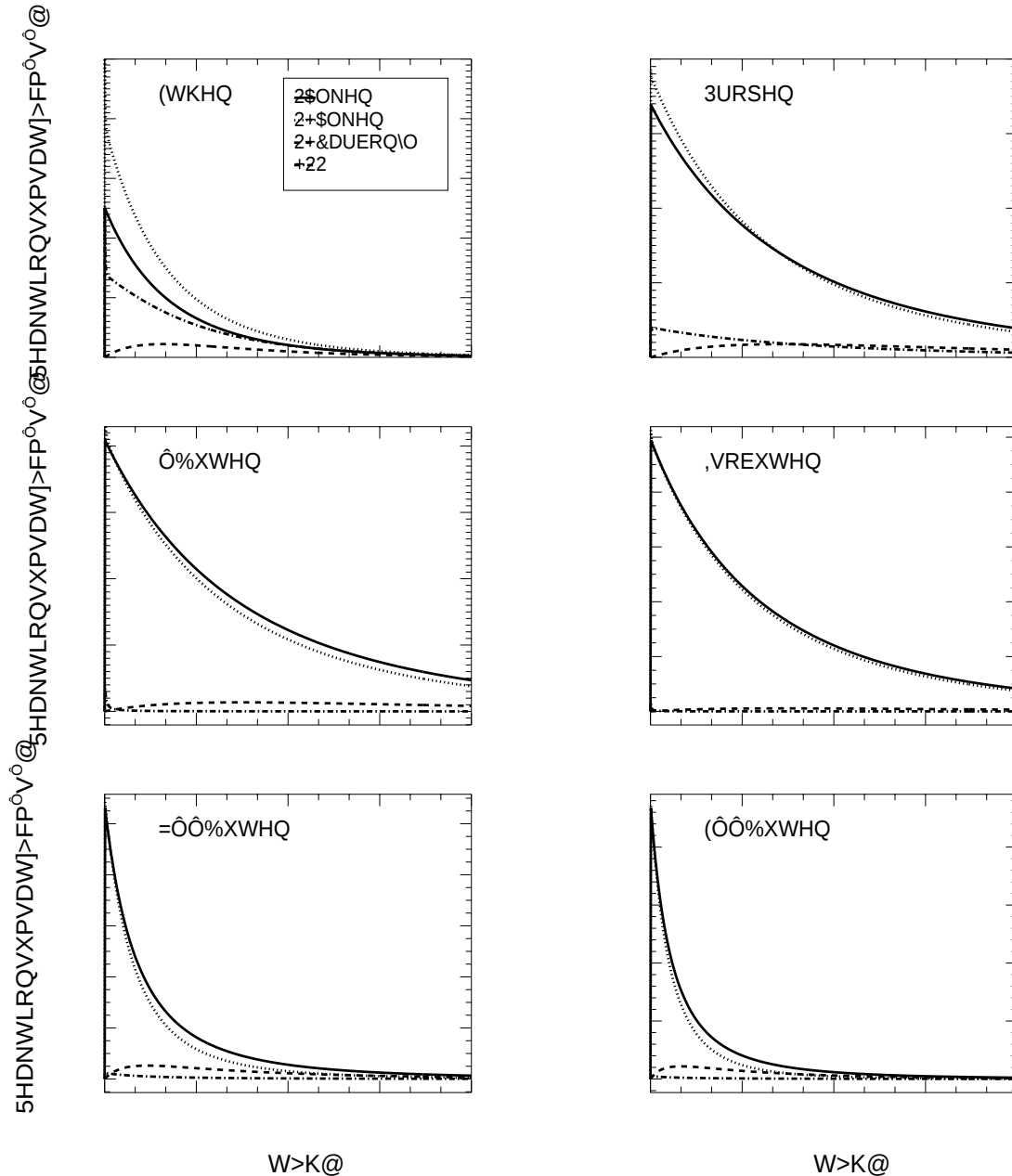


Abbildung 6.2: Mit RACM.1 modellierte Umsätze der OH-Produktionsreaktionen $O_3 + \text{Alken}$ und $HO_2 + O_3$ sowie der OH-Destruktionsreaktionen mit Alken und mit Carbonylverbindungen (HCHO bei Ethen, HCHO und CH_3CHO bei Propen, HCHO und CH_3CH_2CHO bei 1-Buten, HCHO und CH_3COCH_3 bei Isobuten und CH_3CHO bei Z-2- und E-2-Buten). Modellierungen für die Simulationen S_1 - S_6 (s. Tab. 6.4).

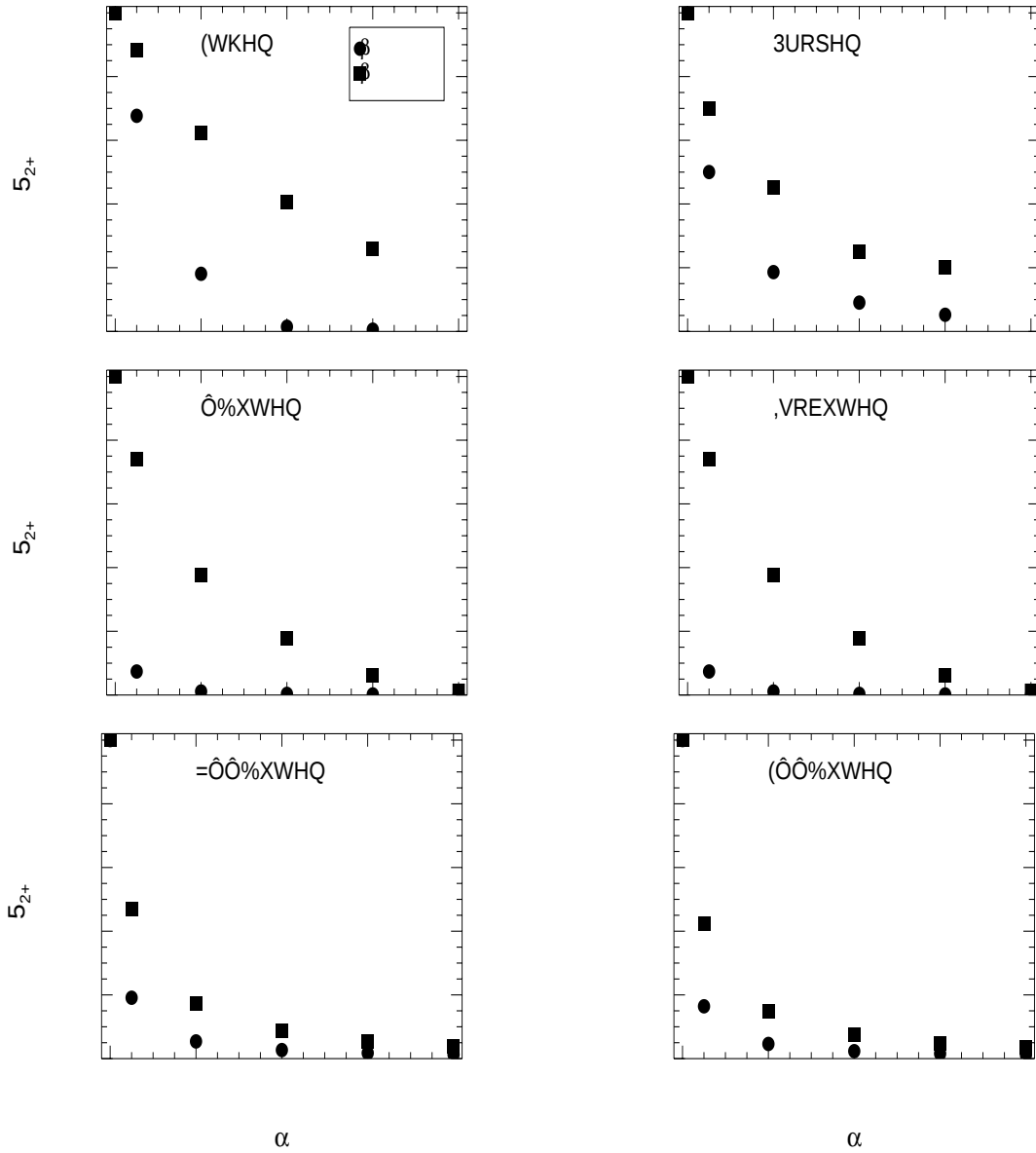


Abbildung 6.3: R_{OH} in Abhängigkeit von α für $\beta = 0.2$ und $\beta = 1.0$. Simulationen mit RACM.1 und den in Tab. 6.4 angegebenen Anfangskonzentrationen.

Die Rezyklierung R_{OH} fällt mit α , was man unmittelbar in Gl. 6.1 erkennen kann. Dagegen wächst R_{OH} mit β . Die β -Abhängigkeit steckt in der HO_2 -Konzentration. Nimmt diese zu, so verliert der α -abhängige Term im Nenner an Bedeutung und R_{OH} geht gegen 1. Wenn es keine direkte OH-Radikalbildung in der Ozonolyse gibt ($\alpha = 0$), dann ist $R_{OH} = 1$ und die gesamte OH-Produktion ist auf die Rezyklierung von HO_2 durch O_3 zurückzuführen. In der Ozonolyse von Ethen werden keine PR1 gebildet. Nur die PR2, die in der Reaktion des Ethens mit den gebildeten OH-Radikalen entstehen, können mit O_3 um HO_2 -Radikale konkurrieren. Daher spielt die Rezyklierung bei kleinen α -Werten eine wichtige Rolle, die in bisherigen α -Bestimmungen häufig übersehen wurde und zu erhöhten α -Werten geführt haben kann. Mit zunehmendem α steigt die PR2-Produktion, so dass

die PR2 effektiver mit O_3 um HO_2 -Radikale konkurrieren. Bei Propen ist dieser Effekt aufgrund der gebildeten Methylperoxiradikale schwächer. Bei allen anderen Alkenen ist die Rezyklierung für beide β -Werte kleiner als bei Ethen und Propen, da die PR1 und PR2 schneller gebildet werden. Zudem entstehen in der Ozonolyse von 1-Buten und Isobuten Ethylperoxi- bzw. Ketoperoxiradikale, die mit HO_2 schneller als Methylperoxiradikale reagieren.

6.2.2 Abschätzung des systematischen Fehlers

Durch Simulationen mit einem umfassenden chemischen Mechanismus (RACM.1) können optimale experimentelle Anfangsbedingungen gefunden werden und das chemische Verhalten des Systems und dessen Unsicherheiten untersucht werden.

Die optimierten Anfangsmischungsverhältnisse von O_3 und den Alkenen liegen im unteren ppbv-Bereich. Unter den optimierten Anfangsbedingungen kann die Reaktion zwischen 10 h (für die reaktiven Substanzen Z-2- und E-2-Buten) und 48 h (für das langsam reagierende Ethen) beobachtet werden, so dass genügend Datenpunkte zur Auswertung zur Verfügung stehen. Während dieser Zeit ist der Reaktionsumsatz groß genug, und die chemischen Verluste der Reaktanten sowie die Produktion stabiler Produkte sind gut messbar.

In den optimierten Szenarien wird OH hauptsächlich durch Ozonolyse gebildet und durch Reaktion mit Alken abgebaut, so dass die Bestimmung der OH-Ausbeute durch Anpassung der modellierten Alken- und O_3 -Konzentrationen an die gemessenen Konzentrationen sehr genau ist. Der systematische Fehler F_α durch die zusätzliche OH-Bildung in der Rezyklierung von HO_2 und die zusätzliche OH-Destruktion in der Reaktion mit den gebildeten Aldehyden und Ketonen ist daher meist klein, hängt aber stark von der OH- und HO_2 -Ausbeute ab und kann vor allem bei niedrigen α -Werten und hohen β -Werten von Bedeutung sein. Bei der Abschätzung des systematischen Fehlers wurden folgende Faktoren berücksichtigt:

- Zusätzliche OH-Produktion in der Reaktion R30: $HO_2 + O_3$
 - Der Fehler $F(k_{R30})$ der Geschwindigkeitskonstante k_{R30} , der nach Literaturangaben 20% beträgt.
 - Der Fehler F_β der HO_2 -Ausbeute, die in dieser Arbeit durch eine geeignetere direkte Methode bestimmt wurde (s. Kapitel 6.3).
- Zusätzliche OH-Destruktion in den Reaktionen $OH + \text{Carbonylverbindungen}$ ⁴
 - Der Fehler $F(k_{\text{Carbonyl}})$ der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, der nach Literaturangaben 25% beträgt.

⁴Der Fehler in der Ausbeute der Carbonylverbindungen wird nicht berücksichtigt, da diese in dieser Arbeit mit einer Genauigkeit besser als 10% bestimmt wurde (s. Kapitel 7.3).

Der systematische Fehler $F_\alpha(\alpha, \beta)$ von α kann somit folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$F_\alpha(\alpha, \beta) = F_1 + F_2 + F_3 \quad (6.3)$$

$$F_1 = R_{OH} \times F(k_{R30}) \quad (6.4)$$

$$F_2 = R_{OH} \times F_\beta \quad (6.5)$$

$$F_3 = C_{OH} \times F(k_{Carbonyl}) \quad (6.6)$$

Tab. 6.5 enthält die mit dieser Gleichung für die OH-Ausbeuten 0.05 und 0.40 bestimmten systematischen Fehler. Die HO₂-Ausbeute wurde auf 1.0 festgelegt, um eine Fehlerobergrenze zu erhalten. Für niedrige Werte von β ist der Fehler kleiner. R_{OH} und C_{OH} entstammen RACM.1-Simulationen, die mit den Anfangsmischungsverhältnissen aus Tab. 6.4 durchgeführt wurden.

Tabelle 6.5: Nach Gleichung 6.3 bestimmte systematische Fehler der OH-Ausbeute für Simulationen mit RACM.1. Anfangsmischungsverhältnisse wie in Tab. 6.4 angegeben. Die Bestimmung erfolgte mit OH-Ausbeuten von 0.05 und 0.40 und mit einer HO₂-Ausbeute von 1.0. Prozentuale Fehlerangaben (1 = 100%).

Substanz	α	R_{OH}	C_{OH}	F_β^1	F_1	F_2	F_3	F_α	$\alpha \times F_\alpha$
Ethen	0.05	0.90	0.05	0.27	0.18	0.24	0.01	0.43	± 0.02
	0.40	0.40			0.08	0.11	0.01	0.20	± 0.08
Propen	0.05	0.70	0.05	0.21	0.14	0.15	0.01	0.30	± 0.02
	0.40	0.25			0.05	0.05	0.01	0.12	± 0.05
1-Buten	0.05	0.75	0.01	0.65	0.15	0.49	0.00	0.64	± 0.03
	0.40	0.20			0.04	0.13	0.00	0.17	± 0.07
Isobuten	0.05	0.75	0.01	0.33	0.15	0.25	0.00	0.40	± 0.02
	0.40	0.20			0.04	0.07	0.00	0.11	± 0.04
Z-2-Buten	0.05	0.45	0.15	0.42	0.09	0.19	0.04	0.31	± 0.02
	0.40	0.10			0.02	0.04	0.04	0.10	± 0.04
E-2-Buten	0.05	0.42	0.15	0.36	0.08	0.15	0.04	0.27	± 0.02
	0.40	0.07			0.02	0.02	0.04	0.08	± 0.03

¹ Fehler der direkten Bestimmung der HO₂-Ausbeute (Tabelle 7.14, Kapitel 7.4).

Der Fehler der HO₂-Ausbeute F_2 bildet den Hauptbeitrag zum systematischen Fehler. Daher kann die Genauigkeit der α -Bestimmung durch eine genauere Bestimmung von β deutlich gesteigert werden. Der Beitrag des Fehlers F_3 ist stets klein. Bei kleinen α -Werten führt ein größerer Rezyklierungsanteil R_{OH} zu einem größeren Gesamtfehler. Für $\alpha = 0.40$ ist $F_\alpha \leq 0.20$.

Wie schon erwähnt, wurde diese indirekte Methode zur Bestimmung der OH-Ausbeute entwickelt. Diese Methode gestattet auch die Bestimmung der HO₂-Ausbeute, der Fehler

ist jedoch wegen des geringen Umsatzes der Reaktion $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ größer als 50%. Die HO_2 -Ausbeute wird wesentlich genauer bestimmt mit der direkten Methode, d.h. durch Messung der HO_2 -Konzentration.

6.3 Direkte Bestimmung der HO_x -Ausbeute

Die Messung der HO_x -Konzentrationen erlaubt eine direkte Bestimmung der HO_2 -Ausbeute, die in der indirekten Methode mit einem großen Fehler behaftet ist, sowie die Überprüfung der mit der indirekten Methode erhaltenen OH-Ausbeuten. Die Anfangsbedingungen müssen folgenden Anforderungen genügen:

- OH- und HO_2 -Konzentrationen, die über den jeweiligen Nachweisgrenzen des HO_x -Messverfahrens liegen.
- Verwendung atmosphärischer Konzentrationen von O_3 und Alken.

Zur Optimierung wurde RACM.1 eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass messbare OH-Konzentrationen in dem untersuchten unteren Konzentrationsbereich der Reaktanten nur für Z-2- und E-2-Buten auftreten.

Da für OH- und HO_2 -Radikale der stationäre Zustand sehr schnell erreicht wird (Abb. 6.4), genügt eine kurze Experimentdauer. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurden die Experimente mit einem Überschuss an O_3 gestartet. Die nach den obigen Kriterien optimierten Anfangsmischungsverhältnisse betrugen 100 ppbv für O_3 und 14 ppbv für die Alkene. Unter diesen Bedingungen waren die Alkene nach 2 h vollständig abgereagert. Die Reaktion wurde über 1 h verfolgt.

Tabelle 6.6: Anfangsmischungsverhältnisse von Alken und O_3 , OH- und HO_2 -Ausbeuten, Lebensdauer $\tau(0)$ des Alkens bezüglich der Ozonolyse zur Zeit $t = 0$ und OH- und HO_2 -Konzentrationen im stationären Zustand. Alle Simulationen erfolgten mit RACM.1, die Werte von α und β wurden modifiziert. Die Nachweisgrenze der LIF beträgt $0.8 \cdot 10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ für OH und $0.1 \cdot 10^8 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ für HO_2 .

Substanz	[Alken(0)] ppbv	[$\text{O}_3(0)$] ppbv	α	β	$\tau(0)$	OH/ 10^6 $\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{HO}_2/10^8$ $\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3}$
Ethen	100	14	0.20	0.20	64.7 h	0.08	0.3
Propen	100	14	0.40	0.20	10.2 h	0.29	1.2
1-Buten	100	14	0.40	0.20	10.7 h	0.20	0.9
Isobuten	100	14	0.40	0.20	9.1 h	0.15	1.0
Z-2-Buten	100	14	0.40	0.20	49 min	1.60	3.5
			0.60	0.20		2.30	2.9
E-2-Buten	100	14	0.40	0.20	32 min	2.00	4.0
			0.60	0.20		2.90	3.3

Tab. 6.6 enthält die Anfangsmischungsverhältnisse von Alken und O_3 , die in den Simulationen verwendeten OH- und HO_2 -Ausbeuten, die Lebensdauer $\tau(0)$ des Alkens

bezüglich der Ozonolyse zur Zeit $t=0$ und die unter diesen Bedingungen erreichten OH- und HO₂-Konzentrationen im stationären Zustand. Alle Simulationen erfolgten mit RACM.1. Abb. 6.4 zeigt den modellierten Zeitverlauf der OH- und HO₂-Konzentrationen für Propen unter den in Tab. 6.6 angegebenen Bedingungen. Die OH- und HO₂-Konzentrationen erreichen innerhalb von drei Minuten ihre stationären Werte.

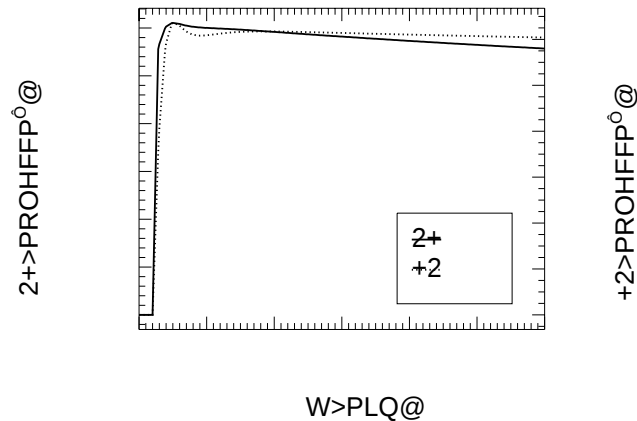


Abbildung 6.4: Zeitverlauf der modellierten OH-Konzentration und HO₂-Konzentration für Propen unter den in Tab. 6.6 angegebenen Bedingungen. Simulation mit RACM.1.

Die Zeitauflösung der Gaschromatographie (50 min) reicht nicht aus, um Alken-Messungen durchzuführen. Aufgrund des großen O₃-Überschusses erhält man in der O₃-Messung nur eine sehr kleine relative Signaländerung, die sich ebenfalls für die Auswertung nicht eignet. Unter diesen Bedingungen erhält man verwertbare Daten ausschließlich aus der Messung der HO_x-Konzentrationen. Für alle Alkene wurden gut messbare HO₂-Konzentrationen erreicht. OH konnte nur bei Z-2- und E-2-Buten nachgewiesen werden. Um die HO_x-Wasserabhängigkeit zu überprüfen, wurden die Experimente unter trockenen und feuchten Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 6.7: Umsatz-Analyse nach 30 min der OH-Produktions- und Destruktionsreaktionen in der Ozonolyse von 100 ppbv Propen mit 14 ppbv O₃. Simulation mit RACM.1 mit OH-Ausbeute $\alpha = 0.40$ und HO₂-Ausbeute $\beta = 1.00$.

	Reaktion	Umsatz [cm ⁻³ s ⁻¹]	Prozent
OH-Produktion	O ₃ + Propen	$5.82 \cdot 10^5$	53%
	HO ₂ + O ₃	$5.10 \cdot 10^5$	47%
OH-Destruktion	OH + Propen	$7.33 \cdot 10^5$	67%
	OH + HCHO	$1.90 \cdot 10^5$	17%
	OH + CH ₃ CHO	$1.66 \cdot 10^5$	16%

Die OH-Ausbeute wird durch Anpassung der mit RACM.1 modellierten OH-Konzentrationen an die gemessenen OH-Konzentrationen bestimmt. Für die direkte Bestimmung der OH-Ausbeute aus der OH-Messung gelten die gleichen Überlegungen wie für die indirekte Bestimmung. Bei niedrigeren Alken- und höheren O₃-Konzentrationen ist der Anteil

unerwünschter OH-Produktions- und Destruktionsreaktionen größer als bei der indirekten Methode (Tabelle 6.7). Der Fehler durch Modellannahmen ist daher größer als in der indirekten Methode. Zudem übersteigt der absolute Fehler der LIF-OH-Messung den absoluten Fehler der O₃- und Alken-Messung. Daher ist die indirekte Bestimmung der OH-Ausbeute aus O₃- und Alken-Messungen genauer als die direkte Bestimmung aus OH-Messungen.

Die HO₂-Ausbeute wird ebenfalls durch Anpassung der mit RACM.1 modellierten Konzentrationen an die gemessenen Konzentrationen bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der korrekten Beschreibung der HO₂-Produktions- und Destruktionsreaktionen ab. Tabelle 6.8 enthält eine Umsatzanalyse des optimierten Szenarios. Mehr als 90% der HO₂-Radikale werden direkt mit einer Ausbeute β in der Ozonolyse gebildet. HO₂ wird durch Reaktion mit PR1, PR2 und O₃ und durch Selbstreaktion abgebaut. Die HO₂-Selbstreaktion wird durch Wasser beschleunigt. Dies führt jedoch kaum zu Änderungen in der HO₂-Bilanz. Die schnellen Reaktionen mit Peroxiradikalen ($k \approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

Tabelle 6.8: Umsatz-Analyse nach 30 min der HO₂-Produktions- und Destruktionsreaktionen in der Ozonolyse von 100 ppbv Propen mit 14 ppbv O₃. Simulation mit RACM.1 mit OH-Ausbeute $\alpha = 0.40$ und HO₂-Ausbeute $\beta = 1.00$. MO2 sind primär gebildeten Peroxiradikale, OLTP sind sekundären Peroxiradikale.

	Reaktion	Umsatz [cm ⁻³ s ⁻¹]	Prozent
HO ₂ -Produktion	O ₃ + Propen	$1.46 \cdot 10^6$	93%
	MO2 + MO2	$9.40 \cdot 10^3$	1%
	OLTP + MO2	$9.32 \cdot 10^4$	6%
HO ₂ -Destruktion	HO ₂ + HO ₂	$9.13 \cdot 10^4$	6%
	HO ₂ + O ₃	$5.11 \cdot 10^5$	33%
	HO ₂ + MO2	$2.02 \cdot 10^5$	13%
	HO ₂ + OLTP	$7.32 \cdot 10^5$	48%

bilden den Hauptanteil der HO₂-Destruktion und bestimmen damit den systematischen Fehler bei der Ermittlung von β . Diesen kann man durch die Berechnung von β für zwei Grenzfälle abschätzen:

- β -Obergrenze (maximale Peroxiradikal-Produktion):
 - maximale Ausbeute an primären Peroxiradikalen PR1: $\gamma = 1$
 - maximale Ausbeute an sekundären Peroxiradikalen PR2: Diese entstehen in der Reaktion der Alkene mit den gebildeten OH-Radikalen. Ihre größte Ausbeute entspricht daher der höchsten OH-Ausbeute ($\alpha = \text{max}$, Obergrenze der mit der indirekten Methode bestimmten OH-Ausbeute).
- β -Untergrenze (minimale Peroxiradikal-Produktion):
 - minimale Ausbeute an primären Peroxiradikalen PR1: $\gamma = 0$

- minimale Ausbeute an sekundären Peroxiradikale PR2: kleinste OH-Ausbeute ($\alpha = \min$, Untergrenze der mit der indirekten Methode bestimmten OH-Ausbeute).

6.4 Experimentdurchführung

Vor Beginn eines Experiments wurde die Kammer gespült, bis die Konzentrationen von O_3 , NMKW, CO und NO_x unter den Nachweisgrenzen der Messgeräte lagen. Wenn das Experiment unter trockenen Bedingungen verlaufen sollte, wurde die Vorspülung fortgesetzt, bis der Wasserdampf-Partialdruck unter 0.1 hPa gefallen war (niedrigste erreichbare Kammerfeuchtigkeit).

Die Injektion der Alkene in den Experimentfluss erfolgte durch Schaltung eines 6-Wege-Ventils mit Edelstahlschleifen geeigneter Volumina: 6×1 ml bei Z-2- und E-2-Buten (~ 20 ppbv), 4×4 ml bei Propen, 1-Buten und Isobuten (~ 50 ppbv) und 1×50 ml bei Ethen (~ 200 ppbv). Um für die Experimente mit CO ein CO-Mischungsverhältnis von ~ 500 ppmv in der Kammer zu erzielen, wurde dem Experimentfluss ein CO-Fluss von $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ über 7 min hinzugefügt. Eine ausführliche Beschreibung der Injektionssysteme sowie der O_3 - und H_2O -Dosierungssysteme befindet sich im Kapitel 3.1.

Bei den Experimenten mit erhöhter Feuchtigkeit wurde als erstes das Wasser zugeführt, bis der gewünschte Feuchtegrad erreicht war. Für die Wasserzugabe wurden 30-60 min benötigt. In diesen Experimenten wurden keine störenden, vom Wasser verursachten NO_x oder NMKW-Blindwerte beobachtet. Anschließend wurden das jeweilige Alken, O_3 und gegebenenfalls CO zugegeben. Die O_3 - und Alken-Zudosierungsreihenfolge hatte keinen Einfluss auf das Experiment. Der Radikalabfänger CO wurde jedoch vor dem zweiten Reaktanten zugegeben, um beim Reaktionsstart die sich bildenden OH-Radikale sofort abzufangen.

Eine Zusammenstellung der durchgeführten Experimente mit Angabe der zugegebenen Reaktanten, der Anfangsmischungsverhältnisse, der Zugabezeiten und der jeweiligen Experimentdauer befindet sich im Anhang G.

Die Experimente zur indirekten Bestimmung der OH-Ausbeute werden im Folgenden durch einen Code abgekürzt, der die Bezeichnung der Substanz, die Randbedingungen und eine optionale Experimentnummer enthält. Jeder Substanz wird eine Zahl zugeordnet: 1 = Ethen, 2 = Propen, 3 = 1-Buten, 4 = Isobuten, 5 = Z-2-Buten, 6 = E-2-Buten. Die experimentellen Randbedingungen werden durch Buchstaben gekennzeichnet: a = trocken (≈ 100 ppmv H_2O), ohne CO; b = feucht (≥ 2000 ppmv H_2O), ohne CO; c = trocken, mit etwa 500 ppmv CO; d = feucht, mit etwa 500 ppmv CO. Sollte das Experiment mehrfach durchgeführt worden sein, wird ihm eine zweite Zahl zugeordnet, die der Nummer des Experiments entspricht. Bei allen Experimenten wurde der Konzentrationsverlauf von O_3 , NMKW, HCHO und gegebenenfalls CH_3CHO gemessen. Die hier angegebenen Anfangswerte stellen die Mischungsverhältnisse von O_3 und den Alkenen unmittelbar nach der Zugabe dar. Da die Durchmischung einige Minuten beansprucht (s. Kapitel 5.2), wurden die Anfangskonzentrationen von O_3 und den Alkenen aus ihren späteren Konzentrations-

verläufen extrapoliert. Der Vergleich der experimentellen Datenverläufe mit modellierten Datenverläufen zeigt, dass die Anfangsmischungsverhältnisse genauer als 0.2 ppbv bestimmt werden können. Abb. 6.5 zeigt ein typisches Beispiel für ein derartiges Experiment mit Messung der Mischungsverhältnisse von Alken, O₃, CO, HCHO und CH₃CHO.

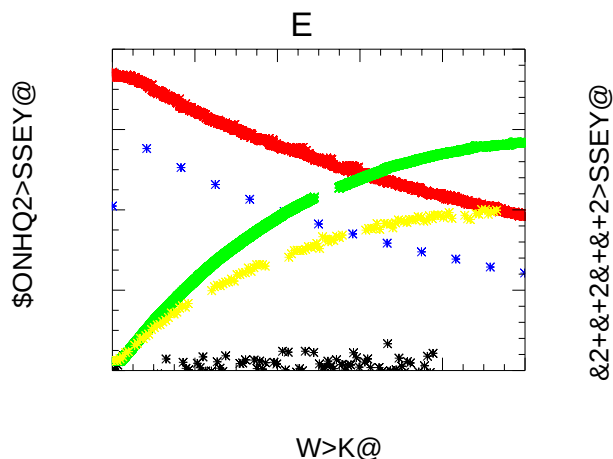


Abbildung 6.5: Mischungsverhältnisse von Alken (blau), O₃ (rot), CO (schwarz), HCHO (grün) und CH₃CHO (gelb) im Experiment 2b2 (Propen mit feuchter, synthetischer Luft).

Für die Experimente mit HO_x-Messungen wird eine ähnliche Nomenklatur mit römischen Zahlen verwendet. In diesen Experimenten wurde OH-, HO₂ und O₃ gemessen. Aufgrund der kurzen Experimentdauer (s. Kapitel 6.3) und der geringen Zeitauflösung der Gaschromatographie (50 min) konnten Alken-Messungen nicht durchgeführt werden. Das Alken-Anfangsmischungsverhältnis wird aus dem Volumen der Injektionsschleife berechnet. Der Fehler dieser Abschätzung entspricht der Reproduzierbarkeit der Anfangsmischungsverhältnisse der mit der gleichen Schleife injizierten Alkene aus der ersten Experimentreihe. Das O₃-Anfangsmischungsverhältnis wird wie bei den indirekten Experimenten bestimmt.

Kapitel 7

Ergebnisse und Diskussion

7.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Für die Ozonolyse-Reaktion $O_3 + \text{Alken} \rightarrow \text{Produkte}$ gilt:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k[O_3][\text{Alken}] \quad (7.1)$$

$$\frac{d[\text{Alken}]}{dt} = -k[O_3][\text{Alken}] \quad (7.2)$$

Bei der Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion muss berücksichtigt werden, dass im Allgemeinen die Anfangskonzentrationen der Reaktanten nicht übereinstimmen, d.h. $[\text{Alken}(0)] \neq [O_3(0)]$, und es gilt:

$$[O_3(t)] - [\text{Alken}(t)] = [O_3(0)] - [\text{Alken}(0)] = K \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Alken}]}{dt} &= -k(K + [\text{Alken}])[\text{Alken}] \\ &= -kK[\text{Alken}] - k[\text{Alken}]^2 \end{aligned} \quad (7.4)$$

Die Reaktion folgt also einer gemischten Kinetik erster und zweiter Ordnung. Nur wenn die Anfangskonzentrationen der beiden Reaktanten gleich sind, d.h. $[\text{Alken}(0)] = [O_3(0)]$ und $K = 0$, ist die Reaktion ausschließlich zweiter Ordnung, und es gilt:

$$\frac{d[\text{Alken}]}{dt} = -k[\text{Alken}]^2 \quad (7.5)$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse erfolgt in den Experimenten mit CO im Überschuss. Nach Zugabe von 500 ppmv reagiert OH mehr als 100-fach schneller mit CO als mit den Alkenen. Dadurch wird gewährleistet, dass über 95% der gebildeten OH-Radikale durch CO abgefangen werden. Das Alken wird dann ausschließlich durch Ozonolyse abgebaut. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus dem

Alkenabbau wurden zwei Auswertungsmethoden verwendet. Bei der graphischen Methode wird von dem Alkenabbau die Verdünnung abgezogen. Die Geschwindigkeitskonstante wird durch graphische Anpassung des Ozonolyse-Umsatzes an den so korrigierten chemischen Alkenverlust bestimmt. Bei der χ^2 -Methode erfolgt die Bestimmung durch Anpassung der modellierten Alken-Konzentrationen an die gemessenen Alken-Konzentrationen durch χ^2 -Minimierung.

7.1.1 Graphische Methode

Zuerst wird der chemische Abbau von O_3 und Alken von den Verlusten durch Verdünnung abgetrennt. Der chemische Umsatz der Substanz X ist:

$$\Delta[X]_c = \Delta[X]_e - \Delta[X]_d \quad (7.6)$$

$\Delta[X]_c$: Umsatz der Substanz X durch chemische Reaktionen

$\Delta[X]_d$: Umsatz der Substanz X durch Verdünnung

$\Delta[X]_e$: gemessener Umsatz der Substanz X

Bei der Ozonolyse handelt es sich um einen Prozess zweiter Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_R . Die Verdünnung folgt dagegen einer Kinetik erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_d , die dem Verhältnis von Experimentfluss und Kammervolumen (F_e/V) entspricht (s. Kapitel 5.3). Die Gesamtkinetik ist also komplex und analytisch nicht einfach zu lösen. Daher wurde eine numerische Lösung des Problems angestrebt. Als Zeitintervall wurde 5 s gewählt. Dies entspricht der Zeitauflösung der O_3 -Messung. Alle anderen experimentellen Daten, wie z.B. Temperatur, Fluss, Wasserkonzentration und insbesondere Alkenkonzentrationen, besitzen schlechtere Zeitaufösungen. Um Zwischenwerte mit ebenfalls 5 s Abstand zu gewinnen, wurden Dateninterpolationen mit kubischen Splines vorgenommen. Die Zulässigkeit dieses Verfahrens muss für die schlecht aufgelösten Alken-Daten insbesondere bei den schnell reagierenden Z-2- und E-2-Buten geprüft werden. Dazu wurde die Ozonolyse von Z-2-Buten mit einer Schrittweite von 50 min (Zeitauflösung der Gaschromatographie) und der von *Atkinson* (1997) empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten simuliert. Es stellte sich heraus, dass die Abweichung der so erzeugten Alken-Sollwerte von den interpolierten Daten kleiner als 1% ist. Vor der weiteren Bearbeitung wird das Rauschen der hochaufgelösten O_3 -Messung durch eine gleitende Mittelwertbildung über 1800 s reduziert. Von den auf diese Weise gewonnenen Daten im 5 s-Abstand wird die Verdünnung wie folgt subtrahiert:

$$\begin{aligned} \Delta[X]_c &= \Delta[X]_e - \Delta[X]_d \\ &= [X(t_i)] - [X(t_{i-1})] - [X(t_{i-1})] \cdot \exp^{-\frac{\Delta t \cdot F_e(t_{i-1})}{V}} + [X(t_{i-1})] \\ &= [X(t_i)] - [X(t_{i-1})] \cdot \exp^{-\frac{\Delta t \cdot F_e(t_{i-1})}{V}} \end{aligned} \quad (7.7)$$

$[X(t_i)]$: Mischungsverhältnis der Substanz X zum Zeitpunkt t_i [ppbv]
 $[X(t_{i-1})]$: Mischungsverhältnis der Substanz X zum Zeitpunkt t_{i-1} [ppbv]
 $F_e(t_{i-1})$: Experimentfluss zum Zeitpunkt t_{i-1} [m³s⁻¹]
 V : Kammervolumen [m³]

Der akkumulierte chemische Umsatz einer Substanz X zum Zeitpunkt t ist:

$$\Delta[X]_c = \int_0^t \left(\frac{d[X]}{dt} \right)_c dt \quad (7.8)$$

Für eine Reaktion zweiter Ordnung:



mit der Geschwindigkeitskonstanten k_R , ist der akkumulierte Reaktionsumsatz zur Zeit t gegeben durch:

$$U_c(t) = - \int_0^t k_R \cdot [A]_c [B]_c \cdot dt \quad (7.9)$$

Unter der Annahme, dass O₃ und das jeweilige Alken nur durch die Ozonolyse abgebaut werden und in keinem anderen Prozess gebildet werden, gilt:

$$U_c(t) = \Delta[O_3]_c = \Delta[\text{Alken}]_c \quad (7.10)$$

In Abwesenheit von OH-Radikalen wird das Alken ausschließlich durch O₃ abgebaut, so dass $U_c(t) = \Delta[\text{Alken}]_c$. Dadurch kann die Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse $k_{R,e}$ bestimmt werden:

$$k_{R,e} = \frac{\Delta[\text{Alken}]_c}{- \int_0^t [O_3]_c [\text{Alken}]_c \cdot dt} \quad (7.11)$$

In der Praxis wird das Integral durch die Summe über die 5 s-Zeitintervalle ersetzt. Die Geschwindigkeitskonstante wird direkt aus der Darstellung der Umsätze durch Anpassung von U_c an $\Delta[\text{Alken}]_c$ bestimmt (s. Abb. 7.1). Die neu bestimmten Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich von den Literaturdaten um den Faktor F(k), um den U_c in den Experimenten mit CO (mit und ohne H₂O) korrigiert werden muss, um mit $\Delta[\text{Alken}]_c$ übereinzustimmen (Tab. 7.1).

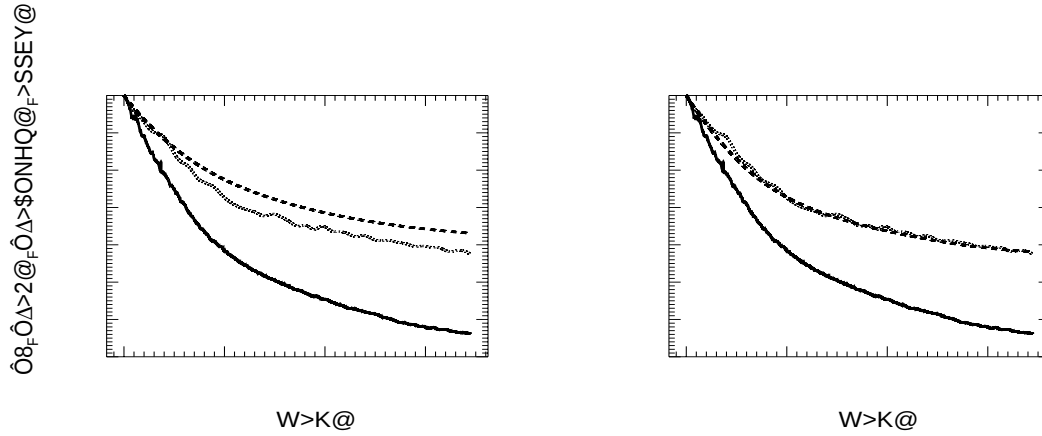


Abbildung 7.1: U_c (gestrichelt), $\Delta[O_3]_c$ (durchgezogen) und $\Delta[Alken]_c$ (gepunktet) im Experiment 1c (Ethen: mit CO, ohne H_2O). Links wurde U_c mit der von Atkinson (1997) empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Um U_c mit $\Delta[Alken]_c$ in Übereinstimmung zu bringen, muss diese Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 1.09 korrigiert werden (rechts).

Tabelle 7.1: Aus den Ozonolyse-Experimenten mit Zugabe von CO bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse, ausgedrückt als Skalierungsfaktor zu den in der Literatur empfohlenen Werten. Der angegebene Fehler entspricht der Streuung der Ergebnisse aller Experimente mit CO.

Substanz	k [$\text{cm}^3\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$] <i>Atkinson</i> (1997)	Experiment	$F(k)$	$F(\bar{k})$
Ethen	$9.14^{+3.13}_{-2.33} \cdot 10^{-15} e^{\frac{(-2580 \pm 71)K}{T}}$	1c	1.09	1.12 ± 0.03
		1d	1.15	
Propen	$5.51 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1878K}{T}}$	2c	1.00	1.08 ± 0.08
		2d	1.15	
1-Buten	$3.36 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1744K}{T}}$	3c	1.00	1.05 ± 0.05
		3d	1.1	
Isobuten	$2.70 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1632K}{T}}$	4c	0.95	1.03 ± 0.08
		4d	1.1	
Z-2-Buten	$3.22 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-968K}{T}}$	5c1	1.12	1.07 ± 0.05
		5c2	1.03	
		5d	1.09	
E-2-Buten	$6.64 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1059K}{T}}$	6c1	1.18	1.24 ± 0.06
		6c2	1.30	
		6d	1.25	

7.1.2 χ^2 -Minimierung

Bei dieser Methode werden die Geschwindigkeitskonstanten im Modell variiert, bis die beste Übereinstimmung zwischen den in den Experimenten mit CO modellierten Alken-

Konzentrationen und den gemessenen Alken-Konzentrationen erreicht wird. Das Kriterium zur Optimierung ist die Minimierung der χ^2 -Abweichung zwischen beiden Konzentrationsreihen. Die χ^2 -Abweichung für eine Substanz X wird gegeben durch:

$$\chi^2(X) = \sum_i \left(\frac{[X]_i^e - [X]_i^{mod}}{\sigma(X)} \right)^2 \quad (7.12)$$

$$\chi_n^2(X) = \frac{1}{n(X)} \cdot \chi^2(X) \quad (7.13)$$

$[X]_i^e$: gemessene Konzentration der Substanz X

$[X]_i^{mod}$: modellierte Konzentration der Substanz X

$\sigma(X)$: Standardabweichung der Messung der Substanz X

$\chi_n^2(X)$: normiertes χ^2

$n(X)$: Anzahl der experimentellen Daten für die Substanz X

$\sigma(\text{Alken})$ war über den gesamten Messbereich konstant und betrug 0.13 ppbv. Wenn die experimentellen Alken-Konzentrationen mit ihren modellierten Konzentrationen übereinstimmen und die Standardabweichungen der Messungen richtig bestimmt worden sind, so wird folgendes Minimum im statistischen Mittel erreicht:

$$\chi_n^2(\text{Alken}) = 1 \quad (7.14)$$

Die Modellierungen erfolgten mit RACM.1, in das die in Tab. 7.2 enthaltenen Randbedingungen implementiert wurden.

Tabelle 7.2: Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in RACM.1 verwendete Randbedingungen. Für Temperatur, Experimentfluss und Wasserkonzentration wurden Messwerte verwendet.

T	: gemessen
P	: 1 bar
Experimentfluss	: gemessen
Kammervolumen	: $268 \pm 25 \text{ m}^3$
$[\text{H}_2\text{O}]$	: gemessen

Die χ^2 -Methode benötigt einen großen Rechenaufwand, sie ist aufwendiger als die oben beschriebene graphische Methode. Im Kapitel 7.2.1 wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der χ^2 -Minima ausführlich beschrieben. Die Methode hat den großen Vorteil, dass das Modell die Verdünnung direkt berücksichtigt, so dass keine Interpolation oder sonstige Bearbeitung der experimentellen Daten notwendig ist. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der gleichzeitigen Optimierung mehrerer Parameter.

Abb. 7.2 zeigt eine χ^2 -Isoliniendarstellung für das Experiment 1c (Ethen: mit CO, ohne H₂O). Dargestellt ist die gleichzeitige Variation der Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse (als Skalierungsfaktor des Wertes von *Atkinson* (1997) ausgedrückt) und des

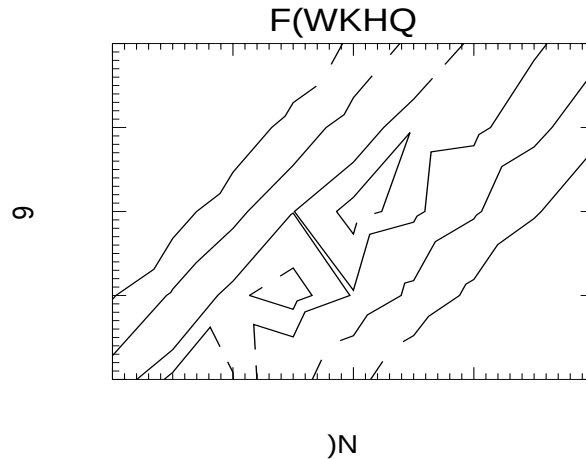


Abbildung 7.2: $\chi_n^2(\text{Ethen})$ in Abhängigkeit von $F(k)$ und V für Experiment 1c (Ethen: mit CO, ohne H_2O). $n(\text{Ethen})$ beträgt 40 Datenpunkte. Die Schrittweite beträgt 0.05 bei $F(k)$ und 10 bei V .

Kammervolumens, von dem die Verdünnungsgeschwindigkeit abhängt. Es wird kein globales Minimum in χ^2 erreicht. Man erkennt eine talförmige Struktur, in der zu jedem V ein geeignetes $F(k)$ gefunden werden kann, so dass χ^2 minimal wird. Dies beweist, dass in diesem Experiment die Parameter V und $F(k)$ korreliert sind und deshalb nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können: ein größeres Kammervolumen führt zu einer langsameren Abnahme der Alkenkonzentration, die durch eine größere Geschwindigkeitskonstante kompensiert wird. Für das im Kapitel 5.3 bestimmte Kammervolumen von $268 \pm 25 \text{ m}^3$ ergibt sich ein Skalierungsfaktor in der Geschwindigkeitskonstante von $F(k) = 1.00 \pm 0.10$, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem graphisch bestimmten Wert übereinstimmt. Für alle anderen Alkene ist der Umsatz der Verdünnung im Vergleich

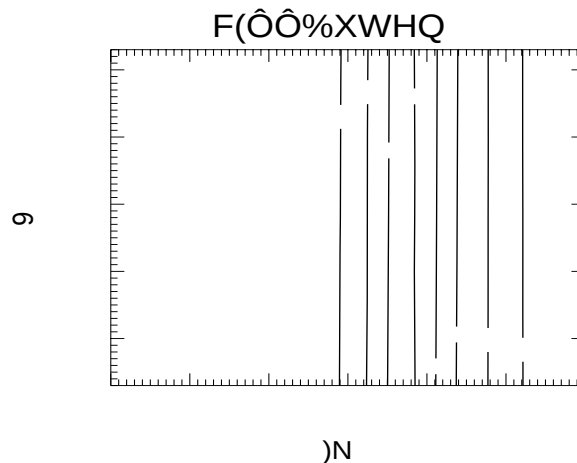


Abbildung 7.3: $\chi_n^2(\text{E-2-Buten})$ in Abhängigkeit von $F(k)$ und V für Experiment 6c2 (E-2-Buten: mit CO, ohne H_2O). $n(\text{E-2-Buten})$ beträgt 11 Datenpunkte.

zum Ozonolyse-Umsatz vernachlässigbar. In diesen Fällen ist $F(k)$ unabhängig von V . Abb. 7.3 zeigt die χ^2 -Isoliniendarstellung in einem Experiment mit CO und E-2-Buten.

Hier beträgt $F(k) = 1.20$ in guter Übereinstimmung mit dem graphisch bestimmten Wert. Tabelle 7.3 enthält die mit der χ^2 -Methode bestimmten Skalierungsfaktoren $F(k)$.

Tabelle 7.3: Aus den Experimenten mit Zugabe von CO durch Minimierung von χ^2 bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse, ausgedrückt als Skalierungsfaktor zu den in der Literatur empfohlenen Werten. Der angegebene Gesamtfehler setzt sich aus dem Fehler der Einzelexperimente und aus der Standardabweichung der für eine Substanz mehrfach durchgeführten Experimente zusammen.

Substanz	Experiment	$F(k)$	$\overline{F(k)}$
Ethen	1c	1.00 ± 0.10	1.08 ± 0.22
	1d	1.15 ± 0.20	
Propen	2c	0.95 ± 0.05	1.05 ± 0.12
	2d	1.15 ± 0.05	
1-Buten	3c	0.95 ± 0.05	1.00 ± 0.09
	3d	1.05 ± 0.05	
Isobuten	4c	0.90 ± 0.05	0.98 ± 0.11
	4d	1.05 ± 0.05	
Z-2-Buten	5c1	1.05 ± 0.05	1.03 ± 0.09
	5c2	1.00 ± 0.05	
	5d	1.05 ± 0.05	
E-2-Buten	6c1	1.25 ± 0.05	1.25 ± 0.08
	6c2	1.20 ± 0.05	
	6d	1.30 ± 0.05	

Für fast alle Alkene ist $F(k)$ unabhängig von V . Der Fehler von $F(k)$ entspricht der Schrittweite 0.05 mit der $F(k)$ variiert wird. Da $F(k)$ bei Ethen vom Kammervolumen abhängt, muss bei Ethen zusätzlich der Fehler von V berücksichtigt werden. Die so bestimmten Skalierungsfaktoren stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Skalierungsfaktoren der graphischen Anpassung überein. Die hier bestimmten Geschwindigkeitskonstanten weichen, mit Ausnahme von E-2-Buten, weniger als 20% von den Literaturwerten ab. Für E-2-Buten beträgt die Abweichung vom empfohlenen Literaturwert 25%, sie liegt aber noch innerhalb der in der Literatur angegebenen Fehlergrenzen ($\leq 25\%$ für alle Substanzen). Die für Ethen, Propen, Z-2- und E-2-Buten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind größer als die von *Atkinson* (1997) empfohlenen Werte. Die meisten der Literatur-Bestimmungen sind relativ zu einem Bezugsalken durchgeführt worden (s. Kapitel 2.7). Dies könnte die Ursache für die systematischen Abweichungen dieser vier Alkene sein. Die Literaturwerte werden in der Regel bereits als Obergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten betrachtet, da unbekannte Senken der gemessenen Substanzen möglich und in jedem Fall wahrscheinlicher als Quellen sind.

Der zeitliche Verlauf des Residuums der mit den optimierten Geschwindigkeitskonstanten modellierten Konzentrationen dient der Beurteilung der Güte einer so bestimmte

Geschwindigkeitskonstante. Das Residuum $\text{res}(X)$ einer Substanz X ist gegeben durch:

$$\text{res}(X) = [X]_i^e - [X]_i^{\text{opt}} \quad (7.15)$$

$[X]_i^{\text{opt}}$: mit den optimierten Parametern modellierte Konzentration der Substanz X

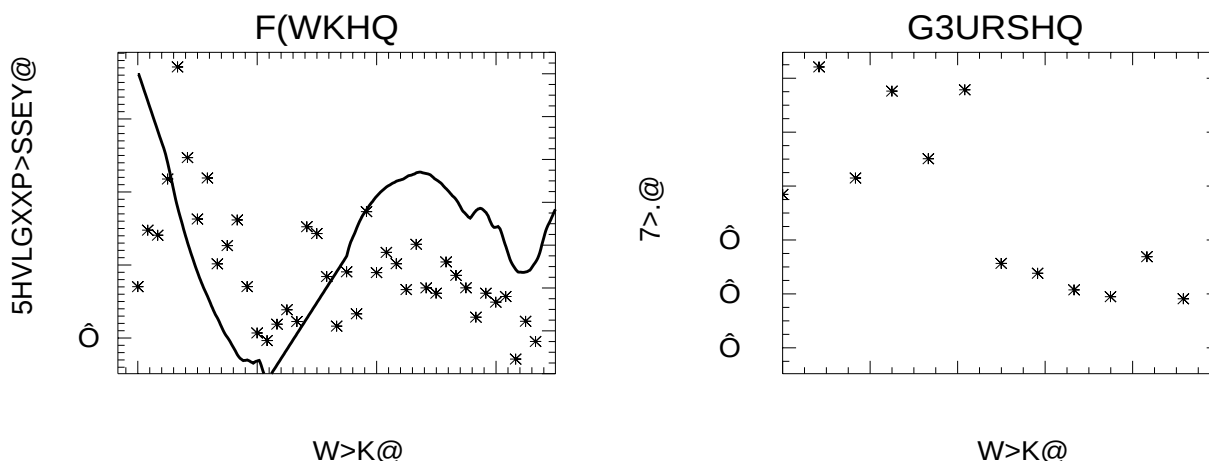


Abbildung 7.4: Alken-Residuen in den Experimenten 1c und 2d. Temperaturverlauf für Experiment 1c.

Abb. 7.4 zeigt die Residuen der Anpassungen des modellierten Alken-Konzentrationsverlaufs an die gemessenen Alken-Konzentrationen für die Experimente 1c (Ethen: mit CO, ohne H₂O) und 2d (Propen: mit CO, mit H₂O). Die Modellierungen erfolgten mit den in Tab. 7.3 angegebenen Skalierungsfaktoren der Geschwindigkeitskonstanten. Bei Ethen erkennt man eine Korrelation des Residuums mit der Temperatur. Im Verlauf des Experiments hat sich die Temperatur um etwa 10°C geändert. Aufgrund des großen exponentiellen Arrhenius-Terms reagiert die Geschwindigkeit der Ozonolyse bei Ethen besonders empfindlich auf Temperaturschwankungen. Die beobachtete Korrelation könnte deshalb auf eine Abweichung der tatsächlichen Temperaturabhängigkeit von der in der Literatur angegebenen und hier zur Modellierung verwendeten Temperaturabhängigkeit hindeuten [Atkinson (1997)]. Der Effekt ist jedoch zu klein, um eine endgültige Aussage treffen zu können. Diese Korrelation könnte beispielsweise auch durch eine Temperaturabhängigkeit des Massenflussreglers zur Einstellung des Verdünnungsflusses erklärt werden. Bei allen anderen Substanzen wurde keine systematische Variation im Residuum beobachtet. Da der Zeitverlauf der Alken-Konzentrationen bei allen Alkenen mit den hier bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sehr gut wiedergegeben wird, sind zusätzliche, nicht berücksichtigte Alken-Verlustpfade höchst unwahrscheinlich. Dazu müsste der kinetische Verlauf derartiger Verluste identisch zu dem der Ozonolyse sein. Diese Tatsache ist für diese Arbeit von großer Bedeutung, da sie die vollständige Charakterisierung des Reaktiosystems aus Kapitel 6.1 beweist.

7.2 Bestimmung der HO_x-Ausbeute aus der O₃- und Alken-Bilanz

7.2.1 Datenauswertung und Ergebnisse

Zur Ermittlung der HO_x-Ausbeute wurde eine modifizierte RACM-Version verwendet, die im Folgenden als RACM.2 bezeichnet wird. RACM.2 unterscheidet sich von der im Kapitel 6.2.1 beschriebenen RACM.1-Version lediglich durch die Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse-Reaktionen der untersuchten Alkene: in RACM.2 werden die im vorigen Kapitel bestimmten skalierten Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Für die Simulationen werden die in Tab. 7.4 angegebenen Randbedingungen eingesetzt.

Tabelle 7.4: Bei der Bestimmung der OH-Ausbeute mit der direkten Methode in RACM.1 verwendete Randbedingungen. Für Temperatur, Experimentfluss, Wasserkonzentration und für die Anfangskonzentrationen von O₃ und Alken wurden Messwerte verwendet.

T	: gemessen
P	: 1 bar
Experimentfluss	: gemessen
Kammervolumen	: 268 ± 25 m ³
[H ₂ O]	: gemessen
Anfangskonzentrationen von O ₃ und Alken	: gemessen (extrapoliert)

Da die Parameter α und β unabhängig voneinander sind und keine einfache lineare Abhängigkeit besitzen, erfolgte die Bestimmung von α und β durch Minimierung der χ^2 -Abweichung zwischen den experimentellen O₃- und Alken-Konzentrationsverläufen und den mit RACM.2 für verschiedene Kombinationen von α und β modellierten O₃- und Alken-Konzentrationsverläufen (s. Gleichungen 7.12, 7.13). $\chi^2(\text{total})$ ist eine Funktion von α und β und definiert als:

$$\chi^2(\text{total}) = \chi_n^2(O_3) + \chi_n^2(\text{Alken}) \quad (7.16)$$

σ_{O_3} und σ_{Alken} waren über den gesamten Messbereich konstant und betrugen 0.25 ppbv bzw. 0.13 ppbv. Wenn die experimentellen O₃- und Alken-Konzentrationen mit ihren modellierten Konzentrationen übereinstimmen und die Standardabweichungen beider Messungen richtig bestimmt worden sind, so werden folgende Minima im statistischen Mittel erreicht:

$$\chi_n^2(O_3) = 1 \quad (7.17)$$

$$\chi_n^2(\text{Alken}) = 1 \quad (7.18)$$

$$\chi^2(\text{total}) = 2 \quad (7.19)$$

Es wurde das Wertepaar (α, β) gesucht, für das diese Minima erreicht werden. Dazu wurde eine Vielzahl von RACM.2-Simulationen mit verschiedenen (α, β) -Kombinationen durchgeführt. Aus den modellierten Konzentrationen und den gemessenen Konzentrationen wurde $\chi^2(\text{total})$ bestimmt. Dieses Verfahren wurde mit Hilfe von IDL (Interactive Datavisualization Language) automatisiert (s. Anhang H). IDL erzeugt die verschiedenen (α, β) -Kombinationen und fügt diese in den FACSIMILE Eingabedatensatz ein (s. Anhang I). Die Modellrechnungen mit FACSIMILE wurden mit einer Schrittweite von 100 s durchgeführt. Nach Beendigung der FACSIMILE-Rechnung liest IDL die Dateien mit den experimentellen Konzentrationen sowie die von FACSIMILE erzeugte Ausgabedatei mit den modellierten Konzentrationen ein und berechnet damit $\chi^2(\text{Alken})$, $\chi^2(\text{O}_3)$, $\chi_n^2(\text{Alken})$, $\chi_n^2(\text{O}_3)$ und $\chi^2(\text{total})$. Diese Werte, zusammen mit dem dazugehörigen α, β -Paar werden in einer ASCII-Datei gespeichert. Um $\chi^2(\text{O}_3)$ und $\chi^2(\text{Alken})$ zu bilden, müssen die modellierten O_3 - und Alken-Konzentrationen mit den gemessenen O_3 -Konzentrationen (5 s Zeitauflösung) bzw. Alken-Konzentrationen (3000 s Zeitauflösung) synchronisiert werden. Dafür wurden Dateninterpolationen mit kubischen Splines vorgenommen. Nach Berechnung aller Parameterkombinationen wurde der ASCII-Datei das $\chi^2(\text{total})$ -Minimum entnommen und die Isoliniendarstellung erstellt.

Der zeitliche Verlauf des Residuums der mit der optimierten (α, β) -Kombination modellierten Konzentrationen von O_3 und Alken dient der Beurteilung der Güte einer so bestimmten (α, β) -Kombination (s. Gleichung 7.15). Bei einer guten (α, β) -Kombination schwanken die Residuen von Alken und O_3 um Null mit einer Schwankungsbreite, die der Standardabweichung der jeweiligen Messungen entspricht.

Abb. 7.5 zeigt die $\chi_n^2(\text{O}_3)$ -, die $\chi_n^2(\text{Alken})$ - und die $\chi^2(\text{total})$ -Isolinien-Darstellungen für Experiment 1a (Ethen ohne CO und H_2O). Man findet für die Einzelsubstanzen O_3 und Alken kein globales Minimum für χ^2 , sondern Minimalflächen, die sich talförmig über die α - β -Ebene erstrecken. Bei O_3 sind α und β korreliert (s. Kapitel 7.1.2). Steigt der O_3 -Verlust durch Erhöhung von β in der Reaktion $\text{O}_3 + \text{HO}_2$ an, so wird dies durch Erhöhung von α durch einen erhöhten Alken-Verlust und den daraus folgenden geringeren O_3 -Verlust in der Reaktion $\text{O}_3 + \text{Alken}$ kompensiert. Bei den Alkenen sind α und β antikorreliert. Eine Erhöhung der direkten OH-Bildung α kann durch Verkleinerung von β und der damit verbundenen geringeren Bildung von OH in der Reaktion $\text{O}_3 + \text{HO}_2$ kompensiert werden. Deshalb besitzt nur $\chi^2(\text{total})$ ein globales Minimum im Kreuzungspunkt der O_3 - und Alken-Täler.

Die Alken-Anpassung führt zu deutlich größeren Gradienten in χ^2 als die O_3 -Anpassung. Dies liegt an der Experimentkonzeption, die den O_3 -Abbau durch Reaktion mit HO_2 minimiert. Der geringe chemische O_3 -Abbau führt dazu, dass die Anpassung der O_3 -Daten weniger empfindlich auf Variationen in α und β reagiert als die Anpassung der Alken-Daten. Dadurch wird die Form des $\chi^2(\text{total})$ -Minimums hauptsächlich durch $\chi^2(\text{Alken})$ bestimmt. Sowohl bei der Alken- als auch bei der O_3 -Anpassung ist der Gradient von χ^2 in α größer als in β . Folglich ist der Fehler der α -Bestimmung viel kleiner als der Fehler der β -Bestimmung. Dies kann wieder durch den kleinen Umsatz der Reaktion $\text{O}_3 + \text{HO}_2$ erklärt werden, der zu einer untergeordneten Rolle der HO_2 -Radikalen und der HO_2 -

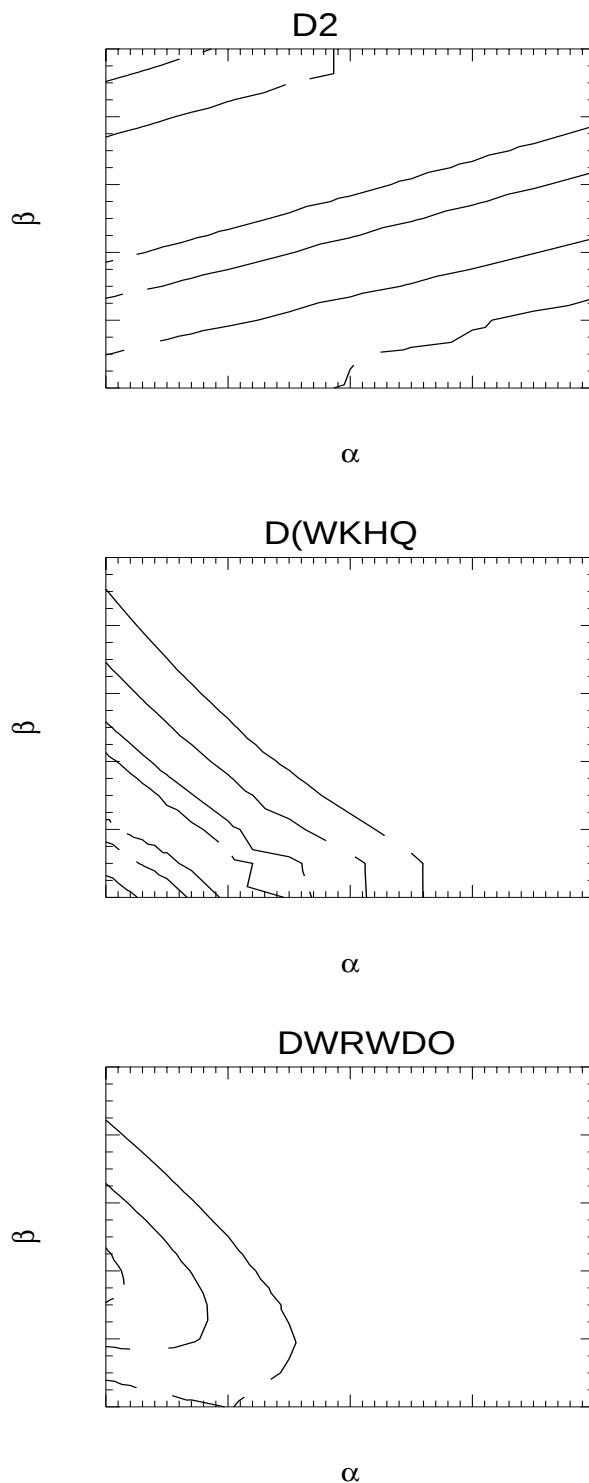


Abbildung 7.5: $\chi_n^2(\text{O}_3)$, $\chi_n^2(\text{Ethen})$ und $\chi^2(\text{total})$ in Abhängigkeit von α und β für Experiment 1a. Das Minimum für $\chi^2(\text{total})$ erhält man für ein negatives α ($\alpha \simeq -0.03$). Dieser Wert hat keine chemische Bedeutung, er ist durch den Fehler der Anpassung erklärbar. Der optimierte Wert für α beträgt $\alpha = 0.00 \pm 0.05$.

Ausbeute β im chemischen Umsatz von Alken und O_3 führt. Je schneller die Reaktion verläuft und je größer die HO_2 -Ausbeute ist, desto wichtiger werden die Reaktionen von HO_2 mit sich selbst und mit Peroxiradikalen, so dass trotz hoher HO_2 -Ausbeuten der Umsatz der Reaktion von HO_2 mit O_3 und der damit verbundene O_3 -Verlust klein bleibt. Daher kann β nur sehr ungenau aus der Umsatzanalyse bestimmt werden.

Die am Beispiel von Ethen diskutierten Effekte werden noch deutlicher für die anderen Alkene, bei denen die HO_2 -Rezyklierung durch O_3 noch geringer ist. Als Beispiel zeigt Abb. 7.6 die entsprechenden Isolinien-Darstellungen für ein Experiment mit E-2-Buten ohne CO und H_2O . Der Verlauf der Isolinien in nahezu vertikaler Richtung (bei der O_3 - und auch bei der Alken-Anpassung) belegt die Unempfindlichkeit des Modells bezüglich einer Variation von β . Für $\chi^2(\text{total})$ erhält man kein Minimum, sondern eine Minimallinie mit $\alpha \approx 0.55$. α kann also aus dem Experiment sehr gut bestimmt werden, β jedoch nur mit einem sehr großen Fehler.

Um den Einfluss der Ausbeute an primären Peroxiradikalen γ in der Ozonolyse von Propen, 1-Buten, Isobuten und Z-2- und E-2-Buten auf die HO_x -Ausbeute zu untersuchen, sind bei diesen Substanzen α und β für drei verschiedene γ bestimmt worden: $\gamma = 0$, $\gamma = \gamma_{RACM}$ und $\gamma > \gamma_{RACM}$.

Für die meisten Experimente stimmt das Residuum mit der experimentellen Standardabweichung des gemessenen Parameters überein (0.8 ppbv für O_3 , 0.4 ppbv für Alken). D.h. der experimentelle Verlauf von O_3 und Alken wird innerhalb der experimentellen Standardabweichung vom Modell wiedergegeben. Eine Ausnahme bilden die Ethen-Experimente, deren O_3 - und Alken-Residuen, zusätzlich zur Standardabweichung, gleichförmige, systematische, zeitliche Abweichungen zeigen. Diese Abweichungen sind mit der Temperatur korreliert und wurden im Kapitel 7.1 bereits erläutert. Da sowohl O_3 als auch Ethen ähnliche Variationen in ihren Residuen zeigen, scheiden unbekannte chemische Prozesse als Verursacher aus. Andere systematische Abweichungen im Residuum sind im Propen-Experiment 2b1 mit 24 h Messzeit und in den Z-2- und E-2-Buten Experimenten 2b1, 5b1 und 6b1 mit Messzeiten über 10 h beobachtet worden. In diesen Fällen sind die Schwankungen im Residuum auf eine ungenaue Beschreibung der Verdünnung zurückzuführen, die besonders bedeutsam ist, wenn die Verluste von O_3 und Alken hauptsächlich durch Verdünnung und nicht durch chemische Reaktionen verursacht werden. Doch auch in diesen Fällen konnten die experimentellen Konzentrationsverläufe von O_3 und den Alkenen durch das Modell mit den optimierten α und β mit einer Genauigkeit von 2 ppbv wiedergegeben werden.

Da in den Experimenten mit Ethen der Umsatz der Verdünnung genauso groß oder sogar größer als der Umsatz der Ozonolyse war, wurde die Sensibilität der für Ethen ermittelten HO_x -Ausbeuten auf das Kammervolumen untersucht. Es zeigte sich, dass die Variation des Kammervolumens um $\pm 4\%$ ($270 \pm 10 \text{ m}^3$) zu einer Variation von $\pm 20\%$ in β führt. α wird hiervon nicht beeinflusst. Für alle anderen Alkene, deren chemische Verluste mindestens in der gleichen Größenordnung wie die Verluste durch Verdünnung lagen, konnte nachgewiesen werden, dass die ermittelten α und β unabhängig vom Fehler des Kammervolumens (s. Kapitel 5.3) sind. Daraus kann geschlossen werden, dass eine

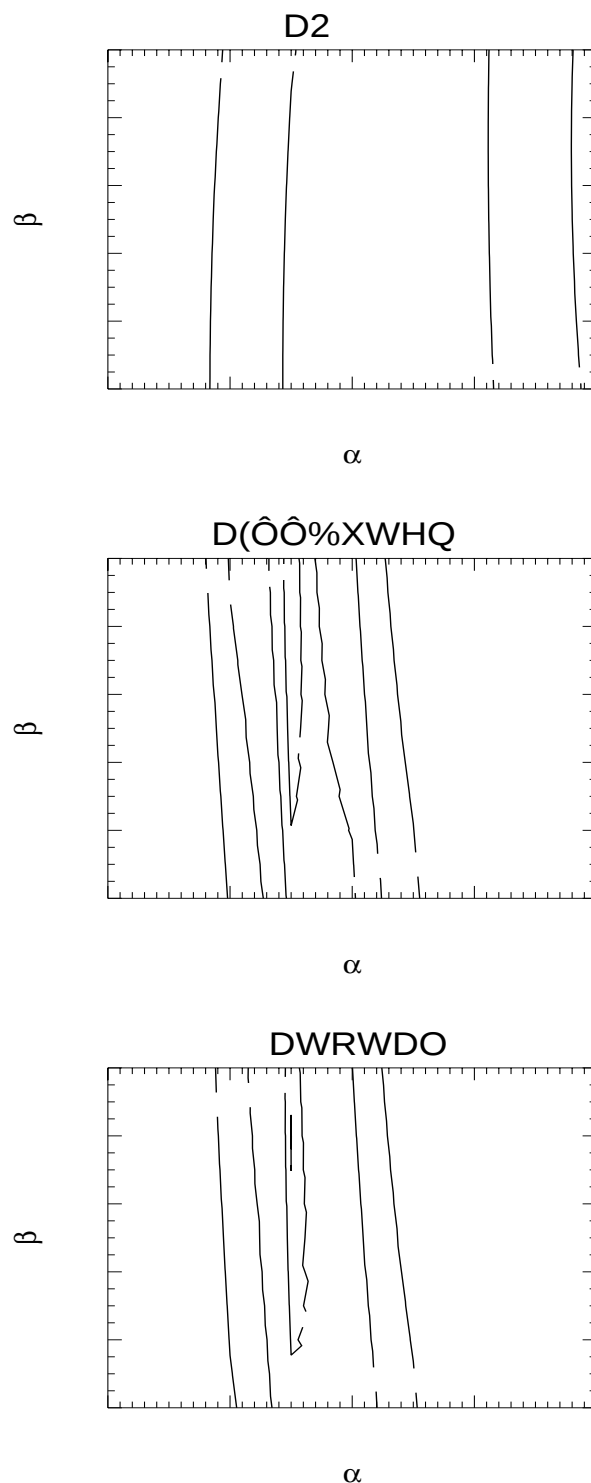


Abbildung 7.6: $\chi^2_n(\text{O}_3)$, $\chi^2_n(\text{E-2-Buten})$ und $\chi^2(\text{total})$ in Abhängigkeit von α und β für Experiment 6a1. Die Rechnungen erfolgten mit $\gamma = 0.53$. $\chi^2(\text{total})$ verläuft in β -Richtung sehr flach und erreicht ein kaum feststellbares Minimum bei $\beta > 1.00$. Die β -Bestimmung mit dieser Methode ist mit großer Ungenauigkeit behaftet. α kann jedoch sehr präzise bestimmt werden, es beträgt 0.55.

fehlerhafte Implementierung der Verdünnung im Modell (z.B. zu großer oder zu kleiner Experimentfluss oder falsches Kammervolumen) keinen Einfluss auf die Bestimmung der HO_x -Ausbeute hat.

Tabelle 7.5: Mittlere OH-Ausbeuten für Experimente mit und ohne H_2O . Der angegebene Fehler von α wurde aus dem Fehler der Modell-Annahmen (Berechnung nach Gleichung 6.3, Kapitel 6.2.2), dem absoluten experimentellen Fehler von 5% und aus der Streuung der mehrmals durchgeführten Experimente bestimmt. Vergleich mit den Literaturdaten.

Substanz	diese Arbeit		Literatur
	ohne H_2O	mit H_2O	
Ethen	0.00 ± 0.05	0.00 ± 0.05	0.12 <i>Atkinson et al.</i> (1992) 0.1 <i>Curley et al.</i> (1997) 0.08 <i>Gutbrod et al.</i> (1997) 0.18 <i>Paulson et al.</i> (1999a) 0.23 <i>Rickard et al.</i> (1999) 0 <i>Horie und Moortgat</i> (1991) 0.05 <i>Gutbrod et al.</i> (1996) 0.002 <i>Olzmann et al.</i> (1997) 0.2 <i>Fenske et al.</i> (2000a) 0.20 <i>Mihelcic et al.</i> (1999) 0.40 <i>Kroll et al.</i> (2001a)
Propen	0.10 ± 0.07	0.30 ± 0.08	0.33 <i>Atkinson und Aschmann</i> (1993) 0.18 <i>Gutbrod et al.</i> (1997) 0.35 <i>Paulson et al.</i> (1999a) 0.33 <i>Rickard et al.</i> (1999) 0.10 <i>Horie und Moortgat</i> (1991) 0.34 <i>Neeb und Moortgat</i> (1999) 0.35 <i>Fenske et al.</i> (2000a)
1-Buten	0.00 ± 0.08	0.30 ± 0.09	0.41 <i>Atkinson und Aschmann</i> (1993) 0.29 <i>Paulson et al.</i> (1999a) 0.25 <i>Fenske et al.</i> (2000a)
Isobuten	0.30 ± 0.14	0.80 ± 0.10	0.84 <i>Atkinson und Aschmann</i> (1993) 0.72 <i>Paulson et al.</i> (1999a) 0.58 <i>Rickard et al.</i> (1999) 0.70 <i>Olzmann et al.</i> (1997) 0.60 <i>Neeb und Moortgat</i> (1999)
Z-2-Buten	0.18 ± 0.09	0.40 ± 0.05	0.41 <i>Atkinson und Aschmann</i> (1993) 0.17 <i>Gutbrod et al.</i> (1997) 0.14 <i>Horie und Moortgat</i> (1991)
E-2-Buten	0.70 ± 0.12	0.60 ± 0.12	0.64 <i>Atkinson und Aschmann</i> (1993) 0.24 <i>Gutbrod et al.</i> (1997) 0.24 <i>Horie und Moortgat</i> (1991) 0.62 <i>Fenske et al.</i> (2000a) 0.70 <i>Kroll et al.</i> (2001a) 0.75 <i>Siese et al.</i> (2001)

Tab. 7.5 und 7.6 enthalten einen Überblick der OH- bzw. HO₂-Ausbeuten der untersuchten Substanzen gegliedert nach experimentellen Randbedingungen. Experimente, die eine deutlich schlechtere Anpassung ergeben haben (z. B. 2b1), sind hier nicht berücksichtigt. Der angegebene Fehler von α wurde berechnet aus dem systematischen Fehler (Gleichung 6.3, Kapitel 6.2.2), dem absoluten experimentellen Fehler von 5% und aus der Streuung der mehrfach durchgeführten Experimente. Für Ethen, Propen, 1-Buten und Isobuten wird der Fehler von β auf 50% abgeschätzt. Für Z-2- und E-2-Buten kann β nach dieser Methode nicht ermittelt werden.

Tabelle 7.6: Mittlere HO₂-Ausbeuten für Experimente mit und ohne H₂O. Der Fehler ist auf 50% abgeschätzt worden.

Substanz	β	
	ohne H ₂ O	mit H ₂ O
Ethen	0.50 ± 0.25	0.40 ± 0.20
Propen	1.50 ± 0.75	1.15 ± 0.60
1-Buten	1.60 ± 0.80	1.60 ± 0.80
Isobuten	2.00 ± 1.00	1.60 ± 0.80
Z-2-Buten	-	-
E-2-Buten	-	-

7.2.2 Diskussion

In Abb. 7.7 sind die bisherigen mechanistischen Erkenntnisse zur Ozonolyse am Beispiel von Propen zusammengefasst. Hervorgehoben sind die Stellen der OH- und HO₂-Produktion.

In dieser Arbeit wurden erstmalig die OH- und HO₂-Ausbeuten in der Ozonolyse von Alkenen bei niedrigen, den troposphärischen Bedingungen entsprechenden Konzentrationen von O₃ und Alken bestimmt. Es ist unklar, ob die bei höheren Konzentrationen ermittelten Reaktionsmechanismen und Produktausbeuten auf troposphärische Bedingungen übertragbar sind. Hierin liegt die Relevanz dieser Untersuchung. Bei höheren Reaktant-Konzentrationen entstehen hohe Konzentrationen an Produkten, die wiederum mit den gebildeten Criegee-Intermediaten reagieren könnten. Eine Verschiebung des Produktspektrums im Vergleich zur Troposphärenchemie wäre dann die Folge. In dieser Arbeit wurde zudem die Wasserabhängigkeit der OH- und HO₂-Ausbeute erstmalig explizit untersucht.

Für die meisten Substanzen konnte die OH-Ausbeute mit einer Genauigkeit besser als 20% bestimmt werden. Bei Ethen, Propen, 1-Buten und Isobuten war die Genauigkeit der β -Bestimmung vom γ -Fehler abhängig. Für Z-2- und E-2-Buten konnte β nicht bestimmt werden.

Für Ethen ist die hier bestimmte OH-Ausbeute kleiner als die in der Literatur angegebenen, experimentell bestimmten Werte. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von *Horie und Moortgat* (1991). Alle bislang veröffentlichten Bestimmungen der OH-Ausbeute vernachlässigen die HO₂-Rezyklierung zu OH, was besonders im Fall von Ethen und bei nied-

rigem α und hohem β zu überhöhten α -Werten führt. Die hier bestimmte OH-Ausbeute von 0.00 bis 0.05 stimmt jedoch sehr gut mit den theoretischen Ergebnissen der *ab-initio* Rechnungen von Gutbrod *et al.* (1996) und Olzmann *et al.* (1997) überein.

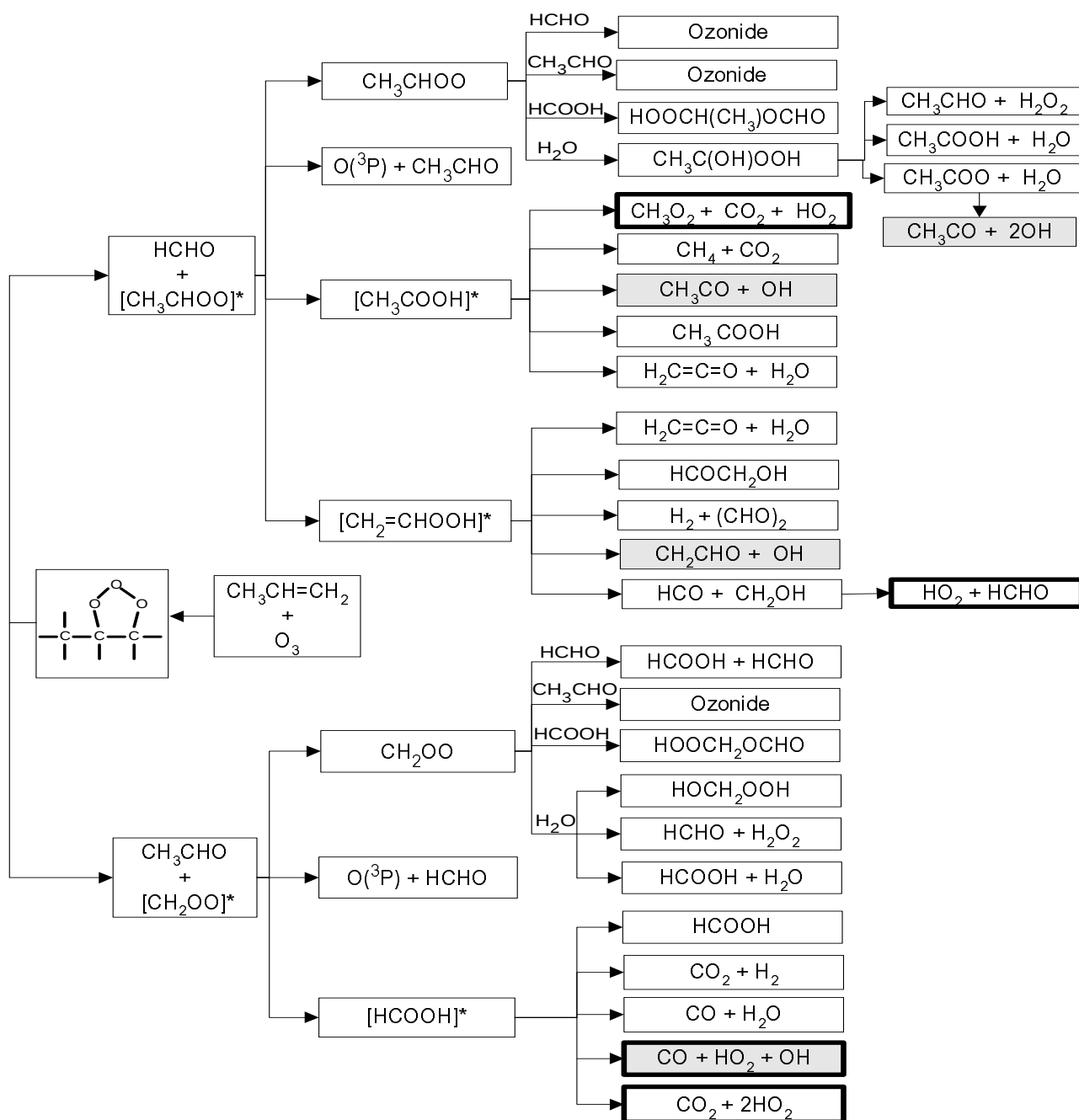


Abbildung 7.7: Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel von Propen. Grau schattiert sind die Stellen der OH-Produktion, gerahmt sind die der HO_2 -Produktion.

Bei Propen, 1-Buten, Isobuten und Z-2-Buten wurde erstmals eine deutliche Wasserabhängigkeit von α beobachtet. Für diese Alkene ist α ohne H_2O kleiner als mit H_2O .

Auf eine mögliche Wasserabhängigkeit ist in der Literatur mehrfach hingewiesen worden, z.B. bei *Paulson et al.* (1992) und in den *ab-initio* Rechnungen von *Anglada et al.* (2002). Sie konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell beobachtet werden. Vergleiche der in dieser Arbeit bestimmten OH-Ausbeuten mit den Literaturdaten belegen eine gute Übereinstimmung bei feuchter synthetischer Luft [Ausnahme: *Gutbrod et al.* (1997) und *Horie und Moortgat* (1991)]. Die tatsächlichen Feuchtigkeitsbedingungen, unter denen die veröffentlichten Ausbeuten gemessen worden sind, sind nicht bekannt. Für ihre Experimente haben *Atkinson und Aschmann* (1993) gereinigte Luft verwendet, dessen Wasserdampfpartialdruck unter 1.25 mbar lag. Diese geringe Feuchte kann bereits α verändern. Die anderen Arbeiten erfolgten, wie bei den hier beschriebenen Experimenten, mit trockener synthetischer Luft. Eine nähere Betrachtung der Experimentdurchführungen zeigt, dass *Gutbrod et al.* (1997) und *Horie und Moortgat* (1991) Glasreaktoren und die anderen Autoren Teflonreaktoren verwendet haben. Im Gegensatz zu Glas, muss man bei Teflon mit einer Diffusion von H₂O in das Reaktorgefäß rechnen. Außerdem kann an der Teflon-Oberfläche H₂O vorhanden sein, das nur durch sehr sorgfältiges Spülen entfernt werden kann. Diese technischen Probleme können dazu geführt haben, dass in kleinen Reaktoren mit kleinem Volumen/Oberfläche-Verhältnis der tatsächliche Feuchtigkeitsgrad größer war als angenommen und möglicherweise ausreichte, ein α wie unter feuchten Bedingungen zu verursachen. Dieser Effekt ist in SAPHIR aufgrund der doppelwandigen Teflonhülle und der sorgfältig durchgeführten Spülungen ausgeschlossen. Bewertet man die in der Literatur veröffentlichten Experimente als Experimente unter feuchten Bedingungen [mit Ausnahme der Arbeiten mit Glasreaktoren: *Gutbrod et al.* (1997) und *Horie und Moortgat* (1991)], so erhält man eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Literaturdaten mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen. Die hier bestimmte Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute kann mit dem Mechanismus aus Abb. 7.7 nicht erklärt werden. Im Kapitel 7.5 wird eine plausible mechanistische Erklärung vorgestellt.

Für E-2-Buten wurde sowohl in den trocken verlaufenden Experimenten als auch in den Experimenten mit hoher Feuchtigkeit ein großes α gemessen, das in sehr guter Übereinstimmung mit den meisten Literaturergebnissen steht. Wie bei Propen und Z-2-Buten haben die Untersuchungen von *Gutbrod et al.* (1997) und *Horie und Moortgat* (1991) bei E-2-Buten zu einem kleineren α von 0.24 geführt. Dies deutet darauf hin, dass für die E-2-Buten Experimente der Trocknungsgrad ungenügend war und α -Werte erreicht wurden wie unter feuchten Bedingungen. Entsprechend soll die zur OH-Bildung führende Reaktion mit H₂O bei E-2-Buten schneller als bei den anderen Alkenen verlaufen.

Durch die indirekte Methode wurden HO₂-Ausbeuten bestimmt, die viel größer als bislang angenommen sind (z.B. RACM: 0.20-0.25). Eine ausführliche Diskussion der HO₂-Ausbeute befindet sich im Kapitel 7.4. Die HO₂-Ausbeute steigt mit zunehmendem γ an. Bei einem hohen γ -Wert werden die HO₂-Radikale besser von PR1 abgefangen, so dass höhere β -Werte benötigt werden, um den O₃-Abbau durch HO₂-Radikale zu erklären. Die Variation von β mit γ ist allerdings klein. Eine Erhöhung von γ von 0.0 auf 0.7 führt zu einer Zunahme von β um 20%. Dieser schwache Effekt beruht darauf, dass nicht die primären, sondern hauptsächlich die sekundären Peroxiradikale für den Abbau von

HO₂-Radikalen verantwortlich sind.

7.3 Bestimmung der Ausbeute stabiler Produkte

Die Simulationen S₁-S₆ (s. Kapitel 6.2.1) zeigen, dass die Entstehung stabiler Produkte einige ppbv pro Tag beträgt (je nach Ausbeute: 5 bis 20 ppbv HCHO, 2 bis 5 ppbv CH₃CHO und 2 bis 5 ppbv CO). Bei HCHO und CH₃CHO liegen die Produktionsraten weit über den Nachweisgrenzen der entsprechenden Messverfahren, so dass eine genaue Messung möglich ist. Bei CO bewegt man sich dagegen im Bereich der Nachweisgrenze der Messgeräte, und die so bestimmte CO-Ausbeute ist mit einem großen Messfehler behaftet.

Zur Bestimmung der Ausbeute der stabilen Produkte CO, HCHO und CH₃CHO wurde eine modifizierte RACM-Version verwendet, die nachfolgend als RACM.3 bezeichnet wird. RACM.3 ergibt sich aus der im Kapitel 7.2 beschriebenen RACM.2-Version durch Verwendung der hier bestimmten OH-Ausbeuten. Für die Simulationen wurden die in Tab. 7.4 zusammengestellten Randbedingungen verwendet. Die Ausbeute der stabilen Produkte wurde im Modell solange variiert, bis die beste Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen Konzentrationsverläufen erreicht wurde. Im Gegensatz zur Bestimmung der OH-Ausbeute mit der χ^2 -Methode ist hier eine graphische Anpassung zur Bestimmung der Ausbeuten von HCHO, CH₃CHO und CO völlig ausreichend.

In Abb. 7.8 sind die bisherigen mechanistischen Erkenntnisse zur Ozonolyse am Beispiel von Propen zusammengefasst.

7.3.1 Formaldehyd

Die HCHO-Konzentration übertraf in allen Ozonolyse-Experimenten deutlich die Nachweisgrenze des Messverfahrens. Der absolute Fehler der HCHO-Messungen betrug 10% für Mischungsverhältnisse unter 1 ppbv und 4% für Mischungsverhältnisse über 1 ppbv.

Die nach den derzeitigen mechanistischen Vorstellungen möglichen Entstehungspfade von HCHO in der Ozonolyse können der Abb. 7.8 entnommen werden. Die Ausbeute des so gebildeten HCHO ist der in dieser Arbeit bestimmte Parameter. Neben der Ozonolyse kann HCHO auch in der Selbstreaktion des Methylperoxiradikals (R150) und in den Reaktionen der höheren Peroxiradikale mit Methylperoxiradikal (R171-R191) gebildet werden. Bei Ethen, 1-Buten und Isobuten entstehen keine Methylperoxiradikale und HCHO wird ausschließlich in der Ozonolyse gebildet. Bei Propen, Z-2- und E-2-Buten sind beide HCHO-Entstehungspfade möglich.

In der Ozonolyse von Propen, Z-2- und E-2-Buten, in der Methylperoxiradikal gebildet wird, muss die Abhängigkeit der ermittelten HCHO-Ausbeute von den HO₂- und PR1-Ausbeuten (β , γ) untersucht werden.

HCHO wird in der abgedunkelten Kammer ausschließlich durch Reaktion mit OH abgebaut. Der Fehler in der HCHO-Bestimmung durch diese Abbau-Reaktion ist vernachlässigbar, da die OH-Ausbeute genau bestimmt werden kann und ihr Umsatz weniger als 15% des Umsatzes der Reaktion Alken + OH beträgt.

Um den Einfluss der Verdünnung und der oben erwähnten sekundären HCHO-Produktionsreaktionen zu minimieren, wird zur Bestimmung der HCHO-Ausbeute der Zeitabschnitt der Ozonolyse verwendet, in dem der Umsatz der Ozonolyse größer oder in der gleichen Größenordnung wie der Umsatz der Verdünnung ist.

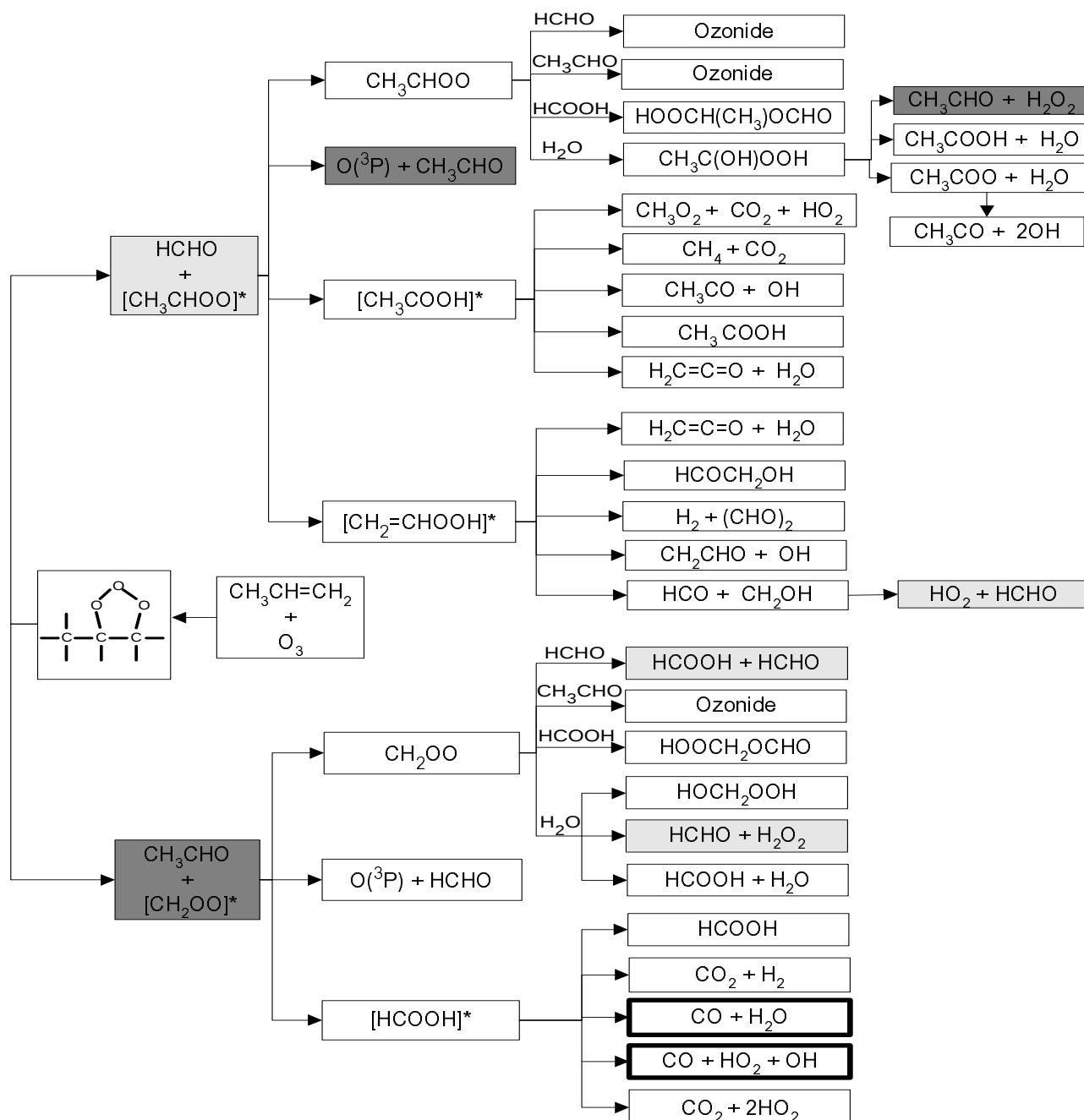


Abbildung 7.8: Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel von Propen. Hellgrau schattiert sind die Stellen der HCHO-Produktion, dunkelgrau die Stellen der CH₃CHO-Produktion und gerahmt die der CO-Produktion.

Abb. 7.9 zeigt die Anpassung des mit einer optimierten HCHO-Ausbeute von 1.0 modellierten HCHO-Konzentrationsverlaufs an die gemessene HCHO-Konzentration sowie das Residuum dieser Anpassung am Beispiel des Experiments 1b. Die Standardabweichung

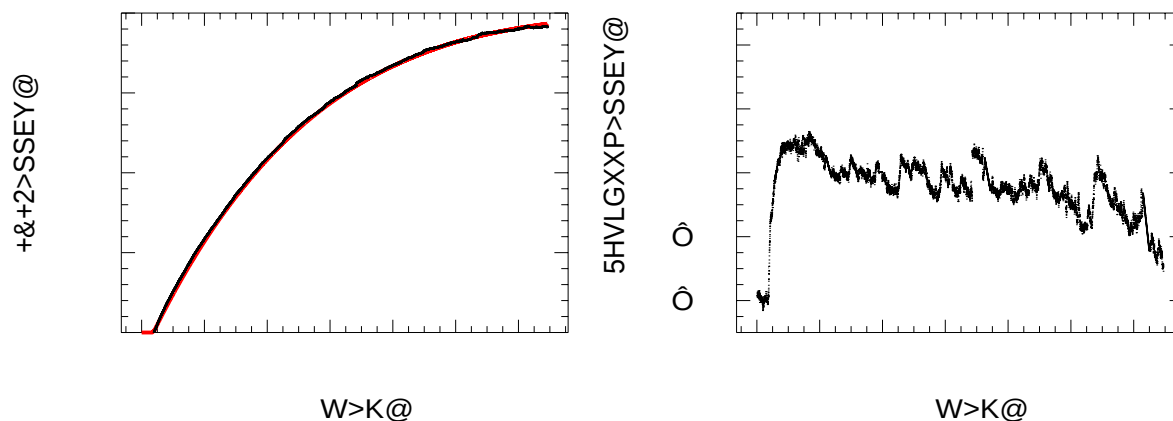


Abbildung 7.9: links: Zeitverlauf der gemessenen HCHO-Konzentration (schwarz) und der mit einer HCHO-Ausbeute von 1.0 modellierten HCHO-Konzentration (rot) im Experiment 1b, rechts: Zeitverlauf des Residuums.

der HCHO-Messung ist kleiner als 0.04 ppbv. Der gemessene HCHO-Konzentrationsverlauf kann mit weniger als 0.6 ppbv Abweichung mit der optimierten HCHO-Ausbeute modelliert werden. Die Qualität der Anpassung war in allen Experimenten vergleichbar gut. Die größeren Abweichungen am Anfang des Experiments sind auf Durchmischungseffekte zurückzuführen. Der Fehler der Anpassung war stets kleiner als 5%. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Fehler setzen sich aus dem Messfehler und aus dem Fehler der Anpassung zusammen. Die Reproduzierbarkeit der mehrmals durchgeführten Experimente war besser als 2%. Es wurde jeweils der Mittelwert der Ergebnisse gebildet.

Bildung von HCHO bei der Ozonolyse von Ethen, 1-Buten und Isobuten

Tab. 7.7 fasst die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erhaltenen HCHO-Ausbeuten für Ethen, 1-Buten und Isobuten, sowie die für diese Alkene bisher veröffentlichten HCHO-Ausbeuten zusammen. Die HCHO-Ausbeute ist im untersuchten Bereich von 100 ppm bis 10000 ppm H₂O von der Feuchte unabhängig. Bei Ethen wurde keine signifikante Abhängigkeit der HCHO-Ausbeute von CO beobachtet. Bei 1-Buten und Isobuten wurden nur HCHO-Messungen ohne Zugabe von CO durchgeführt.

Ethen besitzt unter allen experimentellen Bedingungen innerhalb der Fehlergrenzen eine HCHO-Ausbeute von 1.0, die mit der HCHO-Bildung aus dem Zerfall des POZ erklärt werden kann. Diese Ausbeute ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Herron und Huie (1974), Grosjean und Grosjean (1996b) und Neeb et al. (1998). Su et al. (1980), Horie und Moortgat (1991) und Thomas et al. (1993) berichten dagegen von kleineren HCHO-Ausbeuten.

Tabelle 7.7: Mittlere HCHO-Ausbeuten in der Ozonolyse von Ethen, 1-Buten und Isobuten unter verschiedenen Bedingungen: (a) ohne H₂O und CO, (b) mit H₂O, ohne CO, (c) ohne H₂O, mit CO, (d) mit H₂O und CO.

Substanz	diese Arbeit	Literatur	
Ethen	b 1.00 ± 0.08	1.0	<i>Herron und Huie</i> (1974)
	c 1.00 ± 0.08	0.63 ± 0.11	<i>Su et al.</i> (1980)
	d 0.88 ± 0.08	0.661 ± 0.114	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)
		0.642 ± 0.058	<i>Thomas et al.</i> (1993)
		1.060 ± 0.071	<i>Grosjean et al.</i> (1996)
		0.92	<i>Neeb et al.</i> (1998)
1-Buten	a 0.80 ± 0.06	0.130 ± 0.020	<i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
	b 0.86 ± 0.06	0.630 ± 0.031	<i>Grosjean und Grosjean</i> (1996c)
Isobuten	a 1.80 ± 0.14	0.95 ± 0.098	<i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
	b 1.67 ± 0.14	1.01 ± 0.07	<i>Tuazon et al.</i> (1997)
		0.83 ± 0.02	<i>Schäfer et al.</i> (1997)
		0.85 ± 0.03	<i>Sauer et al.</i> (1999)

Für 1-Buten sind die hier bestimmten HCHO-Ausbeuten deutlich größer als die bisher veröffentlichten Daten. Die große Differenz der publizierten Werte untereinander deutet ebenfalls auf eventuelle HCHO-Verluste hin. HCHO-Verluste durch Reaktion mit OH können jedoch ausgeschlossen werden, da die Experimente in Gegenwart von Cyclohexan als Radikalabfänger durchgeführt worden sind.

Die HCHO-Ausbeuten bei der Ozonolyse von Isobuten sind ebenfalls größer als die veröffentlichten Ausbeuten. Dies deutet darauf hin, dass der Zerfall des POZ überwiegend unter Bildung von HCHO und kaum unter Bildung von Aceton erfolgt. Weiterhin könnten HCHO-Ausbeuten größer als 1.0 nur durch Annahme zusätzlicher, nicht identifizierter HCHO-Bildungspfade -neben dem Zerfall des POZ- erklärt werden, die sowohl unter trockenen als auch unter feuchten Bedingungen existieren müssten.

Bildung von HCHO bei der Ozonolyse von Propen, Z-2- und E-2-Buten

Bei der Ozonolyse von Propen, kann HCHO aus dem Zerfall des POZ oder in den Reaktionen der mit der Ausbeute γ gebildeten Methylperoxiradikale entstehen (Reaktionsklasse XI im RACM, s. Anhang F.1). Bei der Ozonolyse von Z-2- und E-2-Buten kann nach den bisherigen Erkenntnissen HCHO durch Tautomerisierung aus den angeregten CI oder in den Reaktionen des Methylperoxiradikals gebildet werden.

Wegen der Beteiligung der PR1 an der HCHO-Bildung, muss in der Bestimmung der HCHO-Ausbeute die Abhängigkeit von β und γ berücksichtigt werden. Die β -Abhängigkeit wird bestimmt durch die Konkurrenz der Bildung von HCHO durch Peroxiradikale und der Reaktion von HO₂ mit Peroxiradikalen. Mit zunehmendem β wird weniger HCHO aus Peroxiradikalen gebildet. Daher stammt ein größerer HCHO-Anteil direkt aus der Ozonolyse. Da nur die Konzentration an Methylperoxiradikal maximal gebildet werden kann, die der vollständigen HCHO-Bildung entspricht, kann aus der HCHO-Messung in der

Ozonolyse von Z-2- und E-2-Buten eine Obergrenze für γ bestimmt werden. Diese Obergrenze ist abhängig von β . Eine entsprechende Obergrenze von γ kann auch für Propen nach Bestimmung der CH_3CHO -Ausbeute ermittelt werden (s. Kapitel 7.3.2).

Tabelle 7.8: Mittlere HCHO -Ausbeuten in der Ozonolyse von Propen, Z-2- und E-2-Buten und ihre Abhängigkeit von β und γ . Hervorgehoben sind die Maximalwerte von γ , mit denen die gemessene HCHO -Bildung in der Ozonolyse von Z-2- und E-2-Buten erklärt werden kann.

Substanz (Experimente)	β	γ	HCHO Ausbeute	Literatur ¹
Propen (2a1, 2a2, 2b1, 2b2)	0.20	0.00	0.80	0.490 <i>Horie und Moortgat</i> (1991)
		0.50	0.54	0.780 ± 0.015 <i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
		1.00	0.30	0.645 ± 0.048 <i>Tuazon et al.</i> (1997)
	1.00	0.00	0.82	0.62 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997)
		0.50	0.70	
		1.00	0.53	
Z-2-Buten (5a2, 5b3)	0.20	0.00	0.25	0.126 ± 0.019 <i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
		0.50	0.03	0.18 <i>Horie et al.</i> (1997)
		0.58	0.00	0.161 ± 0.030 <i>Tuazon et al.</i> (1997)
	1.00	0.00	0.25	0.13 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997)
		0.50	0.18	
		1.00	0.02	
E-2-Buten (6a2, 6a3, 6b2)	0.20	0.00	0.25	0.19 ± 0.02 <i>Horie et al.</i> (1994)
		0.50	0.00	0.126 ± 0.0169 <i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
		0.00	0.28	0.28 <i>Horie et al.</i> (1997)
	1.00	0.50	0.15	0.168 ± 0.015 <i>Tuazon et al.</i> (1997)
		0.90	0.00	0.18 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997)

¹ Gesamte HCHO -Ausbeute (Ozonolyse und Peroxiradikal-Reaktionen)

Tab. 7.8 enthält die HCHO -Ausbeuten, die notwendig sind, um bei verschiedenen Werten von β und γ den gemessenen HCHO -Konzentrationsverlauf wiederzugeben. Bei den Experimenten wurde keine Wasserabhängigkeit beobachtet. Bei Propen und E-2-Buten wurde HCHO auch unter CO -Zugabe gemessen. Für $\gamma = 0.0$ waren die HCHO -Ausbeuten unabhängig von CO . Aufgrund der Umwandlung von OH in HO_2 durch CO wurde jedoch für die CO -Experimente eine veränderte Abhängigkeit der HCHO -Ausbeute von β und γ beobachtet. Die in Tab. 7.8 aufgelisteten HCHO -Ausbeuten stellen den Mittelwert aus Experimenten unter trockenen und feuchten Bedingungen dar. Die für eine bestimmte β - γ -Kombination ermittelte HCHO -Ausbeute ist mit einem Fehler von 8% behaftet. Die in der Literatur bestimmten HCHO -Ausbeuten enthalten sowohl die Bildung aus der Ozonolyse als auch die HCHO -Bildung aus Reaktionen der Peroxiradikalen. Die so bestimmten Ausbeuten sind mit den hier ermittelten Ausbeuten für $\gamma = 0.0$ vergleichbar. Wie bei 1-Buten und Isobuten sind die in dieser Arbeit bestimmten HCHO -Ausbeuten größer als die veröffentlichten Werte. Die Abweichungen können nicht mit HCHO -Verlusten durch die Reaktion mit OH erklärt werden, da die meisten Bestimmungen mit Cyclohexan als Ra-

dikalabfänger durchgeführt worden sind. Eine denkbare Erklärung wären HCHO-Verluste an der Teflonoberfläche der verwendeten kleinen Reaktoren.

Die γ -Obergrenze bei $\beta = 0.20$ ist 0.58 für Z-2-Buten und 0.50 für E-2-Buten. Mit einem größeren β von 1.0 sind γ -Werte bis zu 1.0 bei Z-2-Buten und bis zu 0.9 bei E-2-Buten möglich. Die Methylperoxiradikal-Ausbeute ist also bei E-2-Buten etwas kleiner als bei Z-2-Buten.

7.3.2 Acetaldehyd

Die CH_3CHO -Produktion in den durchgeführten Experimenten betrug zwischen 5 und 20 ppbv und lag damit deutlich über der Nachweisgrenze des verwendeten Messverfahrens (s. Kapitel 4.6). Der absolute Messfehler war kleiner als 20%.

Nach bisherigen mechanistischen Vorstellungen wird CH_3CHO aus dem Zerfall des POZ sowie aus der Reaktion der stabilisierten CI mit H_2O gebildet (s. Kapitel 2.5). Im Gegensatz zu HCHO ist die CH_3CHO -Bildung aus Peroxiradikalreaktionen unbedeutend, denn CH_3CHO wird nicht in der Selbstreaktion des Methylperoxiradikals gebildet. Zudem ist die CH_3CHO -Ausbeute in den Reaktionen der höheren Peroxiradikale mit dem Methylperoxiradikal kleiner als die HCHO-Ausbeute. Dies führt dazu, dass die CH_3CHO -Ausbeute von der HO_2 -Ausbeute β und von der Ausbeute an primären Peroxiradikalen γ unabhängig ist.

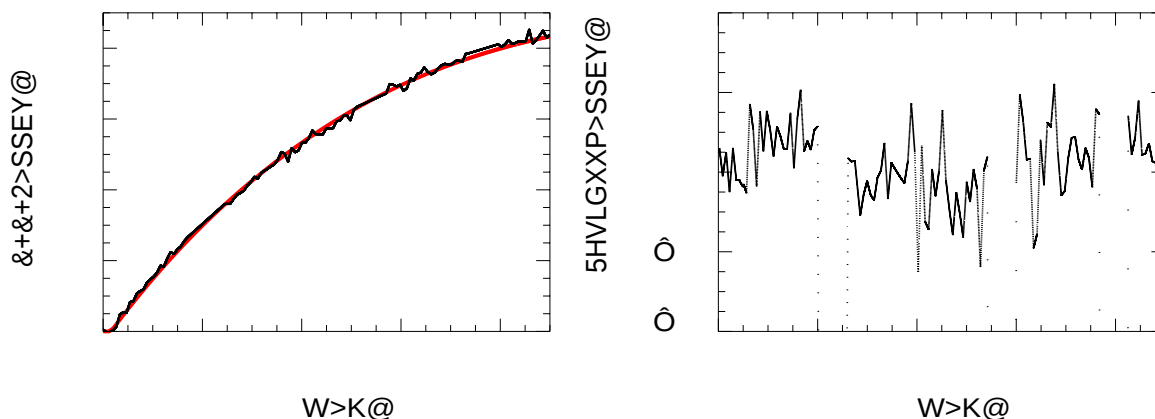


Abbildung 7.10: links: Zeitverlauf der gemessenen CH_3CHO -Konzentration (schwarz) und der mit einer CH_3CHO -Ausbeute von 0.53 modellierten CH_3CHO -Konzentration (rot) im Experiment 2d, rechts: Zeitverlauf des Residuums. Messpausen resultieren aus Blindwert-Messungen.

Abb. 7.10 zeigt die Anpassung des mit einer optimierten CH_3CHO -Ausbeute von 0.53 modellierten CH_3CHO -Konzentrationsverlaufs an die gemessene CH_3CHO -Konzentration sowie das Residuum dieser Anpassung am Beispiel des Experiments 2d (Ozonolyse von Propen in feuchter synthetischer Luft mit CO-Zugabe). Die Anpassung gelingt sehr gut. Die Standardabweichung ist kleiner als 0.14 ppbv. Der experimentelle CH_3CHO -Konzentrationsverlauf kann besser als 0.6 ppbv mit der optimierten CH_3CHO -Ausbeute

beschrieben werden. Die Qualität der Anpassung der anderen Experimente ist mit der des Experiments 2d vergleichbar. Systematische Abweichungen der so modellierten CH_3CHO -Konzentrationen von den gemessenen Konzentrationen treten nur am Ende der Anpassungsperiode auf. Der Fehler der Anpassung wird auf 5% abgeschätzt. Der Fehler in der Bestimmung der CH_3CHO -Ausbeute setzt sich aus dem Messfehler und aus dem Fehler der Anpassung zusammen und beträgt insgesamt 20%.

Tabelle 7.9: Mittlere CH_3CHO -Ausbeuten in der Ozonolyse unter verschiedenen Bedingungen für Propen, Z-2- und E-2-Buten.

Substanz	diese Arbeit	Literatur	
Propen	a 0.55 ± 0.11	0.394	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)
	b 0.53 ± 0.10	0.520 ± 0.026	<i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
	c 0.47 ± 0.09	0.446 ± 0.092	<i>Tuazon et al.</i> (1997)
	d 0.53 ± 0.10	0.38 ± 0.02	<i>Schäfer et al.</i> (1997)
Z-2-Buten	a 1.65 ± 0.33	1.2	<i>Horie et al.</i> (1994)
	b 1.20 ± 0.24	1.150 ± 0.104	<i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
		1.08 ± 0.08	<i>Tuazon et al.</i> (1997)
		0.99 ± 0.04	<i>Schäfer et al.</i> (1997)
E-2-Buten	a 1.50 ± 0.30	1.150 ± 0.104	<i>Grosjean und Grosjean</i> (1996b)
	b 1.50 ± 0.30	0.13	<i>Horie et al.</i> (1997)
	c 1.05 ± 0.21	1.09 ± 0.09	<i>Tuazon et al.</i> (1997)
	d 1.00 ± 0.20	1.02 ± 0.05	<i>Schäfer et al.</i> (1997)

Tab. 7.9 fasst die experimentell ermittelten und die bisher veröffentlichten CH_3CHO -Ausbeuten zusammen. Für Propen wird weder eine H_2O - noch eine CO -Abhängigkeit der CH_3CHO -Ausbeute beobachtet. Offensichtlich entsteht CH_3CHO nur aus dem Zerfall des POZ. Die hier ermittelten CH_3CHO -Ausbeuten stimmen mit den Literaturwerten gut überein. Bei Z-2-Buten ist die CH_3CHO -Ausbeute unter feuchten Bedingungen kleiner als unter trockenen Bedingungen. Ausbeuten, die größer als 1.0 sind, deuten darauf hin, dass CH_3CHO nicht nur direkt aus dem Zerfall des POZ, sondern auch in anderen Prozessen gebildet wird. Bei E-2-Buten gibt es keine Wasserabhängigkeit. Auch hier ist die CH_3CHO -Ausbeute größer als 1.0. Durch CO -Zugabe werden die zusätzlichen CH_3CHO -Entstehungspfade blockiert, und die Ausbeute geht auf 1.0 zurück.

Die Ergebnisse für Z-2- und E-2-Buten widersprechen der bisher angenommenen CH_3CHO -Bildung aus der Reaktion der stabilisierten CI mit H_2O [*Hasson et al.* (2001)], sie sind jedoch im Einklang mit der im Kapitel 7.2 beobachteten Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute, die bei Z-2-Buten, jedoch nicht bei E-2-Buten zu beobachten ist.

Wird für Propen eine CH_3CHO -Ausbeute von 0.52 angenommen, so ist die Obergrenze für γ in der Ozonolyse 0.53 bei $\beta = 0.20$ und 1.0 bei $\beta = 1.0$. Jenseits dieser Obergrenzen ist die Summe der Ausbeuten an CH_3CHO und HCHO kleiner als 1.0 und mit dem Zerfall des POZ nicht mehr vereinbar.

7.3.3 Kohlenmonoxid

Die Bildung von CO bei den durchgeführten Ozonolyse-Experimenten lag mit nur 1-5 ppbv im Bereich der Nachweisgrenze des CO-Messverfahrens. Deshalb ist der Fehler der ermittelten CO-Ausbeuten mit etwa 50% sehr gross.

CO kann bei der Ozonolyse von Ethen, Propen, 1-Buten, Z-2- und E-2-Buten neben der Ozonolyse auch durch die Reaktion $\text{HCHO} + \text{OH}$ gebildet werden (R76). Ihr Umsatz ist im Vergleich zu dem der Ozonolyse sehr klein (s. Kapitel 6.2.1). Da jedoch CO in dieser Reaktion mit einer Ausbeute von 1.0 gebildet wird, kann sie bei diesen Alkenen eine wichtige zusätzliche CO-Quelle sein und muss daher im Modell berücksichtigt werden. In dem Reaktionssystem kann CO ausschließlich durch Reaktion mit OH abgebaut werden (R76). Bei 298 K ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion $1.50 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$. Damit beträgt der Reaktionsumsatz nur 0.02% des Umsatzes der Reaktion $\text{Alken} + \text{OH}$, und der CO-Abbau durch OH ist vernachlässigbar. Die CO-Chemie wird im Modell beschrieben. Für die Anpassung wird nur der Zeitbereich verwendet, in dem die CO-Produktion den CO-Verlust durch Verdünnung überwiegt, um zusätzliche Fehlerquellen durch eine unzureichende Beschreibung der Verdünnung zu vermeiden.

Abb. 7.11 zeigt den Zeitverlauf der gemessenen CO-Konzentration und der mit einer CO-Ausbeute von 0.20 modellierten CO-Konzentration in der Ozonolyse des Ethens ohne H_2O sowie den Zeitverlauf des dazugehörigen Residuums. Die Streuung des Residuums beträgt 5 ppbv, von denen 2 ppbv der experimentellen Standardabweichung entsprechen. Sie ist ebenso groß wie die gesamte CO-Produktion, was die Unsicherheit der Messungen verdeutlicht.

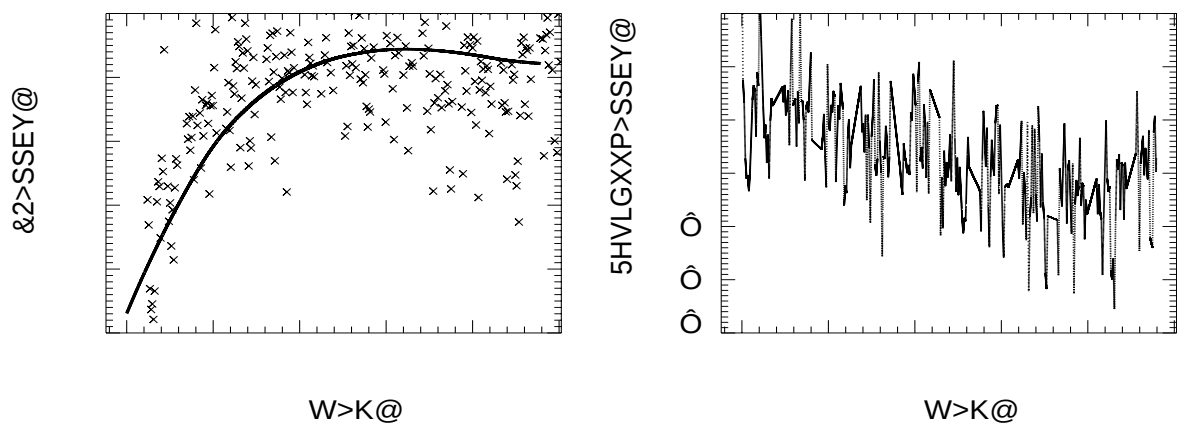


Abbildung 7.11: links: Zeitverlauf der gemessenen CO-Konzentration und der mit einer CO-Ausbeute von 0.20 modellierten CO-Konzentration im Experiment 1a, rechts: Zeitverlauf des Residuums.

Die Bestimmung der CO-Ausbeute in allen anderen Experimenten ist mit einem ähnlichen Fehler behaftet. Die Experimente 5a2, 5b3, 5a3 und 5b2 fanden ohne CO-Messung statt. Durch Bildung des Mittelwerts der CO-Ausbeute bei gleichartigen Experimenten entstand Tab. 7.10. Sie enthält die nach Substanzen und Randbedingungen eingeteilten

CO-Ausbeuten und zum Vergleich die Literaturwerte.

Tabelle 7.10: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten CO-Ausbeuten mit bisher veröffentlichten CO-Ausbeuten.

Substanz	ohne H ₂ O	mit H ₂ O	Literatur	
Ethen	0.20	0.20	0.37 ± 0.03 <i>Su et al.</i> (1980) 0.246 <i>Horie und Moortgat</i> (1989) 0.277 ± 0.043 <i>Horie und Moortgat</i> (1991) 0.304 ± 0.034 <i>Thomas et al.</i> (1993) 0.29 <i>Neeb et al.</i> (1998)	0.25-0.37
Propen	0.33	0.25	0.198 <i>Horie und Moortgat</i> (1991) 0.276 ± 0.031 <i>Tuazon et al.</i> (1997) 0.22 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997)	0.20-0.28
1-Buten	0.17	0.10	Keine Bestimmungen	
Isobuten	0.17	0.10	0.093 ± 0.011 <i>Tuazon et al.</i> (1997) 0.08 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997) 0.06 ± 0.01 <i>Sauer et al.</i> (1999)	0.06-0.09
Z-2-Buten	0.18	0.12	0.21 <i>Horie et al.</i> (1994) 0.20 <i>Horie et al.</i> (1997) 0.244 ± 0.034 <i>Tuazon et al.</i> (1997) 0.15 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997)	0.15-0.24
E-2-Buten	0.16	0.08	0.202 <i>Horie und Moortgat</i> (1989) 0.222 ± 0.006 <i>Horie und Moortgat</i> (1991) 0.19 ± 0.01 <i>Horie et al.</i> (1994) 0.30 <i>Horie et al.</i> (1997) 0.217 ± 0.026 <i>Tuazon et al.</i> (1997) 0.20 ± 0.02 <i>Schäfer et al.</i> (1997)	0.19-0.30

Für Ethen und E-2-Buten sind die hier bestimmten CO-Ausbeuten kleiner, für Isobuten größer als die bisher veröffentlichten Werte. Die CO-Ausbeuten für Propen und Z-2-Buten stimmen mit den Literaturdaten weitgehend überein.

Nach den bisherigen mechanistischen Erkenntnissen kann CO in der Ozonolyse ausschließlich in den unimolekularen Isomerisierungs- und Zerfallsreaktionen der angeregten CI entstehen (s. Kapitel 2.4). Carbonyloxide erfahren eine Isomerisierung zu angeregter carbonylischer Säure oder zum angeregten Ester, die beide anschließend zerfallen. Nach *Su et al.* (1980) und *Horie und Moortgat* (1991) erfolgt dieser Zerfall zu 58% unter Bildung von CO. Bei den höheren Carbonyloxiden ist CO eines der möglichen Produkte aus dem Zerfall des in der Tautomerisierung gebildeten α , β -ungesättigten Hydroperoxids. Zuerst wird HCO gebildet, das durch Reaktion mit O₂ zu CO und HO₂ führt.

Der Fehler der ermittelten CO-Ausbeuten ist beträchtlich, dennoch kann man folgende Tendenzen erkennen. Mit Ausnahme von Ethen sind die CO-Ausbeuten in den Experimenten mit H₂O kleiner als in den Experimenten ohne H₂O. Dies könnte darauf hindeuten, dass in Anwesenheit von H₂O die oben erwähnten Reaktionen durch die Reaktion des CI mit H₂O zurückgedrängt werden. Dies wäre ein weiteres Indiz dafür, dass H₂O

eine wichtige Rolle im Reaktionsmechanismus spielt und neben der bekannten Reaktion von H₂O mit den stabilisierten CI unter Entstehung von Hydroperoxiden noch weitere Reaktionen eingeht und die atmosphärische Chemie wesentlich beeinflusst.

7.4 Direkte Bestimmung der HO_x-Ausbeute aus der HO_x-Messung

Zur Ermittlung der HO_x-Ausbeute wurde das im Kapitel 7.2.1 beschriebene RACM.3 unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit bestimmten CO-, HCHO- und CH₃CHO-Ausbeuten zur Version RACM.4 erweitert. Für RACM.4 ergeben sich damit die in Tabelle 7.11 zusammengestellten Reaktionen. Für die Simulationen werden die in Tab. 7.12 angegebenen Randbedingungen verwendet.

α konnte nur für Z-2- und E-2-Buten bestimmt werden. Im Gegensatz zur Vorgehensweise aus Kapitel 7.2 wurden α und β getrennt optimiert. Da die LIF-Kalibration noch nicht vollständig abgeschlossen war, wurden beide Parameter durch eine graphische Anpassung der mit RACM.4 modellierten OH- bzw. HO₂-Konzentrationen an die experimentellen OH- und HO₂-Konzentrationen optimiert. Der Messfehler von $\pm 30\%$ verringert die Genauigkeit von α und β . Nach Abschluss der LIF-Kalibration wird eine bessere Optimierung von α und β durch Minimierung von χ^2 möglich sein.

Tabelle 7.11: Ozonolyse-Reaktionen in RACM.4.

RACM.4($\beta, \gamma = \text{var}$) ¹	
Ethen	ETE + O ₃ → HCHO + 0.20CO + 0.37ORA1 + $\beta(0.26)$ HO ₂ + 0.13H ₂ + 0.00OH
Propen	OLT + O ₃ → 0.68HCHO + 0.53ALD + (0.33, 0.25)CO + 0.14ORA1 + 0.10ORA2 + $\beta(0.25)$ HO ₂ + (0.10, 0.30)OH + 0.03KET + 0.06CH ₄ + 0.05H ₂ + 0.006H ₂ O ₂ + $\gamma(0.32)$ MO2
1-Buten	OLT + O ₃ → 0.83HCHO + 0.35ALD + (0.17, 0.10)CO + 0.14ORA1 + 0.10ORA2 + $\beta(0.25)$ HO ₂ + (0.00, 0.30)OH + 0.03KET + 0.06CH ₄ + 0.05H ₂ + 0.006H ₂ O ₂ + 0.03ETH + $\gamma(0.32)$ ETHP
Isobuten	OLT + O ₃ → 1.73HCHO + (0.17, 0.10)CO + 0.14ORA1 + 0.10ORA2 + $\beta(0.25)$ HO ₂ + (0.30, 0.80)OH + 0.34KET + $\gamma(0.32)$ KETP + 0.06CH ₄ + 0.05H ₂ + 0.006H ₂ O ₂ + 0.03ETH
Z-2-Buten,	OLI + O ₃ → 0.15HCHO + (1.65, 1.20)ALD + 0.16KET + (0.18, 0.12)CO + 0.011H ₂ O ₂ + 0.14ORA2 + 0.07CH ₄ + $\beta(0.22)$ HO ₂ + (0.18, 0.40)OH + $\gamma(0.53)$ MO2
E-2-Buten,	OLI + O ₃ → 0.15HCHO + 1.50ALD + 0.16KET + (0.16, 0.08)CO + 0.011H ₂ O ₂ + 0.14ORA2 + 0.07CH ₄ + $\beta(0.22)$ HO ₂ + 0.65OH + $\gamma(0.53)$ MO2

¹ β und γ werden variiert, in Klammern sind die ursprünglichen Werte von RACM angegeben. Bei wasserabhängigen Ausbeuten werden erst die Werte für trockene Bedingungen und anschließend die für feuchte Bedingungen angegeben. Bei Propen, Z-2- und E-2-Buten wird die für ein mittleres γ von 0.5 bestimmte HCHO-Ausbeute verwendet.

Tabelle 7.12: Bei der Bestimmung der OH-Ausbeute mit der direkten Methode in RACM.4 verwendete Randbedingungen. Für Temperatur, Experimentfluss, Wasserkonzentration und Anfangskonzentrationen von O_3 wurden Messwerte verwendet.

T	: gemessen
P	: 1 bar
Experimentfluss	: gemessen
Kammervolumen	: $268 \pm 25 \text{ m}^3$
$[H_2O]$	: gemessen
O_3 -Anfangskonzentration	: gemessen (extrapoliert)
Alken-Anfangskonzentration	: 13.9 ppbv

7.4.1 Bestimmung der OH-Ausbeute für Z-2- und E-2-Buten

Abb. 7.12 zeigt die Anpassung der OH-Konzentrationen in der Bestimmung von α am Beispiel der Experimente Vb2 ($\alpha = 0.20$) und VIa ($\alpha = 0.50$) und die aus der Anpassung resultierenden Residuen. Bei Z-2-Buten liegt die gemessene OH-Konzentration nur we-

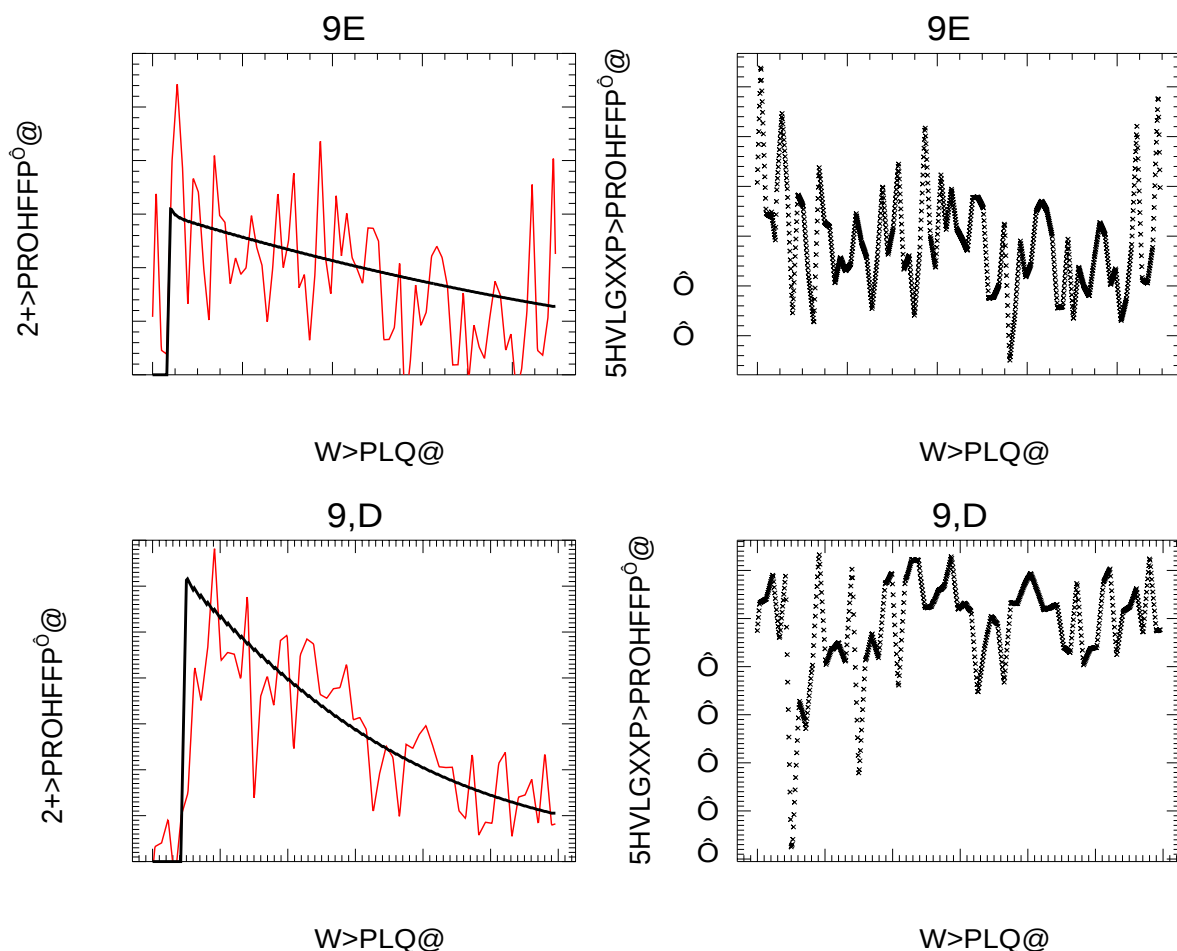


Abbildung 7.12: Zeitverlauf der gemessenen OH-Konzentrationen (rot) und der mit einer OH-Ausbeute von 0.2 bzw. 0.5 modellierten OH-Konzentrationen (schwarz) der Experimente Vb2 bzw. VIa. Zeitverlauf der entsprechenden Residuen.

nig über der Nachweisgrenze. Die Breite des Residuums beträgt $\approx 1.5 \cdot 10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$, so dass der Wert von α nur abgeschätzt werden kann. Bei E-2-Buten ergibt sich eine größere, genauer messbare OH-Konzentration. Hier beträgt der Fehler von α etwa 50%. Zusätzlich muss der im Kapitel 6.3 erwähnte Fehler aufgrund der HO₂-Rezyklisierung berücksichtigt werden. Modellrechnungen zeigen, dass in beiden Fällen mehr als 30% der gebildeten OH-Radikale aus der Rezyklisierung von HO₂ stammen. Infolgedessen ist der Fehler des mit dieser Methode für Z-2- und E-2-Buten bestimmten α in der gleichen Größenordnung wie α selbst. Tab. 7.13 enthält die so bestimmten α . Für E-2-Buten stimmen die auf diese Weise ermittelten α innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten aus Kapitel 7.2 überein. Es ist keine Wasserabhängigkeit festzustellen. Für Z-2-Buten ist der Fehler von α zu groß, um daraus weitere Rückschlüsse ziehen zu können. Um α aus dem OH-Konzentrationsverlauf genauer bestimmen zu können und damit die Abhängigkeit von α vom Wassergehalt bei Z-2-Buten überprüfen zu können, müssen weitere Experimente unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen höhere OH-Konzentrationen mit kleineren Rezyklisierungsanteilen erreicht werden.

Tabelle 7.13: Aus den OH-Konzentrationen direkt bestimmte OH-Ausbeuten α_d und experimentelle Fehler. Vergleich mit den indirekt ermittelten OH-Ausbeuten α_i .

Substanz	Experiment	α_d	α_i
Z-2-Buten	Va1	0.18 ± 0.18	0.18 ± 0.09
	Va2	0.15 ± 0.15	
	Vb1	0.20 ± 0.20	0.40 ± 0.05
	Vb2	0.20 ± 0.20	
E-2-Buten	VIa	0.50 ± 0.25	0.70 ± 0.12
	VIb	0.50 ± 0.25	0.60 ± 0.12

7.4.2 Bestimmung der HO₂-Ausbeute

In allen Experimenten reagiert der HO₂-Konzentrationsverlauf sehr empfindlich auf Änderungen von β . Dies ermöglicht eine sehr gute Bestimmung dieser Größe. Als Beispiel zeigt Abb. 7.13 den für Experiment IIb (Propen in feuchter synthetischer Luft) gemessenen HO₂-Konzentrationsverlauf sowie die mit verschiedenen β -Werten modellierten Konzentrationsverläufe. Die ersten 10 Minuten der Messung sind von der Durchmischung geprägt und können daher in der Anpassung nicht berücksichtigt werden. Die beste Anpassung an den gemessenen Konzentrationsverlauf wird für $\beta = 1.00$ erreicht.

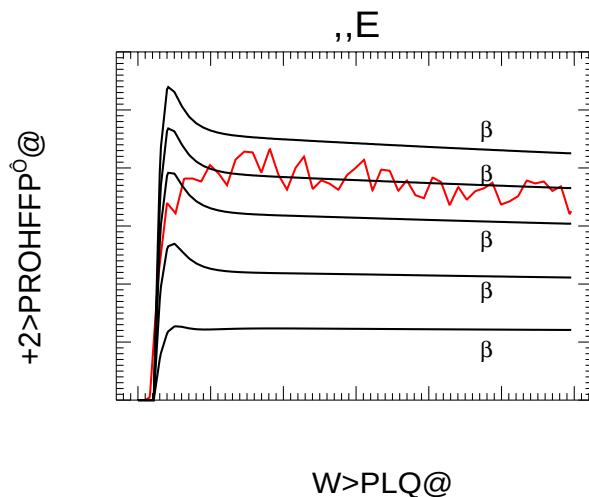


Abbildung 7.13: Zeitverlauf der gemessenen HO_2 -Konzentration (rot) und der mit verschiedenen HO_2 -Ausbeuten modellierten HO_2 -Konzentration (schwarz) im Experiment IIb. Alle Modellierungen mit $\alpha = 0.30$, $\gamma = 0.32$. Der in den ersten Minuten im Modell sichtbare HO_2 -Konzentrationspeak enthält wichtige Informationen über die Peroxiradikalchemie. Aufgrund der Durchmischungsdauer sind die experimentellen Daten in diesen Anfangsstadium jedoch nicht brauchbar.

Der von Unsicherheiten im chemischen Mechanismus verursachte Fehler von β kann wie im Kapitel 7.4.2 folgendermassen abgeschätzt werden (Abb. 7.14): a) Anpassung von β mit $\gamma = 0.00$ und Untergrenze von α und b) Anpassung von β mit $\gamma = 1.00$ und Obergrenze von α . Bei dem hier vorgestellten Beispiel von Propen ist der HO_2 -Konzentrationsverlauf

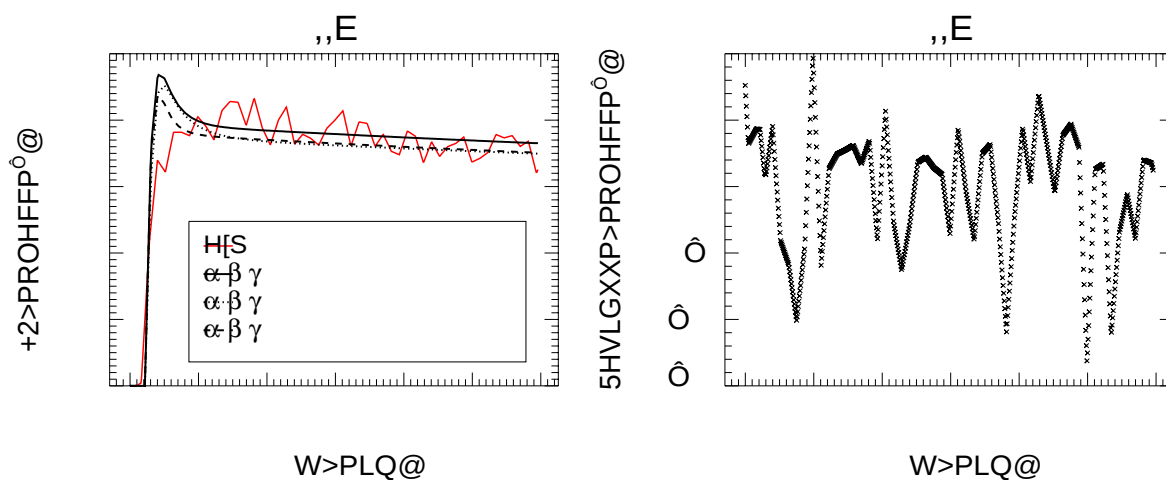


Abbildung 7.14: Zeitverlauf der gemessenen HO_2 -Konzentration (rot) und der mit den Parametern ($\alpha = 0.30$, $\beta = 1.00$, $\gamma = 0.32$), ($\alpha = 0.20$, $\beta = 0.85$, $\gamma = 0.00$) und ($\alpha = 0.40$, $\beta = 1.10$, $\gamma = 1.00$) modellierten HO_2 -Konzentration (schwarz) im Experiment IIb. Zeitverlauf des Residuums für die erste Parameter-Kombination.

in den drei Fällen fast identisch. Bei 1-Buten, Isobuten, Z-2- und E-2-Buten unterscheiden

sich die Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von γ in den ersten 10 min der Messung. Da in dieser Zeitspanne auch Durchmischungseffekte auftreten, kann hieraus noch keine eindeutige Aussage über γ abgeleitet werden. Durch ein neues Zudosierungssystem wird in Zukunft eine vollständige Durchmischung nach 1 min erreicht und eine Bestimmung von γ wird möglich sein. Abb. 7.14 zeigt zudem den Zeitverlauf des Residuums für die Parameter-Kombination $\alpha = 0.30$, $\beta = 1.00$, $\gamma = 0.32$. Die Streuung des Residuums beträgt $2 \cdot 10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$, dies entspricht einer Standardabweichung von lediglich 0.4%. Nach Abschluss der LIF-Kalibration wird der experimentelle Fehler von β im Vergleich zu anderen Fehlerquellen, die beispielsweise aus Modellannahmen resultieren können, vernachlässigbar sein.

Die Aussagen zum Experiment IIb gelten für die β -Bestimmung aller Experimente mit Propen, 1-Buten, Isobuten und Z-2 und E-2-Buten. Nach O₃-Zugabe wurde ein geringerer HO₂-Blindwert um $0.8 \cdot 10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ gemessen. Die Ursache für diesen Effekt ist nicht bekannt. Der HO₂-Blindwert betrug maximal $1 \cdot 10^7 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ und wurde in der Auswertung von der durch Ozonolyse gebildeten HO₂-Konzentration abgezogen. Die Alken-Zugabe erfolgte erst nachdem sich diese HO₂-Hintergrundkonzentration stabilisiert hatte. Da bei Propen, 1-Buten, Isobuten, Z-2- und E-2-Buten die gebildeten HO₂-Konzentrationen viel größer als die HO₂-Hintergrundkonzentration waren, ist der Fehler durch den Blindwert in β vernachlässigbar. In den Experimenten mit Ethen ist jedoch die gebildete HO₂-Konzentration deutlich kleiner. Sie liegt mit $6 - 9 \cdot 10^7 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ über der Nachweisgrenze des Messgeräts, ist jedoch von gleicher Größenordnung wie der HO₂-Blindwert. Daher ist bei Ethen der Wert von β mit einem zusätzlichen experimentellen Fehler aufgrund des HO₂-Blindwerts behaftet. Tab. 7.14 enthält einen Überblick der HO₂-Ausbeuten der untersuchten Substanzen mit und ohne H₂O.

Tabelle 7.14: Mittlere HO₂-Ausbeute ohne und mit H₂O

Substanz	β	
	ohne H ₂ O	mit H ₂ O
Ethen	$0.78^{+0.15}_{-0.15}$	$0.38^{+0.08}_{-0.08}$
Propen	$0.97^{+0.13}_{-0.20}$	$1.00^{+0.15}_{-0.15}$
1-Buten	$1.15^{+0.75}_{-0.35}$	$1.30^{+0.70}_{-0.40}$
Isobuten	$2.40^{+0.80}_{-0.50}$	$3.00^{+0.80}_{-0.60}$
Z-2-Buten	$0.80^{+0.20}_{-0.30}$	$0.95^{+0.35}_{-0.40}$
E-2-Buten	$1.30^{+0.30}_{-0.40}$	$1.40^{+0.20}_{-0.50}$

Nur bei Ethen ist β eindeutig wasserabhängig und steigt mit H₂O an, für alle anderen Alkene ist eine Wasserabhängigkeit von β nicht nachweisbar. Bei Ethen ist β ohne H₂O größer. Die gleiche Tendenz wurde in der indirekten Bestimmung von β im Kapitel 7.2 gefunden. Für Propen, 1-Buten und Isobuten ist die Übereinstimmung der hier ermittelten β mit den im Kapitel 7.2 bestimmten β innerhalb des Fehlers sehr gut. Für E-2- und Z-2-Buten konnte β mit der indirekten Methode nicht bzw. nur mit einem sehr großen Fehler

bestimmt werden.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten direkten Methode bestätigen die im Kapitel 7.2 geäußerte Vermutung, dass — im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen — HO_2 -Radikale in der Ozonolyse von Propen, 1-Buten, Z-2- und E-2-Buten mit der sehr großen Ausbeute von 1.0 gebildet werden. Bei Isobuten kann die HO_2 -Ausbeute sogar 3.0 erreichen. Diese Werte sind mit dem bisher angenommenen Mechanismus der Ozonolyse nicht erklärbar. Der einzige, bislang veröffentlichte β -Wert stammt von *Mihelcic et al.* (1999), die ein β in der Ozonolyse des Ethens von 0.4 ermittelt haben. Die meisten Arbeiten richten ihr Interesse einzig auf die Bestimmung von α . Aufgrund fehlender experimenteller Daten wird β in vielen chemischen Modellen auf 0.2 gesetzt. Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch, dass dies nicht zulässig ist. Die hohen HO_2 -Ausbeuten haben weitreichende Konsequenzen auf die atmosphärische Chemie (s. Kapitel 7.6). Die Ozonolyse stellt damit eine viel wichtigere nächtliche Radikalquelle dar als bis jetzt vermutet.

7.4.3 HO_2 -Messung mit CO im Überschuss

Es wurde ein weiteres, einstündiges Ozonolyse-Experiment zur Messung von HO_2 mit 13.9 ppbv Propen, 100 ppbv O_3 , CO im Überschuss (500 ppmv) in feuchter synthetischer Luft durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird OH ($\alpha = 0.3$) vollständig in HO_2 um-

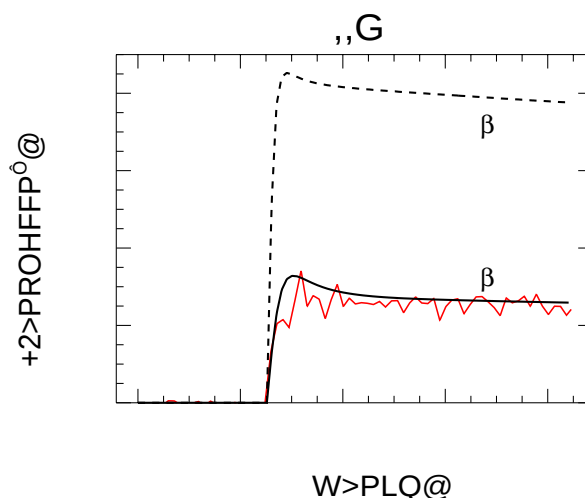


Abbildung 7.15: Zeitverlauf der gemessenen HO_2 -Konzentration (rot) und der mit $\alpha = 0.3$, $\beta = 0.0$ bzw. 1.0 und $\gamma = 0.32$ modellierten HO_2 -Konzentration (schwarz) in der Ozonolyse von Propen mit H_2O und 500 ppmv CO.

gewandelt. Daher muss man mit größeren HO_2 -Konzentrationen rechnen als in dem entsprechenden Experiment IIb ohne CO. Anders als erwartet war die HO_2 -Konzentration niedriger als im Experiment IIb und konnte nur mit $\beta = 0.0$ modelliert werden (Abb. 7.15).

Aufgrund der OH-Umwandlung mit CO kann in diesem Experiment zwischen OH- und HO_2 -Radikalen und daher zwischen α und β nicht unterschieden werden. Die Anpassung

gelingt ebenso gut mit $\alpha = 0.0$ und $\beta = 0.4$. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von HO_2 und eventuell auch die Bildung von OH von CO unterdrückt wird.

7.5 Versuch einer mechanistischen Erklärung

Tab. 7.15 fasst alle in dieser Arbeit bestimmten Ausbeuten nach Substanzen eingeteilt zusammen.

Tabelle 7.15: Zusammenfassung der in dieser Arbeit bestimmten Ausbeuten.

		OH	HO_2	HCHO	CH_3CHO	CO
Ethen	ohne H_2O	0.00 ± 0.05	0.78 ± 0.15	1.00 ± 0.08	-	0.20 ± 0.10
	mit H_2O	0.00 ± 0.05	0.38 ± 0.08	1.00 ± 0.08	-	0.20 ± 0.10
Propen	ohne H_2O	0.10 ± 0.05	$0.97^{+0.13}_{-0.20}$	0.75 ± 0.05^1	0.51 ± 0.13^2	0.33 ± 0.16
	mit H_2O	0.30 ± 0.05	1.00 ± 0.15	0.75 ± 0.05^1	0.53 ± 0.10^2	0.25 ± 0.12
1-Buten	ohne H_2O	0.00 ± 0.05	$1.15^{+0.75}_{-0.35}$	0.80 ± 0.06	-	0.17 ± 0.08
	mit H_2O	0.30 ± 0.05	$1.30^{+0.70}_{-0.40}$	0.86 ± 0.06	-	0.10 ± 0.05
Isobuten	ohne H_2O	0.30 ± 0.05	$2.40^{+0.80}_{-0.50}$	1.80 ± 0.14	-	0.17 ± 0.08
	mit H_2O	0.80 ± 0.05	$3.00^{+0.80}_{-0.60}$	1.67 ± 0.14	-	0.10 ± 0.05
Z-2-Buten	ohne H_2O	0.18 ± 0.08	$0.80^{+0.20}_{-0.30}$	0.18 ± 0.08^3	1.65 ± 0.33	0.18 ± 0.09
	mit H_2O	0.40 ± 0.05	$0.95^{+0.35}_{-0.40}$	0.18 ± 0.08^3	1.20 ± 0.24	0.12 ± 0.06
E-2-Buten	ohne H_2O ohne CO	0.70 ± 0.10	$1.30^{+0.30}_{-0.40}$	0.15 ± 0.08^3	1.50 ± 0.30	0.16 ± 0.08
	ohne H_2O mit CO	-	-	-	1.05 ± 0.21	-
	mit H_2O ohne CO	0.60 ± 0.10	$1.40^{+0.20}_{-0.50}$	0.15 ± 0.08^3	1.50 ± 0.30	0.08 ± 0.04
	ohne H_2O mit CO	-	-	-	1.00 ± 0.20	-

¹ Mittelwert aus Experimenten mit und ohne H_2O mit $\gamma = 0.32$.

² Mittelwert aus Experimenten mit und ohne CO.

³ Mittelwert aus Experimenten mit und ohne H_2O mit $\gamma = 0.53$.

Die kleinen OH- und HO_2 -Ausbeuten bei Ethen ($\alpha = 0.0$, $\beta < 0.8$) und die HCHO-Ausbeute von 1.0 entsprechen den Modellvorstellungen und bestätigen die angenommene Kinetik von CH_2OO . Falls β nicht wasserabhängig ist, so deuten die für Ethen gewonnenen Ergebnisse ohne CO — in Übereinstimmung mit den heutigen mechanistischen Vorstellungen — auf das in Abb. 7.16 dargestellte Verhalten des Carbonyloxids hin. In Übereinstimmung mit *ab-initio* Rechnungen werden keine OH-Radikale gebildet.

Bei den höheren Alkenen versagt der derzeitige Mechanismus, weil er die OH- und CH_3CHO -Wasserabhängigkeit, die hohen HO_2 -, HCHO- und CH_3CHO -Ausbeuten und die Zunahme der OH-, HO_2 - und CH_3CHO -Ausbeuten nach CO-Zugabe nicht erklären kann. Um die beobachteten Zusammenhänge erklären zu können, wird im Folgenden der Versuch

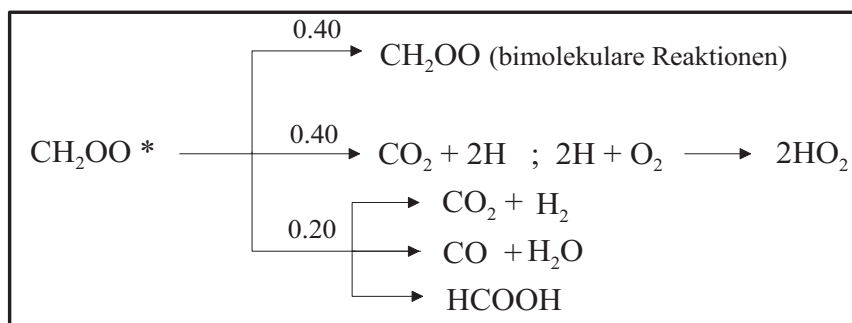


Abbildung 7.16: Zerfallsmöglichkeiten des Carbonyloxids am Beispiel von Ethen.

unternommen, den herkömmlichen Mechanismus weiterzuentwickeln. Im Gegensatz zu dem bisherigen Mechanismus mit angeregtem und stabilisiertem CI, werden nun zwei unterschiedliche energetische Zustände CRG1 und CRG2 für die CI mit verschiedenen Lebensdauern angenommen. CRG1 soll ein kurzlebiges angeregtes CI darstellen, CRG2 ist langlebiger als CRG1. Beispielsweise könnten CRG1 und CRG2 den isomeren Formen SYN und ANTI des Methylcarbonyloxids entsprechen (s. Kapitel 2).

Im Gegensatz zum bislang angenommenen Mechanismus können hier bei beiden CI unimolekulare Reaktionen (Isomerisierung oder Zerfall) mit bimolekularen Reaktion (mit H_2O oder CO) konkurrieren. Der unimolekulare Zerfall des kurzlebigen CRG1 würde zur Entstehung von HO_2 -Radikalen mit großer Ausbeute (in dem Schema zur Vereinfachung 1.0) führen. Dabei würden zudem stabile Produkte wie CO , CO_2 und H_2O gebildet werden. Das langlebige CRG2 würde zu CH_3CHO isomerisieren. In Anwesenheit von H_2O könnte CRG2 auch mit H_2O unter Bildung einer hohen OH-Ausbeute reagieren anstatt zu isomerisieren. Sowohl CRG1 als auch CRG2 könnten mit CO reagieren. Die Produkte der Reaktionen mit CO sind bislang noch nicht bestimmt worden.

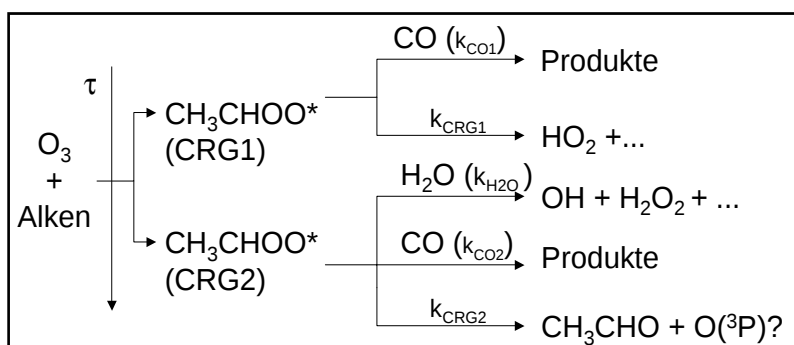


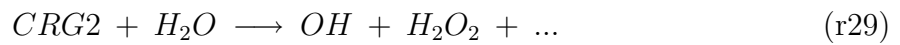
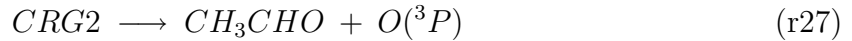
Abbildung 7.17: Reaktionswege des Methylcarbonyloxids.

Abb. 7.17 zeigt das vorgeschlagene Reaktionsschema. Dieses Reaktionsschema erklärt:

- die HO_2 -Bildung unabhängig von der Wasserkonzentration,
- die Zunahme der OH-Ausbeute in Anwesenheit von H_2O ,
- die Abnahme der CH_3CHO -Ausbeute in Anwesenheit von H_2O ,

- die Abnahme der HO_2 -, OH - und CH_3CHO -Ausbeuten bei hohen CO -Konzentrationen.

Aus Abb. 7.17 folgt das Reaktionssystem:



Dieses ist ein vereinfachtes Reaktionssystem zur qualitativen Erklärung der Wasser- und CO -Abhängigkeiten. Ein ausführliches Reaktionssystem muss die Verzweungsverhältnisse in der Bildung von CRG1 und CRG2 und der nachfolgenden Reaktionen berücksichtigen und die Produktpalette vollständig beschreiben.

- Die Wasserabhängigkeit von α folgt aus den Reaktionen r24, r27 und r29:

$$\begin{aligned} [\text{CRG2}] &= \frac{k_{\text{O}_3+\text{Alken}}[\text{O}_3][\text{Alken}]}{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{CRG2}}} \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{CRG2}][\text{H}_2\text{O}] \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= k_{\text{O}_3+\text{Alken}}[\text{O}_3][\text{Alken}] \cdot \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{CRG2}}} \end{aligned} \quad (7.20)$$

mit:

$$\alpha = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{CRG2}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{CRG2}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (7.21)$$

es folgt:

$k_{\text{CRG2}} \gg k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] : \alpha(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow \alpha_{\min} = 0$ $k_{\text{CRG2}} \ll k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] : \alpha(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow \alpha_{\max} = 1$
--

In diesem Reaktionsschema ist $\alpha_{\min} = 0$ und $\alpha_{\max} = 1$. Wenn aber OH -Radikale auch in anderen Reaktionen als r29 gebildet werden, dann ist $\alpha_{\min} > 0$. $\alpha_{\max}$ entspricht der OH -Ausbeute in der Reaktion r29. Werden OH -Radikale darüber hinaus in anderen Reaktionen gebildet, dann ist $\alpha_{\max}$ größer als die OH -Ausbeute in der Reaktion r29. Für diesen Mechanismus erhält man den in Abb. 7.18 dargestellten Verlauf der OH -Wasserabhängigkeit:

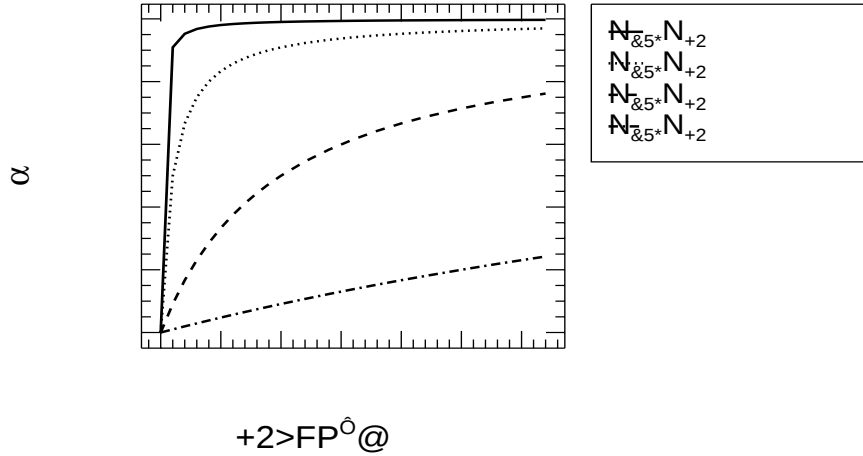


Abbildung 7.18: Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute in dem in den Experimenten eingestellten Wasserkonzentrationsbereich bei verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten k_{CRG2} zu k_{H_2O} .

- Die CO-Abhängigkeit von β erhält man aus den Reaktionen r24, r26 und r25:

$$\begin{aligned}
 [CRG1] &= \frac{k_{O_3+Alken}[O_3][Alken]}{k_{CO1}[CO] + k_{CRG1}} \\
 \frac{d[HO_2]}{dt} &= k_{CRG1}[CRG1] \\
 \frac{d[HO_2]}{dt} &= k_{O_3+Alken}[O_3][Alken] \cdot \frac{k_{CRG1}}{k_{CO1}[CO] + k_{CRG1}} \quad (7.22)
 \end{aligned}$$

mit:

$$\beta = \frac{k_{CRG1}}{k_{CO1}[CO] + k_{CRG1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{CO1}[CO]}{k_{CRG1}}} \quad (7.23)$$

es folgt:

$$\begin{aligned}
 k_{CRG1} \gg k_{CO1}[CO] &: \beta(CO) \Rightarrow \beta_{max} = 1 \\
 k_{CRG1} \ll k_{CO1}[CO] &: \beta(CO) \Rightarrow \beta_{min} = 0
 \end{aligned}$$

In diesem Reaktionsschema ist $\beta_{min} = 0$ und $\beta_{max} = 1$. Werden HO_2 -Radikale noch in anderen Reaktionen als r26 gebildet, dann gilt: $\beta_{min} > 0$. β_{max} ist die HO_2 -Ausbeute in der Reaktion r26. Werden weitere HO_2 -Radikale in anderen Reaktionen gebildet, dann ist β_{max} größer als die HO_2 -Ausbeute in der Reaktion r26.

Bei einer angenommenen Obergrenze von $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Geschwindigkeitskonstante k_{CO1} kann die Reaktion r25 mit der Reaktion r26 erst dann konkurrieren, wenn $k_{CRG1} < 1.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ist. Für $k_{CRG1} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ wird r26 zu 99% von

r25 unterdrückt. Da CRG2 langlebiger als CRG1 ist, ist nach den obigen Berechnungen $k_{CRG2} < 1.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Die Untergrenze für die Geschwindigkeitskonstante k_{H_2O} , ab der r29 mit dem unimolekularen CRG2-Zerfall r27 konkurrieren kann liegt für 1000 ppmv H_2O bei $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und damit verläuft r29 $2 \cdot 10^4$ -fach langsamer als die Reaktion r25 von CO mit CRG1. Tab. 7.16 enthält die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen r26, r27 und r29, die unter Annahme eines Referenzwerts für k_{CO1} von $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit dem vorgeschlagenen Reaktionsschema vereinbar sind.

Tabelle 7.16: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen r26, r27 und r29, die mit dem vorgeschlagenen Reaktionsschema konsistent sind, wenn $k_{CO1} = 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Reaktion	k
r25	$1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Annahme)
r26 ¹	$1.3 \cdot 10^7 - 1.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$
r27	$< 1.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$
r29 ²	$> 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

¹ unter Annahme von 500 ppmv CO
² unter Annahme von 1000 ppmv H_2O

Dieser Referenzwert stellt eine Obergrenze dar. Falls r25 langsamer abläuft, sind CRG1 und CRG2 langlebiger als hier beschrieben. Für das stabilisierte Methylcarbonyloxid haben *Olzmann et al.* (1997) mit *ab-initio* Rechnungen eine Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls von 250 s^{-1} berechnet.

Die meisten der hier vorgestellten Experimente fallen entweder in den Bereich von α_{min} oder den von α_{max} . Nur im Experiment 5b2, das bei geringer Feuchte verlief, fand ein Übergang von α_{min} nach α_{max} statt (Abb. 7.19).

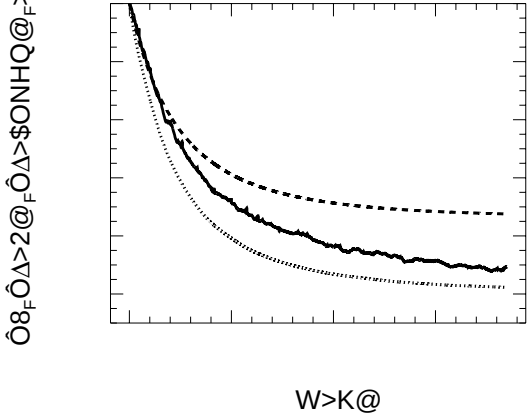
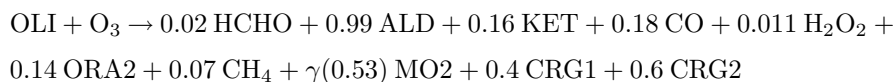


Abbildung 7.19: U_c (gestrichelt), $\Delta[\text{O}_3]_c$ (durchgezogen) und $\Delta[\text{Alken}]_c$ (gepunktet) als Funktion der Zeit im Experiment 5b2 (Z-2-Buten: ohne CO, mit H_2O).

Da sich α während des Experiments änderte, konnten die O_3 - und Alken-Daten mit den bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten RACM-Versionen, die die Wasserabhängigkeit von α nicht berücksichtigten, nicht angepasst werden. Die Anpassung erfolgte mit einer

neuen Version RACM.5, in der die Reaktionen r24 bis r29 definiert wurden. Die Ozonolyse-Reaktion in RACM.5 lautet:



Die beste Anpassung an die gemessenen Alken- und O_3 -Konzentrationen im Experiment 5b2 gelingt für $k_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Abb. 7.20 enthält die dazugehörigen O_3 - und Alken-Residuen. Bei beiden Substanzen entspricht die Breite des Residuums der

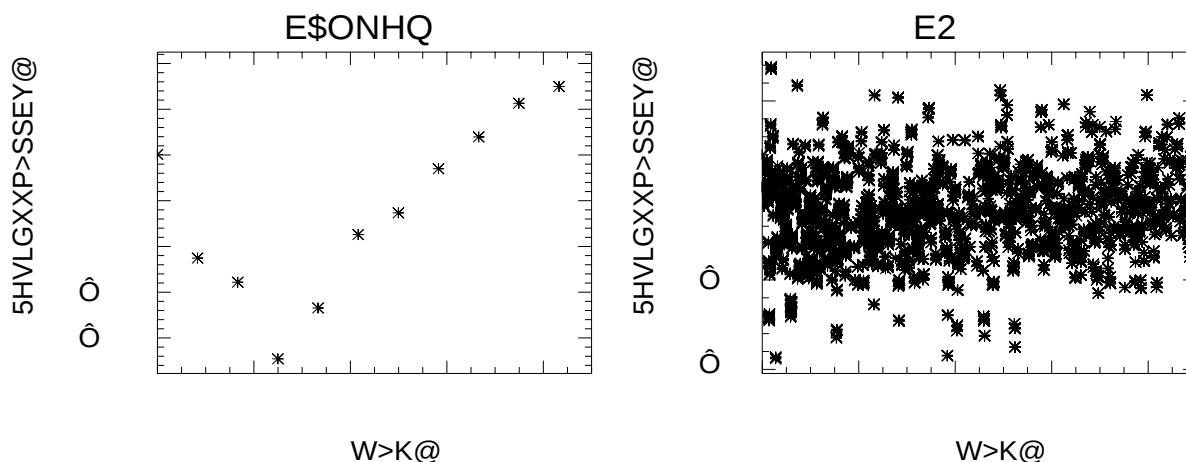


Abbildung 7.20: Zeitverlauf der O_3 - und Alken-Residuen für Experiment 5b2, modelliert mit $k_{\text{CRG2}} = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{CRG2}+\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Standardabweichung der jeweiligen Messungen (0.4 ppbv für Alken, 0.8 ppbv für O_3). Ein ähnliches Reaktionsschema mit unterschiedlichen Energien und Ausbeuten der gebildeten CRG1 und CRG2 und unterschiedlichen Ausbeuten der OH-, HO_2 - und CH_3CHO -Bildungspfade kann das Verhalten von Propen und E-2-Buten erklären. Beispielsweise erklärt eine niedrigere Energie von CRG2 bei E-2-Buten die Beobachtung, dass schon bei kleineren Wasserkonzentrationen als bei Z-2-Buten die Reaktion von CRG2 mit H_2O den unimolekularen Zerfall von CRG2 unterdrücken kann.

Die bei 1-Buten und Isobuten beobachtete Wasserabhängigkeit von α deutet auf ein ähnliches Verhalten des Ethylcarbonyloxids ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOO}$) bzw. des Dimethylcarbonyloxids $[(\text{CH}_3)_2\text{COO}]$ hin. Es muss allerdings noch weitere Zerfallswege geben, die zur Entstehung von mehreren HO_2 -Radikalen führen und das hohe β erklären.

Die Überprüfung der hier vorgestellten Ideen sowie die genauere Beschreibung des Mechanismus erfordert weitere Untersuchungen. Experimente zur Ozonolyse der Alkene bei verschiedenen CO-Konzentrationen mit HO_2 -Messungen sind erforderlich, um die vermutete CO-Abhängigkeit von β zu bestätigen. Experimente bei verschiedenen H_2O -Konzentrationen mit CH_3CHO -Messungen können weitere Informationen über die H_2O -Abhängigkeit von α und der CH_3CHO -Ausbeute liefern.

7.6 Einfluss auf die Chemie der Troposphäre

Die erstmalige Messung der Abhängigkeit der OH-Ausbeute von der Wasserkonzentration ist nicht nur von mechanistischem Interesse. Diese Beobachtung hat auch eine große Bedeutung für die Nacht-Radikalkonzentrationen in der Troposphäre. In sehr trockenen Regionen ist nachts mit kleineren OH-Konzentrationen und damit mit einem geringeren Abbau von Kohlenwasserstoffen als in feuchten Regionen zu rechnen.

Der Einfluss der gemessenen hohen HO₂-Ausbeuten auf die Chemie der Troposphäre wurde anhand eines von *Bey et al.* (2001b) entwickelten Szenarios (Regional) zur Ermittlung der Relevanz der Ozonolyse untersucht. Die im Regional-Szenario verwendeten Quellstärken von NO und den Kohlenwasserstoffen basieren auf Messungen in einer ländlichen Gegend der Vereinigten Staaten. Abb. 7.21 stellt die wichtigsten Reaktionen der Nachtchemie des Szenarios dar.

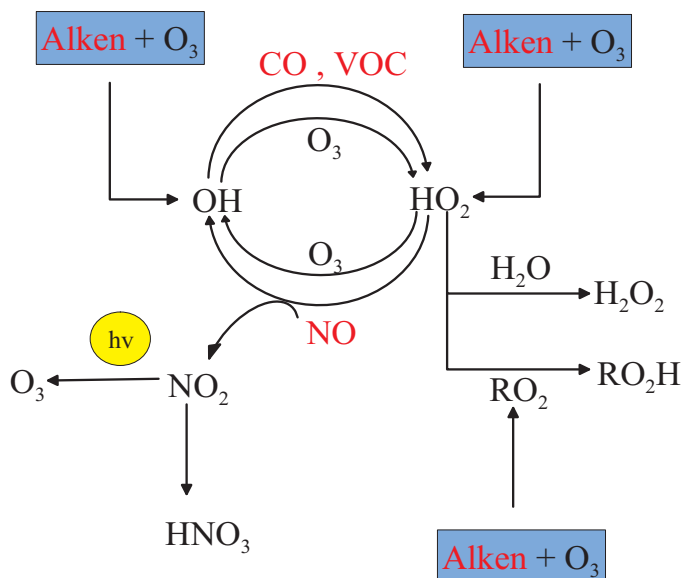


Abbildung 7.21: Hauptreaktionspfade der Nachtchemie im Regional-Szenario. Blau hinterlegt sind die Angriffspunkte der Ozonolyse. Rot markiert sind die Substanzen, die als kontinuierliche Quellen definiert sind.

HO₂ wird hauptsächlich durch Reaktion mit NO in OH umgewandelt. Die Reaktion mit O₃ spielt im Vergleich dazu eine untergeordnete Rolle. Die Rezyklierung von OH zu HO₂ geschieht überwiegend durch Reaktion mit CO und den Kohlenwasserstoffen. Daher wird O₃ in der Nacht permanent abgebaut und dies nahezu ausschließlich durch die Ozonolyse. Neben der Rezyklierung zu OH kann HO₂ mit sich selbst, mit H₂O unter Entstehung von H₂O₂ oder mit Peroxiradikalen unter Entstehung von organischen Peroxiden RO₂H reagieren. Im HO_x-Zyklus wird NO zu NO₂ oxidiert. Das so gebildete NO₂ kann zu HNO₃ führen oder nach Sonnenaufgang zu O(³P)-Atomen photolysieren, die sofort mit dem molekularen Sauerstoff unter Bildung von O₃ reagieren.

Aufgrund dieses Reaktionsverlaufs können sich die erhöhten HO₂-Ausbeuten der Ozonolyse folgendermaßen auswirken:

- gesteigerte OH- und HO₂-Produktion
- gesteigerte H₂O₂-Produktion
- gesteigerte Produktion von organischen Peroxiden RO₂H
- gesteigerte HNO₃-Produktion
- gesteigerte O₃-Produktion in den ersten Morgenstunden
- gesteigerte VOC/CO-Destruktion

In welchem Ausmaß die einzelnen Effekte auftreten hängt wesentlich von den im Szenario definierten NO- und Alken-Emissionsstärken ab. Abb. 7.22 zeigt den mit RACM modellierten Konzentrationsverlauf von einigen wichtigen Substanzen der troposphärischen Chemie für das Regional-Szenario für fünf Sommertage. Abb. 7.23 zeigt die entsprechende Modellierung für fünf Wintertage. Die Modellierungen erfolgten mit RACM jeweils mit den unveränderten HO₂-Ausbeuten (gestrichelte Linie) und den in dieser Arbeit bestimmten HO₂-Ausbeuten (durchgezogene Linie). Die HO₂-Ausbeute wurde wie folgt gewichtet: für die internen Alkene OLI wurde der Mittelwert aus den für Z-2- und E-2-Buten bestimmten HO₂-Ausbeuten bei einer PR1-Ausbeute von 0.53 gebildet ($\beta_{OLI} = 1.00$), für die terminalen Alkene OLT wurde der gewichtete Mittelwert aus den HO₂-Ausbeuten von Propen, 1-Buten und Isobuten berechnet ($\beta_{OLT} = 1.20$) und für Ethen wurde die mit H₂O bestimmte HO₂-Ausbeute verwendet ($\beta_{ETE} = 0.38$). Zusätzlich wurde im Modell die heterogene Chemie nach *Bey et al.* (2001b) berücksichtigt. Für O₃, HNO₃, H₂O₂, N₂O₅ und NO wurde eine Depositionsgeschwindigkeit von 0.5 cm·s⁻¹ angenommen, was einer Lebensdauer dieser Substanzen bezüglich Deposition von 25 h entspricht. Die Modellierungen erfolgten für eine konstante Schichthöhe von 500 m.

Für die Modellierung im Sommer wurden Photolyse-Frequenzen verwendet, die im Gelände des Forschungszentrums Jülich an einem wolkenlosen Tag im Hochsommer gemessen wurden. Die Winter-Photolyse-Frequenzen sind dagegen berechnet worden. Die Erhöhung der HO₂-Ausbeuten von RACM (0.25) auf die in dieser Arbeit bestimmten HO₂-Ausbeuten (>1.0) führt zu einer Verdopplung der nächtlichen HO₂-Konzentration. Dies stimmt überein mit dem erwarteten Anstieg der HO₂-Konzentration mit der Wurzel der HO₂-Produktion und erklärt die in der Nacht gemessenen hohen HO₂-Konzentrationen [*Mihelcic et al.* (1993)]. Die bislang nur vermutete wichtige Rolle der Ozonolyse als Nacht-Radikalquelle [*Paulson und Orlanoso* (1996), *Ariya et al.* (2000)] bestätigt sich hier.

In beiden Szenarien wird NO nachts durch O₃ sofort titriert. Dies verhindert die Umwandlung von HO₂ in OH. HO₂ reagiert unter diesen Bedingungen mit sich selbst oder mit Peroxiradikalen und führt zu einer gesteigerten H₂O₂-Produktion bzw. einer gesteigerten Produktion von organischen Peroxiden. Der Effekt ist im Winter aufgrund der längeren Nächte noch deutlicher. Selbst mit den hier vorgestellten Ausbeuten ist im Winter ein etwas größerer Propen-Abbau zu beobachten. Würde es eine sehr große NO-Quelle geben, so könnte HO₂ in OH umgewandelt werden und den Abbau der Kohlenwasserstoffe nachts beschleunigen.

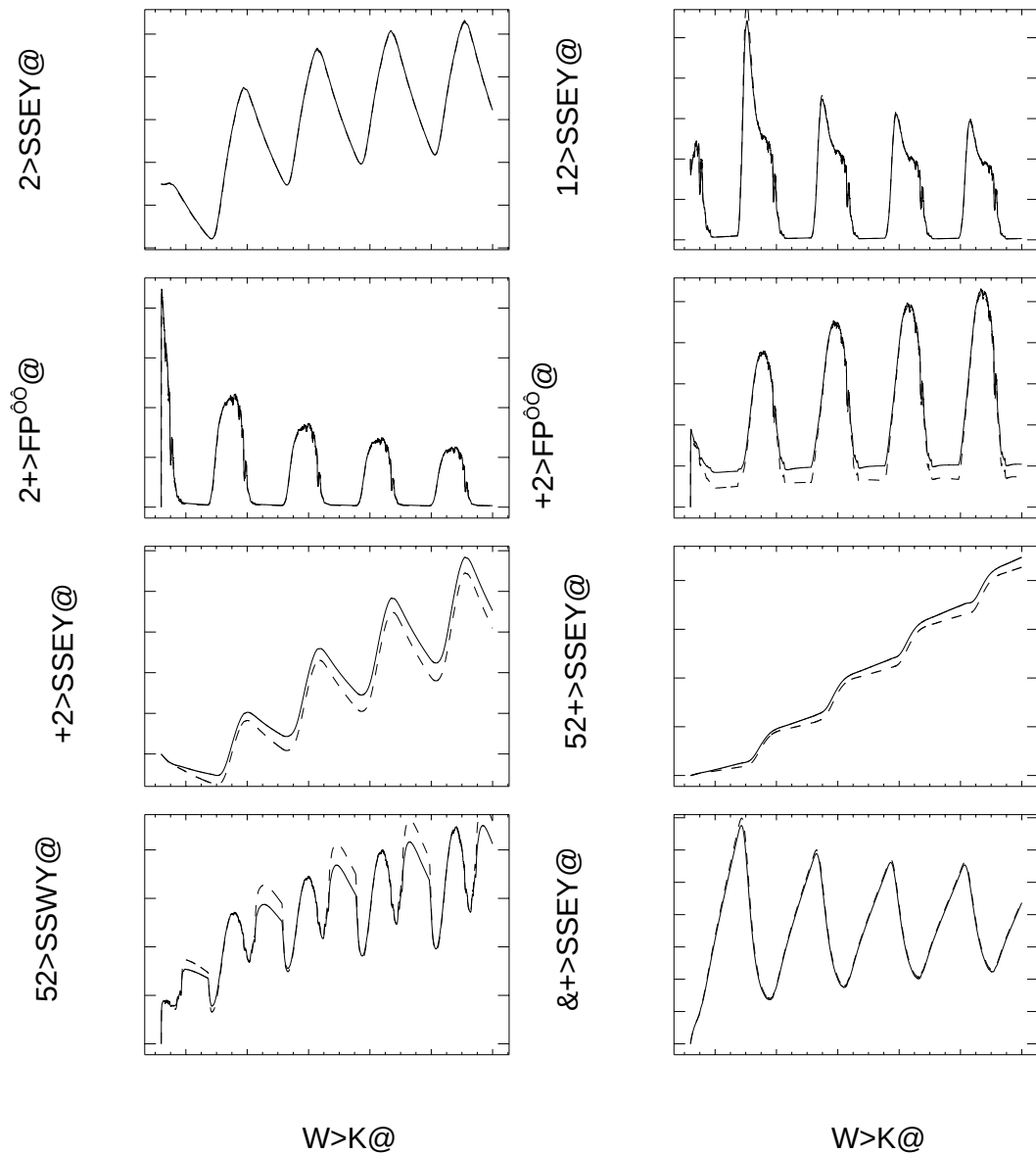


Abbildung 7.22: Konzentrationsverlauf von O_3 , OH , HO_2 , NO , RO_2 , H_2O_2 , organischen Peroxiden (RO_2H), und Propen (C_3H_6) für das Regional Szenario. Simulation mit RACM mit unveränderten HO_2 -Ausbeuten (gestrichelte Linie) und mit in dieser Arbeit ermittelten HO_2 -Ausbeuten (durchgezogene Linie). Modellierung für fünf Sommertage in August 2002 [Karl (2002)].

Die große HO_2 -Produktion in der Ozonolyse bewirkt besonders im Winter eine erhöhte Produktion an Oxidantien (H_2O_2 und organische Peroxide), die Waldschäden hervorrufen können [Güb et al. (1985)]. Man kann vermuten, dass Isopren, das in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, eine entsprechend große HO_2 -Ausbeute aufweist. Damit würde dieser Effekt auch in Regionen auftreten, die frei sind von anthropogenen Emissionen.

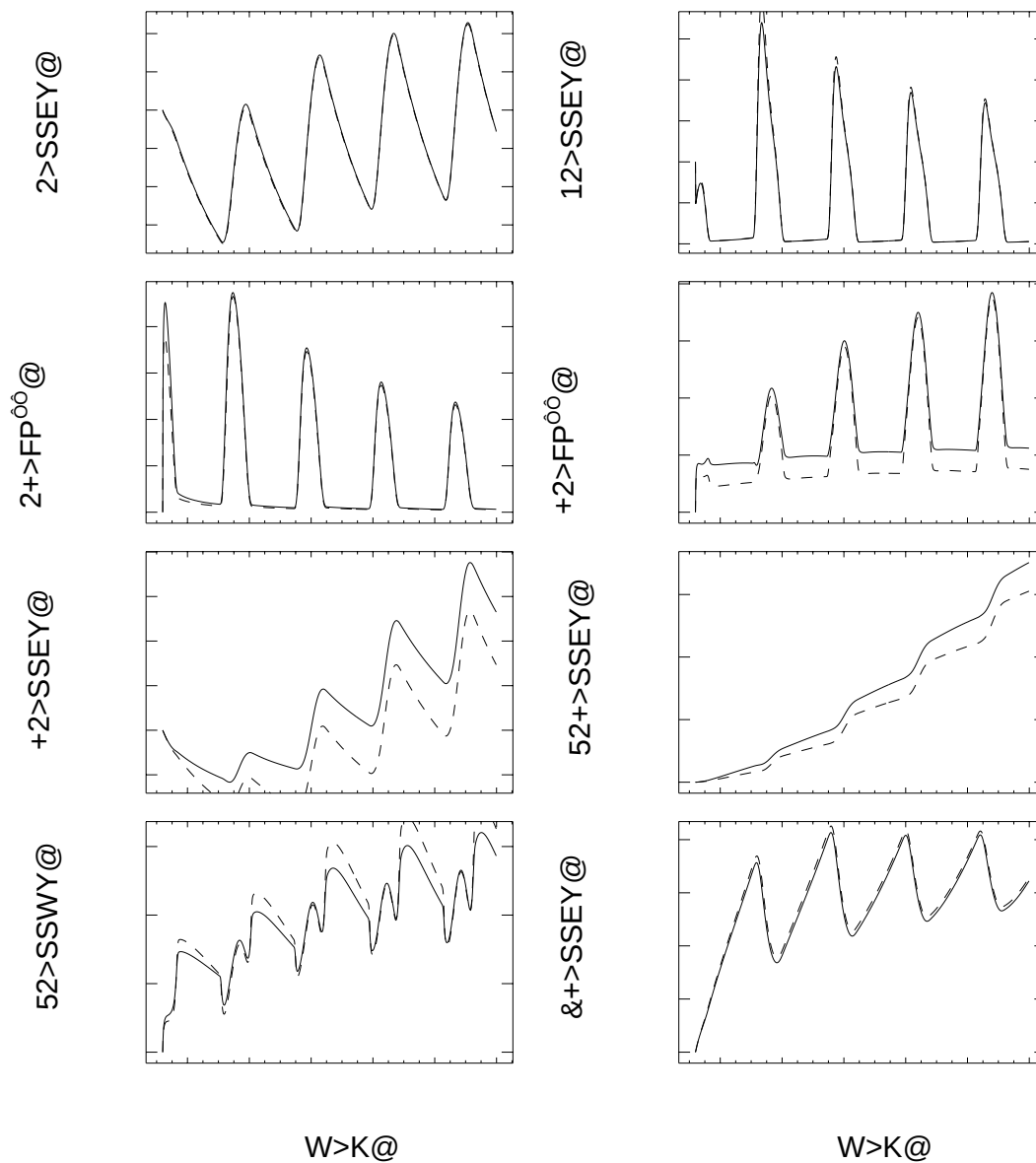


Abbildung 7.23: Konzentrationsverlauf von O_3 , OH , HO_2 , NO , RO_2 , H_2O_2 , organischen Peroxiden (RO_2H), und Propen (C_3H_6) für das Regional Szenario. Simulation mit RACM mit unveränderten HO_2 -Ausbeuten (gestrichelte Linie) und mit in dieser Arbeit ermittelten HO_2 -Ausbeuten (durchgezogene Linie). Modellierung für fünf Wintertage.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ozonolyse einfacher Alkene bei troposphärisch relevanten Konzentrationen in einer Atmosphären-Simulationskammer erforscht. Es wurden Experimente mit Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, Z-2- und E-2-Buten durchgeführt.

- Die Experimente haben zu folgenden Erkenntnissen geführt:
 - Aus Experimenten mit einem Überschuss an CO als Radikalabfänger wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse der untersuchten Alkene bestimmt. Alle ermittelten Werte liegen etwas über den Literaturwerten, jedoch innerhalb deren Fehlergrenzen.
 - Es wurde eine Methode entwickelt, die die Bestimmung der OH-Ausbeute aus der Umsatzanalyse von O₃ und Alken ermöglicht. Damit wurde die OH-Ausbeute der Alkene in trockener (100 ppbv H₂O) und feuchter (>1000 ppbv H₂O) synthetischer Luft ermittelt. Erstmals wurde eine Wasserabhängigkeit der OH-Ausbeute festgestellt.
 - Aus den Messungen von CO, HCHO und CH₃CHO konnte die Ausbeute dieser stabilen Produkte bei verschiedenen Luftfeuchten und mit und ohne CO bestimmt werden. Bei Isobuten sind viel größere HCHO-Ausbeuten, bei Z-2- und E-2-Buten viel größere CH₃CHO-Ausbeuten als in der Literatur ermittelt worden. Bei Z-2-Buten wurde eine Wasserabhängigkeit der CH₃CHO-Ausbeute festgestellt. Die CO-Zugabe führt bei E-2-Buten zu einem Rückgang der CH₃CHO-Produktion.
 - Es wurden Ozonolyse-Experimente mit HO₂-Messungen durchgeführt. Aus der gemessenen HO₂-Konzentration und durch Verwendung des chemischen Modells RACM konnte erstmals die HO₂-Ausbeute in der Ozonolyse bestimmt werden. Die ermittelten HO₂-Ausbeuten sind deutlich größer als bisher angenommen, sie liegen mit Ausnahme von Ethen über 1.0. In einem Experiment mit Propen und CO im Überschuss wurde festgestellt, dass die HO₂-Produktion von 500 ppmv CO zurückgedrängt wird.

- Für die Isomere Z-2- und E-2-Buten ergaben sich unterschiedliche Substanz-Ausbeuten sowie unterschiedliche Wasserabhängigkeiten von OH und CH_3CHO .
- Diese Beobachtungen können mit den bisherigen Annahmen zum Reaktionsverlauf nicht erklärt werden:
 - Die bei Isobuten und 1-Buten beobachteten hohen HCHO- und CH_3CHO -Ausbeuten deuten auf zusätzliche, bisher unbekannte HCHO- und CH_3CHO -Produktionsreaktionen hin.
 - Die hohen HO_2 -Ausbeuten sind ein Indiz dafür, dass es Pfade gibt, in denen mehrere HO_2 -Radikale gebildet werden.
 - Die hohen Ausbeuten deuten darauf hin, dass es nur wenige Hauptpfade geben kann.
 - Im Gegensatz zu bisherigen Annahmen wird OH nicht nur aus unimolekularen Zerfallsreaktionen, sondern auch aus einer bimolekularen Reaktion mit H_2O gebildet.
 - Das unterschiedliche Verhalten der Isomere Z-2- und E-2-Buten zeigt, dass die in ihrer Ozonolyse gebildeten Criegee Intermediate voneinander abweichenden Reaktionsschemen besitzen.
 - Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der die neuen experimentellen Ergebnisse erklären kann. Es wird angenommen, dass die höheren Criegee Intermediate in zwei Energiezuständen mit unterschiedlichen Lebensdauern gebildet werden. Das kurzlebige Intermediate kann unimolekular zerfallen unter Entstehung von HO_2 -Radikalen u.a.. Dieser Prozess wird von CO, jedoch nicht von H_2O behindert. H_2O kann nur mit dem langlebigen Intermediate reagieren. Bei den zwei verschiedenen Intermediaten könnte es sich um die in der Literatur beschriebenen SYN- und ANTI-Isomere der höheren Carbonyloxide handeln.
- Die ermittelten HO_2 -Ausbeuten erklären die in der Nacht gemessenen hohen HO_2 -Konzentrationen. Die troposphärische Bedeutung einer erhöhten nächtlichen HO_2 -Produktion liegt in der damit verbundenen höheren Produktion von Oxidantien wie H_2O_2 und organischen Peroxiden. Dieser Effekt ist im Winter besonders wichtig.

Diese Arbeit soll zu einem besseren Verständnis der Gasphasen-Ozonolyse und der Nacht-Radikalchemie in der Troposphäre beitragen.

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

AD	Außendurchmesser, S. 42
ALD	RACM-Bezeichnung für Acetaldehyd und höhere Aldehyde, S. 76
ALOX	Aluminiumoxidsäule, S. 53
ALU	Außenluftstandard, S. 46
ASCII	American Standard Code for Information Interchange, S. 102
CBM	Carbon Bond Mechanism, S. 2
CI	Criegee Intermediat, S. 11
CRG	Criegee Intermediat, S. 127
DOAS	Differential Optical Absorption Spectrometer, S. 41
ETE	RACM-Bezeichnung für Ethen, S. 76
ETEP	RACM-Bezeichnung für aus ETE gebildete Peroxiradikale, S. 79
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen, S. 40
ETH	RACM-Bezeichnung für Ethan, S. 76
ETHP	RACM-Bezeichnung für Ethylperoxiradikal, S. 76
FACSIMILE	Flow and Chemistry Simulator, S. 77
FEP	Perfluorethylenpropylen, S. 39
FID	Flammenionisationsdetektor, S. 41
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy, S. 15
GC	Gaschromatographie, S. 41
HEHP	RACM-Bezeichnung für Hydroxyethylhydroperoxid, S. 22
HMHP	RACM-Bezeichnung für Hydroxymethylhydroperoxid, S. 21
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, S. 31
HPEF	RACM-Bezeichnung für Hydroperoxiethylformiat, S. 23
HPMA	RACM-Bezeichnung für Hydroperoximethylacetat, S. 23
HPMF	RACM-Bezeichnung für Hydroperoximethylformiat, S. 22
ID	Innendurchmesser, S. 42
IDL	Interactiv Datavisualization Language, S. 102

iMRF	individueller Massenresponsefaktor, S. 49
IR	Infrarot, S. 41
KET	RACM-Bezeichnung für Ketone, S. 76
KETP	RACM-Bezeichnung für Ketoperoxiradikale, S. 76
LIF	Laser induzierte Fluoreszenz, S. 41
MCM	Master Chemical Modell, S. 2
MIESR	Matrix-Isolation-Elektronen-Spin-Resonanz, S. 41
mMRF	mittlerer Massenresponsefaktor, S. 61
MO2	RACM-Bezeichnung für Methylperoxiradikal, S. 76
MRF	Massenresponsefaktor, S. 60
MS	Massenspektrometer, S. 41
MV	Mischungsverhältnis, S. 4
NMKW	Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe, S. 3
NPL	National Physics Laboratory, S. 58
OLI	RACM-Bezeichnung für interne Alkene, S. 76
OLIP	RACM-Bezeichnung für aus OLI gebildete Peroxiradikale, S. 79
OLT	RACM-Bezeichnung für terminale Alkene, S. 76
OLTP	RACM-Bezeichnung für aus OLT gebildete Peroxiradikale, S. 79
ORA1	RACM-Bezeichnung für Ameisensäure, S. 76
ORA2	RACM-Bezeichnung für Essigsäure und höhere organische Säuren, S. 76
PFA	Perfluoralkoxy, S. 39
POZ	Primärozonid, S. 11
ppbv	parts per billion (Volumen): 10^{-9} , S. 7
ppmv	parts per million (Volumen): 10^{-6} , S. 3
pptv	parts per trillion (Volumen): 10^{-12} , S. 4
PR1	primäre Peroxiradikale, S. 75
PR2	sekundäre Peroxiradikale, S. 75
PTFE	Polytetrafluorethylen, S. 59
PTR-MS	Proton-Transfer-Reaktion Massen-Spektrometrie, S. 41
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, S. 2
RADM	Regional Acid Deposition Modell, S. 2
RGA	Reduktions-Gas-Analysator, S. 44
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Theorie, S. 29
SAPHIR	Bezeichnung für die Atmosphären-Simulationskammer des ICG-II: Institut für Troposphäre des Forschungszentrums Jülich, S. 2
SM	synthetische Luftmischung, S. 46
SOZ	Sekundärozonid, S. 11
TME	Tetramethylethen, S. 30
UV	Ultraviolett, S. 41
VOC	Volatile Organic Compounds, S. 132

Anhang B

Verwendete Symbole und Formelzeichen

α	OH-Ausbeute, S. 75
β	HO ₂ -Ausbeute, S. 75
γ	Ausbeute an primären Peroxiradikalen PR1, S. 75
κ	Anteil einer Substanz an der gesamten OH-Reaktivität, S. 4
λ	Verlustrate durch eine Senke, S. 73
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung eines Messverfahrens
τ	Lebensdauer, S. 81
τ_D	Diffusionszeit, S. 67
χ^2	χ^2 -Abweichung zwischen zwei Datensätzen, S. 97
χ_n^2	normierte χ^2 -Abweichung, S. 97
a	thermischer Ausdehnungskoeffizient
A	Fläche
C_{OH}	Anteil der OH-Destruktion durch Carbonylverbindungen an der gesamten OH-Destruktion in der Ozonolyse, S. 83
D	molekularer Diffusionskoeffizient, S. 67
F_α	systematischer Fehler der OH-Ausbeute α , S. 87
F_e	Experimentfluss, S. 69
F(k)	Skalierungsfaktor der Geschwindigkeitskonstanten bezüglich der in der Literatur empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse, S. 96
F_s	Spülfluss, S. 64
g	Erdbeschleunigung
G	Zeitintegral des Experimentflusses, S. 69
h	Höhe

k	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
K	Differenz zwischen den Anfangskonzentrationen von O ₃ und Alken in der Ozonolyse, S. 93
l	Länge
L	Leckrate
n	Gesamtzahl experimenteller Daten für eine Substanz, S. 97
P	Druck
Q	Konzentrationszunahme pro Zeiteinheit aufgrund einer Quelle, S. 72
res	Residuum, Differenz zwischen Messwert und optimiertem Wert, S. 100
R _{OH}	Anteil der OH-Produktion durch HO ₂ -Rezyklierung an der gesamten OH-Produktion in der Ozonolyse, S. 83
S	Konzentrationsabnahme pro Zeiteinheit aufgrund einer Senke, S. 72
t	Zeit
T	Temperatur
t _d	Durchmischungszeit, S. 66
t _i	Injektionszeit, S. 66
U	akkumulierter Umsatz einer Reaktion, S. 95
v _s	Spülgeschwindigkeit, S. 64
V	Kammervolumen, S. 64
V _{eff}	effektives Kammervolumen, S. 73

Anhang C

Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten

Tabelle C.1: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der untersuchten Alkene und Isopren mit OH und O₃. Geklammert: Geschwindigkeitskonstanten bei $T = 298\text{K}$. Aktivierungsenergien sind durch entsprechende Temperaturen in Kelvin angegeben.

Substanz	k(OH)	k(O ₃)
	cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹	
Ethen	$1.96^{+0.26}_{-0.24} \cdot 10^{-12} e^{\frac{438 \pm 43}{T}}$ ($8.52 \cdot 10^{-12}$)	$9.14^{+3.13}_{-2.33} \cdot 10^{-15} e^{\frac{-2580 \pm 71}{T}}$ ($1.59 \cdot 10^{-18}$)
Propen	$4.85^{+0.66}_{-0.59} \cdot 10^{-12} e^{\frac{504 \pm 45}{T}}$ ($2.63 \cdot 10^{-11}$)	$5.51 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1878}{T}}$ ($1.01 \cdot 10^{-17}$) ($\pm 25\%$)
1-Buten	$6.55 \cdot 10^{-12} e^{\frac{467}{T}}$ ($3.14 \cdot 10^{-11}$) ($\pm 20\%$)	$3.36 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1744}{T}}$ ($9.64 \cdot 10^{-18}$) ($\pm 25\%$)
Isobuten	$9.47 \cdot 10^{-12} e^{\frac{504}{T}}$ ($5.14 \cdot 10^{-11}$) ($\pm 20\%$)	$2.70 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1632}{T}}$ ($1.13 \cdot 10^{-17}$) ($\pm 30\%$)
Z-2-Buten	$1.10 \cdot 10^{-11} e^{\frac{487}{T}}$ ($5.64 \cdot 10^{-11}$) ($\pm 20\%$)	$3.22 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-968}{T}}$ ($1.25 \cdot 10^{-16}$) ($\pm 25\%$)
E-2-Buten	$1.01 \cdot 10^{-12} e^{\frac{550}{T}}$ ($6.40 \cdot 10^{-11}$) ($\pm 20\%$)	$6.64 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1059}{T}}$ ($1.90 \cdot 10^{-16}$) ($\pm 35\%$)
Isopren	$2.54 \cdot 10^{-11} e^{\frac{410}{T}}$ ($1.02 \cdot 10^{-10}$) ($\pm 20\%$)	$7.86 \cdot 10^{-15} e^{\frac{-1913}{T}}$ ($4.3 \cdot 10^{-17}$) ($\pm 35\%$)

Tabelle C.2: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der untersuchten Alkene und Isopren mit NO_3 und $\text{O}(^3\text{P})$. Geklammert: Geschwindigkeitskonstanten bei $T = 298\text{K}$. Aktivierungsenergien sind durch entsprechende Temperaturen in Kelvin angegeben.

Substanz	$k(\text{NO}_3)$	$k(\text{O}(^3\text{P}))$
	$\text{cm}^3\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$	
Ethen	$5.43^{+2.92}_{-1.90} \cdot 10^{-12} e^{\frac{-3041 \pm 56}{T}}$ ($2.01 \cdot 10^{-16}$) ($\pm 50\%$)	$1.06 \cdot 10^{-11} e^{\frac{-800}{T}}$ ($7.3 \cdot 10^{-13}$)
Propen	$4.59^{+1.22}_{-0.96} \cdot 10^{-13} e^{\frac{-1156 \pm 79}{T}}$ ($9.49 \cdot 10^{-15}$) ($\pm 35\%$)	$1.02 \cdot 10^{-11} e^{\frac{-280}{T}}$ ($4.00 \cdot 10^{-12}$)
1-Buten	$3.14 \cdot 10^{-13} e^{\frac{-938 \pm 106}{T}}$ ($1.35 \cdot 10^{-14}$) ($\pm 30\%$)	$1.34 \cdot 10^{-11} e^{\frac{-350}{T}}$ ($4.15 \cdot 10^{-12}$)
Isobuten	($3.32 \cdot 10^{-13}$) ($\pm 30\%$)	$1.14 \cdot 10^{-11} e^{\frac{130}{T}}$ ($1.69 \cdot 10^{-11}$)
Z-2-Buten	($3.50 \cdot 10^{-13}$) ($\pm 30\%$)	$1.10 \cdot 10^{-11} e^{\frac{140}{T}}$ ($1.76 \cdot 10^{-11}$)
E-2-Buten	$1.22^{+0.14}_{-0.13} \cdot 10^{-18} T^2 e^{\frac{382 \pm 25}{T}}$ ($3.90 \cdot 10^{-13}$) ($\pm 20\%$)	$1.09 \cdot 10^{-11} e^{\frac{180}{T}}$ ($2.8 \cdot 10^{-11}$)
Isopren	$3.03^{+0.66}_{-0.54} \cdot 10^{-12} e^{\frac{-446 \pm 60}{T}}$ ($6.78 \cdot 10^{-13}$) ($\pm 100\%$)	($3.5 \cdot 10^{-11}$)

Anhang D

Literaturwerte zur OH-Ausbeute

Tabelle D.1: Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten α von Ethen

α	Referenz	Methode	Mischungs- verhältnisse	Reaktor	Experimentelle Bedingungen	Mess- Technik
0.12	Atkinson et al. (1992)	Radikalabfänger C_6H_{12} 1400 ppm	1-4 ppm Alken 2-10 ppm O_3	6400 l Teflon	298 K 760 Torr gereinigte Luft 1.2 mbar H_2O	FTIR GC-FID
< 0.1	Curley et al. (1997)	Radikalabfänger C_6H_{12} 500-1000 ppm	0.7-2.5 ppm Alken 1.6-2.1 ppm O_3	50 l Teflon	298 K 760 Torr rel. Feuchte n.a.	GC-FID
0.08	Gutbrod et al. (1997)	Radikalabfänger CO 40% Vol	15-22 ppm Alken 6-9 ppm O_3	70 l Glas	298 K 760 Torr He, 20% O_2	FTIR GC-FID
0.18 ± 0.06	Paulson et al. (1999a)	Tracer 0.7-9.3 ppm	6-93 ppm Alken 0.5 ppm O_3	100 l Teflon 250 l Teflon	296 K 760 Torr gereinigte Luft	GC-FID
0.23	Rickard et al. (1999)	Tracer 10-50 ppm	15-25 ppm Alken 0.5-8 ppm O_3	50 l Teflon	296 K 760 Torr trockene synth. Luft	GC-FID
0	Horie und Moortgat (1991)	Produktstudie	800 ppm Alken 300 ppm O_3	2 l Glas	298 K 760 Torr Ar, 20% O_2	FTIR
< 0.05	Gutbrod et al. (1996)	Rechnungen				
< 0.002	Olzmann et al. (1997)	Rechnungen				
0.2	Fenske et al. (2000a)	Tracer 0.2-10 ppm	9-90 ppm Alken 10 ppm O_3	250 l Teflon 50 l FTIR-Zelle	296 K 760 Torr synth. Luft	GC-FID FTIR
0.20 ± 0.02	Mihelcic et al. (1999)	HO_2 -Messung Vergleich mit und ohne CO (56000 ppm)	119 ppm Alken 0.24 ppm O_3	Flow-Reaktor	295 K synth. Luft	MISIR
0.40	Donahue et al. (1998) Kroll et al. (2001a)	OH-Messung	0.4-4 ppm Alken 4 ppm O_3	Flow-Reaktor	298 K 4-6 Torr N_2	LIF

Tabelle D.2: Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten α von Propen

α	Referenz	Methode	Mischungs- verhältnisse	Reaktor	Experimentelle Bedingungen	Mess- Technik
0.33	<i>Atkinson et al. (1992)</i>	Radikalabfänger C_6H_{12} 1400 ppm	1-4 ppm Alken 2-10 ppm O_3	6400 l Teflon	298 K 760 Torr gereinigte Luft 1.2 mbar H_2O	FTIR GC-FID
0.18	<i>Gutbrod et al. (1997)</i>	Radikalabfänger CO 40% Vol	15-22 ppm Alken 6-9 ppm O_3	70 l Glas	298 K 760 Torr He, 20% O_2	FTIR GC-FID
0.35 ± 0.07	<i>Paulson et al. (1999a)</i>	Tracer 0.7-9.3 ppm	6-93 ppm Alken 0.5 ppm O_3	100 l Teflon 250 l Teflon	296 K 760 Torr gereinigte Luft	GC-FID
0.33	<i>Rickard et al. (1999)</i>	Tracer 10-50 ppm	15-25 ppm Alken 0.5-8 ppm O_3	50 l Teflon	296 K 760 Torr trockene synth. Luft	GC-FID
0.10	<i>Horie und Moortgat (1991)</i>	Produktstudie	800 ppm Alken 300 ppm O_3	2 l Glas	298 K 760 Torr Ar, 20% O_2	FTIR
0.34	<i>Neeb und Moortgat (1999)</i>	kinetische Untersuchungen mit C_6H_{12} (bis 133 ppm)	470 ppb Alken 4.7 ppm O_3	570 l Teflon	296 K 760 Torr synth. Luft	FTIR
0.35	<i>Fenske et al. (2000a)</i>	Tracer 0.2-10 ppm	9-90 ppm Alken 10 ppm O_3	250 l Teflon 50 l FTIR-Zelle	296 K 760 Torr synth. Luft	GC-FID FTIR

Tabelle D.3: Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten α von 1-Buten

α	Referenz	Methode	Mischungs- verhältnisse	Reaktor	Experimentelle Bedingungen	Mess- Technik
0.41	<i>Atkinson et al.</i> (1992)	Radikalabfänger C_6H_{12} 1400 ppm	1-4 ppm Alken 2-10 ppm O_3	6400 l Teflon	298 K 760 Torr gereinigte Luft 1.2 mbar H_2O	FTIR GC-FID
0.29 ± 0.05	<i>Paulson et al.</i> (1999a)	Tracer 0.7-9.3 ppm	6-93 ppm Alken 0.5 ppm O_3	100 l Teflon 250 l Teflon	296 K 760 Torr gereinigte Luft	GC-FID
0.25	<i>Fenske et al.</i> (2000a)	Tracer 0.2-10 ppm	9-90 ppm Alken 10 ppm O_3	250 l Teflon 50 l FTIR-Zelle	296 K 760 Torr synth. Luft	GC-FID FTIR

Tabelle D.4: Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten α von Isobuten

α	Referenz	Methode	Mischungs- verhältnisse	Reaktor	Experimentelle Bedingungen	Mess- Technik
0.84	Atkinson et al. (1992)	Radikalabfänger C_6H_{12} 1400 ppm	1-4 ppm Alken 2-10 ppm O_3	6400 l Teflon	298 K 760 Torr gereinigte Luft 1.2 mbar H_2O	FTIR GC-FID
0.72 ± 0.12	Paulson et al. (1999a)	Tracer 0.7-9.3 ppm	6-93 ppm Alken 0.5 ppm O_3	100 l Teflon 250 l Teflon	296 K 760 Torr gereinigte Luft	GC-FID
0.58	Rickard et al. (1999)	Tracer 10-50 ppm	15-25 ppm Alken 0.5-8 ppm O_3	50 l Teflon	296 K 760 Torr trockene synth. Luft	GC-FID
0.70	Olzmann et al. (1997)	Rechnungen				
0.60	Neeb und Moortgat (1999)	kinetische Untersuchungen mit C_6H_{12} (bis 133 ppm)	470 ppb Alken 4.7 ppm O_3	570 l Teflon	296 K 760 Torr synth. Luft	FTIR

Tabelle D.5: Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten α von E-2-Buten

α	Referenz	Methode	Mischungs- verhältnisse	Reaktor	Experimentelle Bedingungen	Mess- Technik
0.64	Atkinson et al. (1992)	Radikalabfänger C_6H_{12} 1400 ppm	1-4 ppm Alken 2-10 ppm O_3	6400 l Teflon	298 K 760 Torr gereinigte Luft 1.2 mbar H_2O	FTIR GC-FID
0.64 ± 0.12	Orzechowska und Paulson (2002)	Tracer 0.7-9.3 ppm	6-93 ppm Alken 0.5 ppm O_3	100 l Teflon 250 l Teflon	296 K 760 Torr gereinigte Luft	GC-FID
0.24	Gutbrod et al. (1997)	Radikalabfänger CO 40% Vol	15-22 ppm Alken 6-9 ppm O_3	70 l Glas	298 K 760 Torr He, 20% O_2	FTIR GC-FID
0.24 ± 0.05	Horie und Moortgat (1991)	Produktstudie	800 ppm Alken 300 ppm O_3	2 l Glas	298 K 760 Torr Ar, 20% O_2	FTIR
0.62	Fenske et al. (2000a)	Tracer 0.2-10 ppm	9-90 ppm Alken 10 ppm O_3	250 l Teflon 50 l FTIR-Zelle	296 K 760 Torr synth. Luft	GC-FID FTIR
0.70	Donahue et al. (1998) Kroll et al. (2001a)	OH-Messung	0.4-4 ppm Alken 4 ppm O_3	Flow-Reaktor	298 K 4-6 Torr N_2	LIF
0.75 ± 0.19	Siese et al. (2001)	OH-Messung MCM, RACM	400 ppb Alken 390 ppb O_3	EUPHORA	297 K 760 Torr gereinigte Luft	LIF

Tabelle D.6: Literaturdaten zu den OH-Ausbeuten α von Z-2-Buten

α	Referenz	Methode	Mischungs- verhältnisse	Reaktor	Experimentelle Bedingungen	Mess- Technik
0.41	<i>Atkinson et al.</i> (1992)	Radikalabfänger C_6H_{12} 1400 ppm	1-4 ppm Alken 2-10 ppm O_3	6400 l Teflon	298 K 760 Torr gereinigte Luft 1.2 mbar H_2O	FTIR GC-FID
0.33 ± 0.12	<i>Orzechowska und Paulson</i> (2002)	Tracer 0.7-9.3 ppm	6-93 ppm Alken 0.5 ppm O_3	100 l Teflon 250 l Teflon	296 K 760 Torr gereinigte Luft	GC-FID
0.17	<i>Gutbrod et al.</i> (1997)	Radikalabfänger CO 40% Vol	15-22 ppm Alken 6-9 ppm O_3	70 l Glas	298 K 760 Torr He, 20% O_2	FTIR GC-FID
0.14 ± 0.03	<i>Horie und Moortgat</i> (1991)	Produktstudie	800 ppm Alken 300 ppm O_3	2 l Glas	298 K 760 Torr Ar, 20% O_2	FTIR

Anhang E

GC-Gaslaufpläne

Dargestellt werden hier die Gaslaufpläne der in dieser Arbeit verwendeten gaschromatographischen Systeme zur Messung von CO, H₂ und NMKW.

Gaschromatographische Systeme zur Messung von CO und H₂

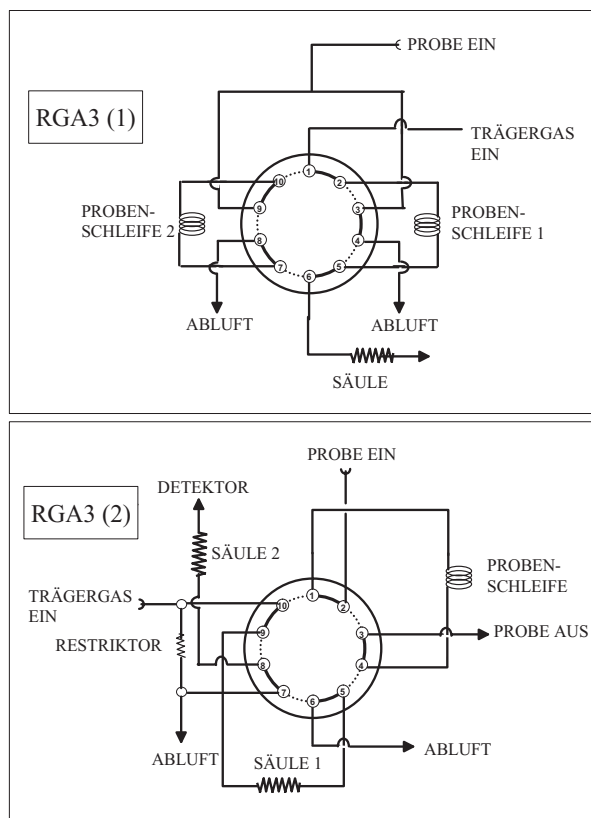


Abbildung E.1: Schematische Gaslaufpläne der beiden RGA-3 (Beschreibung im Kapitel 4.2).

Gaschromatographisches System zur NMKW-Messung

Das Verfahren zum gaschromatographischen Nachweis von NMKW besteht aus fünf Schritten: 1.) Injektion der Probe auf die Säule mit gleichzeitiger Konditionierung des Adsorptionsröhrchens, 2.) Kühlung des Adsorptionsröhrchens auf -20°C und der Wasserfalle auf -50°C , 3.) Anreicherung der Probe bei -20°C , 4.) CO_2 -Abtrennung durch Spülen des Adsorptionsröhrchens bei 20°C mit gleichzeitiger Kühlung der Zwischenfokussierung auf -160°C und 5.) Desorption (Fokussierung). Eine ausführlichere Beschreibung befindet sich im Kapitel 4.5. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ventilschaltungen und Gasflüsse während der verschiedenen Verfahrensschritte. Rot markiert ist die Probenverteilung in den jeweiligen Schritten. Das Adsorptionsröhrchen wird in den Abbildungen als Tube bezeichnet, die Zwischenfokussierung als Trap.

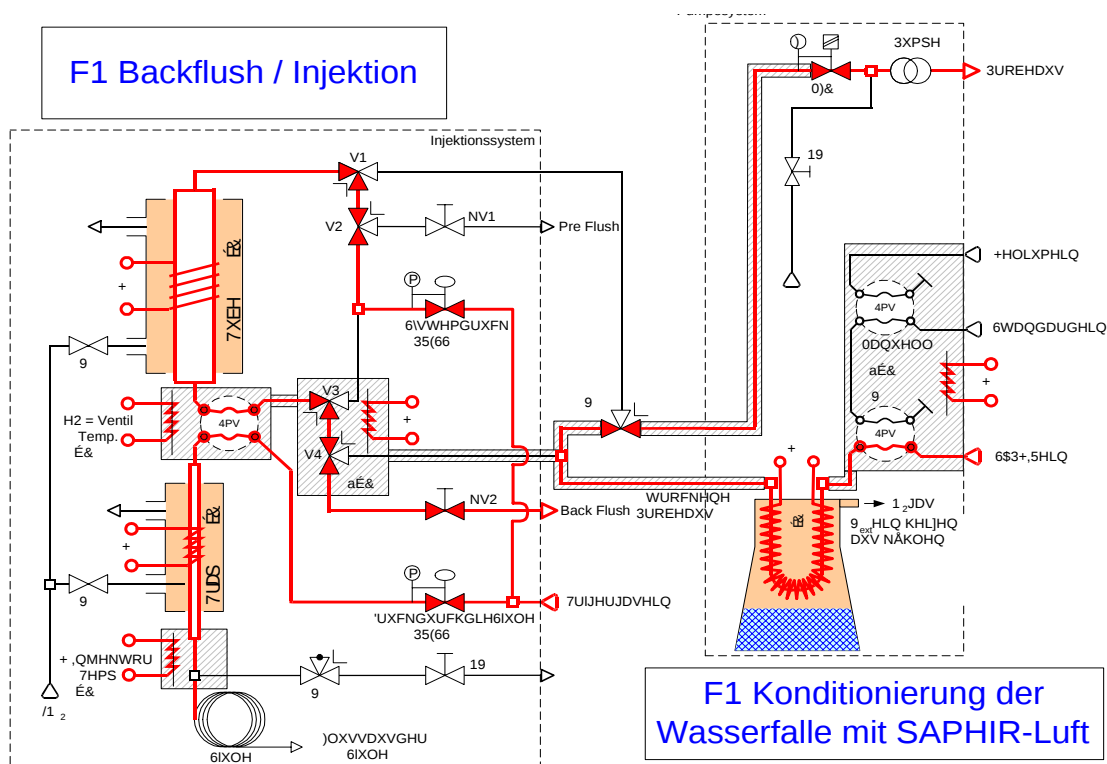


Abbildung E.2: Schematischer Gaslaufplan des GC zur NMKW-Analyse während der Probeninjektion mit gleichzeitiger Konditionierung des Adsorptionsröhrchens bei 275°C .

The diagram illustrates the F4 drying system, which is a complex network of pipes, valves, and components. Key components include a 'Trap (RT)' (Refrigeration Trap), a 'WURFENHOH' (Drying Chamber), and a '3UREHDXV' (Drying Chamber). The system is controlled by a 'Pumpe System' (Pump System) and a '3XPSH' (Three-Phase Switch). The diagram is labeled 'F4 Trocknung der Probe' and includes various technical specifications and component numbers.

Abbildung E.4: Schematischer Gaslaufplan des GC zur NMKW-Analyse während der Probenanreicherung.

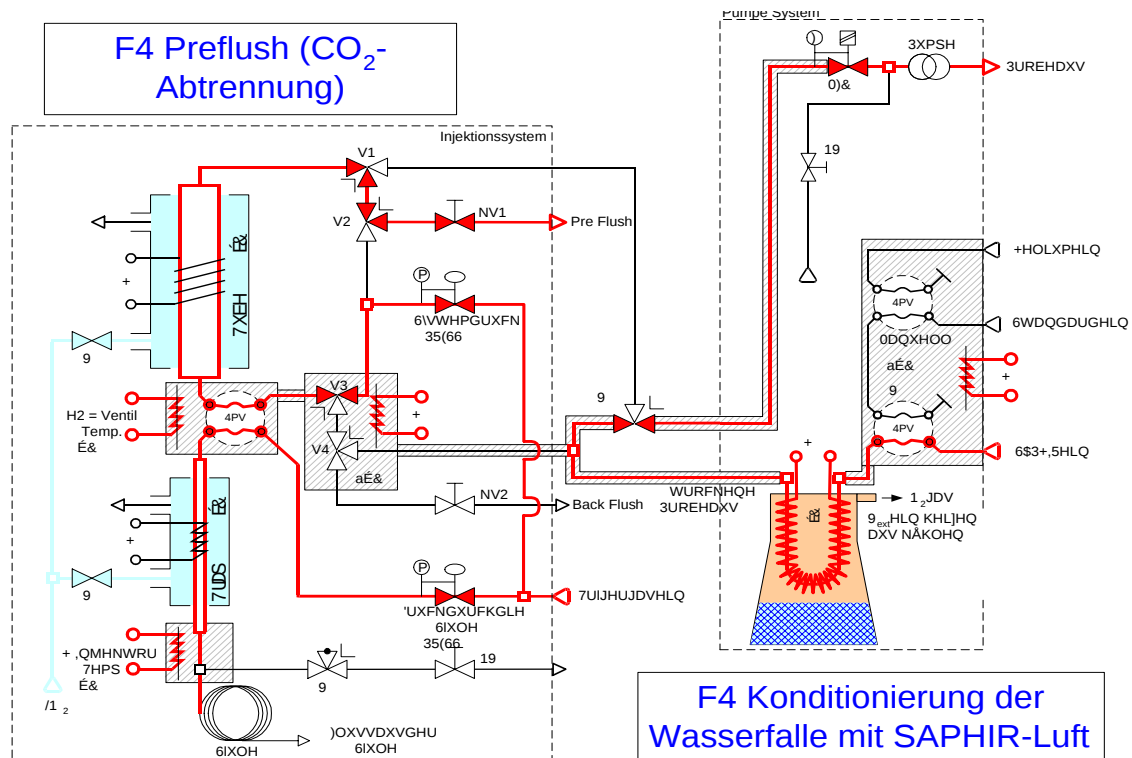


Abbildung E.5: Schematischer Gaslaufplan des GC zur NMKW-Analyse während der CO₂-Abtrennung (Preflush) mit gleichzeitiger Kühlung der Zwischenfokussierung.

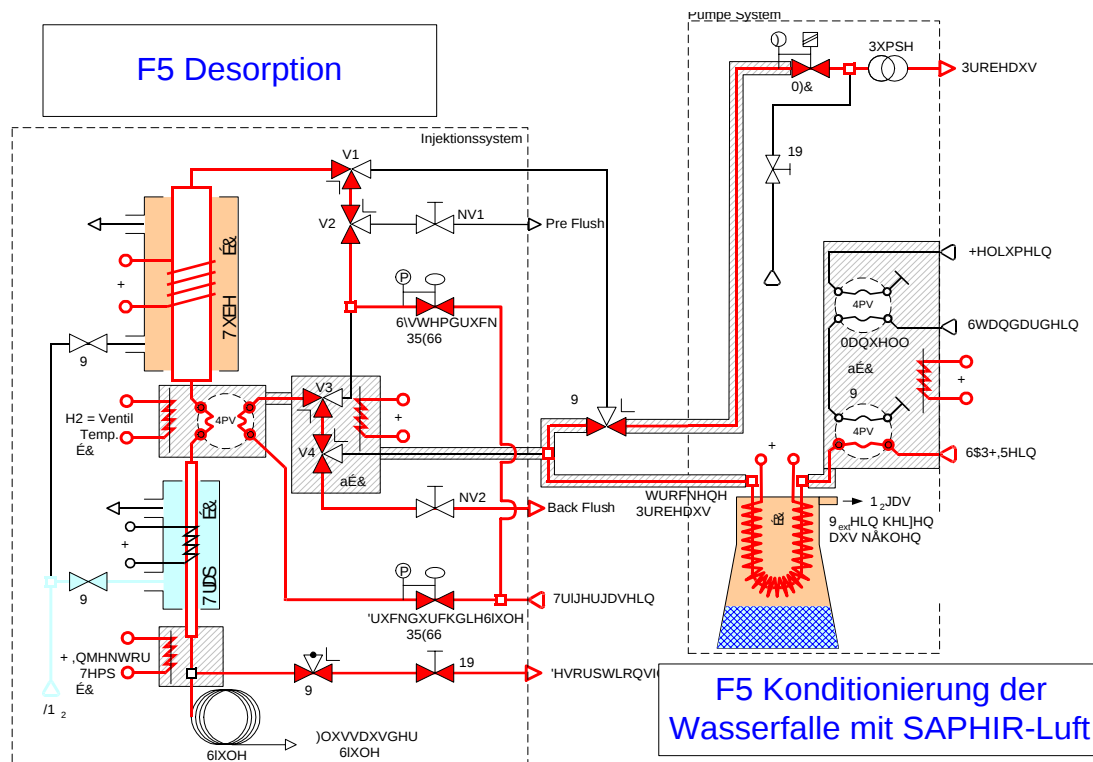


Abbildung E.6: Schematischer Gaslaufplan des GC zur NMKW-Analyse während der Desorption der Probe.

Anhang F

Das chemische Modell RACM

Hier wird der Reaktionsmechanismus RACM (Regional Atmospheric Chemistry Model) von *Stockwell et al.* (1997) vorgestellt. Außerdem werden alle Modifikationen, die in dieser Arbeit vorgenommen und verwendet wurden, dokumentiert. Für die modifizierten Versionen von RACM wird die Nomenklatur RACM.N genutzt, in der N die Nummer der Version darstellt. Die Schreibweise der Geschwindigkeitskonstanten entspricht dem Eingabe-Format des Programms FACSIMILE, mit dem die Modellierungen durchgeführt wurden.

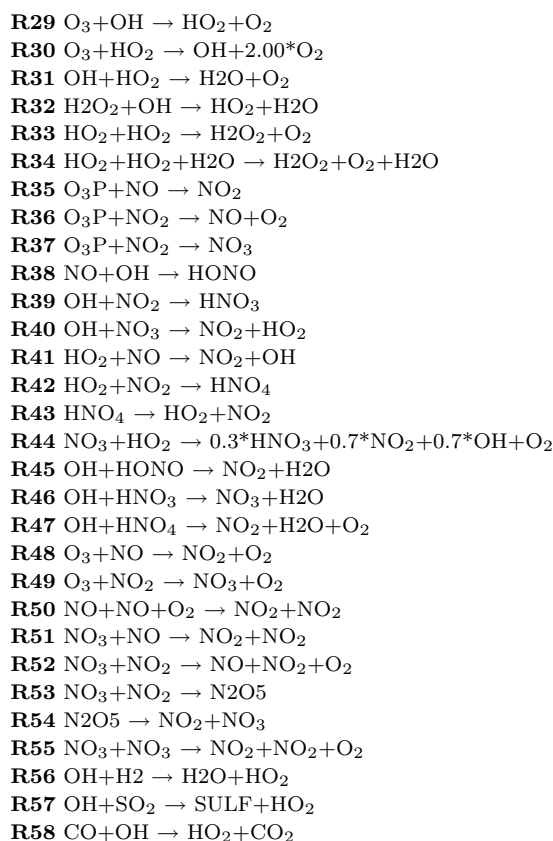
F.1 Reaktionen

I. Photolyse Reaktionen

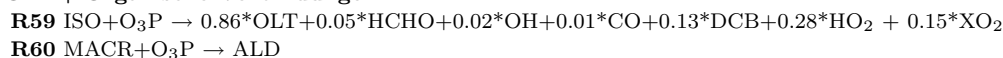
- R1** $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}^3\text{P} + \text{NO}$
- R2** $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}^1\text{D} + \text{O}_2$
- R3** $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}^3\text{P} + \text{O}_2$
- R4** $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
- R5** $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
- R6** $\text{HNO}_4 + h\nu \rightarrow 0.65*\text{HO}_2 + 0.65*\text{NO}_2 + 0.35*\text{OH} + 0.35*\text{NO}_3$
- R7** $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
- R8** $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_3\text{P}$
- R9** $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$
- R10** $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
- R11** $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
- R12** $\text{ALD} + h\nu \rightarrow \text{MO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
- R13** $\text{OP1} + h\nu \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$
- R14** $\text{OP2} + h\nu \rightarrow \text{ALD} + \text{HO}_2 + \text{OH}$
- R15** $\text{PAA} + h\nu \rightarrow \text{MO}_2 + \text{OH}$
- R16** $\text{KET} + h\nu \rightarrow \text{ACO}_3 + \text{ETHP}$
- R17** $\text{GLY} + h\nu \rightarrow 0.13*\text{HCHO} + 1.87*\text{CO} + 0.87*\text{H}_2$
- R18** $\text{GLY} + h\nu \rightarrow 0.45*\text{HCHO} + 1.55*\text{CO} + 0.80*\text{HO}_2 + 0.15*\text{H}_2$
- R19** $\text{MGLY} + h\nu \rightarrow \text{ACO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
- R20** $\text{DCB} + h\nu \rightarrow \text{TCO}_3 + \text{HO}_2$
- R21** $\text{ONIT} + h\nu \rightarrow 0.20*\text{ALD} + 0.80*\text{KET} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$
- R22** $\text{MACR} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{ACO}_3$
- R23** $\text{HKET} + h\nu \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{ACO}_3$

II. Anorganische Reaktionen

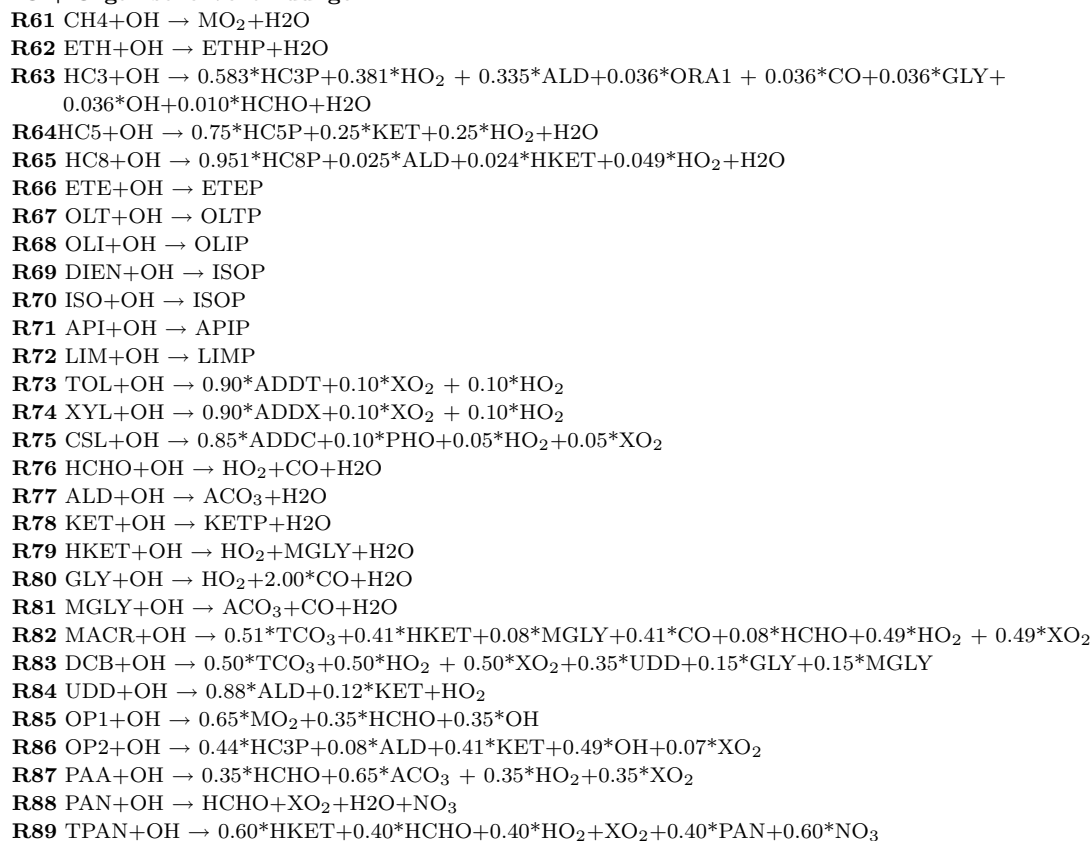
- R24** $\text{O}_3\text{P} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
- R25** $\text{O}_3\text{P} + \text{O}_3 \rightarrow 2.00*\text{O}_2$
- R26** $\text{O}^1\text{D} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3\text{P} + \text{N}_2$
- R27** $\text{O}^1\text{D} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3\text{P} + \text{O}_2$
- R28** $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$

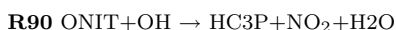


III. O^3P + Organische Verbindungen

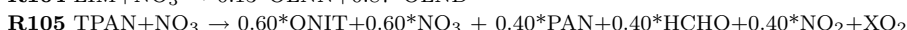
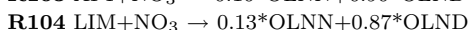
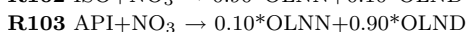
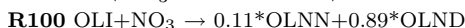
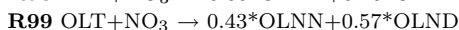
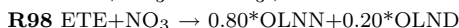
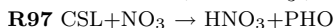
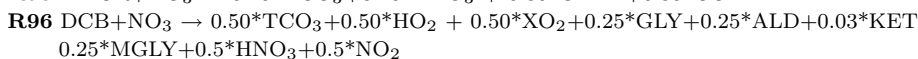
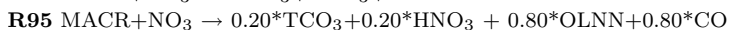
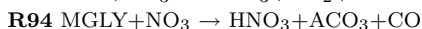
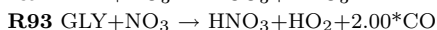
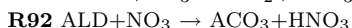
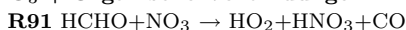


IV. HO + Organische Verbindungen

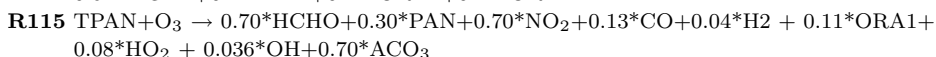
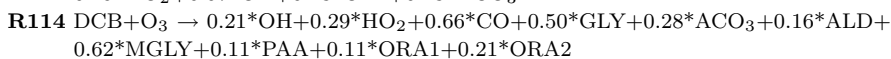
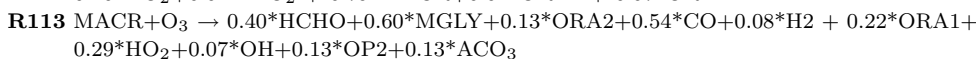
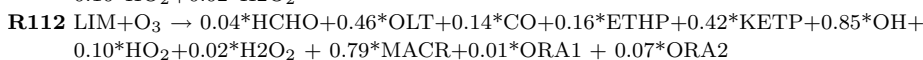
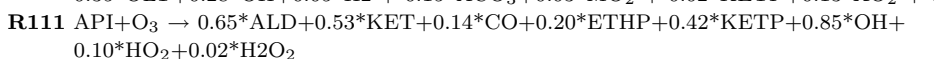
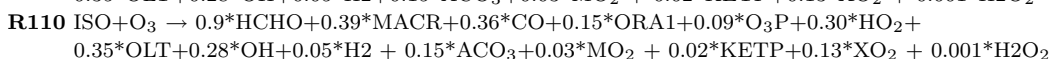
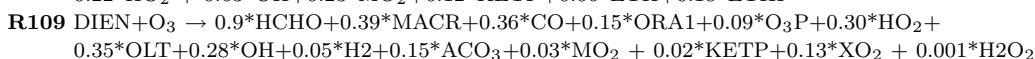
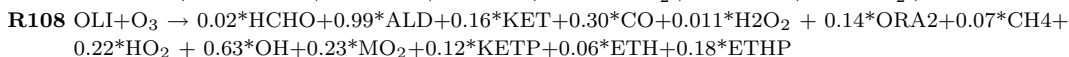
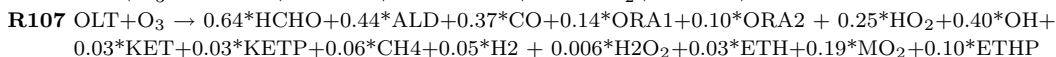
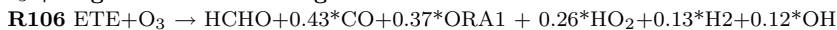




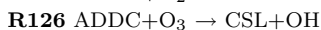
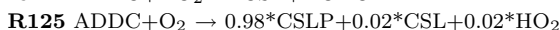
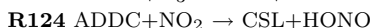
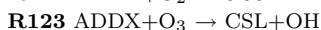
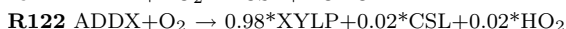
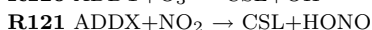
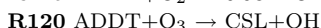
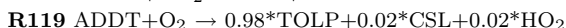
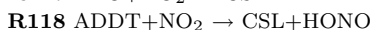
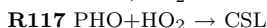
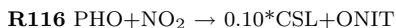
V. NO_3 + Organische Verbindungen



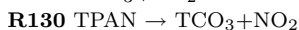
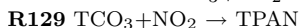
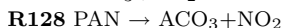
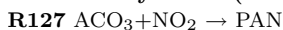
VI. O_3 + Organische Verbindungen



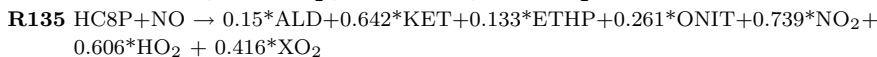
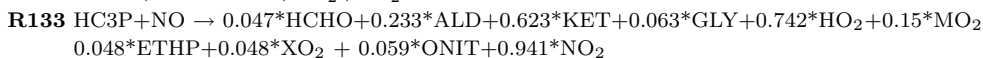
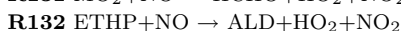
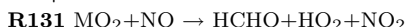
VII. Reaktionen aromatischer Intermediate



VIII. Peroxiacetylnitrat (PAN) - Bildung und Zerfall



IX. NO + Peroxiradikale



R136 ETEP+NO $\rightarrow$ 1.60*HCHO+HO₂+NO₂ + 0.20*ALD
R137 OLTP+NO $\rightarrow$ 0.94*ALD+HCHO+HO₂+NO₂ + 0.06*KET
R138 OLIP+NO $\rightarrow$ HO₂+1.71*ALD+0.29*KET+NO₂
R139 ISOP+NO $\rightarrow$ 0.446*MACR+0.354*OLT+0.847*HO₂+0.606*HCHO+0.153*ONIT+0.847*NO₂
R140 APIP+NO $\rightarrow$ 0.80*HO₂+0.80*ALD+0.80*KET+0.20*ONIT+0.80*NO₂
R141 LIMP+NO $\rightarrow$ 0.65*HO₂+0.40*MACR+0.25*OLI+0.25*HCHO+0.35*ONIT+0.65*NO₂
R142 TOLP+NO $\rightarrow$ 0.95*NO₂+0.95*HO₂ + 0.65*MGLY+1.20*GLY+0.50*DCB+0.05*ONIT
R143 XYLP+NO $\rightarrow$ 0.95*NO₂+0.95*HO₂ + 0.60*MGLY+0.35*GLY+0.95*DCB+0.05*ONIT
R144 CSLP+NO $\rightarrow$ GLY+MGLY+HO₂+NO₂
R145 ACO₃+NO $\rightarrow$ MO₂+NO₂
R146 TCO₃+NO $\rightarrow$ ACO₃+HCHO+NO₂
R147 KETP+NO $\rightarrow$ 0.54*MGLY+0.46*ALD+0.23*ACO₃+0.77*HO₂ + 0.16*XO₂+NO₂
R148 OLNND+NO $\rightarrow$ HO₂+ONIT+NO₂
R149 OLND+NO $\rightarrow$ 0.287*HCHO+1.24*ALD+0.464*KET+2.00*NO₂

X. HO₂ + Peroxiradikale

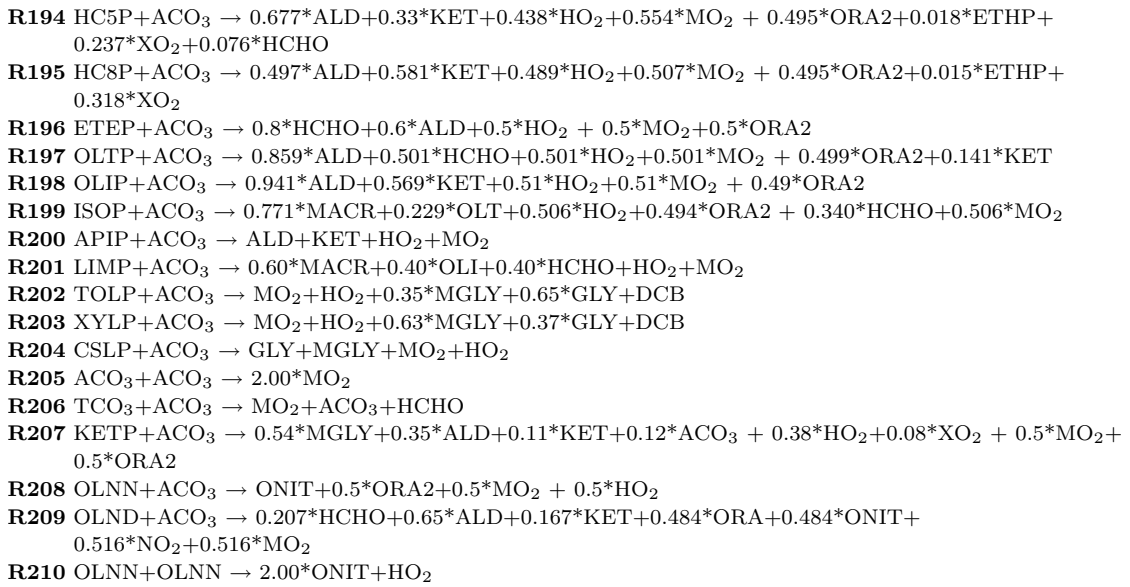
R150 MO₂+HO₂ $\rightarrow$ OP1
R151 ETHP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R152 HC3P+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R153 HC5P+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R154 HC8P+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R155 ETEP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R156 OLTP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R157 OLIP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R158 ISOP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R159 APIP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R160 LIMP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R161 TOLP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R162 XYLP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R163 CSLP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R164 ACO₃+HO₂ $\rightarrow$ PAA
R165 ACO₃+HO₂ $\rightarrow$ ORA2+O₃
R166 TCO₃+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R167 TCO₃+HO₂ $\rightarrow$ ORA2+O₃
R168 KETP+HO₂ $\rightarrow$ OP2
R169 OLNND+HO₂ $\rightarrow$ ONIT
R170 OLND+HO₂ $\rightarrow$ ONIT

XI. Methylperoxiradikal + Peroxiradikale

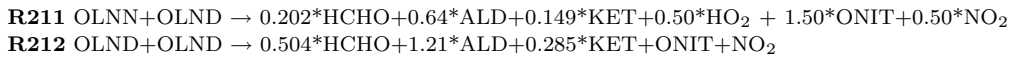
R171 MO₂+MO₂ $\rightarrow$ 1.33*HCHO+0.66*HO₂
R172 ETHP+MO₂ $\rightarrow$ 0.75*HCHO+HO₂ + 0.75*ALD
R173 HC3P+MO₂ $\rightarrow$ 0.81*HCHO+0.992*HO+0.58*ALD+0.018*KET+0.007*MO₂+0.005*MGLY
 +0.085*XO₂+0.119*GLY
R174 HC5P+MO₂ $\rightarrow$ 0.829*HCHO+0.946*HO₂ + 0.523*ALD+0.24*KET+0.014*ETHP+
 0.049*MO₂ + 0.245*XO₂
R175 HC8P+MO₂ $\rightarrow$ 0.753*HCHO+0.993*HO₂ + 0.411*ALD+0.419*KET+0.322*XO₂+0.013*ETHP
R176 ETEP+MO₂ $\rightarrow$ 1.55*HCHO+HO₂+0.35*ALD
R177 OLTP+MO₂ $\rightarrow$ 1.25*HCHO+HO₂+0.669*ALD+0.081*KET
R178 OLIP+MO₂ $\rightarrow$ 0.755*HCHO+HO₂+0.932*ALD+0.313*KET
R179 ISOP+MO₂ $\rightarrow$ 0.550*MACR+0.370*OLT+HO₂ + 0.08*OLI+1.09*HCHO
R180 APIP+MO₂ $\rightarrow$ HCHO+ALD+KET+2.00*HO₂
R181 LIMP+MO₂ $\rightarrow$ 1.4*HCHO+0.60*MACR+0.40*OLI+2.00*HO₂
R182 TOLP+MO₂ $\rightarrow$ HCHO+HO₂+0.35*MGLY+0.65*GLY+DCB
R183 XYLP+MO₂ $\rightarrow$ HCHO+HO₂+0.63*MGLY+0.37*GLY+DCB
R184 CSLP+MO₂ $\rightarrow$ GLY+MGLY+HCHO+2.00*HO₂
R185 ACO₃+MO₂ $\rightarrow$ HCHO+HO₂+MO₂
R186 ACO₃+MO₂ $\rightarrow$ HCHO+ORA2
R187 TCO₃+MO₂ $\rightarrow$ 2.00*HCHO+HO₂+ACO₃
R188 TCO₃+MO₂ $\rightarrow$ HCHO+ORA2
R189 KETP+MO₂ $\rightarrow$ 0.75*HCHO+0.88*HO₂ + 0.40*MGLY+0.30*ALD+0.30*HKET+0.12*ACO₃+0.08*XO₂
R190 OLNND+MO₂ $\rightarrow$ 0.75*HCHO+HO₂+ONIT
R191 OLND+MO₂ $\rightarrow$ 0.96*HCHO+0.5*HO₂ + 0.64*ALD+0.149*KET+0.5*NO₂+0.5*ONIT

XII. Acetylradikal + Peroxiradikale

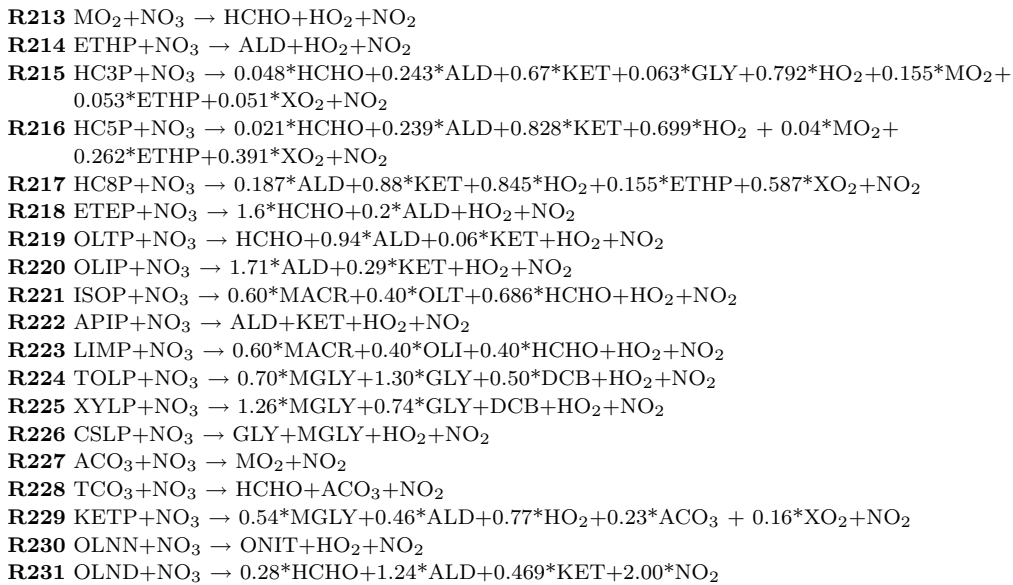
R192 ETHP+ACO₃ $\rightarrow$ ALD+0.5*HO₂+0.5*MO₂ + 0.5*ORA2
R193 HC3P+ACO₃ $\rightarrow$ 0.724*ALD+0.127*KET+0.488*HO₂+0.508*MO₂ + 0.006*ETHP+0.071*XO₂+
 0.091*HCHO+0.10*GLY+0.499*ORA2+0.004*MGLY



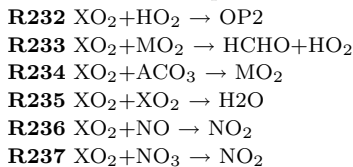
XIII. NO_3 -Alken-Peroxiradikale + NO_3 -Alken-Peroxiradikale



XIV. NO_3 + Peroxiradikale



XV. Reaktionen des Operators XO_2



F.2 Geschwindigkeitskonstanten

```

k[R1]=CONST(7.50E-3)
k[R2]=CONST(1.62E-5)
k[R3]=CONST(4.17E-4)
k[R4]=CONST(1.63E-3)
k[R5]=CONST(4.50E-7)
k[R6]=CONST(3.17E-6)
k[R7]=CONST(2.33E-2)
k[R8]=CONST(1.87E-1)
k[R9]=CONST(6.00E-6)
k[R10]=CONST(3.50E-5)
k[R11]=CONST(2.17E-5)
k[R12]=CONST(3.67E-6)
k[R13]=CONST(4.17E-6)
k[R14]=CONST(4.17E-6)
k[R15]=CONST(1.57E-6)
k[R16]=CONST(6.67E-7)
k[R17]=CONST(5.83E-5)
k[R18]=CONST(2.00E-5)
k[R19]=CONST(9.33E-5)
k[R20]=CONST(4.33E-4)
k[R21]=CONST(2.17E-6)
k[R22]=CONST(1.33E-6)
k[R23]=CONST(6.67E-7)
k[R24]=CONST(6E-34*M*(T/300)^(-2.3))
k[R25]=ARRH(8.0E-12,2060.0)
k[R26]=ARRH(1.8E-11,-110.0)
k[R27]=ARRH(3.2E-11,-70.0)
k[R28]=CONST(2.2E-10)
k[R29]=ARRH(1.6E-12,940.0)
k[R30]=ARRH(1.1E-14,500.0)
k[R31]=ARRH(4.8E-11,-250.0)
k[R32]=ARRH(2.9E-12,160.0)
k[R33]=CONST(2.3E-13*exp(600/T)+1.7E-33*exp(1000/T)*M)
k[R34]=CONST(3.22E-34*exp(2800/T)+2.38E-34*exp(3200/T)*1E-20*M)
k[R35]=TROE(9.0E-32,1.5,3.0E-11,0.0)
k[R36]=ARRH(6.5E-12,-120.0)
k[R37]=TROE(9.0E-32,2.0,2.2E-11,0.0)
k[R38]=TROE(7.0E-31,2.6,1.5E-11,0.5)
k[R39]=TROE(2.6E-30,3.2,2.4E-11,1.3)
k[R40]=CONST(2.2E-11)
k[R41]=ARRH(3.7E-12,-250.0)
k[R42]=TROE(1.8E-31,3.2,4.7E-12,1.4)
k[R43]=ETROE(2.1E-27,10900.0,1.8E-31,3.2,4.7E-12,1.4)
k[R44]=CONST(3.5E-12)
k[R45]=ARRH(1.8E-11,390.0)
k[R46]=CONST(7.2E-15*exp(785/T)+1.9E-33*exp(725/T)*M/(1+(1.9E-33*exp(725/T)*M)/(4.1E-16*exp(1440/T))))
k[R47]=ARRH(1.3E-12,-380.0)
k[R48]=ARRH(2.0E-12,1400.0)
k[R49]=ARRH(1.2E-13,2450.0)
k[R50]=ARRH(3.3E-39,-530.0)
k[R51]=ARRH(1.5E-11,-170.0)
k[R52]=ARRH(4.5E-14,1260.0)
k[R53]=TROE(2.2E-30,3.9,1.5E-12,0.7)
k[R54]=ETROE(2.7E-27,11000.0,2.2E-30,3.9,1.5E-12,0.7)
k[R55]=ARRH(8.5E-13,2450.0)
k[R56]=ARRH(5.5E-12,2000.0)
k[R57]=TROE(3.0E-31,3.3,1.5E-12,0.0)
k[R58]=CONST(1.5E-13*(1+2.439E-20*M))
k[R59]=CONST(6.0E-11)
k[R60]=ARRH(1.59E-11,-13.0)
k[R61]=T2ARR(7.44E-18,1361.0)
k[R62]=T2ARR(1.51E-17,492.0)

```

k[R63]=ARRH(5.26E-12,260.0)
k[R64]=ARRH(8.02E-12,155.0)
k[R65]=ARRH(1.64E-11, 125.0)
k[R66]=ARRH(1.96E-12,-438.0)
k[R67]=ARRH(5.72E-12,-500.0)
k[R68]=ARRH(1.33E-11,-500.0)
k[R69]=ARRH(1.48E-11,-448.0)
k[R70]=ARRH(2.54E-11,-410.0)
k[R71]=ARRH(1.21E-11,-444.0)
k[R72]=CONST(1.7E-10)
k[R73]=ARRH(1.81E-12,-355.0)
k[R74]=ARRH(7.3E-12,-355.0)
k[R75]=CONST(6.0E-11)
k[R76]=CONST(1.0E-11)
k[R77]=ARRH(5.5E-12,-331.0)
k[R78]=T2ARR(5.68E-18,-92.0)
k[R79]=CONST(3.0E-12)
k[R80]=CONST(1.14E-11)
k[R81]=CONST(1.72E-11)
k[R82]=ARRH(1.86E-11,-175.0)
k[R83]=ARRH(2.8E-11,-175.0)
k[R84]=CONST(2.7E-10)
k[R85]=ARRH(2.93E-12,-190.0)
k[R86]=ARRH(3.4E-12,-190.0)
k[R87]=ARRH(2.93E-12,-190.0)
k[R88]=CONST(4.0E-14)
k[R89]=ARRH(3.25E-13,-500.0)
k[R90]=ARRH(5.31E-12,260.0)
k[R91]=ARRH(3.4E-13,1900.0)
k[R92]=ARRH(1.4E-12,1900.0)
k[R93]=ARRH(2.9E-12,1900.0)
k[R94]=ARRH(1.4E-12,1900.0)
k[R95]=ARRH(8.27E-15,150.0)
k[R96]=ARRH(2.87E-13,1000.0)
k[R97]=CONST(2.2E-11)
k[R98]=T2ARR(4.88E-18,2282.0)
k[R99]=ARRH(1.79E-13, 450.0)
k[R100]=ARRH(8.64E-13,-450.0)
k[R101]=CONST(1.0E-13)
k[R102]=ARRH(4.0E-12,446.0)
k[R103]=ARRH(1.19E-12,-490.0)
k[R104]=CONST(1.22E-11)
k[R105]=ARRH(2.2E-14,500.0)
k[R106]=ARRH(9.14E-15,2580.0)
k[R107]=ARRH(4.33E-15,1800.0)
k[R108]=ARRH(4.4E-15,845.0)
k[R109]=ARRH(1.34E-14,2283.0)
k[R110]=ARRH(7.86E-15,1913.0)
k[R111]=ARRH(1.01E-15,736.0)
k[R112]=CONST(2.0E-16)
k[R113]=ARRH(1.36E-15,2112.0)
k[R114]=CONST(2.0E-18)
k[R115]=ARRH(2.46E-15,1700.0)
k[R116]=CONST(2.0E-11)
k[R117]=CONST(1.0E-11)
k[R118]=CONST(3.6E-11)
k[R119]=ARRH(1.66E-17,-1044.0)
k[R120]=CONST(5.0E-11)
k[R121]=CONST(3.6E-11)
k[R122]=ARRH(1.66E-17,-1044.0)
k[R123]=CONST(1.0E-11)
k[R124]=CONST(3.6E-11)
k[R125]=ARRH(1.66E-17,-1044.0)
k[R126]=CONST(5.0E-11)

k[R127]=TROE(9.7E-29,5.6,9.3E-12,1.5)
k[R128]=ETROE(8.6E-29,13954.0,9.7E-29,5.6,9.3E-12,1.5)
k[R129]=TROE(9.7E-29,5.6,9.3E-12,1.5)
k[R130]=ETROE(8.6E-29,13954.0,9.7E-29,5.6,9.3E-12,1.5)
k[R131]=ARRH(4.2E-12,-180.0)
k[R132]=CONST(8.7E-12)
k[R133]=CONST(4.0E-12)
k[R134]=CONST(4.0E-12)
k[R135]=CONST(4.0E-12)
k[R136]=CONST(9.0E-12)
k[R137]=CONST(4.0E-12)
k[R138]=CONST(4.0E-12)
k[R139]=CONST(4.0E-12)
k[R140]=CONST(4.0E-12)
k[R141]=CONST(4.0E-12)
k[R142]=CONST(4.0E-12)
k[R143]=CONST(4.0E-12)
k[R144]=CONST(4.0E-12)
k[R145]=CONST(2.0E-11)
k[R146]=CONST(2.0E-11)
k[R147]=CONST(4.0E-12)
k[R148]=CONST(4.0E-12)
k[R149]=CONST(4.0E-12)
k[R150]=ARRH(3.8E-13,-800.0)
k[R151]=ARRH(7.5E-13,-700.0)
k[R152]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R153]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R154]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R155]=ARRH(1.9E-13,-1300.0)
k[R156]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R157]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R158]=ARRH(1.28E-13,-1300.0)
k[R159]=CONST(1.5E-11)
k[R160]=CONST(1.5E-11)
k[R161]=ARRH(3.75E-13,-980.0)
k[R162]=ARRH(3.75E-13,-980.0)
k[R163]=ARRH(3.75E-13,-980.0)
k[R164]=ARRH(1.15E-12,-550.0)
k[R165]=ARRH(3.86E-16,-2640.0)
k[R166]=ARRH(1.15E-12,-550.0)
k[R167]=ARRH(3.86E-16,-2640.0)
k[R168]=ARRH(1.15E-13,-1300.0)
k[R169]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R170]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R171]=ARRH(9.1E-14,-416.0)
k[R172]=ARRH(1.18E-13,-158.0)
k[R173]=ARRH(9.46E-14,-431.0)
k[R174]=ARRH(1.0E-13,-467.0)
k[R175]=ARRH(4.34E-14,-633.0)
k[R176]=ARRH(1.71E-13,-708.0)
k[R177]=ARRH(1.46E-13,-708.0)
k[R178]=ARRH(9.18E-14,-708.0)
k[R179]=ARRH(1.36E-13,-708.0)
k[R180]=ARRH(3.56E-14,-708.0)
k[R181]=ARRH(3.56E-14,-708.0)
k[R182]=ARRH(3.56E-14,-708.0)
k[R183]=ARRH(3.56E-14,-708.0)
k[R184]=ARRH(3.56E-14,-708.0)
k[R185]=ARRH(3.21E-11,440.0)
k[R186]=ARRH(2.68E-16,-2510.0)
k[R187]=ARRH(3.21E-11,440.0)
k[R188]=ARRH(2.68E-16,-2510.0)
k[R189]=ARRH(6.91E-13,-508.0)
k[R190]=ARRH(1.6E-13,-708.0)

```

k[R191]=ARRH(9.68E-14,-708.0)
k[R192]=ARRH(1.03E-12,-211.0)
k[R193]=ARRH(6.9E-13,-460.0)
k[R194]=ARRH(5.59E-13,-522.0)
k[R195]=ARRH(2.47E-13,-683.0)
k[R196]=ARRH(9.48E-13,-765.0)
k[R197]=ARRH(8.11E-13,-765.0)
k[R198]=ARRH(5.09E-13,-765.0)
k[R199]=ARRH(7.6E-13,-765.0)
k[R200]=ARRH(7.4E-13,-765.0)
k[R201]=ARRH(7.4E-13,-765.0)
k[R202]=ARRH(7.4E-13,-765.0)
k[R203]=ARRH(7.4E-13,-765.0)
k[R204]=ARRH(7.4E-13,-765.0)
k[R205]=ARRH(2.8E-12,-530.0)
k[R206]=ARRH(2.8E-12,-530.0)
k[R207]=ARRH(7.51E-13,-565.0)
k[R208]=ARRH(8.85E-13,-765.0)
k[R209]=ARRH(5.37E-13,-765.0)
k[R210]=ARRH(7.0E-14,-1000.0)
k[R211]=ARRH(4.25E-14,-1000.0)
k[R212]=ARRH(2.96E-14,-1000.0)
k[R213]=CONST(1.2E-12)
k[R214]=CONST(1.2E-12)
k[R215]=CONST(1.2E-12)
k[R216]=CONST(1.2E-12)
k[R217]=CONST(1.2E-12)
k[R218]=CONST(1.2E-12)
k[R219]=CONST(1.2E-12)
k[R220]=CONST(1.2E-12)
k[R221]=CONST(1.2E-12)
k[R222]=CONST(1.2E-12)
k[R223]=CONST(1.2E-12)
k[R224]=CONST(1.2E-12)
k[R225]=CONST(1.2E-12)
k[R226]=CONST(1.2E-12)
k[R227]=CONST(4.0E-12)
k[R228]=CONST(4.0E-12)
k[R229]=CONST(1.2E-12)
k[R230]=CONST(1.2E-12)
k[R231]=CONST(1.2E-12)
k[R232]=ARRH(1.66E-13,-1300.0)
k[R233]=ARRH(5.99E-15,-1510.0)
k[R234]=ARRH(3.4E-14,-1560.0)
k[R235]=ARRH(7.13E-17,-2950.0)
k[R236]=CONST(4.0E-12)
k[R237]=CONST(1.2E-12)
k[R238]=CONST(1/(36000*exp((-1.)*((RH/0.28)^2.8))+300))

```

F.3 Modifizierte RACM-Versionen

Im Lauf dieser Arbeit sind verschiedene Modifikationen am RACM durchgeführt worden. Daraus sind unterschiedliche Versionen des ursprünglichen Modells entstanden, RACM.1-RACM.5, die in verschiedenen Stadien der Datenauswertung verwendet worden sind. Ein Überblick befindet sich in Abb. F.1. In den Tabellen F.1, F.2, F.3 werden die Ozonolyse-Reaktionen der unveränderten RACM-Version und der Versionen RACM.1 und RACM.4

zusammengefasst. Die Werte in Klammern entsprechen den unveränderten Originalausbeuten aus RACM. Die Änderungen bei den anderen Versionen sind nicht sehr umfangreich, sie können Abb. F.1 entnommen werden.

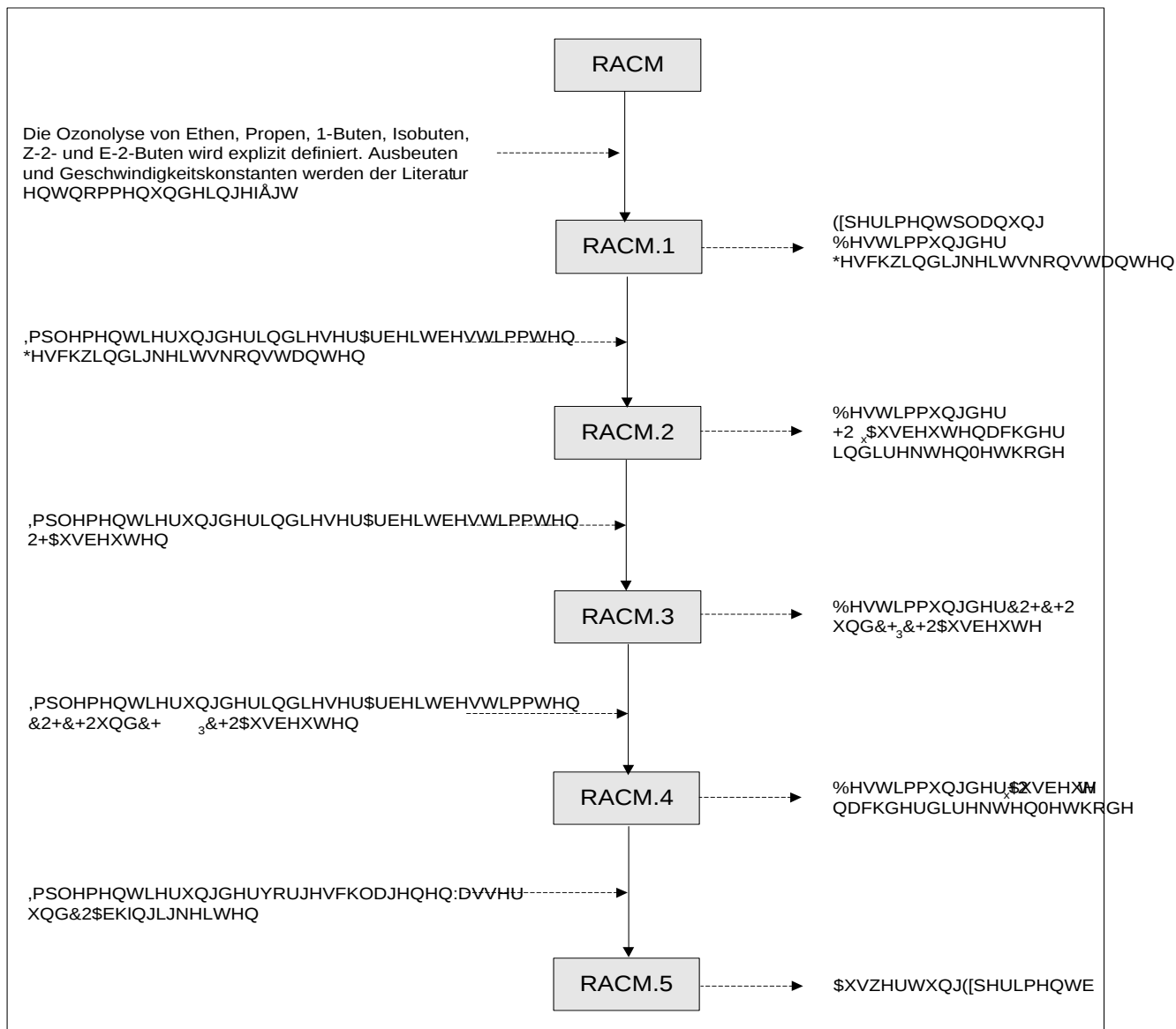


Abbildung F.1: Darstellung der RACM-Versionen.

Tabelle F.1: Im RACM enthaltene Ozonolyse-Reaktionen.

RACM	
ETE	$\text{ETE} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.43\text{CO} + 0.37\text{ORA1} + 0.26\text{HO}_2 + 0.13\text{H}_2 + 0.12\text{OH}$
OLT	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.64\text{HCHO} + 0.44\text{ALD} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + 0.25\text{HO}_2 + 0.40\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.03\text{KETP} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH} + 0.19\text{MO2} + 0.10\text{ETHP}$
OLI	$\text{OLI} + \text{O}_3 \rightarrow 0.02\text{HCHO} + 0.99\text{ALD} + 0.16\text{KET} + 0.30\text{CO} + 0.011\text{H}_2\text{O}_2 + 0.14\text{ORA2} + 0.07\text{CH}_4 + 0.22\text{HO}_2 + 0.63\text{OH} + 0.23\text{MO2} + 0.12\text{KETP} + 0.06\text{ETH} + 0.18\text{ETHP}$

Tabelle F.2: Ozonolyse-Reaktionen in RACM.1.

RACM.1($\alpha, \beta, \gamma = \text{var}$)	
Ethen	$\text{ETE} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.43\text{CO} + 0.37\text{ORA1} + \beta(0.26)\text{HO}_2 + 0.13\text{H}_2 + \alpha(0.12)\text{OH}$
Propen	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.64\text{HCHO} + 0.44\text{ALD} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + \alpha(0.40)\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + \gamma(0.32)\text{MO2}$
1-Buten	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.63\text{HCHO} + 0.35\text{ALD} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + \alpha(0.40)\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH} + \gamma(0.32)\text{ETHP}$
Isobuten	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.74\text{HCHO} + 0.37\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + \alpha(0.40)\text{OH} + 0.34\text{KET} + \gamma(0.32)\text{KETP} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH}$
Z-2-, E-2-Buten	$\text{OLI} + \text{O}_3 \rightarrow 0.02\text{HCHO} + 0.99\text{ALD} + 0.16\text{KET} + 0.30\text{CO} + 0.011\text{H}_2\text{O}_2 + 0.14\text{ORA2} + 0.07\text{CH}_4 + \beta(0.22)\text{HO}_2 + \alpha(0.63)\text{OH} + \gamma(0.53)\text{MO2}$

Tabelle F.3: Ozonolyse-Reaktionen im RACM.4.

RACM.4($\beta, \gamma = \text{var}$)	
Ethen	$\text{ETE} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.20\text{CO} + 0.37\text{ORA1} + \beta(0.26)\text{HO}_2 + 0.13\text{H}_2 + 0.00\text{OH}$
Propen	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.68\text{HCHO} + 0.53\text{ALD} + (0.33, 0.25)\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + (0.10, 0.30)\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + \gamma(0.32)\text{MO2}$
1-Buten	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 0.83\text{HCHO} + 0.35\text{ALD} + (0.17, 0.10)\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + (0.00, 0.30)\text{OH} + 0.03\text{KET} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH} + \gamma(0.32)\text{ETHP}$
Isobuten	$\text{OLT} + \text{O}_3 \rightarrow 1.73\text{HCHO} + (0.17, 0.10)\text{CO} + 0.14\text{ORA1} + 0.10\text{ORA2} + \beta(0.25)\text{HO}_2 + (0.30, 0.80)\text{OH} + 0.34\text{KET} + \gamma(0.32)\text{KETP} + 0.06\text{CH}_4 + 0.05\text{H}_2 + 0.006\text{H}_2\text{O}_2 + 0.03\text{ETH}$
Z-2-Buten,	$\text{OLI} + \text{O}_3 \rightarrow 0.15\text{HCHO} + (1.65, 1.20)\text{ALD} + 0.16\text{KET} + (0.18, 0.12)\text{CO} + 0.011\text{H}_2\text{O}_2 + 0.14\text{ORA2} + 0.07\text{CH}_4 + \beta(0.22)\text{HO}_2 + (0.18, 0.40)\text{OH} + \gamma(0.53)\text{MO2}$
E-2-Buten,	$\text{OLI} + \text{O}_3 \rightarrow 0.15\text{HCHO} + 1.50\text{ALD} + 0.16\text{KET} + (0.16, 0.08)\text{CO} + 0.011\text{H}_2\text{O}_2 + 0.14\text{ORA2} + 0.07\text{CH}_4 + \beta(0.22)\text{HO}_2 + 0.65\text{OH} + \gamma(0.53)\text{MO2}$

Anhang G

Experimente

Aufgelistet sind die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente, gegliedert nach dem untersuchten Alken und den experimentellen Randbedingungen. Die Experimente wurden von März bis Oktober 2002 durchgeführt.

Tabelle G.1: Experimente zur Bestimmung von α mit der indirekten Methode aus Kapitel 7.2 sowie zur Bestimmung der HCHO-, CH₃CHO- und CO-Ausbeuten. Es werden die Mischungsverhältnisse von Alken, O₃, H₂O und CO zu Beginn des Experiments angegeben. Der kleinste erreichbare Wassergehalt entspricht etwa 100 ppmv.

Experiment		Datum	Alken [ppbv]	O ₃ [ppbv]	H ₂ O [ppmv]	CO [ppmv]	Zugabe (lokale Zeit)		Dauer [h]
Ethen	1a	18.05	172.0	167.0	~ 100	0	Ethen 09:05 O ₃ 10:06		72
	1b	22.05	173.5	179.0	8889	0	Ethen 18:38 O ₃ 19:24		72
	1c¹	04.06	180.0	199.0	~ 100	~ 500	CO 09:33 O ₃ 09:41 Ethen 10:44		36
	1d	15.06	169.0	170.0	10556	~ 500	Ethen 10:04 CO 10:08 O ₃ 10:36		36
Propen	2a1	08.03	42.0	35.3	~ 100	0	Propen 09:02 O ₃ 09:52		10
	2a2¹	30.05	56.0	67.7	~ 100	0	O ₃ 09:30 Propen 10:34		10
	2b1	19.03	57.0	49.0	6481	0	Propen 10:28 O ₃ 17:01		48
	2b2¹	31.05	61.5	76.0	8852	0	O ₃ 10:28 Propen 12:33		9

Propen	2c¹	01.06	54.2	68.2	~ 100	~ 500	CO	09:16	12
							O ₃	09:24	
							Propen	11:10	
	2d¹	02.06	55.5	71.0	9629	~ 500	CO	10:00	13
							O ₃	10:08	
							Propen	11:32	
1-Buten	3a	29.06	53.3	52.5	~ 100	0	1-Buten	09:39	12
							O ₃	10:44	
	3b	13.07	56.0	64.7	9259	0	1-Buten	09:27	12
							O ₃	09:46	
	3c	06.07	54.0	49.5	~ 100	~ 500	1-Buten	09:23	12
							CO	09:28	
							O ₃	10:35	
	3d	14.07	55.1	51.3	10444	~ 500	1-Buten	08:59	12
							CO	09:03	
							O ₃	09:10	
Isobuten	4a	11.07	52.2	45.2	~ 100	0	Isobuten	9:40	12
							O ₃	10:43	
	4b	12.07	60.5	51.8	10740	0	Isobuten	9:29	12
							O ₃	10:28	
	4c	07.07	50.0	54.3	~ 100	~ 500	Isobuten	08:50	12
							CO	08:58	
							O ₃	09:28	
	4d	15.07	55.2	60.0	10741	~ 500	Isobuten	09:09	12
							CO	09:13	
							O ₃	10:03	
Z-2-Buten	5a1	24.04	17.0	30.5	~ 100	0	Z-2-Buten	13:04	24
							O ₃	14:27	
	5a2¹	06.06	18.2	32.4	~ 100	0	O ₃	16:50	6
							Z-2-Buten	17:29	
	5b1	25.04	22.0	20.4	7037	0	Z-2-Buten	16:59	24
							O ₃	18:16	
	5b2	11.05	20.0	34.0	1296	0	Z-2-Buten	14:10	24
							O ₃	15:17	
	5b3¹	07.06	22.1	31.7	10000	0	O ₃	08:39	5
							Z-2-Buten	09:40	

Z-2-Buten	5c1	26.04	20.5	15.2	~ 100	~ 500	Z-2-Buten	16:08	48
							CO	17:26	
							O ₃	18:06	
	5c2	07.05	19.2	23.0	~ 100	~ 500	Z-2-Buten	09:21	24
							CO	09:26	
							O ₃	10:48	
	5d	04.05	22.0	22.0	2222	~ 500	Z-2-Buten	10:49	48
							CO	10:54	
							O ₃	12:44	
E-2-Buten	6a1	10.05	21.3	21.5	~ 100	0	E-2-Buten	13:05	24
							O ₃	14:24	
	6a2	21.05	34.0	31.0	~ 100	0	E-2-Buten	15:26	24
							O ₃	16:52	
	6a3 ¹	06.06	21.4	26.8	~ 100	0	O ₃	08:23	5
							E-2-Buten	09:15	
	6b1	09.05	20.8	31.5	8889	0	E-2-Buten	09:42	24
							O ₃	11:14	
	6b2 ¹	07.06	23.4	25.6	8518	0	O ₃	16:56	7
							E-2-Buten	17:28	
	6c1	26.05	22.2	20.5	~ 100	~ 500	E-2-Buten	09:12	24
							CO	10:17	
							O ₃	10:25	
	6c2 ¹	03.06	20.8	32.5	~ 100	~ 500	CO	13:45	10
							O ₃	13:54	
							E-2-Buten	14:34	
	6d ¹	08.06	24.3	27.0	13852	~ 500	O ₃	09:16	8
							CO	09:21	
							E-2-Buten	10:33	

¹ In diesen Experimenten wurde CH₃CHO gemessen.

Tabelle G.2: Experimente zur Bestimmung von α und β aus den OH- und HO₂-Messungen. Die Experimentdauer beträgt 1 h nach Zugabe des zweiten Reaktanten. Die Alken-Anfangsmischungsverhältnisse liegen bei 13.9 ± 0.5 ppbv.

Experiment		Datum	O ₃ [ppbv]	H ₂ O [ppmv]	Zugabe (lokale Zeit)	
Ethen	Ia	16.10	104.0	~ 100	Ethen	10:07
	Ib	15.10	88.0	9720	O ₃	09:55
Propen	IIa	16.10	102.0	~ 100	Ethen	10:06
					O ₃	09:58
	IIb	05.10	107.0	10096	Propen	16:54
					O ₃	16:45
1-Buten	IIIa	05.10	100.5	10000	Propen	13:52
					O ₃	13:40
	IIIb	16.10	107.0	~ 100	Propen	16:50
					O ₃	16:45
Isobuten	IVa	16.10	126.0	9840	1-Buten	17:34
					O ₃	17:28
	IVb	17.10	100.0	~ 100	1-Buten	13:39
					O ₃	13:15
Z-2-Buten	Va1	15.10	110.0	9600	Isobuten	14:20
					O ₃	14:10
	Va2	03.10	120.0	~ 100	Isobuten	11:11
					O ₃	11:01
	Vb1	17.10	188.0	~ 100	O ₃	12:36
					O ₃	12:23
	Vb2	14.10	88.0	2492	Z-2-Buten	10:56
					O ₃	10:47
E-2-Buten	VIa	14.10	105.0	9520	Z-2-Buten	14:33
					O ₃	14:17
	VIb	03.10	138.0	~ 100	E-2-Buten	16:04
					O ₃	16:01
		05.10	100.0	9840	E-2-Buten	09:01
					O ₃	10:38

¹ Zugabe von 500 ppmv CO

Anhang H

IDL-Programm

Zur gleichzeitigen Optimierung von Modellparametern (in diesem Beispiel α und β) verwendetes IDL-Programm.

```
pro run_easy

;Verzeichnisse mit FACSIMILE Input-Dateien
path=MAKE_ARRAY(N,/STRING)
path[0]='path_1'
;...
path[N]='path_N'

;Verzeichnisse der Dateien mit den experimentellen Daten
path_exp='path_exp'

;Auswahl der FACSIMILE Input-Datei
easyfile=MAKE_ARRAY(N,/STRING)
easyfile[0]=DIALOG_PICKFILE(TITLE='',FILTER='*.easy',/MUST_EXIST,$
                             PATH=path[0])
;...
easyfile[N]=DIALOG_PICKFILE(TITLE='',FILTER='*.easy',/MUST_EXIST,$
                             PATH=path[N])

;Auswahl der Dateien mit den Ozon- und Alken-Konzentrationen
filename_ozon=DIALOG_PICKFILE(TITLE='',FILTER='*o3_seriell.nc',$
                               /MUST_EXIST,PATH=path_exp,/MULTIPLE_FILES)
filename_alken=DIALOG_PICKFILE(TITLE='',FILTER='*Chrompack.nc',$
                               /MUST_EXIST,PATH=path_exp,/MULTIPLE_FILES)

;Auswahl des Zeitfensters, i initial, f final
ti=MAKE_ARRAY(N_ELEMENTS(easyfile))
tf=MAKE_ARRAY(N_ELEMENTS(easyfile))
```

```

ti[0]=DMYHMS2JS('Datum')
tf[0]=DMYHMS2JS('Datum')

ti[N]=DMYHMS2JS('Datum')
tf[N]=DMYHMS2JS('Datum')

;Eingabe der Parameterwerte
alpha=['0.00','0.05',...]
beta=['0.00','0.20',...]

;Schleife über alle Parameter-Werte
FOR e=0, N_ELEMENTS(easyfile)-1 DO BEGIN
    FOR i=0, N_ELEMENTS(alpha)-1 DO BEGIN
        FOR j=0, N_ELEMENTS(beta)-1 DO BEGIN

            ;Parameter werden in FACSIMILE Input-Datei geschrieben
            OPENW,u,path[e]+'\\propen.mech',/get_lun,DELETE
            PRINTF,u,'alpha=CONST('+alpha[i]+' )'
            PRINTF,u,'beta =CONST('+beta[j]+' )'
            PRINTF,u,'gamma=CONST(0.32)'
            CLOSE,u
            FREE_LUN,u

            ;Geänderte Input-Datei wird von FACSIMILE aufgerufen
            easy, easyfile[e] ,/no_diagnostic, /no_interactive
            filename_mod=path[e]+'\\Propen.cs'

            ;FACSIMILE Output-Datei mit Konzentrationen (filename_mod)
            ;wird eingelesen und nach den gewünschten Substanzen
            ;durchsucht
            icgs=read_enz(filename_mod,/EASY,ENZ_HEADER=header,$
                DVALUE=dvalue, N_ROW=n,FILTER='*.cs')
            short=['time','ETE<0>','O3<0>','CO<0>','HCHO<0>',$
                'H2<0>','M<0>','flux<0>','T<0>','OLT<0>']
            pos=pos_icg_struct(icgs,short)

            ;gewünschte Konzentrationsreihen werden eingelesen,
            ;in Mischungsverhältnisse umgewandelt und zu den
            ;gemessenen Konzentrationen synchronisiert
            ozon=read_ncdf(filename_ozon[e])
            ozon_exp=ozon.o3.param

```

```

a=uniq(ozon.time.param,sort(ozon.time.param))
b=uniq((icgs.(pos[0]).param),sort(icgs.(pos[0]).param))
ozon_mod=TIME_SERIES_SYNC((ozon.time.param)[a],$
    (icgs.(pos[0]).param)[b],(DOUBLE((icgs.(pos[2]).param)[b])$
    /(icgs.(pos[6]).param)[b])*1.e9),/spline,/message)

idx_ozon=WHERE((ozon.time.param)[a] GT ti[e] and $
    (ozon.time.param)[a] LT tf[e],cdx)
ozon_exp=((ozon.o3.param)[a])[idx_ozon]
ozon_mod=(ozon_mod.param)[idx_ozon]

alken=read_ncdf(filename_alken[e])
alken_exp=alken.Propen.param
c=uniq(alken.time.param,sort(alken.time.param))
alken_mod=TIME_SERIES_SYNC((alken.time.param)[c],$
    (icgs.(pos[0]).param)[b],DOUBLE((icgs.(pos[9]).param)[b])$
    /(icgs.(pos[6]).param)[b])*1.e9),$
    /WINDOW_AVERAGE,MASTER_WINDOW=30*60)

idx_alken=WHERE((alken.time.param)[c] GT ti[e] $
    and (alken.time.param)[c] LT tf[e],cdx)
alken_exp=((alken.Propen.param)[c])[idx_alken]
alken_mod=(alken_mod.param)[idx_alken]

n_ozon=N_ELEMENTS(ozon_mod)
n_alken=N_ELEMENTS(alken_mod)

;chi2 wird in einer FOR-Schleife berechnet und in einem Feld
;gespeichert
chisq_ozon=((ozon_exp-ozon_mod)/0.25)^2
chisq_ozon=TOTAL(chisq_ozon,/DOUBLE)

chisq_alken=((alken_exp-alken_mod)/0.13)^2
chisq_alken=TOTAL(chisq_alken,/DOUBLE)

chisq_ozon_rel=chisq_ozon/n_ozon
chisq_alken_rel=chisq_alken/n_alken
chisq_total=chisq_ozon_rel+chisq_alken_rel

IF N_ELEMENTS (alpha_out) EQ 0 THEN alpha_out=alpha[i] ELSE $
    alpha_out = [alpha_out,alpha[i]]
IF N_ELEMENTS (beta_out) EQ 0 THEN beta_out=beta[j] ELSE $

```

```

        beta_out = [beta_out,beta[j]]
    ;...
    ENDFOR
    ENDFOR

;ASCII-File wird angelegt und beschrieben
    OPENW,u,path[e]+tablename,/get_lun,DELETE
    table=MAKE_ARRAY(9,N_ELEMENTS(alpha_out),/STRING,value='')
    table[0,*]=alpha_out[*]
    table[1,*]=beta_out[*]
    ;...
    PRINTF,u,table,FORMAT = '(A," ",A," ",A," ",A," ",A," ",A," ",$
    A," ",A," ",A)'
    CLOSE,u
    FREE_LUN,u

;Variablen werden gelöscht
    de1=TEMPORARY(alpha_out)
    de2=TEMPORARY(beta_out)
    ;...

;Plot wird durchgeführt
    file=path[e]+tablename
    data=R_FILE(file)
    data=STR_SEP_ALL(STRCOMPRESS(data),' ')
    x=DOUBLE(data[*,0])
    y=DOUBLE(data[*,1])
    z_ozon=DOUBLE(data[*,2])
    z_alken=DOUBLE(data[*,3])
    z_total=DOUBLE(data[*,4])

    @INIT
    plot.psflag=1
    plot.psfile='plotfile'
    PLOTINIT,plot
    plot.stamp=0
    plot.title=' '
    plot.ytitle='BETA'
    plot.xtitle='ALPHA'
    defp2d,plot,'levels',[10,13,15,20,30,40,50,60,70,80,90,100,150]
    plot.nlevels=0

```

```
plot.legend=''
plot.active_color_scheme=1
Plot.plot_height=14.0
Plot.plot_width=14.0
Plot.charsize=1.3
Plot.bottom_margin=4
Plot.left_margin=6.5
plot.irregular=1
plot.fill=0
plot2d,plot,z=z_ozon,x=x,y=y
```

```
PLOTEND,PLOT
```

```
ENDFOR
```

```
end
```


Anhang I

Eingabedatensatz für FACSIMILE

Die Eingabe von experimentellen Daten, Anfangsbedingungen und Schrittweiten, sowie die Abänderungen von Reaktionsgleichungen, Geschwindigkeitskonstanten und weiteren Parametern im RACM erfolgt über eine Eingabedatei für FACSIMILE [Karl (2002)]. Das folgende Beispiel für Propen enthält α , β und γ als variable Parameter.

```
;einzubindende Dateien
#include defracm.txt
#include racm.propen1.mech
#include racm.propen1.rate
#include dilu.propen1.mech
#include dilu.propen1.rate
#include chamber.incl

;Definition der Anfangskonzentrationen
INITIAL[*]=CONST(0)
INITIAL[H2]      =CONST( 0.e-9 *M)
INITIAL[H2O2]    =CONST( 0.e-12 *M)
INITIAL[CO]      =CONST( 500.e-6 *M)
INITIAL[CH4]     =CONST( 0.e-9 *M)
INITIAL[ETH]     =CONST( 0.e-12 *M)
INITIAL[HC8]     =CONST( 0.e-9 * M)
INITIAL[HCHO]    =CONST( 0.e-12 *M)
INITIAL[ALD]     =CONST( 0.e-12*M)
INITIAL[NO]      =CONST( 0.0e-9*M)
INITIAL[NO2]     =CONST( 0.0e-9 *M)
INITIAL[OLT]     =CONST( 0.0e-9 *M)
INITIAL[O3]      =CONST( 0.0e-9 *M)

;Parameter, die als experimentelle Daten implementiert werden
h2o      = input(h2o)
flux     = input(flux)
```

```

T      = input(temp)

;Berechnung der Verdünnungsgeschwindigkeit
DILUTE = CONST(flux/(270.*3600.))

;Definition der Datei mit experimentellen Daten
FILES[ENZ] = kammer.enz

;Definition der Schrittweite für FACSIMILE
FACS[HMAX]  = 30
FACS[OUTSTEP]= 500

;Schalter für Photolyse, Wand und Verdünnung
hv  =CONST(0.)           ;keine Photolyse: HV=0, Photolyse: HV=1.
WALL=CONST(0.)           ;keine Wandreaktionen: WALL=0 , Wand: WALL=1
DIL =CONST(1.)           ;keine Verdünnung: DIL=0, mit Verd.: DIL=1

;Definition des Drucks
P    = CONST(1013)

;Anfangsmischungsverhältnisse von Ozon und Alken werden als Quelle
;definiert
Q_O3 =input(q_o3)
Q_O3-->O3
k[Q_O3-->O3]=CONST(71.0*1e-9*M/(60))

Q_OLT =input(q_alken)
Q_OLT-->OLT
k[Q_OLT-->OLT]=CONST(55.5*1e-9*M/(60))

;Reaktionen, die modifiziert werden sollen, müssen aus dem
;Quellmechanismus entfernt und neu definiert werden
OLT+O3 -/->0.64*HCHO+0.44*ALD+0.37*CO+0.14*ORA1+0.10*ORA2 + 0.25*H2O+$
        0.4*OH+0.03*KET+0.03*KETP+0.06*CH4+0.05*H2 + 0.006*H2O2+$
        0.03*ETH+0.19*MO2+0.10*ETHP
OLT+O3 -->0.64*HCHO+0.44*ALD+0.37*CO+0.14*ORA1+0.10*ORA2+0*H2O+0*OH+$
        0.03*KET+0.06*CH4+0.05*H2+0.006*H2O2+0*MO2

;Definition variabler Parameter
X-->OH
X-->H2O
X-->MO2

```

```

X=CONST(1)
k[X-->OH] =CONST(alpha*k_o3_propen*03*OLT)
k[X-->H02]=CONST(beta *k_o3_propen*03*OLT)
k[X-->M02]=CONST(gamma *k_o3_propen*03*OLT)

alpha=CONST(0.40)
beta=CONST(1.00)
gamma=CONST(0.32)

;Änderung von Geschwindigkeitskonstanten

;Propen + Ozon
k[OLT+O3 -->0.64*HCHO+0.44*ALD+0.37*CO+0.14*ORA1+0.10*ORA2+0*H02+$
0*OH+0.03*KET+0.06*CH4+0.05*H2+0.006*H2O2+0*M02]=$
CONST(k_o3_propen)
k_o3_propen=ARRH(1.15*5.51e-15,1878)

;Propen + OH
k[OLT+OH-->OLTP]=ARRH(4.85E-12,-504)

;Propen + NO3
k[OLT+NO3-->0.43*OLNN+0.57*OLND]=ARRH(4.59E-13,1156.0)

```


Literaturverzeichnis

- Akimoto, H., H. Bandaw, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino und M. Okuda, Photooxidation of the Propylene-NO_x-Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 204 S. 172–178, **1980**
- Anglada, J. M., P. Aplincourt, J. M. Bofill und D. Cremer, Atmospheric Formation of OH Radicals and H₂O₂ from Alkene Ozonolysis under Humid Conditions, *CHEMPHY-SCHEM*, Bd. 1(2) S. 215–221, **2002**
- Anglada, J. M., J. M. Bofill, S. Olivella und A. Sole, Unimolecular Isomerizations and Oxygen Atom Loss in Formaldehyd and Acetaldehyde Carbonyloxides. A Theoretical Investigation, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 118(19) S. 4636–4647, **1996**
- Ariya, A. A., S. Rolf und P. J. Crutzen, Significance of HO_x and Peroxides Production due to Alkene Ozonolysis during Fall and Winter: a Modeling Study, *J. Geophys. Res.*, Bd. 105(D14) S. 17721–17738, **2000**
- Atkinson, R., Gasphase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. Monograph No.2, **1994**
- Atkinson, R., Gasphase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 26(2) S. 215–290, **1997**
- Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, Bd. 34 S. 2063–2101, **2000**
- Atkinson, R. und S. M. Aschmann, OH Radical Production from the Gas Phase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes under Atmospheric Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 27 S. 1357–1363, **1993**
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey und B. Shorees, Formation of OH Radicals in the Gas Phase Reactions of O₃ With a Series of Terpenes, *J. Geophys. Res.*, Bd. 97(D5) S. 6065–6073, **1992**
- Atkinson, R. und A. C. Lloyd, Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 13 S. 315–444, **1984**
- Baars, B. und H. Schaller, Fehlersuche in der Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**

- Bailey, P. S., *Ozonization in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, **1978**
- Baker, J., S. M. Aschmann, J. Arey und R. Atkinson, Reactions of Stabilized Criegee Intermediates from the Gasphase Reactions of Ozon with Selected Alkenes, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 24(2) S. 74–85, **2002**,
- Bauld, N. L., J. A. Thompson, C. E. Hudson und P. S. Bailey, Stereospecificity in Ozonide and Cross-Ozonide Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 90(7) S. 1822–1830, **1968**
- Becker, K. H., K. J. Brockmann und J. Bechara, Production of Hydrogen Peroxide in Forest Air by Reaction of Ozone with Terpenes, *Nature*, Bd. 346(19) S. 256–258, **1990**
- Bey, I., B. Aumont und T. G., A Modeling Study of the Nighttime Radical Chemistry in the Lower Continental Troposphere 2. Origin and Evolution of HO_x, *J. Geophys. Res.*, Bd. 106(D9) S. 9991–10001, **2001a**
- Bey, I., B. Aumont und G. Toupance, A Modeling Study of the Nighttime Radical Chemistry in the Lower Continental Troposphere 1. Development of a Detailed Chemical Mechanism Including Nighttime Chemistry, *J. Geophys. Res.*, Bd. 106(D9) S. 9959–9990, **2001b**
- Cantrell, C. A., W. Kuster, F. C. Fehsenfeld, S. A. Montzka, D. D. Parrish, E. J. Williams und M. P. Buhr, Peroxy Radicals in the ROSE Experiment: Measurements and Theory, *J. Geophys. Res.*, Bd. 97 S. 20671–20686, **1992**
- Cao, X. und C. N. Hewitt, Build-up of Artifacts on Adsorbents during Storage and its Effects on Passive Sampling and Gas-Chromatography-Flame Ionization Detection of Low Concentrations of Volatile Organic Compounds in Air, *J. Chromatogr. A*, Bd. 688(368–374), **1994**
- Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer und P. J. N., The Wall as a Source of Hydroxyl Radicals in Smog Chambers, *Atmos. Environ.*, Bd. 19 S. 1977–1978, **1985**
- Chew, A. A. und R. Atkinson, OH Radical Formation Yields from the Gasphase Reactions of O₃ with Alkenes and Monoterpenes, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D22) S. 28649–28653, **1996**
- Ciccioli, P., E. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni und A. Liberti, Use of Carbon Adsorption Traps Combined with high Resolution Gas Chromatography - Mass Spectrometry for the Analysis of Polar and non Polar C₄-C₁₄ Hydrocarbons Involved in Photochemical Smog Formation, *J. High Res. Chrom.*, Bd. 15 S. 75–84, **1992**
- Cremer, D., Theoretical Determination of Molecular Structure and Conformation. 6. The Criegee Intermediate. Evidence for a Stabilization of its Syn Form by Alkyl Substituents, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 101(24) S. 7199–7205, **1979**

- Cremer, D., E. Kraka, M. L. McKee und T. P. Radhakrishnan, The Carbonyl Oxide-Aldehyde Complex: a New Intermediate of the Ozonolysis Reaction, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 187(5) S. 491–493, **1991**
- Cremer, D., T. Schmidt, W. Sander und P. Bischof, Electronic Structure of Carbonyl Oxides: Semiempirical Calculations of Ground-State Properties and UV-Vis Spectra, *J. Org. Chem.*, Bd. 54(11) S. 2515–2522, **1989**
- Criegee, R., Mechanismus der Ozonolyse, *Angew. Chem.*, Bd. 87 S. 765–771, **1975**
- Criegee, R. und B. Wenner, Die Ozonisierung des 9-10-Oktalins, *Liebigs Ann. Chem.*, Bd. 564 S. 9–16, **1949**
- Curley, M., M. Gurrie, J. Treacy und H. Sidebottom, Hydroxyl Radical Production in the Gasphase Reactions of Ozone with Alkenes, *Proceedings of the 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, S. 74–76, **1997**, venedig, Italien, 2-4 Oktober
- Curtis, A. und W. P. Sweetenham, FACSIMILE Release H User's Manual, *AERE Report R11771 HMSO, London*, **1987**
- Czapiewski, K., Untersuchung zur Emissionen von Flüchtigen Organischen Verbindungen aus Biomasseverbrennung, *Dissertation, Universität Köln*, **1999**
- Donahue, N. M., J. H. Kroll und J. G. Anderson, Direct Observation of OH Production from the Ozonolysis of Olefins, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 25(1) S. 59–62, **1998**
- Ehhalt, D. H., Gasphase Chemistry of the Troposphere, in Zellner, R. (Hg.), *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Springer, Steinkopff, **1999**
- Fenske, J. D., A. S. Hasson, S. E. Paulson, K. T. Kuwata, A. Ho und K. N. Houk, The Pressure Dependence of the OH-Radical Yield from Ozone-Alkene Reactions, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 104(33) S. 7821–7833, **2000a**
- Fenske, J. D., K. T. Kuwata, K. N. Houk und S. E. Paulson, OH Radical Yields from the Ozone Reaction with Cyloalkenes, , Bd. 104(31) S. 7246–7254, **2000b**
- Folkers, A., Sauerstoffhaltige Flüchtige Organische Verbindungen in der Troposphäre: Entwicklung und Anwendung einer Gaschromatographischen Nachweismethode, *Dissertation, Universität zu Köln*, **2001**
- Gautrois, M. und R. Koppmann, Diffusion Technique for the Production of Gas-Standards for Atmospheric Measurements, *J. Chromatogr.A*, Bd. 848(1-2) S. 239–249, **1999**
- Gäb, S., E. Hellpointer, W. V. Turner und F. Korte, Hydroxymethyl Hydroperoxide and Bis(hydroxymethyl) Peroxide from Gasphase Ozonolysis of Naturally Occurring Alkenes, *Nature*, Bd. 316(8) S. 535–536, **1985**

- Gäb, S., W. V. Turner und S. Wolff, Formation of Alkyl and Hydroxyalkyl Hydroperoxides on Ozonolysis in Water and in Air, *Atmos. Environ.*, Bd. 29(18) S. 2401–2407, **1995**
- Gery, M. W., G. Z. Whitten, J. P. Killus und M. C. Dodge, A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 94(D10) S. 12925–12956, **1989**
- Goldan, P. D., W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld und S. A. Montzka, The Observation of a C5 Alcohol Emission in a North American Pine Forest, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 20 S. 1039–1042, **1993**
- Greene, C. R. und R. Atkinson, Rate Constants for the Gasphase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes at 296 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 24 S. 803–811, **1992**
- Grosjean, D., E. Grosjean und E. L. Williams, Atmospheric Chemistry of Olefins: A Product Study of the Ozone-Alkene Reaction with Cyclohexane Added to Scavenge OH, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 28(1) S. 186–196, **1994**
- Grosjean, E., J. Bittencourt de Andrade und D. Grosjean, Carbonyl Products of the Gasphase Reaction of Ozone with Simple Alkenes, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 30(3) S. 975–983, **1996**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Carbonyl Products of the Gas Phase Reaction of Ozone with 1-Alkenes, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(24) S. 4107–4113, **1996b**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Carbonyl Products of the Gas Phase Reaction of Ozone with 1,1-Disubstituted Alkenes, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 24 S. 141–156, **1996a**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Carbonyl Products of the Gas Phase Reaction of Ozone with Symmetrical Alkenes, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 30(6) S. 2036–2044, **1996c**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Rate Constants for the Gasphase Reaction of Ozone with 1,1-Disubstituted Alkenes, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 28(911-918), **1996e**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Rate Constants for the Gasphase Reaction of Ozone with 1,2-Disubstituted Alkenes, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 28(461-466), **1996d**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Gas Phase Reaction of Alkenes with Ozone: Formation Yields of Primary Carbonyls and Biradicals, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 31(8) S. 2421–2427, **1997**
- Gutbrod, R., S. Meyer, M. M. Rahman und R. N. Schindler, On the Use of CO als Scavenger for OH Radicals in the Ozonolysis of Simple Alkenes and Isopren, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 29 S. 717–723, **1997**
- Gutbrod, R., R. N. Schindler, E. Kraka und D. Cremer, Formation of OH-Radicals in the Gasphase Ozonolysis of Alkenes: the Unexpected Role of Carbonyl Oxides, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 252(221-229), **1996**

- Hakateyama, S., H. Kobayashi und H. Akimoto, Gasphase Oxidation of SO₂ in the Ozone-Olefin Reactions, *J. Phys. Chem.*, Bd. 88 S. 4736–4739, **1984**
- Hakateyama, S., H. Kobayashi, Z. Lin, H. Tagaki und H. Akimoto, Mechanism for the reaction of CH₂OO with SO₂, *J. Phys. Chem.*, Bd. 90 S. 4131–4135, **1986**
- Harding, L. B. und W. A. Goddard, Mechanisms of Gasphase and Liquid-Phase Ozonolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 100(23) S. 7180–7188, **1977**
- Hasson, A. S., G. E. Orzechowska und S. E. Paulson, Production of Stabilized Criegee Intermediates and Peroxides in the Gas Phase Ozonolysis of Alkenes: 1. Ethene, Trans-2-Butene, and 2,3-Dimethyl-2-Butene, *J. Geophys. Res.*, Bd. 106(D24) S. 34131–34143, **2001**
- Heiden, A. C., K. Kobel und J. Wildt, Einfluß Verschiedener Streßfaktoren auf die Emission Pflanzlicher Flüchtiger Organischer Verbindungen, *Berichte des Forschungszentrum Jülich*, Bd. 3622, **1999**
- Helmig, D. und L. Vierling, Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases, *Anal. Chem.*, Bd. 67 S. 67–73, **1995**
- Herron, J. T., R. I. Martinez und R. E. Huie, Kinetics and Energetics of the Criegee Intermediate in the Gas Phase. I. The Criegee Intermediate in Ozone-Alkene Reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 14 S. 201–224, **1982**
- Herron, T. H. und R. E. Huie, Rate Constants for the Reactions of Ozone with Ethene and Propene, from 235.0 to 362.0K, *J. Phys. Chem.*, Bd. 78(21) S. 2085–2088, **1974**
- Hiberty, P. C., Mechanism of Ozonolysis. Ab Initio Study of the primary Ozonide and its Cleavage to the Criegee Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 98(20) S. 6088–6092, **1976**
- Holland, F., M. Hessling und A. Hofzumahaus, In-Situ Measurement of Tropospheric OH Radicals by Laser-Induced Fluorescence. A Description of the KFA Instrument, *J. Atmos. Sciences*, Bd. 52 S. 3393–3401, **1995**
- Horie, O. und G. K. Moortgat, Ozonolysis of Alkenes under Atmospheric Conditions, *Ozone in the Atmosphere, Proceedings of Quadrennial Ozone Symposium 1988, and Tropospheric Ozone Workshop*, S. 698–701, **1989**
- Horie, O. und G. K. Moortgat, Decomposition Pathways of the excited Criegee Intermediates in the Ozonolysis of simple Alkenes, *Atmos. Environ.*, Bd. 25A(9) S. 1881–1896, **1991**

- Horie, O. und G. K. Moortgat, Gasphase Ozonolysis of Alkenes. Recent Advances in Mechanistic Investigations, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 31(7) S. 387–396, **1998**
- Horie, O., P. Neeb und G. K. Moortgat, The Reactions of the Criegee Intermediate CH_3CHOO in the Gasphase Ozonolysis of 2-Butene Isomers, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 29 S. 461–468, **1997**
- Horie, O., P. Neev und G. K. Moortgat, Ozonolysis of Trans- and Cis-2-Butenes in Low Parts-Per-Million Concentration Ranges, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 26 S. 1075–1094, **1994**
- Hu, J. und D. H. Stedman, Atmospheric RO_x Radicals at an Urban Site: Comparison to a Simple Theoretical Model, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 29 S. 1655–1659, **1995**
- Jackson, A. V. und C. N. Hewitt, Atmosphere Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Bd. 29(2) S. 175–228, **1999**
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders und M. J. Pilling, The Tropospheric Degradation of Volatile Organic Compounds: a Protocol for Mechanism Development, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(1) S. 81–104, **1997**
- Johnson, D., A. G. Lewin und G. Marston, The Effect of Criegee-Intermediate Scavengers on the OH Yield from the Reaction of Ozone with 2-methylbut-2-ene, *jpca*, Bd. 105(13) S. 2933–2935, **2001**
- Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Matsumoto, U. K. Sharma, J. Hirokawa, Y. Kajii und H. Aki-moto, Nighttime Observations of HO_2 Radicals by an LIF Instrument at Oki Island, Japan, and its Possible Origins., *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 26 S. 2179–2182, **1999**
- Karl, M., Private Mitteilung, **2002**
- Karlström, G., S. Engström und B. Jönsson, Multiconfigurational SCF and CI Calculations on CH_2O_2 , an Intermediate in the Ozonolysis of Ethylene, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 67(2,3) S. 343–347, **1979**
- Kerr, J. A. und J. G. Calvert, Chemical Transformation Modules for Eulerian Acid Deposition Models. Volume 1, National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, **1984**
- Klemp, D., K. Mannschreck, H. W. Pätz, M. Habram, P. Matuska und F. Slemr, Determination of Anthropogenic Emissions in the Augsburg area from Concentration Ratios: Results from long-term Measurements, *Atmos. Environ.*, Bd. 36(1) S. S61–S80, **2002**
- Koppmann, R., F. J. Johnen, A. Khedim, J. Rudolph, A. Wedel und B. Wiards, The Influence of Ozone on Light Hydrocarbons during Cryogenic Preconcentration, *J. Geophys. Res.*, Bd. 100 S. 11383–11391, **1995**

- Krinke, S. M. W., Experimentelle Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Formaldehyd und Ozon über einem Laubwaldbestand, *Dissertation, Universität Köln*, **1999**
- Kroll, J. H., J. S. Clarke, N. M. Donahue, J. G. Anderson und K. L. Demerjian, Mechanism of HO_x Formation in the Gasphase Ozone-Alkene Reaction. 1. Direct, Pressure-Dependent Measurements of Prompt OH Yields, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 105(9) S. 1554–1560, **2001a**
- Kroll, J. H., S. R. Sahay, J. G. Anderson, K. L. Demerjian und N. M. Donahue, Mechanism of HO_x Formation in the Gasphase Ozone-Alkene Reaction. 2. Prompt versus Thermal Dissociation of Carbonyl Oxides to Form OH, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 105(18) S. 4446–4457, **2001b**
- Kuhn, M., P. J. H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Anderson-Sköld, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, O. Hov, F. Kirchner, P. A. Makar, J. B. Milford, M. G. M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel und H. Vogel, Intercomparison of the Gasphase Chemistry in several Chemistry and Transport Models, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(4) S. 693–709, **1998**
- Lattimer, R. P., R. L. Kuczkowski und C. W. Gillies, Mechanism of Ozonolysis. (a) Microwave Spectra, Structures, and Dipole Moments of Propylene and trans-2-Butene Ozonides. (b) Orbital Symmetry Analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 96(2) S. 348–358, **1974**
- Lindinger, W., A. Hansel und A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry (PTR-MS): Medical applications, food control and environmental research, Review paper, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, Bd. 173(191-241), **1998**
- Martinez, R. I. und J. T. Herron, Stopped-Flow Studies of the Mechanisms of Ozone-Alkene Reactions in the Gas Phase: trans-2-Butene, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 92(16) S. 4644–4648, **1988**
- Middleton, P., W. R. Stockwell und W. P. L. Carter, Aggregation and Analysis of Volatile Organic Compound Emissions for Regional Modeling, *Atmos. Environ.*, Bd. 24A(5) S. 1107–1133, **1990**
- Mihelcic, D., M. Heitlinger, D. Kley, P. Müsgen und A. Volz-Thomas, Formation of Hydroxyl and Hydroperoxy Radicals in the Gas Phase Ozonolysis of Ethene, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 301 S. 559–564, **1999**
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H. W. Pätz und A. Volz-Thomas, Simultaneous Measurements of Peroxy and Nitrate Radicals at Schausland, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 16 S. 313–335, **1993**

- Neeb, P., Dissertation, Universität Mainz, **1996**
- Neeb, P., O. Horie und G. K. Moortgat, The Ethene-Ozone Reaction in the Gasphase, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 102 S. 6778–6785, **1998**
- Neeb, P., O. Horie und G. K. Moortgat, The Nature of the Transitory Product in the Gasphase Ozonolysis of Ethene, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 246 S. 150–156, **1995**
- Neeb, P., O. Horie und G. K. Moortgat, Formation of Secondary Ozonides in the Gasphase Ozonolysis of Simple Alkenes, *Tetrahedron Letters*, Bd. 37(52) S. 9297–9300, **1996a**
- Neeb, P., O. Horie und G. K. Moortgat, Gasphase Ozonolysis of Ethene in the Presence of Hydroxylic Compounds, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 28 S. 721–730, **1996b**
- Neeb, P. und K. Moortgat, Formation of OH-Radicals in the Gasphase Reaction of Propene, Isobutene, and Isoprene with O₃: Yields and Mechanistic Implications, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 103(45), **1999**
- Neeb, P., F. Sauer, O. Horie und G. K. Moortgat, Formation of Hydroxymethyl Hydroperoxid and Formic Acid in Alkene Ozonolysis in the Presence of Water Vapor, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(10) S. 1417–1423, **1997**
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach und M. D. Hurley, FTIR Spectroscopic Study of the Mechanism for the Gasphase Reaction between Ozone and Tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.*, Bd. 91 S. 941–946, **1987**
- Olzmann, M., E. Kraka, D. Cremer, R. Gutbrod und S. Andersson, Energetics, Kinetics, and Product Distributions of the Reactions of Ozone with Ethene and 2,3-Dimethyl-2-butene, *J. Phys. Chem.*, Bd. 101 S. 9421–9429, **1997**
- Orzechowska, G. E. und S. E. Paulson, Production of OH Radicals from the Reaction of C₄-C₆ Internal Alkenes and Styrenes with Ozone in the Gas Phase, *Atmos. Environ.*, Bd. 36 S. 571–581, **2002**
- Pandis, S. N., S. E. Paulson, J. H. Seinfeld und R. C. Flagan, Aerosol Formation in the Photooxidation of Isoprene and β -Pinene, *Atmos. Environ.*, Bd. 25A(5/6) S. 997–1008, **1991**
- Paulson, S. E., M. Y. Chung und A. S. Hasson, OH Radical Formation from the Gas Phase Reaction of Ozone with Terminal Alkenes and the Relationship between Structure and Mechanism, *J. Phys. Chem.*, Bd. 103(41) S. 8125–8138, **1999a**
- Paulson, S. E., J. D. Fenske, A. D. Sen und T. W. Callahan, A Novel Small-Ratio Relative-Rate Technique for Measuring OH Formation Yields from the Reactions of O₃ with Alkenes in the Gas Phase, and Its Applications to the Reactions of Ethene and Propene, *J. Phys. Chem.*, Bd. 103(13) S. 2050–2059, **1999b**

- Paulson, S. E., R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, Atmospheric Photooxidation of Isoprene Part II: The Ozone-Isoprene Reaction, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 24 S. 103–125, **1992**
- Paulson, S. E. und J. J. Orlanso, The Reactions of Ozone with Alkenes: An Important Source of HO_x in the Boundary Layer, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 23(25) S. 3727–3730, **1996**
- Paulson, S. E., A. D. Sen, P. Liu, J. D. Fenske und M. J. Fox, Evidence for Formation of OH Radicals from the Reaction of O_3 with Alkenes in the Gas Phase, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 24(24) S. 3193–3196, **1997**
- Prandtl, L., Führer durch die Strömungslehre, Braunschweig, **1949**
- Pun, B. K., C. Seigneur, D. Grosjean und P. Saxena, Gasphase Formation of Water-Soluble Organic Compounds in the Atmosphere: A Retrosynthetic Analysis, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 35 S. 199–223, **2000**
- Rathman, W. C. D., T. A. Claxton, A. R. Rickard und G. Marston, A Theoretical Investigation of OH Formation in the Gasphase Ozonolysis of E-but-2-ene and Z-but-2-ene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 1 S. 3981–3985, **1999**
- Rickard, A. R., D. Johnson, C. D. McGill und G. Marston, OH Yields in the Gasphase Reaction of Ozone with Alkenes, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 103(38) S. 7656–7664, **1999**
- Rudolph, J., K. P. Müller und R. Koppmann, Sampling of Organic Volatiles in the Atmosphere at Moderate and Low Pollution Levels, *Anal. Chim. Acta*, Bd. 236 S. 197–211, **1990a**
- Rudolph, J., K. P. Müller und R. Koppmann, Sampling of Organic Volatiles in the Atmosphere at Moderate and Low Pollution Levels, *Anal. Chim. Acta*, Bd. 236 S. 197–211, **1990b**
- Sauer, F., C. Schäfer, P. Neeb, O. Horie und G. K. Moortgat, Formation of Hydrogen-Peroxide in the Ozonolysis of Isoprene and Simple Alkenes under Humid Conditions, *Atmos. Environ.*, Bd. 33 S. 229–241, **1999**
- Schäfer, C., O. Horie, J. N. Crowley und G. K. Moortgat, Is the Hydroxyl Radical Formed in the Gasphase Ozonolysis of Alkenes?, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 24(13) S. 1611–1614, **1997**
- Schmitz, T., D. Hassel und F. J. Weber, Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Bd. Jül-3457, **1999**
- Schuh, G., A. C. Heiden, T. Hoffmann, P. Rockel, J. Rudolph und J. Wildt, Emissions of Volatile Organic Compounds from Sunflower and Beech: Dependence on Temperature and Light Intensity, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 27(3) S. 297–318, **1997**

- Siese, M., K. H. Becker, K. J. Brockmann, H. Geiger, A. Hofzumahaus, F. Holland, D. Michelcic und K. Wirtz, Direct Measurements of OH Radicals from Ozonolysis of Selected Alkenes: A EUPHORE Simulation Chamber Study, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 34(23) S. 4660–4667, **2001**
- Simonaitis, R., J. F. Meagher und E. M. Bailey, Evaluation of the Condensed Carbon Bond (CB-IV) Mechanism against Smog Chamber Data at Low VOC and NO_x Concentrations, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(1) S. 27–43, **1997**
- Stockwell, W. R., A Homogeneous Gas Phase Mechanism for Use in a Regional Acid Deposition Model, *Atmos. Environ.*, Bd. 20 S. 1615–1632, **1986**
- Stockwell, W. R., F. Kirchner und M. Kuhn, A new Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D22) S. 25847–25879, **1997**
- Stockwell, W. R., P. Middleton und J. S. Chang, The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 95(D10) S. 16343–16367, **1990**
- Su, F., J. G. Calvert und J. H. Shaw, A FTIR Spectroscopic Study of the Ozone-Ethene Reaction Mechanism in O₂-Rich Mixtures, *J. Phys. Chem.*, Bd. 84(3) S. 239–246, **1980**
- Sugawara, T., H. Iwamura, H. Hayashi, A. Sekiguchi, W. Ando und M. T. H. Liu, Time-Resolved Absorption Spectroscopic Detection of 10,10-Dimethyl-10-silaanthracen-9(10)-one Oxide, *Chem. Lett.*, S. 1261–1262, **1983**
- Tanner, D. J. und F. L. Eisele, Present OH Measurements Limits and Associated Uncertainties, *J. Geophys. Res.*, Bd. 100 S. 2883–2892, **1995**
- Thomas, W., F. Zable, K. H. Becker und E. H. Fink, A Mechanistic Study on the Ozonolysis of Ethene, *Proceedings of the 1st European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, S. 207–212, **1993**
- Treacy, J., M. El Hag und D. O'Farrell, Reactions of Ozone with Unsaturated Organic Compounds, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Bd. 96(3) S. 422–427, **1992**
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, J. Arey und R. Atkinson, Products of O₃ with a Series of Methyl-Substituted Ethenes, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 31(10) S. 3004–3009, **1997**
- Wadt, W. R. und W. A. Goddard, The Electronic Structure of the Criegee Intermediate. Ramifications for the Mechanism of Ozonolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 97(11) S. 3004–3021, **1975**
- Wei, Y. K. und R. J. Cvetanovic, A Study of the Vapor Phase Reaction of Ozone with Olefins in the Presence and Absence of Molecular Oxygen, *Can. J. Chem.*, Bd. 41 S. 913–925, **1962**

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir während der Entstehung dieser Arbeit zur Seite gestanden sind und mir ihre Unterstützung gegeben haben.

Bei Prof. Dr. D. Poppe möchte ich mich für die Betreuung und für die erhellenden Diskussionen sehr herzlich bedanken. Bei Prof. Dr. R. Strey bedanke ich mich für die Übernahme des Referates. Prof. Dr. D. H. Ehhalt und Prof. Dr. A. Wahner bedanke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit am Institut anzufertigen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Franz Rohrer, der mich von den ersten Ideen über die Durchführung der Experimente und wissenschaftlichen Diskussionen bis zur endgültigen Anfertigung des Manuskripts begleitete. Er motivierte mich und schaffte es, dass ich viel Freude an dieser Arbeit entwickelt habe.

Mein besonderer Dank gilt auch Stephan Polachowski, der mir unschätzbare Hilfe bei der Ausformulierung meiner Ideen in korrektem Deutsch leistete.

Dr. Ralf Koppmann gab mir die Möglichkeit in seiner Gruppe zu arbeiten. Für die guten Arbeitsbedingungen und für die von ihm gewährte Unterstützung bin ich ihm sehr dankbar.

Seit dem ersten Tag meines Aufenthalts im Institut unterstützte mich Dr. Michael Gautrois. Von ihm erlernte ich den experimentellen Aufbau der Gaschromatographie. Ihm gilt dafür mein herzlichster Dank.

Harry Beck löste stets alle elektronischen Problemen und gewährleistete so die technische Durchführung der Experimente.

Von Matthias Karl bekam ich unschätzbare Hilfe bei der Modellierung. Dr. Birger Bohn gab mir weise wissenschaftliche Ratschläge und las sorgfältig das Manuskript zur Korrektur.

Den Erfolg dieses Unternehmens danke ich all den Kollegen, die sich in der Arbeit an SAPHIR beteiligten. Rall Tillmann kümmerte sich um die Formaldehyd-Messung. Die Bemühungen von Dr. Frank Holland und Dr. Lutz Rupp ermöglichten die HO₂-Messung. Für die Bedienung der Kammer und bei allen technischen Fragen zu SAPHIR standen Franz Joseph Johnen und Dr. Theo Brauers zur Verfügung. Dirk Brünning sind die NO_x- und O₃-Messungen zu bedanken. Zudem bedanke ich mich hier bei Dr. A. Wisthaler für die Acetaldehyd-Messungen.

Mit Dr. Mareike Folkers konnte ich mich täglich über die verschiedensten Fragen unterhalten. Von ihr bekam ich immer gute Ideen und Ratschläge. Alle Computer Probleme wurden schnell von Helga London gelöst.

En mi idioma quiero agradecer a todos mis amigos el apoyo que me han brindado en los últimos años, y muy especialmente a Andre, Reidar, Marco y a Charo y a Roberto (quienes tan bien me han aguantado y alimentado en los meses más críticos).

Finalizo con una mención muy especial para Pacho y Pepín, que fueron mi familia y que hicieron de un tiempo que se prometía gris una gran fiesta.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4040
März 2003
ISSN 0944-2952