

Forschungszentrum Jülich



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:  
Chemie der Belasteten Atmosphäre

## **Untersuchungen zur Messung von Peroxiradikalen mittels chemischer Verstärkung**

Heitlinger, M.  
P. Müsgen

D. Kley  
M. Schultz  
D. Mihelcic  
A. Volz-Thomas

JUL-3520

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Messungen der Neutronenflussdichte und der Neutronenenergieverteilung in der Zelle 1 des Reaktors Jülich 1. Die Messungen wurden am 1. März 1977 durchgeführt.

Die Messungen wurden mit einem Neutronenflussdichtemessgerät durchgeführt, das aus einem Neutronenflussdichtemessgerät und einem Neutronenenergiemessgerät besteht. Die Messungen wurden in der Zelle 1 des Reaktors Jülich 1 durchgeführt.



***Untersuchungen zur Messung  
von Peroxiradikalen mittels  
chemischer Verstärkung***

Heitlinger, M.\*    D. Kley    D. Mihelcic  
P. Müsgen        M. Schultz    A. Volz-Thomas

\*Dissertation

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3520  
ISSN 0944-2952  
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:  
Chemie der Belasteten Atmosphäre Jüli-3520  
D468 (Diss. BUGH Wuppertal)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

## Studies of Peroxy Radical Measurements using Chemical Amplification

The method of chemical amplification was evaluated using own measurements as well as the results of two intercomparison campaigns (PRICE 1 and PRICE 2). Besides the direct comparison of the different chemical amplifiers with the method of Matrix-Isolation followed by Electron-Spin-Resonance (MIESR), the different calibration methods used by the different groups were investigated.

Within this work a calibration source for the quantitative production of  $\text{HO}_2$  and  $\text{RO}_2$  was built. It is based on the photolysis of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$  at 185 nm (Schultz *et al.*, 1995). The source was characterized using MIESR. The agreement between measured and calculated concentrations was within 12% (2 $\sigma$ ), with maximum deviations of +20% and -25% indicating the stability of the source. The amplification factors of the chemical amplifier as determined with this source ranged between 50 and 100, indicating the importance of radical wall losses. Amplification factors of other chemical amplifiers ranged between 80 and 400, depending on the design of the reaction volume.

An important finding of this work was that radical losses in the sampling inlet of the chemical amplifier before the addition of the reaction gases are larger for  $\text{HO}_2$  than for organic  $\text{RO}_2$ . The instrumental setup used in this work allows the direct determination of these losses by removal of the sampling orifice.  $\text{HO}_2$ -losses amounted to 18 $\pm$ 3%. For the other chemical amplifiers these losses could be determined only indirectly by comparison between calibrations for  $\text{HO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Losses ranged between 18 and 45% depending on the inlet design.

The efficiency of the chemical amplifier for  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  was investigated by comparison with MIESR. Within the experimental uncertainty of 5%, no deviation from the calculated values for  $\text{CH}_3\text{O}_2$  (0.78) and  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  (0.91) could be observed. The efficiency of the chemical amplifier for  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  was only 0.4, in contrast to theory (0.78), most likely due to the high temperature of 120°C used for production of  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  from thermolysis of PAN (Hastie *et al.*, 1991) influencing the wall loss rate. For other chemical amplifiers, the efficiency for  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  was between 0.8 and 1.5.

All chemical amplifiers significantly underestimated the output of a calibration source for  $\text{CH}_3\text{O}_2$  based on the photolysis of  $\text{CH}_3\text{I}$  (Clemishaw *et al.*, 1997).

Significant differences of up to 50% were found when comparing the  $\text{NO}_2$ -calibration of the instruments. Major causes were nonlinearities of the  $\text{NO}_2$ -detectors used and the use of permeation tubes for  $\text{NO}_2$ -calibration. Since the permeation rates might change due to transport, the use of permeation tubes for calibration in field campaigns leads to significant uncertainties in the  $\text{NO}_2$ -calibration.

The most important result from the comparison of the atmospheric measurements performed at Schauinsland was that all chemical amplifiers significantly underestimate the peroxy radical concentrations determined by MIESR. For the highest concentration measured by MIESR (18 ppt  $\text{HO}_2$  + 29 ppt  $\text{RO}_2$ ), the chemical amplifiers found between 15 and 30 ppt. The discrepancy was even larger at night: while MIESR found 7 ppt  $\text{HO}_2$  and 14 ppt  $\text{RO}_2$  in addition to 35 ppt  $\text{NO}_3$ , the chemical amplifiers measured between 5 and 12 ppt. The most likely reason for this large underestimation is the formation of alkyl nitrates and alkyl nitrites upon the reaction of complex organic peroxy radicals with  $\text{NO}$  which competes with  $\text{HO}_2$  formation. The results from Schauinsland are supported by measurements performed with the chemical amplifier in the European Photoreactor EUPHORE: The radical concentrations observed during the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene were almost a factor of 2 below the theoretical expectations.

From the results of this work, the method of chemical amplification does not yield quantitative results under conditions with complex organic  $\text{RO}_2$ . The method is most useful under conditions where the majority of peroxy radicals are  $\text{HO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . This includes remote areas and the free troposphere. Other possible applications might include kinetic studies in which the composition of the radical population is known or the relative temporal evolution is of interest. Quantitative results can only be achieved with a thorough calibration of the amplification factor and the  $\text{HO}_2$  inlet losses.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>1 Einleitung</i>                                                | <i>1</i>  |
| <i>2 Atmosphärische Oxidation von Spurengasen</i>                  | <i>3</i>  |
| 2.1 Oxidation von CO und Stickoxiden                               | 5         |
| 2.2 Photochemischer Abbau von Kohlenwasserstoffen                  | 6         |
| 2.2.1 Oxidation von Alkanen                                        | 6         |
| 2.2.2 Oxidation von Olefinen                                       | 10        |
| 2.2.3 Oxidation von Alkinen                                        | 16        |
| 2.2.4 Oxidation von Aromaten                                       | 16        |
| 2.3 Entstehung von Peroxiradikalen bei Nacht                       | 17        |
| 2.4 Radikalchemie und Ozonproduktion                               | 18        |
| <i>3 Methoden zur Messung von Peroxiradikalen</i>                  | <i>21</i> |
| <i>4 Der chemische Verstärker</i>                                  | <i>25</i> |
| 4.1 Nachweis organischer Peroxiradikale                            | 30        |
| 4.2 Aufbau des chemischen Verstärkers                              | 34        |
| 4.2.1 NO <sub>2</sub> -Nachweis                                    | 37        |
| 4.2.2 Verwendete Gase                                              | 39        |
| <i>5 Die HO<sub>2</sub>-Quelle</i>                                 | <i>41</i> |
| 5.1 Aufbau und Charakterisierung der HO <sub>2</sub> -Quelle I     | 46        |
| 5.1.1 Messung der HO <sub>2</sub> -Ausbeute an Quelle I mit MIESR  | 50        |
| 5.2 Aufbau und Charakterisierung der HO <sub>2</sub> -Quelle II    | 51        |
| 5.2.1 Messung der HO <sub>2</sub> -Ausbeute an Quelle II mit MIESR | 58        |
| <i>6 Charakterisierung des chemischen Verstärkers</i>              | <i>63</i> |
| 6.1.1 Nachweiseffizienz für CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub>       | 67        |
| 6.1.2 Zusammenfassung und Fehlerabschätzung                        | 70        |
| <i>7 Vergleiche mit den chemischen Verstärkern anderer Gruppen</i> | <i>73</i> |
| 7.1 Ergebnisse der NO <sub>2</sub> -Kalibration                    | 75        |
| 7.2 Ergebnisse des Kalibrationsvergleichs PRICE 2                  | 80        |
| 7.2.1 Ergebnisse der HO <sub>2</sub> -Kalibration                  | 81        |
| 7.2.2 Ergebnisse der Messungen an der CH <sub>3</sub> I-Quelle     | 89        |
| 7.2.3 Ergebnisse der Messungen an der PAN-Quelle                   | 94        |
| 7.3 Ergebnisse der atmosphärischen Messungen                       | 97        |
| 7.3.1 Ergebnisse der Radikalkalibrationen                          | 100       |
| 7.3.2 Ergebnisse der atmosphärischen Messungen                     | 107       |

|                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>8 Diskussion</i>                                                                         | <i>119</i> |
| 8.1 Analyse der Ergebnisse der chemischen Verstärker                                        | 119        |
| 8.2 Vergleich mit MIESR                                                                     | 129        |
| 8.3 Ausblick                                                                                | 139        |
| 8.3.1 Technische Optimierungen des chemischen Verstärkers                                   | 140        |
| 8.3.2 Vergleich der Kalibrationsverfahren                                                   | 142        |
| 8.3.3 Alternative Meßmethoden für Peroxiradikale                                            | 143        |
| <i>9 Zusammenfassung</i>                                                                    | <i>147</i> |
| <i>Anhang A Messung von Peroxiradikalen bei der Ozonolyse von <math>\alpha</math>-Pinen</i> | <i>151</i> |
| <i>Literaturverzeichnis</i>                                                                 | <i>165</i> |

# 1 Einleitung

Die zunehmende Belastung der Erdatmosphäre durch anthropogen emittierte Spurengase und die dadurch verursachten Auswirkungen auf Lebewesen, Pflanzen und Gebäude erfordern Untersuchungen der in der Atmosphäre stattfindenden physikalischen und chemischen Prozesse.

Das wichtigste Oxidationsmittel in der Atmosphäre ist das OH-Radikal. Bis auf die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe werden alle anthropogen emittierten Stoffe durch das OH-Radikal abgebaut. Bei der Reaktion von OH mit Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen werden Hydroperoxiradikale  $\text{HO}_2$  bzw. organische Peroxiradikale  $\text{RO}_2$  gebildet. Diese oxidieren Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$  zu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  und bilden dabei teilweise das OH-Radikal zurück.

Zum quantitativen Verständnis der in der Atmosphäre ablaufenden oxidativen Prozesse sind Messungen der freien Radikale OH,  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  unverzichtbar. Zur Messung von Peroxiradikalen in der Atmosphäre gibt es bislang nur zwei Verfahren, die Methode der Matrix-Isolation mit anschließender Elektronenspinresonanz, MIESR (*Mihelcic et al., 1985, 1990 und 1993*) sowie die Methode der chemischen Verstärkung (*Stedman und Cantrell, 1982, Cantrell et al., 1984, Hastie et al., 1991, Cantrell et al., 1993*). Beim zuerst genannten Verfahren werden die Radikale in einer Matrix aus  $\text{D}_2\text{O}$  ausgefroren. Diese Matrix wird im Labor mittels Elektronenspinresonanz untersucht. Die unterschiedliche Feinstrukturaufspaltung der Radikale erlaubt unter anderem die Unterscheidung zwischen  $\text{HO}_2$ -Radikalen und der Summe der organischen Peroxiradikale  $\Sigma \text{RO}_2$  (*Mihelcic et al., 1990*). Diese Absolutmethode wurde erfolgreich zu Messungen von Peroxiradikalen in der Atmosphäre eingesetzt (*Mihelcic et al., 1985, 1993*). Bei der chemischen Verstärkung werden  $\text{HO}_2$ - und OH-Radikale in einer Kettenreaktion mit Stickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid zu  $\text{NO}_2$  und  $\text{CO}_2$  umgesetzt und das Reaktionsprodukt  $\text{NO}_2$  gemessen (*Stedman und Cantrell, 1982*). Dieses indirekte Verfahren wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Gruppen bei Feldmessungen verwendet (z.B. *Weissenmayer, 1994, Hu und Stedman, 1994 und 1995, Hu, 1995, Heitlinger et al., 1995, Schultz et al., 1996, Carpenter, 1996, Monks et al., 1996, Cantrell et al., 1996, Zenker et al., 1997, Clemitshaw et al., 1997*) und unter anderem von *Cantrell et al., 1984 und 1993, Hastie et al., 1991* sowie *Jenkin et al., 1996* theoretisch untersucht.

Hauptziel dieser Arbeit war ein kritischer Vergleich der Methode der chemischen Verstärkung mit der Methode der MIESR. Zur Kalibration eines vorhandenen und im Rahmen dieser Arbeit optimierten chemischen Verstärkers wurde eine Quelle zur quantitativen Erzeugung von Hydroperoxiradikalen und Alkylperoxiradikalen aufgebaut und zum Einsatz gebracht. Die Quelle, die auf der Photolyse von Wasser und Sauerstoff bei 185 nm basiert (Schultz *et al.*, 1995), wurde mit Hilfe der MIESR charakterisiert.

Zur Feststellung systematischer Unterschiede zwischen verschiedenen chemischen Verstärkern wurden die Messungen anderer Instrumente an dieser HO<sub>2</sub>-Quelle in einem Laborvergleich mit MIESR-Messungen und den Messungen des chemischen Verstärkers verglichen.

Zur Evaluierung von Außenluftmessungen wurde ein Vergleich zwischen verschiedenen chemischen Verstärkern und der Methode der MIESR am Schauinsland durchgeführt. Die Ergebnisse werden diskutiert mit dem Ziel, die Einsetzbarkeit der Methode der chemischen Verstärkung zur Messung von Peroxiradikalen in Außenluft zu überprüfen.

## 2 Atmosphärische Oxidation von Spurengasen

Abbildung 2.1-1 zeigt eine schematische Übersicht über die bei der photochemischen Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Stickoxiden ablaufenden Reaktionen.

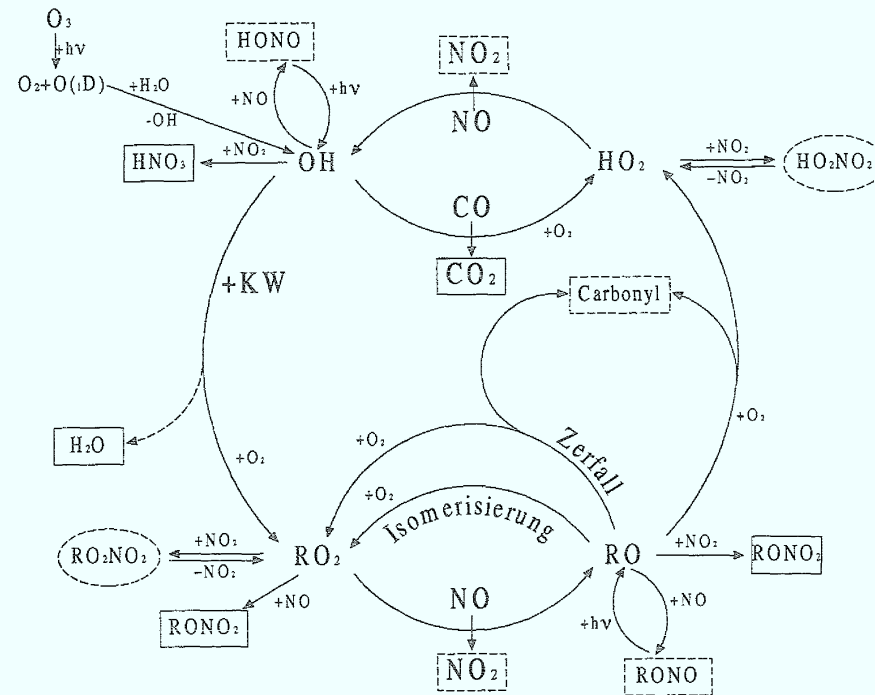
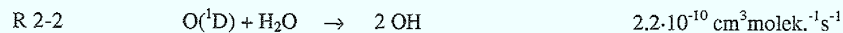
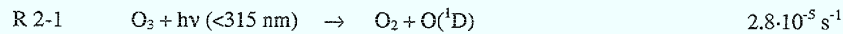


Abbildung 2.1-1: Schematische Darstellung der Radikalreaktionen in belasteten Luftmassen. Die Kästchen um Substanzen deuten stabile Endprodukte, die gestrichelten Kästchen deuten photolabile Substanzen an. Die gestrichelten Ovale deuten thermisch instabile Substanzen an. Die Reaktionen der Peroxiradikale untereinander sind nicht gezeigt, da sie bei hohen NO-Konzentrationen vernachlässigbar sind.

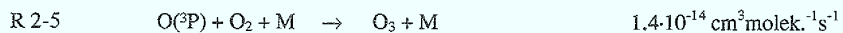
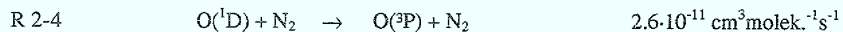
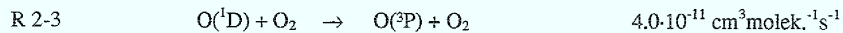
Im folgenden werden die zugrundeliegenden chemischen Prozesse beschrieben. Der Schwerpunkt liegt auf der Chemie am Tage bei Bedingungen, wie sie für die planetare Grenzschicht von Bedeutung sind. Die nächtliche Chemie wird nur kurz erwähnt, insoweit sie zur Produktion von Peroxiradikalen beiträgt. Soweit bekannt, ist bei den Reaktionen der

Ratenkoeffizient für Normalbedingungen<sup>1</sup> (25°C, 1013 hPa) angegeben. Wenn im Text nichts anderes vermerkt ist, stammen die Reaktionskonstanten aus der neuesten Übersicht von *Atkinson et al., 1997*. Die angegebenen Photolyseraten wurden mit einem numerischen Modell<sup>2</sup> für einen Zenithwinkel von 36° (Sonnenhöchststand im August bei 49°N) und wolkenlosem Himmel berechnet. Das Modell basiert auf einem von *Stamnes et al., 1988* entwickelten Algorithmus (Methode der diskreten Ordinaten).

Die primäre Quelle von OH in der Atmosphäre ist die Photolyse von Ozon bei Wellenlängen unterhalb 315 nm, gefolgt von der Reaktion der angeregten O(<sup>1</sup>D)-Atome mit Wasserdampf:



Der überwiegende Teil der O(<sup>1</sup>D)-Atome wird jedoch durch Stöße zweiter Art mit Sauerstoff oder Stickstoff in O(<sup>3</sup>P)-Atome überführt, welche durch Reaktion mit O<sub>2</sub> Ozon zurückbilden:



Der Anteil  $F_{\text{O}(\text{}^1\text{D})}$  der angeregten O(<sup>1</sup>D) Atome, der mit H<sub>2</sub>O zu OH reagiert, ergibt sich aus dem Verhältnis der Umsätze der Reaktion R 2-2 zur Summe der Umsätze von R 2-2, R 2-3 und R 2-4:

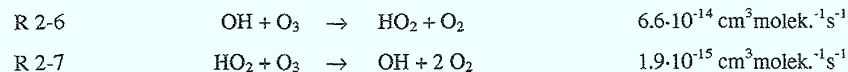
$$(2-1) \quad F_{\text{O}(\text{}^1\text{D})} = \frac{k_{2,2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{k_{2,2} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_{2,3} \cdot [\text{O}_2] + k_{2,4} \cdot [\text{N}_2]}$$

Bei einem Wasserdampfmischungsverhältnis von 1.5% ergibt sich für  $F_{\text{O}(\text{}^1\text{D})}$  ein Wert von 0.1. Bei einer O<sub>3</sub>-Konzentration von 40 ppb und einer Photolyserate  $J(\text{O}(\text{}^1\text{D}))$  von  $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  beträgt die OH-Produktionsrate  $5.7 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Durch Reaktion von OH mit O<sub>3</sub> (R 2-6) entstehen Hydroperoxiradikale HO<sub>2</sub>. Diese reagieren ebenfalls mit O<sub>3</sub> (R 2-7) und bilden so das OH zurück.

<sup>1</sup> Einige Reaktionen sind temperatur- und druckabhängig; die hier gegebene Darstellung beschränkt sich auf Bedingungen in der planetaren Grenzschicht.

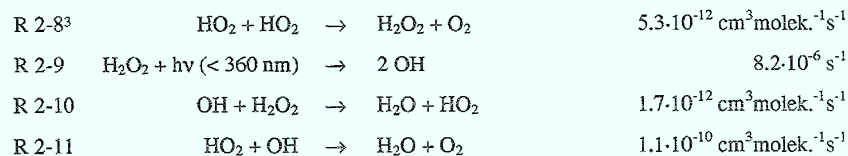
<sup>2</sup> Dieses Modell wurde freundlicherweise von Sascha Madronich, National Center for Atmospheric Research, Boulder, USA zur Verfügung gestellt und von *Volz-Thomas et al., 1996* mit fluggestützten Messungen der Photolysefrequenz von NO<sub>2</sub> validiert. Die Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den Meßwerten lag für wolkenlosen Himmel innerhalb von 5%.



Wegen der raschen Umwandlung von OH und HO<sub>2</sub> durch R 2-6 und R 2-7 sowie die im folgenden beschriebenen Reaktionen ist es üblich, die Konzentrationen von OH und HO<sub>2</sub> zur Summe HO<sub>x</sub> zusammenzufassen:

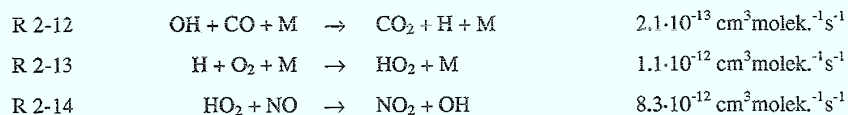
$$(2-2) \quad [\text{HO}_x] := [\text{HO}_2] + [\text{OH}]$$

Die Selbstreaktion von HO<sub>2</sub> (R 2-8) führt zur Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dieses wird durch Sonnenlicht (R 2-9) photodissoziiert und bildet so die in R 2-8 verbrauchten HO<sub>x</sub>-Radikale zurück. Die Deposition von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie die Reaktion mit OH (R 2-10) stellen hingegen Verlustprozesse für HO<sub>x</sub> dar, ebenso wie die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit OH (R 2-11).



## 2.1 Oxidation von CO und Stickoxiden

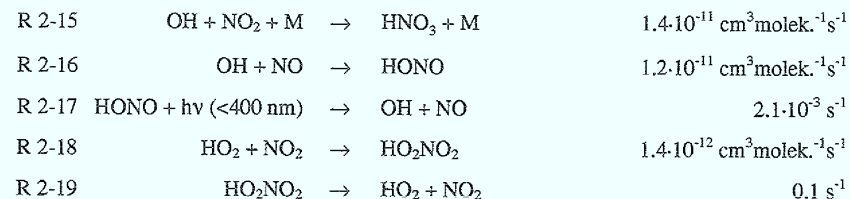
Die Anwesenheit von CO und NO in der Atmosphäre beschleunigt die Umwandlung zwischen OH und HO<sub>2</sub>: Die Reaktion von CO mit OH (R 2-12) bildet HO<sub>2</sub>, welches wiederum durch Reaktion mit NO (R 2-14) OH zurückbildet:



Die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit OH (R 2-15) ist ein wichtiger Verlust für HO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> in belasteten Luftmassen. Die dabei gebildete Salpetersäure wird überwiegend durch trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Sie trägt so zur Azidifizierung des Niederschlages und der Böden bei. Die Reaktionen von OH mit NO sowie von HO<sub>2</sub> mit NO<sub>2</sub> (R 2-16, R 2-18) führen dagegen nicht zu einem permanenten Verlust der Reaktionspartner,

<sup>3</sup> Die Selbstreaktion von HO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verläuft über einen druckabhängigen und einen druckunabhängigen Kanal und ist zudem sehr stark vom Wasserdampfgehalt abhängig. Die angegebene Reaktionskonstante stellt die Summe der beiden Kanäle bei einem Wasserdampf-mischungsverhältnis von 1.5% dar. Dies ist ein typischer Wert für mittlere Breiten im Sommer.

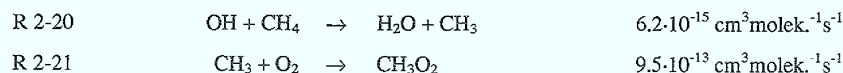
da die dabei gebildeten Substanzen entweder photolysieren (R 2-17) oder (zumindest in der bodennahen Grenzschicht) thermisch zerfallen (R 2-19).



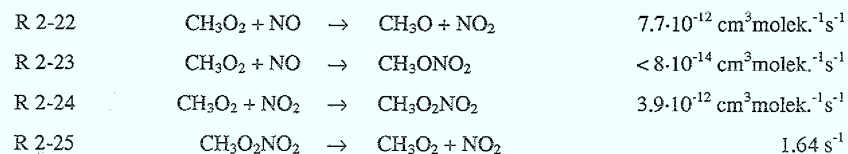
## 2.2 Photochemischer Abbau von Kohlenwasserstoffen

### 2.2.1 Oxidation von Alkanen

Die Reaktion von OH mit  $\text{CH}_4$  verläuft über die Abstraktion eines H-Atomes mit anschließender Addition von Sauerstoff an das Methylradikal:



Die Reaktion des Methylperoxiradikals mit NO führt zur Bildung von  $\text{NO}_2$  und einem Methoxiradikal. Konkurrenzreaktionen hierzu sind die Bildung von Methylnitrat (R 2-23) bzw. Methylperoxinitrat (R 2-24). Das Verhältnis von Reaktion (R 2-23) zu (R 2-22) liegt allerdings bei < 1%. Das Methylperoxinitrat zerfällt schnell in die Edukte (R 2-25) und liegt daher nur in sehr geringen Konzentrationen vor.



Das Methoxiradikal aus R 2-22 reagiert unter atmosphärischen Bedingungen mit Sauerstoff unter Abspaltung eines H-Atomes zu Formaldehyd (R 2-26). Dadurch wird das in R 2-20 "verbrauchte"  $\text{HO}_x$  Radikal zurückgeliefert, die Bildung von HCHO aus  $\text{CH}_4$  ist also für die  $\text{HO}_x$ -Bilanz neutral. Bei sehr hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen (im ppm-Bereich) gewinnen allerdings die Reaktionen von  $\text{CH}_3\text{O}$  mit NO und  $\text{NO}_2$  an Bedeutung, die zur Bildung von Salpetrigsäuremethylester bzw. Salpetersäuremethylester führen:

|        |                                                                            |                                                                      |
|--------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| R 2-26 | $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$   | $1.9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 2-27 | $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$        | $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 2-28 | $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ |                                                                      |
| R 2-29 | $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$    | $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

Das in (R 2-26) gebildete Formaldehyd reagiert entweder mit OH (R 2-30) oder wird durch Photolyse abgebaut (R 2-31 und R 2-32). Das in R 2-30 und R 2-31 gebildete HCO-Radikal reagiert praktisch ausschließlich mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{HO}_2$  (R 2-33).

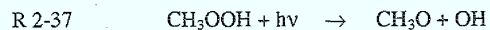
|        |                                                                                     |                                                                      |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| R 2-30 | $\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$               | $9.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 2-31 | $\text{HCHO} + h\nu (<370 \text{ nm}) \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$            | $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$                                   |
| R 2-32 | $\text{HCHO} + h\nu (<370 \text{ nm}) \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$           | $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$                                   |
| R 2-33 | $\text{HCO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{M}$ | $5.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

Die Reaktionsfolge (R 2-30, R 2-33) ist für die  $\text{HO}_x$  Bilanz neutral, ebenso wie R 2-32. Die Bildung zweier  $\text{HO}_x$ -Radikale aus der Photolyse von HCHO über R 2-31 hingegen führt zu einer zusätzlichen  $\text{HO}_x$ -Produktion.

In Abwesenheit von NO ist die Hauptsenke des Methylperoxiradikals die Reaktion mit dem Hydroperoxiradikal unter Bildung von Methylhydroperoxid (R 2-34). Die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  mit sich selbst (R 2-35, R 2-36) ist demgegenüber im allgemeinen vernachlässigbar:

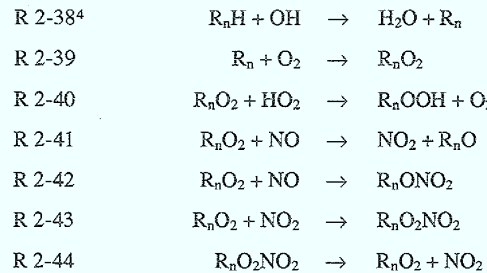
|        |                                                                                                             |                                                                      |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| R 2-34 | $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$                        | $5.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 2-35 | $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$              | $k_{(\text{R 2-35} + \text{R 2-36})} =$                              |
| R 2-36 | $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO} + \text{O}_2$ | $3.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

Das Methylhydroperoxid wird, ähnlich wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , durch trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Die Photolyse von  $\text{CH}_3\text{OOH}$  bildet OH-Radikale und das Methoxiradikal:

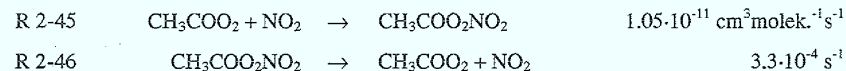


Die Radikalbilanz hängt vom Reaktionspartner der Peroxiradikale ab: In Abwesenheit von NO führt die Selbstreaktion der Radikale zu einem Radikalverlust, in Gegenwart hoher NO Konzentrationen ist die Methanoxidation bis zur Bildung von HCHO in etwa neutral für die  $\text{HO}_x$ -Bilanz. Die Photolyse des Formaldehyds führt dann zu einer leicht positiven Radikalbilanz.

Die Oxidation höherer Alkane durch OH verläuft, wie beim Methan, über die Abstraktion eines H-Atoms. Die Geschwindigkeit der Abstraktionsreaktion nimmt aufgrund der abnehmenden C-H-Bindungsenergie mit zunehmendem Substitutionsgrad des C-Atoms zu (Atkinson, 1987). Deshalb, und weil länger-kettige Alkane mehr abstrahierbare H-Atome als CH<sub>4</sub> besitzen, sind die Reaktionen der höheren Alkane mit OH um etwa zwei Größenordnungen schneller als die Reaktion von Methan mit OH. Das in R 2-38 gebildete Alkylradikal reagiert praktisch ausschließlich mit Sauerstoff zu einem Peroxiradikal, analog zur Reaktion von CH<sub>3</sub> mit O<sub>2</sub>. Das entsprechende Peroxiradikal reagiert mit HO<sub>2</sub> zu einem Hydroperoxid (R 2-40), mit NO zu einem Alkoxiradikal (R 2-41) oder einem Salpetersäureester (R 2-42). Die Reaktion von Peroxiradikalen mit NO<sub>2</sub> (R 2-43) führt zur Bildung der thermisch instabilen Peroxinitrate.



Von Becker *et al.*, 1997 wurde festgestellt, daß die Stabilität der gebildeten Peroxinitrate mit zunehmendem -I-Effekt des Alkylrestes zunimmt. Peroxinitrate ohne  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe sind thermisch sehr instabil, die Lebensdauern liegen bei Normalbedingungen im Bereich von Sekunden. Peroxinitrate mit einer  $\alpha$ -ständigen Carbonylgruppe hingegen sind thermisch stabiler, die Lebensdauern (bei Normalbedingungen) liegen im Bereich von Stunden (Becker *et al.*, 1997). Das in der Atmosphäre am häufigsten vorkommende Peroxinitrat ist Peroxiacetylnitrat PAN, welches aus der Reaktion des Peroxiacylradikals mit NO<sub>2</sub> (R 2-45) entsteht.



Der Anteil der Peroxiradikale, der Salpetersäureester bildet, kann aus dem Verhältnis  $\alpha$  der Ratenkoeffizienten abgeschätzt werden:

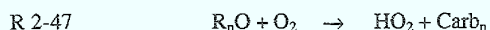
<sup>4</sup> R<sub>n</sub> (bzw. CARB<sub>n</sub>) steht für eine Kette (bzw. Carbonylverbindung) mit n C-Atomen.

$$(2-3) \quad \alpha_i := \frac{k_{\text{RONO}_2}}{k_{\text{RONO}_2} + k_{\text{RO} + \text{NO}_2}}$$

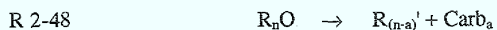
Das Verzweigungsverhältnis  $\alpha$  für die Bildung von Salpetersäureestern (Gleichung 2-3) ist abhängig von der C-Kettenlänge und dem Substitutionsgrad des jeweiligen Alkylperoxiradikales. Messungen von  $\alpha$ , die im Rahmen des EU-Projektes LACTOZ (LeBras *et al.*, 1997) durchgeführt wurden, zeigen folgende Trends:

Bei gleicher C-Zahl ist  $\alpha$  mit wenigen Ausnahmen für sekundäre  $\text{RO}_2$  am größten. Für primäre und sekundäre  $\text{RO}_2$  nimmt  $\alpha$  mit steigender C-Zahl zu. Die Werte schwanken zwischen  $<0.01$  für Methylperoxi- bis zu  $>0.35$  für C8-Alkylperoxiradikale. Für tertiäre Alkylperoxiradikale nehmen die Verzweigungsverhältnisse mit steigender Kettenlänge ab. Allerdings wurden die Verzweigungsverhältnisse bisher nur für vier tertiäre Peroxiradikale gemessen.

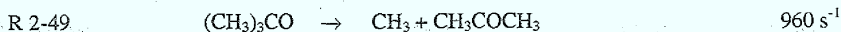
Dem in (R 2-41) gebildeten Alkoxyradikal stehen, je nach Struktur, bis zu drei mögliche Reaktionswege offen. Durch Reaktion mit  $\text{O}_2$  entsteht eine Carbonylverbindung und ein  $\text{HO}_2$ -Radikal (R 2-47). Da in belasteten Luftmassen das  $\text{HO}_2$  hauptsächlich mit NO zu  $\text{NO}_2$  und OH reagiert, wird auf diesem Wege das in (R 2-38) verbrauchte OH-Molekül zurückgeliefert. Analog zur Photolyse von Formaldehyd liefert die Photolyse der entstandenen Carbonylverbindung zusätzliche Radikale, weshalb (R 2-47) effektiv zu einer Erhöhung der Radikalkonzentrationen führt.



Der Zerfall des Alkoxyradikals führt zu einem Alkylradikal und einer Carbonylverbindung (R 2-48). Das Alkylradikal reagiert praktisch ausschließlich mit  $\text{O}_2$  zu einem Alkylperoxiradikal mit einer reduzierten Anzahl von C-Atomen. Die Bedeutung der Zerfallsreaktion R 2-48 nimmt mit zunehmender Stabilität des abgespaltenen Alkylradikals, also mit zunehmender Größe, zu (Atkinson, 1990).

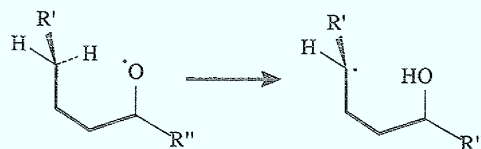


Als Beispiel ist in R 2-49 die Zerfallsreaktion des tertiären Butyloxiradikals (welches bei der Oxidation von Isobutan entsteht) gezeigt, die zur Bildung eines Methylradikals und Aceton führt:

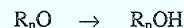


Für längerkettige Alkoxyradikale bietet sich zudem die Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerungsreaktion (1,5 H-Shift). Dabei entsteht ein hydroxisubstituiertes

Alkylradikal, welches sofort mit Sauerstoff zu einem hydroxisubstituierten Peroxiradikal reagiert:



R 2-50

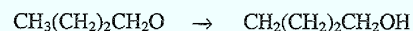


R 2-51



Das einfachste Beispiel für eine solche Reaktion ist die Umlagerungsreaktion des 1-Butoxiradikals:

R 2-52



R 2-53



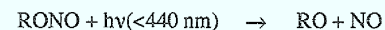
Die Reaktion der Alkoxiradikale mit NO zu Salpetrigsäureestern (R 2-54) ist unter atmosphärischen Bedingungen unbedeutend, zum einen wegen der im Vergleich zum Sauerstoff geringen Konzentration von NO, zum anderen, weil die gebildeten Salpetrigsäureester sehr leicht photodissoziiert werden und so das Alkoxiradikal zurückbilden (R 2-55). Die Bildung von Salpetrigsäureestern dient nur bei Nacht als temporärer Speicher für Radikale und NO, da diese Verbindungen bei Tagesanbruch rasch photolysiert werden (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986).

R 2-54



$$2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

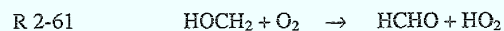
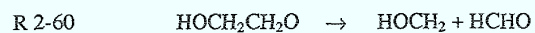
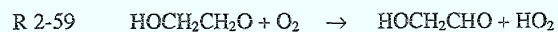
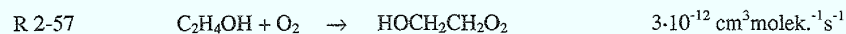
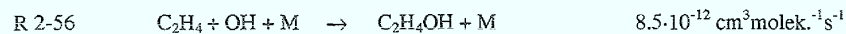
R 2-55



### 2.2.2 Oxidation von Olefinen

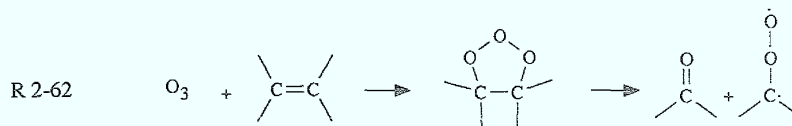
Die Reaktion von Olefinen mit OH verläuft über Anlagerung an die Doppelbindung. Bedingt durch die hohe Elektronendichte der Doppelbindung wird dieser Vorgang gegenüber der Abstraktion eines H-Atoms vom elektrophilen OH-Radikal bevorzugt. Die Reaktionen von Olefinen mit OH sind im Vergleich zu den Alkanen etwa eine bis zwei Größenordnungen schneller. So reagiert beispielsweise Ethen etwa 34mal schneller mit OH als Ethan. Das entstandene hydroxi-substituierte Alkylradikal reagiert sofort mit Sauerstoff zu einem  $\beta$ -Hydroxialkylperoxiradikal. Dieses bildet nach Reaktion mit NO ein  $\beta$ -Hydroxialkoxiradikal, welches, analog zur Reaktion der nicht substituierten Alkoxiradikale, mit  $\text{O}_2$  reagiert oder zerfällt (Atkinson, 1994). Für  $\beta$ -Hydroxialkoxiradikale mit einer

C-Zahl  $\geq C_3$  ist die Reaktion mit  $O_2$  vernachlässigbar, bei Ethen hingegen sind beide Prozesse vergleichbar (Atkinson, 1994). Der Zerfall des  $\beta$ -Hydroxialkoxiradikals führt zu einem  $\alpha$ -Hydroxiradikal (z.B. R 2-60, Atkinson, 1994). Das in R 2-60 entstandene einfachste  $\alpha$ -Hydroxiradikal,  $CH_2OH$ , reagiert mit  $O_2$  unter Bildung von  $HO_2$  und  $HCHO$  (R 2-61). Als Beispiel ist in Reaktion (R 2-56) die Reaktion von Ethen mit OH sowie die Folgereaktionen mit NO dargestellt:



Produktstudien zeigten, daß auch die  $C_2$ - $C_4$ -  $\alpha$ -Hydroxiradikale mit  $O_2$  unter Bildung einer Carbonylverbindung und  $HO_2$  reagieren (Atkinson, 1994).

Neben der Reaktion mit OH können ungesättigte Kohlenwasserstoffe auch mit  $O_3$  reagieren. Es wird allgemein angenommen, daß der Mechanismus in der Gasphase analog zum Mechanismus in Lösungen ist. Der erste Schritt ist der elektrophile Angriff des Ozons an die Doppelbindung unter Bildung des sogenannten Primärozonids. Diese in der Gasphase instabile Verbindung zerfällt unter Aufbruch einer O-O-Bindung und der C-C-Bindung zu einer Carbonylverbindung und einem angeregten Criegee-Radikal.



Für das Criegee-Radikal gibt es drei mögliche Strukturen: Diese sind in Abbildung 2.2-2 am Beispiel des aus der Reaktion von Tetramethylethylen mit  $O_3$  entstandenen Criegee-Radikals dargestellt. Alle drei Strukturen sind nach theoretischen Rechnungen energetisch möglich (Wadt *et al.*, 1975).

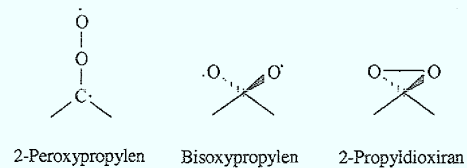
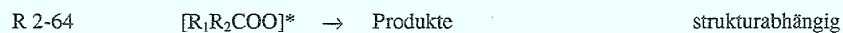
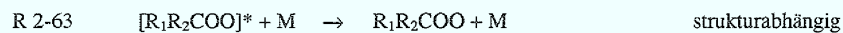


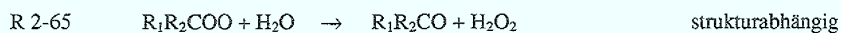
Abbildung 2.2-2: Mögliche Strukturen des aus der Ozonolyse von Tetramethylethylen entstandenen Criegee-Radikals.

Die tatsächliche Struktur ist nicht aufgeklärt. Der Einfachheit halber wird die Summenformel des Criegee-Radikals üblicherweise mit  $R_1R_2COO$  angegeben.

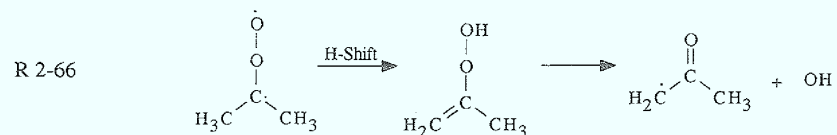
Das angeregte Criegee-Radikal wird entweder durch Stöße mit anderen Molekülen stabilisiert (R 2-63), oder es zerfällt (R 2-64).



Die stabilisierten Criegee-Radikale können mit anderen Spurengasen wie  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  und  $H_2O$  weiterreagieren (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Wie Becker *et al.*, 1990 zeigten, kommt es bei der Reaktion des Criegee-Radikals mit Wasser zur Bildung von  $H_2O_2$ :



Von Niki *et al.*, 1987 wurde vorgeschlagen, daß bei der Ozonolyse von Tetramethylethylen OH-Radikale entstehen. Der Grund dafür war, daß die Stöchiometrie der Reaktion, also das Verhältnis von umgesetztem Tetramethylethylen zu umgesetztem  $O_3$ , 1.7 betrug. Das von Niki *et al.*, 1987 vorgeschlagene Schema sieht folgendermaßen aus:



Das parallel zum OH-Radikal entstandene Alkylradikal bildet mit  $O_2$  ein Peroxiradikal. Die Geschwindigkeit des Primärschrittes hängt sehr von der Struktur des Alkens ab. Zum Beispiel

beträgt der Ratenkoeffizient von Ethen für Reaktion R 2-62 nur  $1.2 \cdot 10^{-18}$ , während das Terpen  $\alpha$ -Pinen ca. 70mal schneller reagiert ( $k = 8.7 \cdot 10^{-17}$ ). Der größte bekannte Ratenkoeffizient einer Ozonolysereaktion ist mit  $2.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  der von  $\alpha$ -Terpinen. Auch die Ausbeute an Radikalen ist sehr unterschiedlich: Für Ethen wird eine OH-Ausbeute von 0.12 angegeben (Atkinson *et al.*, 1994), während für  $\alpha$ -Pinen Werte zwischen 0.48 und 0.76 angegeben werden (Hatakeyama *et al.*, 1989, Chew und Atkinson, 1996). Dementsprechend hat die Ozonolyse von Ethen nur untergeordnete Bedeutung sowohl für die Lebensdauer von Ethen als auch für die Radikalbilanz, während die Bedeutung dieses Schrittes für biogene Kohlenwasserstoffe deutlich größer ist.

Bei der Ozonolyse zyklischer Olefine entsteht aus dem Zerfall des Primärozonids nicht direkt eine Carbonylverbindung. Als Beispiel ist in Abbildung 2.2-3 das von Hatakeyama *et al.*, 1989 vorgeschlagene Schema für die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen dargestellt.

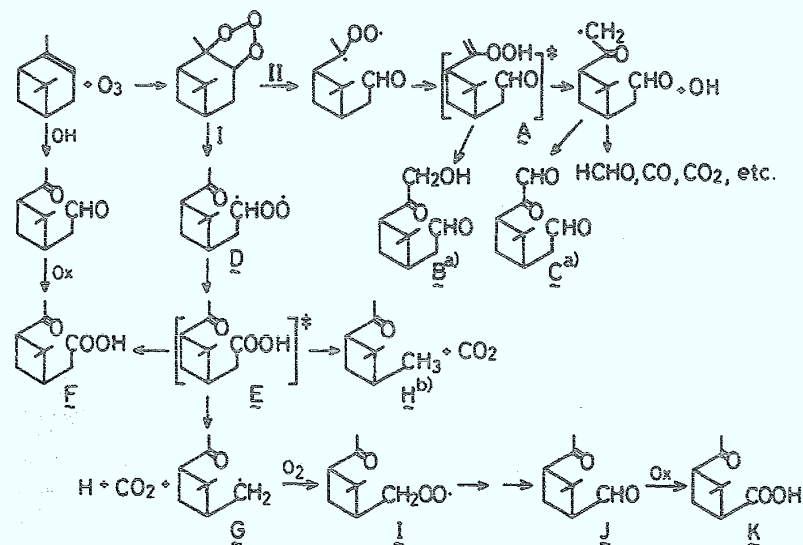


Abbildung 2.2-3: Von Hatakeyama *et al.*, 1989 vorgeschlagenes Schema der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen. Die Abbildung stammt aus der Originalveröffentlichung. Die mit a) gekennzeichneten Produkte wurden von Hull, 1981 gefunden, die mit b) gekennzeichneten von Yokouchi und Ambe, 1985. Von Hatakeyama *et al.*, 1989 wurden die Produkte B, C, und H nicht beobachtet.

In diesem Mechanismus entstehen OH-Radikale und  $\text{RO}_2$ -Radikale aus demselben Reaktionspfad (II). Die Bildung von Pinonaldehyd wird allein aus der Reaktion von  $\alpha$ -Pinen

mit OH erklärt, obwohl Pinonaldehyd auch dann als Produkt beobachtet wurde, wenn die Reaktion von OH mit  $\alpha$ -Pinen durch die Zugabe von Cyclohexan unterbunden wurde (*Hakola et al., 1994*).

Zur Ausbeute von OH-Radikalen aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen gibt es in der Literatur verschiedene, teilweise voneinander abweichende Angaben, die möglicherweise auf die unterschiedlichen Methoden zurückzuführen sind, mit denen die OH Ausbeute bestimmt wurde. Die verschiedenen Ergebnisse sind in Tabelle 2.2-1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.2-1: Zusammenstellung verschiedener Untersuchungen zur Ausbeute von OH und Pinonaldehyd bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen

| Studie                              | O <sub>3</sub><br>[ppb] | $\alpha$ -Pinen<br>[ppb] | Radikalfänger              | OH-<br>Ausbeute | Pinon-<br>aldehyd | T<br>[K] |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|----------|
| <i>Hatakeyama et al., 1989</i>      | 800-2000                | 1000                     | $\alpha$ -Pinen            | $0.48 \pm 0.2$  | $\leq 51\%^*$     | 303      |
| <i>Atkinson et al., 1992</i>        | 400-1000                | 1000                     | Cyclohexan<br>500-1500 ppm | $0.85 \pm 0.4$  | -                 | 296      |
| <i>Hakola et al., 1994</i>          | 1200-1600               | 1000                     | Cyclohexan<br>500-1500 ppm | -               | 19 %              | 297      |
| <i>Chew und Atkinson, 1996</i>      | 1100                    | 1000-2000                | 2-Butanol<br>500 ppm       | $0.76 \pm 0.11$ | -                 | 296      |
| <i>diese Arbeit<br/>(s. Anhang)</i> | 110                     | 500                      | $\alpha$ -Pinen            | $0.48 \pm 0.1$  | -                 | 305      |

\*: Die hier angegebene Zahl bezieht sich auf die Gesamtkonzentration von Carbonylverbindungen.

Aus der Stöchiometrie der Reaktion, also dem Verhältnis von abreagiertem  $\alpha$ -Pinen zu abreagiertem O<sub>3</sub>, erhalten *Hatakeyama et al., 1989* eine mittlere OH Ausbeute von  $0.48 \pm 0.2$ . Von *Atkinson et al., 1992* wurde bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen Cyclohexan im Überschuß zugegeben, um die OH Radikale in die stabilen Endprodukte Cyclohexanon und Cyclohexanol umzusetzen. Da die Umsetzung des zunächst gebildeten Cyclohexylperoxiradikals zu Cyclohexanon und Cyclohexanol über die Reaktion des Cyclohexylperoxiradikals mit anderen Peroxiradikalen bzw. durch Selbstreaktion verläuft, ist die Ausbeute an Cyclohexanon und Cyclohexanol im Vergleich zum abgebauten Cyclohexan nicht notwendigerweise für alle untersuchten Reaktionsbedingungen gleich. Die Bildungsrate von Cyclohexanon und Cyclohexanol im Vergleich zum Abbau von Cyclohexan wurde von *Atkinson et al., 1992* untersucht, indem die Versuche bei niedrigen Konzentrationen von Cyclohexan wiederholt und der Abbau von Cyclohexan gemessen wurde. Daraus ergab sich ein Verhältnis von

gebildetem (Cyclohexanon + Cyclohexanol) zu abgebautem Cyclohexan von 0.55. Mit diesem Verhältnis wurde aus den gemessenen Bildungsdaten von Cyclohexanon und Cyclohexanol im Vergleich zum Abbau von  $\alpha$ -Pinen eine OH Ausbeute von  $0.85 \pm 0.4$  ermittelt. Die Stöchiometrie der Reaktion konnte bei diesen Versuchen nicht ermittelt werden, da dort zuerst der Kohlenwasserstoff zugegeben wurde und danach (teilweise mehrfach)  $O_3$ .

Der Wert für die OH Ausbeute wurde in einer neueren Arbeit revidiert: *Chew und Atkinson, 1996* verwendeten als Radikalfänger 2-Butanol anstatt Cyclohexan. Die Reaktion von 2-Butanol mit OH verläuft vorrangig über Abstraktion des H-Atoms am tertiären C-Atom. Das dabei gebildete  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikal reagiert mit Sauerstoff zu 2-Butanon und  $HO_2$ . Da hier keine sekundäre Reaktionen involviert sind, sollte das Verhältnis von gebildetem 2-Butanon zu abgebautem 2-Butanol, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, nur durch die Abstraktionswahrscheinlichkeit des H-Atoms am tertiären C-Atom im Vergleich zur Abstraktion der H-Atome an den anderen Positionen bestimmt sein. Von *Kwok und Atkinson, 1995* wurde diese Abstraktionswahrscheinlichkeit mit 0.84 berechnet. Der gemessene Wert von *Chew und Atkinson, 1996* liegt mit  $0.695 \pm 0.073$  etwas unter diesem Wert. Mit 2-Butanol als OH-Radikalfänger erhalten *Chew und Atkinson, 1996* eine OH-Ausbeute aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen von  $0.76 \pm 0.11$ .

Der Mechanismus der Bildung von OH-Radikalen bei der Ozonolyse wurde in jüngster Zeit von zwei Gruppen neu untersucht: *Schäfer et al., 1997* führten die Ozonolyse verschiedener Alkene (Tetramethylethylen, trans-2-Buten und Isobuten) in Anwesenheit von zwei Alkanen durch und beobachteten die relativen Abbauraten der Alkane. Diese waren nicht im Einklang mit dem Verhältnis der Abbauraten, das aus der Reaktion dieser Alkane mit OH erwartet wird. *Schäfer et al., 1997* schließen daraus, daß andere Spezies als das OH-Radikal für den überstöchiometrischen Abbau der Alkene verantwortlich sind. Von *Donahue et al., 1997* wurden direkte Messungen von OH-Radikalen bei der Ozonolyse von Tetramethylethylen, trans-2-Buten, Isopren und Ethen durchgeführt. Diese Messungen zeigen bei allen vier untersuchten Substanzen hohe (und recht ähnliche) Ausbeuten für die Bildung von OH-Radikalen, wenngleich auch die absoluten Zahlenwerte (im Bereich von 0.4-0.8) mit großen Unsicherheiten behaftet sind (*Donahue, pers. Mitteilung*).

### 2.2.3 Oxidation von Alkinen

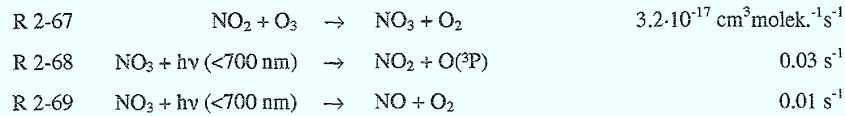
Der Abbau von Alkinen erfolgt ebenfalls durch Addition des OH an die Mehrfachbindung. Da die Dreifachbindung wesentlich unreaktiver ist als die Doppelbindung, verlaufen diese Reaktionen jedoch deutlich langsamer als die der Olefine: Zum Beispiel ist die Reaktion von Acetylen mit OH um etwa einen Faktor 10 langsamer als die Reaktion von Ethen mit OH. Bei Anwesenheit von zusätzlichen  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen steht die OH-Addition in Konkurrenz zur H-Abstraktion. Die entstandenen Alkylradikale bzw. substituierten Alkylradikale reagieren mit  $\text{O}_2$  weiter zu Alkylperoxiradikalen bzw. substituierten Alkylperoxiradikalen.

### 2.2.4 Oxidation von Aromaten

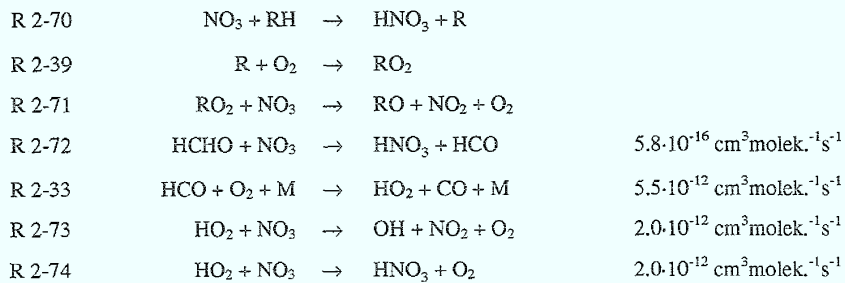
Aromaten werden ebenfalls vorrangig durch Reaktion mit OH abgebaut. Dabei steht bei alkylsubstituierten Aromaten die Addition des OH-Radikals an den Ring in Konkurrenz zur H-Abstraktion an der Seitenkette. Nach H-Abstraktion an der Seitenkette wird, analog zu den Alkanen, ein Peroxiradikal gebildet, welches mit NO reagieren kann. Auf diesem ringhaltenden Weg werden vorwiegend aromatische Nitrats und Aldehyde gebildet (Atkinson *et al.*, 1989, Atkinson *et al.*, 1991). Der Beitrag dieser Reaktionen ist für Toluol und die Xylole in der Größenordnung von 10% (Becker, 1994). Von Siese *et al.*, 1994, wurde beobachtet, daß bei der Reaktion von OH mit Aromaten  $\text{HO}_2$ -Radikale mit hoher Ausbeute (nahe 1) und ohne feststellbare Zeitverzögerung ( $< 50$  ms) gebildet werden. Von Klotz *et al.*, 1997 wurde als Erklärung hierfür vorgeschlagen, daß die Reaktion des OH-Ring-Adduktes mit  $\text{O}_2$  zur Bildung von  $\text{HO}_2$  und, im Falle von Benzol, Benzoloxid führt. Das Benzoloxid steht unter atmosphärischen Bedingungen im isomeren Gleichgewicht mit Oxepin (Vogel und Günther, 1967). Die Reaktion von OH mit Benzoloxid/Oxepin wurde von Klotz *et al.*, 1997 untersucht: Sie führt über Ringöffnung und anschließende Reaktion mit  $\text{O}_2$  zur Bildung von Muconaldehyden und  $\text{HO}_2$ -Radikalen. Der Ratenkoeffizient für die Reaktion von Benzoloxid/Oxepin mit OH wurde von Klotz *et al.*, 1997 zu  $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt, die Ausbeute an Muconaldehyden zu  $105 \pm 10\%$ . Die weitere Reaktion der Muconaldehyde mit OH führt zur Bildung von 1,2- und ungesättigten 1,4-Dicarbonylen (Klotz *et al.*, 1995), bekannte Produkte des photochemischen Abbaus von Aromaten (Bierbach *et al.*, 1994). Die Photolyse dieser Carbonylverbindungen, ebenso wie die Photolyse der Muconaldehyde, führt wiederum zur Bildung von Radikalen.

## 2.3 Entstehung von Peroxiradikalen bei Nacht

Für die bisher geschilderten Prozesse, die zur Bildung von Peroxiradikalen führen, ist Sonnenlicht (als Quelle für OH-Radikale) eine notwendige Voraussetzung. Von *Platt et al., 1990* wurde darauf aufmerksam gemacht, daß durch die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit dem NO<sub>3</sub>-Radikal neben Peroxiradikalen auch HO<sub>2</sub>- und OH-Radikale gebildet werden können. Das NO<sub>3</sub>-Radikal entsteht durch die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> (R 2-67). Diese Reaktion läuft auch am Tage ab. Da NO<sub>3</sub> aber sehr photolabil ist, bildet es am Tage sofort wieder das NO<sub>2</sub> zurück (R 2-68).

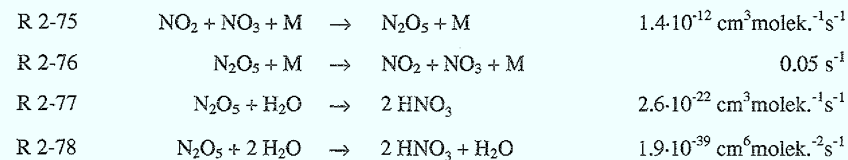


Die Bildung von Peroxiradikalen aus der Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Kohlenwasserstoffen und Carbonylen verläuft, ähnlich wie die Reaktionen von OH mit Kohlenwasserstoffen und Carbonylen, über Abstraktion eines H-Atoms und anschließender Reaktion mit Sauerstoff (R 2-70, R 2-39). In diesen Reaktionen übernimmt das NO<sub>3</sub>-Radikal sozusagen die Rolle, die das OH-Radikal am Tage spielt. Daneben kann es jedoch auch noch mit den Peroxiradikalen reagieren (R 2-71, R 2-73), übernimmt also zusätzlich noch die Rolle, die das NO am Tage bei der Umwandlung von RO<sub>2</sub> in RO bzw. HO<sub>2</sub> in OH spielt (*Platt et al., 1990*).



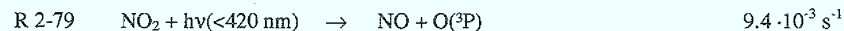
Mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagiert NO<sub>3</sub>, analog zu OH, durch Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines nitro-oxisubstituierten Peroxiradikals.

Die Hauptsenke der  $\text{NO}_3$ -Radikale bei Nacht ist die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  unter Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (R 2-75). Da  $\text{N}_2\text{O}_5$  thermisch zerfällt (R 2-76), stellt sich sehr rasch (innerhalb ca. 1 Minute) ein Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  ein. Somit sind Verlustprozesse für  $\text{N}_2\text{O}_5$  auch gleichzeitig Verlustprozesse für  $\text{NO}_3$ . Der Hauptverlustprozeß für  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist neben der Deposition die Reaktion mit Wasser unter Bildung von Salpetersäure. Von *Mentel et al.*, 1996 wurde festgestellt, daß diese Reaktion eine Überlagerung zweier Prozesse darstellt: Zum einen eine (langsame) Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (R 2-77), zum anderen eine Reaktion erster Ordnung in  $\text{N}_2\text{O}_5$  und zweiter Ordnung in  $\text{H}_2\text{O}$  (R 2-78). Aus den Ergebnissen von *Mentel et al.*, 1996 kann jedoch nicht unterschieden werden, ob die letztgenannte Reaktion in der Gasphase oder heterogen auf feuchten Oberflächen stattfindet.



## 2.4 Radikalchemie und Ozonproduktion

Wie weiter oben gezeigt, wird NO durch Reaktion mit Peroxiradikalen zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Dieses wird am Tage schnell photodissoziiert und bildet dabei das NO zurück:



Reaktion R 2-79 ist, neben der Photodissoziation von  $\text{O}_3$ , die einzige bekannte troposphärische Quelle von  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomen. Da das gebildete  $\text{O}(^3\text{P})$  nach R 2-5 mit  $\text{O}_2$  zu Ozon reagiert, führt die Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  durch die Peroxiradikale zur Bildung von  $\text{O}_3$ . Die Ozonproduktionsrate ergibt sich aus der Rate, mit der NO durch Reaktion mit Peroxiradikalen zu  $\text{NO}_2$  oxidiert wird:

$$(2-4) \quad P(\text{O}_3) = [\text{NO}] \cdot \left( k \cdot [\text{HO}_2] + \sum_i k_i \cdot [\text{RO}_{2i}] \right)$$

Mit der Annahme einer mittleren Reaktionskonstante für alle Peroxiradikale kann aus der gleichzeitigen Messung der Konzentration von NO,  $\text{HO}_2$  und der  $\Sigma \text{RO}_{2i}$  die Ozonproduktionsrate berechnet werden (*Volz et al.*, 1988, *Mihelcic et al.* 1994).

Am Tage stellt sich zwischen der Photolyse von  $\text{NO}_2$  und der Oxidation von NO durch  $\text{O}_3$  und die Peroxiradikale ein Gleichgewicht ein (*Kelly et al.*, 1980, *Parrish et al.*, 1986):

$$(2-5) \quad J(\text{NO}_2) \cdot [\text{NO}_2] = [\text{NO}] \cdot \left( k \cdot [\text{O}_3] + k \cdot [\text{HO}_2] + \sum_i k_i \cdot [\text{RO}_2] \right)$$

Die Einstellzeit dieses Gleichgewichtes ist im wesentlichen durch die Photolysefrequenz von  $\text{NO}_2$ ,  $J(\text{NO}_2)$ , bestimmt. Bei einer Photolysefrequenz von etwa  $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  beträgt die Einstellzeit etwa 2 Minuten. Durch die gleichzeitige Messung der Konzentrationen von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  sowie der Photolysefrequenz von  $\text{NO}_2$ ,  $J(\text{NO}_2)$ , kann die Ozonproduktionsrate nach (2-6) bestimmt werden (Volz *et al.*, 1988, Ridley, 1991):

$$(2-6) \quad P(\text{O}_3) = J(\text{NO}_2) \cdot [\text{NO}_2] - k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$$

SECRET  
J. A. H.

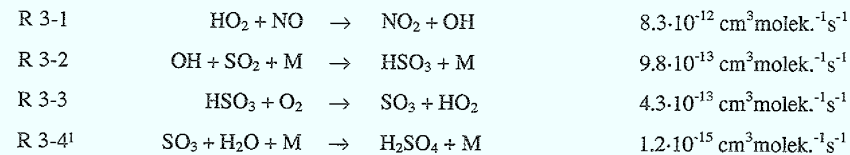
### 3 Methoden zur Messung von Peroxiradikalen

Bedingt durch ihre hohe Reaktivität, sind die atmosphärischen Konzentrationen von Peroxiradikalen niedrig (im ppt-Bereich). Entsprechend aufwendig sind die Meßmethoden, die zur Messung eingesetzt werden. Eine Übersicht über Radikalmeßmethoden in Labor und Außenluft geben *Cantrell et al., 1993a*.

Erfolgreich wurden  $\text{HO}_2$ - und organische  $\text{RO}_2$ -Radikale im Labor und in der Troposphäre mittels Matrix-Isolation und nachfolgender Elektronenspinresonanz (MIESR, *Mihelcic et al., 1985, 1990 und 1993*) identifiziert und quantifiziert. Die Methode besteht aus zwei Schritten: (1) Ausfrieren der Radikale bei 77 K in einer polykristallinen Eismatrix und (2) Analyse der Proben mit Elektronenspinresonanz. Bei der Probennahme wird Luft über einen goldbeschichteten Kupferfinger geleitet, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und sich in einem Vakuumgehäuse aus Edelstahl befindet. Als Ansaugöffnung wird eine konische Düse mit einem Durchmesser von 0.16 mm verwendet, die den angesaugten Luftfluß auf  $15 \text{ L(STP)} \text{ h}^{-1}$  begrenzt. Zur Matrixbildung wird  $\text{D}_2\text{O}$  über eine Fritte zum Luftstrom addiert. Die Probennahmezeit beträgt 30 Minuten. Die Proben werden bis zur Messung im Spektrographen in einem Kryostaten bei 77 K unter Vakuum aufbewahrt. Bei der Messung im ESR-Spektrometer nutzt man die Zeeman-Übergänge ungepaarter Elektronen im Magnetfeld aus. Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit benachbarten Kernspins führt zu einer Aufspaltung der Hyperfeinstruktur, was die Differenzierung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und der Summe der Alkylperoxiradikale  $\Sigma \text{RO}_2$  erlaubt. Die Spektren der Alkylperoxiradikale sind zwar etwas unterschiedlich, weisen aber ein hohes Maß an Korrelation auf, weshalb sie nicht voneinander differenziert werden können (*Mihelcic et al., 1990*). Die Nachweisgrenze beträgt 2.5 ppt, die Genauigkeit 5%. Der experimentelle Aufwand ist sowohl bei der Probennahme als auch bei der Auswertung hoch.

Da  $\text{HO}_2$ -Radikale durch Reaktion mit NO in OH umgewandelt werden, können in-situ-Methoden zum Nachweis von OH-Radikalen, wie zum Beispiel die Laserinduzierte Fluoreszenz (*Hard et al., 1984 und 1992, Holland et al., 1995*), ebenfalls zum Nachweis von  $\text{HO}_2$  verwendet werden. Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz wird die Absorption von OH im UV-Bereich ( $\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi$ ) verwendet.

Eine neuartige Methode zur Messung von Peroxiradikalen wurde in jüngster Zeit von *Reiner et al.*, 1997 vorgestellt. Bei dieser Methode werden HO<sub>2</sub>-Radikale durch Reaktion mit NO (R 3-1) zu OH konvertiert, welches anschließend mit SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> und HO<sub>2</sub> reagiert (R 3-2, R 3-3). Das gebildete SO<sub>3</sub> wird durch Reaktion mit Wasser (R 3-4) zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt, welches mit Ionenmolekülreaktion mit anschließender Massenspektrometrie (IMR-MS) gemessen wird. Da bei der Reaktion von OH mit SO<sub>2</sub> ein HO<sub>2</sub>-Molekül gebildet wird, welches wiederum mit NO zu NO<sub>2</sub> und OH reagiert, kommt eine Kettenreaktion in Gang. Bei dieser Methode handelt es sich daher um eine Variante der chemischen Verstärkung.



Die Messung der Schwefelsäure wird mittels Ionenmolekülresonanz-Massenspektrometrie vorgenommen. Da die Hintergrundkonzentrationen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur im Bereich von etwa 10<sup>7</sup> Molekülen/cm<sup>3</sup> liegen und die Methode der Ionenmolekülresonanz-Massenspektrometrie deutlich empfindlicher ist als die Luminol-Methode zur Messung von NO<sub>2</sub>, sind mit dieser Methode deutlich geringere Nachweisgrenzen erreichbar als mit dem konventionellen chemischen Verstärker. *Reiner et al.*, 1997 geben für ihre Messungen eine Nachweisgrenze von einigen 10<sup>6</sup> Molekülen pro cm<sup>3</sup> an. Die Messung organischer Peroxiradikale RO<sub>2</sub> gelingt mit dieser Methode nur nach Umwandlung zu HO<sub>2</sub>. Für dieses Verfahren gelten daher prinzipiell dieselben Unsicherheiten in der Umwandlung organischer RO<sub>2</sub>, wie sie im folgenden Kapitel beim chemischen Verstärker besprochen werden. Zusätzlich merken *Reiner et al.*, 1997 an, daß die Reaktion von SO<sub>2</sub> mit dem Alkoxiradikal möglicherweise die Konversionseffizienz in diesem System negativ beeinflusst. Da sie jedoch in der Literatur keine Untersuchungen zur Reaktion von SO<sub>2</sub> mit Alkoxyradikalen außer der Reaktion von CH<sub>3</sub>O mit SO<sub>2</sub> fanden, bezeichnen sie die Abschätzung der Umwandlungseffizienz für andere Radikale als CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> zum gegenwärtigen Zeitpunkt als unmöglich.

<sup>1</sup> Ratenkoeffizient nach *Reiner et al.*, 1997

Neben der MIESR gibt es zur Zeit keine spektroskopischen Meßmethoden zur Messung von HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> in der Troposphäre. Da HO<sub>2</sub> im infraroten Spektralbereich absorbiert, kann die Technik der Infrarot-Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) möglicherweise in Zukunft für atmosphärische HO<sub>2</sub>-Messungen eingesetzt werden. Die Absorptionsbanden von HO<sub>2</sub> im IR wurden von *Zahniser et al., 1989* gemessen. Die stärksten Linien befinden sich bei 1371,927 bzw. 1411,180 cm<sup>-1</sup> mit einer Linienstärke von 1,2·10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> Molekül<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Daraus ergibt sich bei Annahme einer Doppler-Linienbreite (also dem optimalen Fall) ein Absorptionsquerschnitt von 5·10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> Molekül<sup>-1</sup>. Für eine minimale detektierbare Absorption von 10<sup>-5</sup>, einem Druck in der Absorptionszelle von 34 hPa und einem Lichtweg von 1 km beträgt die Nachweisgrenze (in atmosphärischen Konzentrationen) 20 ppt. Mit einem Lichtweg von 5 km ergibt sich eine Nachweisgrenze von 4 ppt.

Eine Methode zur Messung von HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> mit einem geringeren experimentellen Aufwand bietet der chemische Verstärker, der im folgenden Kapitel besprochen wird.

Eine weitere, indirekte Methode zur Bestimmung der Radikalkonzentrationen basiert auf dem photostationären Zustand von NO<sub>2</sub>. Wie im vorigen Kapitel gezeigt, kann mit der Annahme eines photostationären Zustandes für NO<sub>2</sub> die Ozonproduktionsrate bestimmt werden nach (3-1):

$$(3-1) \quad P(O_3) = J(NO_2) \cdot [NO_2] - k \cdot [NO] \cdot [O_3]$$

Da die Ozonproduktionsrate durch die Reaktion der Peroxiradikale mit NO begrenzt ist, gilt ebenfalls

$$(3-2) \quad P(O_3) = [NO] \cdot \left( k \cdot [HO_2] + \sum_i k_i \cdot [RO_{2i}] \right)$$

Mit der Annahme, daß der Ratenkoeffizient aller Peroxiradikale für die Reaktion mit NO etwa genauso groß ist wie die von HO<sub>2</sub>, kann aus (3-2) und (3-1) die Radikalkonzentration bestimmt werden:

$$(3-3) \quad \left( [HO_2] + \sum_i [RO_{2i}] \right) = J(NO_2) \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]} - \frac{k_{NO+O_3}}{k_{HO_2+NO}} \cdot [O_3]$$

Die Ratenkoeffizienten einiger RO<sub>2</sub> mit NO wurden von *Peeters et al., 1992* und *Sehested et al., 1993* gemessen. Diese Messungen zeigen eine Abnahme der

Ratenkoeffizienten mit NO mit zunehmendem Alkylsubstitutionsgrad. Halogenierte Peroxiradikale reagieren hingegen schneller mit NO (*Peeters et al., 1992*). Dies wird von *Peeters et al., 1992* dadurch erklärt, daß Substituenten mit einem -I-Effekt (z.B. Fluoratome) die Reaktion beschleunigen, während Substituenten mit einem +I-Effekt (Alkylgruppen) die Reaktivität verringern (*Peeters et al., 1992*). Der niedrigste Wert für den Ratenkoeffizienten eines Peroxiradikals mit NO wurde von *Sehested et al., 1993* für  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$  zu  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Neuere Messungen von *Eberhard und Howard, 1997* bestätigten diesen Trend jedoch nicht, sie fanden beispielsweise für die Reaktion von NO mit  $2\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$  einen Ratenkoeffizienten von  $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Fluorierte Peroxiradikale wurden von *Eberhard und Howard, 1997* nicht untersucht. Wenn die Ratenkoeffizienten der Reaktionen der  $\text{RO}_2$  mit NO tatsächlich stark unterschiedlich sind, ist die Gültigkeit von (3-3) nicht erfüllt. Dann kann allerdings auch die Ozonproduktion nicht aus den Konzentrationen von NO und der Summe der Peroxiradikale berechnet werden, sondern die verschiedenen  $\text{RO}_{2i}$  müssen spezifiziert gemessen werden. Die Bestimmung der Ozonproduktionsrate nach Gleichung (3-1) hingegen ist unabhängig von den Ratenkoeffizienten der einzelnen  $\text{RO}_{2i}$  gegenüber der Reaktion mit NO. Die Methode zur Bestimmung der Radikalkonzentrationen aus dem photostationären Zustand von  $\text{NO}_2$  nach Gleichung (3-3) wird in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

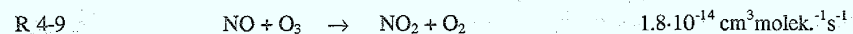
## 4 Der chemische Verstärker

Das Prinzip des chemischen Verstärkers (*Stedman und Cantrell, 1982*) beruht auf der Umwandlung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen mit CO und NO in einer Kettenreaktion in einem Strömungsrohr. Bei jedem Umlauf der Reaktionskette R 4-1 bis R 4-3 wird ein NO<sub>2</sub>-Molekül gebildet. Reaktionen der OH-Radikale mit NO und NO<sub>2</sub> (R 4-4 und R 4-5) sowie die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO<sub>2</sub> (R 4-6) führen zum Verlust der Radikale und damit zum Kettenabbruch. Des weiteren führen Wandreaktionen der Radikale (R 4-7 und R 4-8) zum Abbruch der Kettenreaktion.

|       |                                   |   |                                 |                                                                            |
|-------|-----------------------------------|---|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| R 4-1 | HO <sub>2</sub> + NO              | → | OH + NO <sub>2</sub>            | 8.3·10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> molek. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| R 4-2 | OH + CO                           | → | CO <sub>2</sub> + H             | 2.1·10 <sup>-13</sup> cm <sup>3</sup> molek. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| R 4-3 | H + O <sub>2</sub> + M            | → | HO <sub>2</sub> + M             | 1.1·10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> molek. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| R 4-4 | OH + NO                           | → | HONO                            | 1.2·10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> molek. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| R 4-5 | OH + NO <sub>2</sub>              | → | HNO <sub>3</sub>                | 1.4·10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> molek. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| R 4-6 | HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> | → | HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> | 1.4·10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> molek. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| R 4-7 | HO <sub>2</sub> + Wand            | → | Radikalverlust                  | variabel                                                                   |
| R 4-8 | OH + Wand                         | → | Radikalverlust                  | variabel                                                                   |

Um eine schnelle Umsetzung der Radikale zu erzwingen, werden im chemischen Verstärker deutlich höhere NO- und CO-Konzentrationen verwendet, als in Außenluft vorkommen: Die NO-Konzentration liegt bei einigen ppm und die CO-Konzentration bei etwa 10%. Die Lebensdauer von HO<sub>2</sub> gegenüber R 4-1 beträgt in Gegenwart von 4 ppm NO 1.2·10<sup>-3</sup> Sekunden, die Lebensdauer von OH gegenüber R 4-2 beträgt bei 10% CO nur 1.9·10<sup>-6</sup> Sekunden. Die HO<sub>2</sub>-Konzentration im chemischen Verstärker ist also etwa 1000 mal höher als die OH-Konzentration.

Bei der hohen NO-Konzentration im chemischen Verstärker wird in der Außenluft vorhandenes O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> titriert (R 4-9).



Um dieses NO<sub>2</sub> (sowie das in der Außenluft vorhandene NO<sub>2</sub>) von dem in Reaktion R 4-1 gebildeten zu unterscheiden, wird die Kettenreaktion moduliert, indem das CO periodisch durch N<sub>2</sub> ersetzt wird. Das HO<sub>2</sub> reagiert dann zwar weiterhin mit NO zu OH, dieses reagiert

dann aber praktisch ausschließlich mit NO zu HONO (R 4-4). Die Lebensdauern von HO<sub>2</sub> und OH gegenüber der Reaktion mit NO liegen bei 4 ppm NO etwa bei 1 Millisekunde.

In Abbildung 4.1-1 ist der Aufbau eines chemischen Verstärkers schematisch dargestellt. Das Meßgas passiert zunächst in der Zeitspanne  $t_0$  das Einlaßteil, bevor es in Kontakt mit den Reaktionsgasen kommt. Danach finden innerhalb der Zeitspanne  $t_R$  die Verstärkungsreaktionen statt. Am Ende der Verstärkungsreaktionen wird die Luft innerhalb der Zeitspanne  $t_T$  zum NO<sub>2</sub>-Detektor transportiert und das gebildete NO<sub>2</sub> quantifiziert.

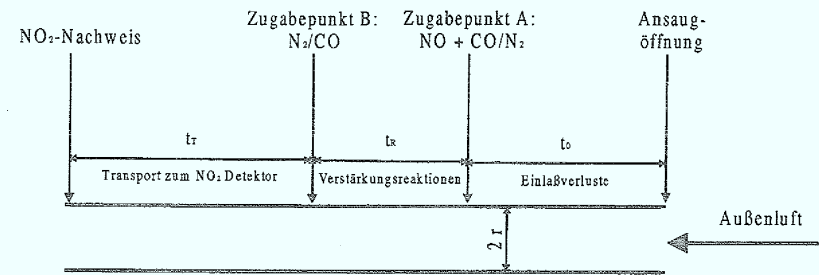
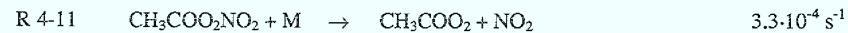
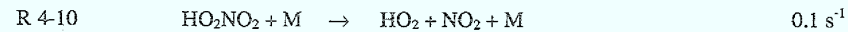


Abbildung 4.1-1: Schematische Darstellung von Einlaßsystem und Reaktionsvolumen eines chemischen Verstärkers.

Bei *Cantrell und Siedman, 1982* liegt die Reaktionszeit  $t_R$  im Bereich von einigen Sekunden. Von *Hastie et al., 1991* wurde darauf aufmerksam gemacht, daß durch den Zerfall von Radikalspeichersubstanzen wie Peroxisalpetersäure oder Peroxyacetylnitrat (PAN) Radikale entstehen, die zu einem zusätzlichen Signal im chemischen Verstärker führen:



Bedingt durch die hohe NO-Konzentration im Reaktionsvolumen des chemischen Verstärkers sind die Rückreaktionen zu R 4-10 und R 4-11 vernachlässigbar. Das Ausmaß der Interferenz hängt (neben der Konzentration von PAN und HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> im Meßgas) von der verfügbaren Reaktionszeit  $t_R$  ab. Um die Interferenzen zu minimieren, schlugen *Hastie et al., 1991* vor, die effektive Reaktionszeit auf 0.2-0.3 Sekunden zu verkürzen. Dies wird durch die Einführung eines zweiten Zugabepunktes für die Zugabe von CO erreicht (Zugabepunkt B). Wird das CO am Zugabepunkt A zugegeben, ("ON-Modus"), setzt sich das Signal folgendermaßen zusammen:

$$(4-1) [\text{NO}_2]_{\text{ON}} = [\text{NO}_2]_{\text{Außenluft}} + [\text{NO}_2]_{\text{NO} + \text{O}_3} + [\text{NO}_2]_{\text{RO}_2\text{NO}_2\text{-Zerfall}} + [\text{NO}_2]_{\text{HO}_2, \text{RO}_2 \text{ Außenluft}}$$

Wird das CO am Zugabepunkt B zugegeben, ("OFF-Modus"), durchlaufen die aus dem Zerfall der Radikalspeichersubstanzen entstandenen Peroxiradikale den üblichen Verstärkungszyklus. Die in der Außenluft vorliegenden Radikale hingegen sind am Zugabepunkt B bereits durch Reaktion mit NO abgebaut und werden daher nicht weiter verstärkt. Das Signal setzt sich daher folgendermaßen zusammen:

$$(4-2) \quad [\text{NO}_2]_{\text{OFF}} = [\text{NO}_2]_{\text{Außenluft}} + [\text{NO}_2]_{\text{NO} + \text{O}_3} + \frac{t_T}{t_R + t_T} [\text{NO}_2]_{\text{RO}_2\text{NO}_2\text{-Zerfall}}$$

Die Differenz der Signale im ON- und OFF-Modus wird im folgenden mit  $\Delta[\text{NO}_2]$  bezeichnet. Das aus dem Zerfall von Radikalspeichersubstanzen entstandene  $\text{NO}_2$  wird im folgenden mit  $\kappa [\text{NO}_2]$  bezeichnet. Die in Abbildung 4.1-1 eingezeichnete Zugabe von  $\text{N}_2$  beim jeweils komplementären Zugabepunkt von CO dient zur Stabilisierung der Flußverhältnisse im Reaktor.

Die Bezeichnung "Radikalverstärker", die im deutschen Sprachraum manchmal verwendet wird, ist irreführend, da die Radikalkonzentrationen im chemischen Verstärker nicht erhöht werden. Die Verstärkung bezieht sich darauf, daß auf chemischem Wege ein einzelnes  $\text{HO}_x$ -Molekül in eine größere Anzahl  $\text{NO}_2$ -Moleküle umgewandelt und dadurch leichter meßbar gemacht wird. Der Verstärkungsfaktor VF ist definiert als die Anzahl der pro eingesetztem  $\text{HO}_x$ -Radikal gebildeten  $\text{NO}_2$ -Moleküle.

$$(4-3) \quad \text{VF} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{[\text{HO}_x]}$$

Die Größe des Verstärkungsfaktors hängt sehr von den gewählten Betriebsbedingungen ab. Wichtige Parameter sind die Konzentrationen der Reaktionsgase, die Art der Zugabe zum Meßgas sowie die Abmessungen des Strömungsreaktors und die Strömungsverhältnisse. Simulationsrechnungen des Reaktionssystems zur Feststellung der optimalen CO- und NO-Konzentration sowie zur Bestimmung der optimalen Reaktionszeit wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da auf umfangreiche Ergebnisse aus der Literatur (*Hastie et al., 1991, Cantrell et al., 1993*) zurückgegriffen werden kann. Diese werden im folgenden kurz referiert.

Da die  $\text{HO}_2$ -Konzentration etwa 1000mal höher ist als die OH-Konzentration, ist Reaktion (R 4-6) die wichtigste chemische Verlustreaktion für  $\text{HO}_x$  (*Hastie et al., 1991*,

*Cantrell et al., 1993*). Ohne Berücksichtigung von Wandverlusten ist der Verstärkungsfaktor hauptsächlich durch diese Reaktion begrenzt. Da im Verlauf der Verstärkungsreaktionen die  $\text{NO}_2$ -Konzentration zunimmt, nimmt auch die Bedeutung der Verlustreaktion R 4-6 mit zunehmender Reaktionszeit zu. Nach einer Reaktionszeit von einer Sekunde wird bereits ein Verstärkungsfaktor von 450 erreicht, nach 2 Sekunden beträgt der Verstärkungsfaktor 600, um bei einer Reaktionszeit von 10 Sekunden bis auf 800 zu steigen (*Cantrell et al., 1993*). Die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration führt auch zu einem Absinken des Verstärkungsfaktors bei sehr hohen Radikalkonzentrationen. Bis zu einer Radikalkonzentration von 200 ppt bleibt der Effekt jedoch unter 10% (*Hastie et al., 1991, Cantrell et al., 1993*). Größere Auswirkung haben Variationen in der Ozonkonzentration: Da durch die hohen NO-Konzentrationen im chemischen Verstärker das in der angesaugten Luft vorhandene  $\text{O}_3$  zu  $\text{NO}_2$  titriert wird, hängt der Verstärkungsfaktor in hohem Maße von der  $\text{O}_3$ -Konzentration ab. *Cantrell et al., 1993* berechnen für eine  $\text{O}_3$ -Konzentration von 100 ppb bei einer Reaktionszeit von 10 Sekunden nur noch einen Verstärkungsfaktor von 400, etwa halb so groß wie in Abwesenheit von  $\text{O}_3$ .

Unter Einbeziehung von Wandverlusten als Senke für  $\text{HO}_2$  und OH sinkt der maximal erreichbare Verstärkungsfaktor und die Abhängigkeit von der  $\text{O}_3$ - und der  $\text{HO}_2$ -Konzentration wird deutlich geringer. Mit einem angenommenen Wandverlust erster Ordnung mit einem mittleren Ratenkoeffizienten von  $5 \text{ s}^{-1}$  liegt der maximale Verstärkungsfaktor nur noch bei 120 und wird bereits nach einer Reaktionszeit von 1 Sekunde erreicht (*Cantrell et al., 1993*). Bei einer  $\text{HO}_2$ -Konzentration von 200 ppt ist der Verstärkungsfaktor nur noch 4% geringer als bei 10 ppt, eine Änderung der  $\text{O}_3$ -Konzentration von 0 auf 100 ppb senkt den Verstärkungsfaktor nur noch um 10%.

*Cantrell et al., 1993* berechneten auch die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von den Konzentrationen der Reaktionsgase: Bei einer CO-Konzentration von 10% und einem (angenommenen) Wandverlustkoeffizienten erster Ordnung von  $5 \text{ s}^{-1}$  beträgt der Verstärkungsfaktor 120 bei 3 ppm NO und steigt für 10 ppm NO auf 230. Die Abhängigkeit von der CO Konzentration ist weniger ausgeprägt. Bei 3 ppm NO beträgt der Verstärkungsfaktor bereits bei 4% CO etwa 100, um bis auf 120 bei 10% zu steigen.

Wandverluste beeinflussen nicht nur den Verstärkungsfaktor, sondern führen je nach experimentellem Aufbau zu einem mehr oder weniger großen Verlust der  $\text{HO}_x$ -Radikale im Einlaßteil des Strömungsrohres, d.h. während der Zeitspanne  $t_0$ , bevor das Meßgas in Kontakt

mit den Reaktionsgasen kommt. Der Einfluß der Wandverluste kann näherungsweise durch einen Verlustprozeß erster Ordnung abgeschätzt werden:

$$(4-4) \quad [\text{HO}_2]_{t=t_0} = [\text{HO}_2]_{t=0} \cdot e^{-k_{\text{Wand}} \cdot t_0}$$

Bei Atmosphärendruck ist der Wandverlust diffusionslimitiert, solange der Wandrekombinationskoeffizient  $\gamma$  größer als  $10^{-3}$  ist (Gormley und Kennedy, 1949). Dann ergibt sich die charakteristische Zeit für den Wandverlust aus dem Zusammenhang zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat  $\sigma$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$ :

$$(4-5) \quad \sigma^2 = 2 \cdot D \cdot t$$

Nach Kays und Crawford, 1980 ist in einem zylindrischen Rohr das mittlere Verschiebungsquadrat  $\sigma$  mit dem Rohrradius verknüpft nach (4-6):

$$(4-6) \quad \sigma = \frac{r}{2}$$

und man erhält für den Wandverlustkoeffizienten  $k_{\text{Wand}}$  (für  $\gamma \geq 10^{-3}$ ):

$$(4-7) \quad k_{\text{Wand}} = \frac{1}{t} = \frac{2 D}{\left(\frac{r}{2}\right)^2}$$

Die Größe der Verluste kann abgeschätzt werden mit

$$(4-8) \quad \varepsilon_{\text{HO}_2} = \frac{[\text{HO}_2]_{t=0} - [\text{HO}_2]_{t=t_0}}{[\text{HO}_2]_{t=0}} = 1 - e^{-k_{\text{Wand}} \cdot t_0} = 1 - e^{-\frac{2 \cdot D \cdot t_0}{\left(\frac{r}{2}\right)^2}}$$

Die aus den Verstärkungsreaktionen gebildete  $\text{NO}_2$ -Konzentration ist daher mit der  $\text{HO}_2$ -Konzentration<sup>1</sup> im Meßgas verknüpft nach (4-9):

$$(4-9) \quad \Delta[\text{NO}_2] = \text{VF} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{HO}_2}) \cdot [\text{HO}_2]_{t=0}$$

Der bei der  $\text{HO}_2$ -Kalibration des Instrumentes bestimmte Verstärkungsfaktor  $\text{VF}$  ist daher um den Faktor  $(1 - \varepsilon_{\text{HO}_2})$  kleiner als der tatsächliche Verstärkungsfaktor für  $\text{HO}_2$ ,  $\text{VF}'$ :

$$(4-10) \quad \text{VF}' = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{[\text{HO}_2]_{t=0}} = \text{VF} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{HO}_2})$$

<sup>1</sup> Da in der Atmosphäre die OH-Konzentration deutlich niedriger ist als die von  $\text{HO}_2$ , ist letztere praktisch identisch mit der von  $\text{HO}_x$ .

#### 4.1 Nachweis organischer Peroxiradikale

Organische Peroxiradikale ( $\text{RO}_2$ ) werden mit dem chemischen Verstärker nachgewiesen, wenn die bei der Reaktion der  $\text{RO}_2$ -Radikale mit  $\text{NO}$  (R 4-12) entstehenden Alkoxiradikale mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{HO}_2$  weiter reagieren (R 4-14). Das Reaktionsschema der Umwandlung organischer  $\text{RO}_2$  im chemischen Verstärker ist in Abbildung 4.1-2 dargestellt.

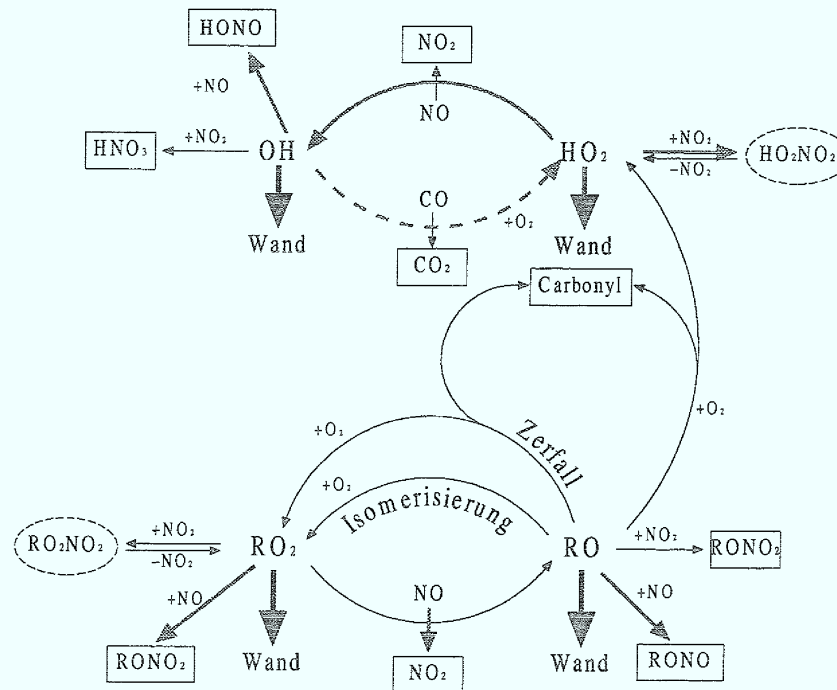


Abbildung 4.1-2: Umwandlungsreaktionen organischer  $\text{RO}_2$  im chemischen Verstärker.

Bedingt durch Konkurrenzreaktionen wie die Bildung von Salpetersäureestern und Salpetrigsäureestern (R 4-13, R 4-15, R 4-16), ist die Umwandlungseffizienz zu  $\text{HO}_2$  für organische Peroxiradikale kleiner als 1. Die Bildung von Salpetersäureestern ist unabhängig von der  $\text{NO}$ -Konzentration, die Bildung von Salpetrigsäureestern hingegen (R 4-15) ist eine Funktion der  $\text{NO}$ -Konzentration. Daher nimmt die relative Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für organische Peroxiradikale mit zunehmender  $\text{NO}$ -Konzentration ab.

|        |                                                                    |                                                                         |
|--------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| R 4-12 | $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$      | $(2-8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$    |
| R 4-13 | $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RONO}_2$                | $(0.1-1) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$  |
| R 4-14 | $\text{RO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Carbonyl} + \text{HO}_2$ | $(1.8-11) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
| R 4-15 | $\text{RO} + \text{NO} \rightarrow \text{RONO}$                    | $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$      |
| R 4-16 | $\text{RO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RONO}_2$                | $3.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$      |
| R 4-17 | $\text{RO} \rightarrow \text{R}' + \text{Carbonyl}$                | $(0-10^5) \text{ s}^{-1}$                                               |
| R 4-18 | $\text{R}' + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}'\text{O}_2$           | $(1-7) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$    |

Die Ratenkoeffizienten der Radikalreaktionen sind sehr stark von der Struktur des organischen Restes abhängig, wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt wurde. So können beispielsweise tertiäre Alkoxiradikale nicht mit  $\text{O}_2$  unter  $\text{HO}_2$ -Abspaltung reagieren, sie können nur durch Umlagerung oder Zerfall neue Peroxiradikale bilden. Nur insoweit diese dann nach Reaktion mit  $\text{NO}$  ein  $\text{HO}_2$  liefern, werden tertiäre Peroxiradikale im chemischen Verstärker nachgewiesen.

Die Nachweiseffizienz  $\delta_i$  des chemischen Verstärkers für ein bestimmtes Peroxiradikal  $\text{RO}_{2i}$  ist definiert als das Verhältnis der aus den Umwandlungsreaktionen des  $\text{RO}_{2i}$  gebildeten  $\text{HO}_2$  zum ursprünglich vorhandenen  $\text{RO}_{2i}$ .

$$(4-11) \quad \delta_i := \frac{[\text{HO}_2]_{\text{gebildet}}}{[\text{RO}_{2i}]}$$

Im folgenden werden einige Definitionen eingeführt, die zur Berechnung von  $\delta_i$  notwendig sind. Die Ratenkoeffizienten  $k_i$  bezeichnen dabei jeweils die Reaktion des ursprünglichen  $\text{RO}_{2i}$  beziehungsweise des daraus entstandenen  $\text{RO}_i$ , die Ratenkoeffizienten  $k'_i$  bezeichnen die Reaktionen der aus Isomerisierung oder Zerfall entstandenen  $\text{R}'\text{O}_{2i}$  und der daraus entstandenen  $\text{R}'\text{O}_i$ . Die Ausbeute an Salpetersäureestern aus der Reaktion von  $\text{RO}_{2i}$  mit  $\text{NO}$  ist als  $\alpha_i$  definiert:

$$(4-12) \quad \alpha_i := \frac{k_{\text{RONO}_2}}{k_{\text{RONO}_2} + k_{\text{RO} + \text{NO}_2}}$$

Der Anteil der Alkoxiradikale  $\text{RO}_i$ , der mit  $\text{O}_2$  reagiert und dabei  $\text{HO}_2$  bildet, wird als  $\gamma_i$  definiert:

$$(4-13) \quad \gamma_i := \frac{k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2]}{k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] + k_{\text{Zerfall}} + k_{\text{Isomerisierung}} + k_{\text{RONO}} \cdot [\text{NO}]}$$

Der Anteil der Alkoxiradikale  $RO_i$ , der über Isomerisierung oder Zerfall sekundäre  $R'O_{2i}$  bildet, wird als  $\rho_i$  definiert:

$$(4-14) \quad \rho_i := \frac{k_{\text{Zerfall}} + k_{\text{Isomerisierung}}}{k_{O_2} \cdot [O_2] + k_{\text{Zerfall}} + k_{\text{Isomerisierung}} + k_{\text{RONO}} \cdot [NO]}$$

Entsprechend werden die Ausbeuten aus den Reaktionen der sekundär produzierten  $R'O_{2i}$  mit NO als  $\alpha'_i$ ,  $\gamma'_i$ ,  $\rho'_i$ , und in der nächsten Zerfallsebene ( $R''O_{2i}$ ) als  $\alpha''_i$ ,  $\gamma''_i$ ,  $\rho''_i$  definiert, und so fort.

Mit diesen Definitionen berechnet sich  $\delta_i$  aus den insgesamt gebildeten  $HO_2$  nach (4-15):

$$(4-15) \quad \delta_i = (1 - \alpha_i) \cdot (\gamma_i + \rho_i \cdot (1 - \alpha'_i) \cdot (\gamma'_i + \rho'_i \cdot (1 - \alpha''_i) \cdot (\gamma''_i + \dots)))$$

Zur Berechnung von  $\delta_i$  müssen somit die Verzweungsverhältnisse für die primären  $RO_{2i}$  sowie für die im weiteren Verlauf möglicherweise gebildeten  $R'O_{2i}$ ,  $R''O_{2i}$  ... bekannt sein. Als Beispiel ist im folgenden die Umsetzung des tertiären Butylperoxiradikals im chemischen Verstärker dargestellt.

|        |                                                   |                                                                      |
|--------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| R 4-19 | $(CH_3)_3CO_2 + NO \rightarrow (CH_3)_3CO + NO_2$ | $4.0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 4-20 | $(CH_3)_3CO_2 + NO \rightarrow (CH_3)_3CONO_2$    | $\alpha = 0.18$                                                      |
| R 4-21 | $(CH_3)_3CO \rightarrow CH_3C(O)CH_3 + CH_3$      | $960 \text{ s}^{-1}$                                                 |
| R 4-22 | $(CH_3)_3CO + NO \rightarrow (CH_3)_3CONO$        | $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 4-23 | $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$                  | $9.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 4-24 | $CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$           | $7.7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 4-25 | $CH_3O + O_2 \rightarrow HO_2 + HCHO$             | $1.9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| R 4-26 | $CH_3O + NO \rightarrow CH_3ONO$                  | $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

Die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für  $(CH_3)_3CO_2$  berechnet sich nach

$$(4-16) \quad \delta_{(CH_3)_3CO_2} = (1 - \alpha_{(CH_3)_3CO_2}) \cdot (\gamma_{(CH_3)_3CO_2} + \rho_{(CH_3)_3CO_2} \cdot (1 - \alpha'_{CH_3O_2}) \cdot (\gamma'_{CH_3O_2}))$$

Das Verzweungsverhältnis  $\alpha_{(CH_3)_3CO_2}$  wurde von Wirtz, 1991 zu 0.18 bestimmt. Da das in R 4-19 gebildete  $(CH_3)_3CO$  nicht mit  $O_2$  reagiert, ist  $\gamma_{(CH_3)_3CO_2} = 0$ . Für  $\rho_{(CH_3)_3CO_2}$  ergibt sich bei 4 ppm NO ein Wert von 0.27. Da bei der Reaktion von  $CH_3O_2$  mit NO praktisch kein Methylnitrat gebildet wird, ist  $\alpha'_{CH_3O_2} \approx 0$ .  $\gamma'_{CH_3O_2}$  beträgt bei 4 ppm NO 0.78. Durch Einsetzen dieser Werte in (4-16) ergibt sich  $\delta_{(CH_3)_3CO_2} = 0.17$ . Bei einem NO-Mischungsverhältnis von 3 ppm ist  $\delta_{(CH_3)_3CO_2} \approx 0.22$ .

Zur Bestimmung von  $\Delta[\text{NO}_2]$  ist eine genaue Kenntnis der Kalibrationsfunktion des  $\text{NO}_2$ -Detektors notwendig:

$$(4-17) \Delta[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_{\text{ON}} - [\text{NO}_2]_{\text{OFF}} = f_{\text{Kal}}(\text{NO}_2) \cdot (\text{ON-Signal}) - f_{\text{Kal}}(\text{NO}_2) \cdot (\text{OFF-Signal})$$

Der Zusammenhang zwischen  $\Delta[\text{NO}_2]$  und den Konzentrationen der Peroxiradikale ist gegeben durch (4-18).

$$(4-18) \Delta[\text{NO}_2] = \text{VF} \cdot \left( (1 - \epsilon_{\text{HO}_2}) \cdot [\text{HO}_2] + \sum_i (1 - \epsilon_{\text{RO}_{2i}}) \cdot \delta_i \cdot [\text{RO}_{2i}] \right) + \kappa[\text{NO}_2]$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß neben den für jedes  $\text{RO}_2$  verschiedenen  $\delta_i$  auch die Einlaßverluste  $\epsilon_i$  unterschiedlich sind. Die Umkehrfunktion zu (4-18), mittels derer aus dem gemessenen Signal die Radikalkonzentrationen bestimmt werden, ist aufgrund der unterschiedlichen Nachweisspezifität für die unterschiedlichen  $\text{RO}_{2i}$  nicht eindeutig lösbar:

$$(4-19) [\text{HO}_2] + \sum_i [\text{RO}_{2i}] = f(\Delta[\text{NO}_2]) = f \left( \text{VF}, \epsilon_{\text{HO}_2}, \frac{[\text{HO}_2]}{\sum_i [\text{RO}_{2i}]}, \epsilon_{\text{RO}_{2i}}, \frac{\delta_i \cdot [\text{RO}_{2i}]}{\sum_i [\text{RO}_{2i}]}, \kappa[\text{NO}_2] \right)$$

Der Verstärkungsfaktor VF kann durch Messungen bestimmt werden. Die Interferenzen  $\kappa[\text{NO}_2]$  können für bekannte Radikalspeichersubstanzen, beispielsweise PAN, im Labor überprüft werden. Auch  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  kann, wie weiter unten gezeigt wird, durch Messungen bestimmt werden<sup>2</sup>. Die Nachweisspezifitäten  $\delta_i$  einzelner Peroxiradikale können dann gemessen werden, wenn es gelingt, diese quantitativ darzustellen und ihre Konzentration unabhängig zu überprüfen. Selbst wenn jedoch die Nachweisspezifität für jedes Peroxiradikal bekannt wäre, kann aus der Messung nicht auf die relativen Anteile einzelner Peroxiradikale zurückgeschlossen werden. Die Methode kann daher nur zur Bestimmung der Summe der Radikalkonzentrationen eingesetzt werden, und auch dies nur dann, wenn entweder die  $\delta_i$  für alle  $\text{RO}_{2i}$  nahe bei 1 liegen, oder wenn der Anteil der  $\text{RO}_{2i}$  mit  $\delta_i \ll 1$  in der Meßluft gering ist.

<sup>2</sup> Versuche mit  $\text{CH}_3\text{O}_2$  zeigten (Carpenter, 1996; siehe auch Kapitel 6), daß die Wandrekombinationskoeffizienten organischer Peroxiradikale sehr viel kleiner sind als der von  $\text{HO}_2$ . Inwieweit diese Verluste praktisch eine Rolle spielen, hängt sehr stark vom gewählten experimentellen Aufbau ab (siehe Kapitel 7).

## 4.2 Aufbau des chemischen Verstärkers

Abbildung 4.2-3 zeigt den Aufbau des in der vorliegenden Arbeit verwendeten chemischen Verstärkers. Er entspricht im wesentlichen dem Aufbau, der von *Schultz et al.*, 1996 verwendet wurde. Das Strömungsrohr, in dem die Verstärkungsreaktionen stattfinden, besteht aus einem doppelwandigen Metallrohr mit einer Ansaugdüse aus Glas. Das innere Rohr mit einem Durchmesser von 8 mm ist das Reaktionsvolumen. Das äußere Rohr dient zur Zuleitung der Reaktionsgase CO und NO an den Einlaß des Strömungsrohres. Durch einen Schlitz zwischen dem Innen- und Außenrohr werden die Reaktionsgase ringförmig in die Außenluft geleitet. Durch diese Konstruktion ist die Konzentration der Reaktionsgase am höchsten in der Nähe der Wand. Dadurch soll erreicht werden, daß Radikale, die in Richtung der Wand diffundieren, vermehrt mit NO und CO reagieren. Zur Bestimmung des Hintergrundes wird das CO am Ende des Strömungsrohres zugegeben. Um die Strömungsbedingungen der Reaktionsgase so wenig wie möglich zu stören, wird beim Umschalten das CO jeweils durch N<sub>2</sub> ersetzt.

Die Flußbedingungen im Strömungsrohr sind laminar, die Reynoldszahl beträgt 190. Die Wand ist aus Edelstahl, um Veränderungen der Reaktivität der Wandoberfläche zu minimieren. Um bei Messungen in der Atmosphäre den Verlust von Reaktionsgasen durch Windstöße zu vermeiden, wurde eine Glasdüse auf das Reaktionsrohr aufgesetzt und mit Teflonband abgedichtet. Das Volumen dieser Düse beträgt 1.2 mL, die Aufenthaltszeit des Meßgases beträgt somit nur 0.05 Sekunden. Zur Abschätzung von Wandverlusten in dieser Düse nach Gleichung (4-8) wurde der mittlere Radius der Düse von 0.35 cm verwendet. Daraus ergibt sich eine Abschätzung für  $\epsilon$  von 0.47.

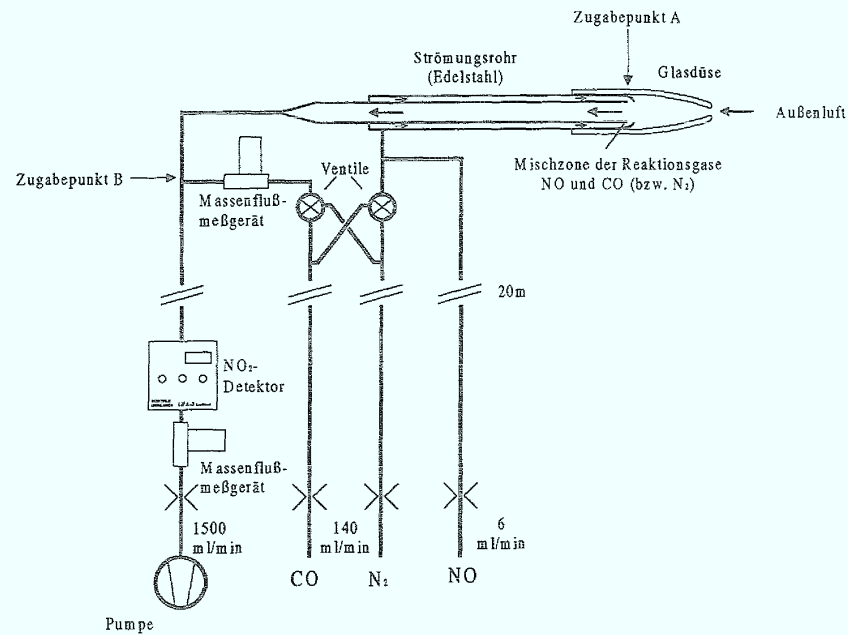


Abbildung 4.2-3: Aufbau des Chemischen Verstärkers

Die Betriebsbedingungen des chemischen Verstärkers sind in Tabelle 4.2-1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2-1: Betriebsbedingungen des chemischen Verstärkers

|                                         |       |
|-----------------------------------------|-------|
| mittlerer Radius des Einlaßsystems [cm] | 0.35  |
| Fluß $L(STP) \text{ min}^{-1}$          | 1.4   |
| $t_0$ [s]                               | 0.05  |
| $t_R$ [s]                               | 1.5   |
| $t_T$ [s]                               | 6.5   |
| $\varepsilon$ berechnet                 | 0.47  |
| CO [%]                                  | 10    |
| NO [ppm]                                | 4     |
| Dauer ON/OFF [s]                        | 30/30 |

[illegible][illegible]

#### 4.2.1 NO<sub>2</sub>-Nachweis

Die Messung des Stickstoffdioxides erfolgte mit einem kommerziell erhältlichen NO<sub>2</sub>-Meßgerät der Firma Scintrex, Modell LMA-3. Das Verfahren beruht auf der Chemilumineszenz von Stickstoffdioxid mit Luminol (3-Aminophthalhydrazid bzw. 5-Amino-2,3-dihydrophthalazin-1,4-dion), die zuerst von *Maeda et al., 1980* beschrieben wurde. Der genaue Mechanismus der Reaktion des Luminols mit NO<sub>2</sub> ist nicht endgültig geklärt. Bekannt ist, daß das Gerät bei NO<sub>2</sub>-Konzentrationen unterhalb 3 ppb eine nichtlineare Antwortfunktion aufweist. Der Bereich der Nichtlinearität wird bei Anwesenheit einiger ppm NO deutlich vergrößert, gleichzeitig sinkt das Signal des NO<sub>2</sub>-Detektors. Von *Cantrell et al., 1993* wurde vermutet, daß zur Erzeugung eines Photons zwei NO<sub>2</sub>-Moleküle erforderlich sind. Da NO<sub>2</sub> schlecht löslich ist, scheint die Lösung des zweiten NO<sub>2</sub>-Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion zu sein. Das NO<sub>2</sub> bildet mit dem Luminol einen aktivierten Übergangskomplex, der entweder unter Lichtaussendung relaxiert oder durch Reaktion deaktiviert wird. Die Erniedrigung des Signals bei Anwesenheit einiger ppm NO kann durch Reaktion dieses Komplexes mit NO erklärt werden. Ausgehend von dieser Theorie, wurde von *Heitlinger et al., 1995* eine nichtlineare Formel entwickelt, welche die Antwortfunktion des NO<sub>2</sub>-Detektors folgendermaßen beschreibt :

$$(4-20) \quad \text{Signal} = \frac{a \cdot [\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}_2] + b}$$

Der Parameter *b* entspricht der NO<sub>2</sub>-Konzentration, unterhalb derer eine deutliche Nichtlinearität auftritt. Aus (4-20) ist ersichtlich, daß für NO<sub>2</sub>-Konzentrationen, die deutlich größer sind als *b*, das Signal durch eine lineare Funktion mit der Steigung *a* beschrieben werden kann. Bei Anwesenheit von einigen ppm NO erstreckt sich der nichtlineare Bereich bis auf 30-40 ppb.

Von *Konrad, 1997* wurde ein Mechanismus für die Reaktion von Luminol mit NO<sub>2</sub> postuliert, bei dem 2 NO<sub>2</sub>-Moleküle sich an ein Luminolmolekül anlagern und so die Oxidation durch O<sub>2</sub> zum 3-Aminophthalat ermöglichen. Die quadratische Abhängigkeit dieser Reaktion von der NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Lösung erklärt die beobachtete Nichtlinearität bei niedrigen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Da das NO<sub>2</sub> beim postulierten Mechanismus verbraucht wird, ist der Verlustprozeß von NO<sub>2</sub> in der Lösung ebenfalls quadratisch von der NO<sub>2</sub>-Konzentration abhängig. Daher weist das Signal bei hohen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen eine lineare Abhängigkeit von der NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase auf. Von *Konrad, 1997*

wird eine erweiterte Formel für den Zusammenhang zwischen der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Gasphase und der Signalintensität angegeben. Da die Form dieser Funktion nahezu identisch mit der Form der Funktion (4-20) ist, wird von *Konrad, 1997* bemerkt, daß zur Bestimmung der Kalibrationsfunktion Gleichung (4-20) ausreicht.

In Abbildung 4.2-1 ist eine typische  $\text{NO}_2$ -Kalibrationskurve des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus dargestellt. Die  $\text{NO}$ -Konzentration beträgt 4 ppm, der nichtlineare Bereich erstreckt sich hier bis 33 ppb  $\text{NO}_2$ . Zur Kalibration des  $\text{NO}_2$ -Detektors wurden  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen im Bereich von 10-100 ppb durch dynamische Verdünnung von  $\text{NO}_2$ -Kalibriergasmischungen mit synthetischer Luft hergestellt und dem Eingang des chemischen Verstärkers zugeführt. Bei jeder Kalibration wurden fünf bis sechs verschiedene  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen gemessen. Die  $\text{NO}_2$ -Kalibration ist unter Laborbedingungen innerhalb von 5% reproduzierbar, die Nachweisgrenze des verwendeten  $\text{NO}_2$ -Detektors beträgt 50 ppt. Die  $\text{NO}_2$ -Kalibrationen wurden bei den Labormessungen täglich, bei den Feldmessungen im Abstand von 1-2 Tagen durchgeführt.

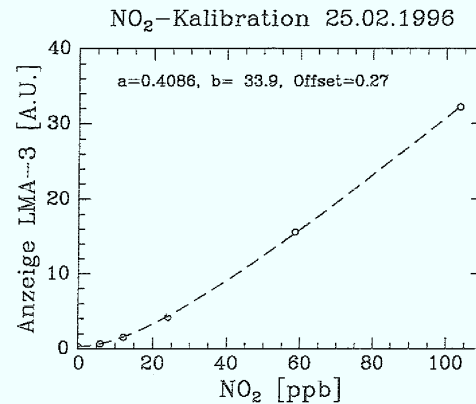


Abbildung 4.2-1: Typische  $\text{NO}_2$ -Kalibrationskurve des  $\text{NO}_2$ -Detektors des chemischen Verstärkers.

#### 4.2.2 Verwendete Gase

An Gasen wurden CO (Firma Linde, Reinheit 4.7), N<sub>2</sub> (Messer-Griesheim, 5.0) synthetische Luft (Linde, 4.8-KW-frei) sowie 1000 ppm NO in N<sub>2</sub> (BOC Nr. 105 991) verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurde die synthetische Luft für die Kalibrierung ohne weitere Reinigung verwendet, später wurde zur Reinigung Molsieb (5A) verwendet.

Das CO enthält Metall-Carbonyle, die sich durch die Reaktion von CO mit Eisen in der Stahlflasche bilden. Diese Carbonyle täuschen ein Radikalsignal im chemischen Verstärker vor. Die Carbonyle werden durch Reaktion mit Jod zerstört, zur Entfernung der Carbonyle wurde das CO daher durch eine mit jodierter Aktivkohle gefüllte Patrone geleitet. Um das Jod zurückzuhalten, wurde das CO anschließend durch Aktivkohle geleitet.

Das verwendete NO enthält Spuren von NO<sub>2</sub> aufgrund der Reaktion von NO mit Spuren von O<sub>2</sub> in der Druckgasflasche:



Zur Beseitigung dieses störenden NO<sub>2</sub>-Anteils wurden zwei mit FeSO<sub>4</sub> gefüllte Glasbehälter verwendet, unmittelbar hinter dem Druckminderer und unmittelbar vor dem Strömungsrohr. Die Patronen wurden erneuert, wenn zwei Drittel des FeSO<sub>4</sub> durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> verfärbt waren.

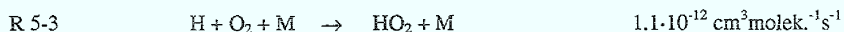
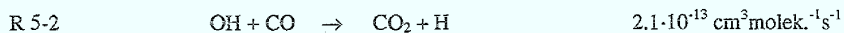
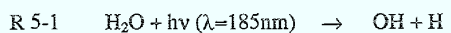
Die Konzentration der verwendeten NO/N<sub>2</sub>-Mischung wurde mit einem NO-Standard (10 ppm NO in N<sub>2</sub>, BOC 104851) verglichen. Die Übereinstimmung mit den Herstellerangaben lag dabei im Rahmen der vom Hersteller angegebenen Genauigkeit von einem Prozent. Zur Kalibration des NO<sub>2</sub>-Detektors wurden im Verlauf dieser Arbeit zwei Kalibrierungsgasmischungen verwendet: Für die Messungen bei PRICE 1 sowie die Laborversuche und die im Anhang beschriebenen Messungen bei der Ozonolyse von α-Pinen wurde eine Gasmischung von 8.1 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft (BOC-Nr. 81667) verwendet; bei PRICE 2 wurde eine Gasmischung von 8.2 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft (BOC Nr. 112 119) verwendet. Die Konzentrationen wurden mit einem Photolysekonverter gekoppelt mit einem NO-Chemilumineszenzdetektor überprüft.

40

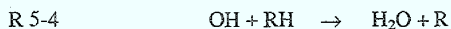
## 5 Die HO<sub>2</sub>-Quelle

Wegen der Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von den experimentellen Randbedingungen, insbesondere von der Beschaffenheit der Wand, muß er experimentell ermittelt und laufend überprüft werden. In der Originalveröffentlichung zur Methode der chemischen Verstärkung wurde der Verstärkungsfaktor nicht experimentell bestimmt, sondern aus Modellrechnungen abgeleitet (*Cantrell und Siedman, 1982*). In späteren Veröffentlichungen wurden verschiedene halbquantitative Methoden zur Erzeugung von Peroxiradikalen verwendet, unter anderem die Photolyse von Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Mischungen sowie die Thermolyse von H<sub>2</sub> an einem Heizdraht (*Cantrell et al., 1984*). Die HO<sub>2</sub>-Konzentration wurde dort über die Selbstreaktion von HO<sub>2</sub> abgeschätzt. *Hastie et al., 1991* stellten eine Radikalquelle basierend auf der thermischen Zersetzung von Peroxiacetylnitrat vor (siehe Kapitel 6), und von *Clemitshaw et al., 1997* wurde eine Quelle für CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> basierend auf der Photolyse von CH<sub>3</sub>I beschrieben (siehe Kapitel 7).

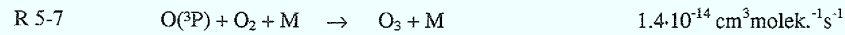
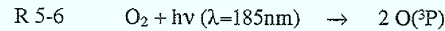
Das in dieser Arbeit verwendete Prinzip zur Erzeugung von HO<sub>2</sub>-Radikalen wurde von *Schultz et al., 1995* beschrieben. Es beruht auf der Photolyse von Wasser und Sauerstoff bei 185 nm. Das Wasser wird dabei in ein OH- und ein H-Radikal gespalten (R 5-1). Das OH-Radikal wird durch Zugabe von Kohlenmonoxid zu atomarem Wasserstoff umgesetzt (R 5-2). Dieser reagiert mit Sauerstoff weiter zu HO<sub>2</sub>-Radikalen (R 5-3):



Wird in R 5-2 anstelle des CO ein Kohlenwasserstoff verwendet, so lassen sich neben den in R 5-3 gebildeten HO<sub>2</sub>-Radikalen stöchiometrische Mengen organischer Peroxiradikale erzeugen:



Der Sauerstoff wird in zwei  $O(^3P)$ -Atome photodissoziiert (R 5-6). Diese reagieren mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon weiter (R 5-7):



Die Produktionsraten für Ozon und  $HO_2$  ergeben sich aus dem Photonenfluß  $\Theta$ , den Absorptionsquerschnitten für Wasser und Sauerstoff bei 185 nm, der Quantenausbeute  $\Phi$  für die Reaktionen R 5-1 und R 5-6 und den Konzentrationen von Wasser und Sauerstoff. Die Quantenausbeute  $\Phi$  für die Erzeugung von  $O(^3P)$  Atomen aus R 5-6 beträgt 2, die Quantenausbeute  $\Phi$  für die Erzeugung von H und OH aus R 5-1 beträgt jeweils 1. Unter den hier gewählten Bedingungen ( $O_2 = 20\%$ ,  $CO > 100\text{ ppm}$ ,  $p = 1\text{ atm}$ ) laufen die Reaktionen R 5-2, R 5-3 und R 5-7 quantitativ ab, so daß die Photolyse von je einem Molekül  $H_2O$  beziehungsweise  $O_2$  jeweils zwei Moleküle  $HO_2$  beziehungsweise  $O_3$  liefert. Die Kenntnis des Photonenflusses  $\Theta$  wird nicht benötigt, da sowohl die Wasser- als auch die Sauerstoffphotolyse bei 185 nm ablaufen und die Radikalproduktionsrate relativ zu der von Ozon berechnet wird:

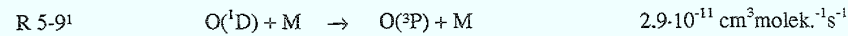
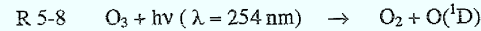
$$(5-1) \quad P_{HO_2} = \frac{d[HO_2]}{dt} = 2 \cdot [H_2O] \cdot \sigma_{H_2O} \cdot \Phi_{H_2O} \cdot \Theta$$

$$(5-2) \quad P_{O_3} = \frac{d[O_3]}{dt} = 2 \cdot [O_2] \cdot \sigma_{O_2} \cdot \Phi_{O_2} \cdot \Theta$$

$$(5-3) \quad \frac{P_{O_3}}{P_{HO_2}} = \frac{[O_2] \cdot \sigma_{O_2}}{[H_2O] \cdot \sigma_{H_2O}}$$

Die Aufenthaltsdauer der Luft im bestrahlten Volumen ist so kurz, daß  $O_3$ - und  $HO_2$ -Verluste durch Photolyse vernachlässigbar sind. Daher können die Konzentrationen von  $HO_2$  und  $O_3$  als proportional zur Produktionsrate angenommen werden. Unter der Voraussetzung, daß Radikalverluste keine größere Rolle spielen, kann dann durch eine unabhängige Absolutmessung des Ozonmischungsverhältnisses auch die absolute Konzentration der  $HO_2$ -Radikale bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings die Kenntnis der Wirkungsquerschnitte und Quantenausbeuten für die Photolyse von  $H_2O$  und  $O_2$  bei 185 nm.

Da zur Erzeugung von HO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> das ungefilterte Licht einer Niederdruck-Quecksilberdampf Lampe (Typ Penray) verwendet wird, kann das Verhältnis von HO<sub>2</sub> zu O<sub>3</sub> durch Ozonphotolyse bei 254 nm beeinflusst werden. Die dabei gebildeten O(<sup>1</sup>D)-Atome produzieren nach R 5-10 zusätzliche Radikale. Daher wird das Verhältnis HO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sowohl durch Erniedrigung der Ozonkonzentration als auch durch Erhöhung der Radikalkonzentration verändert:



Die so gebildeten OH-Radikale werden über die Reaktionen R 5-2, R 5-3 zu HO<sub>2</sub>-Radikalen umgewandelt. Der Hauptteil der O(<sup>1</sup>D)-Atome wird allerdings durch Stöße mit N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> zu O(<sup>3</sup>P)-Atomen deaktiviert und bildet über Reaktion R 5-7 das Ozon zurück. Aus den Ratenkoeffizienten für die Deaktivierung und für Reaktion R 5-10 ergibt sich das Verzweungsverhältnis von R 5-9 und R 5-10, F<sub>O(<sup>1</sup>D)</sub>, als

$$(5-4) \quad F_{\text{O}(\text{}^1\text{D})} = \frac{k_{5-10} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{k_{5-10} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_{5-9} \cdot [\text{M}]} \leq \frac{k_{5-10}}{k_{5-9}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}]}$$

Die Verlustrate von Ozon über R 5-10 ist daher gegeben durch

$$(5-5) \quad \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -\sigma_{\text{O}_3}^{254} \cdot \Phi_{\text{O}_3}^{254} \cdot \Theta^{254} \cdot [\text{O}_3] \cdot F_{\text{O}(\text{}^1\text{D})}$$

Aus dem Verhältnis der Ratenkoeffizienten von R 5-10 und R 5-9 ergibt sich nach (5-4) ein Wert von  $F_{\text{O}(\text{}^1\text{D})} \leq 7.6 \cdot \mu(\text{H}_2\text{O})$  [v/v]. Dies bedeutet, daß selbst bei einer relativ hohen Wasserkonzentration von 500 ppm nur 0.4% der O(<sup>1</sup>D)-Atome mit Wasser reagieren.

Wegen der Stöchiometrie von R 5-10 entspricht die zusätzliche Produktionsrate von HO<sub>2</sub> der doppelten Ozonverlustrate. Um die Auswirkung der Ozonphotolyse auf das Verhältnis von HO<sub>2</sub> zu O<sub>3</sub> abschätzen zu können, muß der Ozonverlust mit der primären Ozonproduktion verglichen werden, die zusätzliche Radikalproduktion aus R 5-10 muß mit der primären Radikalproduktion verglichen werden. Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte  $\sigma^{254} / \sigma^{185}$  beträgt ungefähr 700 (Baulch et al., 1982). Das Photonenfluß-Verhältnis  $\Theta^{254} / \Theta^{185}$  wurde von *Pulm, 1992* an einer Quecksilberdampf Lampe zu 7-8 bestimmt. Somit kann unter der

<sup>1</sup> Die Ratenkoeffizienten für N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind unterschiedlich (s. Kapitel 2). Der hier angegebene wurde für die verwendete synthetische Luft berechnet.

Annahme einer Quantenausbeute von 1 das Verhältnis der in diesem Prozeß zusätzlich gebildeten Radikale zu denen aus Reaktion R 5-1 gebildeten berechnet werden nach

$$(5-6) \quad \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{HO}_2]} = \frac{\Theta_{254} \cdot \sigma_{254}}{\Theta_{185} \cdot \sigma_{185}} \cdot \mu \text{O}_3 \cdot F_{\text{O}_3(\text{D})} = 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot \mu \text{O}_3$$

für Standardbedingungen und  $\mu \text{O}_3$  in ppb. Dies bedeutet, daß bei einer Konzentration von 100 ppb Ozon die sekundäre  $\text{HO}_2$ -Bildung weniger als 1% ausmacht, unabhängig von der Wasserkonzentration. Die Auswirkung der Photolyse auf die Ozonkonzentration ist abhängig von den Konzentrationen von Wasser und Ozon. Der Effekt ist jedoch selbst bei zehnfach höheren Konzentrationen von Wasser und Ozon als den verwendeten unter einem Prozent. Insgesamt liegt der Einfluß der Ozonphotolyse auf das Verhältnis von  $\text{HO}_2$  zu  $\text{O}_3$  bei normalen Betriebsbedingungen unter einem Prozent.

Die chemische Lebensdauer von H- oder O-Atomen gegenüber der Reaktion mit  $\text{O}_2$  beträgt nur 0.2 bzw. 14 Mikrosekunden. Um einen Einfluß von 10% auf die  $\text{HO}_2$ - bzw.  $\text{O}_3$ -Bildung zu erreichen, müßte eine Verunreinigung in der synthetischen Luft, deren Reaktion mit H- oder O-Atomen stoßlimitiert ist ( $k \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), mit einer Konzentration von über 1 ppm vorliegen. Aufgrund der CO-Konzentration von 200 ppm beträgt die Lebensdauer der in R 5-1 gebildeten OH-Radikale weniger als 1 Millisekunde. Daher spielt auch die Reaktion von OH mit  $\text{HO}_2$  keine Rolle.

Die  $\text{HO}_2$ -Konzentration nach Ende der Bestrahlung ist daher durch Gleichung (5-7) bestimmt:

$$(5-7) \quad [\text{HO}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Phi_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2} \cdot \Phi_{\text{O}_2}} \cdot [\text{O}_3]$$

In der Veröffentlichung von *Schultz et al., 1995* wurde für den Wirkungsquerschnitt von  $\text{H}_2\text{O}$  der von *Hudson und Kieffer, 1975*, empfohlene Wert von  $5,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  verwendet, für den Wirkungsquerschnitt von  $\text{O}_2$  der Wert von *Washida et al., 1971*, mit  $0,96 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ . Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte ergibt sich daraus mit  $V=5,84$ . Nach dieser Veröffentlichung wurden die Wirkungsquerschnitte von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  von verschiedenen Gruppen neu vermessen, diese Arbeiten sind allerdings teilweise noch unveröffentlicht.

Der Wirkungsquerschnitt von  $\text{H}_2\text{O}$  wurde von *Yoshino et al., 1996* im Bereich zwischen 120 und 188 nm gemessen. Bei 185 nm geben sie einen Wert von  $10,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  an, also nahezu doppelt so hoch wie der von *Schultz et al., 1995* verwendete Wert von *Hudson und Kieffer, 1975*. Der Wirkungsquerschnitt von  $\text{H}_2\text{O}$  im

Bereich von 183 bis 193 nm wurde von *Cantrell et al., 1997* neu vermessen und speziell für die Quecksilberlinie bei 185 nm zu  $7.1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  bestimmt. Der Unterschied zu *Yoshino et al., 1996* wird von *Cantrell et al., 1997* darauf zurückgeführt, daß bei *Yoshino et al., 1996* das Signal-Rausch-Verhältnis im Bereich von 185 nm für eine genaue Messung bereits zu niedrig war.

Der Absorptionsquerschnitt des Sauerstoffs ist im Bereich von 175-205 nm durch die Schumann-Runge-Banden charakterisiert. Der Wirkungsquerschnitt liegt zwischen  $10^{-19}$  und  $10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  (*Yoshino et al., 1992*). Wie von *Aschmutat, 1994* bemerkt, schneidet die 185-nm-Linie des Quecksilbers die steile Flanke der R11-Rotationslinie des Sauerstoffs. Zur Bestimmung des effektiven Wirkungsquerschnittes von  $\text{O}_2$  aus dem hochaufgelösten Sauerstoffspektrum ist es notwendig, entweder die Lage und Form der Quecksilberlinie genau zu kennen oder den Wirkungsquerschnitt für die verwendete Linie zu messen. Von *Lanzendorf et al., 1997* wurde die Form der 185-nm Linie einer Quecksilberlampe mit einem hochauflösenden Spektrometer (Auflösung  $0.013 \text{ \AA}$ ) in Vakuum und bei verschiedenen Säulendichten von  $\text{O}_2$  vermessen. *Lanzendorf et al., 1997* finden eine deutliche Abhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnittes von der  $\text{O}_2$  Säulendichte, sowie eine Abhängigkeit der Linienbreite von den Betriebsbedingungen der Lampe. Allerdings geben *Lanzendorf et al., 1997* weder den verwendeten Lampentyp an, noch die Temperatur, bei der die Experimente durchgeführt wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe (Typ Penray) verwendet, die Außentemperatur des Glaskörpers wurde mit  $90 \pm 2^\circ\text{C}$  gemessen<sup>2</sup>. Für die in dieser Arbeit verwendete  $\text{O}_2$ -Säulendichte<sup>3</sup> von  $9 \cdot 10^{18} \text{ Molekülen cm}^{-2}$  ergibt sich aus den Daten von *Lanzendorf et al., 1997*, ein effektiver  $\text{O}_2$ -Wirkungsquerschnitt von  $1.24 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  ("cool lamp") bzw.  $1.33 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  ("typical lamp"). In Tabelle 5.1-1 sind die Werte für die Wirkungsquerschnitte zusammengefaßt.

<sup>2</sup> Dieser Wert gilt für beide verwendete Aufbauten der  $\text{HO}_2$ -Quelle (s. weiter unten im Text).

<sup>3</sup> Dieser Wert gilt für Quelle II, in Quelle I war die Säulendichte  $1.5 \cdot 10^{19} \text{ Moleküle cm}^{-2}$ , daraus ergibt sich aus den Messungen von *Lanzendorf et al* für beide Lampenbedingungen ein Wert von  $1.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$

Tabelle 5.1-1: Zusammenstellung der verschiedenen Wirkungsquerschnitte für O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei 185 nm. Die noch unveröffentlichten Daten sind mit einem \* gekennzeichnet.

| Autor                                   | $\sigma$<br>[10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ] | $\sigma$ H <sub>2</sub> O<br>[10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ] |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Washida et al., 1971                    | 0.96                                             |                                                                   |
| Lanzendorf et al., 1997, "cool lamp"    | 1.24*                                            | -                                                                 |
| Lanzendorf et al., 1997, "typical lamp" | 1.33*                                            | -                                                                 |
| Hudson und Kiefer, 1975                 | -                                                | 5.5                                                               |
| Yoshino et al., 1996                    | -                                                | 10.1                                                              |
| Cantrell et al., 1997                   | -                                                | 7.1*                                                              |

In dieser Arbeit wurden zur Erzeugung von HO<sub>2</sub>-Radikalen zwei verschiedene Aufbauten eingesetzt. Aus den Meßwerten von *Cantrell et al., 1997* und *Lanzendorf et al., 1997* ergibt sich für die im nächsten Abschnitt beschriebene Quelle I ein Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von 5.95, also nur etwa 1.8% größer, als das von *Schultz et al., 1995* verwendete Verhältnis. Aufgrund der geringeren Säulendichte von O<sub>2</sub> sollte das Verhältnis in der neuen Version der Quelle (Version II), die in dieser Arbeit aufgebaut und verwendet wurde, etwas niedriger liegen, (V=5.37).

## 5.1 Aufbau und Charakterisierung der HO<sub>2</sub>-Quelle I

Die HO<sub>2</sub>-Quelle I ist in *Schultz et al., 1995* beschrieben. Der Aufbau ist in Abbildung 5.1-1 dargestellt. Als Strömungsrohr wurde ein Glasrohr mit 80 mm Innendurchmesser und einer Länge von 350 mm verwendet. Im Abstand von 270 mm zum vorderen Ende des Rohres befindet sich eine Glasfritte (G0). Diese Fritte dient zur Ausbildung einer gleichmäßigen Luftströmung. Die Kalibriergasmischung strömt hinter der Fritte seitlich in das Rohr ein.

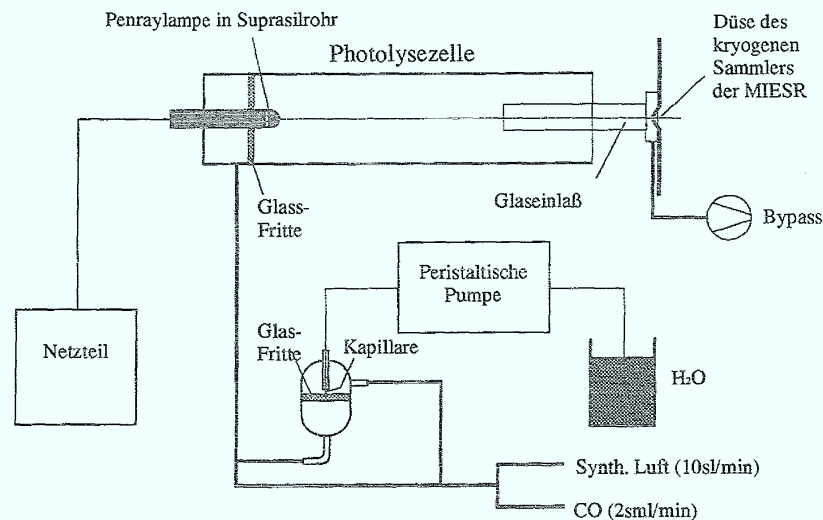


Abbildung 5.1-1: Darstellung der  $\text{HO}_2$  Quelle I (vgl. *Schultz et al., 1995*).

In der Rohrachse des Strömungsrohres befindet sich ein einseitig zugeschmolzenes Rohr aus Suprasil mit einem Außendurchmesser von 20 mm und einer Länge von 100 mm, das durch ein Loch in der Fritte etwa 2 cm in das Strömungsrohr hineinragt. Im Inneren dieses Suprasilrohres befindet sich eine Hg-Niederdruck-Dampflampe (Penray-Lampe), um die sich eine Hülse aus schwarzem Kunststoff (PVC) befindet. Im zugeschmolzenen Ende des Suprasilglases befindet sich eine Kappe, ebenfalls aus schwarzem PVC, die eine Abstrahlung der Lampe in Strömungsrichtung verhindert. Das Suprasilrohr wird ständig mit  $\text{N}_2$  (10 mL/min) gespült. Zur Variation der Größe des Lampenspaltes kann die PVC-Hülse verschoben werden. Der Abstand zwischen Lichtquelle und dem Ende des Strömungsrohres beträgt 240 mm. Da der Einlaß des MIESR-Sammlers nicht in das Innere des Strömungsrohres gebracht werden kann, wurde ein Glasrohr mit einer Länge von 15 cm und einem Innendurchmesser von 20 mm auf den Einlaß des Sammlers geflanscht, welches etwa 5 cm in das Innere des Strömungsrohres ragte (s. Abbildung 5.1-1). Durch dieses Glasrohr wurde ein Fluß von  $2 \text{ L(STP) min}^{-1}$  abgesaugt, wovon  $300 \text{ mL(STP) min}^{-1}$  als Probegas für den MIESR-Sammler verwendet wurden. Für den chemischen Verstärker wurde bei den Vergleichskalibrationen derselbe Aufbau verwendet. Um festzustellen, welchen Einfluß dieses Ansaugrohr auf die Radikalkonzentrationen hat, wurden mit dem chemischen Verstärker die Radikalkonzentration am Anfang und am Ende des Rohres gemessen. Dabei ergab sich eine

Abnahme des Radikalsignals von 30%. Die im weiteren gezeigten Messungen der MIESR mit diesem Aufbau wurden deshalb um diese Einlaßverluste korrigiert.

Die Flüsse von CO und N<sub>2</sub> wurden über Kapillaren begrenzt, der Fluß der synthetischen Luft durch einen Massenflußregler. Das hochreine Milli-Q-Wasser zur Befeuchtung wird mit einer externen peristaltischen Pumpe (Ismatec) durch eine Injektionsnadel auf eine Glasfritte dosiert. Das Wasserdampfmischungsverhältnis wurde aus dem gemessenen Wasserfluß berechnet. Die Messung erfolgte volumetrisch mit einer Mikropipette mit 1-µl-Skalierung. Durch Verwendung von Pumpenschläuchen mit sehr kleinem Innendurchmesser (Firma Ismatec, Typ Accu-Rated Pump Tubes, Farb-Code Orange-Schwarz, ID 0.13 mm) konnten Wasserdampfmischungsverhältnisse bis hinab zu 40 ppm reproduzierbar eingestellt werden.

Die Berechnung der Wasserdampfkonzentration aus dem gemessenen Massenfluß wurde in separaten Experimenten mit einem Taupunktspiegel (General Eastern, Modell 1311 DR) überprüft. In Abbildung 5.1-2 sind die Meßwerte des Taupunktspiegels aufgetragen gegen die aus der Messung des Massenflusses berechneten Wasserdampfmischungsverhältnisse.

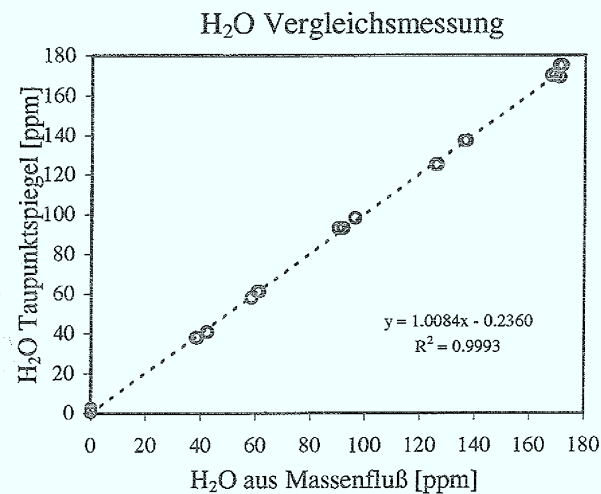


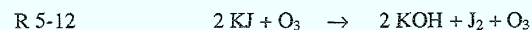
Abbildung 5.1-2: Messung des Wasserdampfmischungsverhältnisses in der Quelle mit einem Taupunktspiegel.

Die mit dem Taupunktspiegel gemessenen Wasserdampfmischungsverhältnisse stimmen innerhalb von 2-3% mit den aus der Messung des Massenflusses berechneten Mischungsverhältnissen überein. Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit des Taupunktspiegels von 2% sowie der Ungenauigkeit der Messung des Massenflusses (1%) und der Reproduzierbarkeit der Schlauchpumpe (3%). Die Dosiervorrichtung zur Erzeugung definierter Wasserdampfmischungsverhältnisse wurde daher für beide in dieser Arbeit eingesetzten Strömungsrohre verwendet. Für die mit dem Taupunktspiegel vermessenen Druckgasflaschen ergab sich ein sehr niedriger Wert von 1-3 ppm für den Wasserdampfgehalt der synthetischen Luft. Nach Herstellerangaben kann der Wassergehalt allerdings bis zu 10 ppm betragen.

Die Bestimmung der  $O_3$  Konzentration in der  $HO_2$ -Quelle erfolgte zu Beginn der Arbeit mittels einer elektrochemischen Konzentrationszelle (Firma Science Pump Corporation, Typ ECC). Das Verfahren ist in der Literatur beschrieben (*Komhyr, 1969*). Es basiert auf der Redoxreaktion von Kaliumjodid und Jod:



Die ozonhaltige Luft wird durch die Kathodenhalbzelle geleitet und oxidiert dort  $J^-$  zu  $J_2$ :



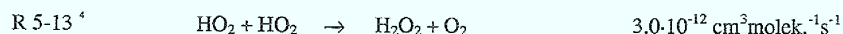
Das gebildete Jod wird an der Kathode reduziert. Der Strom ist ein direktes Maß für die Ozonkonzentration. Da diese Reaktionen quantitativ ablaufen, handelt es sich um eine Absolutmethode.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Ozonkonzentration mittels UV-Absorption gemessen. Dazu wurde ein kommerziell erhältliches Gerät (Thermo Environmental Instruments, Model 49) verwendet. Der Fehler der Ozonmessung beträgt 5% oder 1 ppb.

### 5.1.1 Messung der HO<sub>2</sub>-Ausbeute an Quelle I mit MIESR

Zu Beginn dieser Arbeit wurde die Ausbeute an HO<sub>2</sub> an Quelle I mit Hilfe der MIESR Methode überprüft. Die Ergebnisse und die Interpretation dieser Messungen sind bereits in *Schultz et al., 1995* veröffentlicht und werden deshalb hier nur kurz referiert.

Bedingt durch die Platzierung der Lampe in der Mitte des Strömungsrohres ist das Erzeugungsprofil von HO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> in Quelle I stark inhomogen. Um diese Inhomogenitäten durch Durchmischung zu verringern, wird die Luft erst nach einer Transportzeit von 5 Sekunden gemessen. Innerhalb dieser Zeit treten Verluste auf, die auf die Selbstreaktion von HO<sub>2</sub> (R 5-13) zurückzuführen sind.



Durch das inhomogene Produktionsprofil der HO<sub>2</sub>-Radikale werden diese Verluste noch verstärkt. Aufgrund des nichtlinearen Verhaltens des Systems wurde der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von O<sub>3</sub> und HO<sub>2</sub> von *Schultz et al., 1995* mit Hilfe eines numerischen Modells verfolgt, das eine Parametrisierung für Transport und radiale Diffusion enthält. Die Übereinstimmung zwischen den Modellrechnungen und den Messungen war besser als 10%, wobei die Meßwerte tendenziell unterhalb der berechneten Konzentrationen lagen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.1-3 gezeigt. Im linken Bild sind die Ergebnisse der MIESR Messungen gegen die aus der Theorie berechneten Werte aufgetragen. Für diese Auftragung wurden die theoretischen Werte entsprechend den neuen Messungen von *Lanzendorf et al., 1997* und *Cantrell et al., 1997* berechnet mit dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von  $V = 5.95$ . Die vertikalen Fehlerbalken entsprechen der 1  $\sigma$ -Unsicherheit in der MIESR Messung, die horizontalen Fehlerbalken beinhalten die Unsicherheiten in der Ozonmessung und in der Messung des Wasserflusses.

<sup>4</sup> Der hier angegebene Ratenkoeffizient wurde für die Bedingungen in der Kalibrationsquelle, also ca. 200 ppm H<sub>2</sub>O, berechnet. Bei höheren Wasserkonzentrationen verläuft die Reaktion deutlich schneller (s. Kapitel 2).

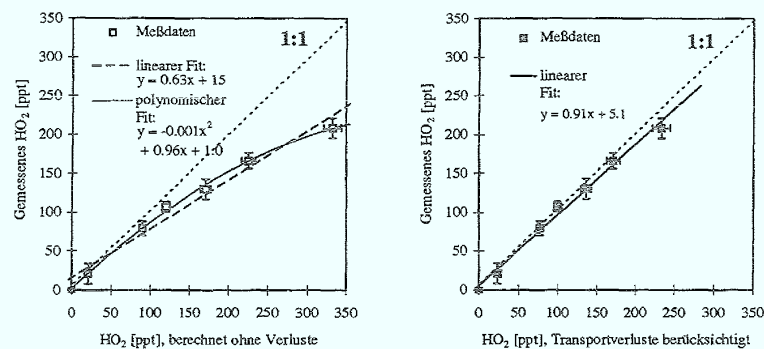


Abbildung 5.1-3: Ergebnis der Vergleichsmessung mit MIESR an Quelle I. Im linken Bild sind die Messungen der MIESR aufgetragen gegen die aus den gemessenen Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  berechneten  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen. Zur Berechnung wurde ein Verhältnis von  $\sigma\text{H}_2\text{O}$  zu  $\sigma\text{O}_2$  von  $V=5.95$  verwendet. Im rechten Bild wurden die theoretischen Werte mit Hilfe eines numerischen Modells berechnet, das die Radikalverluste zwischen der Photolyseregion und der Messung berücksichtigt (s. Text).

## 5.2 Aufbau und Charakterisierung der $\text{HO}_2$ -Quelle II

Um die in Quelle I aufgetretenen Gasphasenverluste von  $\text{HO}_2$  zu minimieren, wurde beim Aufbau des neuen Strömungsrohres (im folgenden mit Quelle II bezeichnet) besonderer Wert auf ein möglichst homogenes Erzeugungsprofil von  $\text{HO}_2$  und  $\text{O}_3$  sowie auf eine deutlich kürzere Transportzeit gelegt. Das Erzeugungsprofil von  $\text{O}_3$  und  $\text{HO}_2$  am Ende der bestrahlten Strecke ist das zeitliche Integral über die Strahlungsintensität. Da die Verweildauer der Luft im bestrahlten Bereich von der Geschwindigkeit der Luft abhängt, wurde versucht, sowohl das Strahlungsprofil als auch das Strömungsprofil möglichst homogen zu machen. Durch eine Reduktion des Rohrdurchmessers wurde eine deutliche Verkürzung der Transportzeit erreicht.

Abbildung 5.2-1 zeigt den Aufbau von Quelle II. Gezeigt ist die Ansicht von oben. Das Innere des Lampengehäuses wurde mit einem Speziallack (Nextel Velvet Coating) schwarz lackiert, um Reflexionen an der Aluminiumoberfläche zu vermeiden. Um den Einlaß der MIESR reproduzierbar positionieren zu können, wurde an das Gehäuse ein Kupplungsstück angebracht, das mit einem Leybold-KF25-Flansch an ein entsprechendes Gegenstück am MIESR Sammler angeflanscht werden konnte. Aus diesem Grund beträgt der Abstand von der Photolyseregion bis zum Einlaß des Probensammlers bzw. des chemischen

Verstärkers 7 cm. Die Transportzeit von der Photolyseregion bis zum Einlaß des chemischen Verstärkers bzw. der MIESR beträgt ca. 0.1 Sekunden.

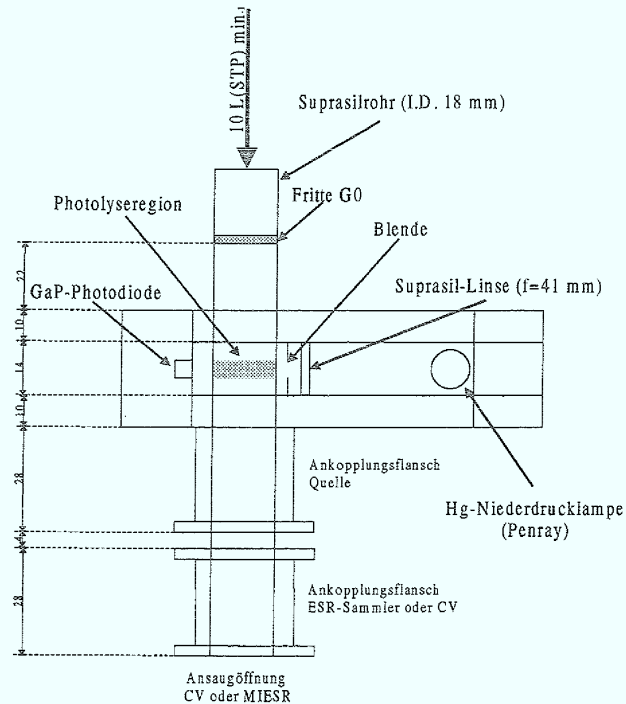


Abbildung 5.2-1: Aufsicht auf das neu entwickelte Strömungsrohr sowie das Lampengehäuse ("Quelle II"). Die Maßangaben sind in mm.

Die zur Ausleuchtung des Rohres verwendete Niederdruck-Quecksilberdampf Lampe (Penray-Lampe) ist senkrecht zum Strömungsrohr in das Gehäuse eingebaut. Da die Ausdehnung der Lampe in Vertikalrichtung größer ist als der Rohrdurchmesser, kann die Lichtquelle als Linienquelle betrachtet werden, das auf das Strömungsrohr auftreffende Licht ist daher nur in Horizontalrichtung divergent. Zur Beseitigung dieser Divergenz dient eine Zylinderlinse aus Suprasil mit einer Brennweite von  $f=41$  mm (Spindler und Hoyer). Die Mitte des Lampenkörpers sitzt im Brennpunkt der Linse. Zur Regulierung der Lichtintensität dient eine Schlitzblende aus Aluminium zwischen Linse und Strömungsrohr. Zur Überprüfung der Stabilität der Lampe ist eine UV-sensitive Photodiode (GaP, Hamamatsu) gegenüber der

Lampe angebracht. Da das Lampenlicht nicht gefiltert wird, mißt diese Diode im wesentlichen die Emission bei 254 nm. Dies ist jedoch für die Überwachung der Stabilität ausreichend.

Durch den Einsatz einer Glasfritte in das Strömungsrohr direkt vor dem bestrahlten Bereich bildet sich ein gleichförmiges Strömungsprofil aus. Dieses wird durch Impulstransport zur Wand allmählich in ein parabolisches Strömungsprofil überführt. Die Vorlaufstrecke  $X$  für die vollständige Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils beträgt nach *Kays und Crawford, 1980*:

$$(5-8) \quad X = 0.05 \cdot d \cdot Re$$

$Re$  bezeichnet die Reynolds-Zahl.

$$(5-9) \quad Re = \frac{u d}{\eta / \rho}$$

Die Reynoldszahl ist ein Maß für die Turbulenz der Strömung. Oberhalb der kritischen Reynoldszahl von 2300 herrscht turbulente Strömung vor, darunter im allgemeinen laminare Strömung. In (5-9) steht  $d$  für die charakteristische Dimension des Strömungssystems (hier also der Rohrdurchmesser),  $u$  bezeichnet die Geschwindigkeit des Gasstroms und  $\eta/\rho$  die kinematische Zähigkeit. Für das hier verwendete Strömungsrohr ergibt sich aus dem Rohrdurchmesser von 1.8 cm und der Geschwindigkeit des Gasstroms von 74 cm/Sekunde sowie der kinematischen Zähigkeit von Luft von 0.155 Sekunde/cm<sup>2</sup> eine Reynoldszahl von  $Re \cong 870$ , somit sollte die Strömung noch laminar sein. Die Strecke für die Ausbildung eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils beträgt 78 cm, der Abstand zwischen der Fritte und der Photolyseregion beträgt nur etwa 3.5 cm. Das Geschwindigkeitsprofil im Bereich der Lampe sowie am Rohrausgang wurde nach *Langhaar, 1942* berechnet. Die berechneten Profile sind in Abbildung 5.2-2 dargestellt. Die allmähliche Ausbildung eines laminaren Geschwindigkeitsprofils, also die Beschleunigung der Luft in der Rohrmitte, geschieht durch radialen Impulstransport von der Wand zur Mitte des Strömungsrohres. Das Konzentrationsprofil wurde mit der Annahme homogener Rohrausleuchtung berechnet. Die hohen Konzentration in der Nähe der Wand sind auf die langsamere Geschwindigkeit der Luft in der Nähe der Wand zurückzuführen. Durch den radialen Impulstransport von der Wand zur Rohrmitte (s. *Hwang und Sheu, 1974*) werden sie rasch erniedrigt.

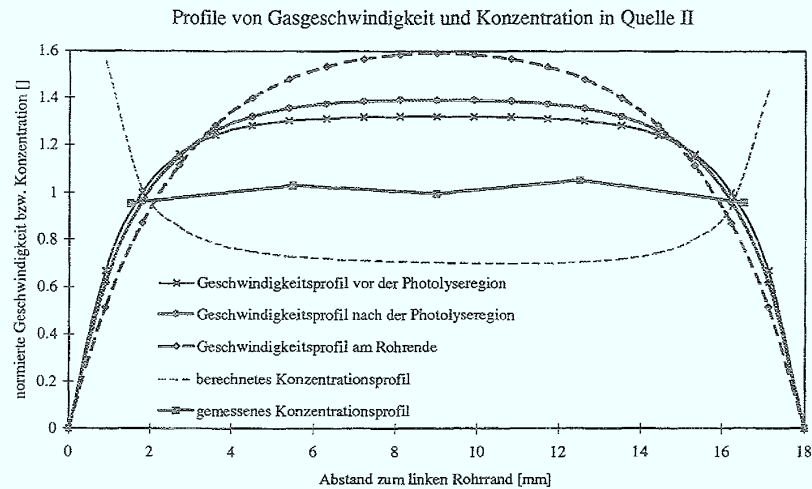


Abbildung 5.2-2: Berechnetes Geschwindigkeitsprofil im Strömungsrohr von Quelle II (nach Langhaar, 1942), sowie das daraus berechnete Konzentrationsprofil von  $O_3$  und  $HO_2$  (normiert auf die mittlere Konzentration). Zur Berechnung des Konzentrationsprofils wurde eine homogene Strahlungsverteilung angenommen. Die Abnahme der Strahlungsintensität mit zunehmendem Abstand zur Lampe aufgrund der optischen Dichte von 0.1 wurde berücksichtigt. Zum Vergleich ist auch das im Abstand von 1 cm zur Photolyseregion quer über den Rohrquerschnitt gemessene (normierte) Konzentrationsprofil von  $O_3$  eingezeichnet.

Um die Homogenität der erzeugten Konzentrationen von  $O_3$  und  $HO_2$  sowie das Auftreten von Wandverlusten zu überprüfen, wurde der Einlaß des in Kap. 4 beschriebenen kleinen chemischen Verstärkers an verschiedenen Stellen entlang des Strömungsrohres positioniert. In Tabelle 5.2-2 sind die gemessenen Verteilungen der  $O_3$ -Konzentration in Abständen von 1 und 6 cm zum Ende der Photolyseregion dargestellt. Die auf die mittlere Konzentration normierte Ozonverteilung quer über den Rohrquerschnitt ist zum Vergleich mit den berechneten Werten in Abbildung 5.2-2 dargestellt.

Tabelle 5.2-2: O<sub>3</sub> Profil (in ppb) im Abstand von 1 cm zum Ende der Photolyseregion (linke Hälfte) bzw. 6 cm (rechte Hälfte). Die Messungen wurden mit dem chemischen Verstärker mit verkleinertem Einlaßteil vorgenommen. Die Zeilenüberschriften geben den horizontalen Abstand zur Rohrmitte in mm an, die Spaltenköpfe den vertikalen Abstand zur Rohrmitte. Die Bestrahlung findet von der rechten Seite statt.

|    | 8    | 4    | 0    | -4   | -8   |
|----|------|------|------|------|------|
| 8  |      |      | 19.9 |      |      |
| 4  |      |      | 23.5 |      |      |
| 0  | 23.6 | 25.9 | 24.5 | 25.4 | 23.5 |
| -4 |      |      | 24.5 |      |      |
| -8 |      |      | 23.2 |      |      |

|    | 9    | 4    | 0    | -4   | -8   |
|----|------|------|------|------|------|
| 8  |      |      | 21.3 |      |      |
| 4  |      |      | 21.5 |      |      |
| 0  | 21.4 | 21.4 | 21.3 | 21.0 | 20.9 |
| -4 |      |      | 20.8 |      |      |
| -8 |      |      | 20.5 |      |      |

Die Messungen in 1 cm Abstand zeigen bereits eine deutlich homogenere Verteilung, als aus dem nach *Langhaar, 1942* berechneten Strömungsfeld abgeschätzt wurde. Im Gegensatz zur Theorie sind die Konzentrationen in der Nähe der Wand nicht erhöht, sondern eher etwas niedriger als in der Rohrmitte. Mögliche Erklärungen sind ein homogeneres Geschwindigkeitsprofil in der bestrahlten Zone als berechnet und eine leichte Fokussierung der Strahlung durch das Strömungsohr selbst. Um in der Transportzeit von 15 ms die in Abbildung 5.2-2 berechneten Konzentrationsunterschiede über die beobachteten Abstände von 4 mm zu homogenisieren, würde ein (turbulenter) Diffusionskoeffizient von ca.  $7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  benötigt, also fast 40 mal größer als der molekulare Diffusionskoeffizient.

Die Ozonkonzentration in 6 cm Abstand zum Ende der Photolyseregion ist erwartungsgemäß homogener verteilt als direkt hinter der Photolyseregion: Die Unterschiede zwischen benachbarten Punkten betragen hier nur 0.1-0.5 ppb. Aus der Transportzeit von 0.1 s und dem Abstand der Meßpunkte von 4 mm ergibt sich ein notwendiger Diffusionskoeffizient von  $0.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ , etwa viermal so groß wie der molekulare Diffusionskoeffizient. Ein Grund für die etwas schnellere Durchmischung ist die oben erwähnte allmähliche Änderung des Geschwindigkeitsprofils, die durch Impulstransport von der Wand zur Rohrmitte erzeugt wird. Ein weiterer Grund ist thermische Konvektion, die durch die Erwärmung des Glasrohres um ca.  $4^\circ\text{C}$  durch die Bestrahlung verursacht wird.

Die über den Rohrquerschnitt gemittelte Ozonkonzentration ist im Abstand von 6 cm etwa 10% niedriger als 1 cm hinter der Photolyseregion (21.1 zu 23.4 ppb). Diese Abnahme kann nicht auf Wandverluste von O<sub>3</sub> zurückzuführen sein: In separaten Experimenten wurden bei ausgeschalteter Lampe O<sub>3</sub>-Konzentrationen von 60 und 400 ppb in das Rohr eingeleitet,

im Rahmen der Meßgenauigkeit von 1 ppb konnte keine Abnahme der  $O_3$  Konzentration festgestellt werden. Bei eingeschalteter Lampe blieben die absoluten Verluste gleich, was nahelegt, daß das schon in der Luft vorhandene  $O_3$  weder durch die Photolyse noch durch mögliche chemische Verlustreaktionen beeinflusst wird. Die Abnahme der  $O_3$ -Konzentration ist daher sehr wahrscheinlich die Folge einer Störung der Strömungsverhältnisse in der Quelle durch die Meßapparatur.

Da die Verkürzung der Transportzeit durch die Verwendung eines Rohres mit kleinerem Innendurchmesser erreicht wurde, spielen Verluste von  $HO_2$  an der Wand des Strömungsrohres eine größere Rolle als im zuvor verwendeten Rohr. Für eine Abschätzung möglicher Verluste werden im folgenden die Wandverluste als erster-Ordnungs-Verlustprozeß dargestellt. Der Ratenkoeffizient  $k_{wand}$  wurde, wie in Kapitel 4, aus dem Rohrradius  $r$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  abgeschätzt mit

$$(5-10) \quad k_{wand} = \frac{2D}{\left(\frac{r}{2}\right)^2}$$

Nimmt man für  $HO_2$  denselben molekularen Diffusionskoeffizienten an wie für Luft ( $D = 0.19 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ergibt sich bei einem Rohrradius von 0.9 cm  $k_{wand} = 1.88 \text{ s}^{-1}$ . Innerhalb der Transportzeit von 0.1 Sekunde ergeben sich mögliche Wandverluste von 17%. Allerdings werden aus dem Geschwindigkeitsprofil von *Langhaar, 1942* zur Wand hin ansteigende Konzentrationen berechnet, weshalb die Gesamtverluste etwas höher sein können.

In Tabelle 5.2-3 sind die auf die  $O_3$  Konzentrationen normierten  $HO_2$  Konzentrationen dargestellt. In der linken Hälfte von Tabelle 5.2-3 sieht man, daß auch das Profil des Konzentrationsverhältnisses von  $HO_2$  zu  $O_3$  bereits im Abstand von 1 cm ziemlich homogen über den Rohrquerschnitt verteilt ist. In der rechten Hälfte von Tabelle 5.2-3 sind die Messungen in einem Abstand von 6 cm zusammengefaßt. Das Verhältnis von  $HO_2$  zu  $O_3$  nimmt während des Transports deutlich ab, der Mittelwert über alle gemessenen Verhältnisse beträgt 1 cm hinter der Photolyseregion  $90 \pm 5$ , am Rohrende nur noch  $62 \pm 7$ . Wird bei der Mittelung berücksichtigt, daß der Massenfluß in den äußeren Kreisen größer ist als in der Rohrmitte, ergibt sich ein  $HO_2$ -Verlust von etwa 30%. Dies entspricht einer Verlustrate 1. Ordnung von  $5.3 \text{ s}^{-1}$ . Verluste durch chemische Reaktionen mit Verunreinigungen in der Gasphase sind praktisch auszuschließen: Es wäre z.B. eine NO-Konzentration von etwa 30 ppb erforderlich. Ein Meßpunkt in Tabelle 5.2-3 wurde in einem geringeren Abstand zur Wand aufgenommen als die anderen, er ist mit einem Stern gekennzeichnet. Bei diesem

Meßpunkt wurde ein deutlich geringeres  $\text{HO}_2/\text{O}_3$ -Verhältnis gefunden als bei den anderen. Dies ist ein klarer Hinweis auf Wandverluste.

Tabelle 5.2-3: Profil des Konzentrationsverhältnisses von  $\text{HO}_2$  zu  $\text{O}_3$  (in willkürlichen Einheiten) im Abstand von 1 cm zum Ende der Photolyseregion (linke Tabelle) bzw. 6 cm (rechte Tabelle). Die Zeilenüberschriften geben den horizontalen Abstand zur Rohrmitte in mm an, die Spaltenköpfe den vertikalen Abstand zur Rohrmitte. Die Bestrahlung findet von der rechten Seite statt. Der mit einem Stern gekennzeichnete Meßpunkt am linken Rand des Rohres wurde näher an der Rohrwand aufgenommen als die anderen Punkte.

|    | 8    | 4    | 0    | -4   | -8   |
|----|------|------|------|------|------|
| 8  |      |      | 82.0 |      |      |
| 4  |      |      | 85.8 |      |      |
| 0  | 93.8 | 84.5 | 91.1 | 89.8 | 91.3 |
| -4 |      |      | 92.8 |      |      |
| -8 |      |      | 95.5 |      |      |

|    | 9     | 4    | 0    | -4   | -8   |
|----|-------|------|------|------|------|
| 8  |       |      | 60.0 |      |      |
| 4  |       |      | 69.3 |      |      |
| 0  | 48.1* | 60.0 | 65.3 | 68.9 | 64.8 |
| -4 |       |      | 60.1 |      |      |
| -8 |       |      | 58.5 |      |      |

Wieder reicht die molekulare Diffusion nicht aus, um die gefundenen  $\text{HO}_2$  Verluste zu erklären. Der benötigte Diffusionskoeffizient liegt mit  $0.54 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  etwas niedriger als oben für die Homogenisierung des Ozonprofils berechnet wurde. Der Unterschied liegt allerdings im Rahmen der Unsicherheiten der Abschätzung. Von *Mozurkewich et al., 1992* wurde ein ähnliches Verhalten berichtet: Sie fanden für  $\text{HO}_2$  in einem Strömungsrohr von 7.5 cm Durchmesser eine Wandverlustrate, die zweimal so hoch war, als aus der Diffusion alleine abgeschätzt. Die Reynoldszahl betrug dort nur 100. Der höhere Diffusionskoeffizient wurde von *Mozurkewich et al., 1992* auf thermische Konvektion zurückgeführt, die durch eine Temperaturdifferenz von  $5^\circ\text{C}$  zwischen dem Gas und der Wand des Strömungsrohres erzeugt wurde. Bei dem hier verwendeten Strömungsrohr beträgt diese Temperaturdifferenz etwa  $4^\circ\text{C}$ . Zusätzliche Durchmischung findet, wie oben erwähnt, durch die allmähliche Ausbildung des laminaren Strömungsprofils statt. Genauere Aussagen über diese Prozesse sind nur mit Hilfe eines Modells möglich, welches das Verhalten der Strömung im Übergangsbereich dreidimensional behandelt.

### 5.2.1 Messung der HO<sub>2</sub>-Ausbeute an Quelle II mit MIESR

Zur Charakterisierung von Quelle II wurde die HO<sub>2</sub>-Konzentration am Ausgang des Strömungsrohres mehrfach mit Hilfe der MIESR-Methode vermessen. Die Ergebnisse der MIESR-Messungen sind in Abbildung 5.2-3 dargestellt.

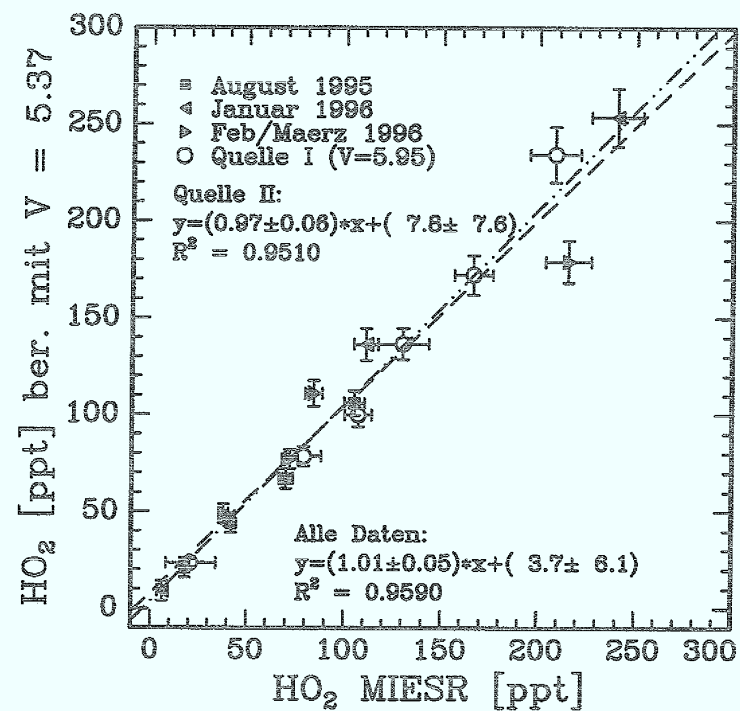


Abbildung 5.2-3: Darstellung aller MIESR Messungen an Quelle I und II. Die HO<sub>2</sub> Konzentration an Quelle II wurde mit einem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{H_2O}$  zu  $\sigma_{O_2}$  von V = 5.37 berechnet. Zum Vergleich sind die Messungen an Quelle I mit eingezeichnet. Diese wurden mit dem von *Schultz et al., 1995* beschriebenen Modell und einem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von V = 5.95 berechnet.

Bei den Messungen wurde zur Ankopplung des Sammlers an die Quelle jeweils der gleiche Aufbau verwendet wie für den chemischen Verstärker. Die Streuung der gemessenen Ozonkonzentrationen lag innerhalb von 5% bzw. 1 ppb, die Streuung der H<sub>2</sub>O Konzentration betrug 3%. Jeweils vor und nach einer MIESR-Probe wurde die HO<sub>2</sub>-Konzentration mit dem chemischen Verstärker gemessen. Die Meßwerte des chemischen Verstärkers zeigten dabei im allgemeinen eine Streuung von 6%, bei einer Probe (gemessen am 26. 2.) betrug die Streuung allerdings ca. 15% . Der Fehler der HO<sub>2</sub>-Konzentration ist mit 6% oder 5 ppt angegeben.

Dieser Wert enthält nur die Präzision der Quelle, nicht die absolute Richtigkeit. Der Absolutfehler der MIESR-Messungen beträgt 2.5 ppt oder 5%. Zur Berechnung der HO<sub>2</sub>-Konzentration wurde für O<sub>2</sub> der von *Lanzendorf et al., 1997* für eine typische Lampe gemessene Wirkungsquerschnitt von  $(1.33 \pm 0.05) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  verwendet, für H<sub>2</sub>O der von *Cantrell et al., 1997* gemessene Wert von  $(7.14 \pm 0.2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ . Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte beträgt mit diesen Werten  $5.37 \pm 0.4$ . Die bei den Versuchen an Quelle II verwendeten Konzentrationen von H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> sowie die Ergebnisse der MIESR-Messungen sind in Tabelle 5.2-1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2-1: Zusammenfassung der MIESR-Messungen an Quelle II.

| Datum    | H <sub>2</sub> O<br>[ppm] | H <sub>2</sub> O<br>Blindwert<br>[ppm] | O <sub>3</sub><br>[ppb] | HO <sub>2</sub> ber.<br>[ppt] | ESR<br>HO <sub>2</sub><br>[ppt] | ESR<br>RO <sub>2</sub><br>[ppt] | ESR<br>Summe<br>[ppt] | Δ NO <sub>2</sub><br>[ppb] | VF <sup>a</sup> aus<br>Quelle | VF <sup>a</sup> aus<br>HO <sub>2</sub><br>MIESR |
|----------|---------------------------|----------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| 29.08.95 | 219                       | 5                                      | 18                      | 106±6                         | 105±5                           | 0±2.5                           | 105±5                 | 11.1±0.4                   | 105                           | 105                                             |
| 29.08.95 | 137                       | 5                                      | 18                      | 67±4                          | 70±3.5                          | 0±2.5                           | 70±3.5                | 7.6±0.2                    | 113                           | 108                                             |
| 29.08.95 | 88                        | 5                                      | 18                      | 44±5                          | 42±2.5                          | 0±2.5                           | 42±2.5                | 4.0±0.2                    | 92                            | 96                                              |
| 29.08.95 | 39                        | 5                                      | 18                      | 21±5                          | 18±2.5                          | 0±2.5                           | 18±2.5                | 1.8±0.1                    | 90                            | 102                                             |
| 30.01.96 | 0                         | 8                                      | 43.4                    | 9±5                           | 6±2.5                           | 6±2.5                           | 12±2.5                | 0.9±0.1                    | 94                            | 143                                             |
| 30.01.96 | 215                       | 8                                      | 43.4                    | 254±15                        | 240±12                          | 29±2.5                          | 269±13.5              | 25.7±0.6                   | 101                           | 107                                             |
| 30.01.96 | 109                       | 8                                      | 44.6                    | 136±8                         | 111±6                           | 15±2.5                          | 126±6                 | 13.8±0.3                   | 101                           | 125                                             |
| 26.02.96 | 90                        | 7                                      | 19.1                    | 49±5                          | 38±2.5                          | 0±2.5                           | 38±2.5                | 3.0±0.4                    | 62                            | 79                                              |
| 01.03.96 | 96                        | 7                                      | 41.2                    | 111±7                         | 84±4                            | 5±2.5                           | 89±4                  | 7.1±0.4                    | 64                            | 85                                              |
| 05.03.96 | 421                       | 11                                     | 16                      | 181±11                        | 215±11                          | 20±2.5                          | 235±12                | 13.7±0.4                   | 77                            | 64                                              |
| 06.03.96 | 151                       | 11                                     | 18.2                    | 77±5                          | 72±3.5                          | 8±2.5                           | 80±4                  | 5.6±0.2                    | 73                            | 78                                              |

Die Übereinstimmung der von MIESR gemessenen HO<sub>2</sub>-Konzentration mit den mit einem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von  $\sigma \text{ H}_2\text{O}$  zu  $\sigma \text{ O}_2$  von  $V=5.37$  berechneten ist recht gut. Die Wandverluste von HO<sub>2</sub>, die bei den Messungen mit dem chemischen Verstärker beobachtet wurden, haben bei den zuerst durchgeführten Versuchen im August 1995 und Januar 1996 (bis auf den letzten Meßwert im Januar 1996) offensichtlich keine Rolle gespielt: Hier stimmen die Meßwerte der MIESR sehr gut mit den berechneten Werten überein, vor allem, wenn die Restfeuchte der synthetischen Luft bei der Berechnung der HO<sub>2</sub>-Konzentration berücksichtigt wird. Diese Restfeuchte wurde aus dem Meßsignal des chemischen Verstärkers in unbefeuchteter Luft abgeschätzt. Bei einigen Versuchen werden

von MIESR auch organische  $\text{RO}_2$  gefunden. Da diese bereits ohne Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  auftreten, stammen sie höchstwahrscheinlich aus der Photolyse von Verunreinigungen der synthetischen Luft. Die Konzentration der  $\text{RO}_2$  nimmt mit zunehmender  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration zu. Dies könnte bedeuten, daß das Wasser verunreinigt war<sup>5</sup> oder daß diese  $\text{RO}_2$  aus der Reaktion von OH mit Verunreinigungen in der synthetischen Luft stammen. Welche These zutrifft, kann anhand der geringen Anzahl von Meßpunkten nicht entschieden werden. Zur Charakterisierung der Quelle wurden nur die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen verwendet.

Die Konstanz der Quelle ist in hohem Maße durch das Auftreten der Wandverluste sowie in weiterem Maße durch die Reinheit der synthetischen Luft begrenzt. Bei manchen Versuchen werden Wandverluste bis zu 25% beobachtet, bei einem Versuch (5. März 96) liegt der Meßwert der MIESR deutlich (um 20%) über dem berechneten Wert. Die bei diesem Versuch gefundene vergleichsweise hohe  $\text{RO}_2$ -Konzentration von 20 ppt deutet allerdings darauf hin, daß bei diesem Versuch Verunreinigungen vorlagen, die möglicherweise auch zur Produktion von  $\text{HO}_2$  führten. Die Streuung der Werte ist durch Veränderungen der Wandbeschaffenheit sowie dem unterschiedlichen Auftreten von Verunreinigungen begründet: Vor den Versuchen im August 1995 und Januar 1996 wurde das Strömungsrohr im Ultraschallbad gereinigt, dies wurde bei den Versuchen im Februar und März 1996 unterlassen. Bei den letzteren Versuchen wurde das Strömungsrohr bei eingeschalteter Lampe über mehrere Tage mit synthetischer Luft gespült, was vermutlich zu einer Veränderung der Wandbeschaffenheit führte. Auch der Versuch im Januar 1996 deutet in diese Richtung: Die ersten Versuche zeigen noch keine Verluste, beim letzten Versuch dieser Reihe, nachdem das Strömungsrohr bereits einige Stunden in Betrieb war, werden  $\text{RO}_2$  beobachtet und die  $\text{HO}_2$ -Konzentration liegt unter dem berechneten Wert. Auch bei den Versuchen, bei denen die Wandverluste mit dem chemischen Verstärker bestimmt wurden, war die Quelle bereits über längere Zeit in Betrieb.

---

<sup>5</sup> Messungen von Milli-Q-Wasser zeigen die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (T. Schmitz, pers. Mitteilung). Eine Quantifizierung der Kohlenwasserstoffmengen im verwendeten Wasser konnte nicht durchgeführt werden.

Die Messungen der MIESR an Quelle II sind im Einklang mit den noch unveröffentlichten Wirkungsquerschnitten für  $\text{H}_2\text{O}$  von  $7.14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  (Cantrell *et al.*, 1997) und  $\text{O}_2$  von  $1.33 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$  (Lanzendorf *et al.*, 1997). Das Verhältnis dieser Werte beträgt  $V=5.37$ . Zum Vergleich sind in Abbildung 5.2-3 auch die Ergebnisse der MIESR Messungen an Quelle I eingezeichnet. Da das Strömungsrohr von Quelle I einen größeren Durchmesser hat, beträgt der effektive Wirkungsquerschnitt von  $\text{O}_2$  nach den Messungen von Lanzendorf *et al.*, 1997 nur  $1.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ . Damit ergibt sich ein Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von  $V=5.95$ . Mit diesem Wert, der innerhalb von 2% mit dem von Schultz *et al.*, 1995 verwendeten Wert von  $V= 5.84$  übereinstimmt, wurden die Messungen an Quelle I berechnet.

Der Vergleich der Messungen an beiden Quellen scheint die neu vermessenen Wirkungsquerschnitte von Cantrell *et al.*, 1997 und Lanzendorf *et al.*, 1997 zu bestätigen. Eine Regression über alle Messungen an Quelle II ergibt eine Steigung von  $0.97 \pm 0.06$ , unter Einbeziehung der Meßwerte an Quelle I ergibt sich eine Steigung von  $1.01 \pm 0.05$ . Die Achsenabschnitte sind für beide Ausgleichsgeraden innerhalb der Fehler nicht von Null unterscheidbar.

Zur Berechnung der  $\text{HO}_2$  Konzentration wird daher für Quelle II ein Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von  $V=5.37 \pm 0.54$  verwendet. Der  $2\sigma$ -Fehler stammt aus dem Fehler der Regressionsgeraden. Die größten Abweichungen von dieser Regressionsgeraden betragen +20% bzw. -25%. Diese Werte liegen noch innerhalb des Erwartungsintervalls von  $4\sigma$  oder 98% und sind ein Maß für die Konstanz der  $\text{HO}_2$  Quelle.



## 6 Charakterisierung des chemischen Verstärkers

Wie vorne gezeigt, setzt sich das Signal des chemischen Verstärkers folgendermaßen zusammen:

$$(6-1) \quad \Delta[\text{NO}_2] = \text{VF} \cdot \left( (1 - \varepsilon_{\text{HO}_2}) \cdot [\text{HO}_2] + \sum_i (1 - \varepsilon_{\text{RO}_2i}) \cdot \delta_i \cdot [\text{RO}_2]_i \right) + \kappa [\text{NO}_2]$$

Dabei bezeichnet VF den Verstärkungsfaktor. Der Parameter  $\varepsilon$  beschreibt den Verlust von Radikalen im Einlaßteil des chemischen Verstärkers vor der Zugabe der Reaktionsgase. Die  $\delta_i$  bezeichnen die Nachweeffizienz des chemischen Verstärkers für  $\text{RO}_{2i}$  im Vergleich zu  $\text{HO}_2$ .  $\kappa [\text{NO}_2]$  steht für Signalinterferenzen, die durch den Zerfall von Radikalspeichersubstanzen (wie zum Beispiel PAN oder  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ) während der Reaktionszeit entstehen. Der Verstärkungsfaktor, also das Verhältnis der Anzahl der gebildeten  $\text{NO}_2$ -Moleküle zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen  $\text{HO}_x$ -Moleküle, wurde in Tabelle 5.2-1 auf zwei Arten bestimmt: Zum einen wurde das Verhältnis des gemessenen  $\text{NO}_2$ -Signals zum berechneten Wert gebildet ("VF" aus Quelle"), zum anderen wurde der Verstärkungsfaktor aus dem Verhältnis der gemessenen  $\text{NO}_2$  Konzentration zum MIESR Meßwert gebildet ("VF" aus  $\text{HO}_2$  MIESR"). Bei den Messungen im August 1995 und Januar 1996 wurde ein Verstärkungsfaktor von ca.  $100 \pm 10$  bestimmt, im Februar und März lag der Verstärkungsfaktor bei  $70 \pm 7$  (bezogen auf die Quelle) beziehungsweise bei  $76 \pm 9$  (bezogen auf die MIESR Messung). Bei den Außenluftmessungen am Schauinsland, die im folgenden Kapitel beschrieben werden, wurde zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors noch die Quelle I verwendet, der Verstärkungsfaktor betrug bei diesen Messungen  $58 \pm 15$ . Insgesamt liegen die gefundenen Verstärkungsfaktoren also zwischen 45 und 110, der Mittelwert beträgt etwa 77. Da dieser Verstärkungsfaktor aus Messungen an der  $\text{HO}_2$ -Quelle bestimmt wurde, gehen die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$ ,  $\varepsilon_{\text{HO}_2}$ , in diesen Faktor mit ein.

Da die im vorigen Abschnitt beschriebene Quelle auch zur Erzeugung von  $\text{RO}_2$  verwendet werden kann, können mit dieser Quelle die erhaltenen Signale bei Messung von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  verglichen werden, um so Aufschluß über  $\delta_i$  bzw. die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  zu erhalten: Mit A als dem Meßwert bei 50%  $\text{HO}_2$  und 50%  $\text{RO}_2$  und B als dem Meßwert bei 100%  $\text{HO}_2$  gilt für eine theoretisch erwartete Radikalkonzentration X:

$$(6-2) \quad A = 0.5 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{HO}_2}) \cdot X + 0.5 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{RO}_2}) \cdot \delta_i \cdot X;$$

$$(6-3) \quad B = (1 - \varepsilon_{\text{HO}_2}) \cdot X$$

Aus dem Verhältnis der Signale A und B kann das Verhältnis von  $\delta_i$  und  $\varepsilon$ ,  $\mathfrak{R}$ , bestimmt werden:

$$(6-4) \quad 2 \frac{A}{B} - 1 = \frac{(1 - \varepsilon_{\text{RO}_2}) \cdot \delta_i}{(1 - \varepsilon_{\text{HO}_2})} = \mathfrak{R}$$

Aus Gleichung (6-4) geht hervor, daß die Quelle nur dann zur Bestimmung der  $\delta_i$  verwendet werden kann, wenn die Einlaßverluste  $\varepsilon$  des chemischen Verstärkers bekannt sind. Umgekehrt können bei bekannter Nachweiswahrscheinlichkeit  $\delta_i$  die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  bestimmt werden. Gleichung (6-4) gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß am Einlaß des chemischen Verstärkers gleiche Mengen an  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  Radikalen vorliegen, daß also die Verlustprozesse in der Quelle für beide Radikalspezies gleich sind und daß keine Verunreinigungen in der synthetischen Luft oder dem verwendeten Wasser vorliegen.

Die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  wurden für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau durch Entfernen der Glasdüse bestimmt: Das Signal ohne Düse war ca. 15-20% größer als das Signal mit Düse. Um zu überprüfen, ob die Wandrekombinationsraten für  $\text{HO}_2$  sich stark von denen für  $\text{RO}_2$  unterscheiden, wurde die aus der  $\text{HO}_2$ -Quelle II kommende Luft zum einen direkt gemessen, zum anderen durch einen PFA-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Länge von etwa 3 Metern geleitet. Nach Gleichung (4-8) wurde für dieses Experiment der prozentuale Verlust mit  $\varepsilon = 99.998\%$  berechnet. Der gemessene Verlust im Schlauch betrug für reines  $\text{HO}_2$  80%. In einem weiteren Versuch wurden in der Quelle II gleiche Mengen von  $\text{HO}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  erzeugt. Dabei wurde das zur Konversion von OH zu  $\text{HO}_2$  verwendete CO durch Propan ersetzt. Bei diesem Versuch betrug der Verlust nur 30-40%, was auf den Verlust des  $\text{HO}_2$ -Anteils zurückzuführen ist. Diese Versuche sind im Einklang mit Ergebnissen von *Carpenter, 1996* für  $\text{CH}_3\text{O}_2$  und zeigen, daß die Wandverluste

von organischen  $\text{RO}_2$  im Vergleich zu denen für  $\text{HO}_2$  vernachlässigbar sind<sup>1</sup> und deshalb auch im Einlaßteil des chemischen Verstärkers keine Rolle spielen sollten. Um dies zu überprüfen, wurden weitere Versuche mit der MIESR Methode durchgeführt.

Bei diesen Versuchen wurde bei gleicher Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  in der Quelle jeweils für ca. 20-30 Minuten CO bzw. der Vorläuferkohlenwasserstoff zugegeben. In Tabelle 6.1-1 sind die Versuchsbedingungen sowie die Meßergebnisse des chemischen Verstärkers und der MIESR zusammengefaßt. Aus dem mittels MIESR bestimmten Verhältnis von  $\text{HO}_2$  zu  $\text{RO}_2$  kann abgelesen werden, ob unterschiedliche Verlustprozesse für  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  in der Quelle aufgetreten sind. Dieses Verhältnis entspricht dem Verhältnis von  $(1 - \epsilon_{\text{HO}_2})/(1 - \epsilon_{\text{RO}_2})$ . Die in Tabelle 6.1-1 angegebenen Verhältnisse wurden zum einen direkt aus den Meßwerten der MIESR berechnet, zum anderen wurde die von MIESR beim jeweiligen Referenzversuch (mit Zugabe von CO) gemessene  $\text{RO}_2$  Konzentration subtrahiert. Da bei den Versuchen mit Propan mehr  $\text{HO}_2$  als  $\text{RO}_2$  gefunden wurde, ergibt sich für diese Experimente rechnerisch ein Wert von über 1. Dies deutet darauf hin, daß hier Verunreinigungen vorlagen, die zur zusätzlichen Produktion von  $\text{HO}_2$  führten. Dafür spricht auch die Tatsache, daß beim Blindversuch (ohne Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$ ) immer etwa gleiche Mengen  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  gefunden wurden, unabhängig davon, ob CO oder  $\text{C}_3\text{H}_8$  zugegeben wurde. Bei den Versuchen mit  $\text{CH}_3\text{O}_2$  liegen die  $\text{HO}_2$ -Verluste in der Quelle nach Subtraktion des  $\text{RO}_2$ -Blindwertes im Mittel bei  $7 \pm 3\%$ .

---

<sup>1</sup> Die Verweildauer der Luft im Schlauch betrug nur 0.2 Sekunden, Verluste durch Reaktion der Radikale untereinander können daher vernachlässigt werden.

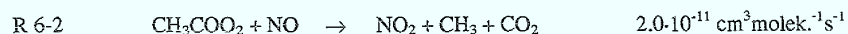
Tabelle 6.1-1: Vergleich des Nachweises organischer RO<sub>2</sub> mit den MIESR-Messungen.

| OH-Reakt.                     | H <sub>2</sub> O [ppm] | O <sub>3</sub> [ppb] | HO <sub>2</sub> ber. [ppt] | RO <sub>2</sub> ber. [ppt] | Summe ber. [ppt] | ESR HO <sub>2</sub> [ppt] | ESR RO <sub>2</sub> [ppt] | Summe MIESR [ppt] | $\frac{(1 - \epsilon_{HO_2}^{Calc})}{(1 - \epsilon_{RO_2}^{Calc})}$ | $\Delta NO_2$ [ppb] | $\frac{(1 - \epsilon_{RO_2})}{(1 - \epsilon_{HO_2})} \cdot \delta$ |
|-------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------|
| CO                            | 421                    | 16                   | 181                        | 0                          | 181±11           | 215±11                    | 20±2.5                    | 235±12            | -                                                                   | 13.7±0.4            |                                                                    |
| CH <sub>4</sub>               | 421                    | 16                   | 91                         | 91                         | 181±11           | 93±5                      | 117±6                     | 210±11            | 0.79 / 0.96                                                         | 13.7±0.4            | 1.0                                                                |
| CO                            | 151                    | 18.2                 | 77                         | 0                          | 77±5             | 72±4                      | 8±2.5                     | 80±4              | -                                                                   | 5.6±0.2             |                                                                    |
| CH <sub>4</sub>               | 151                    | 18.2                 | 39                         | 39                         | 77±5             | 33±2.5                    | 45±2.5                    | 78±4              | 0.73 / 0.89                                                         | 5.6±0.2             | 1.0                                                                |
| CO                            | 0                      | 43.4                 | 9                          | 0                          | 9±5              | 6±2.5                     | 6±2.5                     | 12±2.5            | -                                                                   | 0.9±0.1             |                                                                    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0                      | 43.7                 | 5                          | 5                          | 9±5              | 5±2.5                     | 6±2.5                     | 11±2.5            | -                                                                   | 1.0±0.1             | 1.22                                                               |
| CO                            | 215                    | 43.4                 | 254                        | 0                          | 254±15           | 240±12                    | 29±2.5                    | 269±13            | -                                                                   | 25.7±0.6            |                                                                    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 205                    | 42.1                 | 118                        | 118                        | 235±14           | 137±7                     | 123±6                     | 260±13            | 1.11 / 1.17                                                         | 27.1±0.5            | 1.11                                                               |
| CO                            | 109                    | 44.6                 | 136                        | 0                          | 136±8            | 111±6                     | 15±2.5                    | 126±6             | -                                                                   | 13.8±0.4            |                                                                    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 111                    | 41.7                 | 65                         | 65                         | 130±8            | 73±4                      | 67±3                      | 140±7             | 1.09 / 1.20                                                         | 14.8±0.4            | 1.14                                                               |

Für die Messungen mit CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit dem chemischen Verstärker ergibt sich das Verhältnis  $\delta_{CH_3O_2}/(1 - \epsilon_{HO_2})$  mit  $1.0 \pm 0.03$ . Wird berücksichtigt, daß die HO<sub>2</sub>-Konzentration etwa 7% kleiner als die RO<sub>2</sub> Konzentration ist (was aus den MIESR Messungen hervorgeht), ergibt sich bei Annahme der theoretischen Umwandlungseffizienz  $\delta_{CH_3O_2} = 0.78$  ein Wert für die Einlaßverluste von  $\epsilon_{HO_2} = 0.17 \pm 0.03$ . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der direkten Bestimmung der Einlaßverluste. Die Meßwerte für C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> ergeben ein mittleres Verhältnis von  $1.12 \pm 0.05$ . Die theoretische Nachweiswahrscheinlichkeit für C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> beträgt 0.91, aus dem gemessenen Verhältnis werden die Einlaßverluste mit  $\epsilon_{HO_2} = 0.19 \pm 0.02$  berechnet. Auch dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten und zeigt, daß die Einlaßverluste des chemischen Verstärkers für diese organischen Radikale vernachlässigt werden können. Im Mittel werden die HO<sub>2</sub>-Einlaßverluste daher mit  $18 \pm 3\%$  abgeschätzt.

### 6.1.1 Nachweiseffizienz für $\text{CH}_3\text{COO}_2$

Die Thermolyse von PAN (R 6-1) wurde häufig als Methode zur Kalibration für chemische Verstärker verwendet ( *Hastie et al., 1991* , *Weissenmayer, 1995*, *Cantrell et al., 1996, 1997*). Das in Reaktion R 6-1 gebildete  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  reagiert im chemischen Verstärker mit NO zu  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3$  (R 6-2).



Das dabei gebildete Methylradikal reagiert instantan mit Sauerstoff zu  $\text{CH}_3\text{O}_2$  weiter, deshalb sollte die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  genau so groß sein wie für  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Da die Rückreaktion zu (R 6-1) bei  $120^\circ\text{C}$  vernachlässigbar ist, entspricht die Konzentration von  $\text{CH}_3\text{CO}_3$  (bei Vernachlässigung von Radikalverlusten) der Konzentration von PAN vor der Thermolysezelle. Daher kann die Radikalkalibration auf eine Messung von PAN zurückgeführt werden.

Der Hauptnachteil dieser Quelle ist die hohe Temperatur, bei welcher der PAN-Zerfall stattfindet. Da die Radikalreaktionen temperaturabhängig sind, kann dies zu systematischen Fehlern bei der Bestimmung des Verstärkungsfaktors führen. Ein weiterer Nachteil ist in der Tatsache zu sehen, daß die Kalibration nicht auf dem Kettenträger  $\text{HO}_2$  beruht, sondern auf einem organischen Peroxiradikal, das erst nach einigen Reaktionsschritten in  $\text{HO}_2$  umgewandelt wird. *Hastie et al, 1991* vermerken dazu, daß bei ihren Modellrechnungen die Empfindlichkeit des Detektors für  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  der von  $\text{HO}_2$  entspricht. Dies liegt aber daran, daß die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{O}$  mit NO von ihnen nicht berücksichtigt wurde.

Die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  wurde in dieser Arbeit im Vergleich zur MIESR überprüft. Zur Erzeugung definierter PAN-Konzentrationen wurde in Dodekan gelöstes PAN bei  $-2^\circ\text{C}$  in einen Gasstrom von  $4 \text{ mL(STP) min}^{-1}$  verdampft. Dieser Gasstrom wurde mit einem Fluß von  $1.4 \text{ L(STP)min}^{-1}$  verdünnt. Ein kleiner Teil dieses Flusses ( $130 \text{ mL(STP) min}^{-1}$ ) wurde einem Gaschromatographen (GC-ECD) zur Messung der PAN-Konzentration zugeleitet, der Rest wurde in einem zweiten Verdünnungsschritt auf  $4.6 \text{ L(STP) min}^{-1}$  verdünnt und in einer Thermolysezelle thermisch zerlegt. Die Verdünnungsflüsse wurden volumetrisch mit Hilfe eines automatischen Seifenblasensteigrohrs ("Giliblator") bestimmt, der Fehler der Flußmessung liegt dabei unter 2%. Die Kalibration des Gaschromatographen fand über Photolyse von Aceton und anschließender Umsetzung mit NO zu PAN statt. Bei dieser Vorgehensweise wird NO im

Unterschuß zugegeben und vollständig (>95%) zu PAN umgesetzt. Die Restunsicherheit dieser Kalibration ist unter 5% (A. Volz-Thomas, pers. Mitteilung). Der Fehler der PAN-Konzentration im Strömungsrohr ergibt sich aus den Fehlern der Volumenflüsse sowie der Unsicherheit der PAN-Messung zu 6%.

Die Thermolysezelle bestand aus einem Strömungsrohr von 40 mm Durchmesser und 20 cm Länge. Um die Thermolysezelle befanden sich geregelte Heizungsdrähte, mittels der die Temperatur zwischen 40 und 300°C variiert werden konnte. Die Versuche wurden bei 120°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1-2 und Abbildung 6.1-1 dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde mit der MIESR im Mittel 10% weniger  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  wiedergefunden, als aus der PAN-Messung berechnet wurde. Da die Sammeleffizienz der MIESR besser als 95% ist (Mihelcic et al., 1991), liegt diese Abweichung somit am oberen Rand der kombinierten Fehler der MIESR Messung und der PAN Messung. Sie ist vermutlich auf Verluste von PAN in der Zuleitung beziehungsweise auf Verluste von  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  in der Thermolysezelle zurückzuführen. Bei einer Probe wurde mittels MIESR auch die  $\text{NO}_2$ -Konzentration bestimmt. In dieser Probe (Nr. 3) wurden 290 ppt  $\text{NO}_2$  und 253 ppt  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  gefunden. Die gaschromatographisch gemessene PAN-Konzentration betrug bei dieser Probe 274 ppt. Die im Vergleich dazu höhere  $\text{NO}_2$  Konzentration liegt ebenfalls am Rande des Fehlerintervalls und deutet möglicherweise darauf hin, daß sich im Probengas noch Spuren von  $\text{NO}_2$  aufgrund des langsamen Zerfalls von PAN in der Lösung befanden.

Tabelle 6.1-2: Zusammenfassung der Ergebnisse an der PAN Quelle. Die Werte des chemischen Verstärkers wurden mit der direkt im Anschluß vorgenommenen  $\text{HO}_2$ -Kalibration ausgewertet und sind als ppt  $\text{HO}_2$  angegeben. Der Verstärkungsfaktor betrug dabei 50.

| Nr. | PAN<br>[ppt] | $\text{HO}_2$ ESR<br>[ppt] | $\text{RO}_2$ ESR<br>[ppt] | $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ESR<br>[ppt] | $\text{NO}_2$ ESR<br>[ppt] | $\Delta \text{NO}_2$ CV<br>[ppt] |
|-----|--------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 1   | 156±9        | < 2.5                      | < 2.5                      | 137±7                                 | -                          | 4060±150                         |
| 2   | 196±12       | < 2.5                      | < 2.5                      | 154±8                                 | -                          | 5340±150                         |
| 3   | 274±16       | < 2.5                      | < 2.5                      | 253±13                                | 290±15                     | 7930±200                         |
| 4   | 47±3         | < 2.5                      | < 2.5                      | 45±2.5                                | -                          | 1100±120                         |
| 5   | 90±5         | < 2.5                      | < 2.5                      | 78±4                                  | -                          | 2200±100                         |

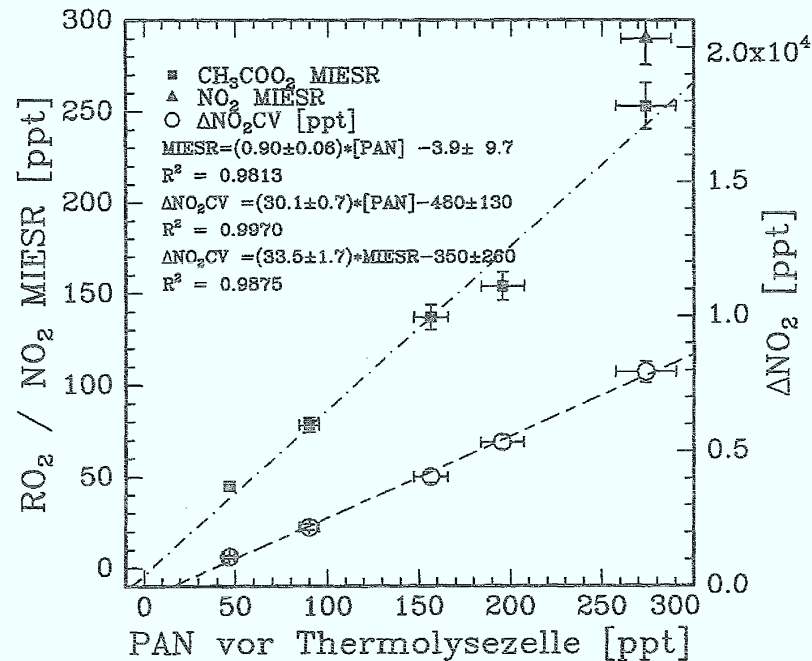


Abbildung 6.1-1: Ergebnis der PAN Messungen. Die MIESR findet im Mittel 90% des PAN als Acetylperoxiradikale wieder. Der Verstärkungsfaktor des chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  ist mit 30 (aus der PAN Konzentration) bzw. 33 (aus der MIESR Messung) deutlich niedriger als der mit der  $\text{HO}_2$  Quelle bestimmte Verstärkungsfaktor

Der Verstärkungsfaktor des chemischen Verstärkers ist deutlich niedriger, als aus den Messungen an der  $\text{HO}_2$ -Quelle bestimmt. Dies ist sehr wahrscheinlich ein Artefakt der hohen Temperatur der PAN-Quelle: Bei der direkt im Anschluß an diese Messungen vorgenommenen  $\text{HO}_2$ -Kalibration, bei der das Strömungsrohr noch warm war, wurde ein Verstärkungsfaktor von 50 festgestellt. Einige Tage zuvor betrug der Verstärkungsfaktor 70. Die hohe Temperatur dieser Quelle führt also mit ziemlicher Sicherheit zu einer systematischen Unterschätzung des Verstärkungsfaktors, vermutlich durch eine Veränderung der  $\text{HO}_2$ -Wandverlusten im Reaktionsvolumen des chemischen Verstärkers, welche die Hauptsenke der Radikale darstellen. Die wichtigste chemische Verlustreaktion, die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{NO}_2$ , verliert mit steigender Temperatur (aufgrund des schnelleren Zerfalls von  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ) an Bedeutung. Dieser Effekt ist sehr wahrscheinlich für jeden experimentellen Aufbau des chemischen Verstärkers verschieden und muß daher separat durch unabhängige Messungen abgesichert werden.

### 6.1.2 Zusammenfassung und Fehlerabschätzung

Die Versuche zur Empfindlichkeit des chemischen Verstärkers für organische Radikale legen den Schluß nahe, daß aufgrund der unterschiedlichen Wandrekombinationskoeffizienten von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  größere Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  als für organische  $\text{RO}_2$  auftreten. Diese  $\text{HO}_2$ -Verluste führen dazu, daß das Signal des in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{O}_2$  nahezu genauso groß ist wie für  $\text{HO}_2$ . Bei der Messung anderer organischer  $\text{RO}_2$  hingegen kommt es auf das Verhältnis von  $\delta_i$  zu  $(1-\epsilon_{\text{HO}_2})$  an: Wenn das Verhältnis nahe bei 1 liegt, ist die effektive Empfindlichkeit des Gerätes für  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  in etwa gleich. Ist das Verhältnis kleiner als 1, ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für organische  $\text{RO}_2$  geringer als die für  $\text{HO}_2$ . Wenn hingegen das Verhältnis über 1 liegt, also die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  größer sind als die  $\text{HO}_2$ -Ausbeute bei der Konversion der  $\text{RO}_2$ , wird die Konzentration der organischen  $\text{RO}_2$  im Vergleich zu  $\text{HO}_2$  überschätzt. Da die Nachweisempfindlichkeit des chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{O}_2$  etwa  $\delta_i = 0.78$  beträgt und für die meisten organischen Radikale unter 1 liegt, führt das hier gefundene  $(1-\epsilon_{\text{HO}_2}) \approx 0.82$  dazu, daß der hier verwendete chemische Verstärker für  $\text{HO}_2$  eine sehr ähnliche Empfindlichkeit für  $\text{HO}_2$  und viele  $\text{RO}_2$  aufweist, was einen Vorteil für atmosphärische Messungen darstellt.

Da die Größe der Einlaßverluste vermutlich sehr vom Aufbau des chemischen Verstärkers abhängt, kann sie für andere Aufbauten durchaus unterschiedlich sein. Daher müssen für atmosphärische Messungen die Einlaßverluste  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  bekannt sein. Die in dieser Arbeit weiterentwickelte Quelle bietet eine einfache Möglichkeit, die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  auch unter Feldbedingungen unabhängig vom Verstärkungsfaktor zu bestimmen.

Die Nachweisgrenze des chemischen Verstärkers ist im wesentlichen durch die Nachweisgrenze und Stabilität des  $\text{NO}_2$ -Detektors bestimmt. Bei einer unterscheidbaren Konzentration von 100 ppt  $\text{NO}_2$  und einem Verstärkungsfaktor von 77 beträgt die Nachweisgrenze des chemischen Verstärkers 1.3 ppt. Die Richtigkeit des Meßwertes hängt von der Richtigkeit der Bestimmung des Verstärkungsfaktors und somit von der Charakterisierung der Radikalquelle ab. Diese ergibt sich aus den MIESR Messungen an Quelle II zu  $\pm 20\%$ , entsprechend groß ist der Fehler der Radikalmessungen. Der Vergleich mit MIESR ergab bis zu  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen von 200 ppt keine offensichtliche Nichtlinearität des chemischen Verstärkers: Die Linearität des Instrumentes ist somit über den bei atmosphärischen Messungen zu erwartenden Konzentrationsbereich gegeben.

Die aus den Labormessungen bestimmten Einlaßverluste und Nachweiseffizienzen sowie der scheinbare Verstärkungsfaktor VF' sind für die untersuchten Radikale in Tabelle 6.1-3 zusammengefaßt. Aus dem Versuch zur  $\text{CH}_3\text{COO}_2$ -Messung kann nicht zwischen den Einlaßverlusten  $\epsilon_{\text{CH}_3\text{COO}_2}$  und der Umwandlungseffizienz  $\delta_{\text{CH}_3\text{COO}_2}$  unterschieden werden. Die Umwandlungseffizienz sollte identisch zu der für  $\text{CH}_3\text{O}_2$  sein. Da für die anderen organischen  $\text{RO}_2$  praktisch keine Einlaßverluste festgestellt wurden, sind Einlaßverluste von  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  unwahrscheinlich. Der niedrige Verstärkungsfaktor ist vermutlich auf die Veränderung der Wandverlusten durch die hohe Temperatur zurückzuführen, bei der diese Versuche durchgeführt wurden.

Tabelle 6.1-3: Zusammenstellung der Nachweiseffizienz des in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verstärkers für verschiedene Radikale. n.u. bedeutet nicht untersucht

| Radikal                                | $\text{HO}_2$   | $\text{CH}_3\text{O}_2$ | $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ | $\text{CH}_3\text{COO}_2$ |
|----------------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| $\epsilon$ [%]                         | $0.18 \pm 0.03$ | $0.0 \pm 0.05$          | $0.0 \pm 0.05$                   | n.u.                      |
| $\delta_i$ [%]                         | 1               | $0.78 \pm 0.05$         | $0.91 \pm 0.05$                  | n.u.                      |
| scheinbarer Verstärkungsfaktor VF' [%] | $77 \pm 7$      | $77 \pm 7$              | $87 \pm 9$                       | 34                        |
| Nachweisgrenze [ppt]                   | 1.3             | 1.3                     | 1.1                              | 2.9                       |
| Richtigkeit                            | 20%             | 20%                     | 20%                              | 20%                       |



## 7 Vergleiche mit den chemischen Verstärkern anderer Gruppen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei internationale Ringversuche durchgeführt, um die von verschiedenen Arbeitsgruppen verwendeten Versionen des chemischen Verstärkers untereinander und mit der Methode der MIESR zu vergleichen. Ziel dieser Versuche war es, Aufschlüsse über die Präzision und Richtigkeit der Peroxiradikalmessung zu erhalten. Der erste Ringversuch (Peroxy Radical InterComparison Exercise, PRICE 1) fand im Rahmen des EU-Projektes OCTA im August 1994 an der Meßstation Schauinsland des Instituts für Chemie der belasteten Atmosphäre statt. Diese Meßstation war Teil des Meßnetzes des EUROTRAC-Forschungsprojektes TOR (Tropospheric Ozone Research). Sie wird im folgenden mit TOR Station bezeichnet. PRICE 1 war als formaler Vergleich organisiert, wobei der Schwerpunkt auf Messungen in der Atmosphäre lag. Während PRICE 1 wurden aber auch die verschiedenen Kalibriermethoden der teilnehmenden Gruppen verglichen. Die Ergebnisse von PRICE 1 sind bereits teilweise in *Volz-Thomas et al., 1996a* veröffentlicht. Um die bei PRICE 1 beobachteten Unstimmigkeiten zu überprüfen, wurde im Rahmen des EU-Projektes PRICE 2 ein weiterer Vergleich organisiert. Ziel dieser Kampagne war es, die Kalibrierverfahren unter Laborbedingungen zu vergleichen, um systematische Abweichungen aufzuklären. Dieser Vergleich fand im Forschungszentrum Jülich statt. Erste Ergebnisse dieses Vergleichs sowie eine vorläufige Interpretation wurden bereits in *Heitlinger et al., 1996* veröffentlicht.

An PRICE 1 waren neben dem ICG-2 das Institut für Umweltphysik der Universität Bremen (im folgenden IUP), das Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz (MPI), das National Center for Atmospheric Research in Boulder, USA (NCAR) und die University of East Anglia in Norwich (UEA) beteiligt. Alle Teilnehmer von PRICE 1 nahmen, mit Ausnahme von NCAR, auch an PRICE 2 teil. Zusätzlich kamen drei Gruppen hinzu: das Umweltinstitut des Forschungszentrums der Europäischen Union in Ispra, (JRC), das Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs des CNRS Orleans (CNRS), sowie das Center for Atmospheric Chemistry der York University in Toronto (York). Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete chemische Verstärker sowie die damit durchgeführten Messungen werden im weiteren Verlauf der Arbeit mit ICG bezeichnet.

Die wesentlichen Parameter, anhand derer die Einlaßsysteme der verschiedenen chemischen Verstärker unterschieden werden können, sind der Radius  $r$  des Einlaßsystems, die Transportzeit  $t_0$  der Luft zwischen der Ansaugöffnung und der Zugabe der Reaktionsgase NO und CO, die Zeitspanne  $t_R$ , in der die Verstärkungsreaktionen stattfinden, sowie die Transportzeit  $t_T$  der Luft zum NO<sub>2</sub>-Detektor. Die Parameter der an PRICE 1 teilnehmenden Instrumente sind in Tabelle 7.1-1 mit den jeweils verwendeten Konzentrationen von NO und CO zusammengefaßt. Aus der NO-Konzentration wurde die theoretische Nachweiseffizienz des jeweiligen Instrumentes für CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>,  $\delta_{CH_3O_2}$ , abgeschätzt. Die möglichen Einlaßverluste  $\epsilon$  der verschiedenen Aufbauten wurden nach Gleichung (4-8) abgeschätzt. In Tabelle 7.1-2 sind die entsprechenden Instrumentparameter für die an PRICE 2 teilnehmenden Instrumente angegeben.

Tabelle 7.1-1: Instrumentparameter der an PRICE 1 teilnehmenden chemischen Verstärker

|      | $r$<br>[cm] | Fluß<br>[L(STP)min <sup>-1</sup> ] | $t_0$<br>[s] | $t_R$<br>[s] | $t_T$<br>[s] | $\epsilon$<br>[] | Einlaß-<br>material | Reaktor-<br>material | CO<br>[%] | NO<br>[ppm] | $\delta_{CH_3O_2}$<br>ber.<br>[] | Dauer<br>ON/OFF<br>[s] |
|------|-------------|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|---------------------|----------------------|-----------|-------------|----------------------------------|------------------------|
| ICG  | 0.35        | 1.4                                | 0.05         | 1.5          | 6.5          | 0.47             | Glas                | Edelstahl            | 10        | 4           | 0.82                             | 30/30                  |
| IUP  | 0.2         | 2                                  | 0.02         | 0.55         | 9.5          | 0.58             | PFA                 | PFA                  | 9         | 3           | 0.78                             | 30/30                  |
| MPI  | 0.6         | 2                                  | 0.14         | 1            | 0            | 0.44             | Silikon             | Silikon              | 6         | 3           | 0.82                             | 30/30                  |
| NCAR | 0.75        | 2                                  | 0.53         | 15           | 0            | 0.76             | Glas                | Glas                 | 9         | 3           | 0.82                             | 300/300                |
| UEA  | 0.5         | 2                                  | 0.28         | 0.25         | 14.8         | 0.82             | Glas                | Glas                 | 5 / 9     | 3           | 0.82                             | 30/30                  |

Tabelle 7.1-2: Instrumentparameter der an PRICE 2 teilnehmenden chemischen Verstärker

|      | $R$<br>[cm] | Fluß<br>[L(STP)min <sup>-1</sup> ] | $t_0$<br>[s] | $t_R$<br>[s] | $t_T$<br>[s] | $\epsilon$<br>[] | Einlaß-<br>material | Reaktor-<br>material | CO<br>[%] | NO<br>[ppm] | $\delta_{CH_3O_2}$<br>ber.<br>[] | Dauer<br>ON/OFF<br>[s] |
|------|-------------|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|---------------------|----------------------|-----------|-------------|----------------------------------|------------------------|
| CNRS | 0.5         | 1.4                                | 0.07         | 0.5          | 5.5          | 0.34             | Glas                | Glas                 | 0.08      | 3           | 0.82                             | 30/30                  |
| ICG  | 0.35        | 1.4                                | 0.05         | 1.5          | 6.5          | 0.47             | Glas                | Edelstahl            | 10        | 4           | 0.78                             | 30/30                  |
| IUP  | 0.3         | 2                                  | 0.02         | 0.33         | 3.67         | 0.25             | Glas                | Glas                 | 8         | 3           | 0.82                             | 30/30                  |
| JRC  | 0.3         | 2                                  | 0.02         | 0.33         | 3.67         | 0.25             | Glas                | Glas                 | 8         | 3           | 0.82                             | 30/30                  |
| MPI  | 0.2         | 2                                  | 0.02         | 2.4          | 0            | 0.44             | Teflon              | Teflon               | 6         | 3           | 0.82                             | 30/30                  |
| UEA  | 0.8         | 2                                  | 0.54         | 1            | 5            | 0.72             | Glas                | Glas                 | 7         | 3           | 0.82                             | 30/30                  |
| York | 0.3         | 1.6                                | 0.03         | 0.5          | 3.5          | 0.42             | PFA                 | PFA                  | 4         | 2           | 0.87                             | 30/30                  |

Zur Bestimmung des  $O_x$ -Hintergrundes wurde von den meisten Gruppen die auch in dieser Arbeit gewählte Methode, der Tausch von CO und  $N_2$  im Wechsel vor und hinter der Reaktionszone, verwendet. Von MPI wurde das CO durch synthetische Luft ersetzt, während NCAR das von *Cantrell und Stedman, 1982* vorgeschlagenen Verfahren, das einfache Ersetzen von CO durch  $N_2$  vor der Reaktionszone, verwendete. Von York wurde das von *Hastie et al., 1991* vorgeschlagene Verfahren, das einfache Verlagern des CO-Zugabepunktes verwendet.

Im folgenden werden zuerst die bei beiden Vergleichen durchgeführten  $NO_2$ -Kalibrationen gezeigt, danach die Ergebnisse des Laborvergleichs der  $HO_2$ -Kalibration. Anschließend werden die Ergebnisse der während der atmosphärischen Messungen durchgeführten Vergleichskalibration und schließlich die Ergebnisse der atmosphärischen Messungen gezeigt.

## 7.1 Ergebnisse der $NO_2$ -Kalibration

Abbildung 7.1-1 zeigt das Ergebnis der während PRICE 1 durchgeführten  $NO_2$ -Kalibration. Die  $NO_2$  Konzentration wurde durch dynamische Verdünnung eines  $NO_2$ -Standards (BOC 81667, 8.1 ppm  $NO_2$  in synthetischer Luft) mit synthetischer Luft hergestellt und mit dem  $NO_2$ -Detektor der TOR-Station überprüft. Gezeigt ist das Verhältnis der gemessenen zur (aus der Verdünnung berechneter)  $NO_2$ -Konzentration als Funktion der  $NO_2$ -Konzentration. Während drei Gruppen die vorgegebenen Konzentrationen recht gut (innerhalb von ca. 20%) wiederfinden, werden die niedrigen Konzentrationen von IUP und MPI um bis zu einem Faktor 5 unterschätzt. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Behandlung der Nichtlinearität des  $NO_2$ -Detektors: ICG und NCAR führten eine Mehrpunktkalibration durch und verwendeten eine nichtlineare Responsefunktion (ICG) beziehungsweise eine polynomische Formel (NCAR). UEA führte ebenfalls eine Mehrpunktkalibration durch und addierte zusätzlich eine konstante Menge an  $NO_2$  zum Meßgas, um immer im linearen Bereich des Detektors zu arbeiten. MPI und IUP hingegen addierten eine konstante Menge an  $NO_2$  zum Meßgas, führten aber nur eine Einpunktkalibration durch. Um die Unstimmigkeiten in der  $NO_2$  Kalibration zu beseitigen, wurden die Daten aller Gruppen entsprechend dieser gemeinsamen  $NO_2$  Kalibration unter

Berücksichtigung der Nichtlinearitäten ausgewertet. Alle Daten, die im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt werden, sind entsprechend dieser Kalibration korrigiert.

Aus Abbildung 7.1-1 geht hervor, daß die Abweichungen im Bereich unter 10 ppb auch nach der Korrektur bei ICG und MPI noch etwa bei 20% liegen. Dies deutet darauf hin, daß die nichtlineare Ausgleichsfunktion diesen Bereich nicht für alle Geräte hinreichend genau beschreibt.

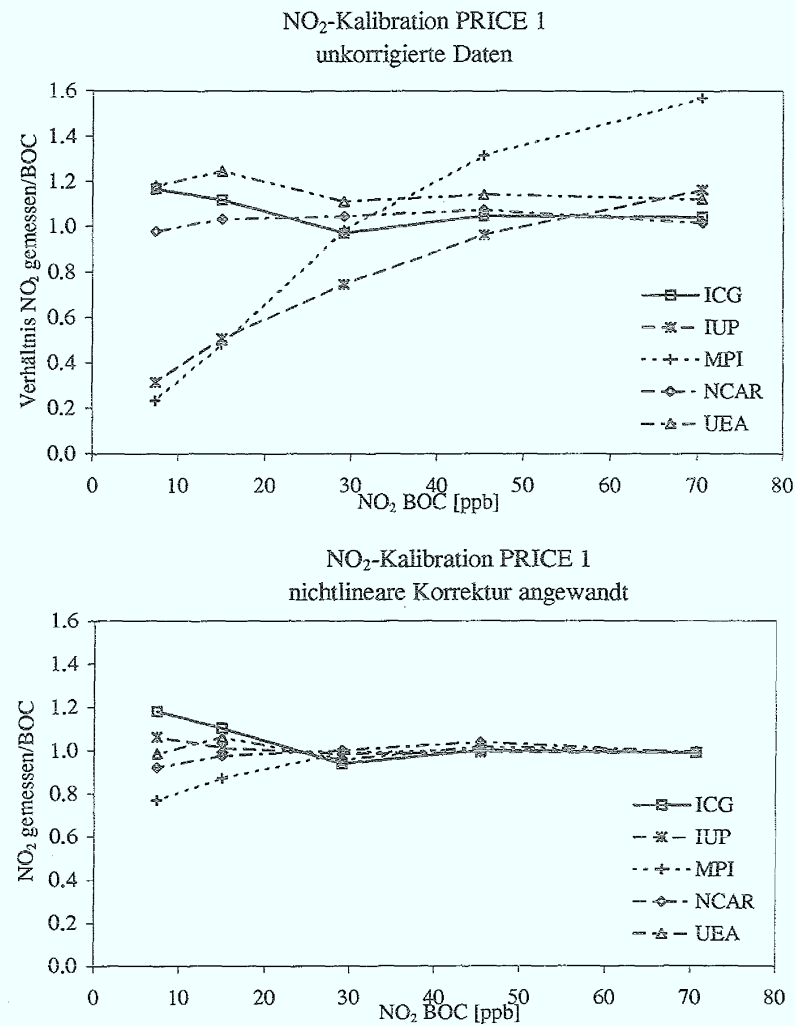


Abbildung 7.1-1: Ergebnisse der während PRICE 1 durchgeführten NO<sub>2</sub>-Kalibration. Dargestellt ist das Verhältnis der gemessenen zur vorgegebenen NO<sub>2</sub>-Konzentration als Funktion der NO<sub>2</sub>-Konzentration. Die vorgegebene Konzentration wurde mittels dynamischer Verdünnung eines NO<sub>2</sub>-Standards (BOC 81667, 8.1 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft) mit synthetischer Luft hergestellt und mit einem Chemolumineszenzdetektor überprüft, der wiederum mittels Gasphasenitration eines NO-Standards kalibriert wurde. Das obere Bild zeigt die Daten mit der Auswertung der einzelnen Gruppen, das untere Bild zeigt die Daten nach Anwendung der in Kapitel 4 beschriebenen nichtlinearen Korrekturfunktion auf die Rohdaten.

Die Ergebnisse der während PRICE 2 durchgeführten  $\text{NO}_2$ -Kalibration sind in Abbildung 7.1-2 dargestellt. Auch hier zeigen die  $\text{NO}_2$ -Detektoren von zwei neu hinzugekommenen Gruppen (CNRS und JRC) eine deutliche Nichtlinearität. Die systematische Abweichung von UEA ist wahrscheinlich auf die Verwendung von Permeationsquellen zur Kalibration von  $\text{NO}_2$  zurückzuführen: Da die Permeationsquellen während des Transportes nach Jülich nicht thermostatisiert und mit  $\text{N}_2$  gespült wurden, hatte sich offensichtlich die Permeationsrate geändert. Um die Unstimmigkeiten zu beseitigen, wurde im weiteren Verlauf der Messungen von allen Gruppen das  $\text{NO}_2$ -Kalibriersystem des ICG-2 verwendet. Zur Berücksichtigung der Nichtlinearität wurden täglich 5-Punkt-Kalibrierungen der  $\text{NO}_2$ -Detektoren durchgeführt.

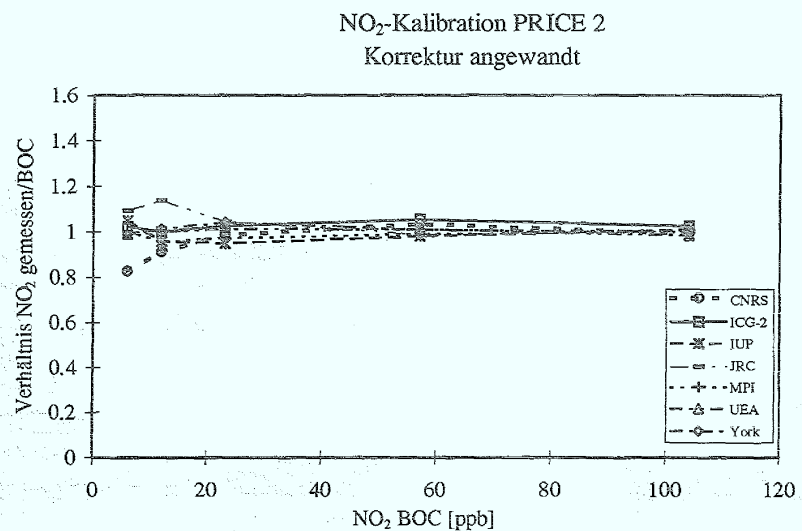
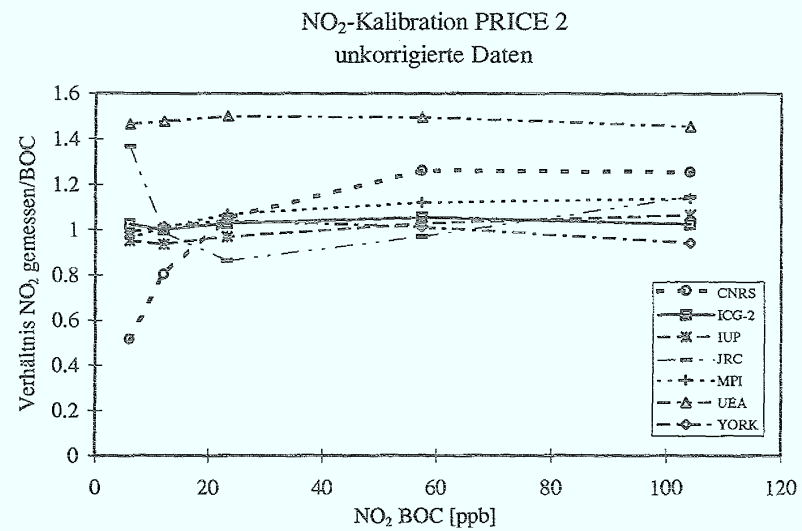


Abbildung 7.1-2: Ergebnis der während PRICE 2 durchgeführten NO<sub>2</sub>-Kalibration. Gezeigt ist das Verhältnis der gemessenen zur aus dem Standard berechneten NO<sub>2</sub>-Konzentration als Funktion der Konzentration. Die vorgegebene Konzentration wurde mittels dynamischer Verdünnung eines NO<sub>2</sub>-Standards (BOC 112 119, 8.2 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft) mit synthetischer Luft hergestellt und mit einem Chemolumineszenzdetektor überprüft, der wiederum mittels Gasphasentitration eines NO-Standards kalibriert wurde. Das obere Bild zeigt die Meßwerte, bezogen auf die eigene Kalibration der Gruppen, das untere Bild die Meßwerte nach Beziehung der Kalibration auf den NO<sub>2</sub>-Standard des ICG.

## 7.2 Ergebnisse des Kalibrationsvergleichs PRICE 2

Der Vergleich der von verschiedenen Gruppen eingesetzten Kalibrationsverfahren PRICE 2 wurde im Rahmen dieser Arbeit vorbereitet und durchgeführt. Zur Vorbereitung der Vergleichsmessungen wurden für alle chemischen Verstärker identische Teflonadapter entwickelt, mit denen die Einlaßteile der verschiedenen Instrumente an die Radikalquellen gekoppelt wurden. Der Durchmesser der Einlaßöffnung der chemischen Verstärker wurde auf maximal 6 mm begrenzt. Der Abstand von der Einlaßöffnung diese Adapters bis zum Zugabepunkt der Reaktionsgase war jeder Gruppe freigestellt. Jede Gruppe verwendete diesen Adapter nicht nur bei der Messung der Radikalquellen, sondern auch bei der Radikalkalibrierung des Instrumentes an der eigenen Quelle. Dadurch wurde sichergestellt, daß der Einfluß des Einlaßsystems in der Radikalkalibration berücksichtigt wurde.

Tabelle 7.2-1 gibt einen Überblick über die von den an PRICE 2 beteiligten Gruppen verwendeten Kalibrationsverfahren.

Tabelle 7.2-1: Von den Teilnehmern am Laborvergleich PRICE 2 verwendete Kalibrationsverfahren

| Gruppe                   | Radikalkalibration                                  | Bemerkungen                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CNRS Orleans             | Photolyse von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{O}_2$ | wegen technischer Probleme mit der eigenen $\text{HO}_2$ -Quelle wurde die Quelle von JRC verwendet; Verstärkungsfaktor während der Kampagne war doppelt so hoch wie vor oder nach der Kampagne             |
| IUP <sup>*</sup> Bremen  | Photolyse von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{O}_2$ | Aufbau der $\text{HO}_2$ -Quelle ähnlich wie bei ICG-2, Variation der $\text{HO}_2$ Konzentration durch Variation des Abstandes Lampe/Strömungsrohr                                                         |
| JRC Ispra                | Photolyse von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{O}_2$ | Aufbau von $\text{HO}_2$ -Quelle und Verstärker identisch zu IUP; Probleme mit $\text{NO}_2$ -Detektor. Nachauswertung der Daten führte zu Änderungen von 30-60% im Vergleich zur ursprünglichen Auswertung |
| MPI <sup>*</sup> Mainz   | Photolyse von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{O}_2$ | Aufbau der $\text{HO}_2$ -Quelle ähnlich wie bei IUP, allerdings keine Zugabe von $\text{CO}$ , Variation der $\text{HO}_2$ -Konzentration durch Variation der Wasserkonzentration                          |
| UEA <sup>*</sup> Norwich | Photolyse von $\text{CH}_3\text{I}$                 | Quelle wurde zum Vergleich verwendet; $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Signal war innerhalb 5 % stabil                                                                                                              |
| York Toronto             | Photolyse von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{O}_2$ | wegen technischer Probleme mit der eigenen $\text{HO}_2$ -Quelle wurde die Quelle von MPI verwendet                                                                                                         |

\*: Diese Gruppen waren auch Teilnehmer des Außenluftvergleichs PRICE 1

Bei den Vergleichsmessungen waren sämtliche chemischen Verstärker mit den Kalibrationsvorrichtungen in demselben Labor untergebracht. Für alle Gruppen wurde eine zentrale Gasversorgung für die Gase  $N_2$ , CO und synthetische Luft installiert. Zur Datenauswertung und Analyse wurde ein separater Raum zur Verfügung gestellt. Jeder Gruppe stand pro Konzentration eine Meßzeit von etwa 30 Minuten für die Messung an der Kalibrationsvorrichtung zur Verfügung. Vor und nach jeder Gruppe wurde die Stabilität der Radikalkonzentration vom jeweiligen Betreiber überprüft. Die  $HO_2$ -Quelle des ICG-2 sowie die  $CH_3O_2$ -Quelle von UEA wurden parallel in Betrieb genommen und von jeweils unterschiedlichen Gruppen gemessen.

#### 7.2.1 Ergebnisse der $HO_2$ -Kalibration

Bei den Vergleichsmessungen wurde die  $HO_2$ -Quelle II nacheinander von den verschiedenen chemischen Verstärkern gemessen. Zwischen den verschiedenen chemischen Verstärkern wurde die Stabilität der Quelle mit dem in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verstärker überprüft. Bei einem Meßwert wurden dabei Unterschiede bis zu 15% festgestellt, bei den anderen Messungen war die Stabilität der Quelle besser als 10%. In Abbildung 7.2-3 sind die mit dem chemischen Verstärker gemessenen  $\Delta[NO_2]$ -Signale gegen die berechneten  $HO_2$ -Konzentrationen aufgetragen. Lineare Regression ergibt eine Steigung  $77 \pm 4$  und einen leicht negativen Achsenabschnitt von  $800 \pm 400$  ppt  $NO_2$ . Da dieser Achsenabschnitt innerhalb von  $2\sigma$  nicht signifikant ist, wurde zur Auswertung eine Regression durch den Ursprung durchgeführt. Daraus ergab sich ein mittlerer Verstärkungsfaktor von  $70 \pm 4$ . Mit diesem Verstärkungsfaktor wurden die gemessenen  $\Delta[NO_2]$  Signale in  $HO_2$ -Konzentrationen umgerechnet.

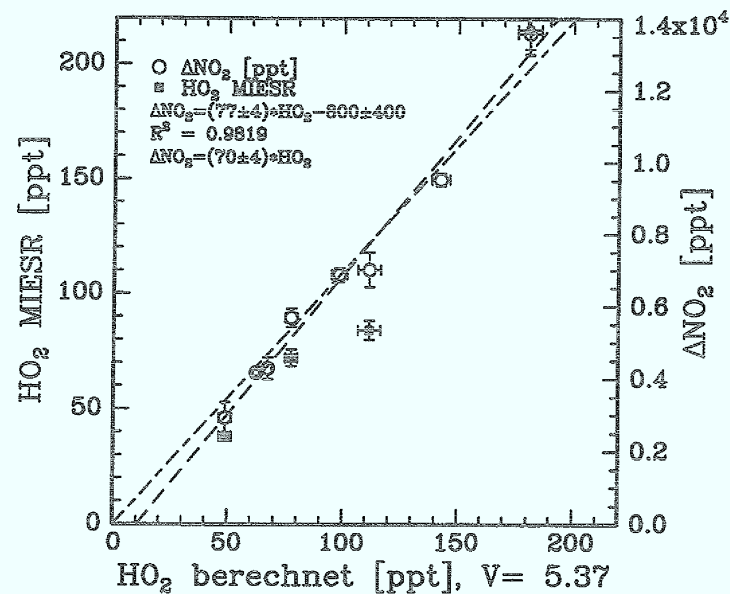


Abbildung 7.2-3: Ergebnis der Messungen des in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verstärkers an der  $HO_2$  Quelle. Aus der Steigung der durch den Ursprung gelegten Geraden wurde ein mittlerer Verstärkungsfaktor von  $70 \pm 4$  bestimmt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Meßwerte der MIESR gezeigt.

Die Ergebnisse der Messungen aller Gruppen sind in Tabelle 7.2-2 zusammengefaßt. In Abbildung 7.2-1 sind die Messungen der chemischen Verstärker<sup>1</sup> an der  $HO_2$ -Quelle gegen den berechneten Wert aufgetragen. In Abbildung 7.2-2 sind die Meßwerte der chemischen Verstärker gegen die mittels MIESR bestimmte  $HO_2$ -Konzentration aufgetragen. Zur Verdeutlichung der Stabilität der  $HO_2$ -Quelle II während der Messungen sind die Meßwerte des chemischen Verstärkers des ICG zusammen mit den Messungen der andern chemischen Verstärker an der  $HO_2$  Quelle dargestellt.

<sup>1</sup> Beim ersten Versuch mit dieser Quelle traten bei einigen chemischen Verstärkern Probleme auf, die durch einen leichten Überdruck aus der Anströmung der Quelle resultierten. Die Anströmung wurde an den folgenden Tagen geändert und die Messungen des ersten Tages wurden verworfen.

Tabelle 7.2-2: Zusammenfassung aller Meßwerte an der HO<sub>2</sub> Quelle während PRICE 2.

| HO <sub>2</sub> ber.<br>[ppt] | HO <sub>2</sub> MIESR<br>[ppt] | HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> MIESR<br>[ppt] | CNRS<br>[ppt] | ICG<br>[ppt] | IUP<br>[ppt] | JRC<br>[ppt] | MPI<br>[ppt] | UEA<br>[ppt] | York<br>[ppt] |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 49±5                          | 38±2.5                         | 38±2.5                                           | 28±1          | 42±6         | 41±3         | -            | 32±3         | 44±1         | 51±5          |
| 62±5                          | -                              | -                                                | 37±1          | 60±2         | 49±3         | 40±3         | 42±3         | 62±1         | 65±1          |
| 67±5                          | -                              | -                                                | 37±1          | 61±4         | 60±3         | 50±3         | 46±3         | 55±1         | 77±1          |
| 77±5                          | 72±4                           | 80±5                                             | 49±1          | 81±4         | 69±3         | 60±3         | 57±3         | 80±1         | 77±1          |
| 98±5                          | -                              | -                                                | 56±4          | 98±3         | 81±4         | 79±2         | 56±4         | 99±1         | 85±1          |
| 111±5                         | 84±4                           | 89±5                                             | 60±3          | 100±7        | 82±4         | 83±3         | 76±5         | 113±1        | 88±1          |
| 142±5                         | -                              | -                                                | 80±2          | 136±3        | 104±5        | 113±3        | 91±5         | 132±1        | 117±1         |
| 181±5                         | 215±5                          | 235±5                                            | 99±1          | 194±6        | 165±5        | 149±4        | 140±5        | 174±1        | 163±3         |

Beim Vergleich der Meßwerte mit MIESR fällt auf, daß die Meßwerte der chemischen Verstärker zur hohen Konzentration von über 200 ppt hin einknicken. Dieser MIESR-Meßwert liegt oberhalb des berechneten Wertes, in dieser Probe wurden neben HO<sub>2</sub> auch 20 ppt RO<sub>2</sub> gefunden. Dies deutet auf Verunreinigungen der Luft hin. Die beste Übereinstimmung zu den MIESR-Messungen wiederum die Meßwerte von IUP. Die Meßwerte von MPI liegen 10-20% unterhalb der MIESR Messungen. Zwei Meßwerte von UEA liegen um 12-15% über den MIESR Messungen, ein weiterer Wert liegt um mehr als 30% über dem Meßwert der MIESR.

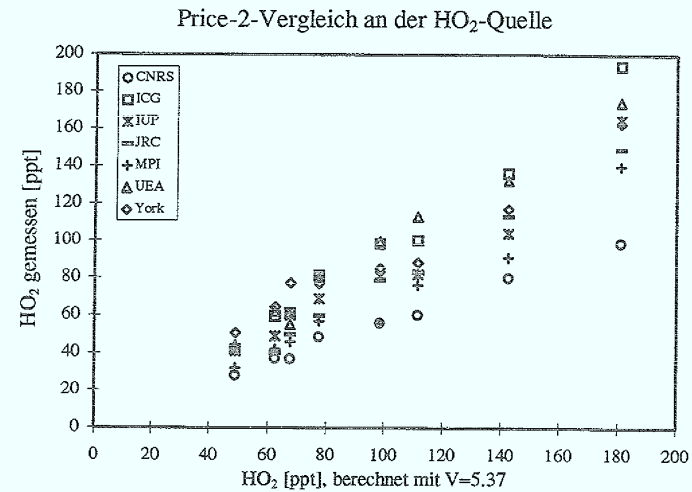


Abbildung 7.2-1: Messungen aller Gruppen an der HO<sub>2</sub>-Quelle. Die theoretischen Werte wurden mit einem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von V= 5.37 berechnet.

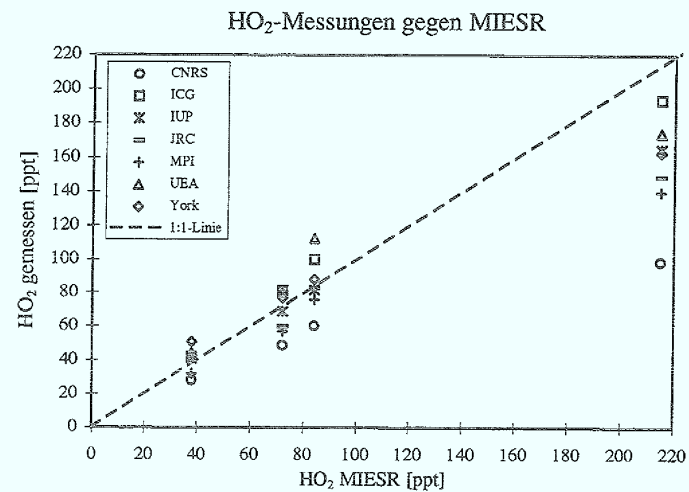


Abbildung 7.2-2: Auftragung der Messungen der chemischen Verstärker gegen die mittels MIESR bestimmte HO<sub>2</sub>-Konzentration.

### 7.2.1.1 Bestimmung der Einlaßverluste

Wie vorne beschrieben, kann die HO<sub>2</sub>-Quelle dazu verwendet werden, gleiche Mengen an HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> zu erzeugen. Aus dem Verhältnis der gemessenen Signale der chemischen Verstärker bei der Messung von HO<sub>2</sub> und der Messung von (HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) kann das Verhältnis der HO<sub>2</sub>-Einlaßverluste zur Umwandlungseffizienz des RO<sub>2</sub> bestimmt werden ( s. Kapitel 6. Gleichung (6-4). Dies wurde während PRICE 2 bei zwei verschiedenen Radikalkonzentrationen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7.2-3 zusammengefaßt. Die Einlaßverluste der chemischen Verstärker können durch einfaches Umformen aus Gleichung (6-4) gewonnen werden:

$$(7-1) \quad \mathfrak{R} = \frac{(1 - \varepsilon_{\text{CH}_3\text{O}_2}) \cdot \delta_{\text{CH}_3\text{O}_2}}{(1 - \varepsilon_{\text{HO}_2})} \Rightarrow \varepsilon_{\text{HO}_2} = 1 - \frac{(1 - \varepsilon_{\text{RO}_2}) \cdot \delta_i}{\mathfrak{R}}$$

Mit der Näherung  $\varepsilon_{\text{RO}_2} \cong 0$  kann damit  $\varepsilon_{\text{HO}_2}$  aus den in Tabelle 7.2-3 angegebene Meßwerten berechnet werden nach

$$(7-2) \quad \varepsilon_{\text{HO}_2} = 1 - \frac{\delta_i}{\mathfrak{R}}$$

Die Näherung  $\varepsilon_{\text{CH}_3\text{O}_2} \cong 0$  führt zu einer Unterschätzung der Einlaßverluste für HO<sub>2</sub>, wie die in Kapitel 6 gezeigten Messungen belegen, ist diese Unterschätzung jedoch vernachlässigbar. Das so bestimmte  $\varepsilon$  enthält jedoch auch die Verlustprozesse in der Quelle. Da die Verlustprozesse für HO<sub>2</sub> in der Quelle und im Einlaß des chemischen Verstärkers nacheinander ablaufen, können sie als Produkt geschrieben werden:

$$(7-3) \quad 1 - \varepsilon_{\text{HO}_2} = (1 - \varepsilon^{\text{Quelle}}) \cdot (1 - \varepsilon^{\text{CV}})$$

Gleichung (7-2) wird daher erweitert zu (7-4):

$$(7-4) \quad \varepsilon^{\text{CV}} = 1 - \frac{\frac{\delta_i}{\mathfrak{R}}}{(1 - \varepsilon^{\text{Quelle}})}$$

Tabelle 7.2-3: Bestimmung der relativen Empfindlichkeit für HO<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> an der HO<sub>2</sub>-Quelle während PRICE 2. Aus dem Verhältnis von  $\delta_i/(1-\epsilon)$  wurden für jedes Instrument mit der theoretischen Nachweiswahrscheinlichkeit für CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> der Parameter  $\epsilon$  bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen NO-Konzentrationen ist die theoretische Nachweiseffizienz  $\delta_i$  für jedes Instrument unterschiedlich.

| Gruppe | $\Sigma\text{HO}_2+\text{RO}_2$ ber.<br>[ppt] | Meßwert<br>HO <sub>2</sub> +RO <sub>2</sub> [ppt] | Meßwert<br>HO <sub>2</sub> [ppt] | $\frac{(1-\epsilon_{\text{CH}_3\text{O}_2}) \cdot \delta_{\text{CH}_3\text{O}_2}}{(1-\epsilon_{\text{HO}_2})}$<br>(%), [] |
|--------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CNRS   | 181±5                                         | 105±1                                             | 99±1                             | 1.12                                                                                                                      |
| CNRS   | 77±5                                          | 51±1                                              | 49±1                             | 1.08                                                                                                                      |
| ICG    | 181±5                                         | 194±6                                             | 194±6                            | 1.00                                                                                                                      |
| ICG    | 77±5                                          | 81±4                                              | 81±4                             | 1.00                                                                                                                      |
| IUP    | 181±5                                         | 170±5                                             | 165±5                            | 1.06                                                                                                                      |
| IUP    | 77±5                                          | 70±3                                              | 69±3                             | 1.03                                                                                                                      |
| JRC    | 181±5                                         | 195±4                                             | 149±4                            | 1.62                                                                                                                      |
| JRC    | 77±5                                          | 75±2                                              | 60±3                             | 1.50                                                                                                                      |
| MPI    | 181±5                                         | 147±5                                             | 140±5                            | 1.09                                                                                                                      |
| MPI    | 77±5                                          | 62±3                                              | 57±3                             | 1.18                                                                                                                      |
| UEA    | 181±5                                         | 226±1                                             | 174±1                            | 1.60                                                                                                                      |
| UEA    | 77±5                                          | 107±1                                             | 80±1                             | 1.68                                                                                                                      |
| York   | 181±5                                         | 181±2                                             | 163±3                            | 1.22                                                                                                                      |
| York   | 77±5                                          | 86±3                                              | 77±1                             | 1.23                                                                                                                      |

Aus dem Verhältnis der MIESR Messungen der HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> Konzentration wurde  $\epsilon^{\text{Quelle}}$  für die hier gezeigten Versuche mit  $7 \pm 3\%$  abgeschätzt. (s. Kapitel 6, Tabelle 6.1-1). Mit diesem Wert wurden die HO<sub>2</sub>-Einlaßverluste für die verschiedenen Instrumente nach Gleichung (7-4) berechnet. Die so berechneten Werte für  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  sind, zusammen mit den aus den Messungen der Instrumente an der HO<sub>2</sub>-Quelle bestimmten Regressionsparametern, in Tabelle 7.2-4 zusammengefaßt. Die Verstärkungsfaktoren der Gruppen wurden aus der Steigung der durch den Ursprung gezwungenen Regressionsgeraden bestimmt. Zum Vergleich sind die aus der eigenen Kalibration der Gruppen bestimmten Verstärkungsfaktoren angegeben. Wie aus Tabelle 7.2-4 hervorgeht, ist  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  bei allen Instrumenten (mit Ausnahme von JRC) kleiner als  $\epsilon_{\text{Geometrie}}$ , das heißt, die HO<sub>2</sub>-Einlaßverluste sind immer kleiner als die aus der Geometrie abgeschätzten.

Tabelle 7.2-4: Zusammenfassung der Regressionsparameter aus den Messungen an der HO<sub>2</sub>-Quelle. Zusätzlich sind die von den Gruppen verwendeten Verstärkungsfaktoren angegeben. Fehlerangaben sind 1  $\sigma$ .

|                                       | CNRS      | ICG       | IUP       | JRC       | MPI       | UEA       | York      |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Steigung HO <sub>2</sub>              | 0.53±0.02 | 1.09±0.05 | 0.87±0.07 | 0.88±0.03 | 0.78±0.06 | 0.98±0.04 | 0.78±0.06 |
| Achsenabschnitt HO <sub>2</sub>       | 3.3±1.9   | -11.4±5.6 | -4.9±7.7  | -11.1±3.1 | -9.1±6.2  | -1.5±4.7  | 13.5±6.7  |
| R <sup>2</sup>                        | 0.9913    | 0.9819    | 0.9473    | 0.9935    | 0.9566    | 0.9839    | 0.9486    |
| Steigung HO <sub>2</sub> Ursprung     | 0.56±0.01 | 1.00±0.01 | 0.83±0.02 | 0.79±0.02 | 0.70±0.02 | 0.96±0.02 | 0.89±0.03 |
| R <sup>2</sup>                        | 0.9884    | 0.9887    | 0.9451    | 0.9811    | 0.9474    | 0.9835    | 0.9151    |
| $\delta_{\text{CH}_3\text{O}_2}$ ber. | 0.82      | 0.78      | 0.82      | 0.82      | 0.82      | 0.82      | 0.87      |
| $\epsilon_{\text{HO}_2}$              | 0.21±0.04 | 0.17±0.06 | 0.15±0.06 | 0.43±0.03 | 0.22±0.05 | 0.46±0.03 | 0.23±0.04 |
| $\epsilon$ aus Geometrie              | 0.34      | 0.47      | 0.25      | 0.25      | 0.44      | 0.72      | 0.42      |
| VF eigene Kalibration                 | 220±7     | 70±4      | 215±7     | 121±10    | 97±7      | 229±16    | 127±6     |
| VF aus HO <sub>2</sub> -Quelle        | 123±7     | 70±4      | 178±9     | 96±8      | 68±7      | 220±16    | 113±7     |
| $\frac{\text{VF}}{(1-\epsilon)}$      | 156±14    | 84±6      | 211±18    | 168±13    | 87±7      | 406±20    | 148±10    |

Von allen Gruppen wird die berechnete HO<sub>2</sub>-Konzentration unterschätzt. Dies ist zumindest teilweise auf die Konstanz der Quelle ( $\pm 20\%$ ) zurückzuführen. Die Abweichungen zwischen den Messungen der verschiedenen Gruppen sind jedoch erheblich größer, als die Stabilität der Quelle erwarten läßt. Diese Abweichungen sind teilweise auf technische Probleme einzelner Gruppen zurückzuführen: CNRS und York hatten technische Probleme mit der eigenen Kalibrationsvorrichtung und verwendeten zur Radikalkalibration die Kalibrationsvorrichtung anderer Gruppen. Der so für CNRS bestimmte Verstärkungsfaktor war doppelt so hoch wie der von CNRS bei Messungen vor und nach der PRICE 2 Kampagne mit der eigenen HO<sub>2</sub>-Quelle bestimmte (*Laverdet, pers. Mitteilung*). Die Gruppe von JRC hatte schwerwiegende technische Probleme mit dem NO<sub>2</sub>-Detektor, die während der Kampagne nicht behoben wurden. Eine Nachauswertung der Daten nach der Kampagne führte zu Änderungen in den Radikalkonzentrationen zwischen 30 und 60%. Dies muß daher als die Unsicherheit in den Messungen von JRC betrachtet werden.

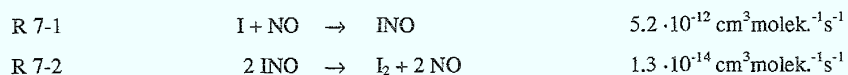
Die Messungen von IUP liegen im Mittel etwa 20% unterhalb des berechneten Wertes, sind aber in recht guter Übereinstimmung mit den Messungen der MIESR. Die Messungen von MPI liegen deutlicher unterhalb des berechneten Wertes als die Meßwerte von IUP. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß von MPI in der eigenen HO<sub>2</sub>-Quelle kein

CO zugegeben wurde: Eine MIESR-Messung an der Quelle von MPI ergab (bei einem berechneten Wert von 26 ppt HO<sub>2</sub> + 26 ppt OH) 26 ppt HO<sub>2</sub> und 15 ppt RO<sub>2</sub>. Da die Effizienz des chemischen Verstärkers von MPI für diese RO<sub>2</sub> unbekannt ist, kann dies zu einer fehlerhaften Bestimmung des Verstärkungsfaktors führen. Zudem sind die Einlaßverluste des chemischen Verstärkers für HO<sub>2</sub> und OH sehr wahrscheinlich unterschiedlich, was ebenfalls zu systematischen Abweichungen bei der Bestimmung des Verstärkungsfaktors führt. Interessanterweise stimmen die Messungen von York, die zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors ebenfalls die Quelle von MPI verwendeten, besser mit den berechneten Werten überein als die Messungen von MPI. Die Messungen von UEA stimmen am besten mit den berechneten Werten überein, allerdings wurden für dieses Instrument Einlaßverluste von HO<sub>2</sub> in der Größenordnung von 50% festgestellt. Werden diese Verluste bei der Bestimmung des Verstärkungsfaktors berücksichtigt, ergibt sich eine Abweichung zum von UEA bestimmten Verstärkungsfaktor um nahezu einen Faktor 2. Der so berechnete Verstärkungsfaktor ist mit etwa 400 sehr hoch, aber noch innerhalb dessen, was Modellrechnungen für einen Reaktor ohne Wandverluste ergeben (*Cantrell et al., 1993*). Der Grund für die systematische Abweichung ist die Überschätzung der Radikalkonzentrationen der Quelle von UEA. Die Messungen an dieser Quelle, die auf der Photolyse von CH<sub>3</sub>I beruht (*Clemmitshaw et al., 1997*) werden im folgenden Abschnitt gezeigt.

### 7.2.2 Ergebnisse der Messungen an der CH<sub>3</sub>I-Quelle

Die zweite verwendete Quelle zur Erzeugung von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> beruht auf der Photolyse von CH<sub>3</sub>I in synthetischer Luft bei 254 nm (Clemishaw *et al.*, 1997). Die Konzentration von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ist bestimmt durch die Konzentration von CH<sub>3</sub>I sowie die Photolyserate von CH<sub>3</sub>I, J(CH<sub>3</sub>I) in der Kammer. Zur Messung der Photolyserate wird die Absorption von CH<sub>3</sub>I bei 265 nm ausgenutzt. Dazu wird die Photolysekammer mit einigen 100 ppm CH<sub>3</sub>I befüllt und die Abnahme der optischen Dichte mit der Zeit verfolgt. Bei der Radikalkalibration werden deutlich niedrigere Konzentrationen von CH<sub>3</sub>I verwendet, üblicherweise 10 ppb. Das CH<sub>3</sub>I wird aus einem Permeationsrohr dosiert in einen Luftstrom von ca. 2 L(STP) min<sup>-1</sup> verdünnt. Die aus der Photolyserate und der Konzentration von CH<sub>3</sub>I berechneten Radikalkonzentrationen werden um Wandverluste in der Photolysekammer korrigiert. Diese Verluste wurden bestimmt, indem die Luft nach der Photolysekammer durch ein zweites, baugleiches Glasvolumen geleitet wurde. Der Signalunterschied zur direkten Messung betrug ca. 13% (Carpenter, 1996).

Die Auswirkung der Iodatome auf die Verstärkungsreaktionen des chemischen Verstärkers sollte vernachlässigbar sein, da diese schnell mit NO zu INO reagieren (R 7-1). Die langsame Selbstreaktion von INO (R 7-2) führt zur Bildung von I<sub>2</sub>:



Bei dieser Quelle werden auch ohne Zugabe von CH<sub>3</sub>I Radikalsignale beobachtet. Die Größe dieses Artefaktsignals im Vergleich zum Gesamtsignal hängt von der Reinheit der synthetischen Luft sowie der Lichtintensität in der Photolysekammer ab. Daher wird vermutet, daß die Radikale, die das Artefaktsignal verursachen, aus der Photolyse von aromatischen Verunreinigungen in der synthetischen Luft stammen (Carpenter, 1996, Clemishaw *et al.*, 1997). Versuche, diese Verunreinigungen durch nachträgliches Reinigen der synthetischen Luft zu eliminieren, führten nicht zum Erfolg. Als Filter wurden Aktivkohle, Molsieb (5A) in Trockeneis, Purafil oder 4 Meter Kupferleitung bei -196°C getestet. Durch Reduktion der Lichtintensität wurde der Anteil des Artefaktsignals typisch auf 5% des Gesamtsignals begrenzt (Carpenter, 1996). Während der im folgenden beschriebenen Messungen betrug das Artefaktsignal zwischen 20 und 56% des Radikalsignals. Zur Bestimmung der CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration wurde das Artefaktsignal separat gemessen und vom Signal mit CH<sub>3</sub>I subtrahiert. Dazu wurde angenommen, daß sich das Artefaktsignal durch die Anwesenheit von

$\text{CH}_3\text{I}$  und dessen Photolyseprodukten nicht ändert. In Abbildung 7.2-3 sind die Messungen der MIESR gegen die berechnete  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Konzentration aufgetragen. Zum Vergleich ist das von MIESR bestimmte Artefaktssignal sowie das von UEA bestimmte Artefaktssignal gezeigt.

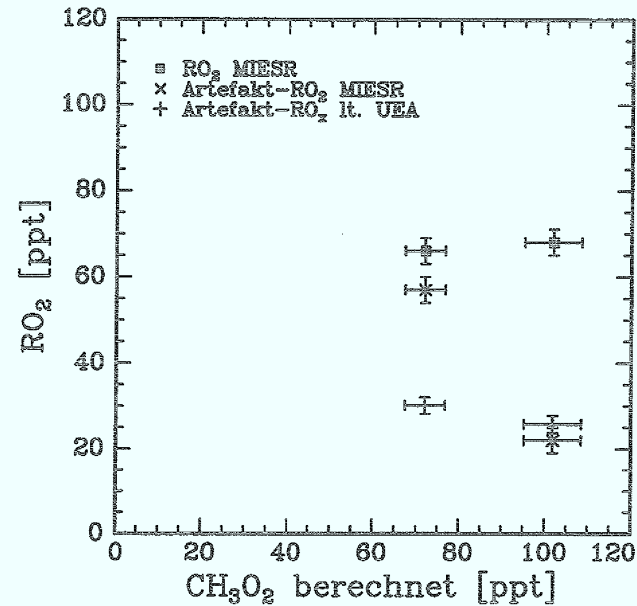


Abbildung 7.2-3: Ergebnis der MIESR Messungen an der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Quelle.

Von MIESR wurde im Artefaktssignal kein  $\text{HO}_2$  gefunden, es wurde als organische  $\text{RO}_2$  identifiziert. Zwischen den beiden Messungen lagen 4 Tage, das Artefaktssignal nahm in dieser Zeit um einen Faktor 2 ab.

In Abbildung 7.2-4 sind die Meßwerte der chemischen Verstärker nach Subtraktion des jeweils gemessenen Artefaktssignals an der  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Quelle gezeigt. Die Meßwerte an der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Quelle sind in Tabelle 7.2-6 zusammengefaßt.

### Price-2-Vergleich an der CH<sub>3</sub>I-Quelle

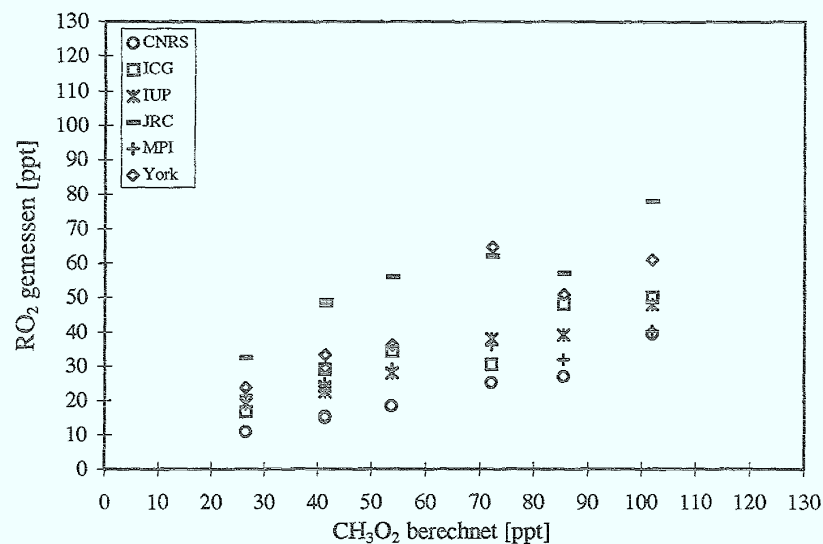


Abbildung 7.2-4: Messungen aller Gruppen an der CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Quelle. Die gemessenen Konzentrationen sind als HO<sub>2</sub> Äquivalente angegeben (außer den MIESR Werten), während die berechneten Werte in CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ausgedrückt sind.

Tabelle 7.2-5: Ergebnisse der während PRICE 2 durchgeführten Messungen an der CH<sub>3</sub>I-Quelle.

| CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ber.<br>[ppt] | RO <sub>2</sub> MIESR<br>[ppt] | CNRS<br>[ppt] | ICG<br>[ppt] | IUP<br>[ppt] | JRC<br>[ppt] | MPI<br>[ppt] | York<br>[ppt] |
|----------------------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 26.5                                         | -                              | 11±1          | 17±2         | 19±2         | 35±3         | 21±1         | 24±1          |
| 41.3                                         | -                              | 15±1          | -            | 24±2         | 48±5         | 23±1         | 33±2          |
| 41.3                                         | -                              | 15±1          | 29±2         | 22.5±2       | 49±3         | 25±1         | 29±1          |
| 53.7                                         | -                              | 18±1          | 34±2         | 28±3         | 56±3         | 29±2         | 36±1          |
| 72.1                                         | 66                             | 25±1          | 31±2         | 38±3         | 62±1         | 36±3         | 65±1          |
| 85.4                                         | -                              | 27±1          | 48±2         | 39±3         | 57±2         | 32±3         | 51±1          |
| 101.9                                        | 68                             | 39±2          | 50±2         | 48±3         | 78±2         | 40±3         | 61±1          |

Um die an der HO<sub>2</sub>-Quelle gefundenen Unterschiede zwischen den verschiedenen Instrumenten zu berücksichtigen, wurden die Messungen aller Gruppen mit dem aus den Messungen an der HO<sub>2</sub>-Quelle gefundenen Verstärkungsfaktor VF' neu ausgewertet. Die Ergebnisse sind im oberen Bild von Abbildung 7.2-5 gezeigt. Im unteren Bild wurden

zusätzlich die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  berücksichtigt, die zu einer Überschätzung der  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Konzentration führen.

Nach Anwenden dieser Korrekturen unterschätzen alle chemischen Verstärker die berechnete  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Konzentration deutlich. Dies ist im Widerspruch zur Messung von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  an der ICG Quelle. Die Streuung zwischen den chemischen Verstärkern ist am größten beim Meßwert bei der berechneten Konzentration von 72 ppt. Bei diesem Meßwert wurde von MIESR die höchste Artefaktkonzentration gemessen. Auch die chemischen Verstärker fanden bei diesem Meßwert die höchste Artefaktkonzentration. Dies deutet darauf hin, daß durch die Artefaktradikale sekundäre Effekte an dieser Quelle auftreten, die die von der Quelle erzeugte  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Konzentration beziehungsweise die Nachweiseffizienz der chemischen Verstärker beeinflussen. Die Unterschätzung nimmt mit höheren Konzentration zu, was auf nichtlineare Verlustprozesse in der Quelle hindeutet.

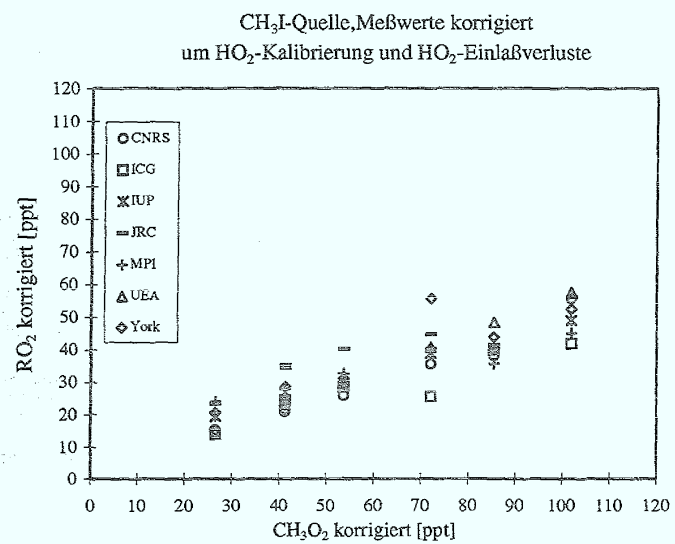
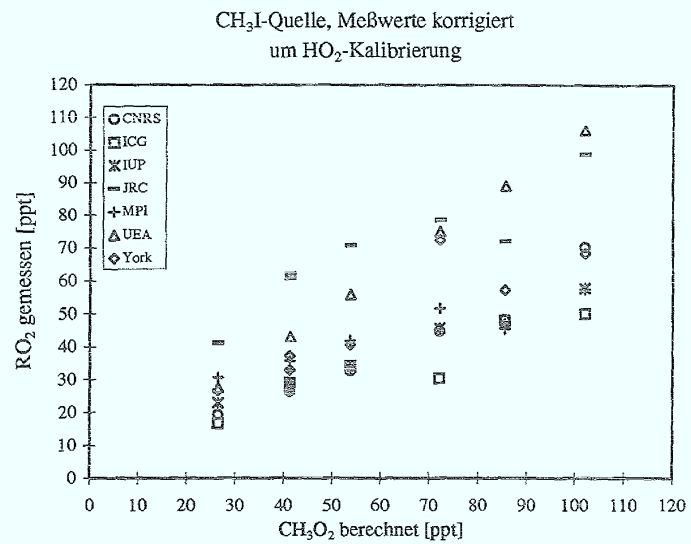


Abbildung 7.2-5: Messungen an der CH<sub>3</sub>I-Quelle, korrigiert auf die Messung an der HO<sub>2</sub> Quelle (oberes Bild) sowie zusätzlich auf die unterschiedlichen Einlaßverluste für HO<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (unteres Bild).

### 7.2.3 Ergebnisse der Messungen an der PAN Quelle

Aus Zeitgründen wurde während der Kampagne nur eine Konzentration von  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  vermessen. Dabei wurde der in Kapitel 6 beschriebene Aufbau verwendet. Die PAN-Konzentration, die mittels GC-ECD in 10-Minuten-Abständen überwacht wurde, sank während der Messungen langsam, aber stetig von 60 auf 51 ppt. Dies wurde berücksichtigt, indem die PAN-Konzentration für das jeweilige Meßintervall interpoliert wurde. Die Meßwerte an der PAN-Quelle sind in Tabelle 7.2-6 zusammengefaßt.

Tabelle 7.2-6: Ergebnisse der während PRICE 2 durchgeführten Messungen an der PAN-Quelle.

|                                                                  | MIESR | CNRS | ICG  | IUP  | JRC  | MPI  | UEA  | York |
|------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{CH}_3\text{COO}_2$ erwartet [ppt]                         | 55±1  | 55±1 | 54±1 | 51±1 | 55±1 | 60±1 | 52±1 | 58±1 |
| $\text{RO}_2$ gemessen [ppt]                                     | 38±5  | 24±2 | 31±1 | 39±4 | 43±6 | 37±4 | 53±2 | 70±6 |
| Verhältnis Meßwert/ PAN Konzentration                            | 0.7   | 0.42 | 0.58 | 0.77 | 0.77 | 0.62 | 1.02 | 1.2  |
| Verhältnis zu MIESR                                              | 1     | 0.60 | 0.84 | 1.10 | 1.11 | 0.89 | 1.46 | 1.73 |
| Verhältnis nach Korrektur auf $\text{HO}_2$ -Quelle              | 1     | 1.08 | 0.84 | 1.33 | 1.41 | 1.27 | 1.53 | 1.94 |
| Korrektur auf $\text{HO}_2$ -Quelle und $\epsilon_{\text{HO}_2}$ | 1     | 0.85 | 0.70 | 1.12 | 0.80 | 0.99 | 0.83 | 1.48 |

In Abbildung 7.2-6 wurde für jede Gruppe das Verhältnis des Meßwertes zur PAN-Konzentration gebildet und dieses Verhältnis durch das von MIESR gefundene Verhältnis dividiert. Die weißen Balken stellen die aus den Meßwerten gebildeten Verhältnisse dar, die gepunkteten Balken die Messungen nach Normierung jedes chemischen Verstärkers auf die  $\text{HO}_2$ -Quelle. Die schraffierten Balken stellen die Meßwerte nach Berücksichtigung von  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  dar. Die chemischen Verstärker finden im Mittel denselben Wert wie die MIESR. Auch hier führt die Normierung auf die  $\text{HO}_2$  Quelle sowie die Berücksichtigung von  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  zu einer Reduzierung der Abweichung zwischen den Gruppen, dennoch sind die verbliebenen Abweichungen größer als an der  $\text{CH}_3\text{O}_2$  Quelle. Dies deutet darauf hin, daß durch diese Quelle zusätzliche Effekte, wie die Beeinflussung der Verstärkungsreaktionen durch die erhöhte Temperatur, eine Rolle spielen.

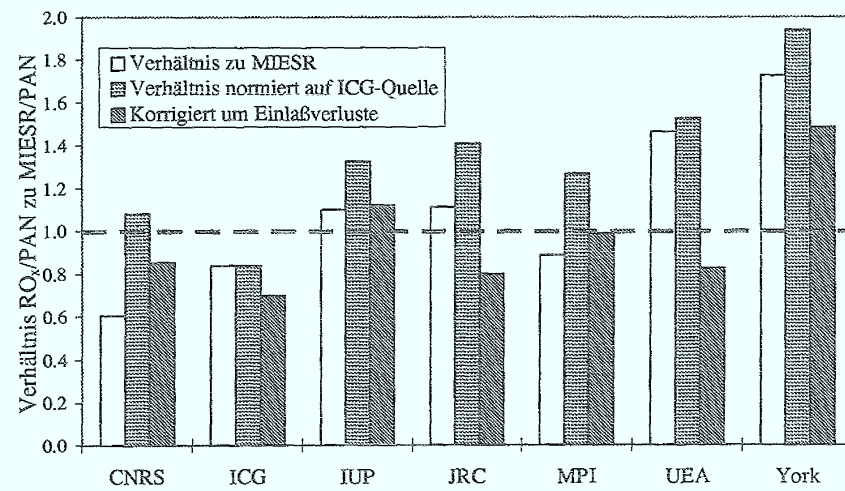


Abbildung 7.2-6: Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Werten, normiert auf MIESR (s. Text). Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert aller chemischen Verstärker dar.



### 7.3 Ergebnisse der atmosphärischen Messungen

Der Außenluftvergleich der verschiedenen Radikalmeßmethoden, PRICE 1, fand im August 1994 an der TOR-Station Schauinsland des Instituts für Chemie der belasteten Atmosphäre statt. Die Lage und Instrumentation der Station ist in *Volz-Thomas et al., 1990* und *Geiß und Volz-Thomas, 1992* beschrieben. Die Meßstation befindet sich in unmittelbarer Nähe des Schauinslandgipfels im Südschwarzwald in einer Höhe von 1220 m über NN auf 47° 54' nördlicher Breite und 7° 48' östlicher Länge. Das Gebäude, ein dreistöckiger Holzturm, liegt auf einem von West-Süd-West nach Ost-Nord-Ost verlaufenden Sattel ca. 400 m östlich des Schauinslandgipfels. Die unmittelbare Umgebung ist nach Nordwesten zum Großen Tal und nach Südosten in Richtung Hofsgund durch steil abfallendes Gelände gekennzeichnet. Die Berghänge und Täler im Westen und Nordwesten sind bewaldet, in den östlich bzw. südöstlich gelegenen Tälern herrschen Wiesen mit aufgelockertem Busch- und Baumbestand vor. Direkt am Turm führt eine befestigte nichtöffentliche Straße vorbei. Die nächsten öffentlichen Straßen befinden sich in etwa 1,5 km Entfernung westlich (Schauinslandstraße) und ca. 1 km südlich des Turms. Von der Schauinslandstraße wird der Turm durch den Schauinslandgipfel und durch aufgelockerten Waldbestand abgeschirmt. Aus den Langzeitmessungen am Schauinsland (s. *Geiß und Volz-Thomas, 1992*, *Geiß et al., 1997*) ist bekannt, daß bei lokalen Nordwestwinden belastete Luftmassen aus dem Großraum Freiburg an die Station transportiert werden, während bei südlichen Windrichtungen vorwiegend Luftmassen mit geringem anthropogenem Schadstoffeintrag antransportiert werden. Die routinemäßig am Schauinsland gemessenen Parameter sowie die verwendeten Techniken sind mit ihrer Nachweisgrenze und Zeitauflösung in Tabelle 7.3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 7.3-1: Instrumentierung der Meßstation Schauinsland.

| Spurenstoff                                        | Technik        | zeitl. Aufl. | Meßgrenze                        |
|----------------------------------------------------|----------------|--------------|----------------------------------|
| O <sub>3</sub>                                     | UV-Absorbtion  | 1 min.       | 2 ppb                            |
| NO                                                 | CL             | 1 min.       | 20 ppt                           |
| NO <sub>x</sub>                                    | PC/CL          | 1 min.       | 50 ppt                           |
| NO <sub>y</sub> <sup>*</sup>                       | AuC/CL         | 1 min.       | 50 ppt                           |
| insol. NO <sub>y</sub> <sup>*</sup>                | Denuder/AuC/CL | 1 min        | 50 ppt                           |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , organ.<br>Peroxide | ECF            | 1 min        | 50 ppt                           |
| C2-C6-KW                                           | GC/FID         | 3 h          | 10-50 ppt                        |
| C5-C8-KW                                           | GC/FID         | 0.5 h        | 50 ppt                           |
| CO                                                 | GC/HgO         | 10 min.      | 5 ppb                            |
| PAN                                                | GC/ECD         | 10 min.      | 50 ppt                           |
| J(NO <sub>2</sub> )                                | 2π-Photometer  | 1 min.       | 10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> |
| CN                                                 | Partikelzähler | 1 min.       |                                  |
| Meteorologie                                       | Standard       | 1min.        | -                                |

NO<sub>y</sub> = NO + NO<sub>2</sub> + 2 · N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub> + ∑ org. Nitrate, CL: Chemilumineszenz;  
 PC: Photolytischer Konverter; AuC: Goldkonverter; insol. NO<sub>y</sub><sup>\*</sup>: nicht wasserlösliches NO<sub>y</sub>,  
 ECF: Enzym-Katalysierte Fluoreszenz, KW: Kohlenwasserstoffe, GC: Gaschromatographie;  
 ECD: Electron-Capture-Detector, FID: Flammenionisationsdetektor

Um die Einlaßsysteme aller Gruppen auf gleiche Höhe mit der Ansaugöffnung des Turmes und des MIESR-Probensammlers zu bringen, wurde ein Gerüst aufgestellt, auf dem die Einlaßsysteme der verschiedenen Gruppen untergebracht waren. Die Einlaßsysteme der chemischen Verstärker befanden sich in 14 Metern Höhe über dem Boden, etwa 2 Meter über dem Dach des Turmes. Die meisten Einlaßsysteme waren nordwestlich des Turmes angeordnet. Der Probensammler für die MIESR wurde für die atmosphärischen Messungen über eine ausfahrbaren Mast nordöstlich des Turmes in dieselbe Höhe gebracht. Der Probensammler ist drehbar gelagert und mit einem Windsegel versehen. Dadurch wird die Öffnung des Probensammlers in Windrichtung gedreht. Die von den chemischen Verstärkern benötigten Gase CO, N<sub>2</sub> und synthetische Luft wurden zentral zur Verfügung gestellt. Abbildung 7.3-1 zeigt eine Aufsicht des Turmes mit der Anordnung der Einlaßsysteme der verschiedenen Gruppen.

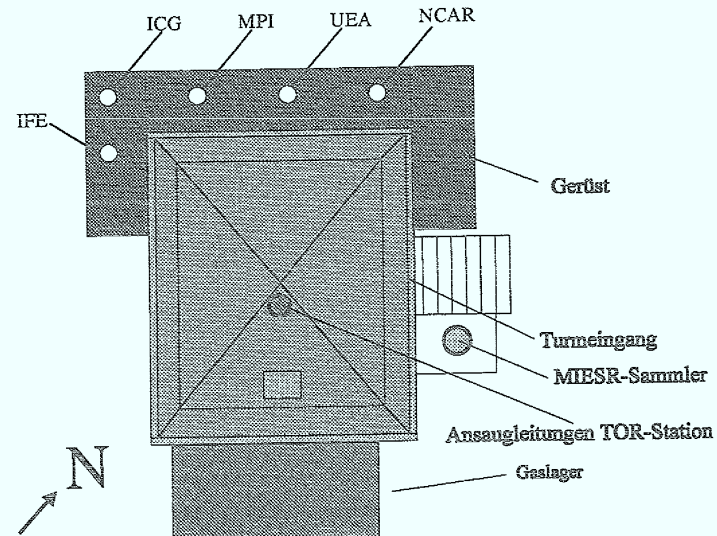


Abbildung 7.3-1: Aufsicht auf die TOR-Station Schaulinsland während der PRICE-Kampagne. Die Einlaßsysteme der verschiedenen chemischen Verstärker befanden sich an den mit Kreisen gekennzeichneten Stellen in etwa 15 Meter über dem Erdboden. Die Abbildung stammt aus dem Bericht zur PRICE Kampagne (Volz-Thomas et al., 1997)

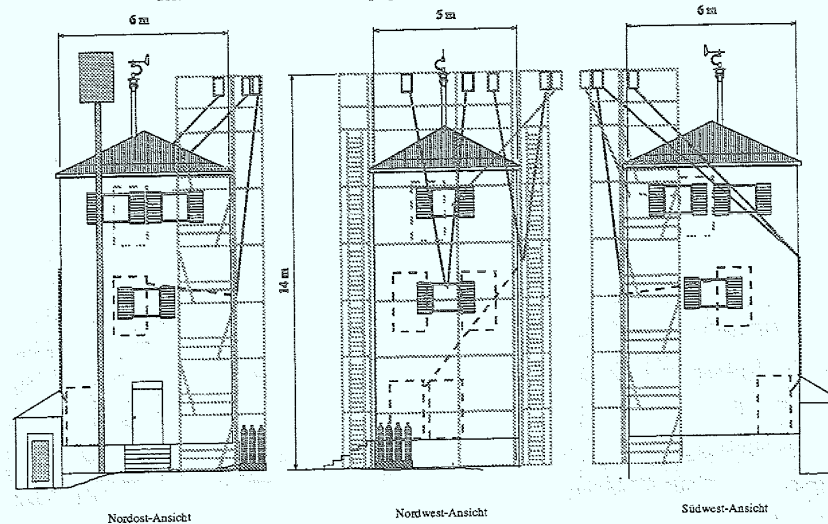


Abbildung 7.3-2: Seitenansichten der TOR Station Schaulinsland während der PRICE Kampagne im August 94. Die kleinen Rechtecke auf dem Gerüst stellen die Einlaßsysteme der verschiedenen chemischen Verstärker dar, die Linien die Gas- und Stromversorgung der Einlaßsysteme. Gestrichelte Linien stehen für Leitungen im oder hinter dem Gebäude. Die Abbildung stammt aus dem Bericht zur PRICE Kampagne (Volz-Thomas et al., 1997)

### 7.3.1 Ergebnisse der Radikalkalibrationen

Die während PRICE 1 von jeder Gruppe für das eigene Instrument bestimmten Verstärkungsfaktoren sind in Abbildung 7.3-3 dargestellt. Die meisten Gruppen fanden keine zeitliche Variation des Verstärkungsfaktors und verwendeten daher den mittleren Verstärkungsfaktor zur Auswertung der Daten. Der von UEA bestimmten Verstärkungsfaktor hingegen nahm vom 7. August bis zum 18. August kontinuierlich zu. Ähnliche Variationen des Verstärkungsfaktors wurden bei keinem anderen chemischen Verstärker beobachtet, weder bei PRICE 1 noch bei PRICE 2.

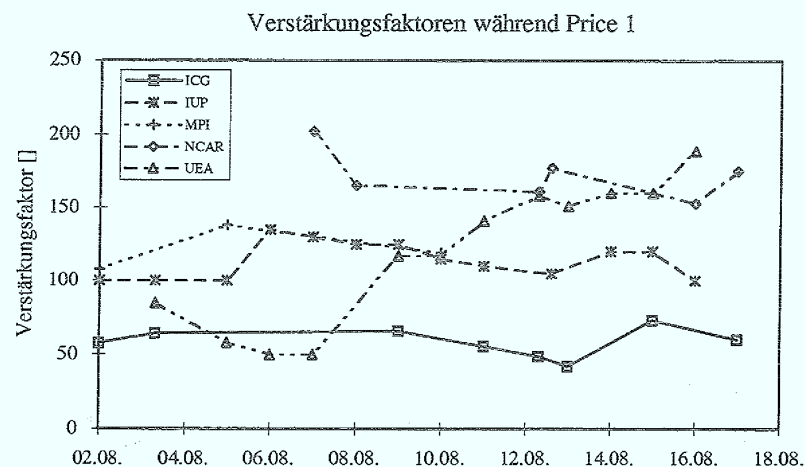


Abbildung 7.3-3: Zeitverlauf der Verstärkungsfaktoren der verschiedenen Gruppen während PRICE.

Für die Vergleichskalibrationen während des Außenluftvergleichs wurde vom ICG die HO<sub>2</sub>-Quelle I eingesetzt. Von IUP wurde ebenfalls eine auf der Photolyse von H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> basierende HO<sub>2</sub>-Quelle eingesetzt. Das Strömungsrohr der IUP-Quelle war ähnlich aufgebaut wie das Strömungsrohr von Quelle II, die Lichteinstrahlung war jedoch stark inhomogen. Die Ergebnisse der Kalibrationsvergleiche sind in Abbildung 7.3-4 dargestellt und in Tabelle 7.3-2 - Tabelle 7.3-5 zusammengefasst. Da in beiden Quellen die Produktion von HO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> räumlich inhomogen stattfindet, wurde die erwartete HO<sub>2</sub>-Konzentration für jedes Instrument aus der jeweils gemessenen O<sub>3</sub>-Konzentration berechnet. Da beim Instrument von MPI die Transportzeit der Luft zum NO<sub>2</sub>-Detektor nicht ausreicht, um das O<sub>3</sub> vollständig zu NO<sub>2</sub>

umzuwandeln, wurde hier aus dem gemessenen Wert von 9 ppb berechnet, daß 13 ppb  $O_3$  vorhanden sein müßten. Mit diesem Wert wurde die  $HO_2$  Konzentration berechnet. Der Wert für eine  $O_3$ -Konzentration von 9 ppb ist in Klammern angegeben. Für die MIESR-Messung wurde der Mittelwert der gemessenen Hintergrundkonzentrationen verwendet. Daher ist dieser berechnete Wert mit einem höheren Fehler behaftet als die anderen. Die in der ICG-Quelle auftretenden Transportverluste, die auf die Selbstreaktion von  $HO_2$  zurückzuführen sind, wurden mit Hilfe des von *Schultz et al., 1995* beschriebenen Modells berücksichtigt.

Der erste Vergleich an der ICG Quelle wurde im Freien, bei einer niedrigen  $O_3$ -Konzentration in der Quelle durchgeführt. Aus diesem Grund machen sich verbleibende Nichtlinearitäten der  $NO_2$ -Detektoren bei diesem Experiment stärker bemerkbar. Bei diesem Versuch wurden auch die größten Abweichungen beobachtet: Von MPI werden nur etwa 55% des berechneten Wertes gefunden, von NCAR 140%. Die MIESR-Messungen stimmen an der ICG Quelle innerhalb von etwa 20% mit dem berechneten Wert überein. An der IUP Quelle hingegen liegt der Meßwert der MIESR um 30% unter dem berechneten Wert. Dies ist auf Inhomogenitäten im Erzeugungsprofil vom  $O_3$  und  $HO_2$  in dieser Quelle zurückzuführen: Bei einer ähnlich aufgebauten  $HO_2$ -Quelle mit vergleichbarer Beleuchtung des Rohrquerschnittes wurden Inhomogenitäten in der  $O_3$ -Konzentration von bis zu einem Faktor 2 gefunden (*Seuwen, 1997, pers. Mitteilung*). Da von MIESR die  $O_3$ -Konzentration im gesammelten Gasstrom nicht bestimmt werden kann und der Ansaugfluß der MIESR deutlich unter dem Ansaugfluß der chemischen Verstärker liegt ( $300 \text{ mL(STP)min}^{-1}$  im Vergleich zu  $1.5\text{--}2 \text{ L(STP)min}^{-1}$ ), kann die aus der  $O_3$ -Messung der chemischen Verstärker berechnete  $HO_2$ -Konzentration nicht auf die Messung der MIESR an dieser Quelle angewendet werden.

Tabelle 7.3-2: Ergebnisse des Kalibrationsvergleichs an der HO<sub>2</sub>-Quelle I. Die Fehlerangaben der Meßwerte beziehen sich nur auf die (1  $\sigma$ ) Präzision der Messungen.

| HO <sub>2</sub> -Quelle<br>ICG | H <sub>2</sub> O<br>[ppm] | O <sub>3</sub> gem.<br>[ppb] | HO <sub>2</sub> ber.<br>[ppt] | HO <sub>2</sub> gem.<br>[ppt] | Verhältnis gem./ber.<br>[]            |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 5.8.                           |                           |                              |                               |                               |                                       |
| ICG                            | 159                       | 13.2                         | 51±5                          | 55±5                          | 1.08±0.14                             |
| IUP                            | 159                       | 22.7                         | 85±5                          | 93±12                         | 1.09±0.16                             |
| MPI                            | 159                       | 13.1<br>(9.3)*               | 52±5<br>(37±5) <sup>§</sup>   | 29±1                          | 0.56±0.06<br>(0.78±0.11) <sup>§</sup> |
| NCAR                           | 159                       | 11.2                         | 46±5                          | 66±12                         | 1.44±0.3                              |
| UEA                            | 159                       | 16.5                         | 64±5                          | 82±11                         | 1.28±0.2                              |
| MIESR                          | 159                       | -                            | 68±10 <sup>§</sup>            | 75±5                          | 1.11±0.18                             |
| 13.8.                          |                           |                              |                               |                               |                                       |
| ICG                            | 134                       | 52.07                        | 149±10                        | 119±1                         | 0.80±0.05                             |
| IUP                            | 134                       | 61.0                         | 169±10                        | 219±20                        | 1.29±0.14                             |
| NCAR                           | 134                       | 51.9                         | 150±10                        | 120±1                         | 0.80±0.05                             |
| MIESR                          | 134                       |                              | 159±20 <sup>§</sup>           | 161±5                         | 1.01±0.13                             |
| 18.8.                          |                           |                              |                               |                               |                                       |
| ICG                            | 80                        | 20.25                        | 41±5                          | 35±1                          | 0.85±0.11                             |
| IUP                            | 80                        | 18.0                         | 37±5                          | 44±4                          | 1.18±0.19                             |
| NCAR                           | 80                        | 20.4                         | 43±5                          | 53±1                          | 1.24±0.15                             |
| UEA                            | 80                        | 16.6                         | 35±5                          | 27±3                          | 0.77±0.13                             |

<sup>§</sup> Der angegebene berechnete Wert ist aufgrund von Unsicherheiten über die O<sub>3</sub>-Konzentration mit einer größeren Unsicherheit behaftet (s. Text).

Tabelle 7.3-3: Ergebnisse des Kalibrationsvergleichs an der HO<sub>2</sub>-Quelle von IUP. Die Fehlerangaben der Meßwerte beziehen sich nur auf die (1  $\sigma$ ) Präzision der Messungen.

| HO <sub>2</sub> -Quelle<br>IUP | H <sub>2</sub> O<br>[ppm] | O <sub>3</sub> gem.<br>[ppb] | HO <sub>2</sub> ber.<br>[ppt] | HO <sub>2</sub> gem.<br>[ppt] | Verhältnis gem./ber.<br>[] |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 13.8.                          |                           |                              |                               |                               |                            |
| ICG                            | 138                       | 23.1                         | 94±5                          | 86±1                          | 0.91±0.05                  |
| IUP                            | 131                       | 22.0                         | 85±5                          | 81±9                          | 0.95±0.12                  |
| NCAR                           | 131                       | 19.4                         | 75±5                          | 82±1                          | 1.09±0.07                  |
| MIESR                          | 138                       | 21.5                         | 88±5                          | 57±5                          | 0.65±0.07                  |
| 18.8.                          |                           |                              |                               |                               |                            |
| ICG                            | 146                       | 21.1                         | 91±5                          | 83±3                          | 0.92±0.06                  |
| IUP                            | 146                       | 20.0                         | 86±5                          | 94±10                         | 1.09±0.13                  |
| NCAR                           | 146                       | 23.2                         | 100±5                         | 100±1                         | 1.00±0.05                  |
| UEA                            | 146                       | 16.3                         | 70±5                          | 52±2                          | 0.73±0.06                  |

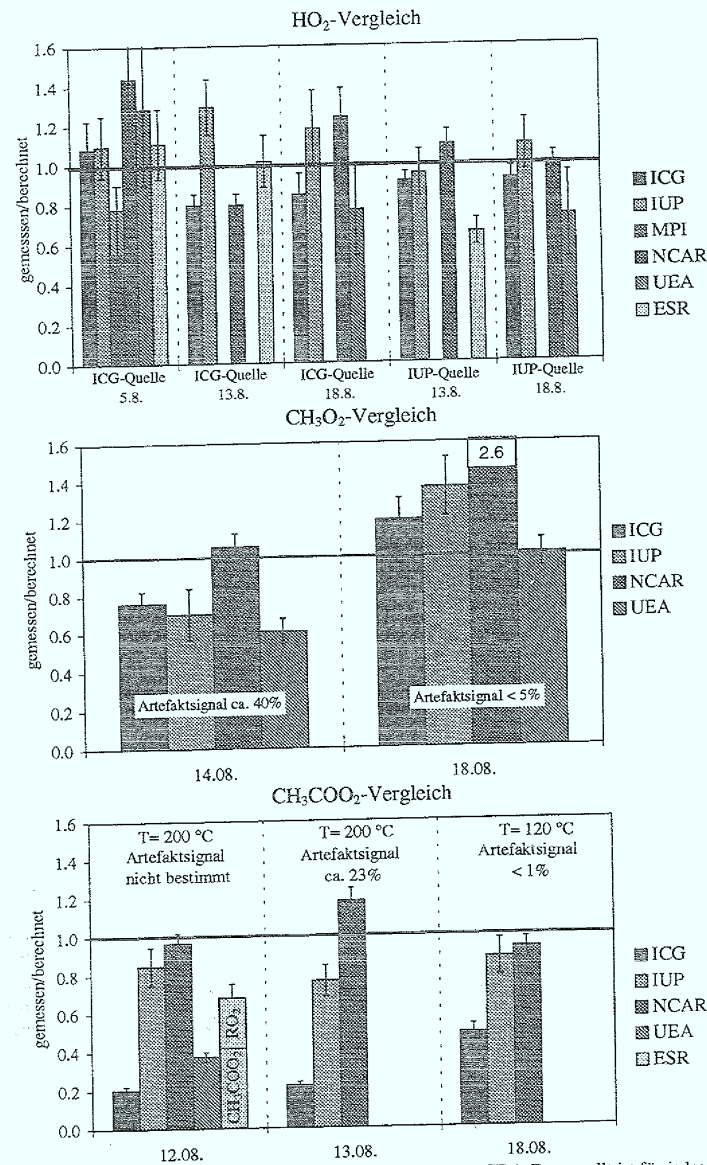


Abbildung 7.3-4: Ergebnisse der Kalibrationsvergleiche während PRICE 1. Dargestellt ist für jedes Instrument das Verhältnis der gemessenen Radikalkonzentration zum berechneten Wert. Die oberste Abbildung zeigt das Ergebnis des Vergleichs an den HO<sub>2</sub>-Quellen von ICG und IUP (Schultz *et al.*, 1995), die folgenden den Vergleich an der CH<sub>3</sub>I-Quelle von UEA (Clemishaw *et al.*, 1997) sowie der PAN-Quelle von NCAR (Hastie *et al.*, 1991).



Tabelle 7.3-4: Ergebnisse des Kalibrationsvergleichs an der CH<sub>3</sub>I-Quelle von UEA. Die Fehlerangaben der Meßwerte beziehen sich nur auf die (1  $\sigma$ ) Präzision der Messungen.

| CH <sub>3</sub> I Quelle<br>UEA | CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ber.<br>[ppt] | Artefakt gem.<br>[ppt] | Gesamtsignal<br>[ppt] | Differenz<br>[ppt] | Verhältnis gem./ber.<br>[] |
|---------------------------------|----------------------------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|
| 14.8.                           |                                              |                        |                       |                    |                            |
| ICG                             | 47±3                                         | 26                     | 62                    | 36±2               | 0.76±0.06                  |
| IUP                             | 47±3                                         | 22                     | 55                    | 33±6               | 0.70±0.14                  |
| NCAR                            | 47±3                                         | 23                     | 72                    | 50±1               | 1.06±0.07                  |
| UEA                             | 47±3                                         | 18                     | 47                    | 29±3               | 0.61±0.07                  |
| MIESR                           | 47±3                                         | -                      | 136±8                 | -                  | -                          |
| 18.8.                           |                                              |                        |                       |                    |                            |
| ICG                             | 47±3                                         | 1                      | 57                    | 56±4               | 1.19±0.11                  |
| IUP                             | 47±3                                         | 1                      | 65                    | 64±6               | 1.36±0.15                  |
| NCAR                            | 47±3                                         | 4                      | 126                   | 122±4              | 2.6±0.19                   |
| UEA                             | 47±3                                         | 1                      | 49                    | 48±2               | 1.01±0.08                  |

Tabelle 7.3-5: Ergebnisse des Kalibrationsvergleichs an der PAN-Quelle von NCAR. Die Fehlerangaben der Meßwerte beziehen sich nur auf die (1  $\sigma$ ) Präzision der Messungen.

| PAN Quelle<br>NCAR | Ber.<br>[ppt] | Meßwert                                                             | NO <sub>2</sub><br>[ppt] | Verhältnis gem./ber.<br>[] |
|--------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 12.8.              |               |                                                                     |                          |                            |
| ICG                | 78±4          | 16±1                                                                | -                        | 0.2±0.02                   |
| IUP                | 78±4          | 66±7                                                                | -                        | 0.85±0.1                   |
| NCAR               | 78±4          | 75±1                                                                | -                        | 0.97±0.05                  |
| UEA                | 78±4          | 29±1                                                                | -                        | 0.37±0.03                  |
| MIESR              | 78±4          | 32 ppt CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub><br>+ 21 ppt RO <sub>2</sub> | 148                      | 0.68±0.1                   |
| 13.8.              |               |                                                                     |                          |                            |
| ICG                | 72±4          | 16±1                                                                | -                        | 0.22±0.02                  |
| IUP                | 72±4          | 55±5                                                                | -                        | 0.76±0.08                  |
| NCAR               | 72±4          | 85±1                                                                | -                        | 1.18±0.07                  |
| MIESR              | 72±4          | 8±3                                                                 | 155                      | 0.11±0.07                  |
| 18.8.              |               |                                                                     |                          |                            |
| ICG                | 59±3          | 29±2                                                                | -                        | 0.49±0.04                  |
| IUP                | 59±3          | 52±5                                                                | -                        | 0.88±0.1                   |
| NCAR               | 59±3          | 55±1                                                                | -                        | 0.93±0.05                  |

An der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Quelle und der PAN-Quelle werden, wie auch bei PRICE 2, deutlich größere Abweichungen zwischen den verschiedenen Instrumenten gefunden. Dies ist vermutlich zumindest teilweise auf  $\text{HO}_2$ -Einlaßverluste der verschiedenen Instrumente zurückzuführen, diese wurden jedoch während PRICE 1 nicht überprüft, da die Möglichkeit heterogener Verluste für  $\text{HO}_2$  zum damaligen Zeitpunkt nicht in Betracht gezogen wurde.

Die Meßwerte aller chemischen Verstärker an der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Quelle liegen am 18. August nahezu doppelt so hoch wie am 14. August. Bei den Messungen am 14. August wurde ein deutlich höheres Artefaktsignal beobachtet als bei den Messungen am 18. August. Auch dies deutet darauf hin, daß entweder die Radikalproduktion in der Quelle oder die Effizienz der chemischen Verstärker durch die Artefaktsignale deutlich beeinträchtigt werden (s. Kapitel 7.2).

Die im folgenden Abschnitt gezeigten Messungen der chemischen Verstärker wurden nicht auf eine gemeinsame Radikalkalibration normiert.

### 7.3.2 Ergebnisse der atmosphärischen Messungen

Auf den folgenden Seiten sind die Meßergebnisse der chemischen Verstärker und der MIESR zusammen mit den gleichzeitigen Messungen von Windrichtung (DD), Windgeschwindigkeit (FF),  $O_3$ ,  $NO_x$  und  $J(NO_2)$  dargestellt. Bei den Radikalmessungen sind jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dargestellt, bei den anderen Spurengasen und den meteorologischen Parametern 10-Minuten-Mittelwerte. Die von den chemischen Verstärkern gefundenen Radikalkonzentrationen sind tageweise in statistischen Tabellen zusammengefaßt, ebenso wie die Korrelationskoeffizienten zwischen den Messungen der verschiedenen chemischen Verstärkern. Zum Vergleich sind auch die statistischen Kenngrößen der meteorologischen Parameter sowie von  $O_3$  und  $NO_x$  angegeben.

Tabelle 7.3-6: Mittelwert, Standardabweichung sowie Minimum und Maximum von  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , Windgeschwindigkeit und Temperatur am 2. August 1994.

| 02. Aug. | $J(\text{NO}_2)$<br>[ $\text{s}^{-1}$ ] | $\text{NO}_x$<br>[ppb] | $\text{O}_3$<br>[ppb] | Windgeschwindigkeit<br>[ $\text{m s}^{-1}$ ] |
|----------|-----------------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
| Min      | 0.0000                                  | 0.32                   | 47                    | 0.2                                          |
| Max      | 0.0089                                  | 8.53                   | 69                    | 4.6                                          |
| Mittel   | 0.0033                                  | 1.76                   | 61                    | 1.5                                          |
| Stdabw   | 0.0034                                  | 1.83                   | 7                     | 1.0                                          |
| n        | 39                                      | 36                     | 39                    | 39                                           |

Tabelle 7.3-7: Statistik der Radikalmessungen am 2. August 1994.

| 02. Aug.  | ICG    | IUP    | MPI    |
|-----------|--------|--------|--------|
| Min       | -0.8   | 0.2    | 0.3    |
| Max       | 11.4   | 19.0   | 11.1   |
| Mittel    | 4.6    | 7.8    | 5.6    |
| Stdabw    | 3.4    | 5.5    | 3.4    |
| n         | 13     | 38     | 25     |
| $R^2$ ICG | 1      | 0.0903 | 0.0648 |
| $R^2$ IUP | 0.0903 | 1      | 0.9149 |
| $R^2$ MPI | 0.0648 | 0.9149 | 1      |

Am 2. August traten zeitweise Wolken auf, der Wind kam überwiegend aus Nordwest. Dies führte zu vergleichsweise hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen. Die Meßwerte von IUP und MPI waren an diesem Tag recht gut korreliert, mit Ausnahme einer Periode am Vormittag: hier wurden von IUP doppelt so hohe Konzentration berichtet wie von MPI. Die Meßwerte von ICG wiesen praktisch keine Korrelation zu den Messungen der anderen beiden Instrumente auf. Aus den Hilfsparametern des Instrumentes sind allerdings keine Hinweise auf instrumentelle Probleme zu erkennen. Die beiden Meßwerte der MIESR an diesem Tag ergaben niedrige Radikalkonzentrationen, innerhalb der Fehler sind sie nicht von den Messungen der chemischen Verstärker zu unterscheiden.

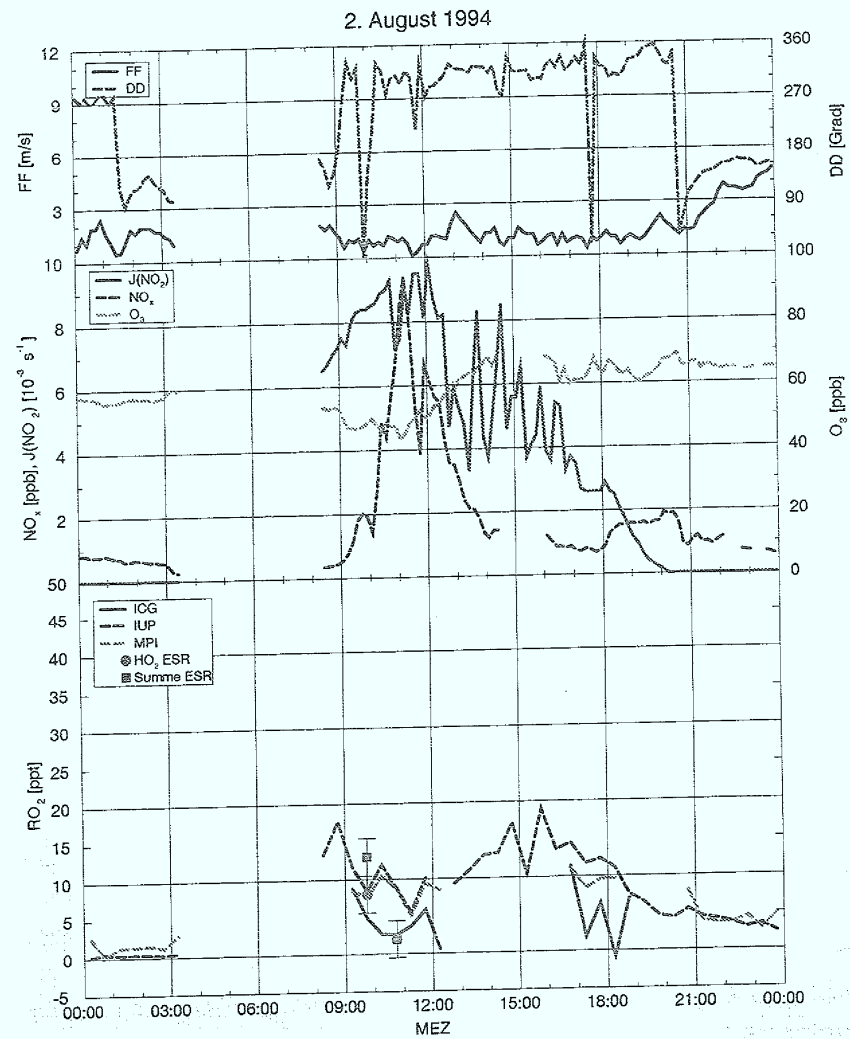


Abbildung 7.3-5: Meßergebnisse der chemischen Verstärker und der MIESR zusammen mit den gleichzeitigen Messungen von Windrichtung (DD), Windgeschwindigkeit (FF),  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{J}(\text{NO}_2)$  am 2. August 1994. Bei den Radikalmessungen sind jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dargestellt, bei den anderen Spurengasen und den meteorologischen Parametern 10-Minuten-Mittelwerte.

Tabelle 7.3-8: Mittelwert, Standardabweichung sowie Minimum und Maximum von  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  Windgeschwindigkeit und Temperatur am 3. August 1994.

| 03. Aug. | $J(\text{NO}_2)$<br>[ $\text{s}^{-1}$ ] | $\text{NO}_x$<br>[ppb] | $\text{O}_3$<br>[ppb] | Windgeschwindigkeit<br>[ $\text{m s}^{-1}$ ] |
|----------|-----------------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
| Min      | 0.0000                                  | 0.29                   | 58                    | 0.3                                          |
| Max      | 0.0089                                  | 6.85                   | 90                    | 4.5                                          |
| Mittel   | 0.0032                                  | 1.40                   | 74                    | 1.5                                          |
| Stdabw   | 0.0032                                  | 1.37                   | 11                    | 0.9                                          |
| n        | 48                                      | 48                     | 48                    | 48                                           |

Tabelle 7.3-9: Statistik der Radikalmessungen am 3. August 1994.

| 03. Aug.  | ICG    | IUP    | MPI    | UEA    |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| Min       | 1.3    | 1.8    | 2.8    | 6.3    |
| Max       | 30.3   | 34.2   | 26.2   | 34.7   |
| Mittel    | 8.2    | 11.6   | 10.2   | 14.1   |
| Stdabw    | 6.8    | 8.0    | 5.9    | 6.7    |
| n         | 39     | 44     | 35     | 32     |
| $R^2$ ICG | 1      | 0.5357 | 0.1927 | 0.6391 |
| $R^2$ IUP | 0.5357 | 1      | 0.7545 | 0.2845 |
| $R^2$ MPI | 0.1927 | 0.7545 | 1      | 0.0035 |
| $R^2$ UEA | 0.6391 | 0.2845 | 0.0035 | 1      |

Der Vormittag des 3. August war wolkenlos, der Nachmittag bewölkt. Im Verlauf des Vormittags drehte der Wind auf Nordwest, was wiederum zum Ansteigen der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen führte. Auch an diesem Tag waren die Meßwerte von IUP und MPI recht gut miteinander korreliert, die Absolutwerte wichen allerdings teilweise um bis zu 30% voneinander ab. Die Meßwerte von ICG waren besser mit den Messungen von UEA korreliert, allerdings wurden auch hier Abweichungen bis zu einem Faktor 2 beobachtet. Zeitgleich zum Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Konzentration sanken die Meßwerte von ICG und UEA ab, IUP und MPI hingegen fanden weiter hohe Radikalkonzentrationen. Die Meßwerte der MIESR sind an diesem Tag in 5 Proben unterhalb von 10 ppt. Die hohen Radikalkonzentrationen, die von MIESR gefunden wurden, wurden von keinem chemischen Verstärker beobachtet. Dies ist besonders auffällig nach Einbruch der Dunkelheit: In der letzten Probe des Tages wurde von MIESR neben 35 ppt  $\text{NO}_3$  7 ppt  $\text{HO}_2$  und 14 ppt  $\text{RO}_2$  gemessen, während die chemischen Verstärker gleichzeitig nur 5-12 ppt fanden.

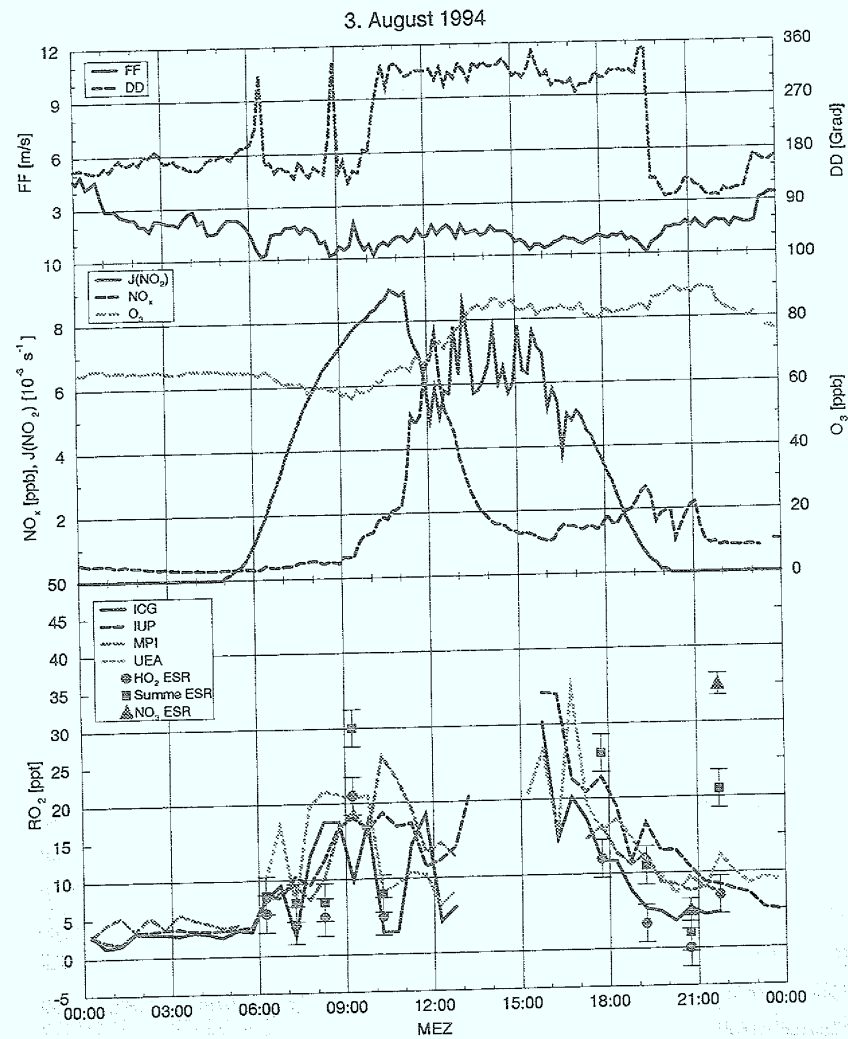


Abbildung 7.3-6: Meßergebnisse der chemischen Verstärker und der MIESR zusammen mit den gleichzeitigen Messungen von Windrichtung (DD), Windgeschwindigkeit (FF), O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> und J(NO<sub>2</sub>) am 3. August 1994. Bei den Radikalmessungen sind jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dargestellt, bei den anderen Spurengasen und den meteorologischen Parametern 10-Minuten-Mittelwerte.

Tabelle 7.3-10: Mittelwert, Standardabweichung sowie Minimum und Maximum von  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  Windgeschwindigkeit und Temperatur am 11. August 1994.

| 11. Aug. | $J(\text{NO}_2)$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $\text{NO}_x$<br>[ppb] | $\text{O}_3$<br>[ppb] | Windgeschwindigkeit<br>[m s <sup>-1</sup> ] |
|----------|----------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|
| Min      | 0.0000                                 | 0.29                   | 39                    | 1.5                                         |
| Max      | 0.0086                                 | 2.74                   | 51                    | 8.6                                         |
| Mittel   | 0.0025                                 | 0.80                   | 45                    | 3.7                                         |
| Stdabw   | 0.0030                                 | 0.46                   | 3                     | 1.5                                         |
| n        | 48                                     | 48                     | 48                    | 48                                          |

Tabelle 7.3-11: Statistik der Radikalmessungen am 11. August 1994.

| 11. Aug.   | ICG    | IUP    | MPI    | NCAR   | UEA    |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Min        | 0.9    | -0.8   | -1.5   | 1.3    | 0.5    |
| Max        | 15.2   | 17.8   | 6.5    | 22.3   | 10.4   |
| Mittel     | 6.6    | 4.5    | 1.9    | 9.2    | 3.4    |
| Stdabw     | 3.7    | 5.3    | 2.0    | 6.8    | 3.1    |
| n          | 37     | 46     | 42     | 47     | 41     |
| $R^2$ ICG  | 1      | 0.8133 | 0.5543 | 0.3036 | 0.7504 |
| $R^2$ IUP  | 0.8133 | 1      | 0.6962 | 0.5968 | 0.8625 |
| $R^2$ MPI  | 0.5543 | 0.6962 | 1      | 0.5935 | 0.5816 |
| $R^2$ NCAR | 0.3036 | 0.5968 | 0.5935 | 1      | 0.5729 |
| $R^2$ UEA  | 0.7504 | 0.8625 | 0.5816 | 0.5729 | 1      |

Der 11. August war ein bewölkter Tag mit südlichen Windrichtungen und niedrigen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen. Die von ICG gefundenen 5 ppt zwischen Mitternacht und Sonnenaufgang sind vermutlich ein instrumenteller Artefakt: am 9. August wurde bei der  $\text{NO}_2$ -Kalibration ein Radikalsignal von etwa 8 ppt beobachtet, am Abend des 11. August war dieses Signal auf etwa 2 ppt abgefallen. Am 9. August waren bei allen Gruppen hohe Artefaktssignale aufgetreten, die nach dem Austausch der CO-Flasche deutlich abnahmen. Die langsame Abnahme des Artefaktssignals deutet darauf hin, daß die Verunreinigungen nur sehr allmählich aus dem Leitungssystem bzw. der von ICG verwendeten Gasreinigung gespült wurden. In Ermangelung einer Kalibration zwischen dem 9. und 11. August von ICG wurde das Artefaktssignal nicht von den Meßwerten subtrahiert. Die Korrelationen zwischen den chemischen Verstärker sind an diesem Tag zwar etwas besser, die Absolutwerte weichen aber um bis zu einem Faktor 4 voneinander ab. Auch an diesem Tag lagen die Meßwerte der MIESR in drei Fällen über den Meßwerten der chemischen Verstärker.

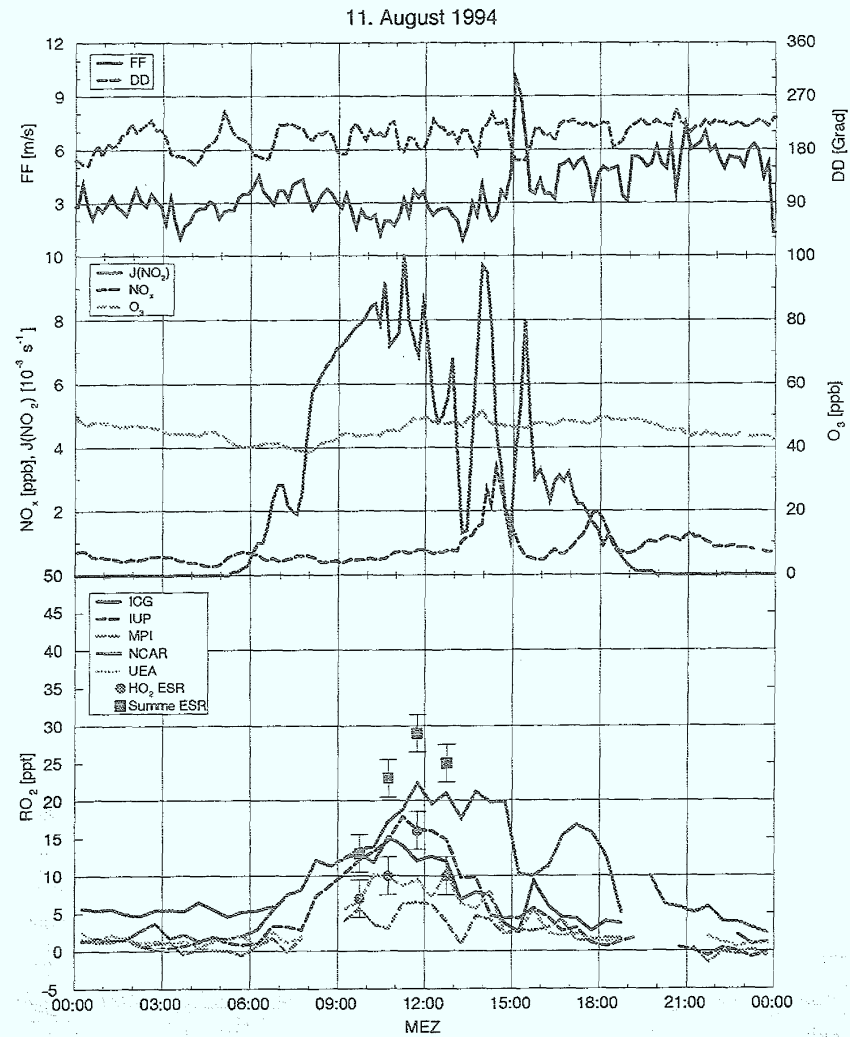


Abbildung 7.3-7: Meßergebnisse der chemischen Verstärker und der MIESR zusammen mit den gleichzeitigen Messungen von Windrichtung (DD), Windgeschwindigkeit (FF), O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> und J(NO<sub>2</sub>) am 11. August 1994. Bei den Radikalmessungen sind jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dargestellt, bei den anderen Spurengasen und den meteorologischen Parametern 10-Minuten-Mittelwerte.

Tabelle 7.3-12: Mittelwert, Standardabweichung sowie Minimum und Maximum von  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  Windgeschwindigkeit und Temperatur am 15. August 1994.

| 15. Aug. | $J(\text{NO}_2)$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $\text{NO}_x$<br>[ppb] | $\text{O}_3$<br>[ppb] | Windgeschwindigkeit<br>[m s <sup>-1</sup> ] |
|----------|----------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|
| Min      | 0.0000                                 | 0.39                   | 49                    | 0.7                                         |
| Max      | 0.0093                                 | 3.96                   | 70                    | 4.5                                         |
| Mittel   | 0.0036                                 | 1.55                   | 58                    | 2.0                                         |
| Stdabw   | 0.0038                                 | 1.07                   | 7                     | 0.9                                         |
| n        | 48                                     | 48                     | 48                    | 48                                          |

Tabelle 7.3-13: Statistik der Radikalmessungen am 15. August 1994.

| 15. Aug    | ICG    | IUP    | MPI    | NCAR   | UEA    |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Min        | 0.3    | 0.6    | 3.8    | -2.3   | 1.0    |
| Max        | 9.9    | 13.5   | 18.4   | 24.6   | 9.8    |
| Mittel     | 3.9    | 4.7    | 9.2    | 9.1    | 3.7    |
| Stdabw     | 2.4    | 3.8    | 4.2    | 8.8    | 2.6    |
| n          | 41     | 45     | 44     | 40     | 44     |
| $R^2$ ICG  | 1      | 0.5103 | 0.5850 | 0.4647 | 0.5361 |
| $R^2$ IUP  | 0.5103 | 1      | 0.3024 | 0.4598 | 0.6493 |
| $R^2$ MPI  | 0.5850 | 0.3024 | 1      | 0.7262 | 0.4911 |
| $R^2$ NCAR | 0.4647 | 0.4598 | 0.7262 | 1      | 0.4154 |
| $R^2$ UEA  | 0.5361 | 0.6493 | 0.4911 | 0.4154 | 1      |

Der 15. August war ein typischer, nahezu wolkenloser Sommertag. Die nordwestliche Windrichtung führte gegen 10 Uhr 30 zum Ansteigen der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen. An diesem Tag fand MPI, im Gegensatz zu den anderen chemischen Verstärkern, bereits vor Sonnenaufgang hohe und konstante Radikalkonzentrationen von etwa 4-5 ppt. Von IUP, ICG und UEA wurde an diesem Tag keine merkliche Variation der Radikalkonzentration beobachtet, die Tageswerte lagen zwischen 5 und 10 ppt. Die Meßwerte von NCAR hingegen zeigten einen ausgeprägten Tagesgang, der im wesentlichen der Strahlung folgte. Von MIESR wurde ein gänzlich anderer Tagesgang gemessen als von den verschiedenen chemischen Verstärkern. Der von MIESR gemessene Maximalwert von 24 ppt wurde von keinem chemischen Verstärker erreicht.

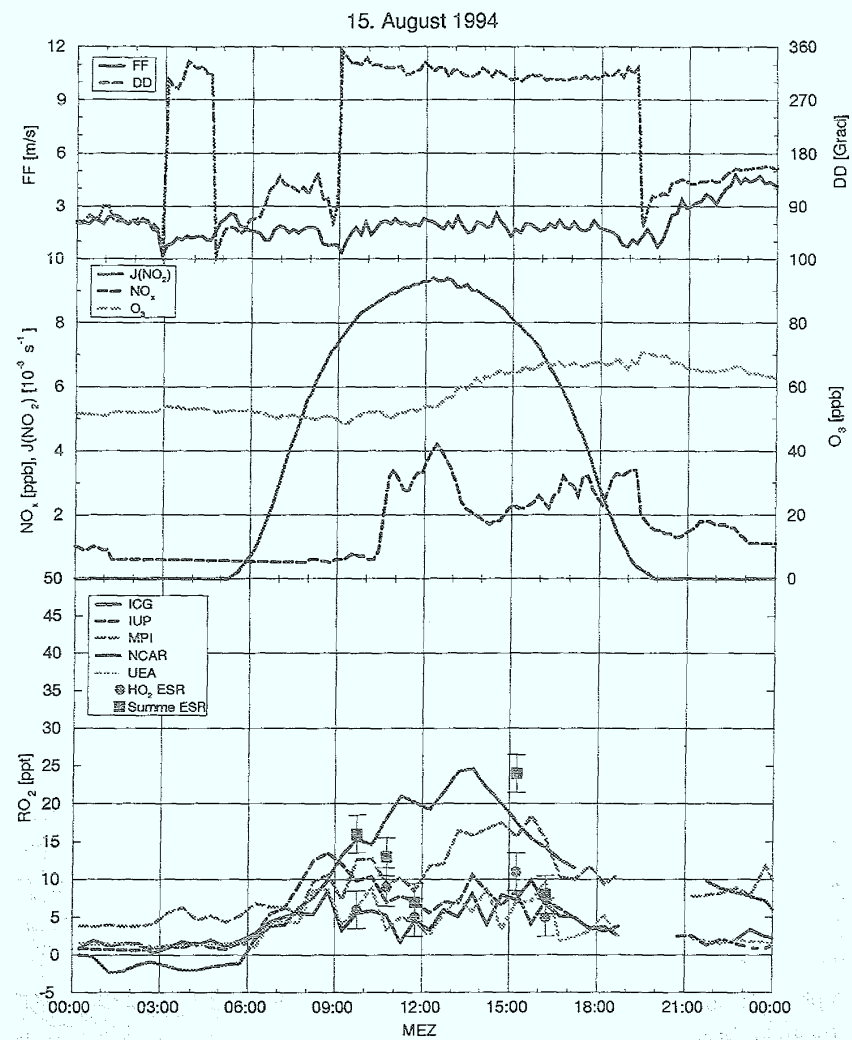


Abbildung 7.3-8: Meßergebnisse der chemischen Verstärker und der MIESR zusammen mit den gleichzeitigen Messungen von Windrichtung (DD), Windgeschwindigkeit (FF),  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{J}(\text{NO}_2)$  am 15. August 1994. Bei den Radikalmessungen sind jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dargestellt, bei den anderen Spurengasen und den meteorologischen Parametern 10-Minuten-Mittelwerte.

Tabelle 7.3-14: Mittelwert, Standardabweichung sowie Minimum und Maximum von  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , Windgeschwindigkeit und Temperatur am 16. August 1994.

| 16. Aug. | $J(\text{NO}_2)$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $\text{NO}_x$<br>[ppb] | $\text{O}_3$<br>[ppb] | Windgeschwindigkeit<br>[m s <sup>-1</sup> ] |
|----------|----------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|
| Min      | 0.0000                                 | 0.46                   | 60                    | 0.4                                         |
| Max      | 0.0092                                 | 5.09                   | 79                    | 5.3                                         |
| Mittel   | 0.0033                                 | 1.29                   | 68                    | 2.7                                         |
| Stdabw   | 0.0037                                 | 0.96                   | 6                     | 1.2                                         |
| n        | 48                                     | 48                     | 48                    | 48                                          |

Tabelle 7.3-15: Statistik der Radikalmessungen am 16. August 1994.

| 16. Aug    | ICG    | IUP    | MPI    | NCAR   | UEA    |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Min        | 1.6    | 0.1    | 6.3    | 2.4    | 1.0    |
| Max        | 26.6   | 25.5   | 24.9   | 29.4   | 15.1   |
| Mittel     | 9.1    | 8.8    | 13.3   | 12.1   | 4.9    |
| Stdabw     | 7.0    | 7.3    | 4.8    | 8.2    | 3.7    |
| n          | 46     | 48     | 48     | 48     | 48     |
| $R^2$ ICG  | 1      | 0.9680 | 0.8270 | 0.8837 | 0.8861 |
| $R^2$ IUP  | 0.9680 | 1      | 0.8464 | 0.8435 | 0.8759 |
| $R^2$ MPI  | 0.8270 | 0.8464 | 1      | 0.7912 | 0.7663 |
| $R^2$ NCAR | 0.8837 | 0.8435 | 0.7912 | 1      | 0.7481 |
| $R^2$ UEA  | 0.8861 | 0.8759 | 0.7663 | 0.7481 | 1      |

Auch der 16. August war nahezu wolkenlos, an diesem Tag kam der Wind mit Ausnahme einer kurzen Zeitspanne kurz vor 12:00 Uhr hauptsächlich aus Süden. Wieder wurden von MPI in der Nacht hohe und konstante Radikalkonzentrationen von etwa 8-10 ppt berichtet, die von keinem anderen chemischen Verstärker gefunden wurden. ICG, IUP und NCAR fanden an diesem Tag sehr ähnliche Konzentrationen. Der von UEA gemessene Verlauf der Radikalkonzentrationen war sehr ähnlich zu dem der anderen chemischen Verstärker, die Absolutwerte lagen jedoch um etwa einen Faktor 2 unter den Messungen der anderen chemischen Verstärker. Die Meßwerte von MIESR lagen meist über den Meßwerten der chemischen Verstärker. Besonders auffällig ist dies in der letzten Probe: hier wurden von MIESR 47 ppt als Summe von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  gemessen, während die chemischen Verstärker zwischen 15 und 29 ppt fanden.

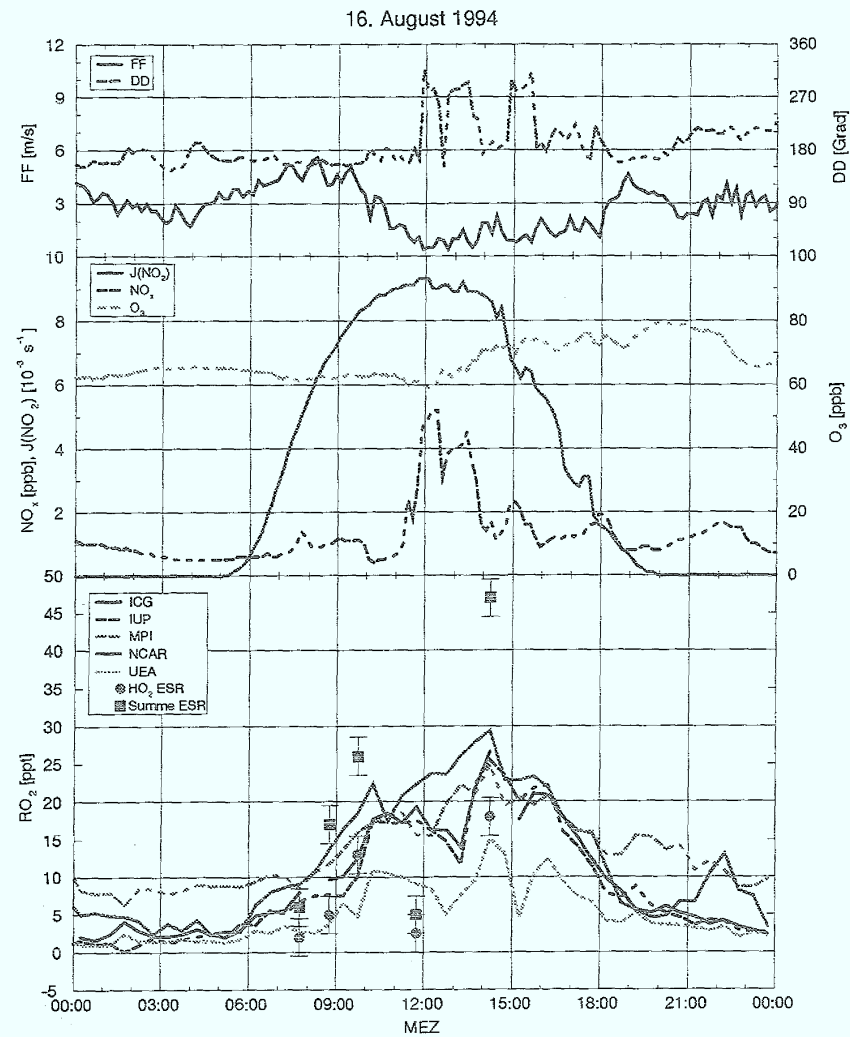


Abbildung 7.3-9: Meßergebnisse der chemischen Verstärker und der MIESR zusammen mit den gleichzeitigen Messungen von Windrichtung (DD), Windgeschwindigkeit (FF), O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> und J(NO<sub>2</sub>) am 16. August 1994. Bei den Radikalmessungen sind jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dargestellt, bei den anderen Spurengasen und den meteorologischen Parametern 10-Minuten-Mittelwerte.

118

## 8 Diskussion

Ziel dieser Arbeit ist eine Analyse der Methode der chemischen Verstärkung zur Messung von Peroxiradikalen in der Atmosphäre. In der folgenden Diskussion werden die atmosphärischen Messungen der chemischen Verstärker am Schauinsland zunächst untereinander verglichen, um Unterschiede zwischen den verschiedenen eingesetzten Instrumenten zu quantifizieren. Danach werden die Messungen der chemischen Verstärker mit den Messungen der MIESR verglichen.

### 8.1 Analyse der Ergebnisse der chemischen Verstärker

In Abbildung 8.1-1 und Abbildung 8.1-2 sind die Messungen der anderen chemischen Verstärker tageweise gegen die Messungen des in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verstärkers (ICG) aufgetragen. Dargestellt sind 30-Minuten-Mittelwerte, die Fehlerbalken bezeichnen den Fehler des Mittelwertes. Für jeden Datensatz wurde eine lineare Regression durchgeführt, bei der die Variablen in x- und y-Richtung gleichbehandelt werden (York, 1966).

Wie schon bei der Betrachtung der Zeitreihen ersichtlich wurde, sind die Messungen der chemischen Verstärker an den meisten Tagen nur sehr schwach miteinander korreliert. Bei einzelnen Meßpunkten werden Abweichungen bis zu einem Faktor 5-7 zwischen den chemischen Verstärkern gefunden. So findet beispielsweise MPI am 3. August 23 bzw. 26 ppt, während von ICG zeitgleich nur 3-4 ppt gefunden werden. Allerdings ist keine Systematik erkennbar, der hohe ICG-Meßwert von 20 ppt wird von den anderen chemischen Verstärkern unterschätzt. Am 11. August werden höhere Korrelationen beobachtet, allerdings nicht zu allen chemischen Verstärkern: NCAR findet an diesem Tag deutlich andere Konzentrationen als ICG und IUP. Der Unterschied in den Absolutwerten beträgt bis zu einem Faktor 5. Auch am 15. August weisen die Messungen nur wenig Korrelation auf. Wieder werden die größten Abweichungen im Vergleich mit NCAR beobachtet. Allein am 16. August sind die Korrelationen zwischen allen chemischen Verstärkern im Bereich von 0.8-0.9. Auch die Absolutwerte stimmen an diesem Tag (zumindest bei vier chemischen Verstärkern) relativ gut miteinander überein.

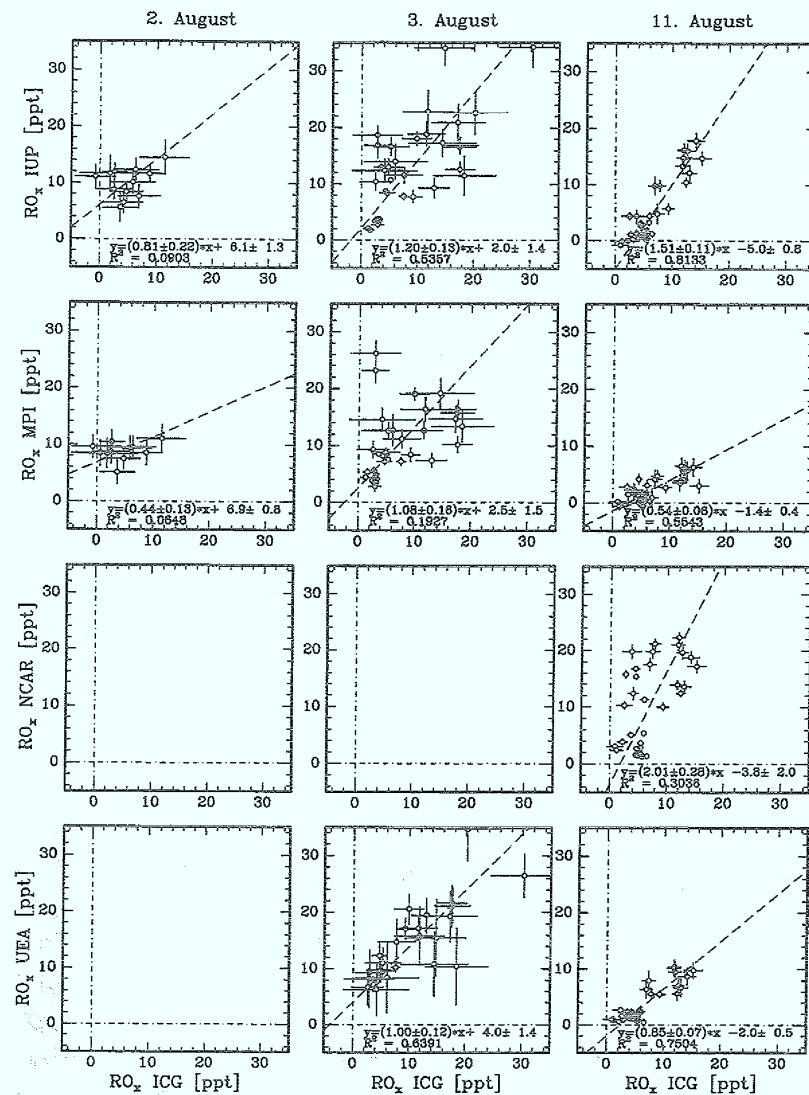


Abbildung 8.1-1: Vergleich der Messungen der anderen chemischen Verstärker mit den Messungen von ICG am 2., 3. und 11. August (linke, mittlere bzw. rechte Spalte). Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden beide Achsen gleich behandelt.

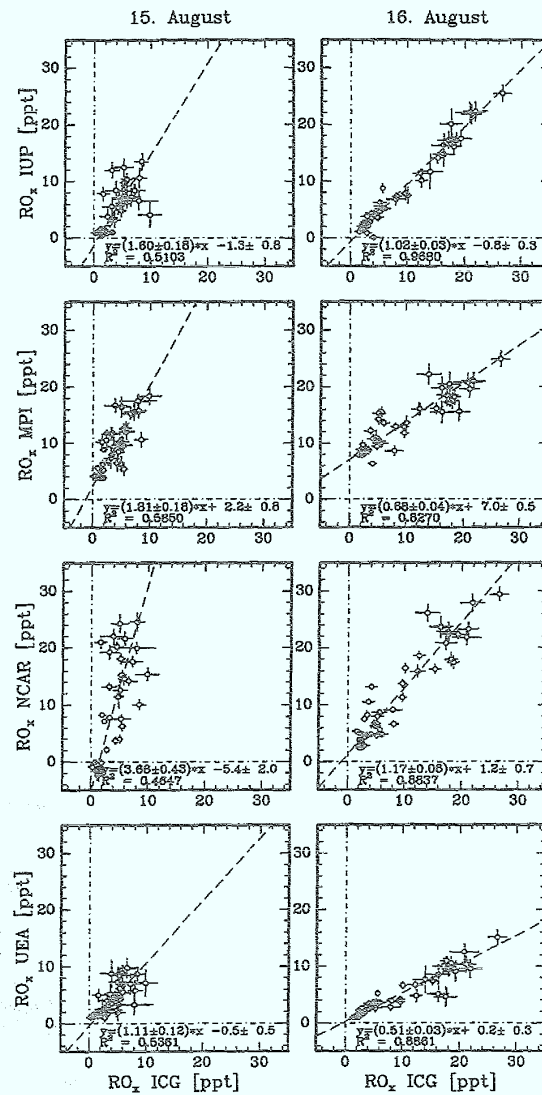


Abbildung 8.1-2: wie Abbildung 8.1-1, hier für die Messungen am 15. und 16. August (linke bzw. rechte Spalte)

Die beobachteten Unterschiede in den Absolutwerten der gemessenen Konzentrationen sind weitaus größer, als sich aus dem Vergleich der Kalibrationsverfahren erklären läßt. Eine mögliche Ursache für die erratischen Abweichungen sind technische Probleme der Instrumente. Wie in Kapitel 4 beschrieben, werden die Verstärkungsreaktionen moduliert (ON- bzw. OFF-Modus), um das aus der Verstärkung gebildete  $\text{NO}_2$  von der atmosphärischen  $\text{O}_x$ -Konzentration zu unterscheiden. Die im OFF-Modus von den chemischen Verstärkern gemessenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen entsprechen der  $\text{O}_x$ -Konzentration<sup>1</sup>. Sie sind in Abbildung 8.1-3 gegen die von der TOR Station gemessene  $\text{O}_x$  Konzentration aufgetragen. Dargestellt sind alle 30-Minuten-Meßwerte der 5 Meßtage. Da die Meßwerte aller chemischen Verstärker auf die  $\text{NO}_2$ -Kalibration der TOR-Station bezogen wurden, sollten die von den verschiedenen chemischen Verstärkern im OFF-Modus gemessenen  $\text{O}_x$ -Konzentration im wesentlichen mit den zeitgleich von der TOR-Station gemessenen  $\text{O}_x$ -Konzentrationen übereinstimmen. Wieder wurden zur Berechnung der Regressionsgeraden beide Achsen gleich gewichtet. Zusätzlich wurde eine lineare Regression durchgeführt, bei der die Ausgleichsgerade durch den Ursprung gezwungen wurde. Die Steigung dieser Geraden gibt das mittlere Verhältnis der von den chemischen Verstärkern gemessenen  $\text{O}_x$ -Konzentration zur von der TOR-Station gemessenen  $\text{O}_x$ -Konzentration wieder. Der jeweils angegebene Fehler gibt die einfache Standardabweichung wieder. Dieser Vergleich zeigt eine weitaus bessere Übereinstimmung als der Vergleich der Radikalmessungen. Die beobachteten systematischen Unterschiede können zum Teil durch instrumentelle Parameter erklärt werden. So ist das Verhalten der von ICG gefundenen  $\text{O}_x$  Hintergrundkonzentration hauptsächlich auf die während der Kampagne vorgenommene Änderung der Luminolflußrate von 50 auf 100  $\mu\text{l min}^{-1}$  zurückzuführen. Bei der niedrigen Luminolflußrate von 50  $\mu\text{l min}^{-1}$  wurde eine inverse Abhängigkeit des Signals von der Luftfeuchte beobachtet (s. hierzu auch *Heitlinger et al., 1995, Konrad, 1997*). Dieser Effekt wurde durch Verdopplung der Luminolflußrate beseitigt. Für die  $\text{HO}_2$ -Kalibration, die immer in trockener Luft durchgeführt wurde, hat diese Änderung keine Auswirkungen. Für die atmosphärischen Messungen wurde der Effekt berücksichtigt, indem die Radikalmessungen mit dem Verhältnis der gemessenen Hintergrundkonzentration zur  $\text{O}_x$ -Konzentration korrigiert wurden. Diese Korrekturen lagen immer unterhalb von 20%.

<sup>1</sup> Der Zerfall von PAN führt zu einer Erhöhung der OFF-Signale im Vergleich zur  $\text{O}_x$ -Konzentration (s Kapitel 4 und *Hastie et al., 1991*), die PAN-Konzentrationen erreichten jedoch während aller Meßtage nur in einzelnen Ausnahmefällen bis zu 5.7 ppb, zu 75% der Zeit lagen die PAN-Konzentrationen unter 2 ppb. Der Einfluß des PAN-Zerfalls auf das Signal im OFF-Modus liegt daher fast immer unter 1 ppb.

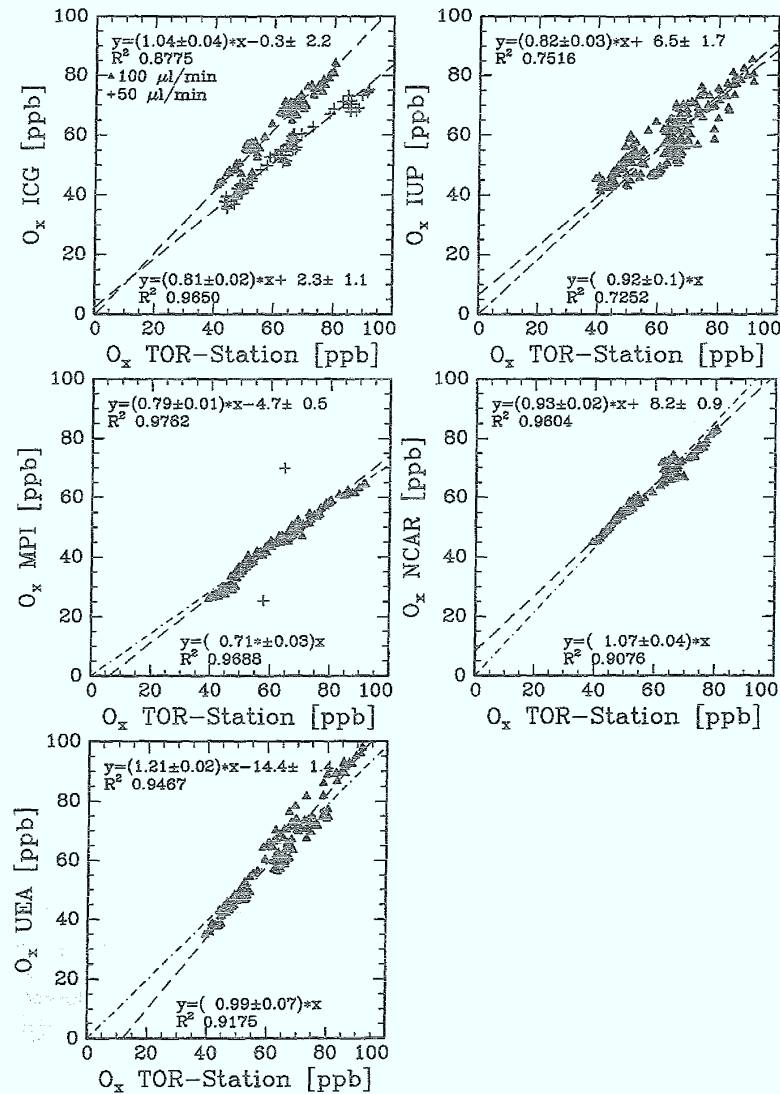


Abbildung 8.1-3: Vergleich der  $O_2$ -Konzentrationen der chemischen Verstärker mit der von der TOR-Station gemessenen  $O_2$ -Konzentration. Dargestellt sind alle 30-Minuten-Mittelwerte der 5 Meßtage. Eingezeichnet sind Regressionsgeraden mit gleicher Gewichtung der Achsen sowie zusätzlich eine Regression durch den Ursprung. Die Daten von ICG wurden getrennt für unterschiedliche Luminolflüsse behandelt. Kreuze kennzeichnen den niedrigen Luminolfluß, Dreiecke den hohen Luminolfluß. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier die Regressionen durch den Ursprung nicht gezeigt. Die mit Kreuzen gekennzeichneten Werte bei MPI sind Ausreißer, sie wurden zur Berechnung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

Die Abweichung der von MPI gemessenen  $O_x$ -Konzentration ist auf die sehr kurze Transportzeit (1 s) der Luft zwischen Einlaß und  $NO_2$ -Messung bei diesem Instrument zurückzuführen: Die Lebensdauer von  $O_3$  gegenüber der Reaktion mit  $NO$  beträgt bei 3 ppm  $NO$  0.7 Sekunden, nach 1 Sekunde sind daher nur etwa 70% des Ozons in  $NO_2$  umgewandelt. Entsprechend werden von MPI im Mittel auch nur 70% der  $O_x$ -Konzentrationen wiedergefunden. Bei den anderen 3 Instrumenten weichen die durch den Ursprung gezwungenen Steigungen der Regressionsgeraden um weniger als 10% von 1 ab. Systematische Fehler aus der  $NO_2$ -Kalibration sind daher für alle Instrumente unterhalb von 10%. Werden die Abweichungen von der  $O_x$ -Konzentration als unsystematische Schwankungen der Empfindlichkeit der  $NO_2$ -Detektoren interpretiert, können auch hierdurch für alle Meßwerte aller chemischen Verstärker nur Abweichungen bis maximal 20% erklärt werden. Unregelmäßigkeiten der  $NO_2$ -Detektoren scheiden daher als Ursache für die beobachteten großen Abweichungen der Radikalmessungen aus.

Ein Problem der atmosphärischen Radikalmessungen sind kurzfristige Fluktuationen der atmosphärischen  $O_x$ -Konzentrationen (im Bereich einiger Sekunden), die zu einer deutlichen Verschlechterung der Nachweisgrenze führen. Um den Einfluß dieser Hintergrundschwankungen zu minimieren, wurde in dieser Arbeit ab dem 10. August ein zweiter  $NO_2$ -Detektor zur kontinuierlichen Messung des Hintergrundsignals eingesetzt. Bei diesem wurde eine konstante Menge von  $NO$  zur Außenluft zugegeben, um so das Ozon zu  $NO_2$  zu titrieren. Die Ansaugöffnung dieses Gerätes befand sich ca. 10 cm von der Ansaugöffnung des chemischen Verstärkers entfernt. Abbildung 8.1-4 zeigt zwei kurze Ausschnitte aus den Rohdaten der beiden parallel laufenden  $NO_2$ -Detektoren am 15. August (oberes Bild) und 16. August (unteres Bild). Die Zeitauflösung beträgt zwei Sekunden. Die dicke graue Linie zeigt das Signal des am chemischen Verstärker angeschlossenen  $NO_2$ -Detektors. In den ersten 30 Sekunden jeder Minute befindet sich der chemische Verstärker im ON-Modus, der  $NO_2$ -Detektor mißt dann die  $O_x$ -Konzentration sowie das aus der Verstärkung entstandene  $NO_2$  (" $O_x + RO_2$ "). In den folgenden 30 Sekunden wird nur die Hintergrundkonzentration bestimmt (" $O_x$ "). Das Radikalsignal wird aus der Differenz zwischen ON- und OFF-Modus bestimmt. Die dünne gepunktete Linie zeigt das Signal des zweiten  $NO_2$ -Detektors, der nur die  $O_x$ -Konzentration mißt. Die schwarze Linie gibt das Differenzsignal der beiden Detektoren wieder.

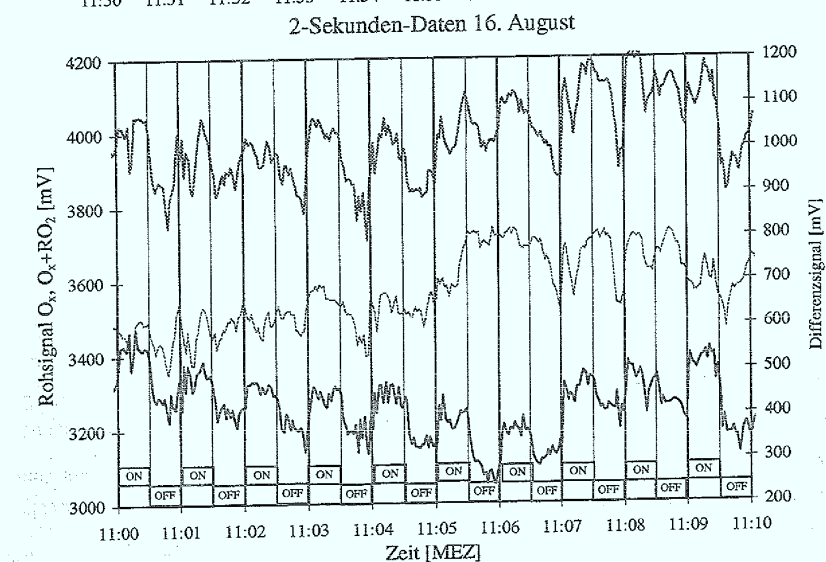
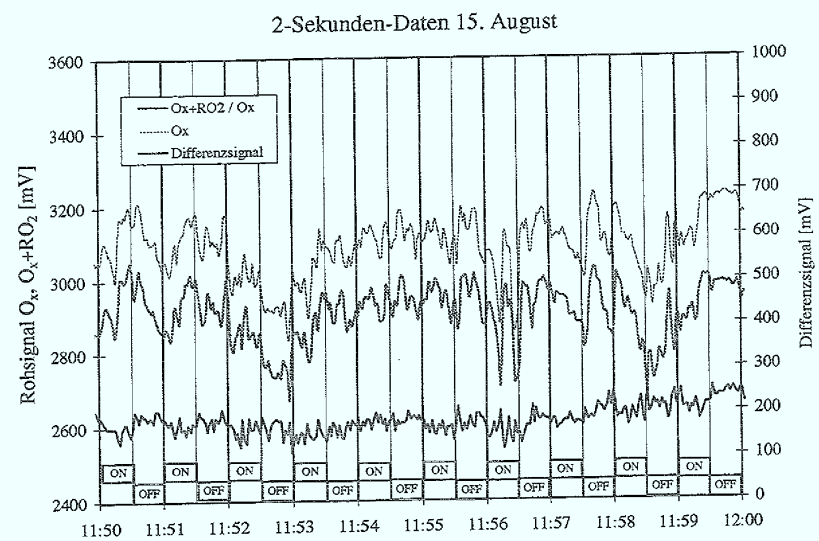


Abbildung 8.1-4: Ausschnitt aus den 2-Sekunden-Rohdaten der parallel laufenden  $\text{NO}_2$ -Detektoren. Die Zeiten, in denen sich der chemische Verstärker im ON- bzw. OFF-Modus befindet, sind an der Zeitachse kenntlich gemacht. Die kleinskaligen Fluktuationen der  $\text{O}_x$ -Konzentration sind an beiden Tagen vergleichbar. Am 16. August werden jedoch deutlich höhere Radikalkonzentrationen beobachtet.

Dieses Differenzsignal weist noch ein gewisses Restrauschen auf, was zumindest teilweise auf die niedrige Zeitauflösung zurückzuführen ist, mit der die Daten aufgezeichnet wurden, und teilweise auf unsystematische Abweichungen zwischen den beiden Geräten. Aus Abbildung 8.1-4 wird ersichtlich, daß am 15. August die Signalunterschiede zwischen ON- und OFF-Modus praktisch ausschließlich durch die Fluktuation der  $O_x$ -Konzentration verursacht werden: Um 11:52 Uhr zeigt der erste  $NO_2$  Detektor in den ersten 30 Sekunden ein deutlich höheres Signal als in den folgenden 30 Sekunden, der Vergleich mit dem zweiten  $NO_2$ -Detektor ergibt jedoch, daß dieses scheinbare Radikalsignal allein durch eine kurzfristige Veränderung der  $O_x$ -Konzentration verursacht wird. Am 16. August sind die kleinskaligen Fluktuationen der  $O_x$ -Konzentrationen vergleichbar zum 15. August, das Radikalsignal ist allerdings hier deutlich im Differenzsignal erkennbar. Die leichte Drift des Differenzsignals wurde bei der Datenauswertung berücksichtigt, indem der zweite  $NO_2$ -Detektor jeweils auf die im OFF-Modus vom ersten  $NO_2$ -Detektor gemessene  $NO_2$ -Konzentration normiert wurde.

Die Verwendung des zweiten  $NO_2$ -Detektors zur gleichzeitigen Bestimmung der Hintergrundkonzentration führt zu einer deutlichen Reduzierung der Streuung der 1-Minutendaten. Die Meßwerte in einem 30-Minuten-Intervall werden durch diese Korrektur jedoch kaum verändert. Dies zeigt, daß Schwankungen der  $O_x$ -Konzentration zwar die Nachweisgrenze verschlechtern, aber die mittleren gemessenen Konzentrationen nicht wesentlich beeinflussen. Sie können daher ebenfalls nicht der Grund für die beobachteten Unterschiede zwischen den Radikalmessungen der chemischen Verstärker sein.

Ein möglicher Grund für die Abweichungen wäre ein unterschiedliches Ansprechverhalten der Instrumente auf Interferenzen, ein weiterer möglicher Grund unerkannte technische Probleme einzelner Instrumente. Anhand der vorliegenden Daten kann nicht eindeutig entschieden werden, was die Ursachen für die mangelnde Korrelation sind. Um den weiter unten durchgeführten Vergleich mit den MIESR Messungen möglichst quantitativ durchführen zu können und um Daten mit geringerer Datenqualität auszuschließen, wird im folgenden nur noch der 16. August diskutiert. An diesem Tag wurden von allen chemischen Verstärkern vergleichsweise hohe Radikalkonzentrationen gefunden, so daß die Nachweisgrenze deutlich überschritten sein sollte. In Tabelle 8.1-1 sind die aus der Regression der Meßwerte der anderen chemischen Verstärker gegen die Meßwerte von ICG bestimmten Parameter für die Messungen am 16. 8. zusammengefaßt. Zusätzlich sind die

Tendenzen angegeben, die aus dem während PRICE 1 am 13. und 18. 8. durchgeführten Vergleich der Kalibration abgeschätzt wurden. Die größten Abweichungen wurden aus dem Vergleich der  $\text{CH}_3\text{COO}_2$ -Quelle erwartet. Dies ist auf die hohe Temperatur dieser Quelle zurückzuführen (vgl. Kapitel 6).

Tabelle 8.1-1: Vergleich der Verhältnisse der anderen chemischen Verstärker zu ICG, die in Außenluft am 16. August gefunden wurden, mit den an den Kalibrationsquellen gefundenen Verhältnissen.

|      | $R^2$<br>16. 08<br>[] | Achsenabschnitt<br>16. 08<br>[ppt] | Steigung<br>16. 08<br>[] | Verhältnis<br>Maxima<br>[] | Tendenz aus<br>$\text{HO}_2$ -Kal.<br>[]   | Tendenz aus<br>$\text{CH}_3\text{O}_2$ -Kal.<br>[] | Tendenz aus<br>$\text{CH}_3\text{COO}_2$ -Kal.<br>[] |
|------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| IUP  | 0.9680                | $-0.8 \pm 0.3$                     | $1.02 \pm 0.03$          | 0.96                       | 1.2-1.4                                    | 1.0-1.1                                            | 1.8 - 4                                              |
| MPI  | 0.8270                | $7.0 \pm 0.5$                      | $0.68 \pm 0.04$          | 0.94                       | $0.55 \pm 0.1^{\S}$<br>( $0.78 \pm 0.11$ ) | -                                                  | -                                                    |
| NCAR | 0.8837                | $1.2 \pm 0.7$                      | $1.17 \pm 0.06$          | 1.11                       | 1.0-1.3                                    | 1.4-2.2                                            | 1.8 - 5                                              |
| UEA  | 0.8861                | $0.2 \pm 0.3$                      | $0.51 \pm 0.03$          | 0.57                       | 0.7-0.8                                    | 0.8                                                | -                                                    |

<sup>\S</sup>: Dieser Wert stammt aus der Vergleichskalibration am 5. 8., er ist aufgrund der bei diesem Versuch verwendeten niedrigen  $\text{O}_3$ -Konzentration sowie der unvollständigen Umwandlung von  $\text{O}_3$  zu  $\text{NO}_2$  im Einlaß von MPI (vgl. Abbildung 8.1-3) mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

Die Übereinstimmung mit IUP ist besser, als der Vergleich sowohl für  $\text{HO}_2$  als auch  $\text{CH}_3\text{O}_2$  erwarten läßt, aber noch im Rahmen der Schwankungen bei der Bestimmung der Verstärkungsfaktoren.

Der hochsignifikante Achsenabschnitt von MPI deutet auf einen Artefakt der Messungen hin. Von MPI wurden in der Nacht des 16. August hohe und konstante Radikalsignale von etwa 7 ppt berichtet. Da die anderen chemischen Verstärker gleichzeitig nur maximal 1-2 ppt fanden, liegt der Schluß nahe, daß es sich hier um ein Artefaktsignal handelt. Eine Ursache für dieses Artefaktsignal konnte jedoch nicht identifiziert werden. Die Steigung von MPI ist etwas größer, als der Vergleich der Kalibration erwarten läßt, allerdings nahm dieses Instrument nur an einem Vergleich teil, der bereits am 5. 8. durchgeführt wurde.

Die Steigung von NCAR stimmt recht gut mit der Tendenz aus dem Vergleich an den  $\text{HO}_2$ -Quellen überein. An der  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Quelle hingegen wird von NCAR eine nahezu doppelt so hohe Konzentration gefunden wie von ICG. Eine denkbare Erklärung hierfür wäre eine fehlerhafte Bestimmung des Verstärkungsfaktors durch NCAR in Kombination mit Einlaßverlusten für  $\text{HO}_2$ . Wie in Kapitel 6 gezeigt, erniedrigt die hohe Temperatur der PAN-Thermolyse zumindest für den in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verstärker den

Verstärkungsfaktor. Dies führt zu einer Überschätzung der gemessenen Radikalkonzentrationen. Das Auftreten von HO<sub>2</sub>-Einlaßverlusten wurde während PRICE 1 nicht überprüft. Für diese These spricht zum einen die Einlaßgeometrie von NCAR (vgl. Kapitel 7.1 Tabelle 7.1-1), zum andern die niedrigere Korrelation zwischen NCAR und den übrigen chemischen Verstärkern an den anderen Tagen.

Für das Instrument von UEA wurde beim Laborvergleich PRICE 2 (Kapitel 7.2) ein ähnlicher Effekt festgestellt: Die fehlerhafte Bestimmung des Verstärkungsfaktors um nahezu einen Faktor 2 wurde durch die HO<sub>2</sub>-Einlaßverluste von 50% so kompensiert, daß die Messungen an der HO<sub>2</sub>-Quelle sehr gut mit dem berechneten Wert übereinstimmen (vgl. Kapitel 7.2, Tabelle 7.2-4). Die Konzentration von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> hingegen, welches mit der in dieser Arbeit eingesetzten Quelle erzeugt wurde, wurde von UEA (aufgrund der Unterschätzung des Verstärkungsfaktors) deutlich überschätzt (s. Kapitel 7.2, Tabelle 7.2-3). Das bei den atmosphärischen Messungen während PRICE 1 von UEA eingesetzte Einlaßteil ist zwar nicht identisch mit dem bei PRICE 2 verwendeten, auch für dieses werden jedoch aufgrund der Geometrie vergleichsweise hohe Einlaßverluste erwartet (vgl. Tabelle 7.1-1 und 7.1-2). Der Vergleich der Kalibration während PRICE 1 ergibt jedoch keinen Hinweis auf Einlaßverluste bei UEA: Das Verhältnis an der CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Quelle ist konsistent mit dem an den HO<sub>2</sub>-Quellen gefundenen. Werden die Meßwerte von UEA mit diesem Verhältnis umskaliert, liegen die Außenluftmessungen noch um etwa 30% unter den Messungen von ICG. Der von UEA am 16. August bestimmte Verstärkungsfaktor von 180 ist um einen Faktor 1.3-1.8 höher als die üblicherweise mit diesem Aufbau bestimmten (ca. 100-138, *Carpenter, 1996*). Werden die atmosphärischen Messungen von UEA anhand des Verhältnisses der Maximalwerte aufskaliert, ergibt sich für UEA ein Verstärkungsfaktor von 100. An den Radikalquellen liegt UEA dann etwa 20-40% über den Meßwerten von ICG. Die Unsicherheit über die gemessenen Absolutkonzentrationen ist bei diesem Instrument daher vergleichsweise groß.

5.1.7

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß die am 16. 8. in Außenluft gefundenen Unterschiede zwischen den chemischen Verstärkern zu einem großen Teil durch die Kalibration erklärt werden. Die verbleibende unsystematische Restunsicherheit von etwa 30% stammt aus dem Mangel an Information über das zeitliche Verhalten der Verstärkungsfaktoren und insbesondere der Einlaßverluste.

5.1.8

5.1.9

5.1.10

5.1.11

5.1.12

## 8.2 Vergleich mit MIESR

In Abbildung 8.2-5 sind die Messungen der verschiedenen chemischen Verstärker tageweise gegen die Meßwerte der MIESR aufgetragen. Da am 2. August nur 2 MIESR-Proben gesammelt wurden, ist dieser Tag zusammen mit dem 3. August dargestellt. Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden beide Achsen gleich behandelt. Wie schon beim Vergleich der chemischen Verstärker untereinander, sind auch hier die Korrelationen meist sehr niedrig. Ausnahmen bilden der 11. August für die Messungen von IUP, NCAR und UEA, sowie die Messungen aller chemischen Verstärker am 16. August. Gründe für die niedrige Korrelation sind zum einen die geringe Anzahl der Meßpunkte, vor allem aber das unsystematische Abweichen der chemischen Verstärker von den Meßwerten der MIESR. Bei MIESR-Meßwerten unterhalb von 10 ppt finden einzelne chemische Verstärker häufig Konzentrationen zwischen 15 und 30 ppt. Bei MIESR-Meßwerten oberhalb 20 ppt liegen die Meßwerte aller chemischen Verstärker immer unterhalb der Meßwerte der MIESR.

Die hohen Konzentrationen der MIESR werden von allen chemischen Verstärkern systematisch unterschätzt. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die Meßwerte der chemischen Verstärker einen deutlich geringeren dynamischen Bereich als die Meßwerte der MIESR überstreichen. Dies wird an den Steigungen der Regressionsgeraden erkennbar, die meist zwischen 0.2 und 0.5 liegen. Daß bei einigen Auftragungen Achsenabschnitte auftreten, liegt häufig an der geringen Anzahl der Meßpunkte, die nicht statistisch repräsentativ verteilt sind.

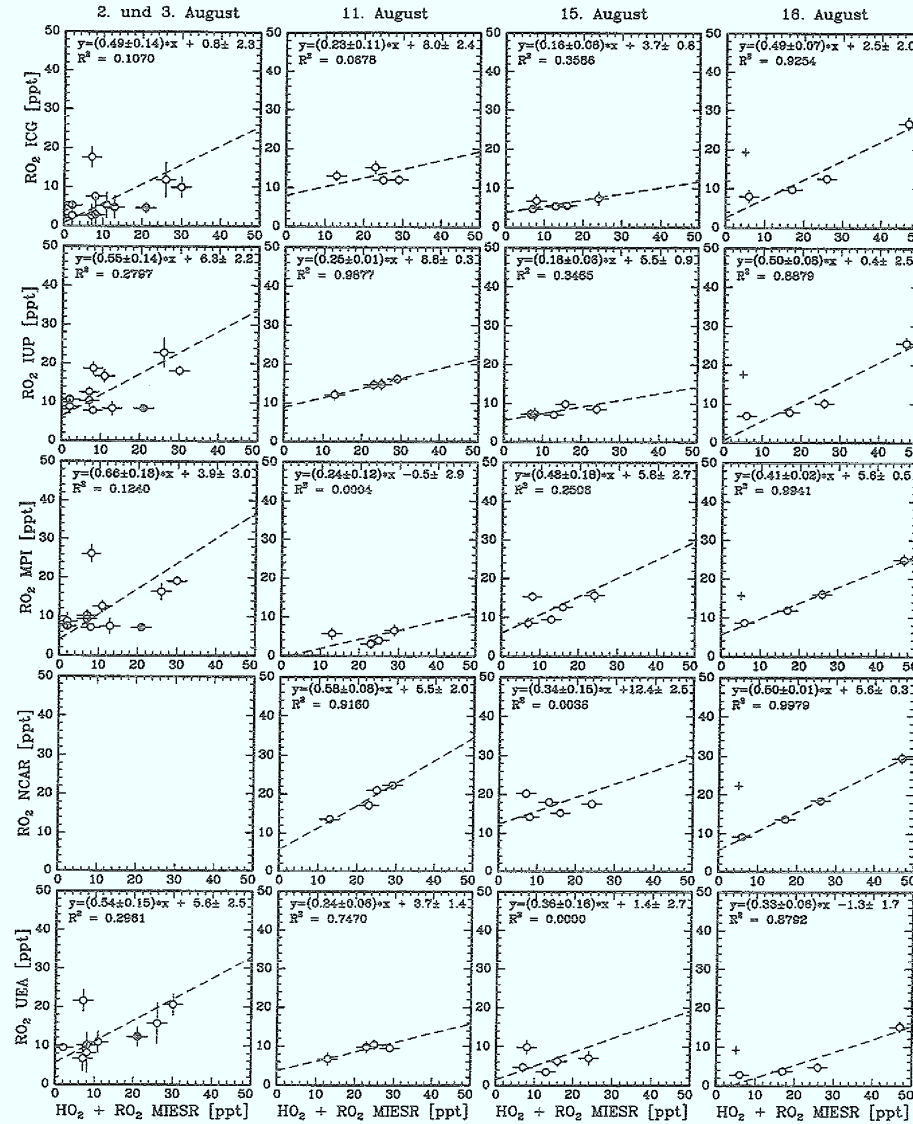


Abbildung 8.2-5: Vergleich der Messungen der chemischen Verstärker mit den Messungen der MIESR. Gezeigt sind die 30-Minuten-Mittelwerte.

Die Unterschätzung der Radikalkonzentrationen durch die chemischen Verstärker ist besonders auffällig beim nächtlichen Meßwert vom 3. August. Dieser ist in Abbildung 8.2-5 dunkel gekennzeichnet. Hier wurden von MIESR neben 35 ppt  $\text{NO}_3$  7 ppt  $\text{HO}_2$  und 14 ppt  $\text{RO}_2$  gemessen. Die chemischen Verstärker finden gleichzeitig nur zwischen 5 und 12 ppt  $\text{RO}_x$ . Auch der Vergleich der Messungen am 16. August zeigt eine drastische Unterschätzung (um etwa einen Faktor 2) durch die chemischen Verstärker.

Wie vorne angemerkt, werden im folgenden aufgrund der Streuung zwischen den Messungen der chemischen Verstärker an den meisten Tagen nur die am 16. August durchgeführten Messungen analysiert. In Abbildung 8.2-5 fällt auf, daß an diesem Tag bei einem niedrigen Meßwert der MIESR von 5 ppt alle chemischen Verstärker vergleichsweise hohe Konzentrationen (zwischen 9 und 22 ppt) finden. Diese Probe (in Abbildung 8.2-5 mit einem + gekennzeichnet) wurde zu einem Zeitpunkt gesammelt, als bei sehr niedrigen Windgeschwindigkeiten von  $0.6 \text{ m s}^{-1}$  die  $\text{NO}_x$ -Konzentration auf ca. 5 ppb anstieg. Bei dieser Probe wurde beobachtet, daß die Ansaugöffnung des MIESR-Probensammlers (aufgrund der schwachen und rasch drehenden Winde) nicht während des gesamten Probennahmenintervalls in Windrichtung stand, was möglicherweise zu Radikalverlusten an der Oberfläche des Sammlers führte. Diese Probe wurde daher bei der Berechnung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

Bei einer weiteren Probe dieses Tages findet MIESR für die Summe aus  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$   $6 \pm 2.5$  ppt, die chemischen Verstärker zwischen 3 und 9 ppt. Bei allen anderen Proben dieses Tages liegen die Meßwerte der chemischen Verstärker deutlich unterhalb der MIESR. Besonders drastisch ist die Unterschätzung für die höchste Konzentration: Hier liegen die Meßwerte aller chemischen Verstärker deutlich (um etwa einen Faktor 1.6-3) unter dem Meßwert der MIESR. Im folgenden wird analysiert, wodurch diese deutliche Unterschätzung im Vergleich zur MIESR zustande kommen kann.

Eine Überschätzung der Peroxiradikalkonzentrationen durch die MIESR kann aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden. Da das bei der Elektronenspinresonanz beobachtete spektroskopische Signal durch Zeeman-Übergänge ungepaarter Elektronen verursacht wird, können Interferenzen durch nichtradikalische Spezies ausgeschlossen werden. Eine Interferenz wäre daher nur denkbar durch ein Radikal, dessen spektroskopische Signatur der der Peroxiradikale entspricht. Das erscheint extrem unwahrscheinlich. Die Absolutkalibration

der MIESR findet mit stabilen Radikalen statt, deren Konzentration unabhängig spektroskopisch überprüft wird, die Sammeleffizienz wurde für eine Vielzahl von Radikalen zu > 95% bestimmt (*Mihelcic et al., 1985 und 1990*). Die Genauigkeit beträgt 5% bei einer Nachweisgrenze von 2.5 ppt, der gefundene Unterschied zu den chemischen Verstärkern ist somit nicht durch eine Überschätzung durch die Methode der MIESR zu erklären.

Die Hauptunsicherheit in den Absolutwerten der chemischen Verstärker stammt aus der Bestimmung des Verstärkungsfaktors. Die zur Kalibration des ICG-Verstärkers verwendete HO<sub>2</sub>-Quelle I wurde in Labormessungen mit Hilfe der MIESR charakterisiert (s. *Schultz et al., 1995* und Kapitel 5), und auch die während PRICE 1 an dieser Quelle durchgeführten MIESR-Messungen stimmten innerhalb von 10% mit dieser Charakterisierung überein. Daher kann für dieses Instrument ein systematischer Fehler der HO<sub>2</sub>-Kalibration von einem Faktor 2 im Vergleich zu MIESR ausgeschlossen werden. Die Präzision der Kalibration des ICG-Verstärkers beträgt zwar nur etwa 25%, hierbei handelt es sich allerdings um den unsystematischen Fehler aus der Bestimmung des Verstärkungsfaktors, der in beide Richtungen gleich verteilt ist. Die gute Übereinstimmung der Absolutwerte der atmosphärischen Messungen von ICG und IUP läßt einen systematischen Fehler von einem Faktor 2 noch unwahrscheinlicher erscheinen, er müßte dann auch bei diesem Instrument vorliegen. Die gute Korrelation zwischen allen chemischen Verstärkern zeigt weiterhin, daß unerkannte technische Probleme bei diesen Messungen ausgeschlossen werden können.

Wie vorne gezeigt, sind die Abweichungen der Messungen der anderen chemischen Verstärker anhand der Vergleichskalibration nachvollziehbar. Für MPI und UEA liegen zwar größere Unsicherheiten über die Absolutwerte vor, diese Instrumente finden jedoch (nach Berücksichtigung der Artefaktsignale von MPI) noch niedrigere Konzentrationen als ICG und liegen dementsprechend noch deutlicher (um einen Faktor 2.5-3) unter dem Meßwert der MIESR.

Da die Einlaßverluste für HO<sub>2</sub> bereits in der Kalibration des chemischen Verstärkers von ICG berücksichtigt sind, sollten sie bei den atmosphärischen Messungen zu keiner systematischen Unterschätzung der Radikalkonzentrationen führen. Wie in Kapitel 6 gezeigt, sind die Einlaßverluste zumindest für einfache organische RO<sub>2</sub> deutlich kleiner als die von HO<sub>2</sub>. Eine systematische Änderung der Verstärkungsfaktoren (bzw. der Einlaßverluste) um einen Faktor 2 zwischen Kalibration und atmosphärischer Messung, die gleichzeitig bei allen chemischen Verstärkern auftritt, erscheint extrem unwahrscheinlich. Sollte die hier gefundene

Unterschätzung der chemischen Verstärker jedoch tatsächlich auf eine drastische systematische Änderung des Verstärkungsfaktors beziehungsweise der Einlaßverluste zwischen Außenluft und Kalibration zurückzuführen sein, wäre die Methode überhaupt nicht für atmosphärische Messungen einsetzbar, bis eine Technik entwickelt wird, welche die Kalibration der chemischen Verstärker in Außenluft erlaubt.

Der Grund für die Unterschätzung ist höchstwahrscheinlich in der geringen HO<sub>2</sub>-Ausbeute bei der Reaktion komplexer organischer Peroxiradikale mit NO zu suchen, die in Konkurrenz zur Bildung von Salpetersäureestern RONO<sub>2</sub> und Salpetrigsäureestern RONO steht (vgl. Kapitel 4). Im folgenden wird die Unterschätzung mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

In der Literatur (*Cantrell et al., 1993, Jenkin et al., 1996*) wurde üblicherweise der Weg gewählt, die Nachweiseffizienzen  $\delta_i$  des chemischen Verstärkers für einzelne RO<sub>2i</sub> sowie die Konzentrationen der einzelnen Radikale RO<sub>2i</sub> und der Summe der Konzentrationen  $\Sigma$  RO<sub>2i</sub> in der Atmosphäre zu berechnen und daraus eine Abschätzung über die Gesamteffizienz E des chemischen Verstärkers zu erhalten:

$$(8-1) \quad E = \frac{[HO_2] + \sum_i \delta_i [RO_{2i}]}{[HO_2] + \sum_i [RO_{2i}]}$$

Da die MIESR zwischen HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> unterschieden kann, erlaubt der Vergleich mit MIESR zusätzlich die Bestimmung des mittleren  $\delta_i$ . Dazu wird vom Meßwert der chemischen Verstärker die HO<sub>2</sub>-Konzentration der MIESR subtrahiert und das Verhältnis dieser Größe zur RO<sub>2</sub>-Konzentration gebildet. Diese beiden Werte sind in Tabelle 8.2-2 für die höchste Konzentration der PRICE-Kampagne angegeben.

Tabelle 8.2-2: Vergleich der Messungen der chemischen Verstärker am 16. August mit MIESR. Als Meßwert wurde die höchste von MIESR gemessene Konzentration verwendet (18 ppt HO<sub>2</sub>, 29 ppt RO<sub>2</sub>).

|      | gemessener Maximalwert<br>[ppt] | $\frac{RO_x^{CV}}{HO_2^{MIESR} + RO_2^{MIESR}}$ | $\frac{(RO_x^{CV} - HO_2^{MIESR})}{RO_2^{MIESR}}$ |
|------|---------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|      |                                 | □                                               | □                                                 |
| ICG  | 26.6±1.6                        | 0.57±0.04                                       | 0.30±0.04                                         |
| IUP  | 25.5±1.5                        | 0.54±0.04                                       | 0.26±0.04                                         |
| MPI  | 17.9±1.4<br>(24.9±1.4)          | 0.38±0.04<br>(0.53±0.04)                        | -<br>(0.24±0.04)                                  |
| NCAR | 29.4±1.2                        | 0.63±0.05                                       | 0.39±0.05                                         |
| UEA  | 15.1±1.3                        | 0.32±0.04                                       | -                                                 |

Von *Zenker et al., 1997* werden gleichzeitige Messungen von 3 chemischen Verstärkern und der Methode der MIESR vorgestellt, die auf Teneriffa durchgeführt wurden. Dort stimmen die Messungen der chemischen Verstärker im allgemeinen gut mit den Messungen der MIESR überein, auch dort treten jedoch einige Fälle auf, bei denen die von MIESR gemessenen hohen Radikalkonzentrationen durch die chemischen Verstärker deutlich unterschätzt werden. Die Unterschätzung ist mit  $E = 0.4-0.6$  vergleichbar mit der hier gefundenen. Auch dort deutet also der Vergleich mit MIESR auf eine Unterschätzung der organischen RO<sub>2</sub> durch die Methode der chemischer Verstärkung hin. Allerdings werden die Unsicherheiten in der Kalibration der chemischen Verstärker von *Zenker et al., 1997* mit bis zu 50% angegeben, was auf die starken Variationen der Verstärkungsfaktoren zurückzuführen ist.

Von *Cantrell et al., 1993* wurde die Nachweisempfindlichkeit  $\delta_i$  für CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> bei verschiedenen NO-Konzentrationen berechnet und gemessen. Die Ergebnisse der Messungen waren in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen (0.8-0.9). In derselben Veröffentlichung wurden auch Rechnungen für die Empfindlichkeit des chemischen Verstärkers für 6 verschiedene organische RO<sub>2</sub> (2 primäre, 1 sekundäres, 1 tertiäres, 1 acyl- und 1 aromatisches Peroxiradikal) vorgestellt. Für das tertiäre (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> berechneten *Cantrell et al., 1993* eine Nachweiseffizienz (bei 3 ppm NO) von 0.47, für alle anderen Peroxiradikale lag die berechnete Effizienz oberhalb von 0.85. Die Gesamteffizienz E wird für zwei verschiedene Radikalpopulationen angegeben, die mit Hilfe des Modells von

*Madronich und Calvert, 1990* für die Fälle der maritimen Grenzschicht ("Marine Boundary Layer") und der Grenzschicht über dem Amazonas ("Amazon Boundary Layer") berechnet wurden. In diesen Modellrechnungen wurde die Gesamtpopulation der Peroxiradikale schematisch durch die von *Cantrell et al., 1993* gewählten 6 organischen Peroxiradikale und  $\text{HO}_2$  simuliert. Im Falle der maritimen Grenzschicht lag die relative Häufigkeit des tertiären  $\text{RO}_2$  unter 5%, die mittlere Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers bei 0.91. Im Fall der Grenzschicht über dem Amazonas lag der Anteil des tertiären bei 10%, die mittlere Effizienz bei 0.86.

Weitere Rechnungen zur Empfindlichkeit des chemischen Verstärkers für verschiedene organische Peroxiradikale wurden von *Jenkin et al., 1996* durchgeführt. Dabei wurden die Nachweiseffizienzen  $\delta_i$  für ca. 500 organische Peroxiradikale berechnet. *Jenkin et al., 1996* berechnen für  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$  bei 3 ppm eine Nachweiseffizienz von 0.26. Die Unterschiede zu *Cantrell et al., 1993* sind auf die Verwendung anderer Reaktionskonstanten zurückzuführen. Der Unterschied zwischen *Jenkin et al., 1996* und der in Kapitel 4 gemachten Abschätzung von  $\delta_{(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2} = 0.22$  wiederum ist darauf zurückzuführen, daß von *Jenkin et al., 1996* die Ausbeute an Salpetersäureestern  $\alpha$  nach der Methode von *Carter und Atkinson, 1989* zu 2.9% berechnet wurde, während in Kapitel 4 der von *Wirtz, 1991* gemessene Wert von 18% verwendet wurde. Auch von *Jenkin et al., 1996* wurde die Gesamteffizienz  $E$  des chemischen Verstärkers für verschiedene Radikalpopulationen untersucht. Die Radikalpopulationen wurden mit Hilfe eines chemischen Boxmodells berechnet, das den Abbau von 120 Kohlenwasserstoffen verfolgt. Dieses chemische Modell wurde mit einem Trajektorienmodell gekoppelt, mit dem eine Trajektorie in der planetaren Grenzschicht über Nordwesteuropa (von Österreich nach Großbritannien) für eine sommerliche antizyklonale Wetterlage verfolgt wurde. Die Gesamteffizienz  $E$  des chemischen Verstärkers für die Radikalpopulation entlang dieser Trajektorie liegt über 0.9 am Tage und zwischen 0.7 und 0.8 in der Nacht.

Wie im folgenden ausgeführt wird, sind es dieselben Reaktionen, die sowohl die Zusammensetzung der Radikalpopulation in der Atmosphäre als auch die Effizienz des chemischen Verstärkers bestimmen. Werden die berechneten Effizienzen zur Interpretation der Messungen herangezogen, können die Messungen daher nicht mehr dazu verwendet werden, um die Modellrechnungen zu überprüfen.

Die Modellrechnungen beinhalten insgesamt erhebliche Unsicherheiten, da die kinetischen Parameter der beteiligten Reaktionen, vor allen Dingen aber die relativen Anteile der einzelnen Radikale, kaum bekannt sind. So müssen zur Abschätzung der Nachweiseffizienz  $\delta_i$  des chemischen Verstärkers für einzelne  $RO_{2i}$  die Verzweungsverhältnisse für die Bildung von Salpetersäureestern und Salpetrigsäureestern bekannt sein. Entscheidend sind somit die Ratenkoeffizienten der Isomerisierungs- und Zerfallsreaktionen der Alkoxiradikale sowie der Reaktionen der Alkoxiradikale mit NO und  $O_2$ . Die Reaktionen der Alkoxiradikale mit NO sind noch weitgehend nicht untersucht worden (vgl. Balla *et al.*, 1985, Batt, 1987), die Reaktionen der Alkoxiradikale mit  $O_2$  sowie die Isomerisierungs- und Zerfallsreaktionen wurden im Rahmen des EU-Projektes LACTOZ untersucht (LeBras *et al.*, 1997). Dabei wurde festgestellt, daß der Ratenkoeffizient für die Reaktion eines Alkoxiradikals mit Sauerstoff im wesentlichen unabhängig von der Struktur des organischen Restes ist. Die Ratenkoeffizienten der Reaktionen für Zerfall sowie Umlagerung hingegen nehmen tendenziell mit zunehmender Größe des organischen Restes zu. Allerdings sind sie erst für Alkoxiradikale  $> C_5$  von Bedeutung, für kleinere ist die Reaktion mit  $O_2$  der dominante Abbauweg (Zellner *et al.*, 1997). Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß vor allem die längerkettigen Peroxiradikale nur unvollständig im chemischen Verstärker nachgewiesen werden.

Die kinetischen Parameter der Alkoxiradikale, die zur Berechnung der Nachweiseffizienz für ein bestimmtes Peroxiradikal erforderlich sind, gehen auch in die Berechnung der atmosphärischen Radikalkonzentrationen mit ein. Der wichtigste Parameter für die berechnete mittlere Effizienz des chemischen Verstärkers ist das Verhältnis von  $HO_2$  zur Summe der organischen  $RO_2$  in der Atmosphäre. Dieses Verhältnis hängt sehr stark von den Reaktionen der Alkoxiradikale ab: Während die Reaktion eines Alkoxiradikals mit  $O_2$  zur Bildung von  $HO_2$  führt, liefern Zerfall und Isomerisierung neue organische Peroxiradikale. Wird im Modell die Bedeutung der Reaktion mit  $O_2$  im Vergleich zu Isomerisierung und Zerfall überschätzt, führt dies zu einer Überschätzung des Verhältnisses von  $HO_2$  zu  $RO_2$  in der Atmosphäre. Gleichzeitig führt die Überschätzung der  $HO_2$ -Bildung aus dem Alkoxiradikal zu einer Überschätzung der Nachweiseffizienz der Methode der chemischen Verstärkung. Ein Modell, welches das Verhältnis von  $HO_2$  zu  $RO_2$  in der Atmosphäre überschätzt, wird daher auch die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für einzelne Peroxiradikale tendenziell überschätzen. Beides zusammen führt zu einer deutlichen

Überschätzung der mittleren Effizienz  $E$  des chemischen Verstärkers. Der Umkehrschluß, daß ein Modell, welches das Verhältnis von  $\text{HO}_2$  zur Summe der organischen  $\text{RO}_2$  korrekt berechnet, deshalb auch die Effizienz des chemischen Verstärkers richtig berechnet, ist allerdings ohne genaue Kenntnis der kinetischen Parameter (oder zuverlässigen Struktur-Aktivitätsbeziehungen) nicht zulässig.

Weitere Unsicherheiten der Modellrechnungen liegen in den Annahmen, die über die relativen Anteile und die Absolutkonzentrationen der Vorläuferkohlenwasserstoffe gemacht werden müssen. Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffmixes bestimmt die Zusammensetzung der organischen  $\text{RO}_2$  mehrfach: Zum einen führt die Reaktion von OH mit dem jeweiligen Kohlenwasserstoff zur Bildung organischer Peroxiradikale, zum anderen führt auch die Photolyse der bei der weiteren Oxidation der Kohlenwasserstoffe entstehenden Carbonylverbindungen zur Bildung organischer Peroxiradikale. Da aus Kohlenwasserstoffen  $> \text{C}_3$  verschiedene Peroxiradikale gebildet werden können, ist zudem eine genaue Kenntnis der relativen Raten des Primärschrittes erforderlich. Einen weiteren Unsicherheitsfaktor stellen die biogenen Emissionen von Kohlenwasserstoffen dar. Mit Ausnahme von Isopren wurden biogene Kohlenwasserstoffe von *Jenkin et al., 1996* nicht berücksichtigt.

Die verfügbaren kinetischen Informationen über die Reaktionen der Alkoxiradikale legen nahe, daß vor allem die bei der Oxidation längerkettiger Kohlenwasserstoffe entstandenen Peroxiradikale nur unvollständig im chemischen Verstärker zu  $\text{HO}_2$  umgewandelt werden. Dazu zählen auch die aus der Oxidation biogener Kohlenwasserstoffe entstandenen Peroxiradikale. Dafür spricht, daß die Unterschätzung durch die chemischen Verstärker auch in Luftmassen beobachtet wurde, die nur in geringem Maße anthropogen belastet waren. Diese These wird zusätzlich gestützt durch die Ergebnisse der Messungen in der Smogkammer EUPHORE (s. Anhang): Diese Messungen legen nahe, daß der chemische Verstärker die bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen entstehenden Peroxiradikale um mindestens einen Faktor 2 unterschätzt.

Die Bedeutung der Isomerisierungs- und Zerfallsreaktionen der Alkoxiradikale für die photochemische Ozonproduktion in der Troposphäre kann aus der schematischen Abbildung 2.1-1 (Kapitel 2) abgelesen werden. Zerfall und Isomerisierung der Alkoxiradikale führen zur zusätzlichen Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  (und damit zur Ozonproduktion), während die

Reaktion mit  $O_2$  zur Rückbildung von OH führt. Ein Maß für die Effizienz, mit der ein Peroxiradikal zur Ozonproduktion beiträgt, ist das Verhältnis der oxidierten NO-Moleküle zur Anzahl der zurückgebildeten OH-Radikale ( $\Delta NO_2 / \Delta OH$ ). Von Zellner *et al.*, 1997 wurde dieses Verhältnis durch die Messung der Konzentrationen von OH und  $NO_2$  bei der Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe bestimmt. Für  $CH_4$  liegt dieses Verhältnis bei 2, mit zunehmender C-Zahl steigt es aufgrund der zunehmenden Bedeutung der Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen an. Für  $C_8$ -Peroxiradikale liegt es bei 2.56. Wie oben gezeigt, führen Zerfall und Isomerisierung der Alkoxiradikale zur Unterschätzung durch die Methode der chemischen Verstärkung, Radikale mit einem hohen ( $\Delta NO_2 / \Delta OH$ ), die einen großen Beitrag zur Ozonproduktion aufweisen, werden also nur unvollständig nachgewiesen. Daher ist die Methode der chemischen Verstärkung auch nicht zur quantitativen Bestimmung der Ozonproduktionsrate geeignet.

Da die Unterschätzung der organischen  $RO_2$  aus der unvollständigen Umwandlung von  $RO_2$  zu  $HO_2$  resultiert, gelten für alle Meßmethoden, bei denen organische  $RO_2$  durch Reaktion mit NO zu  $HO_2$  umgewandelt werden, prinzipiell dieselben mittleren Effizienzen wie für die Methode der chemischen Verstärkung. Dies gilt auch für die Methode der IMR-MS (Reiner *et al.*, 1997). Aufgrund der signifikanten Unterschätzung der organischen  $RO_2$  sind solche Methoden für quantitative Messungen in der Atmosphäre nur unter Bedingungen geeignet, bei denen der Hauptanteil der Radikale aus  $HO_2$  und  $CH_3O_2$  besteht. Dazu zählen unter anderem Messungen in Reinluftgebieten sowie in der freien Troposphäre (siehe z.B. Schultz *et al.*, 1996, Carpenter, 1996, Cantrell *et al.*, 1996, Monks *et al.*, 1996, Zenker *et al.*, 1997). Unter Bedingungen, bei denen komplexere organische  $RO_2$  erwartet werden, führt die Methode nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nicht zu quantitativen Ergebnissen. Dies gilt vor allem für Gebiete mit einem hohen Anteil biogener Kohlenwasserstoffe.

Der erfolgreiche Einsatz der Methode der chemischen Verstärkung bei laborkinetischen Untersuchungen hängt (neben der Sicherstellung der Kalibration) vom Ziel der Untersuchungen ab: Wenn die Zusammensetzung der Radikalpopulation sowie die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers bekannt ist oder wenn vorrangig der relative zeitliche Verlauf der Radikalkonzentrationen von Interesse ist, kann die Methode möglicherweise eingesetzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen (s. Anhang) zeigen, daß beispielsweise das Problem der

schwankenden Hintergrundkonzentration bei Labormessungen vernachlässigt werden kann. Die dann erreichbare Nachweisgrenze von 2 ppt für einen Minutenwert erlaubt auch die Untersuchung schneller Prozesse, was mittels MIESR derzeit nicht möglich ist. Allerdings soll hier noch einmal betont werden, daß aufgrund der unbekannten Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für die organischen Peroxiradikale sowie des unbekannten Verhältnisses von  $\text{HO}_2$  zu  $\text{RO}_2$  aus diesen Messungen keine quantitativen Aussagen über die Ausbeute von Radikalen bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen gewonnen werden konnten. In chemisch einfacheren Systemen hingegen, beispielsweise der Photooxidation kürzerkettiger Alkane, kann das Verfahren vermutlich mit einiger Sicherheit zur Bestimmung der Radikalkonzentrationen eingesetzt werden.

### 8.3 Ausblick

Wie in Kapitel 3 erwähnt, gibt es für atmosphärische Messungen von Peroxiradikalen nur wenig Alternativen zur MIESR-Technik. Eine Möglichkeit, die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für die organischen  $\text{RO}_2$  zu verbessern, ist daher von großem Interesse. Ein denkbarer Lösungsansatz wäre die durch Photolyse erzwungene Rückbildung von  $\text{RO}$  aus  $\text{RONO}$ . Salpetrigsäureester<sup>2</sup> absorbieren im Bereich von 320 bis ca. 440 nm (*Finlayson-Pitts und Pitts, 1986*). In diesem Wellenlängenbereich absorbieren auch Aldehyde, Peroxide sowie  $\text{HONO}$ . Formaldehyd wird bei Wellenlängen  $<370$  nm photodissoziiert, während die Absorptionsspektren der höheren Aldehyde (bis zum Butanal  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ) bereits bei 345 nm enden (*Finlayson-Pitts und Pitts, 1986*). Die Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  findet bei Wellenlängen  $<360$  nm statt, das Absorptionsspektrum von  $\text{HONO}$  wiederum reicht bis zu Wellenlängen  $<400$  nm (*Finlayson-Pitts und Pitts, 1986*). Um Interferenzen durch die Photolyse dieser Stoffe auszuschließen, darf die Photolyse also nur im Wellenlängenbereich von 400-440 nm durchgeführt werden. Die Photolyse von  $\text{NO}_2$  in diesem Wellenlängenbereich dürfte den  $\text{NO}_2$ -Nachweis nicht beeinflussen, da die dabei gebildeten  $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome aufgrund der hohen Konzentrationen von  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  wieder zu  $\text{NO}_2$  zurückreagieren. Allerdings bleibt noch zu zeigen, daß dieses Verfahren auch unter Feldbedingungen die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für organische  $\text{RO}_2$  verbessert, ohne zusätzliche Radikale zu produzieren. Zudem muß die Stabilität der Effizienz

der Photolyse unter Feldbedingungen sichergestellt werden. Wie aus der Veröffentlichung von *Hastie et al., 1991* bekannt, wird durch eine Verkürzung der Reaktionszeit die Anfälligkeit des chemischen Verstärkers für Interferenzen deutlich verringert. Die von *Hastie et al., 1991* vorgeschlagene Reaktionszeit von etwa 0.3 Sekunden reicht vermutlich nicht aus, um die RONO vollständig durch Photodissoziation zu RO umzuwandeln. Eine mögliche Abhilfe ist der Einsatz von zwei Reaktionsvolumina mit kurzer bzw. langer Reaktionszeit. Die Interferenzen des Instrumentes mit langer Reaktionszeit können aus dem Vergleich der von beiden Aufbauten gemessenen Hintergrundkonzentration<sup>3</sup> bestimmt werden. Da die kontinuierliche Bestimmung der O<sub>x</sub>-Konzentration mit einem weiteren Detektor unter atmosphärischen Bedingungen mit stark schwankenden O<sub>x</sub>-Konzentrationen zu einer deutlichen Verbesserung der Nachweisgrenze führt (Kapitel 7.3), sind somit drei NO<sub>2</sub>-Detektoren erforderlich, um Messungen unter atmosphärischen Bedingungen mit schwankenden O<sub>x</sub>-Konzentrationen durchzuführen.

#### 8.3.1 Technische Optimierungen des chemischen Verstärkers

Oberste Priorität bei der Entwicklung eines chemischen Verstärkers hat die Sicherstellung der Stabilität des Verstärkungsfaktors während der atmosphärischen Messungen. Wie die Rechnungen von *Cantrell et al., 1993* zeigen, wird die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von der O<sub>3</sub>- und HO<sub>2</sub>-Konzentration stark reduziert, wenn Wandverluste der Radikale die dominierende Verlustreaktion darstellen. Die Beschaffenheit der Wand kann sich allerdings im Verlauf der atmosphärischen Messungen ändern (z.B. durch Belegung der Wand mit Aerosolen). Um mögliche Veränderungen des Wandrekombinationskoeffizienten zu minimieren, wurde in dieser Arbeit als Reaktionsvolumen ein Metallrohr eingesetzt. Das von einigen Gruppen als Reaktormaterial verwendete Teflon ändert seine Oberflächenbeschaffenheit im Verlauf atmosphärischer Messungen, was zum Absinken des Verstärkungsfaktors führt. Die Reinigung beziehungsweise der Austausch des Reaktorvolumens bei Absinken des Verstärkungsfaktors, wie er von manchen Gruppen berichtet wird (vgl. z. B. *Zenker et al., 1997*), ist nicht zu empfehlen. Ein niedriger, aber vergleichsweise stabiler Verstärkungsfaktor von etwa 70, wie er mit dem in dieser Arbeit

<sup>2</sup> Salpeträuremethylester allerdings nur bis ca. 410 nm.

<sup>3</sup> Bei dem Aufbau mit kurzer Reaktionszeit werden die Interferenzen als zusätzliches Hintergrundsignal gemessen, vgl. Kapitel 4 und *Hastie et al., 1991*.

verwendeten Aufbau erreicht wurde, ist einem Verstärkungsfaktor, der zwischen 200 und 100 schwankt, eindeutig vorzuziehen.

Um die Einlaßverluste des chemischen Verstärkers zu minimieren, ist es erstrebenswert, die Reaktionsgase möglichst schnell zur angesaugten Luft zuzugeben. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau erlaubt die direkte Bestimmung der Einlaßverluste durch das Abnehmen der Düse. Der von einigen anderen Gruppen verwendete Aufbau mit einem langen Glasrohr vor der Zugabe der Reaktionsgase führt aufgrund der bei diesen Aufbauten beobachteten Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  zur systematischen Unterschätzung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration. Für die routinemäßige in-situ- $\text{NO}_2$ -Kalibration (und Radikalkalibration) des Einlaßsystems müssen andere Lösungen gesucht werden als die von verschiedenen Gruppen verwendete ungünstige Einlaßgeometrie. Eine denkbare Lösung wäre ein Schwenkarm, mit dem in regelmäßigen Abständen eine Kalibrationsvorrichtung vor den Einlaß des chemischen Verstärkers gebracht wird.

Die von *Cantrell et al., 1996* gezeigten Messungen von zwei chemischen Verstärkern an der Nordküste der Bretagne waren vermutlich in hohem Maße durch Veränderungen der Einlaßverluste und der Verstärkungsfaktoren geprägt. Die dort gefundene sehr niedrige Korrelation zwischen den Messungen der beiden Instrumente ( $R^2 = 0.13$ ) wird von den Autoren mit einer unterschiedlichen Empfindlichkeit der beiden Instrumente für verschiedene organische  $\text{RO}_2$  sowie unterschiedliche Anfälligkeit für Interferenzen begründet. Nach den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit ist es jedoch durchaus denkbar, daß die von *Cantrell et al., 1996* beobachteten niedrigen Korrelationen auf unterschiedliche und variable Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  zurückzuführen sind. Von *Cantrell et al., 1996* wird erwähnt, daß die Messungen stark durch Seesalz-Aerosole beeinflusst waren. Da eine Belegung der Wand durch Aerosole die Einlaßverluste und auch den Verstärkungsfaktor sehr stark beeinflussen kann, ist dies wahrscheinlich der Hauptgrund für die dort beobachtete niedrige Korrelation. Allerdings wird von *Cantrell et al., 1996* keine Schwankungsbreite der Verstärkungsfaktoren angegeben, so daß diese Hypothese nicht weiter verfolgt werden kann.

Für zukünftige Messungen muß die häufige und regelmäßige Bestimmung der Verstärkungsfaktoren und der Einlaßverluste hohe Priorität haben. Bis zum Beweis des Gegenteils sind Messungen eines einzelnen chemischen Verstärkers nicht quantitativ

verwertbar. Erst wenn gezeigt wurde, daß mindestens zwei chemische Verstärker unterschiedlicher Bauart bei Messungen in Reinfluft quantitativ sowohl untereinander als auch mit weiteren Radikalmeßmethoden übereinstimmen, können die Messungen als quantitativ verwertbar akzeptiert werden. Bei den von *Zenker et al., 1997* gezeigten Messungen von drei chemischen Verstärkern stimmen die gemessenen Tagesverläufe qualitativ gut überein, die Absolutkonzentrationen werden dort allerdings aufgrund Unsicherheiten in der Kalibration mit  $\pm 50\%$  beziffert. Zudem traten auch dort, wie vorne erwähnt, einzelne Fälle auf, in denen von MIESR deutlich mehr als Summe von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  bestimmt wurde als durch die chemischen Verstärker.

### 8.3.2 Vergleich der Kalibrationsverfahren

Die Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  hat sich für die Kalibration des chemischen Verstärkers als am besten geeignet erwiesen. Der in dieser Arbeit eingesetzte technische Aufbau kann allerdings noch durch technische Veränderungen, wie zum Beispiel eine Verkürzung der Transportzeit der Radikale zwischen Produktion und Messung, verbessert werden. Aufgrund der bei manchen Versuchen beobachteten Verunreinigungen sowie der beobachteten Einlaßverluste des chemischen Verstärkers ist es dringend angeraten, die erzeugten OH-Radikale durch Zugabe von CO zu  $\text{HO}_2$  umzuwandeln. Die Zugabe von Kohlenwasserstoffen hat sich als einfache Methode zur Erzeugung definierter Mengen von  $\text{RO}_2$  herausgestellt und kann zur Bestimmung der  $\text{HO}_2$ -Einlaßverluste genutzt werden (s. Kapitel 6 und 7.2).

Wie die MIESR-Messungen an der PAN-Quelle zeigen, ist die Methode der Thermolyse von PAN durchaus eine geeignete Methode zur quantitativen Darstellung von  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  (Kapitel 5.3). Wird diese Methode jedoch zur Kalibration des chemischen Verstärkers verwendet, ergeben sich, bedingt durch die hohe Gastemperatur dieser Quelle, systematische Fehler bei der Bestimmung des Verstärkungsfaktors. Daher ist diese Quelle zumindest in der bisher verwendeten Konfiguration nicht zur Kalibration des chemischen Verstärkers geeignet.

Auch die Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  ist nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nicht zur Kalibration des chemischen Verstärkers geeignet. Wie in Kapitel 7.2 gezeigt, wurde die

Konzentration von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  an dieser Quelle von allen chemischen Verstärkern signifikant unterschätzt, im Widerspruch zur Messung von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  aus der  $\text{HO}_2$ -Quelle. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die an dieser Quelle beobachteten Artefaktsignale zurückzuführen. Die Ergebnisse der MIESR-Messungen legen den Schluß nahe, daß an dieser Quelle ein Linearitätsproblem auftritt, das alleine (ohne MIESR) weder im Labor noch bei den Feldmessungen bemerkt werden kann.

### 8.3.3 Alternative Meßmethoden für Peroxiradikale

Für ein genaueres Verständnis der Oxidationsmechanismen komplexer Kohlenwasserstoffe und zur Aufklärung der photochemischen Oxidantienbildung in der Atmosphäre ist die Speziierung und Quantifizierung der Peroxiradikale erforderlich. Ersteres ist mit dem chemischen Verstärker gar nicht und letzteres nur unter speziellen Bedingungen zu erreichen. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand liefert die MIESR zwar quantitative Informationen über die Konzentrationen der Peroxiradikale, aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Spektren lassen sich jedoch die verschiedenen Alkylperoxiradikale mit dieser Methode nicht unterscheiden (*Mihelcic et al., 1990*).

Eine in Zukunft eventuell mögliche spektroskopische Nachweismethode für Peroxiradikale ist die Infrarot-Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS). Bis zum Einsatz dieser Methode ist allerdings noch einige Entwicklungsarbeit zu leisten: Bei einer nachweisbaren optischen Dichte von  $10^{-5}$  und einem Lichtweg von 1 km liegt die Nachweisgrenze für  $\text{HO}_2$  bei etwa 20 ppt (vgl. hierzu *Cantrell et al., 1993a*). Dies ist zwar für Labor- und Simulationsexperimente möglicherweise ausreichend, für Messungen in der Atmosphäre muß die Nachweisgrenze jedoch um etwa eine Größenordnung gesenkt werden. Zudem sind die IR-Spektren für organische Peroxiradikale nur in einigen Fällen bekannt (z.B. *Ase et al., 1986*). Für Messungen in der Atmosphäre erscheint es fraglich, ob die Spektren hinreichend verschiedene Feinstruktur aufweisen, um eine Identifizierung der Peroxiradikale in einem komplexen Gemisch zu ermöglichen, insbesondere deshalb, da mit der TDLAS ohne Neujustierung nur kleine Bereiche des Spektrums abgetastet werden können. Es wäre also eine Vielzahl von Laserdioden gleichzeitig einzusetzen. Darüber hinaus liegen die Konzentrationen der einzelnen Peroxiradikale in der Atmosphäre im Bereich von 1 ppt oder darunter, so daß entweder die nachweisbare optische Dichte unter  $10^{-6}$  gesenkt oder

der Lichtweg auf mehrere Kilometer verlängert werden muß. Eine Summenbestimmung wäre andererseits nur möglich, wenn alle organischen Peroxiradikale Rotationslinien bei exakt der gleichen Wellenlänge mit dem gleichen Wirkungsquerschnitt hätten, was allerdings extrem unwahrscheinlich erscheint.

Ein anderer, nicht spektroskopischer Ansatz zur Bestimmung der Peroxiradikalkonzentrationen besteht in der Umwandlung der Peroxiradikale zu chemisch stabileren Verbindungen, die sich chromatographisch trennen lassen und für die eine ausreichende Nachweisgrenze durch Anreicherungsverfahren erreicht werden kann. Ein Beispiel ist die Bildung von Salpetersäureestern bei der Reaktion von  $\text{RO}_2$  mit NO (vgl. z.B. Atkinson, 1994, Wirtz, 1991). Für in-situ-Meßverfahren in der Atmosphäre ist dieses Verfahren allerdings ungeeignet, da die Radikalkonzentrationen in der Regel viel niedriger sind als die der entsprechenden Salpetersäureester<sup>4</sup>. Für kinetische Untersuchungen in NO-freier Luft hingegen (wie zum Beispiel bei Untersuchungen der Ozonolyse von Alkenen) können durch diese Methode verschiedene organische Radikale getrennt und (bei Kenntnis der Verzweigungsverhältnisse) quantifiziert werden. Aus atmosphärischen Messungen der Salpetersäureester wurde verschiedentlich versucht, auf die Verteilung der Vorläuferradikale zurückzuschließen (vgl. z.B. Flocke et al., 1991, Flocke, 1992, Shepson et al., 1993, Atlas et al., 1993, Flocke et al., 1994, O'Brien et al., 1995). Dies ist jedoch nur für die Vorläuferradikale möglich, bei denen die Verzweigungsverhältnisse, die zur Bildung der Salpetersäureester führen, bekannt sind. Zudem geben die an einem Ort gemessenen Konzentrationen der Salpetersäureester aufgrund der langen Lebensdauer dieser Spezies das Integral über Transport und Chemie in der Luftmasse wieder.

Eine denkbare Alternative zu den bisher diskutierten Methoden ist die NO-induzierte chemische Konversion der Peroxiradikale zu Alkoxiradikalen mit anschließender Bildung der Salpetrigsäureester RONO (bzw. HONO aus  $\text{HO}_2$ ). Da die Salpetrigsäureester am Tage ähnlich rasch photolysiert werden wie HONO (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986), stellen die atmosphärischen Hintergrundkonzentrationen nur in der Nacht ein Problem dar. Die im Vergleich zu den Peroxiradikalen stabileren Verbindungen können nach Anreicherung durch

<sup>4</sup> So fanden zum Beispiel Flocke et al., 1991, bei Messungen in Jülich bis zu 80 ppt 2-Propylnitrat

chromatographische Methoden separiert werden. Die Anwendung chromatographischer Techniken bietet den Vorteil der möglichen Spezierung einzelner Peroxiradikale sowie der gleichzeitigen Messung verschiedener Substanzen. Die erforderlichen Nachweisgrenzen können vermutlich durch extensive Anreicherung in Verbindung mit hochempfindlichen Detektoren erreicht werden. Gegenwärtig erhältliche GC-MS-Systeme weisen Nachweisgrenzen im Bereich von  $10^{-11}$  -  $10^{-13}$  g auf (z.B. *Heiden, 1995*). Mit einem Liter Sammelvolumen ergibt sich (bei 100% Sammeleffizienz) aus einer Konzentration von  $10^7$  Molekülen  $\text{cm}^{-3}$  (0.4 ppt) und einer Molmasse von 61 u (für  $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) eine Substanzmenge von  $10^{-12}$  g.

Die Konversion der Alkoxiradikale zum Salpetrigsäureester steht in Konkurrenz zur Reaktion mit  $\text{O}_2$  und dem Zerfall. Der Ratenkoeffizient für die Reaktion mit  $\text{O}_2$  beträgt für  $\text{CH}_3\text{O}$   $1.9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*Atkinson et al., 1997*), für höhere Alkoxiradikale hingegen  $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*Zellner et al., 1996*). Die inverse Lebensdauer der Alkoxiradikale beträgt also bei 20.5% Luftsauerstoff ca.  $4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Damit durch Reaktion mit NO mehr als 95% des Alkoxiradikals zum Salpetrigsäureester reagieren, muß bei einem Ratenkoeffizienten von  $2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*Atkinson, 1994*) die NO-Konzentration über 0.13 % liegen<sup>5</sup>.

Der schnellste bisher gemessenen Ratenkoeffizient für den Zerfall eines Alkoxiradikals wurde von *Lesclaux et al., 1997* für  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}$  mit  $>3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Um ein solches Alkoxiradikal zu 95% zum Salpetrigsäureester umzuwandeln, ist eine NO-Konzentration von 1% erforderlich. Beim Zerfall der größeren entstehen aber kleinere Peroxiradikale, die dann erfaßt werden. Dies führt also tendenziell zu einer Unterschätzung der größeren und einer Überschätzung der kleineren Peroxiradikale. Da über die Zerfallsreaktionen höherer Alkoxyradikale noch wenig bekannt ist, ist eine genauere Abschätzung zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich.

<sup>5</sup> Bei dieser NO-Konzentration beträgt die Lebensdauer von  $\text{HO}_2$  nur  $5 \cdot 10^{-6}$  Sekunden, für das aus der Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit NO entstandene OH beträgt die Lebensdauer nur  $3.4 \cdot 10^{-6}$  Sekunden. Daher sollte  $\text{HO}_2$  quantitativ zu HONO umgesetzt werden.

Zur Kalibration des GC-MS-Systems und zur eindeutigen Identifizierung der Salpetrigsäureester ist die Darstellung dieser Verbindungen erforderlich. Diese kann durch Veresterung der salpetrigen Säure durch den entsprechenden Alkohol erfolgen (s. *Becker et al.*, 1976). Das Hauptproblem wird auch bei diesem Verfahren die Kalibration der Nachweissensitivität für die organischen RO<sub>2</sub> sein. Für einfache Alkylperoxiradikale kann die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der Photolyse von H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> verwendet werden, für komplexere Radikale sind noch Darstellungsmethoden zu entwickeln. Aufgrund der möglichen Spezifizierung der verschiedenen Peroxiradikale stellt die unbekannte Umwandlungseffizienz der RO<sub>2</sub> zu RONO hier ein geringeres Problem als beim chemischen Verstärker dar, da die Nachweissensitivität gezielt für die separierten Spezies bestimmt und auf das jeweilige Meßsignal angewandt werden kann. Daß dies auch nachträglich, also nach Identifizierung der gefundenen Peroxiradikale, geschehen kann, stellt einen weiteren Vorteil dieses Verfahrens dar. Die erwartete hohe Spezifizität der Methode, gekoppelt mit der niedrigen Nachweisgrenze, ermöglicht die gezielte Analyse sowohl kinetischer Systeme als auch der Atmosphäre selbst.

## 9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Methode der chemischen Verstärkung zur Messung von Peroxiradikalen evaluiert. Dazu wurden sowohl eigene Messungen als auch die Ergebnisse von zwei Vergleichskampagnen (PRICE 1 und 2), die im Rahmen dieser Arbeit organisiert und durchgeführt wurden, verwendet. Neben dem direkten Vergleich der verschiedenen chemischen Verstärker mit der Methode der Matrix-Isolation mit anschließender Elektronenspinresonanz (MIESR) in der Atmosphäre wurden dabei auch die von den verschiedenen Gruppen verwendeten Kalibrationsverfahren untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kalibrationsvorrichtung zur Erzeugung definierter Mengen von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  aufgebaut. Diese Kalibrationsvorrichtung basiert auf dem Prinzip der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  bei 185 nm (Schultz *et al.*, 1995). Zur Überprüfung der Radikalkonzentrationen wurden Messungen mit MIESR durchgeführt. Die Übereinstimmung der MIESR-Messungen mit dem berechneten Wert lag innerhalb von 12% ( $2\sigma$ ), die größten Abweichungen, die auf Instabilitäten der Quelle zurückzuführen waren, betrugen +20% bzw. -25%.

Die mit dieser Quelle bestimmten Verstärkungsfaktoren des chemischen Verstärkers betrugen zwischen 50 und 100, der Verstärkungsfaktor ist demnach durch Wandreaktionen begrenzt. Für die Instrumente anderer Gruppen wurden Verstärkungsfaktoren zwischen 80 und 400 festgestellt.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit war, daß die Radikalverluste im Einlaß des chemischen Verstärkers (vor der Zugabe der Reaktionsgase) für  $\text{HO}_2$  deutlich größer sind als für organische  $\text{RO}_2$ . Diese Verluste müssen daher bei der Kalibration gesondert berücksichtigt werden. Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau konnten die Verluste durch Modifikation des Einlaßsystems direkt bestimmt werden. Bei den anderen chemischen Verstärkern konnten die  $\text{HO}_2$ -Einlaßverluste nur indirekt, durch Vergleich der Kalibrationen für  $\text{HO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , bestimmt werden. Sie betrugen, je nach Aufbau, bis zu 40%.

Die Nachweiseffizienz des chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  und  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  wurde durch Vergleiche mit MIESR überprüft. Im Rahmen der Meßgenauigkeit von 5% konnten keine Abweichungen von der theoretisch berechneten Umwandlungseffizienz von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  (0.78) und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  (0.91) zu  $\text{HO}_2$

gefunden werden. Die Effizienz des chemischen Verstärkers für  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  betrug nur etwa 0.4, im Gegensatz zur Theorie (0.78). Der Grund für die deutliche Unterschätzung ist höchstwahrscheinlich die hohe Temperatur von 120 °C, bei der die Thermolyse von PAN durchgeführt wurde. Diese führt zu einer Veränderung der Verstärkungsreaktionen, insbesondere der Wandverluste. Die Nachweissensibilisierungen der anderen chemischen Verstärker für  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  lagen zwischen 0.8 und 1.5.

Von allen chemischen Verstärkern wurde die Radikalkonzentration an einer Quelle für  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , die auf der Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  basiert (Clemishaw *et al.*, 1997), deutlich unterschätzt.

Beim Vergleich der  $\text{NO}_2$ -Kalibration wurden Abweichungen einzelner Gruppen von bis zu 50% gefunden. Hauptgründe waren nicht berücksichtigte Nichtlinearitäten sowie die Verwendung von Permeationsrohren. Da sich die Permeationsraten durch Transport ändern können, führt die Verwendung von Permeationsrohren bei Feldmeßkampagnen nach den Erkenntnissen dieser Arbeit zu großen Unsicherheiten in der  $\text{NO}_2$ -Kalibration.

Wichtigstes Ergebnis des Vergleichs der atmosphärischen Messungen verschiedener chemischer Verstärker am Schauinsland war, daß die chemischen Verstärker am Tage die Summe der  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Konzentrationen im Vergleich zur MIESR deutlich unterschätzen. Für die höchste von MIESR gemessene Konzentration (18 ppt  $\text{HO}_2$  und 29 ppt  $\text{RO}_2$ ) fanden die chemischen Verstärker nur 15-30 ppt. Nachts war die Unterschätzung noch deutlicher: Während von MIESR in einer Probe (neben 35 ppt  $\text{NO}_3$ ) 7 ppt  $\text{HO}_2$  sowie 14 ppt  $\text{RO}_2$  gemessen wurden, fanden die chemischen Verstärker nur 5-12 ppt. Grund für diese Unterschätzung ist höchstwahrscheinlich die Bildung von Salpetersäureestern und Salpetrigsäureestern aus der Reaktion komplexer organischer Peroxiradikale mit  $\text{NO}$ , die in Konkurrenz zum Nachweis der  $\text{RO}_2$  steht.

Der Befund vom Schauinsland wird gestützt durch eigene Messungen, die in der Smogkammer EUPHORE durchgeführt wurden: Die bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen gemessenen Radikalkonzentrationen lagen um nahezu einen Faktor 2 unterhalb der theoretisch erwarteten Konzentrationen.

Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit führt die Methode der chemischen Verstärkung unter Bedingungen, bei denen komplexe organische  $\text{RO}_2$  erwartet werden, nicht zu quantitativen Ergebnissen. Die Methode ist daher nur unter

Bedingungen einsetzbar, bei denen der Hauptanteil der Peroxiradikale aus  $\text{HO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2$  besteht, wie zum Beispiel Reinluftgebieten oder die freie Troposphäre. Auch bei laborkinetischen Untersuchungen, bei denen die Zusammensetzung der Radikalpopulation sowie die Nachweiswahrscheinlichkeit des chemischen Verstärkers bekannt ist oder bei denen vorrangig der relative zeitliche Verlauf der Radikalkonzentrationen von Interesse ist, kann die Methode möglicherweise erfolgreich eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist die routinemäßige Bestimmung des Verstärkungsfaktors sowie die Überprüfung der  $\text{HO}_2$ -Einlaßverluste mit einer stabilen, quantitativen Quelle.

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

## Anhang A Messung von Peroxiradikalen bei der Ozonolyse von $\alpha$ -Pinen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Radikalmessungen an der neu errichteten Smogkammer EUPHORE in Valencia, Spanien, vorgenommen, die im folgenden Kapitel beschrieben werden. Eine Beschreibung dieser Versuche mit vorläufigen Interpretationen wurde bereits in *Heitlinger et al., 1996a* veröffentlicht.

### Versuchsbeschreibung

Die Kammer ist ausführlich in *Becker et al., 1996* beschrieben. Es handelt sich um einen halbkugelförmigen Reaktor mit einem Volumen von  $204 \text{ m}^3$  und einem Oberflächen/Volumenverhältnis von  $0.98 \text{ m}^{-1}$ . Der Boden der Kammer besteht aus Aluminiumplatten, die mit Teflonfolie überzogen sind. Die Wände bestehen aus einer halbkugelförmigen FEP-Folie mit einer Dicke von  $0.127 \text{ mm}$ . Die Folie hängt an einer Leiterkonstruktion und wird durch einen leichten Überdruck von 100 Pascal in Form gehalten. Eine Kuppel aus Metall dient zum Schutz der Folie vor Windstößen. Sie kann für photochemische Experimente geöffnet werden. In der Kammer befinden sich zwei Metallventilatoren mit einer Saugleistung von je  $1300 \text{ m}^3/\text{h}$ . Betreiber der Kammer ist das Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo (CEAM).

Zur Befüllung der Kammer wird gereinigte Außenluft verwendet. Die Außenluft wird mit einem Kompressor (Mannesmann, Typ Ralley 110 AS) auf 6 bar komprimiert. In einer Kühlfalle werden Wasser und Öl von der Luft abgeschieden. Als Zwischenspeicher für die komprimierte Luft dient ein 2000-Liter-Druckbehälter. Die Luft wird mit Adsorptionstrocknern (Zander, Typ HEA 1400) mit einer Durchflußrate von  $500 \text{ m}^3/\text{Stunde}$  getrocknet. Die Trockner sind mit Molsieb befüllt, wodurch ein Taupunkt von  $-70^\circ\text{C}$  erreicht werden kann. Gleichzeitig wird dadurch der  $\text{CO}_2$  Gehalt deutlich verringert. Durch einen speziellen Aktivkohleabsorber werden Stickoxide zurückgehalten und der Gehalt an Nichtmethankohlenwasserstoffen auf unter  $0.5 \text{ ppbC}$  reduziert.

Ziel der Experimente war die Untersuchung der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen. Da aus der Literatur bekannt ist, daß die Ausbeute von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei der Ozonolyse durch die Anwesenheit

von Wasserdampf erhöht wird (*Becker et al., 1991*), wurde die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen sowohl unter trockenen Bedingungen als auch bei einem Wassergehalt von 5 hPa untersucht. Beim Versuch ohne Zugabe von Wasser fiel jedoch zeitweise die Datenaufzeichnung des chemischen Verstärkers aus, weshalb im folgenden nur der Versuch bei einem Wassergehalt von 5 hPa diskutiert wird. Da der Meßbereich des chemischen Verstärkers durch den Meßbereich des  $\text{NO}_2$ -Detektors eingeschränkt ist, konnten keine deutlich höheren  $\text{O}_3$  Konzentrationen als 100-110 ppb eingesetzt werden. Um die gesamte Ozonmenge umzusetzen, wurden 500 ppb  $\alpha$ -Pinen eingesetzt.

Nachdem die Kammer mit gereinigter Luft gefüllt worden war, wurde Ozon aus einer stillen Entladung in reinem Sauerstoff (5.0) gewonnen und in die Kammer geleitet, bis eine Konzentration von etwa 100 ppb erreicht war. Bei allen Versuchen war die Metallkuppel geschlossen, so daß die Kammer abgeschattet war. Die Photolysefrequenz<sup>1</sup> von  $\text{NO}_2$ ,  $J(\text{NO}_2)$  lag unterhalb von  $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , die Temperatur in der Kammer betrug 32 °C, die  $\text{NO}_x$ -Konzentration lag unter 50 ppt. Nachdem das  $\text{O}_3$  in der Kammer gut durchmischt war, was nach etwa 3-4 Minuten der Fall war, wurde  $\alpha$ -Pinen aus der flüssigen Phase in einen Gasstrom von etwa  $1 \text{ L(STP) min}^{-1}$  synthetischer Luft verdampft und dieser in die Kammer geleitet. Die Menge wurde mittels einer Mikroliterspritze dosiert.

#### Kalibration des chemischen Verstärkers

Zur Kalibration des chemischen Verstärkers wurden verschiedene Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  in synthetischer Luft durch dynamische Verdünnung eines Kalibriergasstandards hergestellt. Die  $\text{NO}_2$ -Kalibration ist in Abbildung A-1 dargestellt. An das Signal des  $\text{NO}_2$ -Detektors wurde die in Kapitel 4 beschriebene Ausgleichsfunktion angepaßt.

Zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors wurde die in Kapitel 5 beschriebene  $\text{HO}_2$ -Quelle II verwendet. Die Ergebnisse der  $\text{HO}_2$ -Kalibration sind in Tabelle A-1 zusammengefaßt. Aus der Auftragung der gemessenen gegen die theoretisch berechneten Konzentrationen ergibt sich eine Steigung von  $\Delta\text{NO}_2$  (in ppb) gegen das berechnete  $\text{HO}_2$  (in ppt) von 0.099. Dies entspricht einem Verstärkungsfaktor  $\text{VF}'$  von 99. Die Einlaßverluste für  $\text{HO}_2$  wurden hier nicht separat bestimmt, sie sind in  $\text{VF}'$  enthalten. Der Meßwert, der ohne Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet wurde, entspricht somit einer Radikalkonzentration von etwa 15

<sup>1</sup> Gemessen mit einem Filtradiometer.

ppt. Dieser Wert kann durch eine Restfeuchte der synthetischen Luft von etwa 15 ppm H<sub>2</sub>O erklärt werden. Alternativ könnte dieses Signal auch aus der Photolyse organischer Verunreinigungen stammen.

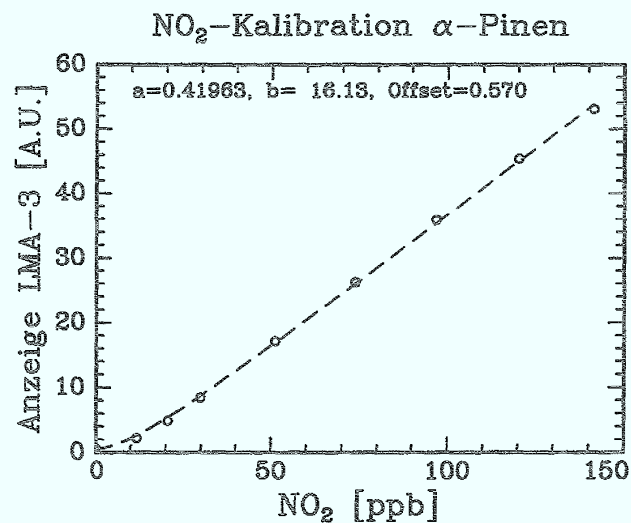


Abbildung A-1: NO<sub>2</sub> Kalibration zur Ozonolyse von α-Pinen

Tabelle A-1: HO<sub>2</sub> Kalibration zur Ozonolyse von α-Pinen. Die Ozonkonzentration wurde mit dem chemischer Verstärker gemessen. Der Verstärkungsfaktor wurde aus der Steigung von Δ NO<sub>2</sub> gegen die theoretisch berechnete Konzentration von HO<sub>2</sub> zu 99 bestimmt.

| H <sub>2</sub> O<br>[ppm] | O <sub>3</sub><br>[ppb] | HO <sub>2</sub> berechnet<br>[ppt] | Δ NO <sub>2</sub><br>[ppb] | VF<br>[] |
|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------|
| 193                       | 23.1 ± 0.2              | 127 ± 2                            | 14.0 ± 0.4                 | 106.9    |
| 108                       | 24.8 ± 0.04             | 77 ± 1                             | 7.7 ± 0.1                  | 95.2     |
| 0                         | 24.3 ± 0.14             | 0                                  | 1.3 ± 0.04                 | -        |

Das Signal des  $\text{NO}_2$ -Detektors während der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen ist in Abbildung A-2 dargestellt. Der Signalunterschied zwischen ON- und OFF-Modus (also mit und ohne Radikalverstärkung) ist klar erkennbar. Ebenfalls deutlich sichtbar ist die kontinuierliche Abnahme des Ozonsignals mit der Zeit. Zur Bestimmung des Radikalsignals wurden diese Rohsignale zunächst mit der in Abbildung A-1 bestimmten  $\text{NO}_2$  Ausgleichsfunktion in  $\text{NO}_2$  Konzentrationen umgerechnet. Dabei wurden die in Abbildung A-2 erkenntlichen Schaltpulse, die während der Übergangszeit zwischen ON- und OFF-Modus auftreten, verworfen. Sodann wurde vom Signal mit Verstärkungsreaktion (im ON-Modus) der Mittelwert der Ozonkonzentration vor und nach dieser Messung (OFF-Modus) subtrahiert. Die so erhaltene  $\text{NO}_2$ -Konzentration wurde mit Hilfe der Radikalkalibration aus Tabelle A-1 in Radikalkonzentrationen umgerechnet.

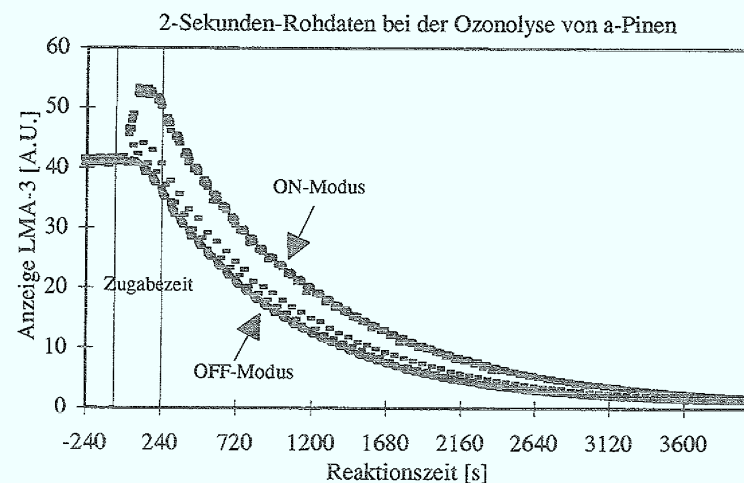


Abbildung A-2: 2-Sekunden-Rohdaten am  $\text{NO}_2$  Detektor während der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen. Die Differenz zwischen ON- und OFF-Mode ist klar erkennbar.

### Zeitverlauf der Konzentrationen von O<sub>3</sub> und α-Pinen

Der zeitliche Verlauf der O<sub>3</sub>-Konzentration ist bestimmt durch die Reaktion von O<sub>3</sub> mit α-Pinen:

$$(A-1) \quad \frac{\partial [O_3]_t}{\partial t} = -k \cdot [O_3]_t \cdot [\alpha\text{-Pinen}]_t$$

Integration ergibt für die O<sub>3</sub> Konzentration zum Zeitpunkt t, [O<sub>3</sub>]<sub>t</sub>:

$$(A-2) \quad [O_3]_t = [O_3]_0 \cdot e^{-k[\alpha\text{-Pinen}] \cdot t}$$

Für kurze Zeitspannen kann die Exponentialfunktion angenähert werden, so daß gilt

$$(A-3) \quad [O_3]_{t=t_2} = [O_3]_{t=t_1} - (k \cdot [O_3]_{t=t_1} \cdot [\alpha\text{-Pinen}]_{t=t_1}) \cdot (t_2 - t_1)$$

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der Ozonolyse von α-Pinen OH-Radikale entstehen<sup>2</sup>. Für den zeitlichen Verlauf der Konzentration von α-Pinen gilt daher

$$(A-4) \quad \frac{\partial [\alpha\text{-Pinen}]_t}{\partial t} = -k \cdot [O_3]_t \cdot [\alpha\text{-Pinen}]_t - k_{OH} \cdot [OH]_t \cdot [\alpha\text{-Pinen}]_t$$

Da die Lebensdauer der OH-Radikale gegenüber der Reaktion mit α-Pinen nur 2.3 Millisekunden beträgt, reagieren die OH-Radikale unter den vorliegenden Bedingungen ausschließlich mit α-Pinen, was zu einem überstöchiometrischen Abbau von α-Pinen im Vergleich zum O<sub>3</sub> führt. Gleichung (A-4) kann daher vereinfacht werden zu

$$(A-5) \quad \frac{\partial [\alpha\text{-Pinen}]_t}{\partial t} = -k \cdot Y \cdot [O_3]_t \cdot [\alpha\text{-Pinen}]_t$$

Hierbei bezeichnet Y den Stöchiometriefaktor, also das Verhältnis von umgesetztem α-Pinen zu umgesetztem O<sub>3</sub>. Er ist verknüpft mit der OH-Ausbeute α nach (A-6):

$$(A-6) \quad Y = 1 + \alpha$$

Integration ergibt für die Konzentration von α-Pinen zum Zeitpunkt t, [α-Pinen]<sub>t</sub>:

$$(A-7) \quad [\alpha\text{-Pinen}]_t = [\alpha\text{-Pinen}]_0 \cdot e^{-k \cdot Y \cdot [O_3] \cdot t}$$

Für die Konzentration von α-Pinen gilt also, analog zu (A-3):

$$(A-8) \quad [\alpha\text{-Pinen}]_{t=t_2} = [\alpha\text{-Pinen}]_{t=t_1} - (k \cdot Y \cdot [O_3]_{t=t_1} \cdot [\alpha\text{-Pinen}]_{t=t_1}) \cdot (t_2 - t_1)$$

Für jeden Zeitpunkt t<sub>2</sub> wurden die Konzentrationen von O<sub>3</sub> und α-Pinen nach (A-3) beziehungsweise (A-8) aus den Konzentrationen zum vorigen Zeitpunkt t<sub>1</sub> berechnet. Als

<sup>2</sup> Allerdings werden unterschiedliche Angaben zur Ausbeute an OH-Radikalen gemacht: von *Hatakeyama et al., 1989*, wurde die OH Ausbeute mit 0.48 angegeben, während *Chew und Atkinson, 1996* einen Wert von 0.73 angeben.

Anfangswerte für  $O_3$  und  $\alpha$ -Pinen wurden die Konzentrationen zu dem Zeitpunkt gewählt, zu dem der erste Meßwert von  $\alpha$ -Pinen vorliegt. Als Zeitschritt wurde eine Minute gewählt. Der durch diesen Zeitschritt gemachte Fehler in den Konzentrationen liegt unter 1%<sup>3</sup>. Für den Ratenkoeffizienten wurde mit der von *Atkinson, 1994* angegebenen Temperaturabhängigkeit ein Wert von  $9.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet. Dieser Wert liegt etwas über dem Wert bei Raumtemperatur ( $8.66 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die nach (A-3) und (A-8) berechneten Konzentrationen von  $O_3$  und  $\alpha$ -Pinen sind in Abbildung A-3 als Linien dargestellt. Die tatsächlich gemessenen Konzentrationen sind als Quadrate ( $\alpha$ -Pinen) bzw. Dreiecke ( $O_3$ ) dargestellt.

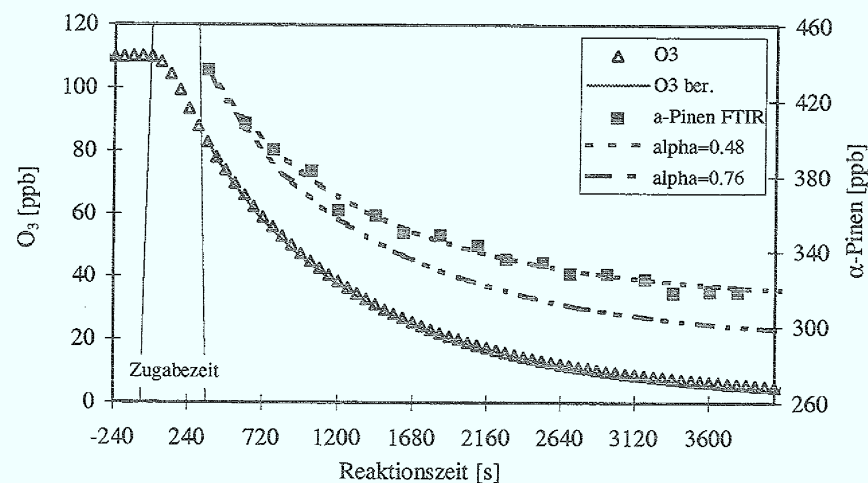


Abbildung A-3: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von  $O_3$  und  $\alpha$ -Pinen. Die dünne Linie zeigt den Zugabezeitraum von  $\alpha$ -Pinen an. Die Symbole stellen jeweils die Meßwerte dar, die Linien stellen den aus der Reaktionskinetik erwarteten Verlauf für in der Literatur angegebene unterschiedliche OH Ausbeuten dar.

Aus dem Vergleich der Meßwerte mit den berechneten Werten wird ersichtlich, daß die Abnahme der Konzentration von  $\alpha$ -Pinen nicht im Einklang mit der OH-Ausbeute von 0.76 ist, wie sie von *Chew und Atkinson, 1996* vorgeschlagen wird. Die Meßwerte der Konzentration von  $\alpha$ -Pinen folgen deutlich besser den Konzentrationen, die mit einer OH-Ausbeute von 0.48 berechnet wurden, wie sie *Hatakeyama et al., 1989* finden. Aus Abbildung A-3 wird ebenfalls ersichtlich, daß die gemessenen  $O_3$ -Konzentrationen ab etwa

<sup>3</sup> Dies ergab ein Vergleich der so berechneten Konzentrationen mit einem einfachen zeitabhängigen chemischen Boxmodell, welches nur die Reaktionen von  $\alpha$ -Pinen mit  $O_3$  und OH enthält.

2600 Sekunden etwas über den berechneten  $O_3$  Konzentrationen liegen, der Unterschied beträgt allerdings weniger als 1 ppb. Dies ist möglicherweise durch eine verbleibende Nichtlinearität des  $NO_2$ -Detektors im Bereich unterhalb von 12 ppb verursacht, die durch die Kalibration nicht adäquat berücksichtigt wurde, oder durch eine geringfügige Interferenz der Luminol-Methode durch Reaktionsprodukte der Ozonolyse.

In Abbildung A-4 ist der Logarithmus der Verhältnisses der gemessenen  $O_3$ -Konzentration zur Anfangskonzentration aufgetragen gegen die Zeit. Zum Vergleich sind ebenfalls die berechneten Werte aufgetragen. In dieser Darstellung wird ebenfalls ersichtlich, daß die Meßwerte ab etwa 2600 Sekunden stärker vom berechneten Wert abweichen. Im Zeitraum zwischen 300 und 2400 Sekunden hingegen stimmen die gemessenen  $O_3$ -Konzentrationen gut mit dem für einen Ratenkoeffizienten von  $9.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechneten Verlauf überein.

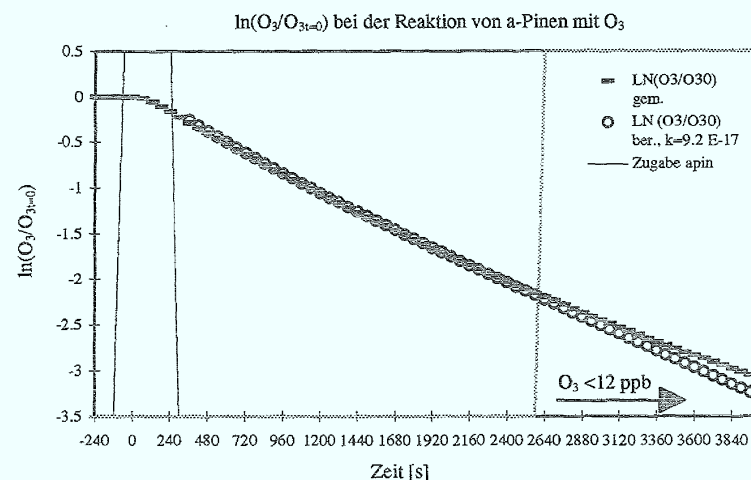


Abbildung A-4: Logarithmische Auftragung der gemessenen und berechneten Ozonkonzentration. Die dünne Linie zeigt den Zugabezeitraum von  $\alpha$ -Pinen an. Die Abweichung der Meßwerte von den berechneten Werten unterhalb von etwa 12 ppb ist entweder auf die Nichtlinearität des  $NO_2$ -Detektors oder eine Interferenz durch Reaktionsprodukte der Ozonolyse zurückzuführen. Der Unterschied zwischen Meßwert und berechneten Wert beträgt maximal 1 ppb.

### Zeitverlauf der Radikalkonzentrationen

Wie in Kapitel 4 gezeigt, liefern die Messungen des chemischen Verstärkers nur eine Untergrenze für die Summe der Konzentrationen von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$ . Diese Summe wird als  $\text{RO}_x$  definiert:

$$(A-9) \quad \text{Signal CV} \leq [\text{RO}_x] := [\text{HO}_2] + [\text{RO}_2]$$

Daher wird im folgenden eine Untergrenze für die  $\text{RO}_x$  Konzentration abgeschätzt. Dazu wird angenommen, daß sich OH,  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  in einem quasistationären Zustand befinden, also die Radikalproduktion zu jedem Zeitpunkt dem Radikalverlust entspricht. Die Lebensdauer der OH-Radikale gegenüber der Reaktion mit  $\alpha$ -Pinen beträgt nur 2.3 Millisekunden. Aus diesem Grund wird die Bildung von OH mit der Bildung von  $\text{RO}_2$  gleichgesetzt. Da bei der Entstehung eines OH-Radikals gleichzeitig ein Peroxiradikal entsteht, entspricht die Produktionsrate der Peroxiradikale der doppelten Produktionsrate der OH-Radikale:

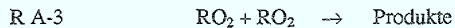
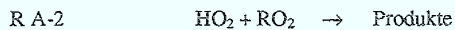
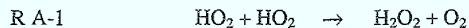
$$(A-10) \quad P_{(\text{RO}_2)} = 2 \cdot P_{(\text{OH})} = 2 \cdot \alpha \cdot \frac{-\partial[\text{O}_3]}{\partial t}$$

Die Bildung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen entspricht der Bildung von H-Atomen aus dem Primärschritt:

$$(A-11) \quad P_{(\text{HO}_2)} = P_{(\text{H})} = \gamma \cdot \frac{-\partial[\text{O}_3]}{\partial t}$$

Um eine Untergrenze für die Radikalkonzentrationen zu erhalten, wird im folgenden  $\gamma = 0$  angenommen.

Radikalverlustprozesse sind die Selbstreaktionen sowie die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{RO}_2$ :



Die Verluste von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  werden zu  $\text{RO}_x$ -Verlusten zusammengefaßt, mit einem effektiven Ratenkoeffizienten  $k_{\text{eff}}$ :

$$(A-12) \quad L_{(\text{RO}_x)} = 2 \cdot k_{\text{eff}} \cdot [\text{RO}_x]^2$$

Mit der Annahme, daß sich die  $\text{RO}_x$ -Konzentration im quasistationären Zustand befinden, also Produktions- und Verlustterme zu jedem Zeitpunkt gleich sind (A-13), kann die  $\text{RO}_x$ -Konzentration nach (A-14) berechnet werden:

$$(A-13) \quad P_{(\text{RO}_x)} \geq P_{(\text{RO}_2)} = 2 \cdot \alpha \cdot \frac{-\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = L_{(\text{RO}_x)} = 2 \cdot k_{\text{eff}} \cdot [\text{RO}_x]^2$$

$$(A-14) \quad [\text{RO}_x] = \sqrt{\frac{\alpha}{k_{\text{eff}}} \cdot \frac{-\partial[\text{O}_3]}{\partial t}}$$

Der effektive Ratenkoeffizient  $k_{\text{eff}}$  hängt vom Verhältnis von  $\text{HO}_2$  zu  $\text{RO}_2$  ab. Mit den Definitionen für die Anteile von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  an der Summe

$$a = \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{HO}_2] + [\text{RO}_2]}, \quad b = \frac{[\text{RO}_2]}{[\text{HO}_2] + [\text{RO}_2]}$$

kann  $k_{\text{eff}}$  abgeschätzt werden nach

$$(A-15) L_{(\text{RO}_x)} = 2 \cdot k_{\text{eff}} \cdot [\text{RO}_x]^2 = 2 \cdot [\text{RO}_x]^2 \cdot (k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \cdot a^2 + k_{\text{HO}_2+\text{RO}_2} \cdot a \cdot b + k_{\text{RO}_2+\text{RO}_2} \cdot b^2)$$

Da  $a+b=1$ , folgt

$$(A-16) \quad k_{\text{eff}} = k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \cdot a^2 + k_{\text{HO}_2+\text{RO}_2} \cdot a \cdot (1-a) + k_{\text{RO}_2+\text{RO}_2} \cdot (1-a)^2$$

Die Obergrenze für  $k_{\text{eff}}$  wird erhalten durch Ableitung von (A-16) nach  $a$  und gleichsetzen mit 0:

$$(A-17) \quad 0 = \frac{\partial k_{\text{eff}}}{\partial a} = 2 \cdot k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \cdot a + k_{\text{HO}_2+\text{RO}_2} \cdot (1-2a) + k_{\text{RO}_2+\text{RO}_2} \cdot (-2+2a)$$

$$(A-18) \quad a = \frac{k_{\text{HO}_2+\text{RO}_2} - 2 \cdot k_{\text{RO}_2+\text{RO}_2}}{2 \cdot (k_{\text{HO}_2+\text{RO}_2} - k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} - k_{\text{RO}_2+\text{RO}_2})}$$

Die Reaktionen größerer organischer  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  streben mit zunehmender C-Zahl gegen den Wert von  $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Jenkin *et al.*, 1997). Dieser Wert wurde daher als Obergrenze für den Ratenkoeffizienten von (R A-2) verwendet. Der Ratenkoeffizient für die Selbstreaktion von  $\text{HO}_2$  (R A-1) beträgt bei 5 hPa  $\text{H}_2\text{O}$   $3.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der Einfluß der Selbstreaktionen organischer  $\text{RO}_2$  auf  $k_{\text{eff}}$  ist gering: bei einem Ratenkoeffizient für R A-3 von  $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (der Wert für die Selbstreaktion von  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) ist der Einfluß auf das maximale  $k_{\text{eff}}$  unter 1.5%. Mit diesen Zahlenwerten ergibt sich für  $a$  ein Wert von 0.6 und daraus eine Obergrenze für  $k_{\text{eff}}$  von  $6.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Mit diesem Wert und dem Wert von  $\alpha = 0.48$  wurde die Untergrenze der  $\text{RO}_x$  Konzentration nach (A-14) berechnet. Als Wert für  $\frac{\partial [\text{O}_3]}{\partial t}$  wurde die für den jeweiligen Zeitpunkt nach (A-3) berechnete Ozonabnahme verwendet. Wie aus Abbildung A-3 ersichtlich, ist diese praktisch identisch mit der gemessenen  $\text{O}_3$ -Abnahme.

In Abbildung A-5 sind die gemessenen und die nach (A-14) abgeschätzten Radikalkonzentrationen dargestellt. Die Meßwerte liegen deutlich unter der abgeschätzten Untergrenze. Das Radikalsignal von ca. 20 ppt, welches bereits vor der Zugabe von  $\alpha$ -Pinen zur Kammer zu beobachten ist, stammt sehr wahrscheinlich aus der Reaktion von  $\text{O}_3$  mit Produktresten des zuvor durchgeführten Versuches.

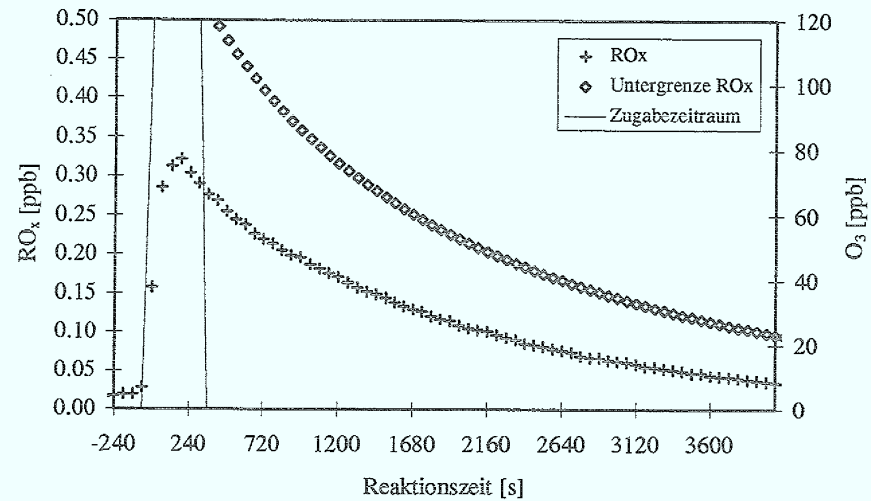


Abbildung A-5: Zeitreihen der gemessenen Radikalkonzentrationen, sowie der Untergrenze für die Radikalkonzentrationen.

In Abbildung A-6 sind die gemessenen  $\text{RO}_x$ -Konzentrationen gegen die abgeschätzte Untergrenze der  $\text{RO}_x$ -Konzentration aufgetragen. Eine lineare Regression ergibt eine Steigung von 0.6. Dies bedeutet, daß die Messungen des chemischen Verstärkers um nahezu einen Faktor 2 unter der abgeschätzten Untergrenze der  $\text{RO}_x$  Konzentration liegen.

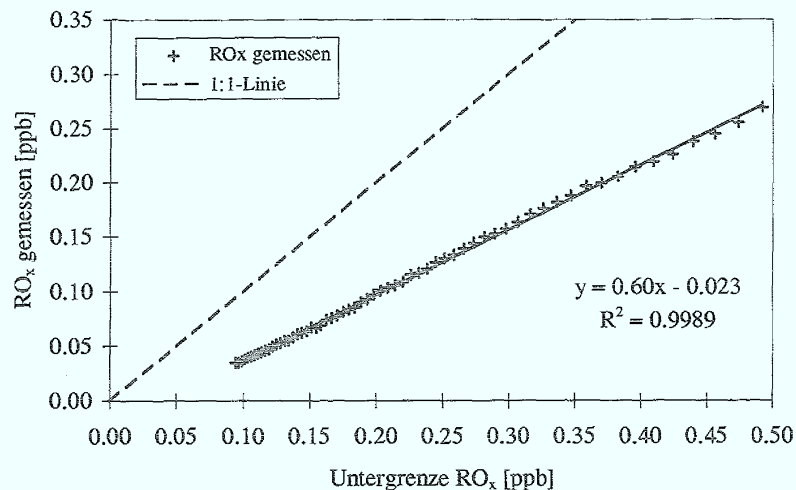


Abbildung A-6: Vergleich der gemessenen  $\text{RO}_x$  Konzentration mit der abgeschätzten Untergrenze. Die Messungen liegen um ca. 40% unter der abgeschätzten Untergrenze für  $\text{RO}_x$ .

Für diese deutliche Unterschätzung des chemischen Verstärkers sind drei mögliche Ursachen denkbar: 1) bei der Abschätzung der Untergrenze wurden wichtige Radikalverlustprozesse vernachlässigt, 2) der effektive Ratenkoeffizient  $k_{\text{eff}}$  für den Radikalverlust ist deutlich schneller als abgeschätzt, oder 3) die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\delta_i$  des chemischen Verstärkers ist für die hier beobachteten organischen  $\text{RO}_2$  deutlich kleiner als 1.

zu 1) Bei der Abschätzung der Radikalverluste wurde angenommen, daß kein NO im System war. Daß diese Annahme gerechtfertigt ist, zeigt folgende Abschätzung: bei 100 ppb  $\text{O}_3$  beträgt die Lebensdauer von NO gegenüber Reaktion mit  $\text{O}_3$  ca. 22 Sekunden, innerhalb von 2 Minuten ist somit sämtliches NO zu  $\text{NO}_2$  umgewandelt. Die Photolyserate von  $\text{NO}_2$  in der Kammer lag unterhalb von  $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , die Rückbildung von NO aus  $\text{NO}_2$  kann also vernachlässigt werden. Zudem lag die  $\text{NO}_x$ -Konzentration während des Versuches unterhalb von 50 ppt. Wandverluste der Radikale wurden ebenfalls nicht berücksichtigt, sie können aber die große Diskrepanz zwischen den Messungen und der Abschätzung der Untergrenze ebenfalls nicht erklären: Bei 300 ppt  $\text{RO}_x$  ergibt sich mit  $k_{\text{eff}} = 6.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ein erster-Ordnungs-Verlustterm von  $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Aus der Saugleistung der Ventilatoren ( $2.1300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) und dem Kammervolumen von  $204 \text{ m}^3$  ergibt sich eine Obergrenze für Wandverluste von  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , also weniger als 8% der Selbstreaktion.

zu 2) Um die gemessenen Werte durch die Untergrenze zu reproduzieren, müßte die Verlustreaktion der Radikale deutlich schneller ablaufen, und zwar mit  $k_{\text{eff}} = 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Da der Ratenkoeffizient für die Selbstreaktion von  $\text{HO}_2$  (R A-1) bekannt ist und der Wert von  $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{RO}_2$  (R A-2) bereits eine Obergrenze darstellt, müßte die Selbstreaktion der organischen  $\text{RO}_2$  (R A-3) mit einem Ratenkoeffizienten von  $1.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  verlaufen. Dies erscheint extrem unwahrscheinlich.

zu 3) Die Unterschätzung der Radikale durch den chemischen Verstärker ist, wie in Kapitel 4 gezeigt, durch die Bildung von Salpetersäureestern und Salpetrigsäureestern im Reaktionsvolumen des chemischen Verstärkers zu suchen, die zu einer unvollständigen Umwandlung der organischen  $\text{RO}_2$  in  $\text{HO}_2$  führt. Vor allem tertiäre Peroxiradikale werden nur unvollständig nachgewiesen, so wird zum Beispiel für  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  eine Nachweiswahrscheinlichkeit von  $\delta_i < 0.2$  berechnet. Die Tatsache der Unterschätzung an sich ist daher nicht verwunderlich, wünschenswert wäre jedoch eine genauere Abschätzung der Nachweiswahrscheinlichkeit des chemischen Verstärkers. Hierfür wird eine genauere Abschätzung der Untergrenze für  $\text{RO}_x$  benötigt. Diese wiederum hängt stark vom Verhältnis von  $\text{HO}_2$  zu  $\text{RO}_2$ , sowie den Geschwindigkeitskonstanten der Selbstreaktionen ab. Im folgenden wird versucht, den Anteil  $\text{HO}_2$  am Signal abzuschätzen. Mit der Annahme, daß das gemessene Signal zu 100% aus  $\text{HO}_2$  besteht, kann aus den Meßwerten eine Obergrenze für radikalisch produziertes  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestimmt werden. Diese Obergrenze beträgt 4.9% pro umgesetztem  $\alpha$ -Pinen. Von Gäh *et al.*, 1995 wurde bei der trockenen Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen eine  $\text{H}_2\text{O}_2$  Ausbeute von 0.3% gefunden. Wenn angenommen wird, daß das Radikalsignal des chemischen Verstärkers zu  $\frac{1}{4}$  aus  $\text{HO}_2$  besteht, wird dieser Wert erreicht. Mit diesem Wert von  $a = 0.25$  ergibt sich  $k_{\text{eff}} = 4.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die Untergrenze liegt dann genau einen Faktor 2 über den Meßwerten.

Der Vergleich der Messungen mit einer einfachen Abschätzung läßt somit nur den Schluß zu, daß die Methode der chemischer Verstärkung die bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen entstehenden  $\text{RO}_2$  nur unvollständig mißt, mit  $\delta_i \approx 0.5$ . Diese Abschätzung basiert wesentlich auf dem zur Zeit akzeptierten Mechanismus der Bildung von OH-Radikalen bei der Ozonolyse. Wie im Theorieteil beschrieben, wurden die OH-Ausbeuten bei der Ozonolyse in jüngster Zeit durch Schäfer *et al.*, 1997 in Frage gestellt: Schäfer *et al.*, 1997, gaben zur

Ozonolyse verschiedener Alkene (Tetramethylethylen, trans-2-Buten und Isobuten) jeweils zwei verschiedene Alkane als Reaktionspartner für OH zu. Der relative Abbau der Alkane zueinander war nicht im Einklang mit dem aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH erwarteten Wert. *Schäfer et al., 1997* schließen daraus, daß bei der Ozonolyse eine andere Spezies als das OH-Radikal für den Abbau der Alkane und auch für den überstöchiometrischen Abbau der Alkene verantwortlich ist. Die von *Donahue et al., 1997* durchgeführten direkten Messungen von OH bei der Ozonolyse beweisen zwar die Bildung von OH, die von *Donahue et al.* gemessenen Ausbeuten sind jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet (*Donahue, pers. Mitteilung*). Daher sind zur Zeit keine quantitativen Aussagen über die Radikalbilanz bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen möglich. Somit ist auch die hier gefundene Unterschätzung des chemischen Verstärkers möglicherweise weniger drastisch, als sich aus der einfachen Abschätzung ergibt. Eine Abschätzung der OH-Ausbeute aus den Messungen des chemischen Verstärkers wäre zwar nach (A-14) möglich, aufgrund der Unsicherheiten über die tatsächliche Nachweiswahrscheinlichkeit  $\delta_i$  des chemischen Verstärkers sowie dem effektiven Ratenkoeffizienten  $k_{\text{eff}}$  jedoch mit so großen Unsicherheiten behaftet, daß davon Abstand genommen wird.

#### Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die OH-Ausbeute aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen, wie sie aus dem überstöchiometrischen Abbau von  $\alpha$ -Pinen beobachtet wurde, entspricht dem von *Hatakeyama et al., 1989* gefundenen Wert von  $\alpha = 0.48$ . Die Bildung von Peroxiradikalen wurde mit dem chemischen Verstärker beobachtet. Ein Vergleich der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen mit einer einfachen Abschätzung ergab eine deutliche Unterschätzung der berechneten Radikalkonzentrationen (um wenigstens einen Faktor 2) durch die Messung. Eine alternative Erklärung wäre ein extrem schneller Ratenkoeffizient für die Selbstreaktion der organischen  $\text{RO}_2$  von  $k_{\text{eff}} \approx 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Der Grund für die Abweichung zwischen Messung und Modell liegt sehr wahrscheinlich in einer niedrigen Nachweiswahrscheinlichkeit des chemischen Verstärkers für die entstandenen Radikale. Da der Mechanismus, mit dem die Bildung von OH Radikalen bei der Ozonolyse erklärt wurde, jedoch in jüngster Zeit in Frage gestellt wurde, ist das Ausmaß der Unterschätzung der Radikalkonzentrationen bei diesem Experiment möglicherweise geringer als hier abgeschätzt.

Da die Messungen des chemischen Verstärkers nur als Untergrenze für die tatsächlich vorliegenden Radikalkonzentrationen gewertet werden können, sind quantitative Aussagen über die Bildung von OH-Radikalen aus den Messungen nicht möglich.

## Literaturverzeichnis

- Aschmutat, U., *Photolyse von Wasserdampf/Luft-Gemischen bei 185nm in einem Strömungsrohr zur Kalibration troposphärischer OH-/HO<sub>2</sub>-Meßverfahren*, Dissertation, Köln, 1994
- Ase, P., W. Bock, and A.J. Snelson, Alkylperoxy and Alkyl Radicals 1. Infrared Spectra of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> and the Ultraviolet Photolysis of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in Argon and Oxygen Matrices, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2099-2109, 1986
- Atkinson, R., A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds., *Intern. J. Chem. Kin.*, **19**, 799-828, 1987
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J. Hampson, R.F., J.A. Kerr, and J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 881-1097, 1989
- Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1-41, 1990
- Atkinson, R., S.M. Aschmann, and J. Arey, Formation of ring-retaining products from the OH-radical-initiated reactions of o-, m-, and p-Xylene., *Intern. J. Chem. Kin.*, **23**, 77-97, 1991
- Atkinson, R., S.M. Aschmann, J. Arey, and B. Shorees, Formation of OH Radicals in the Gas Phase reactions of O<sub>3</sub> With a Series of Terpenes, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6065-6073, 1992
- Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **R1**, 1994
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 521ff, 1997
- Atlas, E., W. Pollock, J. Greenberg, L. Heidt, and A.M. Thompson, Alkyl Nitrates, Nonmethane Hydrocarbons, and Halocarbon Gases Over the Equatorial Pacific Ocean During Saga 3, *J. Geophys. Res.*, **98**, 16933-16947, 1993
- Balla, R.J., H.H. Nelson, and J.R. McDonald, Kinetics of the Reactions of Isopropoxy Radicals with NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, *Chem. Phys.*, **99**, 323-335, 1985
- Batt, L., Reactions of alkoxy and alkyl peroxy radicals, *International Reviews in Physical Chemistry*, **6**, 53-90, 1987
- Baulch, D.L., R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe, and R.T. Watson, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement I, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 327ff, 1982
- Becker, H.G.O., G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, and K. Schwetlick, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976
- Becker, K.H., K.H. Brockman, and J. Bechara, Production of Hydrogen Peroxide in Forest Air by Reaction of Ozone with Terpenes, *Nature*, **346**, 256-258, 1990

- Becker, K.H., J. Bechara, and K.J. Brockmann, Studies of the Formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the Ozonolysis of Alkenes, *Atmos. Environ.*, **27A**, 57-61, 1993
- Becker, K.-H., The atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons and its impact on photo-oxidant chemistry, in *EUROTRAC Symposium '94*, edited by P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly, and W. Seiler, pp. 621-626, SPB Academic Publishing, Garmisch-Partenkirchen, 1994
- Becker, K.-H., I. Barnes, A. Bierbach, K.J. Brockmann, F. Kirchner, B. Klotz, H.G. Libuda, A. Mayer-Figge, S. Mönnighoff, L. Ruppert, W. Thomas, E. Wiesen, K. Wirtz, and F. Zabel, OH initiated Oxidation of VOC under Variable  $\text{NO}_x$  Conditions, in *Chemical Processes in Atmospheric Oxidation*, edited by G. LeBras, Springer, Heidelberg, 1997
- Bierbach, A., I. Barnes, K.-H. Becker, and E. Wiesen, Atmospheric chemistry of unsaturated carbonyls: butenedial, 4-oxo-2-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydride, 3H-furan-2-one and 5-methyl-3H-furan-2-one, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 715-729, 1994
- Cantrell, C.A., and D.H. Stedman, A Possible Technique for the Measurement of Atmospheric Peroxy Radicals, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 846-849, 1982
- Cantrell, C.A., D.H. Stedman, and G.J. Wendel, Measurements of Atmospheric Peroxy Radicals by Chemical Amplification, *Anal. Chem.*, **56**, 1496-1502, 1984
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, J.A. Lind, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld, M.P. Buhr, and M. Trainer, An Improved Chemical Amplifier Technique for Peroxy Radical Measurements, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2897-2909, 1993
- Cantrell, C.A., R. Shetter, A.H. McDaniel, and J.G. Calvert, Measurement Methods for Peroxy Radicals in the Atmosphere, in *Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry*, edited by L. Newman, pp. 291-322, Washington, DC, 1993a
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, and J. Calvert, Peroxy Radical Chemistry During Fieldvoc 1993 in Brittany, France, *Atmos. Environ.*, **30**, 3947-3957, 1996
- Cantrell, C.A., A. Zimmer, and G.S. Tyndall, Absorption Cross Sections for Water Vapor from 183 to 193 nm, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2195-2198, 1997
- Carpenter, L.J., *Measurements of Peroxy Radicals in clean and polluted Atmospheres*, Ph. D. Thesis, University of East Anglia, Norwich, 1996
- Carter, W.P.L., and R. Atkinson, Alkyl Nitrate Formation from the Atmospheric Photooxidation of Alkanes: A Revised Estimation Method, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 165-173, 1989
- Chew, A.A., and R. Atkinson, OH radical formation yields from the gas-phase reactions of  $\text{O}_3$  with alkenes and monoterpenes, *J. Geophys. Res.*, **101**, 28649-28653, 1996
- Clemmitshaw, K.C., L.J. Carpenter, S.A. Penkett, and M.E. Jenkin, A Calibrated Peroxy Radical Chemical Amplifier (PERCA) for Groundbased Tropospheric Measurements, *J. Geophys. Res.*, **102**, 25405-25416, 1997
- Donahue, N.M., J.H. Kroll, J.G. Anderson, and K.L. Demerjian, Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins, *Geophys. Res. Lett.*, eingereicht, 1997
- Eberhard, J., and C.J. Howard, Rate Coefficients for the Reactions of Some  $\text{C}_3$  to  $\text{C}_5$  Hydrocarbon Peroxy Radicals with NO, *J. Phys. Chem.*, **101**, 3360-3366, 1997
- Finlayson-Pitts, B.J., and J. Pitts, J.N., *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques.*, Wiley, New York, 1986

- Flocke, F., A. Volz-Thomas, and D. Kley, Measurements of alkyl nitrates in rural and polluted air masses., *Atmos. Environ.*, **25A**, 1951-1960, 1991
- Flocke, F., *Messung von Alkylnitraten ( $C_1$ - $C_8$ ) am Schauinsland im Schwarzwald. Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen Ozonproduktion*, Dissertation, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, 1992
- Flocke, F., A. Volz-Thomas, and D. Kley, The use of alkyl nitrate measurements for the characterization of the ozone balance at TOR-station No. 11, Schauinsland. A contribution to the subproject TOR, in *Transport and transformation of pollutants in the troposphere - EUROTRAC Symposium*, edited by P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, and W. Seiler, pp. 243-247, SPB Academic Publishing, Garmisch-Patenkirchen, 1994
- Gäb, S., W.V. Turner, S. Wolff, K.H. Becker, L. Ruppert, and K.J. Brockmann, Formation of Alkyl and Hydroxyalkyl Hydroperoxides on Ozonolysis in Water and in Air, *Atmos. Environ.*, **29**, 2401-2407, 1995
- Geiß, H., and A. Volz-Thomas, *Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport*, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, Jül-2764, ISSN 0944-2952, 1992
- Geiß, H., M. Heitlinger, M. Helten, S. Jansen, D. Klemp, D. Kley, B. Kolahgar, D. Mihelcic, H.W. Pätz, T. Schmitz, M. Schultz, H.G.J. Smit, and A. Volz-Thomas, *Abschlußbericht zum Vorhaben 07 EU 723 5A: Lokale und Regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport*, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, 1997
- Gormley, P.G., and M. Kennedy, Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube, *Proc. R. Irish Academy*, **52**, 163-169, 1949
- Hakola, H., J. Arey, S.M. Aschmann, and R. Atkinson, Product Formation from the Gas-Phase Reactions of OH Radicals and  $O_3$  with a Series of Monoterpenes, *J. Atmos. Chem.*, **18**, 75-102, 1994
- Hard, T.M., R.J. O'Brien, C.Y. Chan, and A.A. Mehrabzadeh, Tropospheric Free Radical Determination by FAGE, *Environmental Science Technology*, **18**, 768-777, 1984
- Hard, T.M., C.Y. Chan, A.A. Mehrabzadeh, and R.J. O'Brien, Diurnal  $HO_2$  Cycles at Clean Air and Urban Sites in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, **97**, 9785-9794, 1992
- Hastie, D.R., M. Weissenmayer, J.P. Burrows, and G.W. Harris, Calibrated Chemical Amplifier for Atmospheric ROx Measurements, *Anal. Chem.*, **63**, 2048-2057, 1991
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, and H. Akimoto, Reactions of Ozone with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in Air: Yields of Gaseous and Particulate Products, *J. Geophys. Res.*, **94**, 13013-13024, 1989
- Heiden, A., *Charakterisierung eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich der Eignung als Routinemessgerät für Labor- und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen im pptV-Bereich*, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, Jül-3106, ISSN 0944-2952, 1995
- Heitlinger, M., H. Geiß, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, M. Schultz, and A. Volz-Thomas, *Messung von Peroxiradikalen am Schauinsland über chemische Verstärkung*, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, Jül-3047, ISSN 0944-2952, 1995

- Heitlinger, M., A. Volz-Thomas, D. Mihelcic, P. Müssgen, J.P. Burrows, M.D. Andres Hernandez, D. Stöbener, D. Perner, T. Arnold, R. Seuwen, K.C. Clemitshaw, S.A. Penkett, G. Laverdet, K. El-Boudali, S. Teton, J. Hjorth, O. Poulida, D. Hastie, M.C. Arias, P. Borrell, and P.M. Borrell, Peroxy Radical InterComparison Exercise (PRICE II), in *The Oxidising Capacity of the Troposphere, 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by B. Larsen, B. Versino, and G. Angeletti, pp. 177-181, European Commission, Directorate-General XII, Venice, Italy, October 2-4, 1996
- Heitlinger, M., A. Volz-Thomas, J. Wildt, K.J. Brockmann, S. Mönninghoff, and K. Wirtz, Formation of Peroxy Radicals during the Ozonolysis of Terpenes, in *The Oxidising Capacity of the Troposphere, 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by B. Larsen, B. Versino, and G. Angeletti, pp. 163-166, European Commission, Directorate-General XII, Venice, Italy, October 2-4, 1996a
- Holland, F., M. Heßling, and A. Hofzumahaus, In-Situ Measurement of Tropospheric OH Radicals by Laser-Induced Fluorescence - A Description of the KFA Instrument, *J. Atm. Sci.*, 3393-3401, 1995
- Hu, J., and D.H. Stedman, Free radical detector for tropospheric measurement using chemical amplification, *Anal. Chem.*, 66, 3384-3393, 1994
- Hu, J., and D.H. Stedman, Atmospheric RO<sub>x</sub> Radicals at an Urban Site: Comparison to a simple theoretical Model, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1655-1659, 1995
- Hu, J., *An Improved Free Radical Detector for Tropospheric Study using Chemical Amplification: Measurement and theory*, Ph.D. Thesis, University of Denver, Denver, 1995
- Hudson, R.D., and L.J. Kieffer, Absorption Cross Sections of Stratospheric Molecules, in *The Natural Stratosphere of 1974, CIAP Monograph 1*, pp. 5-183, 1975
- Hull, L.A., Terpene ozonolysis products, in *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, edited by J.J. Bufalini, and R.R. Arnts, pp. 161-186, Butterworth, Stoneham, Mass., 1981
- Hwang, G.J., and J.-P. Sheu, Effect of radial velocity component on laminar forced convection in entrance region of a circular flow tube, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 17, 372-375, 1974
- Jenkin, M.E., R.G. Derwent, and S.M. Saunders, The Calculated Fractional Response of the Chemical Amplification Technique to Peroxy Radical Populations on a Boundary Layer Trajectory over Europe, in *The Oxidising Capacity of the Troposphere, 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by B. Larsen, B. Versino, and G. Angeletti, pp. 144-148, European Commission, Venice, Italy, October 2-4, 1996
- Jenkin, M.E., S.M. Saunder, and M.J. Pilling, The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for Mechanism Development, *Atmos. Environ.*, 31, 81-104, 1997
- Kays, W.M., and M.E. Crawford, *Convective Heat and Mass transfer*, McGraw-Hill, New York, 1980
- Kelly, T.J., D.H. Stedman, J.A. Ritter, and R.B. Harvey, Measurements of Oxides of Nitrogen and Nitric Acid in Clean Air, *J. Geophys. Res.*, 85, 7417-7425, 1980

- Klotz, B., A. Bierbach, I. Barnes, and K.-H. Becker, Kinetic and Mechanistic Study of the Atmospheric Chemistry of Muconaldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2322-2332, 1995
- Klotz, B., I. Barnes, K.-H. Becker, and B.T. Golding, Atmospheric chemistry of benzene oxide/oxepin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1507-1516, 1997
- Komhyr, W.D., Electrochemical Concentration Cells for Gas Analysis, *Ann. Geoph.*, **25**, 203-210, 1969
- Konrad, S., *Charakterisierung eines Verfahrens zur Bestimmung der  $O_x$ -Konzentrationen in der Atmosphäre*, Diplomarbeit, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, 1997
- Kwok, E.S.C., and R. Atkinson, Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update, *Atmos. Environ.*, **29**, 1685-1695, 1995
- Langhaar, H.L., Steady flow in the Transition Length of a Straight Tube, *J. Appl. Mech.*, **9**, A55-58, 1942
- Lanzendorf, E.J., T.F. Hanisco, N.M. Donahue, and P.O. Wennberg, Comment on Hofzumahaus et al., 1996 and Brauers et al., 1996, *Geophys. Res. Lett.*, eingereicht, 1997
- LeBras, G., Chemical Processes in Atmospheric Oxidation, in *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, edited by P. Borrell, P.M. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly, und W. Seiler, Springer Verlag, 1997
- Lesclaux, R., A.A. Boyd, I. Bridier, F. Caralp, V. Catoire, F.F. Fenter, P.D. Lightfoot, B. Noziere, D.M. Rowley, B. Veyret, and E. Villenave, Peroxy Radical Reactions of Tropospheric Interest, in *Chemical Processes in Atmospheric Oxidation*, edited by G. LeBras, pp. 143-150, Springer, Heidelberg, 1997
- Madronich, S., and J.G. Calvert, Permutation Reactions of Organic Peroxy Radicals in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, **95**, 5697-5715, 1990
- Maeda, Y., K. Aoki, and M. Munemori, Chemiluminescence Method for the Determination of Nitrogen Dioxide, *Anal. Chem.*, **52**, 307-311, 1980
- Mentel, T.F., D. Bleilebens, and A. Wahner, A Study of Nighttime Nitrogen Oxide Oxidation in a Large Reaction Chamber- The Fate of  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$  and  $O_3$  at different Humidities, *Atmos. Environ.*, **30**, 4007-4020, 1996
- Mihelcic, D., P. Müsgen, and D.H. Ehhalt, An Improved Method of Measuring Tropospheric  $NO_2$  and  $RO_2$  by Matrix Isolation and Electron Spin Resonance, *J. Atmos. Chem.*, **3**, 341-361, 1985
- Mihelcic, D., A. Volz-Thomas, H.W. Pätz, D. Kley, and M. Mihelcic, Numerical Analysis of ESR Spectra from Atmospheric Samples, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 271-297, 1990
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H.W. Pätz, and A. Volz-Thomas, Simultaneous Measurements of Peroxy and Nitrate Radicals at Schauinsland, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 313-335, 1993

- Mihelcic, D., and A. Volz-Thomas, The Ratio of Hydroperoxy to Organic Peroxy Radicals: Direct Measurements by Matrix Isolation/ESR-Spectroscopy, in *EUROTRAC Symposium '94*, edited by P. Borrell, P.M. Borrell, and W. Seiler, SPB Academic Publishing, Garmisch-Patenkirchen, 1994
- Monks, P.S., L.J. Carpenter, S.A. Penkett, and G.P. Ayers, Night-Time peroxy radical chemistry in the remote marine boundary layer over the Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 535-538, 1996
- Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage, L.P. Breitenbach, and M.D. Hurley, FTIR Spectroscopic Study of the mechanism for the Gas-Phase Reaction between Ozone and Tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.*, **91**, 941-946, 1987
- O'Brien, J.M., P.B. Shepson, K. Muthuramu, C. Hao, H. Niki, and D. Hastie, Measurements of alkyl and multifunctional organic nitrates at a rural site in Ontario, *J. Geophys. Res.*, **100**, 22795-22804, 1995
- Parrish, D.D., M. Trainer, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübner, C.S. Eubank, S.C. Liu, P.C. Murphy, D.L. Albritton, and F.C. Fehsenfeld, Measurements of the NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> Photostationary State at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res.*, **91**, 5361-5370, 1986
- Peeters, J., J. Vertommen, and I. Langhans, Rate Constants of the Reactions of CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, and t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> with NO, *J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 431-436, 1992
- Platt, U., G. LeBras, G. Poule, J.P. Burrows, and G. Moortgat, Peroxy Radicals from Night-Time Reaction of NO<sub>3</sub> with Organic Compounds, *Nature*, **348**, 147-149, 1990
- Pulm, F., *Zirkulardichroismus - Messungen am Carbonylchromophor in Campherverbindungen mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Bonn, 1992
- Reiner, T., M. Hanke, and F. Arnold, Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction-mass spectrometry: A novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulphuric acid, *J. Geophys. Res.*, **102**, 1311-1326, 1997
- Ridley, B.A., Recent Measurements of Oxidized Nitrogen Compounds in the Troposphere, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1905-1991, 1991
- Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, Heidelberg, 1992
- Schäfer, C., O. Horie, J.N. Crowley, and G.K. Moortgat, Is the OH radical really formed in the gas-phase ozonolysis of alkenes?, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1611-, 1997
- Schultz, M., M. Heitlinger, D. Mihelcic, and A. Volz-Thomas, Calibration Source for Peroxy Radicals with Built-in Actinometry Using H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> Photolysis at 185 nm, *J. Geophys. Res.*, **100**, 18811-18816, 1995
- Schultz, M., D. Mihelcic, A. Volz-Thomas, and R. Schmitt, *Die Bedeutung von Stickoxiden für die Ozonbilanz in Reinluftgebieten - Untersuchung der Photochemie in Reinluft anhand von Spurengasmessungen auf Teneriffa*, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 3170, ISSN 0944-2952, Jülich, 1996
- Sehested, J., O.J. Nielsen, and T.J. Wallington, Absolute rate constants for the reaction of NO with a series of peroxy radicals in the gas phase at 298 K, *Chem. Phys. Letters*, **213**, 457, 1993
- Shepson, P.B., K.G. Anlauf, J.W. Bottenheim, H.A. Wiebe, N. Gao, K. Muthuramu, and G. Mackay, Alkyl Nitrates and their contribution to reactive nitrogen at a rural site in Ontario, *Atmos. Environ.*, **27A**, 749-757, 1993

- Siese, M., R. Koch, C. Fittschen, and C. Zetsch, Cycling of OH in the reaction systems toluene/O<sub>2</sub>/NO and acetylene/O<sub>2</sub>, in *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*, edited by P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, and W. Seiler, pp. 115, SPB Academic Publishing, The Hague, Netherlands, 1994
- Stamnes, K.S., S.C. Tsay, W. Wiscombe, and K. Jayaweera, Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layer media, *Appl. Opt.*, **27**, 2501-2509, 1988
- Stedman, D.H., and C.A. Cantrell, Laboratory studies of an HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> Detector, in *2nd Symposium Composition of the Nonurban Troposphere*, Williamsburg, VA, 1982
- Thompson, B.A., P. Harteck, and R.R. Reeves Jr., Ultraviolet absorption coefficients of CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> between 1850 and 4000 Å, *J. Geophys. Res.*, **68**, 6431-6436, 1963
- Vogel, E., and H. Günther, *Angew. Chem.*, **79**, 429, 1967
- Volz, A., D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat, H. Geiss, and D. Kley, Ozone Production in the Black Forest: Direct Measurements of RO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Other Relevant Parameters, in *Tropospheric Ozone*, edited by I.S.A. Isaksen, pp. 293-302, D. Reidel, Dordrecht, 1988
- Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.-W. Pätz, M. Schultz, D.S. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich, and E.P. Röth, Airborne Measurements of the Photolysis Frequency of NO<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, **101**, 18613-18628, 1996
- Volz-Thomas, A., S. Gilge, M. Heitlinger, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.-W. Pätz, M. Schultz, P. Borrell, P.M. Borrell, J. Slemr, T. Behmann, J.P. Burrows, M. Weißenmayer, T. Arnold, T. Klüpfel, D. Perner, C.A. Cantrell, R. Shetter, L.J. Carpenter, K.C. Clemitshaw, and S.A. Penkett, Peroxy Radical InterComparison Exercise: A joint TOR/OCTA experiment at Schauinsland 1994, in *EUROTRAC Symposium '96*, edited by P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly, and W. Seiler, pp. 621-626, Computational Mechanics Publications, Southampton, 1996a
- Volz-Thomas, A., S. Gilge, M. Heitlinger, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.-W. Pätz, M. Schultz, P. Borrell, P.M. Borrell, J. Slemr, T. Behmann, J.P. Burrows, M. Weißenmayer, T. Arnold, T. Klüpfel, D. Perner, C.A. Cantrell, R. Shetter, L.J. Carpenter, K.C. Clemitshaw, and S.A. Penkett, *Peroxy Radical InterComparison Exercise: Final report*, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, In Vorbereitung, 1997
- Wadt, W.R., and W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3004, 1975
- Washida, N., Y. Mori, and I. Tanaka, Quantum Yield of Ozone Formation from Photolysis of the Oxygen Molecule at 1849 and 1931 Å, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1119-1122, 1971
- Watanabe, K., and M. Zelickoff, Absorption coefficients of water vapor in the vacuum ultraviolet, *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 753-755, 1953
- Weißenmayer, M., *Peroxiradikalmessungen in der bodennahen Grenzschicht über dem Atlantik*, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1994
- Wirtz, K., *Kinetische Untersuchung von Bildung und Reaktionen organischer Nitratre bei der Oxidation von reaktiven Kohlenwasserstoffen durch OH in der Gegenwart von NO*, Dissertation, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, 1991
- Yokouchi, Y., and Y. Ambe, Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmos. Environ.*, **19**, 1271-1276, 1985

- York, D., Least-squares fitting of a straight line, *Can. J. Phys.*, **44**, 1079-1086, 1966
- Yoshino, K., J.R. Esmond, A.S.-C. Cheung, D.E. Freeman, and W.H. Parkinson, High resolution absorption cross sections in the transmission window region of the Schumann-Runge Bands and Herzberg continuum of O<sub>2</sub>, *Planetary Space Science*, **40**, 185-192, 1992
- Yoshino, K., J.R. Esmond, W.H. Parkinson, K. Ito, and T. Matsui, Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm, *Chem. Phys.*, **211**, 387-391, 1996
- Zahniser, M.S., K.E. McCurdy, and A.C. Stanton, Quantitative Spectroscopic Studies of the HO<sub>2</sub> Radical: Band Strength Measurements for the  $\nu_1$  and  $\nu_2$  Vibrational Bands, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1065-1070, 1989
- Zellner, R., A. Hoffmann, W. Malms, and V. Mörs, Time-Resolved Studies of the NO<sub>2</sub> and OH Formation in the Integrated Oxidation Chain of Hydrocarbons, in *Chemical Processes in Atmospheric Oxidation*, edited by G. LeBras, pp. 241-246, Springer, Heidelberg, 1997
- Zenker, T., H. Fischer, C. Nikitas, U. Parchatka, G.W. Harris, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, M. Schultz, and A. Volz-Thomas, Intercomparison of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub> and RO<sub>x</sub> measurements during the Izana campaign 1993 at Izana, *J. Geophys. Res.*, eingereicht, 1997

Die Autoren danken allen Kolleginnen und Kollegen aus den Projekten PRICE 1 und PRICE 2, namentlich P. Borrell, P.M. Borrell, J. Slemr, J.P. Burrows, M. Weißenmayer, T. Behmann, M.D. Andres Hernandez, D. Stöbener, C.A. Cantrell, R. Shetter, D. Perner, T. Klüpfel, T. Arnold, R. Seuwen, S.A. Penkett, K.C. Clemmshaw, L.J. Carpenter, D. Hastie, M.C. Arias, G. Laverdet, S. Téton, A. El Boudali, J. Hjorth und O. Poulida, für zahlreiche anregende Diskussionen sowie die freundliche Überlassung der Meßdaten. Unser Dank geht auch an K. Wirtz, M. Reviejo-Wirtz, K.-H. Becker, K.J. Brockmann, B. Klotz, V. Krische, D. Fuchs, S. Mönninghoff, L. Ruppert, T. Etzkorn und R. Volkamer für die gute Zusammenarbeit im Projekt EUPHORE. Den Kolleginnen und Kollegen am ICG, insbesondere T. Schmitz, H.G.J. Smit, C. Gerbig, S. Gilge, F. Flocke, G. Schuh, F. Kramp, T. Kern, J. Wildt, Th. Heil, S. Jansen, A. Heiden, B. Kolahgar, S. Konrad, D. Klemp, H. Geiß, H.J. Buers, K. Duhnke, M. Helten, L. Hoppe, K. Mannschreck, A. Lerner, K. Kobel, A. Hofzurnahaus, F. Holland sowie M. Zöger, sei ebenfalls herzlich gedankt. Besonderer Dank geht an die mechanischen und elektrischen Werkstätten des ICG-2 sowie den Glasbläser Herrn Böhmermann. Die Arbeit wurde teilweise durch Mittel der Europäischen Union im Rahmen der Projekte PRICE 2 (ENV4-CT95-0005) und EUPHORE (EV5V-CT92-0059) gefördert.

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL



Forschungszentrum Jülich



Jül-3520  
März 1998  
ISSN 0944-2952