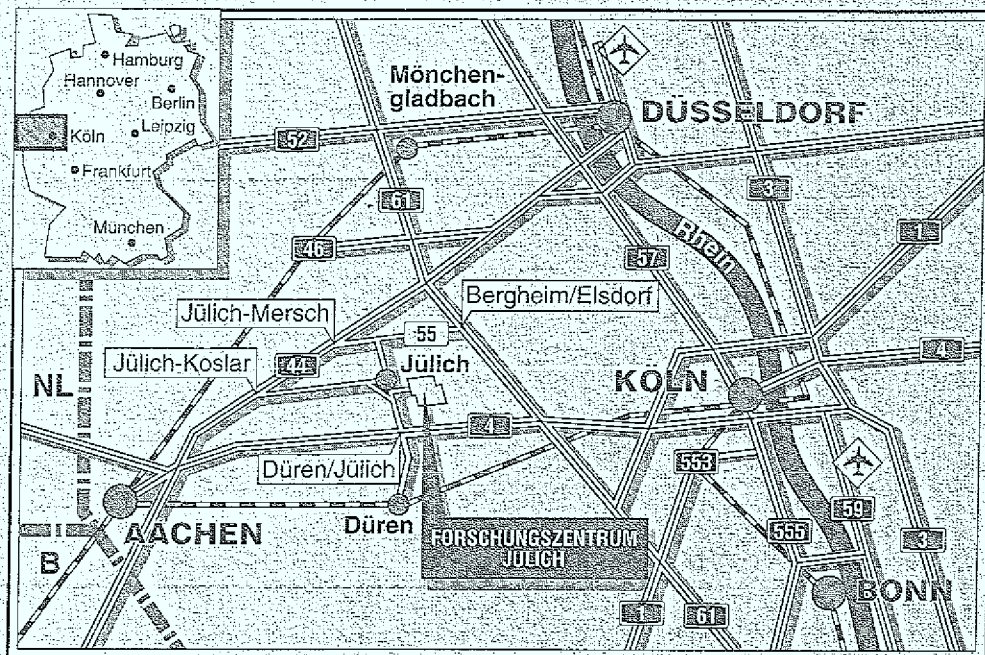


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Messungen von Peroxiradikalen
am Schauinsland über chemische
Verstärkung**

M. Heitlinger u.a.



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3047

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3047

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Messungen von Peroxiradikalen am Schauinsland über chemische Verstärkung

M. Heitlinger, H. Geiß, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz,
M. Schultz, A. Volz-Thomas

Handwritten text in a cursive script, likely a signature or a short letter, located in the upper middle section of the page.

Handwritten text in a cursive script, located in the lower middle section of the page.

Extensive handwritten text in a cursive script, filling the bottom half of the page. The text is dense and appears to be a continuation of a letter or a long note.

Abstract:

For measurements of atmospheric peroxy radical concentrations, a chemical amplifier and a calibration source were built. The calibration source uses photolysis of H_2O at 185 nm to produce HO_2 radicals and photolysis of O_2 at the same wavelength to produce a reference ozone concentration. It was characterised by using Matrix-Isolation with subsequent electron spin resonance (MIESR). The regression of observed versus predicted values yielded a slope of 0.5.

The chemical amplifier was used in Winter 1993 to measure peroxy radicals at Schauinsland. An interesting observation was the presence of up to 10 ppt of radicals in very polluted air masses (i.e. about 40 ppb of NO_x). This is in contrast to current theories of radical chemistry. A chemical box model was used to calculate the RO_2 concentrations from the measured concentrations of NO_x , O_3 , CO, and $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Hydrocarbons. Even after accounting for the decay of HO_2NO_2 , which was found to be an important interference under these conditions, the measured RO_2 concentrations could be reproduced with the model only by introducing a strong radical source, represented by 100 ppb of Formaldehyde or 10 of ppb nitric acid, for example. Another possible explanation would be a significantly longer lifetime of organic peroxy radicals with respect to the reaction with NO (by a factor of 2300 or more), which seems highly improbable.

the subject of the present study, the author has been able to show that the results of the study are in line with the findings of other studies. The author has also shown that the results of the study are in line with the findings of other studies. The author has also shown that the results of the study are in line with the findings of other studies.

The author has also shown that the results of the study are in line with the findings of other studies. The author has also shown that the results of the study are in line with the findings of other studies. The author has also shown that the results of the study are in line with the findings of other studies. The author has also shown that the results of the study are in line with the findings of other studies.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Theorie der photochemischen Ozonbildung.....	3
2.1 Stickoxidkreislauf und Ozonbilanz.....	3
2.2 Der Photostationäre Zustand.....	6
2.3 Radikal-Verlustprozesse.....	8
3 Messungen von Peroxiradikalen.....	10
3.1 Der chemische Verstärker.....	11
3.1.1 Modellrechnungen zum Reaktionssystem.....	12
3.1.2 Unterschiedliche Aufbauten.....	13
3.1.3 Nachweis organischer Peroxiradikale.....	15
3.1.4 Interferenzen.....	16
4 Versuchsaufbau und Laborversuche.....	17
4.1 Versuchsaufbau des chemischen Verstärkers.....	17
4.2 Kalibration des chemischen Verstärkers.....	19
4.3 Verwendete Geräte.....	25
4.4 Betriebsbedingungen.....	26
4.5 Laborversuche.....	28
4.5.1 Charakterisierung des LMA-3.....	28
4.5.2 Kalibrierung der HO ₂ -Quelle mit MIESR.....	32
5 Messungen auf dem Schauinsland.....	37
5.1 Die TOR-Station Schauinsland.....	37
5.2 Messungen mit dem chemischen Verstärker.....	39
5.2.1 Beschreibung der Eichungen.....	39
5.3 Datenbeschreibung.....	45
6 Diskussion.....	47
6.1 Korrelationen von RO _x und P _{O₃} mit Strahlung, NO und NO _x	47
6.2 Abschätzung der Radikalkonzentrationen.....	52

6.2.1 Reaktionsschema.....	52
6.3 Modellrechnungen für den 27. 11. 1993	58
6.4 Lebensdauer der Radikale	61
6.5 Abschätzung möglicher Interferenzen bei der Radikalmessung:	64
6.6 Veränderung der Kettenlänge	65
6.7 Mögliche Interferenz des Verstärkers durch eine Reaktion mit CO	66
7 Zusammenfassung	69
Literaturliste	70
Anhang I: Verwendete Reaktionen	77
Anhang II: Konzentrationen für die Modellrechnungen	80

1 Einleitung

Die zunehmende Belastung der Erdatmosphäre durch anthropogen emittierte Spurengase und die dadurch verursachten Schäden an Lebewesen, Pflanzen und Gebäuden erfordern Untersuchungen der in der Atmosphäre stattfindenden physikalischen und chemischen Prozesse. Einen wichtigen Bereich dieser Untersuchungen stellt die troposphärische Ozonforschung dar.

Ozon ist ein sehr reaktives und damit toxisches Gas. Es beeinträchtigt schon in Konzentrationen von einigen 10 ppb das Pflanzenwachstum. Deshalb steht Ozon im Verdacht, an Waldschäden beteiligt zu sein (RABE UND RICHTER, 1993). Bei Konzentrationen über 100 ppb, wie sie bodennah vor allem in Südwestdeutschland und im Alpenraum im Sommer auftreten, kann die Lungenfunktion von empfindlichen Menschen ungünstig beeinflusst werden. Ferner trägt Ozon auch zum Treibhauseffekt bei.

Das Hauptentstehungsgebiet von Ozon ist die Stratosphäre. Dort, in ca. 20-25 Kilometern Höhe, befinden sich ca. 90 % der Gesamtmenge des Ozons. Diese "Ozonschicht" schützt die Erdoberfläche vor der schädlichen kurzwelligen UV-Strahlung. Ein Teil des stratosphärischen Ozons gelangt durch Austauschprozesse wie Tropopausenfaltungen in die Troposphäre. Der jährliche Eintrag wird mit $4.95 \cdot 10^{14}$ Gramm Ozon/Jahr abgeschätzt (DANIELSEN UND MOHNEN, 1977).

In der planetaren Grenzschicht wird Ozon als sekundärer Spurenstoff gebildet. Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid entstehen in einem wichtigen Zwischenschritt Peroxiradikale. Dies sind freie Radikale, die eine endständige O-O-Gruppe enthalten. Bei der Reaktion der Peroxiradikale mit NO wird NO_2 gebildet, welches tagsüber rasch durch Photolyse in Ozon umgewandelt wird. Die Ozonproduktionsrate in einer Luftmasse kann durch die gleichzeitige Messung der Konzentrationen von NO und Peroxiradikalen bestimmt werden. Da die atmosphärische Lebensdauer der Peroxiradikale kurz ist, ist es wünschenswert, diese Messungen in hoher Zeitauflösung durchzuführen, um über Korrelationen mit anderen Spezies unmittelbar auf den Zustand der Luftmasse schließen zu können. Eine Methode dafür ist die chemische Verstärkung der Radikale in einer Kettenreaktion mit Stickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid. Dieses Verfahren wurde in den letzten Jahren mehrfach in Feldmessungen verwendet und in Modellrechnungen unter anderem von CANTRELL ET AL., 1984 und 1993a, HASTIE ET AL., 1991 und ASCHMUTAT, 1991 untersucht. Da es sich bei der Methode der chemischen Verstärkung um eine indirekte Methode handelt, ist eine absolute Kalibration notwendig, um den Verstärkungsfaktor des Gerätes zu bestimmen.

In dieser Arbeit wurde unter Bezugnahme auf die oben angegebenen Modellrechnungen und auf vorangegangene Experimente ein chemischer Verstärker sowie eine Quelle für Hydroperoxi-Radikale aufgebaut und zum Einsatz gebracht. Diese Quelle, die auf der Photolyse von Wasser und Sauerstoff bei 185 nm basiert (SCHULTZ ET AL., 1995), wurde mit Hilfe der Matrix-Isolation-Elektronenspinresonanz (MIESR, MIHELIC ET AL., 1985, 1990, 1993) kalibriert. In Labormessungen sollten die Ergebnisse von ASCHMUTAT 1991 überprüft und offene Fragen geklärt werden. Im Rahmen des Forschungsprojektes TOR (Tropospheric Ozone Research) wurden auf der Meßstation Schauinsland Messungen von Radikalen in der Atmosphäre durchgeführt.

2 Theorie der photochemischen Ozonbildung

2.1 Stickoxidkreislauf und Ozonbilanz

Ozon (O_3) entsteht bei der photochemischen Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (VOC = Volatile organic compounds) in Gegenwart von Stickoxiden (NO_x). CO und VOC haben dabei den Charakter des Brennstoffes, während NO_x die Rolle eines Katalysators hat, ohne den es nicht zur Bildung von Ozon kommt.

Das wichtigste Molekül für die primäre Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre ist das Hydroxylradikal (OH). Die primäre Quelle für OH-Radikale ist zum überwiegenden Teil die Photolyse von Ozon bei Wellenlängen unterhalb 320 nm und die anschließende Reaktion der $O(^1D)$ -Atome mit Wasserdampf:



Bei der Oxidation von CO durch OH [R3] wird atomarer Wasserstoff gebildet. Dieser reagiert in der Atmosphäre unmittelbar mit molekularem Sauerstoff weiter zum Hydroperoxiradikal [R4].



Als Beispiel für den Abbau von Kohlenwasserstoffen ist in R5 schematisch die Reaktion von OH mit Alkanen dargestellt. Die in dieser Reaktion gebildeten Alkylradikale R reagieren in der Atmosphäre unmittelbar mit molekularem Sauerstoff [R6] und bilden Alkylperoxiradikale (FINLAYSON-PITTS UND PITTS, 1986).



Die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenmonoxid (CO) entstehenden Peroxiradikale HO_2 und RO_2 reagieren mit NO zu NO_2 :



Die Photolyse von NO_2 im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 420 nm (MADRONICH, 1987a) liefert dann die zur Produktion von Ozon notwendigen Sauerstoffatome, wobei das zuvor verbrauchte NO zurückgeliefert wird.



Abgesehen von der Ozonphotolyse, die allerdings netto nicht zur Ozonproduktion beiträgt, ist die Photolyse von NO_2 [R9] die einzige bekannte troposphärische Quelle der für die Erzeugung von Ozon benötigten Sauerstoffatome.

In einem Nebenzweig führt die Reaktion von RO_2 mit NO zur Bildung von organischen Nitraten (ATKINSON, 1992; DARNALL ET AL., 1976):



Die Alkylnitratre konservieren sozusagen einen Teil der Peroxiradikale. Da das Verzweigungsverhältnis zwischen den Reaktionen R8a (NO_2 -Bildung) und R8b (Alkylnitratsbildung) aus Laborversuchen bekannt ist, liefern die Alkylnitratre quantitative Informationen über die von verschiedenen Kohlenwasserstoffen erzeugte Ozonmenge (FLOCKE, 1992).

Die in R8a entstehenden Alkoxyradikale werden zu Carbonylverbindungen (CARB= Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) oxidiert. Dies ist in R12 am Beispiel des Methoxyradikals dargestellt:



Für organische Alkoxyradikale, die kein α -ständiges H-Atom haben, entsteht bei der Reaktion mit Sauerstoff nicht immer ein HO_2 -Radikal.

Die Carbonyle bilden einen wichtigen Zwischenspeicher für Radikale. Wie in den Reaktionen R13 und R14 am Beispiel des Formaldehyds gezeigt, liefert ihr photochemischer Abbau weitere Peroxiradikale. Somit halten sie das photochemische Ozonerzeugungspotential der Luftmasse aufrecht, insoweit es den "Brennstoff" betrifft.



Die aus der photochemischen Oxidation eines Kohlenwasserstoffes entstehende Ozonmenge hängt entscheidend von der Verfügbarkeit von NO_x ab. (CHAMEIDES UND WALKER, 1973; CRUTZEN 1974 und 1979). In industrialisierten Regionen, in denen im allgemeinen viel NO_x zur Verfügung steht, ist die Ozonproduktionsrate durch die Oxidationsrate der Kohlenwasserstoffe limitiert. In diesem Fall bestimmt die Konzentration des OH-Radikals nicht nur die Oxidation der Kohlenwasserstoffe, sondern hat indirekt auch einen großen Einfluß auf die Ozonproduktion.

Das Reaktionsschema ist stark vereinfacht in Abb. 2.1 dargestellt.

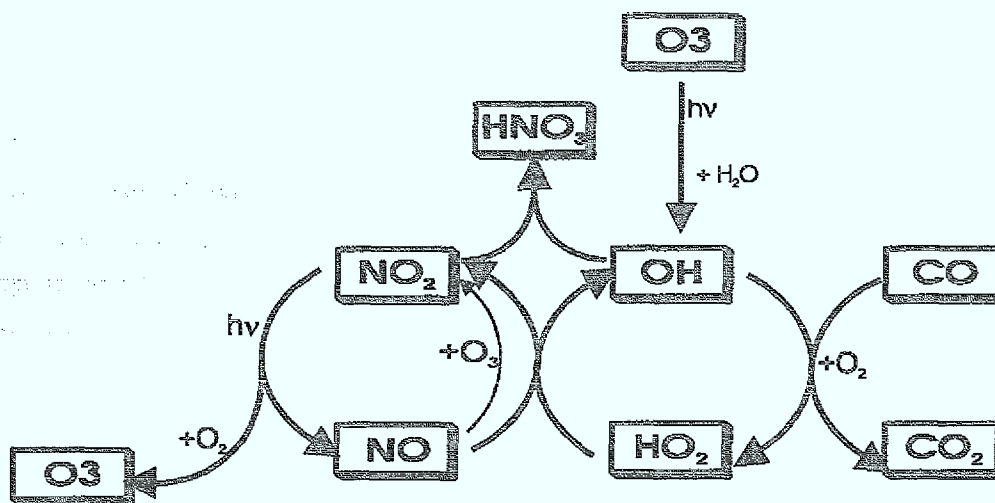


Abb 2.1: Vereinfachtes Reaktionsschema von OH und HO_2 . Die Oxidation von CO durch OH führt in der Atmosphäre bei Anwesenheit von NO zu Ozonproduktion. (Im chemischen Verstärker werden diese Reaktionen als Kettenreaktionen benutzt und das entstehende NO_2 nachgewiesen). Der Übersichtlichkeit halber ist die Oxidation von VOC durch OH sowie die Reaktionen der Radikale untereinander nicht dargestellt.

2.2 Der Photostationäre Zustand

Zwischen NO, NO₂ und O₃ stellt sich am Tage innerhalb weniger Minuten ein pseudostationärer Zustand ein. Aus der Photolyse von einem NO₂-Molekül entsteht jeweils ein NO und O₃-Molekül (R9 und R10). Die Reaktion von NO mit O₃



liefert das NO₂ zurück und verbraucht dabei ein Ozonmolekül pro Zyklus. Bezüglich der Ozonbilanz ist dieser Kreislauf also neutral. Im pseudostationären Zustand gilt (nach LEIGHTON, 1961):

$$J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] = k_{15} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \quad (2.1)$$

Dabei ist J_{NO_2} die Photolysefrequenz von NO₂, die in mittleren Breiten im Sommer maximale Werte von 10⁻² s⁻¹ erreicht und im Winter um die Mittagszeit etwa 5·10⁻³ s⁻¹ beträgt. Sie entspricht einem Ratenkoeffizienten erster Ordnung für die Reaktion R9. Der Koeffizient zu R13 kann im Labor bestimmt werden und hängt nur von der Temperatur ab. J_{NO_2} dagegen ist eine Funktion des aktuellen UV-Strahlenflusses. Dieser lässt sich nur für wolkenlosen Himmel theoretisch berechnen (vgl. hierzu u.a. MADRONICH, 1987b) und muß daher in situ bestimmt werden.

Aufgrund der schnellen Einstellzeit dieses pseudostationären Zustands ist es seit langem üblich, die Stickoxide NO und NO₂ zu der Summe NO_x zusammenzufassen:

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] \quad (2.2)$$

Wie im vorangegangenen Abschnitt erörtert wurde, greift die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO in diesen pseudostationären Zustand ein, indem die dabei gebildeten HO₂- und RO₂-Radikale NO zu NO₂ umwandeln, ohne dabei Ozon zu verbrauchen. Die daraus resultierende Ozonproduktion kann aus der Abweichung vom photostationären Zustand abgeleitet werden (KELLY ET AL., 1980, PARRISH ET AL., 1986, VOLZ ET AL., 1988, RIDLEY ET AL., 1992). Hierzu muß in die Bilanzgleichung für NO₂ lediglich ein weiterer Produktionsterm eingeführt werden:

$$J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] = k_{15} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + [\text{NO}] \cdot \sum_i [\text{RO}_2] \cdot k_{8a,i} \quad (2.3)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die Netto-Ozonbildung:

$$P_{O_3} = [NO] \cdot \sum_i [RO_2] \cdot k_{sa_i} \quad (2.4)$$

Durch Einsetzen von (2.4) in (2.3) läßt sich P_{O_3} theoretisch durch gleichzeitige Messung der Konzentrationen von NO , NO_2 , O_3 und der Photolysefrequenz von NO_2 bestimmen:

$$P_{O_3} = J_{NO_2} \cdot [NO_2] - k_{15} \cdot [NO] \cdot [O_3] \quad (2.5)$$

Zur Bilanzierung des Ozonbudgets einer Luftmasse muß neben der chemischen Produktion (P_{O_3}) und den chemischen Verlusten (L_{O_3}) die turbulente Durchmischung des Luftpaketes mit ozonärmerer bzw. -reicherer Luft und die Deposition von Ozon am Erdboden berücksichtigt werden. Die Bilanz der Austauschprozesse mit anderen Luftmassen entspricht der Änderung des Flusses durch das betrachtete Luftpaket, $\bar{V}(\bar{\Phi}_{O_3})$. Die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration in einem Luftpaket kann dann dargestellt werden als

$$\frac{d[O_3]}{dt} = P_{O_3} - L_{O_3} - \bar{V}(\bar{\Phi}_{O_3}) \quad (2.6)$$

Die chemischen Verluste von Ozon beinhalten Reaktionen mit Olefinen und nachts auch Reaktionen mit NO_2 . Tagsüber werden zudem aus der Photolyse von Ozon OH-Radikale gebildet (R1 und R2).

Unter der Annahme gleicher Reaktionskonstanten für die Reaktion der verschiedenen Peroxiradikale mit NO kann die Summe in Gleichung 2.4 genähert werden (vgl. VOLZ ET AL., 1988):

$$P_{O_3} = [NO] \cdot \bar{k} \cdot \sum_i [RO_2] \quad (2.7)$$

Aus der gleichzeitigen Messung der Konzentration von NO und der Summe der Peroxiradikale läßt sich damit der Produktionsterm am Meßort bestimmen. Durch Korrelation mit den gleichzeitig gemessenen Konzentrationen von NO_x und VOC sowie dem UV-Strahlungsfluß sollte sich die Frage nach dem Einfluß dieser Parameter auf die Ozonproduktion direkt beantworten lassen, ohne daß Angaben über die Vorgeschichte des Luftpaketes gemacht werden müssen. Die Ergebnisse der Radikalmessungen können mit den Berechnungen aus dem photostationären Zustand verglichen werden.

2.3 Radikal-Verlustprozesse

Bei geringen NO-Konzentrationen ist die wichtigste Verlustreaktion für Radikale die Rekombination der HO₂- und RO₂-Radikale unter Bildung von Peroxiden (R16, R17). Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das Wasserstoffperoxid (H₂O₂).



Die Peroxide können durch Photolyse wieder in Radikale gespalten werden und bilden dann nur einen Zwischenspeicher. Durch Reaktion der Peroxide mit OH, durch trockene Deposition und durch heterogene Prozesse werden die Peroxide (und somit die Radikale) jedoch endgültig aus der Atmosphäre entfernt und produzieren kein Ozon.

Bei Abwesenheit von NO reagieren Peroxiradikale auch mit Ozon selbst (R18), so daß die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen einen Abbau von Ozon zur Folge hat (CRUTZEN, 1979).



In belasteten Luftmassen ist die Reaktion von OH mit NO₂ der wichtigste Verlustprozeß für das OH-Radikal:



Da durch eine Erhöhung der Stickoxidkonzentration mehr HO₂ in OH umgewandelt wird, sinkt das Verhältnis von HO₂ zu OH. Die Summe HO_x = HO₂ + OH bleibt jedoch zunächst unverändert, da durch die Absenkung der HO₂-Konzentration der Verlustprozeß über die Reaktion von HO₂ + HO₂ an Bedeutung verliert. Bei Werten oberhalb von einem ppb NO₂ ist R17 der dominierende Verlustprozeß für das OH-Radikal (HAMEED ET AL., 1979; LOGAN ET AL., 1981; EHHALT ET AL., 1991) und HO_x. Da die Bildungsrate der organischen Peroxiradikale linear von der OH-Konzentration abhängt, führt der OH-Verlust zu einer verlangsamten Bildung dieser Radikale. Der wichtigste Verlustprozeß für organische Peroxiradikale ist bei ausreichendem NO_x-Angebot die Reaktion mit NO. Daher sinkt ihre Konzentration mit steigendem NO_x-Angebot. Die Ozonproduktion als Produkt aus der Radikal- und der NO-Konzentration geht oberhalb einer bestimmten NO_x-Konzentration in Sättigung.

Die Reaktion von Peroxiradikalen mit NO₂ bildet ein wichtiges Reservoir für die Radikale und für NO₂, da die Reaktionsprodukte thermisch zerfallen und Radikale und NO₂

zurückliefern. Als Beispiel sind Bildung und Zerfall von Peroxosalpetersäure (PNA: Pernitric Acid) und Peroxiacetylnitrat (PAN) aufgeführt (R20-23).



3 Messungen von Peroxiradikalen

Messungen von Peroxiradikalen sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität und den daraus folgenden niedrigen Konzentrationen sehr aufwendig. Erfolgreich wurden HO_2 - und organische RO_2 -Radikale mittels Matrix-Isolation und nachfolgender Elektronenspinresonanz (MIESR, MIHELIC ET AL., 1985, 1990, 1993) in der Troposphäre gemessen. Bei dieser Methode wird Probenluft auf einem goldbeschichteten Kupferfinger in einer D_2O -Matrix bei einer Temperatur von 77 K ausgefroren. Diese Matrix wird im Labor mittels Elektronenspinresonanz vermessen. Die MIESR-Methode ist eine Absolutmethode mit einer Nachweisgrenze von ca. 3 ppt. Die Zeitauflösung ist durch die Probennahmezeit begrenzt und beträgt eine halbe Stunde. Die Proben können nicht sofort ausgewertet werden, sondern müssen ins Labor transportiert und dort untersucht werden. Der experimentelle Aufwand ist bei dieser Methode sowohl bei der Probennahme als auch bei der Auswertung recht hoch.

Eine Methode mit einem geringeren experimentellen Aufwand und einer besseren zeitlichen Auflösung bietet der Radikalverstärker, der im folgenden Abschnitt besprochen wird.

In-Situ-Methoden zum Nachweis von OH-Radikalen, wie Titration mit ^{14}CO (FELTON ET AL., 1988) und Laserinduzierte Fluoreszenz, (HARD ET AL., 1984, 1992; HOLLAND ET AL., 1994) können grundsätzlich ebenfalls zum Nachweis von HO_2 verwendet werden: Dazu werden die HO_2 -Radikale durch Reaktion mit NO [R7] zu OH umgewandelt und als solches nachgewiesen.

Bei der Methode von FELTON ET AL., 1988 werden die OH-Radikale über die Reaktion mit CO [R3 und R4] nachgewiesen. Anstelle von ^{12}CO wird dabei radioaktiv markiertes ^{14}CO verwendet. Der Nachweis erfolgt durch Messung des gebildeten $^{14}\text{CO}_2$. Eine Komplikation bei dieser Methode für den Nachweis von HO_2 ist sicherlich die Möglichkeit, daß die in R4 gebildeten HO_2 -Radikale wieder mit NO reagieren und somit quasi eine chemische Verstärkung vorliegt, wodurch die HO_2 -Konzentration überschätzt wird.

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz wird das Absorptionsspektrum von OH im UV-Bereich ($\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi$) verwendet. HARD ET AL. verwenden als Anregungswellenlänge 282 nm und messen das Fluoreszenzlicht, dessen Wellenlänge bei 308 nm liegt. HOLLAND ET AL. regen mit 308 nm an. Das kurze Streulichtsignal (5ns) wird durch zeitliche Filterung vom Meßsignal diskriminiert.

3.1 Der chemische Verstärker

Die Idee eines chemischen Verstärkers für Peroxiradikale wurde erstmals von CANTRELL UND STEDMAN, 1982 vorgestellt. Er basiert auf den Reaktionen von HO_2 und OH mit im Gerät zugegebenen Überschuß an NO und CO :



Das in R7 gebildete OH liefert über die Reaktion mit CO atomaren Wasserstoff. Dieser reagiert sofort mit atmosphärischem Sauerstoff [R4] und bildet so das in R7 verbrauchte HO_2 -Molekül zurück. Bei jedem Durchlauf dieses Reaktionszyklus wird ein NO_2 -Molekül gebildet, das zum Nachweis der Radikale dient. Der Nachweis des NO_2 geschieht über die Chemoluminiszenzreaktion von NO_2 mit Luminol (MAEDA ET AL., 1980, CANTRELL UND STEDMAN, 1982). Die Anzahl der pro ursprünglich vorhandenem HO_2 -Molekül gebildeten NO_2 -Moleküle, ΔNO_2 , wird als Kettenlänge oder Chainlength (CL) bezeichnet. Bei der Kalibrierung wird aus einer bekannten bzw. theoretisch berechneten Radikalkonzentration und dem gemessenen ΔNO_2 die Kettenlänge bestimmt. Dazu wird eine Quelle für Peroxiradikale benötigt, die Radikale in atmosphärischen Konzentrationen produziert. Mit dieser Kettenlänge kann aus den bei atmosphärischen Messungen beobachteten NO_2 -Signalen auf die Radikalkonzentration zurückgeschlossen werden.

$$[\text{RO}_2] = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\text{CL}} \quad (3.1)$$

Experimentell beobachtete Werte für die Kettenlänge liegen zwischen 50 und 150, (HASTIE ET AL., 1991, CANTRELLE ET AL., 1992, 1993a,b).

Da die NO -Konzentration im Verstärker bei einigen ppm liegt, wird in der Außenluft vorhandenes Ozon quantitativ in NO_2 überführt (R13). Dieses und das in der Außenluft vorhandene NO_2 bilden eine Hintergrundkonzentration, die die Konzentration des aus der Kettenreaktion gebildeten NO_2 um ein Mehrfaches übersteigt. Zur Bestimmung dieses Hintergrundes wird die Kettenreaktion periodisch ausgeschaltet. Dies geschieht durch das Ersetzen von CO durch N_2 . Die Differenz der NO_2 -Signale mit und ohne CO ergibt das eigentliche Meßsignal ΔNO_2 .

Begrenzt wird die Verstärkung im wesentlichen durch Radikalverluste an der Wand, sowie die Kettenabbruchreaktionen von OH mit NO [R24] bzw. von HO₂ mit NO₂ [R20].



3.1.1 Modellrechnungen zum Reaktionssystem

Die Kettenlänge, das heißt die Anzahl der gebildeten NO₂-Moleküle pro Radikal hängt sehr stark von der Wahl der Betriebsbedingungen des chemischen Verstärkers ab. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Art der Zugabe der Reaktionsgase sowie die Strömungsverhältnisse im Rohr. 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., 1984, 1993a) und einer vorangegangenen Diplomarbeit (ASCHMUTAT, 1991) zurückgegriffen werden kann. Diese werden im folgenden im Überblick vorgestellt. Eine Übersicht über die von den verschiedenen Autoren verwendeten Reaktionen findet sich in Anhang II.

Die ersten Modellrechnungen wurden von CANTRELL ET AL. 1984 vorgelegt. Sie berechneten eine optimale CO-Konzentration von 25 %. Da die untere Explosionsgrenze von CO in Luft jedoch bei 12,5 % liegt, schlugen sie eine CO-Konzentration von 10 % vor. Die optimale NO-Konzentration wurde von ihnen mit 3 ppm angegeben. Für eine Reaktionszeit von 5 Sekunden errechneten sie mit diesen Bedingungen eine Kettenlänge von 1500. Diese ist bis zu einer Radikalkonzentration von 200 ppt unabhängig von der Radikalkonzentration. Bei diesen Berechnungen wurden allerdings Wandverluste der Radikale vernachlässigt. Zudem wurde die Reaktion von HO₂ mit NO₂ [R20], die zum Kettenabbruch führt, nicht berücksichtigt.

ASCHMUTAT (1991) führte Modellrechnungen mit einem erweiterten Satz von Reaktionen und unter Einbeziehung von Wandreaktionen durch. Dabei wurden Wandverluste für OH und HO₂ als Verlustreaktionen erster Ordnung angenähert. Der Wandrekombinationskoeffizient γ wurde gleich eins gesetzt, das heißt, daß jeder Stoß mit der Wand zum Verlust des Radikals führt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde aus dem mittleren Verschiebungsquadrat abgeschätzt. In einem zylindrischen Rohr entspricht die mittlere Diffusionsstrecke eines Radikals bis zur Wand dem halben Rohrradius. Daher weisen die Geschwindigkeitskonstanten für die Wandreaktion eine inverse Abhängigkeit

vom Rohrdurchmesser auf (s. Anh. III). Ein wesentliches Ergebnis dieser Modellrechnungen ist die Bedeutung der Reaktion R20 für die Begrenzung der Kettenlänge. Wandreaktionen begrenzen ebenfalls die Kettenlänge und verschieben das Maximum der Kettenlänge zu höheren NO-Konzentrationen. Ohne Wandreaktionen liegt die optimale NO-Konzentration bei 5 ppm, die entsprechende Kettenlänge beträgt 580. Unter Einbeziehung von Wandreaktionen ($k_{\text{wand}} = 2.4 \text{ s}^{-1}$) liegt die optimale NO-Konzentration bei 9 ppm, die Kettenlänge beträgt nur noch 300.

HASTIE ET AL. 1991 haben ebenfalls Modellrechnungen durchgeführt und dabei auch Wandverluste berücksichtigt. Unter Verwendung derselben Reaktionen und Bedingungen wie Cantrell (3 ppm NO, 10 % CO, keine Wandverluste) erhielten sie eine maximale Kettenlänge von 1320. Die Unterschiede zu CANTRELL ET AL. 1984 führten sie auf die Verwendung aktualisierter Reaktionskonstanten zurück. Unter Einbeziehung von 42 Reaktionen und bei Berücksichtigung von Wandverlusten ($k_{\text{wand}} = 2.5 \text{ s}^{-1}$) erhalten sie eine maximale Kettenlänge von 150. Dabei wird die Abbruchreaktion von HO_2 mit NO_2 (R20) von ihnen ebenfalls als wichtiger bezeichnet als die Abbruchreaktion von OH mit NO (R24). Die NO_2 -Konzentration ist zwar um zwei Größenordnungen geringer als die NO-Konzentration (ca. 40 ppb NO_2 gegen 3-5 ppm NO) und Reaktion R24 viermal so schnell wie R20, die Konzentration von HO_2 ist jedoch um drei Größenordnungen größer als die von OH.

CANTRELL ET AL. legten 1993 Modellrechnungen mit einem erweiterten Reaktionsschema unter Berücksichtigung von Wandverlusten vor. Für eine CO-Konzentration von 10 % und einer Wandverlustrate von $k_{\text{wand}} = 5 \text{ s}^{-1}$ errechnen sie eine maximale Kettenlänge von 220. Die NO-Konzentration liegt dabei bei 10 ppm.

3.1.2 Unterschiedliche Aufbauten

Wie oben beschrieben, ist die Bestimmung des Hintergrundsignals unerlässlich zur Bestimmung der Radikalkonzentration. Bei CANTRELL ET AL. wird dies durch das Ersetzen von CO durch N_2 erreicht. HASTIE ET AL. hingegen geben auch im OFF-Mode CO zu, allerdings erst eine gewisse Zeitspanne nach Eintritt der Radikale in den Reaktor. Dadurch werden Zerfallsreaktionen von Radikalspeichersubstanzen wie zum Beispiel PAN, die hinter diesem zweiten Zugabepunkt stattfinden, dem Untergrund zugeschlagen und beeinflussen das Radikalsignal nicht mehr. Zudem ist dadurch die Reaktionszeit eindeutig auf den Zeitraum zwischen den beiden CO-Zugabepunkten begrenzt, da alle Verstärkungsreaktionen, die nach dem zweiten Zugabepunkt stattfinden, nicht in das modulierte Signal eingehen. Abb. 3.1 zeigt den schematischen Aufbau von CANTRELL ET

AL., 1984; Abb. 3.2 den Aufbau von HASTIE ET AL., 1991. Beide Abbildungen sind der Veröffentlichung von HASTIE ET AL., 1991 entnommen.

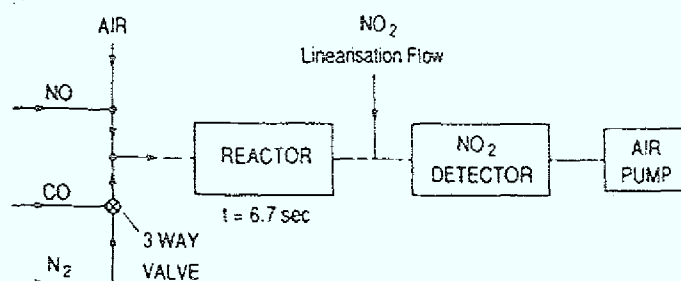


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des chemischen Verstärkers von CANTRELL ET AL. Zur Bestimmung des Hintergrundsignals wird der CO-Fluß durch N_2 ersetzt.

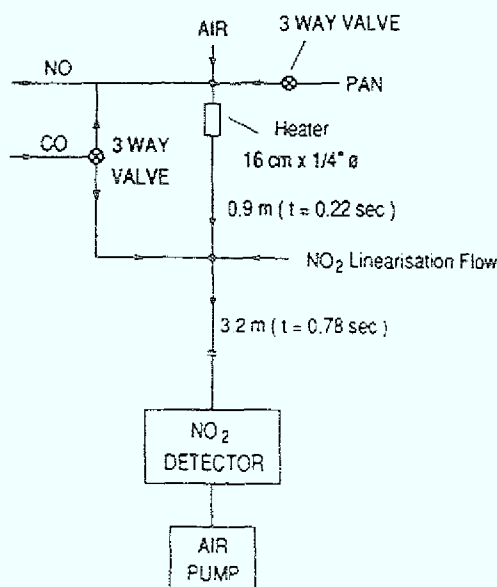


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des chemischen Verstärkers nach HASTIE ET AL. Zur Bestimmung des Hintergrundsignals wird der Zugabepunkt von CO weiter nach hinten verlagert. Dadurch und durch die Wahl einer kurzen Reaktionszeit werden Interferenzen durch den Zerfall von Radikal-Speichersubstanzen minimiert. Das Gerät wird durch den Zerfall von PAN kalibriert. Dazu wird PAN in den Reaktor zugegeben und dieser beheizt.

Beiden Aufbauten gemeinsam ist die Tatsache, daß die Aussenluft zunächst ein Stück der Ansaugleitung passiert, bevor sie in Kontakt mit den Reaktionsgasen tritt. Bei ASCHMUTAT 1991 hingegen werden die Reaktionsgase unmittelbar nach Eintritt der Luft in das Reaktionsrohr durch eine ringförmige Fritte in der Wand des Reaktionsrohres zugemischt. Die Gase diffundieren dann von der Wand zur Mitte des Rohres. Bei der Diffusion der Radikale in die CO/NO-Gasmischung wird die Kettenreaktion ausgelöst und aufgrund der sehr kurzen Reaktionszeit schnell abgeschlossen. Je näher sich die Radikale an der Wand

befinden, desto schneller sind die Kettenreaktionen, da das NO- und CO-Mischungsverhältnis dort höher ist. Zur Signalmodulation ersetzt ASCHMUTAT CO durch N₂, ebenso wie CANTRELL.

3.1.3 Nachweis organischer Peroxiradikale

Zum Nachweis von RO₂-Radikalen ist zunächst ihre Umwandlung in HO₂-Radikale erforderlich. Diese erfolgt, wenn aus dem bei der Reaktion des organischen Peroxiradikals mit NO [R24a] entstehenden Alkoxiradikal ein HO₂-Radikal gebildet wird. Die Nachweiswahrscheinlichkeit hängt von der Umwandlungswahrscheinlichkeit von RO₂ zu HO₂ ab. Eine Konkurrenzreaktion zur Primärreaktion R8a ist Reaktion R8b:



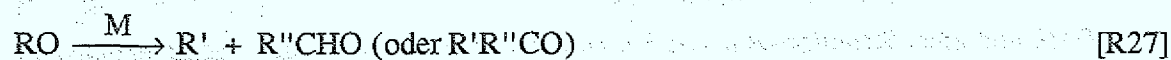
Das Verzweigungsverhältnis der Reaktionen [R8a] und [R8b] ist unabhängig von der NO-Konzentration. Aufgrund der hohen NO-Konzentration im Verstärker konkurriert jedoch die HO₂-Bildung R11 mit R26:



Deshalb nimmt die Nachweiswahrscheinlichkeit Γ für RO₂-Radikale (für R≠H) mit steigender NO-Konzentration ab:

$$\Gamma = \frac{k_{11} \cdot [\text{O}_2]}{k_{11} \cdot [\text{O}_2] + k_{26} \cdot [\text{NO}]} \quad (3.1)$$

Außerdem können die Alkoxyradikale zerfallen (R27) oder zu hydroxysubstituierten Radikalen isomerisieren (R28):



Aus diesen Reaktionen kann letztlich ebenfalls HO₂ entstehen. Dies hängt ab von der Art der gebildeten Radikale und dem Verhältnis der Bildungsraten der Radikale.

Die Verzweigungsverhältnisse der oben angegebenen Reaktionen sind für einige Radikale bekannt. CANTRELL ET AL. 1993a berechneten daraus die Konversionseffizienz verschiedener Radikale. Für das CH_3COO_2 -Radikal geben sie eine Effizienz von 0.85 bei einer NO-Konzentration von 3 ppm an. Die Abnahme der Umwandlungseffizienz mit zunehmender NO-Konzentration wurde von CANTRELL ET AL. 1993a für das Methylperoxiradikal gemessen und mit den berechneten Werten verglichen. Es ergab sich bei einer NO-Konzentration von 2 ppm eine relative Effizienz (im Vergleich zu HO_2) von 0.91. Bei 4 ppm NO lag die Effizienz nur noch bei 0.82 und bei 6 ppm nur noch bei 0.75. Obwohl die Kettenlänge, also die Empfindlichkeit für HO_2 , bei NO-Konzentrationen von 6-9 ppm höher ist (s.u.), ist es aus diesem Grund günstiger, bei einer niedrigeren NO-Konzentration von 3-4 ppm zu arbeiten.

3.1.4 Interferenzen

Durch den thermischen Zerfall von Peroxosalpetersäure im Reaktionsrohr entstehen zusätzliche HO_2 -Radikale, was zu einer Überschätzung der HO_2 -Konzentration führt:



ASCHMUTAT 1991 legt Modellrechnungen für eine HO_2NO_2 -Konzentration von 22 ppt in der Atmosphäre vor. Diese führt zu einer scheinbaren Erhöhung des Verstärkungsfaktors mit zunehmender Reaktionszeit. Zur Behebung schlägt er eine Kühlung des Reaktionsrohres oder eine kurze Reaktionszeit (ca. 1 s) vor. HASTIE ET AL. 1991 schlagen ebenfalls eine kurze Reaktionszeit (260 ms) vor.

PAN führt durch thermischen Zerfall ebenfalls zu einer Überschätzung der Radikalkonzentration:



HASTIE ET AL. (1991) geben an, daß die Messung von 5 ppt Radikalen bei Anwesenheit von 2 ppb PAN und einer Reaktionszeit von 5 s zu einer Überschätzung des Radikalsignals um 100 % führt. Auch hier wird das Interferenzsignal durch die Wahl einer kürzeren Reaktionszeit deutlich verringert. Eine kürzere Reaktionszeit erreichen sie durch die Zugabe von CO im OFF-Mode, etwa 260 ms nach Eintritt der Radikale in das Stömungssystem. Dadurch werden die Verstärkungsreaktionen, die nach diesem zweiten Zugabepunkt stattfinden, dem Hintergrund zugerechnet und beeinflussen das eigentliche Radikalsignal nicht mehr.

4 Versuchsaufbau und Laborversuche

4.1 Versuchsaufbau des chemischen Verstärkers

Der Aufbau des chemischen Verstärkers ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt. Das Herzstück des Verstärkers ist das Strömungsrohr, in dem die Verstärkungsreaktionen stattfinden. Es besteht aus einem PFA-Schlauch mit einer Ansaugdüse aus Glas. Der Schlauch hat einen Innendurchmesser von 6 mm und eine Länge von 700 mm. Bei einem Fluß von 800 ml/min ergibt sich daraus eine Aufenthaltszeit von 1.5 Sekunden zwischen den beiden Gaszugabepunkten A und B.

Die Beschaltung der Gase CO und N₂ findet über 3-Wege-Magnetventile statt, die von einem PC mittels einer Relaiskarte (Meilhaus ME-63) angesteuert werden. Die Flußregelung erfolgt über Druckminderer, in die ausgangsseitig kritische Düsen mit einem Blendendurchmesser von 0.08 mm eingeschraubt sind. Die Überwachung dieser Flüsse erfolgt über ein Flowmeter, das den Fluß des jeweils hinten zugemischten Gases mißt. Die synthetische Luft wird durch einen Flow-Controller dosiert, der NO-Fluß über eine gequetschte Edelstahlkapillare direkt hinter dem Flaschendruckminderer. Die Druckminderer für CO und N₂, die Ventile zur Beschaltung und das Strömungsrohr sind komplett in ein Gehäuse eingebaut.

Um Verluste in der Ansaugleitung zu minimieren, ist es wünschenswert, die Reaktionsgase möglichst weit vorne zuzugeben. Daher wurde eine Ansaugdüse aus Glas konstruiert (s. Abb. 4.1), die die Gaszumischung bereits enthält: An eine Glasdüse mit einem Öffnungswinkel von ca. 9° und einer vorderen Öffnung von 2 mm wurde ein Glasgewinde GL18 angeschmolzen. Seitlich an der Düse ist eine Metallkapillare eingeklebt, durch die die Reaktionsgase eingeleitet werden (Abb.4.1). Die Düse wird mit einer GL18-Glasverschraubung (Bohlender) am Schlauch fixiert und mit einer mit PTFE beschichteten Silikondichtung nach hinten abgedichtet.



Abb. 4.1: Ansaugdüse des chemischen Verstärkers.

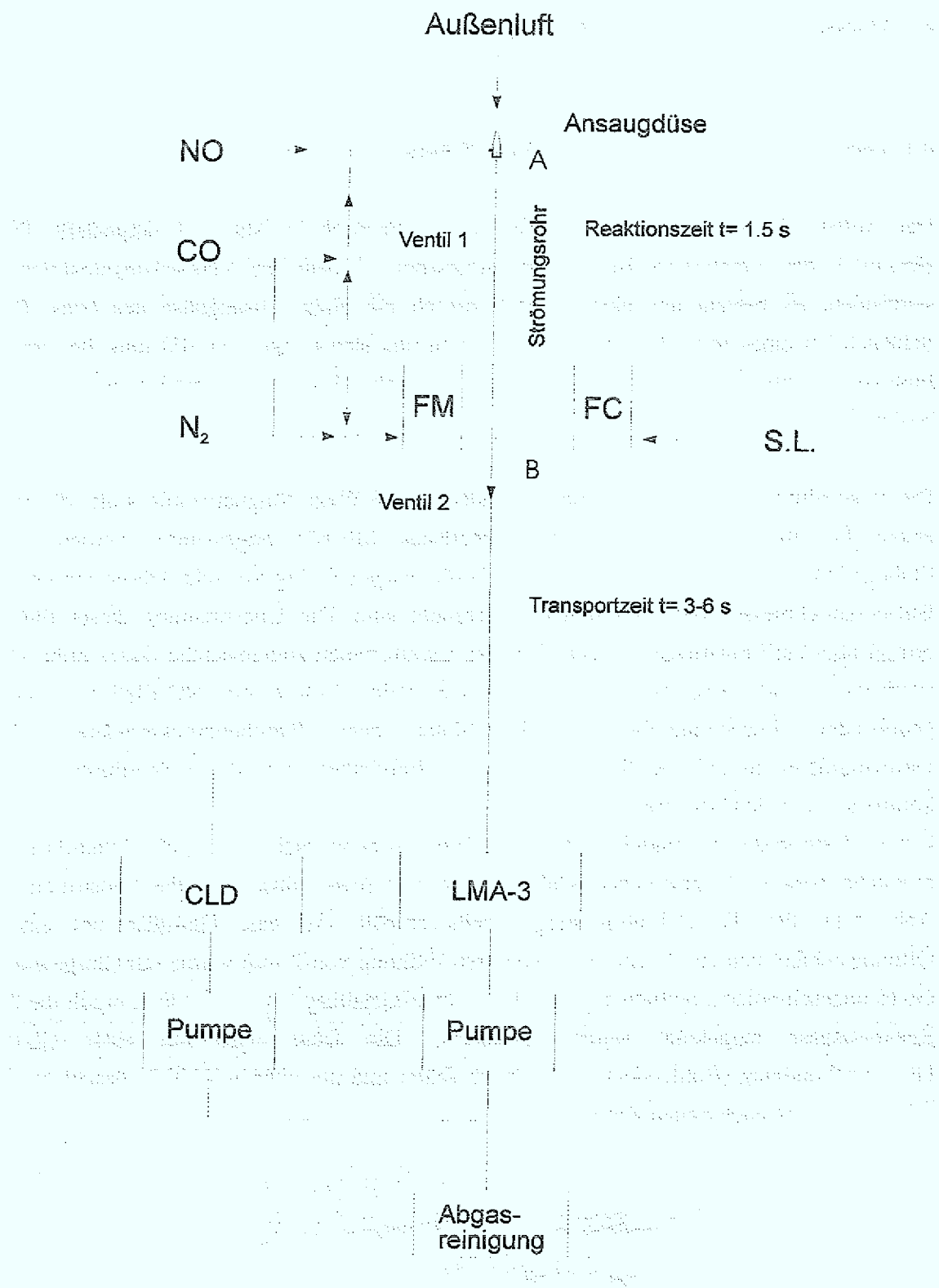


Abb. 4.2: Schema des chemischen Verstärkers. Die Gase CO und N₂ werden alternierend bei Punkt A und Punkt B zugegeben. Im ON-Mode fließt vorne (A) CO und hinten (B) N₂, im OFF-Mode vorne N₂ und hinten CO. Dadurch sind die Strömungsverhältnisse im Reaktor in beiden Modi gleich. Zerfallsreaktionen, die nach dem hinteren Gaszugabepunkt stattfinden, werden dem Untergrund zugeschlagen und beeinflussen das Radikalsignal nicht mehr. Am hinteren Zugabepunkt wird das Meßgas mit Synthetischer Luft verdünnt.

Das industriell hergestellte CO (Firma Linde, Reinheit 4.7) enthält Metall-Carbonyle. Um diese zu entfernen, wird das CO durch eine Reinigungspatrone von 30 cm Länge und 4 cm Innendurchmesser geleitet. Die ersten 2/3 der Patrone sind mit Jodkohle gefüllt, die zur Zerstörung der Carbonyle dient. Darauf folgt eine Schicht mit Aktivkohle zur Zurückhaltung von eventuell freigesetztem Jod. Diese Patrone befindet sich direkt hinter dem Druckminderer der CO-Flasche, so daß auch das für die HO₂-Quelle und zur NO-Reinigung benötigte CO gereinigt wird.

Das verwendete NO enthält als störende Verunreinigung vor allen Dingen NO₂. Die Umwandlung des NO₂ zu NO geschieht mittels katalytischer Reduktion durch CO in einem 300 Grad heißen Goldrohr (BOLLINGER ET AL., 1983; FAHEY ET AL., 1985).

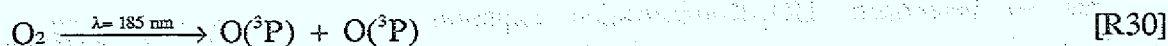
4.2 Kalibration des chemischen Verstärkers

Da die chemische Verstärkung eine indirekte Meßmethode ist und sich die Kettenlänge zum Beispiel durch die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Wand des Strömungsrohres ändern kann, ist eine Kalibriermethode, die HO₂- oder RO₂-Radikale in atmosphärischen Konzentrationen liefert, unerlässlich. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine am Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre des Forschungszentrums Jülich vorhandene HO₂-Quelle nach kleineren Umbauten mittels MIESR vermessen. Daneben wurde eine weitere HO₂-Quelle für Feldversuche aufgebaut und zum Einsatz gebracht.

Diese HO₂-Quelle beruht auf der Photolyse von Wasser und Sauerstoff bei einer Wellenlänge von 185 nm. Das Wasser wird durch die Photolyse (R29) in ein OH- und ein H-Radikal gespalten. Der Absorptionsquerschnitt von Wasser für R29 beträgt $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5.546 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ (BAULCH ET AL., 1982). Das OH-Radikal wird durch Zugabe von Kohlenmonoxid zu atomarem Wasserstoff umgesetzt (R3). Dieser reagiert mit Sauerstoff weiter zu HO₂-Radikalen (R4):



Der Sauerstoff wird in zwei O(³P)-Atome gespalten (R30), die mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon weiterreagieren (R31):



R3 und Der Absorptionsquerschnitt von Sauerstoff für R30 wurde von WASHIDA ET AL., 1971, mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe zu $\sigma_{\text{O}_2} = 0.95 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bestimmt.

Die Quantenausbeute Φ beträgt für beide Reaktionen jeweils 1. Die Produktionsraten für Ozon und HO_2 ergeben sich aus dem Photonenfluß Θ , den Absorptionsquerschnitten für Wasser und Sauerstoff bei 185 nm, der Quantenausbeute Φ für die Reaktionen R29 und R30 und den Konzentrationen von Wasser und Sauerstoff. Unter den hier gewählten Bedingungen ($\text{O}_2 = 20 \%$, $\text{CO} > 100 \text{ ppm}$, $p = 1 \text{ atm}$) sollten die Reaktionen R3, R4, und R10 quantitativ ablaufen, so daß die Photolyse von je einem Molekül Wasser beziehungsweise Sauerstoff jeweils zwei Moleküle HO_2 beziehungsweise Ozon liefert. Die Kenntnis des Photonenflusses Θ 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:

$$P_{\text{HO}_2} = \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = 2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Theta \quad (4.1)$$

$$P_{\text{O}_3} = \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2 \cdot [\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2} \cdot \Phi_{\text{O}_2} \cdot \Theta \quad (4.2)$$

$$\frac{P_{\text{O}_3}}{P_{\text{HO}_2}} = \frac{[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.3)$$

Die Aufenthaltsdauer im bestrahlten Volumen beträgt nur etwa 0.3 s. Deshalb können die Konzentrationen von HO_2 und Ozon als proportional zur Produktionsrate angenommen werden. Unter der Voraussetzung, daß Radikalverluste keine größere Rolle spielen, kann dann durch eine unabhängige Absolutmessung des Ozonmischungsverhältnisses die absolute Konzentration von HO_2 -Radikalen bestimmt werden (Gleichung 4.4). Die Messung der Ozonkonzentration kann über eine elektrochemische Methode (ECC-Sonde) oder durch UV-Absorption (Dasibi, Thermo Electron) geschehen. Da das in der Quelle entstehende Ozon durch das im Verstärker im Überschuß vorhandene NO vollständig zu NO_2 titriert wird, kann prinzipiell auch das Hintergrundsignal des chemischen Verstärkers zur Bestimmung des Ozonmischungsverhältnisses verwendet werden.

$$[\text{HO}_2] = [\text{O}_3] \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}} = 0.0285 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}_3] \quad (4.4)$$

mit: HO_2 in ppt, O_3 in ppb und H_2O in ppm.

Um die so berechnete HO_2 -Konzentration experimentell zu verifizieren, wurden Vergleichsmessungen mit der in der KFA entwickelten Methode der MIESR (MIESR, MIHELIC ET AL., 1985, 1990, 1993) durchgeführt.

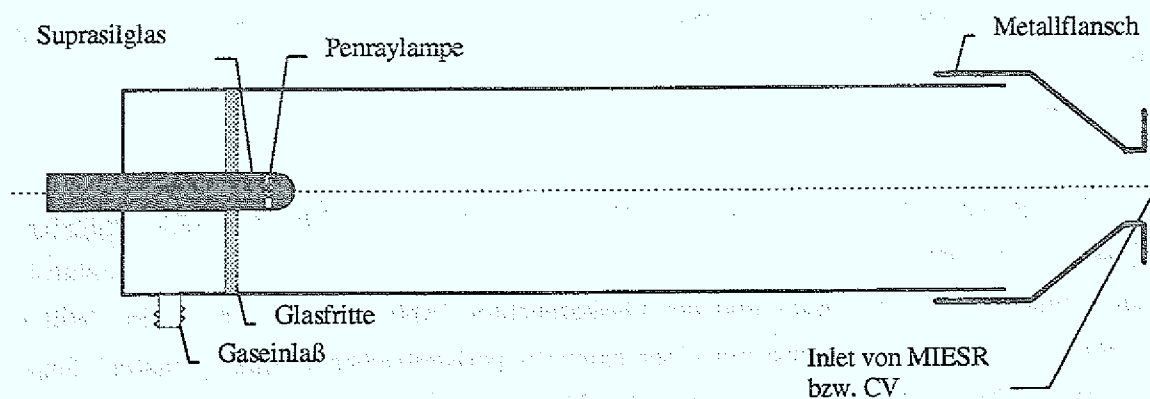


Abb. 4.3: Aufbau der HO_2 -Quelle. Die befeuchtete Luft wird durch eine Glasfritte in die Photolysezelle geleitet, strömt dort an der Penray-Lampe vorbei und wird photolysiert.

Die HO_2 -Quelle (Abb. 4.3) besteht aus einem Glasrohr mit 80 mm Innendurchmesser und einer Länge von 350 mm. Im Abstand von 270 mm zum vorderen Ende des Rohres befindet sich eine Glasfritte G0. Diese Fritte dient zur Ausbildung einer gleichmäßigen Luftströmung. Die Eichgasmischung strömt durch einen 1/4" PFA-Schlauch und eine GL14-Schraubverbindung hinter der Fritte seitlich in das Rohr ein.

In der Rohrachse befindet sich ein Reagenzglas aus UV-durchlässigem Suprasilglas 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 des Suprasilglases befindet sich eine Hg-Niederdruck-Dampflampe (Penray-Lampe, Fa. Seefeldler), die durch eine Hülse aus schwarzem PVC zum Großteil abgeschattet wird. Im zugeschmolzenen Ende des Suprasilglases befindet sich eine Kappe, ebenfalls aus schwarzem PVC, die eine Abstrahlung der Lampe in Strömungsrichtung verhindert. Der Abstand vom Lichtspalt bis zum Gasausgang des Rohres beträgt 240 mm. Zwischen Hülse und Lampe ist ein 1/32" - Schlauch geklemmt, der das Suprasilglas mit 10 ml/min N_2 spült. Diese Spülung verhindert die Absorption von Strahlung durch im Reagenzglas vorhandenen Sauerstoff und daraus gebildetem Ozon. Zur Variation der Größe des Lampenspaltes kann die PVC-Hülse verschoben werden. Das Suprasilglas ist mit Millimetermarkierungen versehen, um die Größe des Spaltes besser abschätzen zu können. Zur Abdichtung sämtlicher Glasverschraubungen werden mit PTFE beschichtete Silikondichtungen verwendet.

Als Stromversorgung für die Penraylampe wird ein im ICG-2 entwickeltes Netzteil verwendet, das die abgegebene Leistung über Pulsweitenmodulation regelt. Da die Modulationsfrequenz im Kilohertzbereich liegt, die Aufenthaltsdauer der Luft im Strahlbereich jedoch bei 0.3 Sekunden, hat diese Modulation keinen Einfluss auf die Konzentrationen. Die Leistungsaufnahme der Lampe kann mit der Pulsbreite variiert

werden, ohne die anliegende Spannung zu verändern. Dennoch dauert es nach einer Änderung der Voreinstellung immer noch ca. 10-15 Minuten, bevor die Lampe sich auf den neuen Wert stabilisiert hat. Bei den Versuchen wurden daher entweder die Wasserkonzentration oder die Spaltgröße variiert und die Lampenansteuerung konstant gehalten.

Die Flüsse von CO und N₂ wurden über im Gehäuse der Photolysezelle eingebaute Kapillaren begrenzt. In diesem Gehäuse befinden sich auch ein 10000 sccm-Flowcontroller zur Regelung des Luftflusses und der Gasbefeuchter (Abb. 4.4). Das hochreine Milli-Q-Wasser zur Befeuchtung wird mit einer externen peristaltischen Pumpe (Ismatec) dosiert und durch eine Injektionsnadel auf eine Glasfritte gegeben. Der Wasserfluß wurde mit Hilfe einer Mikropipette mit 1-µl-Skalierung gemessen. Bei vollständiger Verdampfung des Wassers im Gasstrom kann der Volumenfluß des Wasserdampfes berechnet werden.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei einem Fluß von 10 l/min durch den Befeuchter das Radikalsignal pulsierte. Dies ist durch Tröpfchenbildung infolge der Oberflächenspannung zu erklären: Die ankommenden Tröpfchen verteilen sich nicht auf der Fritte, sondern werden sofort vom Gasstrom mitgerissen. Um dies zu unterbinden, wurde der Luftstrom nach Durchfluß durch den Flowcontroller gesplittet: ca. 1 l/min floß durch den Befeuchter, 9 l/min wurden vorbeigeleitet. Die beiden Gasströme werden hinter dem Befeuchter wieder zusammengeführt und über ein Kreuzstück mit dem Kohlenmonoxid vereinigt. Die Pulsation konnte so beseitigt werden. Hinter diesem Kreuzstück befindet sich ein T-Stück mit Blindstopfen, über das bei den MIESR-Vergleichen und zur Eichung des Luminox NO₂-Eichgas eingespeist wird.

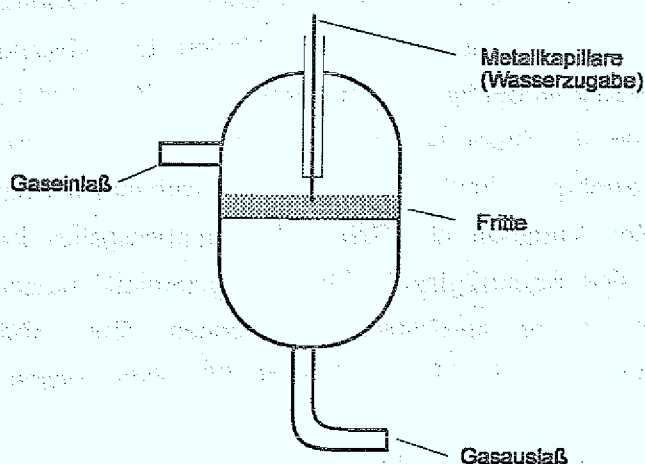


Abb. 4.4: Aufbau des Gasbefeuchters in der HO₂-Quelle

Bei den Vergleichsmessungen mit MIESR konnten HO₂-Konzentrationen bis hinunter zu 180 ppt erzeugt werden. Durch Verwendung von Pumpenschläuchen mit kleinerem

Innendurchmesser (Firma Ismatec, Typ Accu-Rated Pump Tubes, Farb-Code Orange-Schwarz, ID 0.13 mm) konnten später Werte bis hinab zu ca. 50 -100 ppt erreicht werden. Am Ausgang des Rohres wurde ein Metallflansch aufgesetzt, an den eine Metallplatte angeflanscht werden kann. Diese Metallplatte wiederum wurde bei den MIESR-Vergleichsmessungen an den Sammler für die MIESR-Probennahme angeschraubt. Um für den chemischen Verstärker vergleichbare Strömungsverhältnisse zu bekommen, wurde bei den Vergleichsmessungen ein Metallblech an die Platte angeschraubt, in dessen Mitte ein Loch mit ca. 15 mm Durchmesser war. Durch dieses Loch wurde die Ansaugöffnung des chemischen Verstärkers gesteckt.

Um abzusichern, daß Reaktionen mit anderen Spezies das HO_2/O_3 -Verhältnis nicht wesentlich verändern, wurde eine Reihe von Abschätzungen durchgeführt (vgl. SCHULTZ ET AL., 1995), deren wichtigste Ergebnisse im folgenden zusammengefaßt sind.

Die verwendete Lichtquelle emittiert das Quecksilber Niederdruckspektrum, so daß neben der 185 nm-Linie bei 254 nm mit höherer Intensität abgestrahlt wird. Die Photolyse von Ozon bei 254 nm produziert O^1D -Atome (R1). Dies beeinflusst das Verhältnis HO_2/O_3 sowohl durch eine Erniedrigung der Ozonkonzentration als auch durch eine Erhöhung der Radikalkonzentration durch die Reaktion von O^1D mit H_2O :



Die so gebildeten OH-Radikale werden über die Reaktionen R3 und R4 zu HO_2 -Radikalen umgewandelt. Der Hauptteil der O^1D -Atome wird durch Stöße mit N_2 oder O_2 zu O^3P -Atomen deaktiviert und bildet über Reaktion R10 das Ozon zurück. Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Deaktivierung und für Reaktion R2 ergibt sich ein Verzweigungsverhältnis von $F_{\text{O}^1\text{D}} = 7.7 \cdot 10^{-6}$ pro ppm H_2O . Dies bedeutet, daß selbst bei einer relativ hohen Wasserkonzentration von 500 ppm nur jedes zweihundertsechzigste O^1D -Atom mit Wasser reagiert. Die Verlustrate von Ozon über R1 ist daher gegeben durch

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -\sigma_{\text{O}_3}^{254} \cdot \Phi_{\text{O}_3}^{254} \cdot \Theta^{254} \cdot [\text{O}_3] \cdot F_{\text{O}^1\text{D}} \quad (4.5)$$

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 Quecksilberdampfampe zu 7-8 bestimmt. Somit kann unter der Annahme einer

Quantenausbeute von 1 die Ozonkonzentration berechnet werden, bei der der Ozonverlust durch R2 der Ozonproduktion durch die Reaktionen R29 und R3 entspricht.

Das Verhältnis der in diesem Prozeß zusätzlich gebildeten Radikale zu den aus den Reaktionen R29 und R3 gebildeten ist gegeben durch

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{HO}_2]} = \frac{\Theta_{254} \cdot \sigma_{254}}{\Theta_{185} \cdot \sigma_{185}} \cdot \mu \text{O}_3 \cdot F_{\text{O}(^1\text{D})} = 5.4 \cdot 10^{-5} \cdot \mu \text{O}_3 \quad (4.6)$$

für Standardbedingungen und μO_3 in ppb. Dies bedeutet, daß bis zu sehr hohen Konzentrationen von 300 ppb Ozon die sekundäre HO_2 -Bildung weniger als 2% ausmacht.

Mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen R4 und R10 ($1.55 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $1.4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und der verwendeten Sauerstoffkonzentration von 20% ist die chemische Lebensdauer von H oder O-Atomen so klein, daß selbst eine Verunreinigung eines hochreaktiven Stoffes, dessen Reaktion mit H- oder O-Atomen mit jedem Stoß erfolgt ($k \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in Konzentrationen von über 1 ppm vorliegen müsste, um einen Einfluß von 10% auf die HO_2 - bzw. O_3 -Bildung zu haben. Aufgrund der CO-Konzentration von 200 ppm beträgt die Lebensdauer der in R4 gebildeten OH-Radiale weniger als 1 Millisekunde. Daher spielt auch die Konkurrenzreaktion von OH mit HO_2 keine Rolle.

Durch den konzentrischen Aufbau der Photolysezelle wird zunächst ein inhomogenes Konzentrationsfeld erzeugt. Um Zeit zur Durchmischung zu geben, wird die Luft nach der Photolyse noch etwa 5-8 Sekunden transportiert. Der Einfluß verschiedener möglicher Verlustreaktionen während dieser Zeit wurde ebenfalls abgeschätzt (s. SCHULTZ ET AL., 1995). Dabei ergab sich als wichtigster Verlustprozeß die Selbstreaktion der HO_2 -Radikale zu H_2O_2 :



Bei einer Radikalkonzentration von 100 ppt führt diese Reaktion zu einem Radikalverlust von etwa 3% ($k_{\text{R16}} \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Der relative Verlust steigt linear mit der HO_2 -Konzentration, so daß die HO_2 -Quelle bei sehr hohen Konzentrationen ein Sättigungsverhalten aufweisen muß.

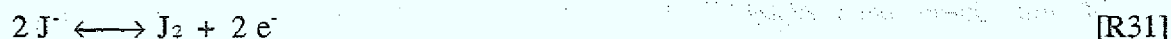
4.3 Verwendete Geräte

Die Messung des Stickstoffdioxides erfolgt mit einem leicht modifizierten kommerziell erhältlichen NO_2 -Meßgerät (Firma Scintrex, Modell LMA-3). Das Verfahren beruht auf der Chemolumineszenz von Stickstoffdioxid mit Luminol auf der Oberfläche eines Baumwolldochtes. Der genaue Mechanismus der Luminol- NO_2 -Reaktion ist nicht endgültig geklärt, grundlegend braucht man jedoch 2 NO_2 -Moleküle zur Erzeugung eines Photons. Da NO_2 schlecht löslich ist, scheint die Lösung des zweiten NO_2 -Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion zu sein. Dies führt bei normalen Bedingungen zu einer linearen Antwort für NO_2 -Konzentrationen oberhalb von 2-3 ppb (CANTRELL ET AL., 1993a). Die Eichung des LMA-3 erfolgt mit einer BOC-Eichgasmischung von 10 ppm NO_2 in N_2 (BOC-Nr.: 81599), die bei ausgeschalteter Lampe über eine Kapillare direkt in den Gasfluß der HO_2 -Quelle geleitet wird. Der NO_2 -Eichgasfluß wird zuvor mit einem Blasensteigrohr gemessen und daraus die Konzentration in der HO_2 -Quelle berechnet.

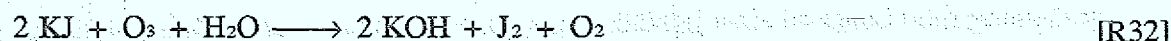
Die Stickstoffmonoxidmessung erfolgt mit einem kommerziell erhältlichen NO_x -Messgerät (Firma Tecan, Modell CLD 502). Das Verfahren ist in der Literatur ausführlich beschrieben (DRUMMOND ET AL., 1985 und dort zitierte Literatur). Stickstoffmonoxid reagiert mit Ozon zu angeregtem Stickstoffdioxid, das unter Emission von Licht in den Grundzustand zurückfällt oder durch Stöße gelöscht wird. Die Chemolumineszenz wird mit einem Photomultiplier gemessen und daraus die NO -Konzentration bestimmt.

Der Tecan CLD 502 wird mit einem Meßgasfluß von 300 ml/min betrieben. Dieser Fluß wird durch eine im Gerät eingebaute Blende begrenzt. Es wird eine MZ-2-Membranpumpe verwendet, die einen Reaktionskammerdruck von 35 mbar erzeugt. Zur Produktion des Ozons wird reiner Sauerstoff (5.0) verwendet. Die Kalibrierung erfolgt mit einer Eichgasflasche von 10 ppm NO in N_2 (BOC-Nr. 55355).

Die Ozonmessung in der HO_2 -Quelle erfolgt mittels einer elektrochemischen Konzentrationszelle (Firma Science Pump Corporation, Typ ECC Ozonesonde). 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 so 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.

Die Ausgangssignale der Flowcontroller bzw. Flowmeter sowie die Daten der Meßgeräte werden mit einer AD-Wandlerkarte (Meilhaus ME 26) digitalisiert und auf einem PC abgespeichert. Die Magnetventile zur Beschaltung von CO und N₂ werden mit einer Relaiskarte (Meilhaus ME 63) vom PC angesteuert.

4.4 Betriebsbedingungen

Aus den oben angegebenen Simulationsrechnungen und eigenen experimentellen Ergebnissen wurden folgende Schlüsse für die Wahl der Betriebsbedingungen getroffen:

Um den Einfluß von Wandreaktionen zu verringern, wurden die Reaktionsgase ringförmig möglichst nahe am Einlaß zugegeben und eine laminare Strömung im Verstärker gewählt. Die Reynoldszahl beträgt etwa 190. Zur Bestimmung des Hintergrundwertes wurde eine Kombination der Methoden von CANTRELL ET AL. (1984) (ersetzen von CO durch N₂) und HASTIE ET AL. (1991) (CO im Wechsel vorne-hinten) gewählt: Im ON-Modus wurde CO vorne und N₂ hinten (hier 1.5 s nach Eintritt in das Strömungsrohr) zugegeben, im OFF-Modus vorne N₂ und hinten CO. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Verfahren von Hastie den Vorteil, daß die Strömungsverhältnisse im Reaktionsrohr in beiden Modi identisch sind. Der Wechsel zwischen den beiden Gasen erfolgt mit einer Periode von 60 Sekunden. Die Reaktionszeit betrug 1.5 Sekunden. Damit sollten Interferenzen durch den Zerfall organischer Radikale und PAN minimiert werden.

Der optimale Fluß durch den LMA-3 wird von der Herstellerfirma mit 1500 ml/min angegeben. Dieser Fluß kann jedoch ohne merkliche Empfindlichkeitseinbußen auf bis zu 1000 ml/min reduziert werden. Für die Versuche wurde ein Fluß durch den LMA-3 von 1300 ml/min gewählt, der durch eine Blende eingestellt wurde.

Der Fluß durch den CLD wird durch eine interne Blende auf 300 ml/min begrenzt. Damit ergibt sich ein Gesamtfluß von 1600 ml/min. Als Fluß im Strömungsrohr wurde 800 ml/min gewählt und dieser nach Abschluß der Reaktion mit 720 ml/min synthetischer Luft verdünnt. Dies hat mehrere Vorteile:

- die Empfindlichkeit des Luminol nimmt mit steigender NO-Konzentration ab (vgl. Kap. 4.3.2). Gleichzeitig nimmt der nichtlineare Bereich des Detektors stark zu. Die Verdünnung führt daher zu einer höheren Signalintensität und einem praktisch linearen Verhalten, wodurch es nicht zu einer Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses kommt

- die Strömung im Strömungsrohr wird laminarer
- der Verbrauch der toxischen Reaktionsgase CO und NO wird halbiert

Als CO-Konzentration wurde 10 % gewählt, um unterhalb der Explosionsgrenze von 12.5 % in Luft zu bleiben und dennoch eine möglichst gute Verstärkung zu erhalten. Die NO-Konzentration im Verstärker betrug 4 ppm. Dies entspricht zwar nicht der berechneten optimalen NO-Konzentration zur Verstärkung von HO₂-Radikalen (4-6 ppm ohne bzw 7-10 ppm mit Wandverlusten), mit zunehmender NO-Konzentration sinkt jedoch die Nachweiswahrscheinlichkeit für RO₂-Radikale (siehe Kapitel 3.1). Das Signal am LMA-3 ist durch die Summe aus HO₂- und RO₂-Signal gegeben, wobei letzteres mit der Nachweiswahrscheinlichkeit gewichtet werden muß:

$$\text{Signal} = CL \cdot (\Gamma \cdot [\text{RO}_2] + [\text{HO}_2]) \quad (4.7)$$

Die relative Abweichung des Signals von den tatsächlichen Konzentrationen, die aus der unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeit resultiert, ist:

$$\text{rel. Abweichung} = \frac{[\text{RO}_2] + [\text{HO}_2] - (\Gamma \cdot [\text{RO}_2] + [\text{HO}_2])}{\Gamma \cdot [\text{RO}_2] + [\text{HO}_2]} = \frac{[\text{RO}_2](1 - \Gamma)}{\Gamma \cdot [\text{RO}_2] + [\text{HO}_2]} \quad (4.8)$$

Für $[\text{RO}_2] = 0$ ist die relative Abweichung durch die unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeit 0.

Aus MIESR-Messungen ist bekannt, daß die Summe der Konzentrationen der organischen Peroxiradikale bis zu sechsmal so groß sein kann wie die Konzentration des Wasserstoffperoxiradikals (MIHELIC UND VOLZ-THOMAS, 1993). Der Grenzfall $[\text{HO}_2] = 0$, führt zu

$$\text{rel. Abweichung} = \frac{(1 - \Gamma)}{\Gamma} \quad (4.9)$$

Dies ist die maximale Unsicherheit, die sich aus der unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeit für RO₂ ergeben kann. Bei 4 ppm NO liegt die Nachweiswahrscheinlichkeit für die meisten wichtigen RO₂-Radikale bei > 95 % (CANTRELL ET AL., 1993a). Damit ergibt sich eine Restunsicherheit von 5.3 % bezüglich der Absolutkonzentrationen der vermessenen RO₂-Radikale.

4.5 Laborversuche

4.5.1 Charakterisierung des LMA-3

Die Luminolreaktion des NO_2 ist bislang nicht vollständig verstanden. Aus Experimenten ist bekannt, daß das LMA-3 ein nichtlineares Verhalten bei niedrigen NO_2 -Konzentrationen zeigt und daß für die Reaktion ein Mindestsauerstoffanteil von etwa 18% nötig ist. Ferner sinkt bei Anwesenheit von NO die Nachweisempfindlichkeit des LMA-3 und der Bereich der nichtlinearen Antwort wird größer. In der Literatur werden verschiedene empirische Formeln zur Beschreibung dieses Sachverhaltes angegeben (CANTRELL, 1984, STOFFEL, 1990; ASCHMUTAT, 1991). In dieser Arbeit wurde bei verschiedenen NO-Konzentrationen das Verhalten des Luminol untersucht.

Dazu wurden die Konzentrationen von NO und NO_2 variiert. Die NO-Konzentration im Verstärker wurde über den Vordruck an der Kapillare geregelt. Das verwendete NO_2 stammte aus einer Eichgasmischung von 10 ppm NO_2 in N_2 (BOC Nr.: 81599). Das NO stammte aus einer Gasflasche mit ca 3600 ppm NO in N_2 . Zur Bestimmung der NO-Konzentration diente der CLD 502. Dieser wurde zuvor mit einer Eichgasmischung von 10 ppm NO in N_2 kalibriert (BOC-Nr.: 55355). Es wurden bei 6 verschiedenen NO-Konzentrationen jeweils 4 bis 5 NO_2 -Konzentrationen mehrmals vermessen. Eine typische Kurve ist in Abb. 4.5 dargestellt. Sie bestätigt die Befunde aus früheren Arbeiten.

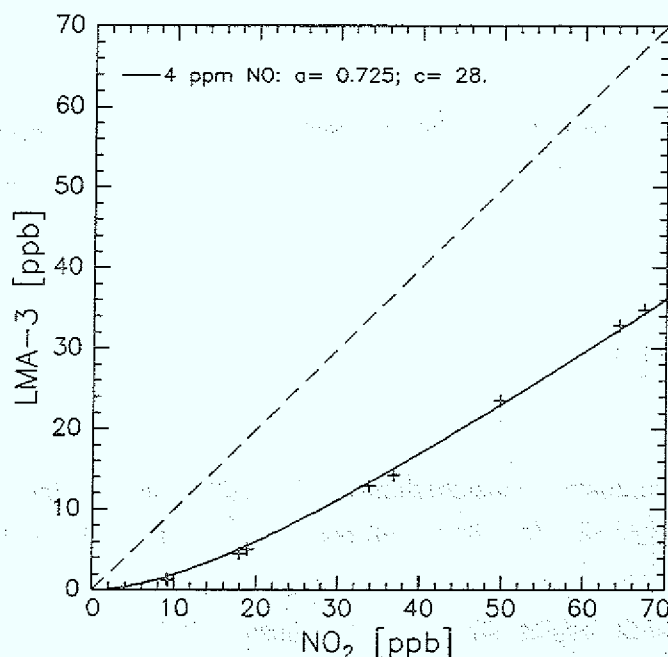


Abb. 4.5: Signalverhalten des LMA-3 bei Anwesenheit von 4 ppm NO. Zum Vergleich ist die Winkelhalbierende gestrichelt eingezeichnet. Die angegebenen Konstanten sind die Fitparameter nach Gleichung (4.11).

Eine mögliche Erklärung für das mit steigender NO-Konzentration zunehmend nichtlineare Verhalten bietet eine Theorie der Reaktion von Luminol mit NO₂, die eine zweistufige Reaktion voraussetzt, bei der zwei NO₂-Moleküle pro ausgesandtem Lichtquant benötigt werden (CANTRELL, 1993a): Es sei A* ein aktivierter Komplex, der sich durch Reaktion von Luminol mit einem NO₂-Molekül bildet:



Dieser Komplex hat nun zwei Möglichkeiten, weiterzureagieren: Er reagiert mit einem weiteren NO₂-Molekül unter Lichtaussendung (R34), oder er wird durch Stöße mit einem anderen Molekül deaktiviert (R35):



Die Wahrscheinlichkeit für die Aussendung eines Photons ist daher das Verhältnis von Reaktion R34 zur Summe der Reaktionen R34 und R35. Damit gilt für das Signal des LMA-3:

$$S \propto \frac{k_{34} \cdot [\text{NO}_2]}{k_{34} \cdot [\text{NO}_2] + k_{35} \cdot [\text{B}]} \quad (4.10)$$

Die Meßpunkte können daher durch eine Gleichung der folgenden Form gefittet werden:

$$y = \frac{a \cdot x^2}{x + c} \quad (4.11)$$

Dabei ist y das Signal des LMA-3 und x die tatsächliche NO₂-Konzentration. Die Umkehrfunktion, mittels der aus der Anzeige des LMA-3 die tatsächliche Konzentration berechnet werden kann, lautet damit:

$$x = \frac{1}{2a} (y + \sqrt{y(y + 4ac)}) \quad (4.12)$$

In Abwesenheit von NO zeigt der LMA-3 schon ab geringen NO₂-Konzentrationen (2-3 ppb) ein lineares Verhalten. Bei NO-Konzentrationen im ppm-Bereich dagegen nimmt die Nichtlinearität deutlich zu. Daher kann für die Bedingungen des Radikalverstärkers in guter Näherung in Gleichung 4.10 [B] durch [NO] ersetzt werden. Damit folgt für a und c:

$$a \propto k_{33} \quad (4.13)$$

$$c = \frac{k_{35}}{k_{34}} \cdot [\text{NO}] \quad (4.14)$$

Die Meßpunkte wurden entsprechend der Gleichung (4.11) gefittet und a und c als Fitparameter bestimmt. Bei einer NO-Konzentration von 4 ppm ergab sich für c ein Wert von ca. 28 ppb. Bei 3 ppm NO ergab sich für c ein Wert von ca. 20 ppb, bei 1.5 ppm NO ergab sich für c ein Wert von ca. 9 ppb. Daraus läßt sich das Verhältnis der Reaktionskonstanten von R34 und R35 (mit B = NO) abschätzen zu:

$$\frac{k_{35}}{k_{34}} = \frac{c}{[\text{NO}]} \approx 7 \cdot 10^{-5} \quad (4.15)$$

KELLY ET AL. 1990 berichten, daß bei täglichem Nachfüllen des Luminolbehälters mit neuer, gekühlter Flüssigkeit die Empfindlichkeit stabil bleibt. Nach einer Periode von 5 Tagen, in der nicht nachgefüllt wurde, berichten sie von einer Empfindlichkeitsabnahme um ca. 20 %. Um dies zu testen, wurde die Luminolflüssigkeit mehrere Tage in ein Wärmebad mit 40°C gestellt. Nach drei Tagen wurde ein Signalverlust von 15 % beobachtet. Nach weiteren zwei Tagen nahm die Empfindlichkeit allerdings nicht weiter ab. Sicherheitshalber wurde bei den Laborversuchen die Luminolflüssigkeit gekühlt. Bei den Feldmessungen wurde die Luminolflüssigkeit täglich erneuert. Um festzustellen, welchen Einfluß Änderungen der Luftfeuchte auf das Nachweisverfahren haben, wurde der Eichgasfluß durch eine Waschflasche geleitet. Bei dieser 100%igen Befeuchtung ergab sich im Vergleich zum trockenen Eichgas eine Signalreduktion um 12 %. Um den Effekt genauer zu studieren, wurde bei abgeschalteter Lampe eine konstante NO₂-Konzentration in der HO₂-Quelle eingestellt und mittels der peristaltischen Pumpe die gewünschte Wassermenge zugegeben. Das Gerät zeigte mit zunehmender Feuchte eine lineare Abnahme der Empfindlichkeit, vgl Abb.4.6

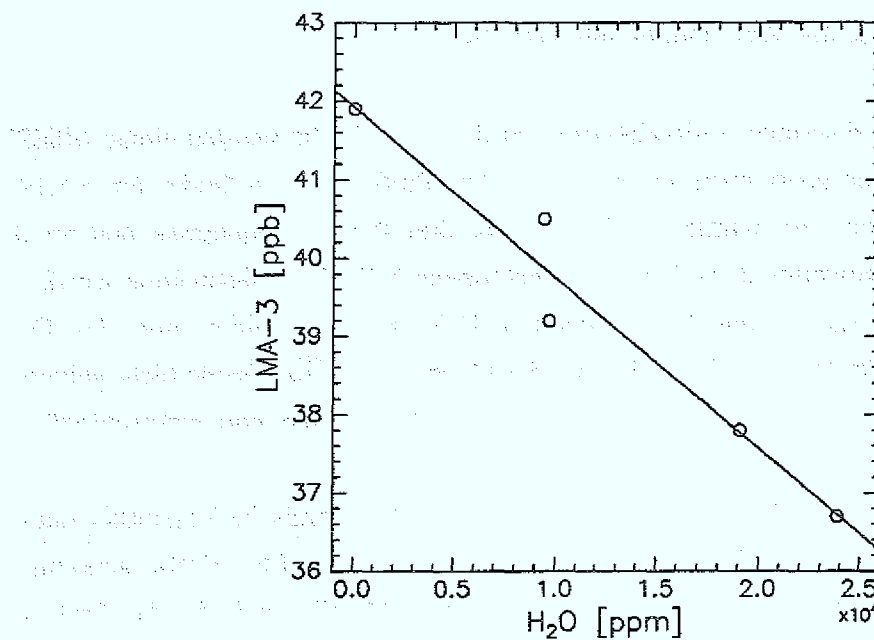


Abb. 4.6: Einfluß von Feuchte auf den NO₂-Nachweis. Die Empfindlichkeit des Gerätes nimmt mit steigender Feuchte ab.

4.5.2 Kalibrierung der HO_2 -Quelle mit MIESR

Zur Bestimmung der absoluten Radikalproduktion der HO_2 -Quelle wurden einige MIESR-Proben der HO_2 -Quelle genommen und analysiert. Die Probennahmen fanden am 6.5.1993 und am 17.5.1993 statt. Es wurden an jedem Tag drei Proben genommen und an den folgenden Tagen ausgewertet. Jeweils vor und nach einer MIESR-Probennahme wurde mit dem chemischen Verstärker das Signal aus der HO_2 -Quelle bestimmt und das Ozon gemessen. Während der Probennahmen konnte das Ozon in der HO_2 -Quelle nicht gemessen werden. Die Proben wurden bei möglichst ähnlichen Ozonwerten und unterschiedlichen Wasserkonzentrationen aufgenommen.

An beiden Tagen wurde zunächst vor jeder Probennahme der chemische Verstärker mit der Quelle geeicht. Nachdem die Werte stabil waren, wurde eine MIESR-Probe genommen. Dazu wurde der Probensammler der MIESR mit einem Metallflansch an das Ende des Strömungsrohres angeflanscht. Durch diesen Flansch sammelte auch der chemische Verstärker (s. Abb. 4.3). Anschliessend wurde eine neue Wasserkonzentration in der HO_2 -Quelle eingestellt und die Prozedur wiederholt.

Am 6.5. betrug die MIESR-Sammelzeit 25 Minuten. Am 17.5. wurde nach jeweils 20 Minuten MIESR-Sammelzeit die Lampe in der HO_2 -Quelle abgeschaltet und für 5 Minuten eine geringe Menge NO_2 zugegeben. Das NO_2 dient bei der Auswertung der ESR-Spektren als interner Standard zur Bestimmung des g-Faktors (MIHELIC ET AL., 1990). Anschließend wurden bei wieder eingeschalteter Lampe und unveränderter Wasserkonzentration zunächst Werte mit dem Radikalverstärker aufgenommen, um eine Anschlußmessung zu haben. Dabei traten bei einer Probe vergleichsweise grosse Schwankungen im Ozonsignal der Sonde auf (ca. 30-40%), so daß diese Probe (Nr. 6) nicht mit in die Auswertung einbezogen werden konnte. Die Ergebnisse der MIESR-Vergleichsmessungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Datum	Probe Nr.	H ₂ O [ppm]	O ₃ ECC [ppb]	O ₃ CV [ppb]	HO ₂ ECC [ppt]	HO ₂ LMA-3 [ppt]	HO ₂ MIESR [ppt]	Δ NO ₂ [ppb]
06.05.	1	92	105	93	275	244	95	18.4
06.05.	2	124	103	93	364	329	145	30.4
06.05.	3	138	103	95	405	374	175	39.4
17.05.	4	85	87	85.2	211	206	70	18.8
		85	76	77.5	184	188	70	15.7
17.05.	5	97	78	84.8	216	234	102	22.1
		97	77	86	213	238	102	20.0
17.05.	6	108	50	44.7	154	138	94	13.1
		108	66	57.8	203	178	94	15.9

Tab 4.1: Ergebnisse des MIESR-Vergleichs

In Abb. 4.7 sind die mit MIESR gemessenen Radikalkonzentrationen gegen die theoretisch berechneten aufgetragen. Zur Berechnung der HO₂-Konzentrationen wurden zum einen die Ozonkonzentrationen verwendet, die die ECC-Sonde lieferte (O₃ ECC), und zum anderen die Ozonwerte, die aus der Hintergrundkonzentration des chemischen Verstärkers errechnet wurden (O₃ LMA-3). Bei den Messungen vom 17.5 wurden zur Berechnung der HO₂-Konzentrationen jeweils die Ozonwerte vor und nach einer Sammelperiode verwendet. Deshalb tauchen diese Werte je zweimal auf.

Die aus dem mit der ECC-Sonde gemessenen Ozon berechneten Radikalkonzentrationen streuen relativ stark um die Ausgleichsgerade, der Korrelationskoeffizient beträgt 0.88. Die Gerade hat eine Steigung von 0.42, innerhalb der Meßgenauigkeit ist der Y-Achsenabschnitt gleich Null. Mit den aus den Hintergrundwerten des Radikalverstärkers bestimmten Ozonkonzentrationen beträgt die Steigung 0.57 mit einem Korrelationskoeffizient von 0.98. Die Ausgleichsgerade hat allerdings einen Y-Achsenabschnitt von -39 ± 11 . Dies entspräche einer "negativen Wasserkonzentration" in der synthetischen Luft bzw. einem Verlustprozeß Nullter Ordnung entweder für Radikale in der Quelle oder für das Wasser in der Zuleitung. Da die Messungen jedoch bei relativ hohen Konzentrationen durchgeführt wurden, ist die Extrapolation der Meßwerte auf Null mit einer grossen Unsicherheit behaftet, so daß der Achsenabschnitt nicht als signifikant betrachtet werden kann.

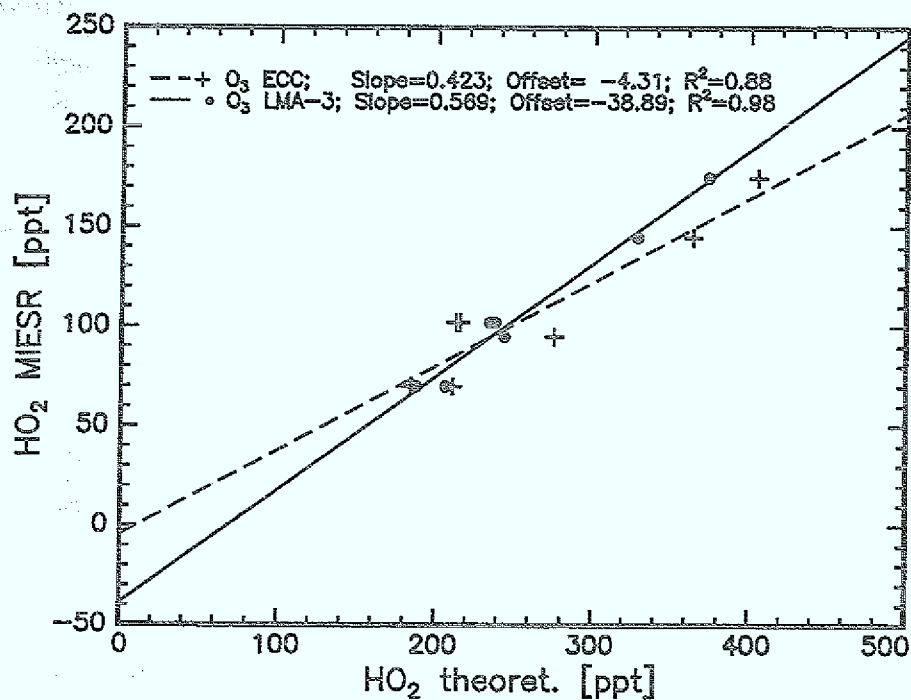


Abb. 4.7: Meßwerte der MIESR gegen theoretisch berechnete HO₂-Konzentrationen.

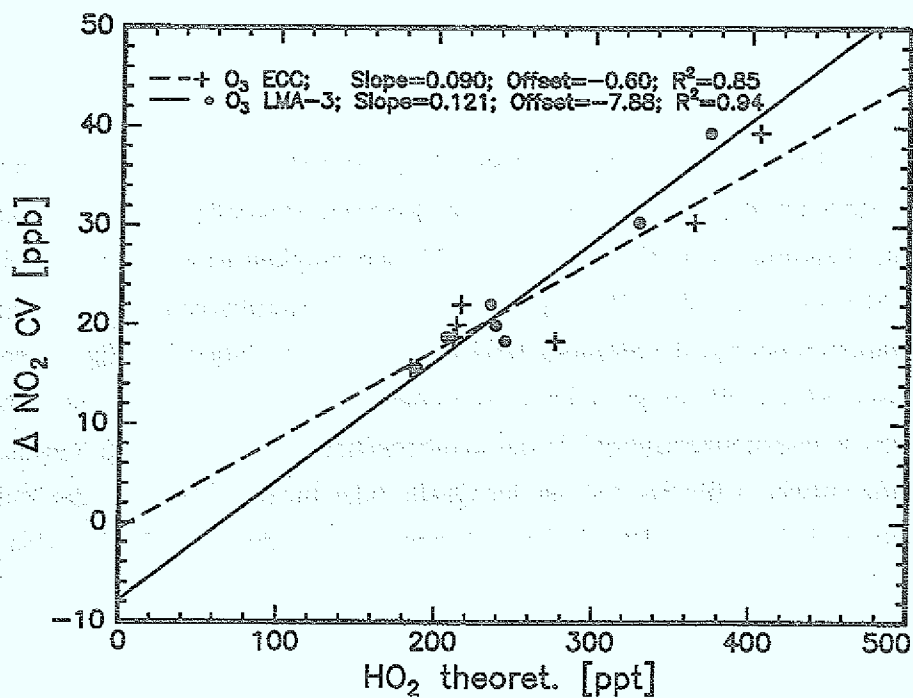


Abb. 4.8: ΔNO₂ des chemischen Verstärkers bei den MIESR-Vergleichen, aufgetragen gegen theoretisch berechnete Werte. Der Verstärker zeigt ein ähnliches Verhalten wie die MIESR.

In Abb. 4.8 ist das Signal des chemischen Verstärkers gegen die theoretisch berechneten Werte aufgetragen. Die Werte zeigen ein ähnliches Verhalten wie die MIESR-Messung. Aus der Steigung ergibt sich eine Kettenlänge zwischen 90 und 120.

Die hier geschilderten Versuche wiesen einige Mängel auf, die eine Wiederholung der Messungen erforderlich machen: das Ausschalten der Lampe am Ende der MIESR-Sammelzeit führte zu Intensitätsänderungen, die im nachhinein schwer abzuschätzen sind. Verluste, die auf die Adaption der Meßverfahren an die Eichquelle zurückzuführen sind (z. B. am Metallflansch), können durch einen geeigneteren Versuchsaufbau entweder verringert oder zumindest quantifiziert werden. Da in der synthetischen Luft geringe Mengen Wasser vorhanden sind (≤ 10 ppm, Angabe Messer-Griesheim), erhält man auch ohne Wasserzugabe ein Radikalsignal. Ändert man nun die Lampenintensität, wie es während dieser Versuche geschah, ändert sich auch die Größe des "Hintergrund-Radikalsignals". Ein weiteres Manko der Versuche ist in den relativ hohen Ozon- und Radikalkonzentrationen zu sehen. Durch Verwendung von Pumpenschläuchen mit kleinerem Innendurchmesser als die hier verwendeten (0.13 mm anstatt 0.19 mm) läßt sich die Wasserkonzentration und damit die Radikalkonzentration reduzieren. Durch Erniedrigung der Lichtintensität kann sowohl die Ozon- als auch die Radikalkonzentration verringert werden. Bei hohen HO_2 Konzentrationen können Verluste über die Selbstreaktion von HO_2 eine wichtige Rolle spielen. Eine Wiederholung des MIESR-Vergleichs konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.¹

Ein wichtiges Ziel der hier beschriebenen Versuche war es, den chemischen Verstärker mit der MIESR zu vergleichen. Dieser Vergleich ist in Abb. 4.9 dargestellt. Die Korrelation zwischen den beiden Meßmethoden ist sehr gut, der Korrelationskoeffizient beträgt hier 0.94. Dies bedeutet, daß die Variation des Signals des chemischen Verstärkers zu 94 % mit der Variation des MIESR-Signals, also der Variation der HO_2 -Konzentration, erklärt werden kann. Die Restunsicherheit von 6% liegt innerhalb der Meßungenauigkeit der beiden Methoden. Aus der Steigung von 0.21 errechnet sich eine Kettenlänge des chemischen Verstärkers von 210, also etwa 2mal so groß, wie aus Abb. 4.8 bestimmt.

¹ Nach Beendigung dieser Arbeit wurden weitere Versuche mit der Eichquelle durchgeführt [Schultz et al., 1995]. Dabei wurde vor allem die Adaption der Quelle an den kryogenen Sammler der MIESR verbessert und die Lampenintensität konstant gehalten. Die notwendigen Korrekturen (vor allem aufgrund der HO_2 -Selbstreaktion) betragen maximal bis zu 40 % bis zu Radikalkonzentrationen von 300 ppt. Daher stellen die Ergebnisse der in Kapitel 5 beschriebenen Radikalmessungen eher eine untere Grenze dar.

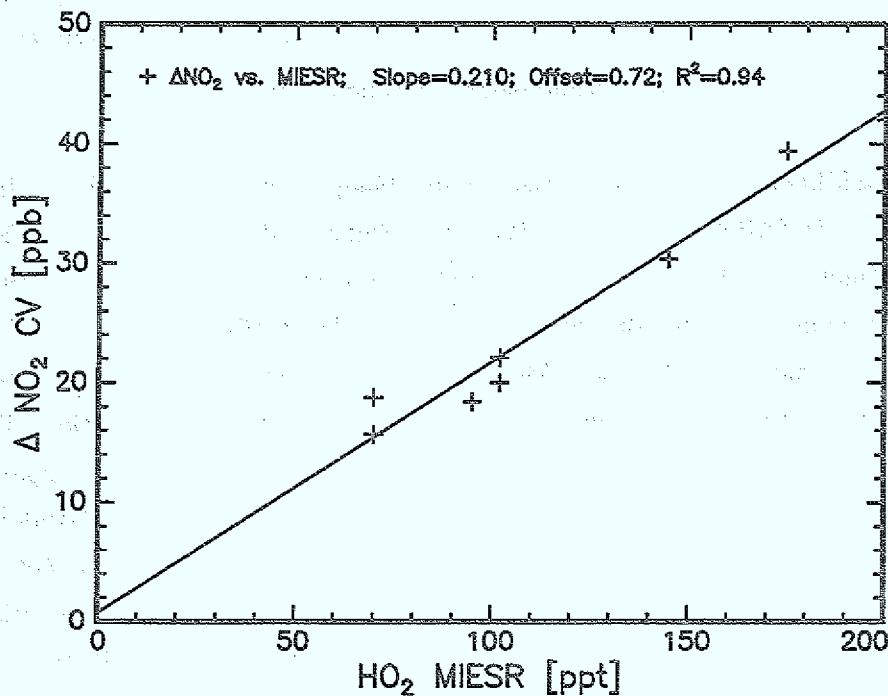


Abb. 4.9: Vergleich des chemischen Verstärkers mit der MIESR. Es ergibt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den beiden Meßmethoden.

Um bei Feldmessungen an die Eichung mittels MIESR anknüpfen zu können, müssen die aus der Theorie berechneten Werte entsprechend den über MIESR bestimmten Konzentrationen korrigiert werden. Da der Achsenabschnitt nicht signifikant ist und die Daten keine Aussage über Terme zweiter Ordnung erlauben, wird zur Korrektur die Steigung der Regressionsgeraden aus Abb. 4.7 verwendet. Da nicht eindeutig unterscheidbar ist, welche Ozonmessung den richtigen Wert repräsentiert, werden sowohl die aus der ECC-Sonde als auch die aus dem Hintergrundsignal des Chemischen Verstärkers errechneten Werte verwendet. Damit ergibt sich für die theoretisch berechneten Radikalkonzentrationen eine Korrektur um 50 % nach unten, wie auch aus dem Vergleich der Abbildungen 4.8 und 4.9. Um Unsicherheiten bezüglich des Achsenabschnittes ausschliessen zu können, wurde bei den weiteren Eichungen des chemischen Verstärkers zusätzlich zu den Werten mit Wasserzugabe jeweils ein Wert ohne Wasserzugabe aufgenommen. Eine Beschreibung der HO_2 -Eichungen findet sich in Kapitel 5.

5 Messungen auf dem Schauinsland

5.1 Die TOR-Station Schauinsland

Die Meßstation Schauinsland des Instituts für Chemie der belasteten Atmosphäre wurde ausführlich in VOLZ-THOMAS ET AL., 1990 und GEIß UND VOLZ-THOMAS, 1992 beschrieben. Sie 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. Der Meßturm 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 Hofgrund durch steil abfallendes Gelände gekennzeichnet. Die Hangneigung beträgt zum Teil mehr als 20 Grad. Der Talboden des sich unmittelbar vom Turm nach Nordwesten erstreckenden Großen Tals liegt etwa 300 Meter tiefer als der Turm. Es wird durch zwei schmale bis 1230 m hohe Bergrücken nach Westen bzw. Osten abgeschrmt. Am Südostrand liegt der Gipfel des Schauinslands mit einer Höhe von 1284 m über NN, im Nordosten der Hundskopf mit einer Gipfelhöhe von 1232 m über NN. Die Breite des Tals beträgt in seinem oberen Teil etwa 1,5 km. Im Südosten fällt das Gelände ebenfalls um mehr als 300 Meter innerhalb von 1 km nach Steinwasen ab. Nach Nordosten zum Hundskopf ist die Hangneigung deutlich geringer, die Höhendifferenz zum Turm beträgt hier in 2 km Entfernung etwa 100 m.

Während die im Nordwesten und Westen vorgelagerten Hügel eine Höhe von 900 m nicht überschreiten und das Gelände innerhalb von nur wenigen Kilometern um fast 1000 m bis zur Oberrheinebene (250 m über NN) abfällt, liegt im Südosten in einer Distanz von ca. 10 km das Feldbergmassiv (1483 m über NN), vom Schauinsland durch bis zu 400 m tiefe Täler getrennt.

Die Berghänge und Täler im Westen und Nordwesten sind bewaldet, vorwiegend mit Laubgehölzen. In den östlich bzw. südöstlich gelegenen Tälern herrscht landwirtschaftlich genutztes Gebiet 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 abgeschrmt. Die Schauinslandstraße verläuft weiter in südöstlicher Richtung und trifft in etwa 10 km Entfernung auf die Bundesstraße 317. Nördlich und südöstlich des Turms befinden sich im Umkreis von 3 km keine öffentlichen Straßen.

Die Windverteilung am Schauinsland weist neben einem sehr deutlich ausgeprägten Südwestmaximum (24.5% Windrichtungshäufigkeit zwischen 200 und 240 Grad) ein zweites, mit 23.8% nahezu gleichgroßes Maximum im Nordwesten zwischen 290 und 330 Grad auf. Durch die Lage des Turms lassen sich belastete und unbelastete Luftmassen relativ leicht separieren: Bei Nordwestwinden wird relativ verschmutzte Luft aus Freiburg und dem Rheingraben durch das große Tal hindurch herantransportiert. Bei Südwestwind hingegen befindet sich der Gipfel oberhalb der planetaren Grenzschicht, und es werden relativ unbelastete Luftmassen, die vom Atlantik durch die burgundische Pforte kommen, an den Gipfel herantransportiert (vgl. GEIB UND VOLZ-THOMAS, 1992).

Die routinemäßig am Schauinsland gemessenen Parameter sowie die verwendeten Techniken sind mit ihrer Nachweisgrenze und Zeitauflösung in Tab 5.1 zusammengefasst.

Spurenstoff	Technik	zeitl. Aufl.	Meßgrenze
O ₃	UV-Absorption	1 min.	2 ppb
NO	CL	1 min.	20 ppt
NO _x	PC/CL	1 min.	50 ppt
NO _y	AuC/CL	1 min.	50 ppt
insol. NO _y *	Denuder/AuC/CL	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
J _{NO₂}	2π-Photometer	1 min.	0.1 ms ⁻¹
CN	Partikelzähler	1 min.	
Meteorologie	Standard	1min.	-

Tab. 5.1: Instrumentierung der Meßstation Schauinsland: CL: Chemolumineszenz; PC: Photolytischer Konverter; AuC: Goldkonverter; insol. NO_y*: nicht-wasserlösliches NO_y (s. Text), KW: Kohlenwasserstoffe, GC: Gaschromatographie; FID: Flammenionisationsdetektor

Durch die gleichzeitige Messung von NO und NO₂ kann die Summe der beiden, also NO_x, bestimmt werden. Die Gesamtsumme der oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe > 1 ist als NO_y definiert (vgl. FAHEY ET AL., 1985) und wird ebenfalls auf dem Schauinsland gemessen.

$$\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^- + \sum \text{org. Nitrate} \quad (5.1)$$

Die Differenz von NO_y und NO_x wird als NO_z bezeichnet. Seit März 1993 wird auf dem Schauinsland zusätzlich zu diesen Spezies auch der Anteil der nicht-wasserlöslichen NO_y-Komponenten, NO_y* gemessen. Dies geschieht durch Abscheidung der wasserlöslichen

NO_y-Anteile in einem Denuder. Die wasserlöslichen Stickoxide bestehen im wesentlichen aus HNO₃ und werden daher in der Datendarstellung (Abb. 5.5-5.11) als "HNO₃" bezeichnet. Die Differenz von wasserlöslichem NO_y und NO_x wird analog als "PAN" gekennzeichnet.

5.2 Messungen mit dem chemischen Verstärker

Vom 17. November bis zum 1. Dezember 1993 wurden mit dem chemischen Verstärker atmosphärische Messungen an der TOR-Meßstation Schauinsland durchgeführt. Zu dieser Zeit war der Schauinsland bereits schneebedeckt. Die Temperaturen lagen um den Gefrierpunkt.

Zur Messung wurde der chemische Verstärker an einem Ausleger in südlicher Richtung auf dem Dach des Meßturmes befestigt. Der Ausleger selbst war an einem Glasfaserrohr befestigt, das die Ansaugleitungen für die übrigen Meßgeräte enthält. Die Ansaugöffnung zeigte nach unten und war etwa 1,50 m vom Dach des Turmes entfernt. Zum Schutz vor Regen und Schnee wurde eine Plastikfolie über den oberen Teil des Gerätes gezogen. Der LMA-3 befand sich in dem klimatisierten Meßlabor im zweiten Stock der Station. Die Meßgase wurden über einen 12 Meter langen 1/4"-PFA-Schlauch vom Verstärker in den LMA-3 geleitet.

Der Meßturm des ICG-2 war vor Beginn der Kampagne aus technischen Gründen für vier Wochen ausgefallen und konnte erst wieder ab dem 25. November 1993 in Betrieb genommen werden. Der Photolysekonverter für die NO₂-Messung wurde erst am Nachmittag des 26. November wieder in Betrieb genommen. Aus diesem Grund wurden auch die Radikalmessungen erst am 25. 11. begonnen. Die Zeit davor wurde für Eichungen und Testmessungen verwendet.

5.2.1 Beschreibung der Eichungen

Die Eichungen des chemischen Verstärkers wurden im Inneren des Turmes vorgenommen. Geeicht wurde üblicherweise nach Sonnenuntergang, also nach 17 Uhr. Zur Eichung wurde der chemische Verstärker so in der HO₂-Quelle positioniert, daß sich die Ansaugöffnung ca. 5 cm innerhalb der HO₂-Quelle an einer markierten Position befand. Um störende Turbulenzen von außen abzuschirmen und eine konstante Strömung zu erhalten, wurde die Öffnung des Strömungsrohres der HO₂-Quelle mit Aluminiumfolie abgeschirmt.

NO₂-Eichung

Zur NO₂-Eichung wurde bei ausgeschalteter Lampe über eine gequetschte Edelstahlkapillare NO₂-Eichgas in die HO₂-Quelle eingespeist und darin mit 4l/min Synthetischer Luft verdünnt. Der Eichgasfluß wurde mit einem Blasensteigrohr gemessen. Die Flüsse von NO, CO, N₂ und synthetischer Luft im Verstärker wurden zur Eichung nicht verändert. Aus der Verdünnung wurde dann die erwartete NO₂-Konzentration berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen.

Dabei wurde festgestellt, daß das im NO-Gas vorhandene NO₂ nicht vollständig zu NO konvertiert wurde. Das zur Konvertierung verwendete Goldrohr war bereits bei den Vorversuchen im Labor eingesetzt worden und erreichte keine 100%ige Konversionseffizienz mehr. Ein Ausheizen bei 400°C, Reinigen mit einer Reinigungslösung oder Spülen des Goldrohres mit Ozon bei 300 °C über mehrere Stunden, wie in der Literatur vorgeschlagen (FAHEY ET AL., 1985), ergaben keine deutliche Verbesserung der Konversion. Ein zweites Goldrohr, das bereits in einer anderen Meßkampagne verwendet worden war, zeigte ein ähnliches Verhalten.

Da durch diesen erhöhten Offset der Luminol bereits im linearen Bereich war, wurde durch die gemessenen Werte eine Ausgleichsgerade gelegt. Eine Anpassung der Meßwerte an die aus der Theorie der Luminol-NO₂-Reaktion abgeleitete Ausgleichsformel (4.2) brachte gegenüber diesem Verfahren keine signifikante Genauigkeitserhöhung. Im ersten Teil der Meßkampagne schwankte die Steigung der Ausgleichsgeraden um bis zu 30%, während im zweiten Teil, ab dem 27.11., die Steigungen recht gut übereinstimmten. Der Grund für diese Schwankungen und für die ebenfalls stark schwankenden Achsenabschnitte liegt vermutlich in der schwankenden Effizienz der NO-Reinigung. Die Fitparameter, die sich aus den NO₂-Eichungen ergaben, sind in den Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt.

Zur Auswertung der Daten wurde eine mittlere Steigung der Ausgleichsgeraden von 0.68 gewählt. Da das Radikalsignal selbst die Differenz zweier Meßsignale ist, geht der Achsenabschnitt nicht in die Bestimmung der Radikalkonzentration ein.

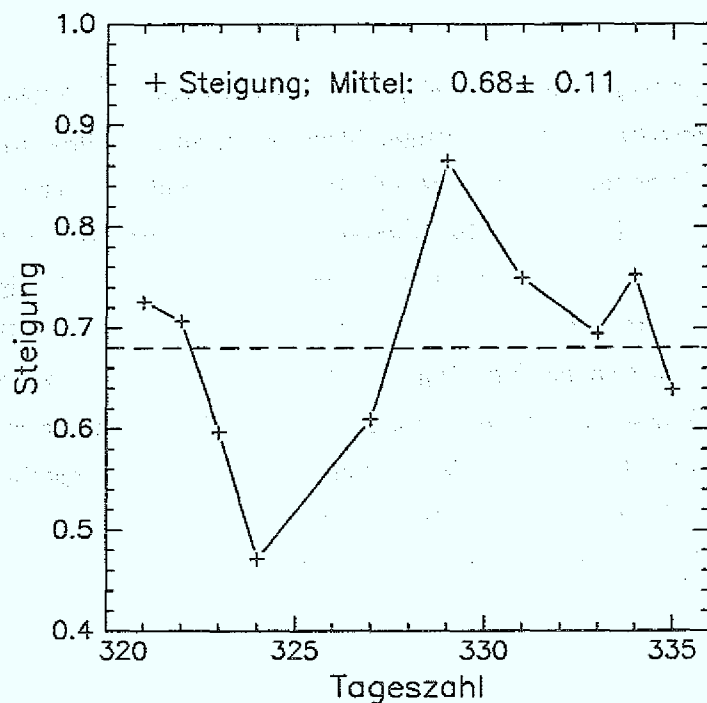


Abb. 5.1: Steigung der Ausgleichsgerade der NO_2 -Eichungen. Zur endgültigen Auswertung der Messungen wurde eine mittlere Steigung von 0.68 angenommen.

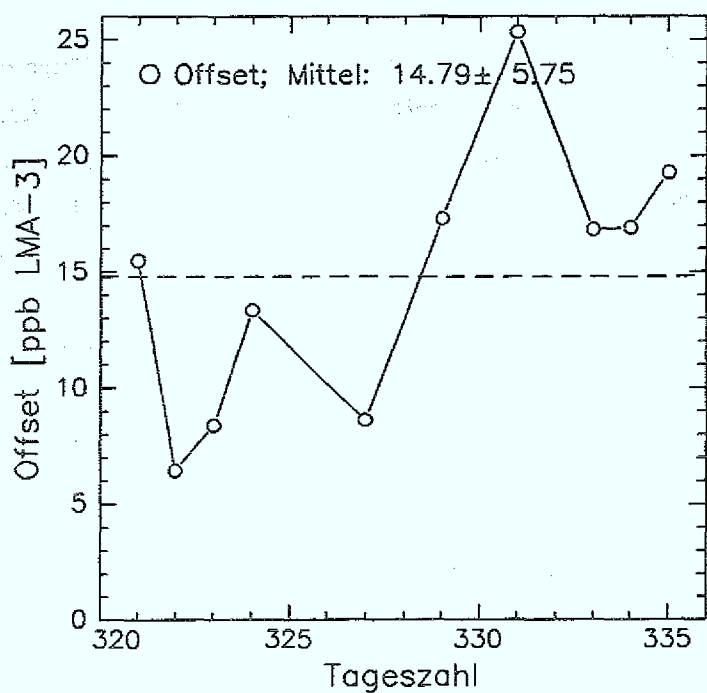


Abb. 5.2: Darstellung des Achsenabschnittes der NO_2 -Eichungen während der Meßkampagne. Aufgetragen ist hier das unkorrigierte Signal am LMA-3. Zum Vergleich mit den Stationswerten wurde ein mittlerer Achsenabschnitt gewählt und von den Hintergrundwerten abgezogen.

HO_2 -Eichung:

Die HO_2 -Eichung erfolgte mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen HO_2 -Quelle. Da die Lampe ca. 10 Minuten braucht, um eine konstante Temperatur zu erreichen, wurden die ersten 10 Minuten einer Eichung nicht verwendet. Die Wasserkonzentration wurde üblicherweise 15-20 Minuten konstant gehalten. Über diesen Zeitraum wurde später ein Mittelwert des Verstärkersignales gebildet. Die Ozonkonzentration wurde innerhalb einer Meßreihe nicht variiert, um die Beeinflussungen durch Schwankungen der Lampenintensität möglichst gering zu halten. Da sich bei Vorversuchen herausstellte, daß in der Synthetischen Luft geringe Mengen Wasser vorhanden sind, die sich durch Trocknung fast nicht beseitigen ließen, wurden zur Bestimmung der Kettenlänge bei jeder Eichung zwei Werte mit unterschiedlicher Wasserzugabe aufgenommen und anschließend der Wert ohne Wasserzugabe. Die theoretisch berechneten Werte wurden dabei entsprechend den Vergleichsmessungen mit MIESR umskaliert (s Kapitel 4). Durch diese drei Punkte wurde eine Gerade gelegt, deren Steigung der Kettenlänge entspricht.

Die Kettenlänge schwankte im Verlauf der Meßkampagne zwischen ca. 64 und ca. 100. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Eichungen an verschiedenen Tagen lassen sich nicht durch systematische Schwankungen in Systemparametern wie Gasflüssen oder NO -Konzentrationen erklären. Die Unterschiede in der NO_2 -Eichung an den entsprechenden Tagen waren ebenfalls nicht groß genug, um diese Schwankungen zu erklären. Aus den Modellrechnungen ohne Wandverluste ergibt sich stets eine Kettenlänge von über 200, auch bei 273 °K, wie jüngste Rechnungen zeigen (SCHULTZ, 1994). Eine Kettenlänge von 100 deutet daher auf Wandverluste als den bestimmenden Parameter für die Kettenlänge hin. Die Schwankungen in der Kettenlänge deuten auf unterschiedlich starke Wandreaktionen hin. Diese zeigen allerdings keinen zeitlichen Verlauf, wie man es bei einer allmählichen Veränderung der Wand erwarten würde.

Zur Auswertung der Radikaldaten wurde eine mittlere Kettenlänge von 84 ± 15 angenommen.

Die Ergebnisse der HO_2 -Eichungen sind in den Abb. 5.3 und 5.4 dargestellt.

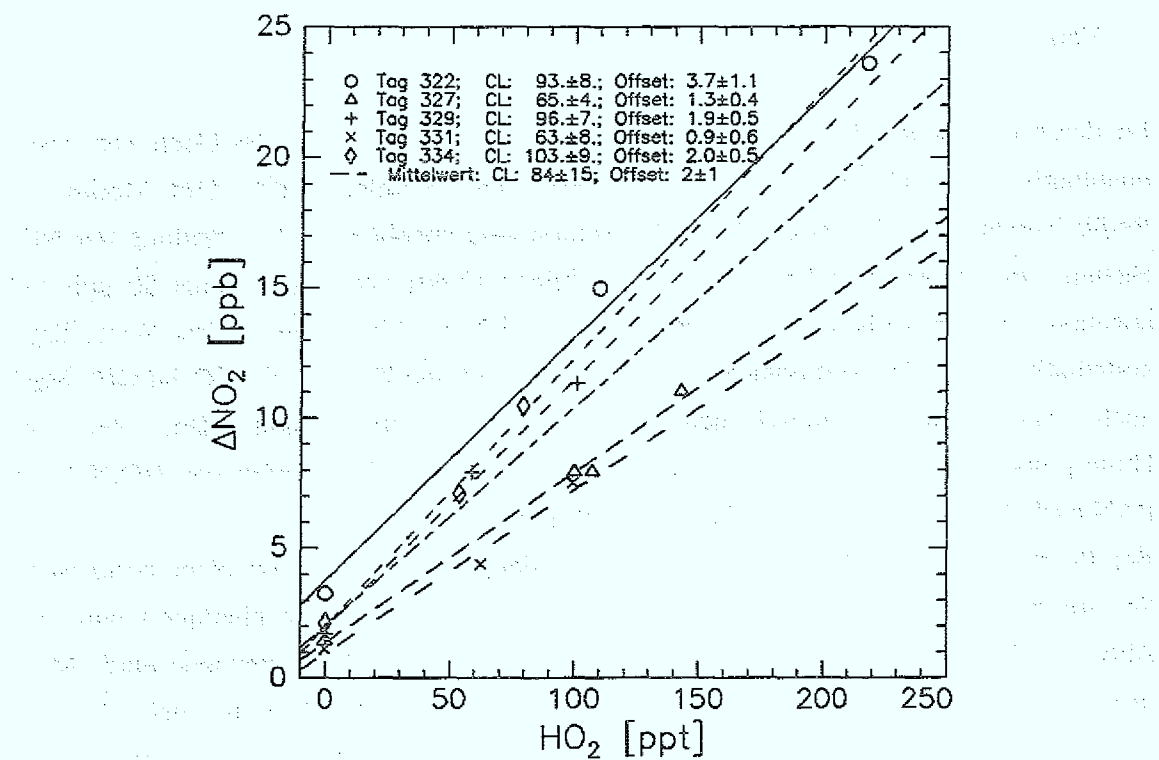


Abb. 5.3: Darstellung der Eichpunkte der Radikaleichungen auf dem Schauinsland. Die theoretisch berechneten Werte wurden entsprechend der Vergleichsmessung mit MIESR korrigiert (vgl. Kap. 4.5.2).

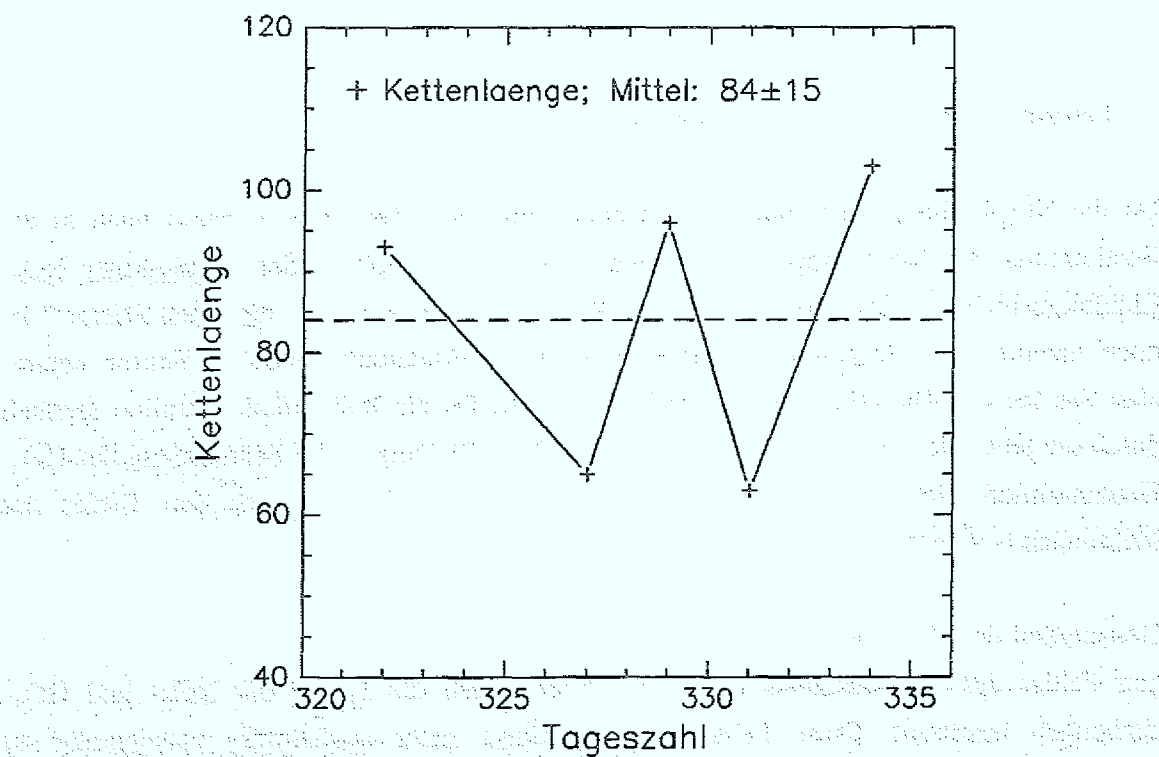


Abb. 5.4: Darstellung der Kettenlänge im Verlauf der Meßkampagne.

Vergleich LMA-3-Hintergrund mit O_x-Station

Da durch das im Radikalverstärker im Überschuß vorhandene NO das Ozon von aussen quantitativ zu NO₂ umgesetzt wird, bietet ein Vergleich des OFF-Modes des Radikalverstärkers mit den O_x-Daten der Station eine unabhängige Überprüfung der NO₂-Eichung. Für diesen Vergleich wurde ein mittlerer Offset von umgerechnet 80 ppb NO₂ angenommen. Die so berechneten Daten sind mit "LMA-3" bezeichnet. Diese Werte liegen systematisch über den Stationswerten für O_x. Da durch die Zugabe von CO im OFF-Mode auch noch im Absaugschlauch Verstärkungsreaktionen stattfinden, sind die Hintergrundwerte des Radikalverstärkers durch den thermischen Zerfall von HO₂NO₂ und PAN nach dem zweiten CO-Zugabepunkt beeinflusst.

Bei Betrachtung des LMA-3-Signals fällt auf, daß dieses Signal von einer periodischen Störung mit einer Frequenz von 2 bis 3 Schwingungen pro Stunde überlagert wird (vgl. Abb. 5.5- 5.11). Diese Störung wurde bereits zu Beginn der Meßkampagne entdeckt, zu diesem Zeitpunkt wurde allerdings keine Ursache für diese Störung gefunden. Die Systemflüsse, die im 10-Sekunden-Rhythmus aufgezeichnet wurden, zeigten keine derartige Modulation. Nach Ende der Meßkampagne wurde festgestellt, daß verschiedene Temperaturfühler im Labor der gleichen Modulation folgten. Daher wird vermutet, daß die Klimaanlage elektrische Störungen verursachte, die sich in den Daten des LMA-3 wiederfinden. Die Stickoxid- und Ozonwerte zeigen keine vergleichbare Störung.

Fehlerabschätzung der Radikalmessungen

Da die NO₂-Eichung nicht nur in die Umrechnung der Meßwerte, sondern auch in die Bestimmung der Kettenlänge eingeht, wirkt sich ein zu hoher oder zu niedriger NO₂-Eichfaktor nicht auf das Radikalsignal aus: Wird der NO₂-Eichfaktor um einen Faktor 2 zu hoch angenommen, steigt das berechnete ΔNO₂ in der Außenluft um diesen Faktor, ebenso aber das bei den HO₂-Eichungen berechnete ΔNO₂. Da die Radikalkonzentration letztlich durch die HO₂-Eichung bestimmt wird, geht die NO₂-Eichung in die Bestimmung der HO₂-Konzentration nicht ein. Der Fehler der NO₂-Eichung kann jedoch den Fehler der Messungen bestimmen.

Genauigkeit der Messung:

Der Fehler des Radikalsignals ist hauptsächlich durch die Fehler der NO₂- und HO₂-Eichungen bestimmt. Diese Fehler sind allerdings nicht unabhängig voneinander zu betrachten, da die Auswertung der NO₂-Eichungen mit in die Bestimmung des Eichsignals eingeht. Die Varianz der Eichungen liegt bei 16% für die NO₂-Eichung und bei 18% für die HO₂-Eichung. Dies ergibt einen relativen Fehler von 24%.

Streuung der Werte:

Die Daten des Luminox wurden alle zwei Sekunden aufgezeichnet, die Schaltperiode betrug 30 Sekunden. Aus diesen Werten wurden dann die Mittelwerte für ON und OFF im jeweiligen Intervall berechnet. Um lineare Trends im Untergrund zu eliminieren, wurde zur Bestimmung des Radikalsignals vom jeweiligen ON-Wert der Mittelwert aus den OFF-Messungen davor und danach abgezogen. Dies ergab für jede Minute einen Wert für die Radikalkonzentration. Diese 1-Minuten-Werte wurden über 10 Minuten gemittelt. Die in den Abbildungen angegebenen Fehlerbalken der 10-Minutenwerte sind die Varianz der 1-Minutenwerte um diesen Mittelwert.

5.3 Datenbeschreibung

In Abb. 5.5 bis 5.11 sind die gemessenen Konzentrationen der Peroxiradikale zusammen mit den Konzentrationen der Stickoxide (NO , NO_2 , NO_y , NO_y^*), Ozon und Kohlenmonoxid (CO), den meteorologischen Parametern Temperatur (TT), Windgeschwindigkeit (FF) und -richtung (DD), sowie der photoelektrisch bestimmten Photolysefrequenz von NO_2 (J_{NO_2}) für die einzelnen Tage dargestellt. Außerdem sind die aus den Differenzen der verschiedenen Stickoxidmessungen abgeleiteten Größen "HNO₃" und "PAN" (siehe Kap. 5.1) dargestellt. Zur Darstellung wurden die 10-Minuten-Mittelwerte verwendet.

Am 25. und 26. November lag der Meßturm oberhalb der Wolkendecke. Die Stickoxidkonzentrationen lagen am 25. November den ganzen Tag unter 2 ppb. Am Nachmittag des 25. drehte der Wind von Nordwest auf Südost. Am Nachmittag des 26. drehte der Wind allmählich von Südost nach Nordost. Um Mittag stieg die NO_y -Konzentration deutlich an, um gegen 17 Uhr den Höchststand von 20 ppb zu erreichen. In der Nacht fielen die Konzentrationen wieder auf Werte unter 2 ppb, der Wind drehte dabei auf Südost. Am 27. November, einem Samstag, schien bei aufgelockerter Bewölkung die Sonne. Der Wind schwankte in der Nacht zwischen Nordost und Nordwest, und im Laufe des Vormittags bei Windgeschwindigkeiten unter 2 m/s zwischen Nordwest und Süd. Ab etwa 11 Uhr drehte der Wind auf Süd bei einer mittleren Geschwindigkeit von ca. 2 m/s. Gleichzeitig stiegen die NO_x -Konzentrationen zeitweise auf bis zu 60 ppb (davon 40 ppb NO). Diese außergewöhnlich hohen Werte blieben bis zum späten Nachmittag bestehen. Nach Einbruch der Dämmerung begann der Wind zwischen Südost und Südwest zu schwanken. Die Windgeschwindigkeit war schwach, unter 2 m/s. Dabei fielen die NO_x -Werte bis auf unter 5 ppb, um am späten Abend gegen 20 Uhr erneut bis auf ca. 40 ppb zu steigen. Gegen 21 Uhr und 0 Uhr waren noch einmal kräftige Einbrüche im NO_x zu verzeichnen. Die relativ schnellen Wechsel zwischen hohen und niedrigen NO_x

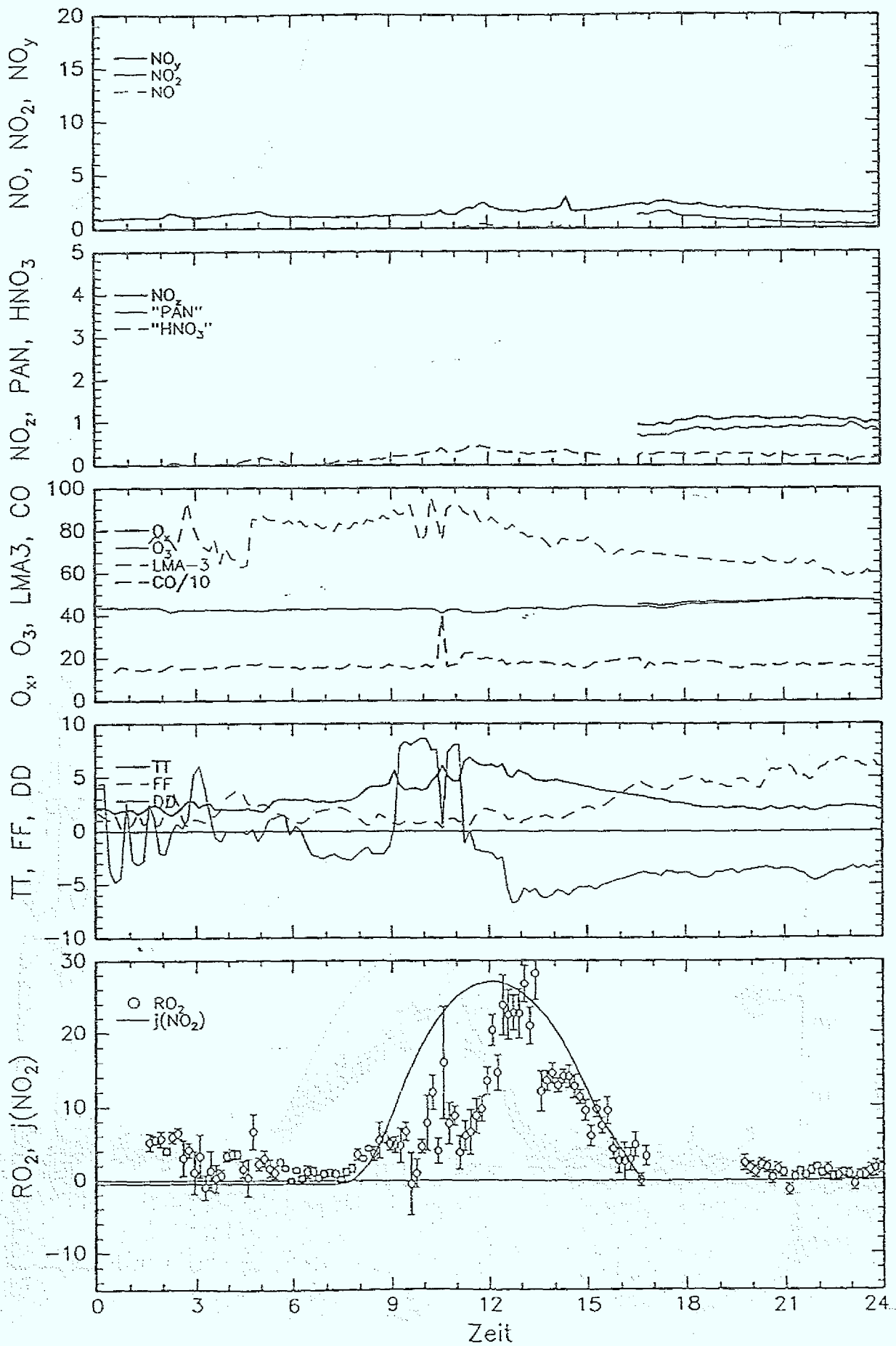
Konzentrationen waren bis nach Mitternacht zu beobachten. Die Windrichtung schwankte dabei zwischen Nordwest und Südost. Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen um Nord blieben die Stickoxidkonzentrationen am Sonntag, den 28. November, bis ca. 12 Uhr unter 2 ppb, um gegen 12 Uhr auf Werte um 20 ppb zu steigen. Am Nachmittag stieg die Wolkendecke bis auf das Niveau des Schauinsland und es wurde trübe. In der Nacht fielen die Werte auf ca. 5 ppb NO_x ab. Am Montag, dem 29.11., war es bedeckt. Die Stickoxidwerte stiegen im Laufe des Tages auf 10 ppb an. Am Dienstag, den 30.11., war die Sonneneinstrahlung ab den Mittagsstunden etwas stärker. Die NO_y -Werte blieben unter 10 ppb. Am Mittwoch, den 1.12., war der Himmel bedeckt und der Turm befand sich innerhalb der Wolken. Die NO_x -Werte stiegen gegen 12 Uhr an und erreichten gegen 17 Uhr ein Maximum von knapp 30 ppb. Dabei kam der Wind aus Nordwest mit Geschwindigkeiten von 1-2 m/s. Nach 17 Uhr fielen die NO_x -Werte langsam auf unter 5 ppb. Die Temperatur lag zu Beginn der Messungen bei $+8^\circ\text{C}$ und fiel am 27.11. bis auf -8°C . Am Dienstag und Mittwoch lagen die Temperaturen um oder knapp unterhalb dem Gefrierpunkt.

Die Konzentrationen der Peroxiradikale sind jeweils im untersten Feld zusammen mit dem Verlauf von J_{NO_2} dargestellt. Man sieht einen Verlauf der in etwa den Tagesgang der UV-Strahlung widerspiegelt. Nachts liegen die gemessenen RO_2 -Konzentrationen in der Regel unterhalb von 5 ppt. Über die gesamte Kampagne gesehen liegen die nächtlichen Werte bei 2-3 ppt. Tagsüber steigt die RO_2 Konzentration auf bis zu 20 ppt an. Die maximalen Konzentrationen werden zu unterschiedlichen Tageszeiten erreicht und sind nicht genau in Phase mit der J_{NO_2} Kurve. Beim genaueren Betrachten sieht man, daß die Radikalkonzentration zusätzlich zur Strahlung auch durch NO_x beeinflusst zu sein scheint: Bezogen auf die J_{NO_2} Kurve sind die RO_2 Konzentrationen am 26.11. am Nachmittag niedriger und das Defizit ist zeitlich mit dem Anstieg von NO_y korreliert. Ähnlich ist es am 25.11.: Obwohl die NO_y Konzentrationen wesentlich niedriger sind als am Vortag, macht sich der leichte NO_y Anstieg am Vormittag in deutlich niedrigeren RO_2 Konzentrationen bemerkbar.

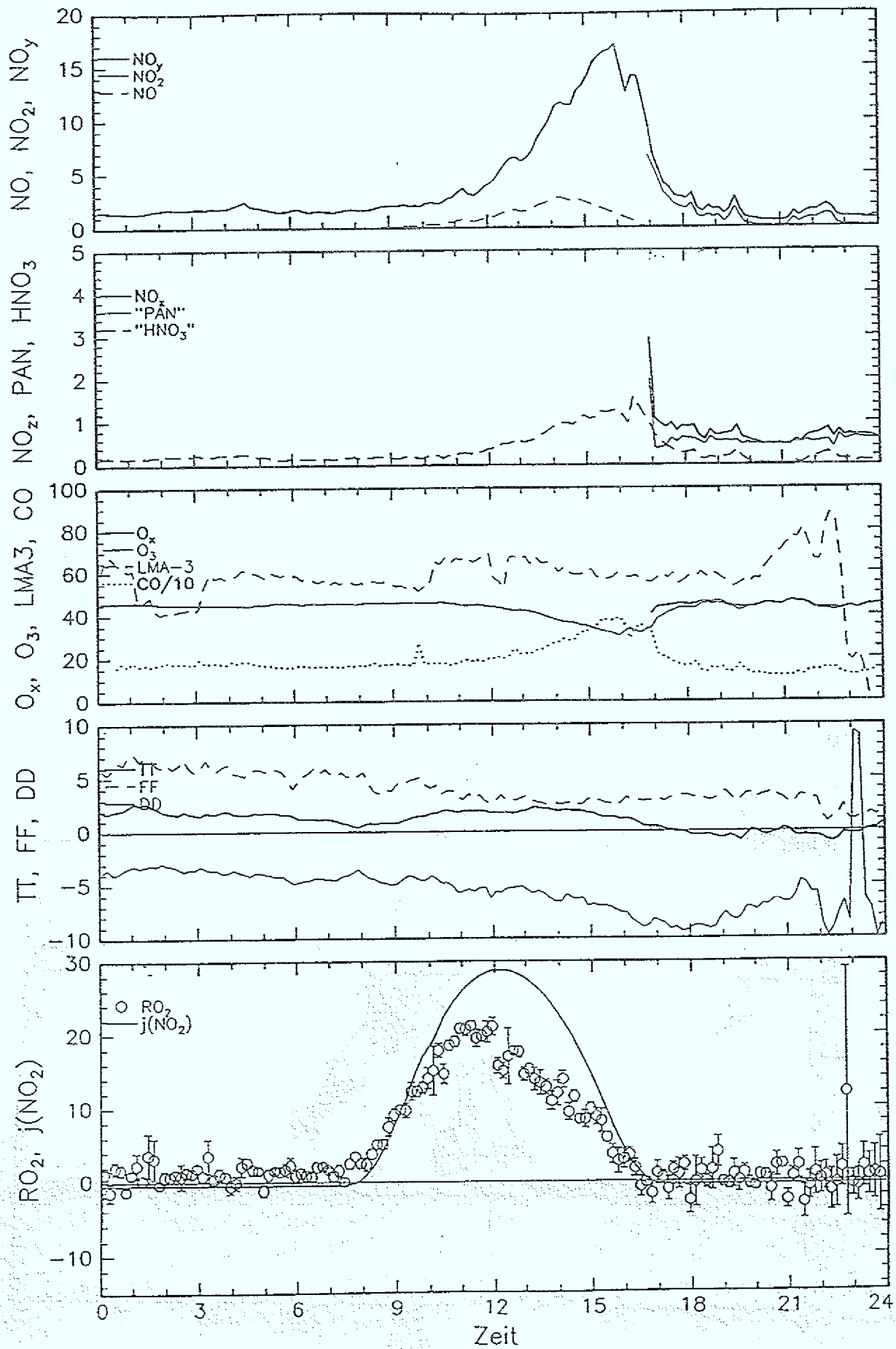
Völlig unverständlich ist dagegen das Verhalten der RO_2 Konzentration über den gesamten Meßzeitraum. Obwohl die NO_x Konzentrationen von Tag zu Tag um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, liegen die maximalen RO_2 Konzentrationen immer um 10-20 ppt. Eine Ausnahme bildet der 1.12., an dem bei einer um den Faktor zwei geringeren UV-Strahlung praktisch kein RO_2 beobachtet wird. Wie in Kapitel 6 ausführlich diskutiert ist diese Invarianz von RO_2 gegenüber NO_x nicht mit der Theorie vereinbar.

Abb.5.5-5.11: (folgende Seiten): Darstellung der Konzentrationen von Stickoxiden, Ozon, CO , der meteorologischen Parameter, Strahlung und der Radikalmessungen.

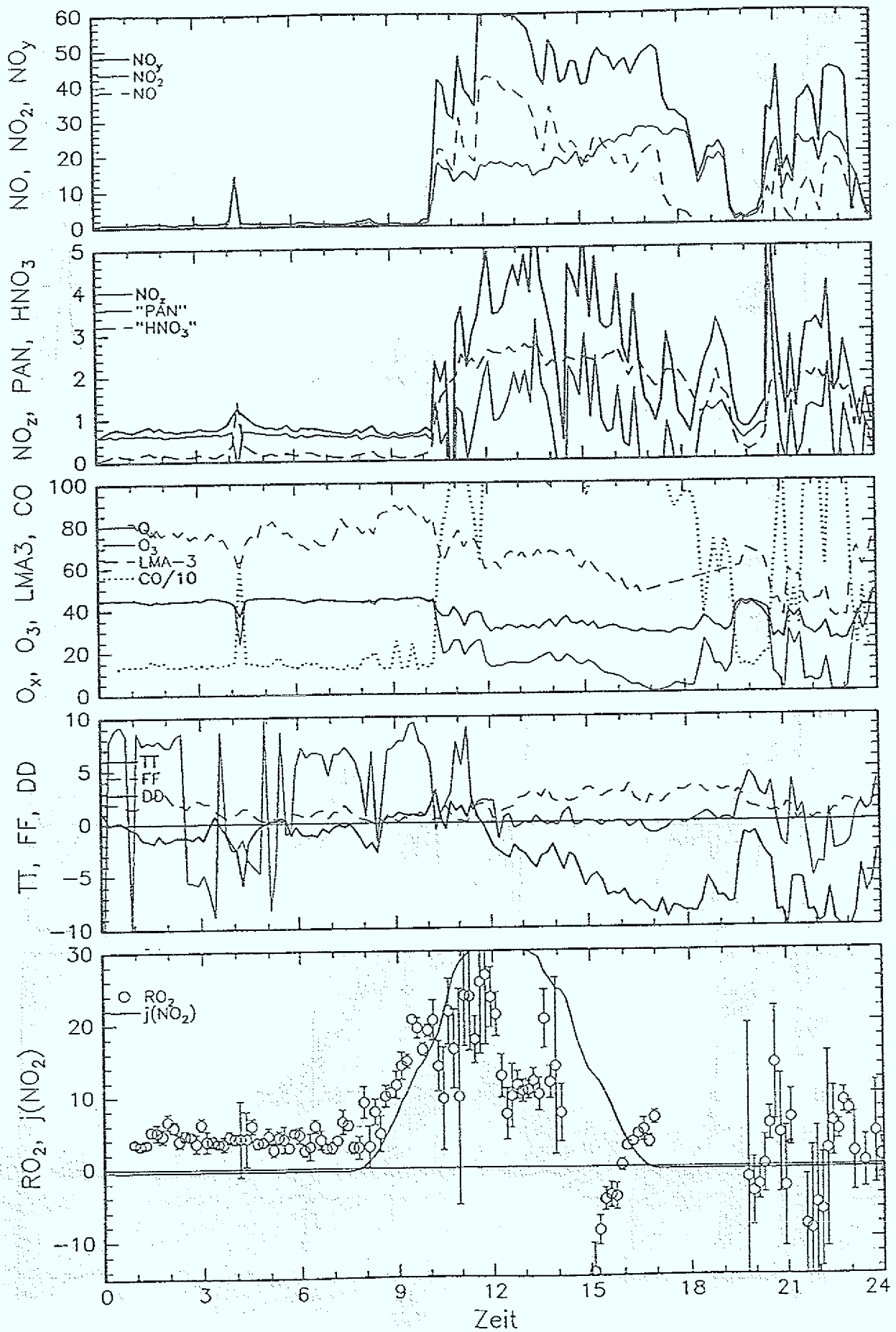
25.11.1993



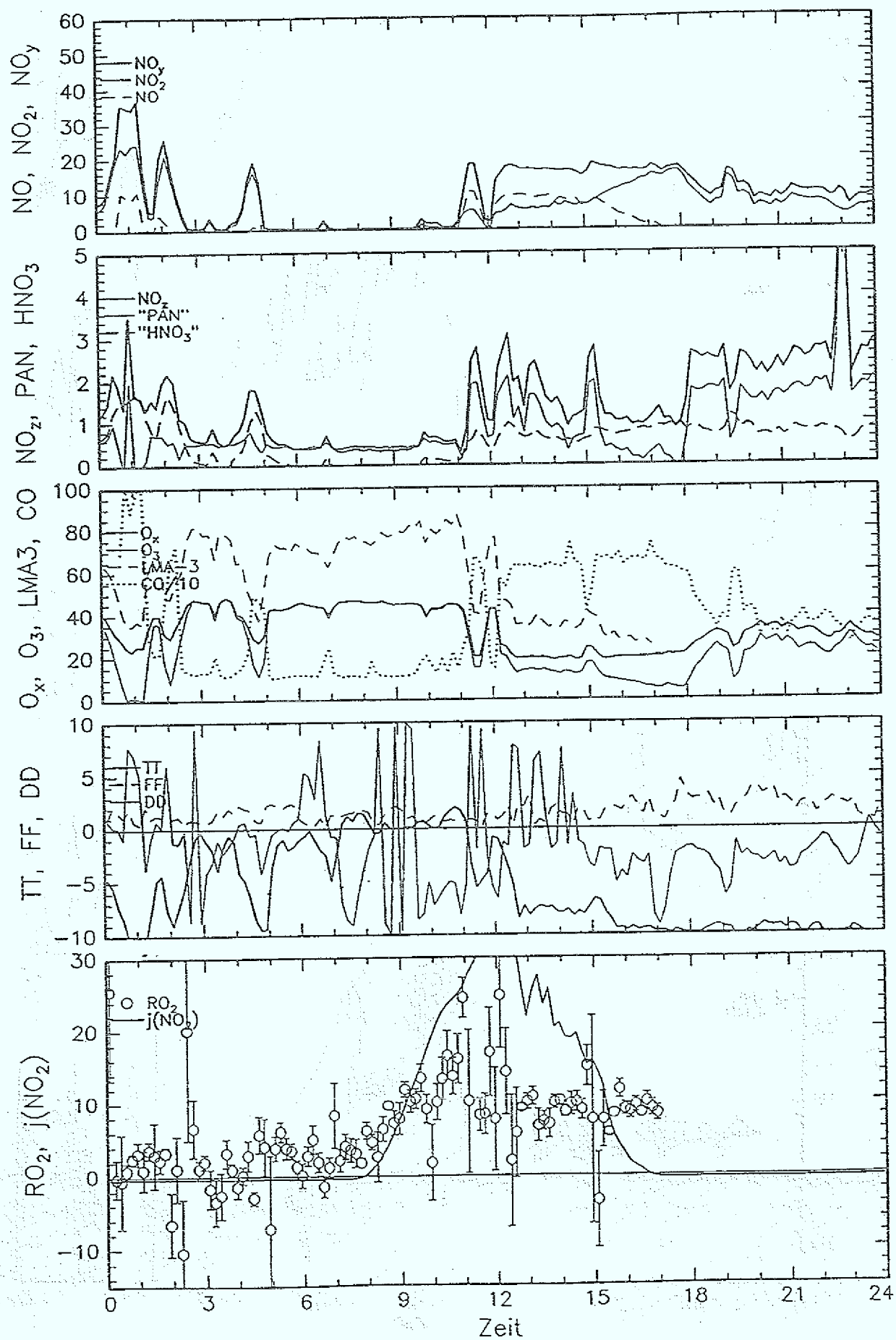
26.11.1993



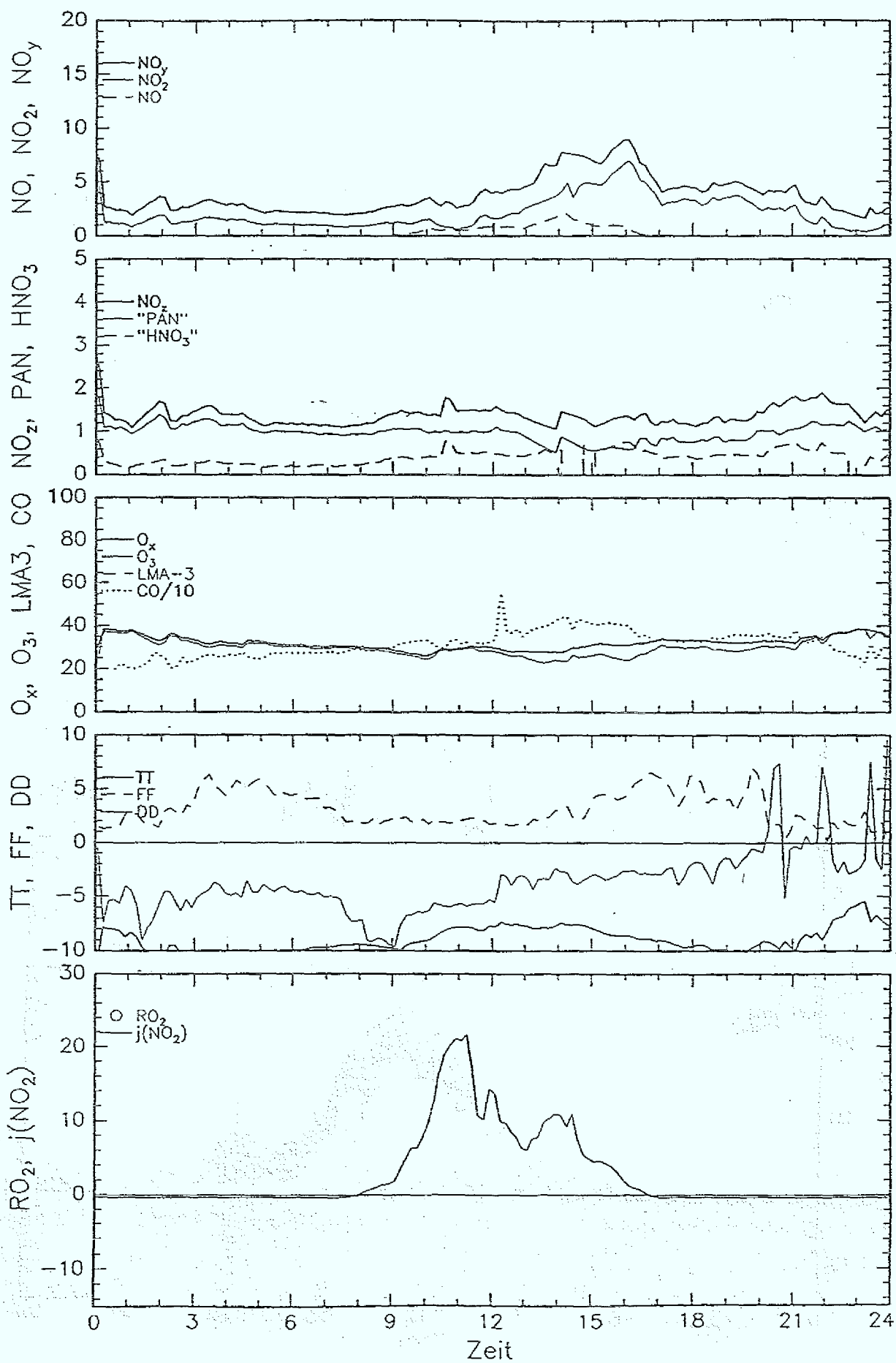
27.11.1993



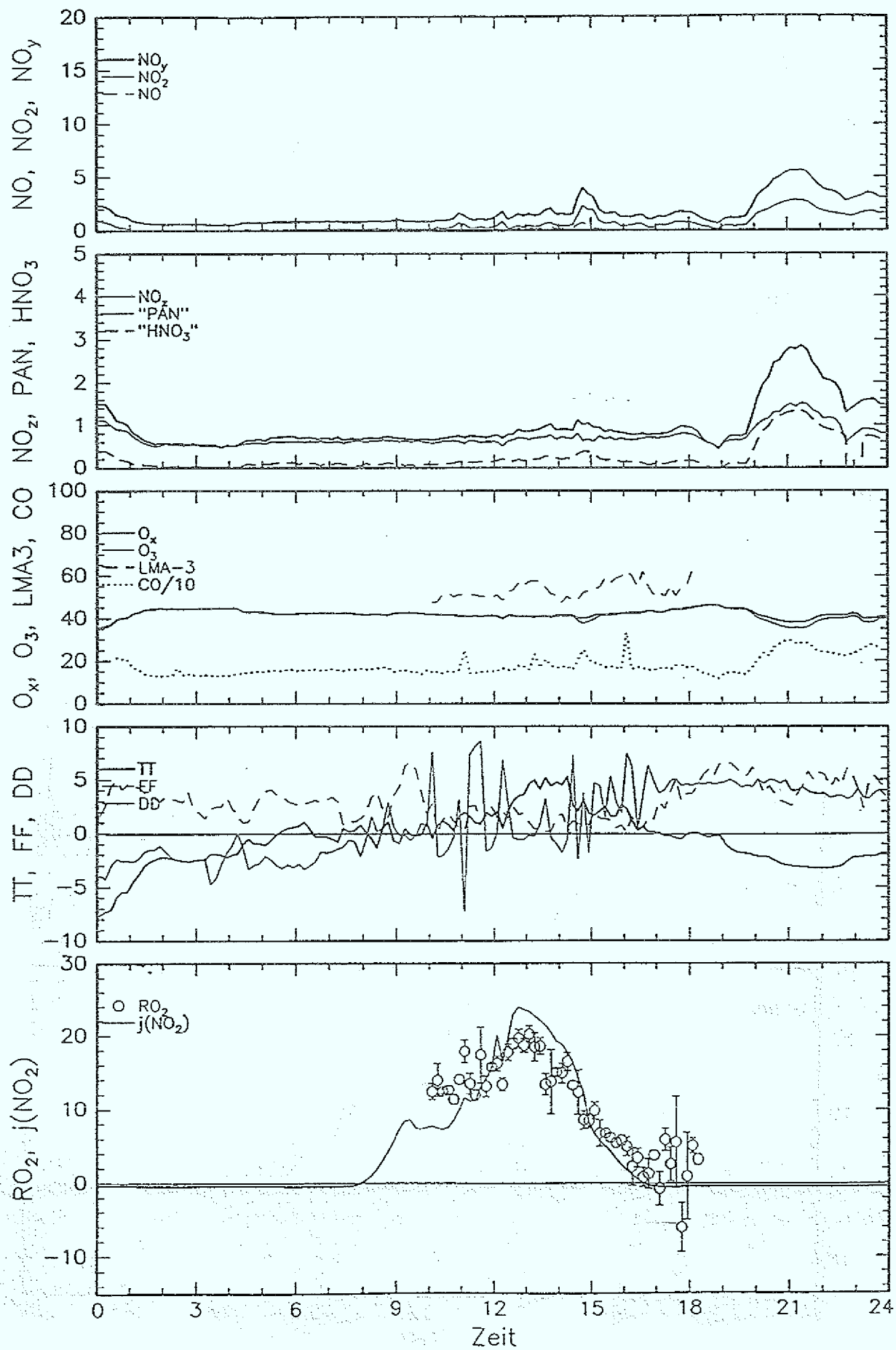
28.11.1993



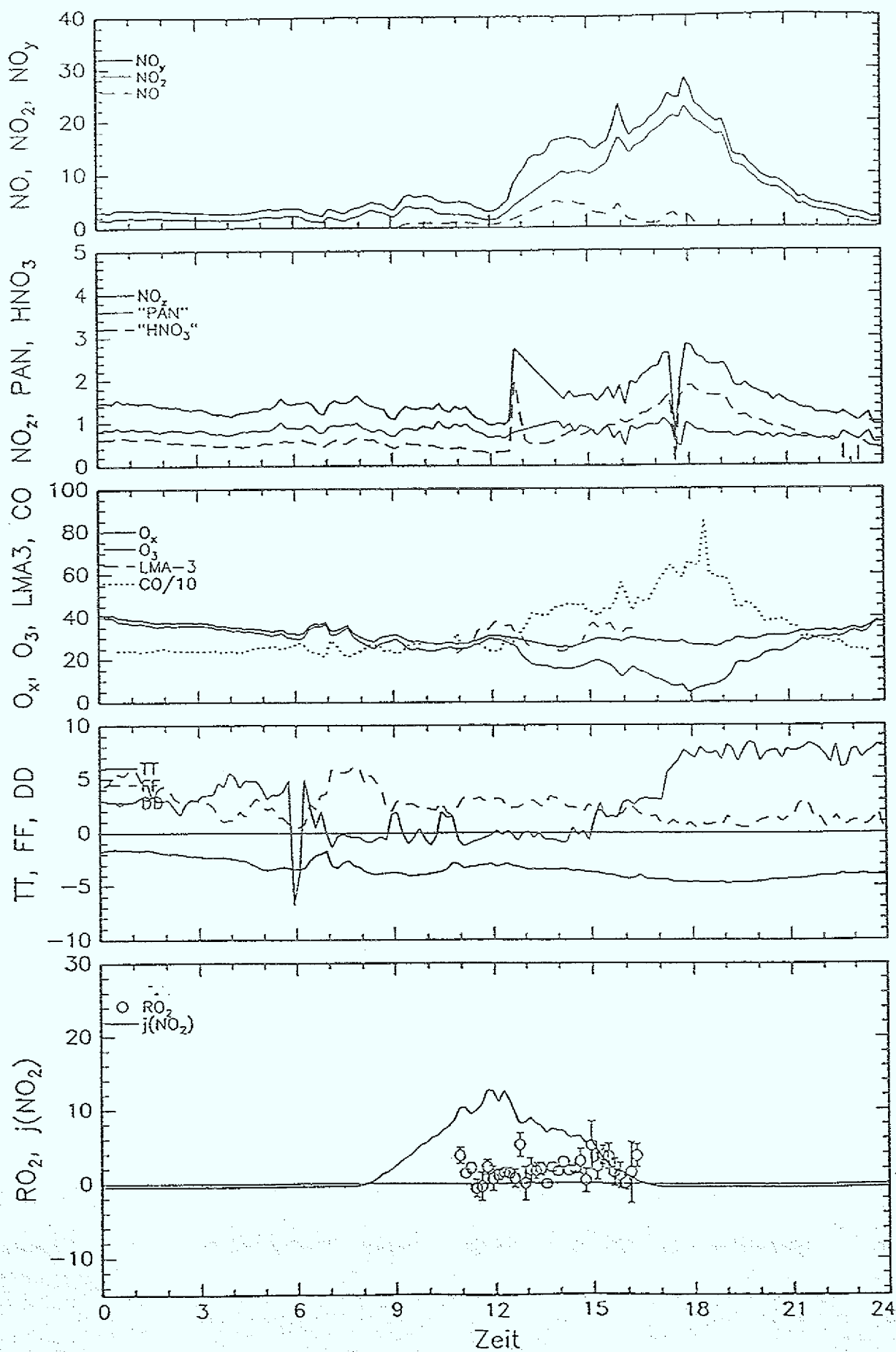
29.11.1993



30.11.1993



01.12.1993



Mathematics

Chapter 1: Introduction to Mathematics

Page 1

Page 2

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 3

Page 4

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 5

Page 6

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 7

Page 8

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 9

Page 10

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 11

Page 12

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 13

Page 14

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

Page 15

Page 16

Mathematics is a branch of science that deals with the study of numbers, shapes, and patterns. It is a fundamental part of our lives and is used in many different fields, such as science, engineering, and business. Mathematics helps us to understand the world around us and to solve problems. It is a powerful tool that can be used to improve our lives and to make the world a better place.

6 Diskussion

Wie vorne beschrieben (s. Kap. 2), entstehen die Peroxiradikale photochemisch. In stark belasteten Luftmassen ist die dominierende Verlustreaktion für HOx die Reaktion von OH mit NO_2 . Die Radikalkonzentration sollte dann umgekehrt proportional zur NO_x -Konzentration sein. Die Ozonproduktionsrate ergibt sich aus dem Produkt aus NO- und Peroxiradikalkonzentration (s. Kap. 2). Sie sollte daher in erster Näherung unabhängig von der NO_x -Konzentration werden. Im Widerspruch dazu stehen Beobachtungen von VOLZ ET AL., 1990 und GEIB UND VOLZ, 1992: Sie berechnen die Ozonproduktion am Schauinsland aus dem photostationären Zustand von NO, NO_2 und O_3 und finden einen linearen Zusammenhang zwischen Ozonproduktion und NO_x . Sie finden außerdem einen linearen Zusammenhang zwischen Ozonproduktion und Strahlung. Daraus schliessen sie, daß die Ozonproduktion sowohl Vorläufer- als auch strahlungslimitiert ist.

MIHELIC ET AL., 1990, fanden bei MIESR-Messungen am Schauinsland in relativ sauberen Luftmassen (ca. 1 ppb NO_x) bis zu 450 ppt RO_2 , die jedoch nicht zu einer entsprechenden Ozonproduktion führten. Sie schlossen daraus, daß möglicherweise Peroxiradikale existieren, die eine reduzierte Reaktivität gegenüber NO aufweisen.

6.1 Korrelationen von ROx und PO_3 mit Strahlung, NO und NO_x

Um den Einfluß der Parameter Strahlung und Emissionsbelastung isolieren zu können, wurden die Daten nach Strahlung bzw. Emissionsbelastung klassifiziert. Dafür wurden nur die Tageswerte verwendet. Bei einer ersten Sichtung der Daten fiel auf, daß am 27. und 28. 11. extrem hohe NO_x - und CO-Konzentrationen von bis zu 60 ppb NO_x und mehr als 1200 ppb CO, beobachtet wurden. Deshalb wurden diese beiden Tage bei der folgenden Analyse zunächst ausgeklammert. Sie werden weiter unten ausführlich diskutiert.

Da die NO_2 -Messung der TOR-Station Schauinsland an mehreren Tagen gestört war, liegen NO_x -Konzentrationen nicht für den gesamten Zeitraum vor. Als Ersatz für NO_x wurde deshalb die Konzentration der nicht-wasserlöslichen NO_y Komponenten (NO_y^* , vgl. Stationsbeschreibung) verwendet. Abb. 6.1 zeigt die Korrelation zwischen NO_y^* und NO_x . Wie man sieht, besteht ein sehr guter linearer Zusammenhang mit einer Steigung von eins, was bedeutet, daß in dieser Periode NO_x die einzige nicht wasserlösliche NO_y^* Komponente war. Deshalb wurde zur Separierung nach Verschmutzungsgrad die NO_y^* -Konzentration gewählt.

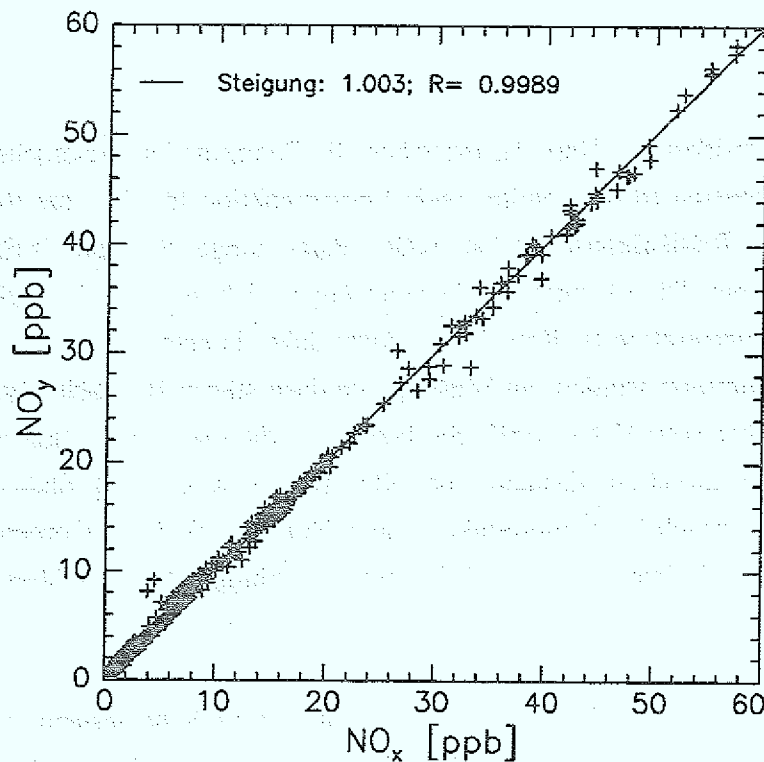


Abb. 6.1: Vergleich von nicht-wasserlöslichem NO_y^* und NO_x . Die Konzentrationen sind über den gesamten Meßbereich sehr gut korreliert. Zur weiteren Analyse werden daher diese NO_y -Konzentrationen verwendet.

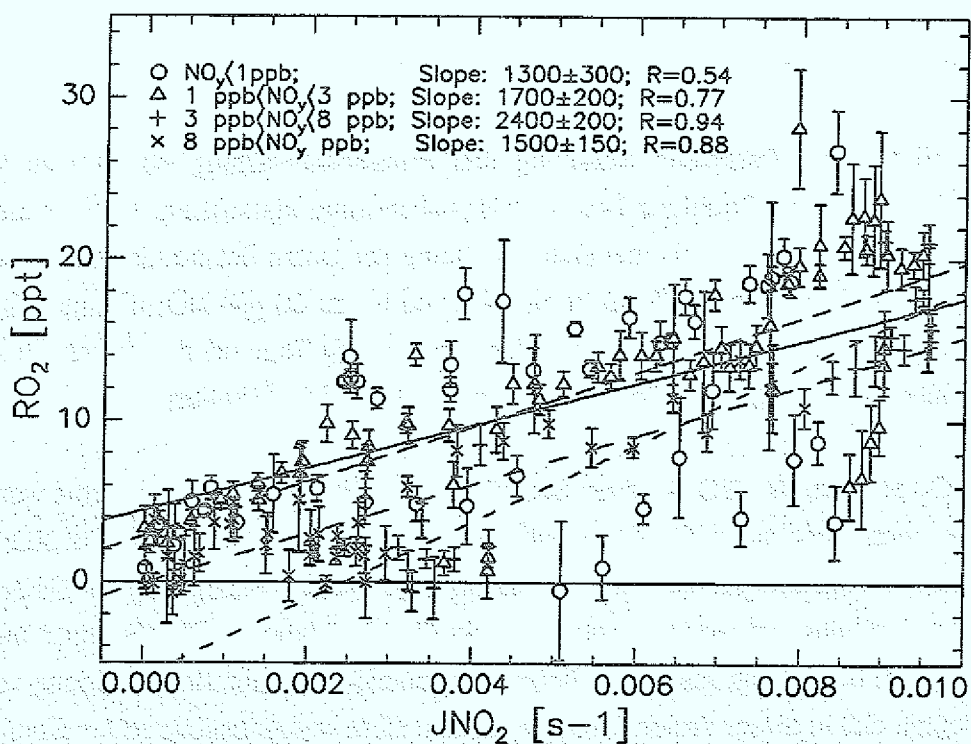


Abb. 6.2: Auftragung von nach NO_y^* -Konzentration gruppiertem RO_2 gegen JNO_2 . Es zeigt sich eine klare Korrelation der Radikale mit der Strahlung. Dies ist ein Hinweis auf den photochemischen Ursprung der Radikale.

In Abb. 6.2 sind die gemessenen Radikalkonzentrationen gegen die Strahlung aufgetragen. Als Maß für die Strahlung wurde die Photolyserate von NO_2 gewählt. Interessant ist dabei, daß wegen der hohen Bodenalbedo aufgrund der Schneedecke ähnliche Werte für $J_{\text{NO}_2 \text{ ges}}$ (bis zu 0.01 s^{-1}) erreicht werden, wie im Sommer. Es zeigt sich eine deutliche positive Korrelation der Radikale mit der Strahlung. Dies ist ein Hinweis auf die photochemische Herkunft der Radikale. In Abb. 6.3 und 6.4 sind die nach Strahlung klassifizierten Radikalkonzentrationen gegen NO bzw. gegen NO_y^* aufgetragen. Bei niedrigen Strahlungswerten ($J < 0.006 \text{ s}^{-1}$) zeigen die Radikale eine schwache Antikorrelation mit NO und NO_y^* . Bei grösserer Strahlung hingegen ($J > 0.006 \text{ s}^{-1}$) durchlaufen die Radikalkonzentrationen ein Maximum bei ca. 3 ppb NO_y^* . Oberhalb von 5 ppb NO_y^* liegt die Radikalkonzentration bei ca. 10 ppt, unabhängig von der NO_y^* -Konzentration. Dieses Verhalten steht eindeutig im Widerspruch zu den Erwartungen aus der Theorie.

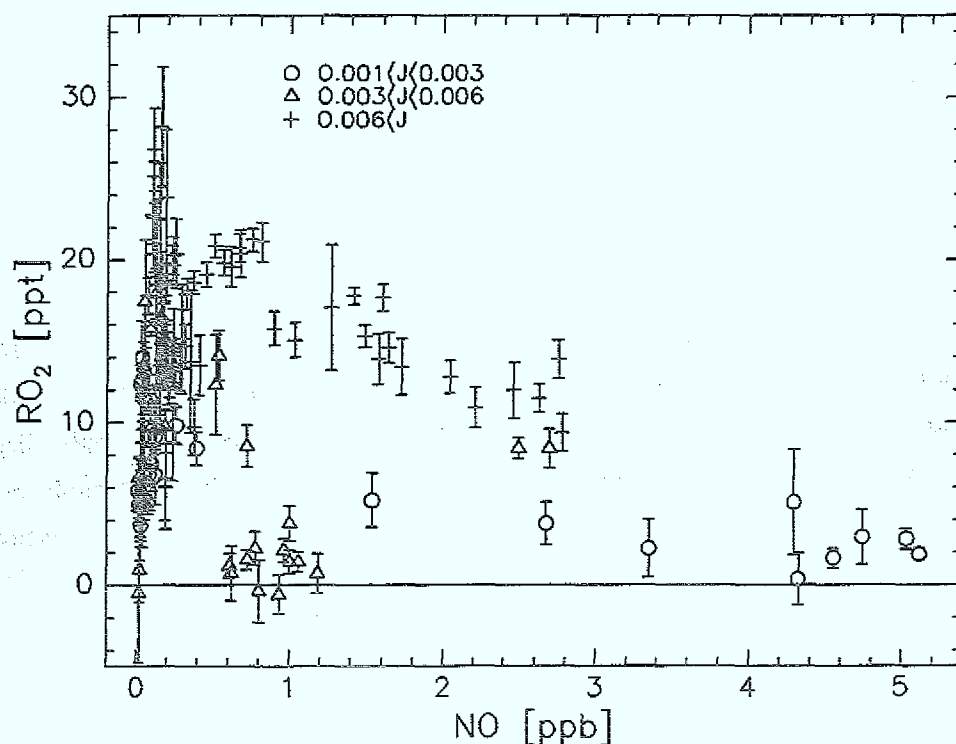


Abb. 6.3: Auftragung von nach Strahlung klassifizierten RO_2 - gegen NO-Konzentration. Bei hoher Strahlung scheinen die Radikalkonzentrationen ein Maximum zu durchlaufen. Die Radikalkonzentration fällt auch bei hohen NO-Konzentrationen nicht unter 10 ppt.

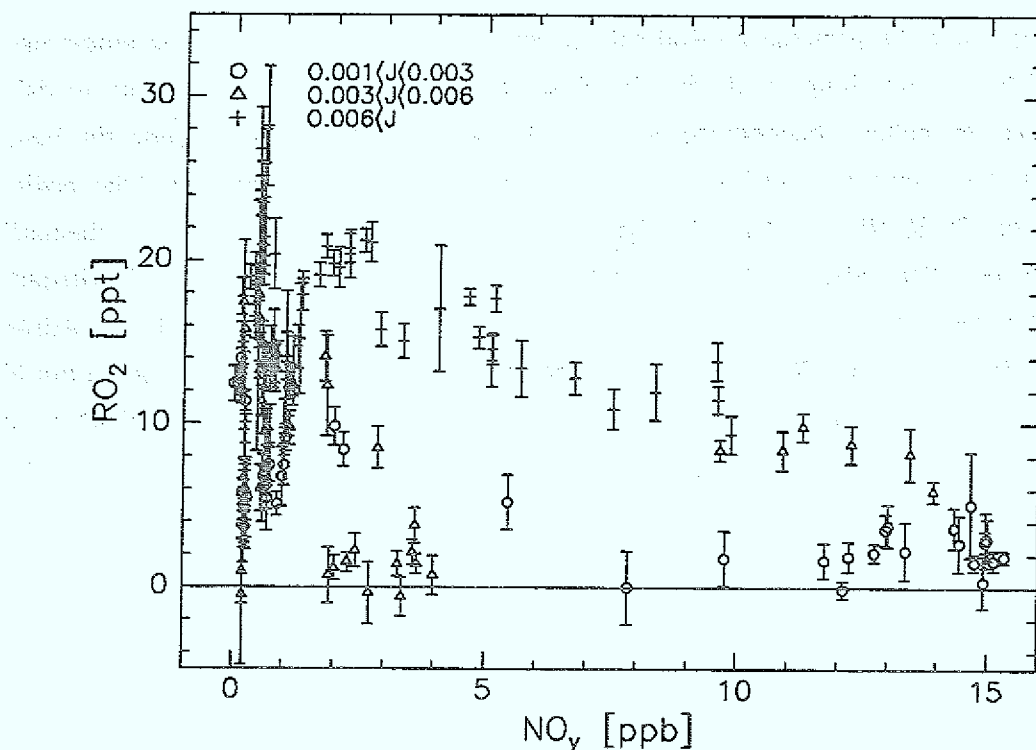


Abb. 6.4: Auftragung von RO_2 gegen NO_y^* . Bei starker Strahlung scheinen die Werte zunächst ein Maximum zu durchlaufen, um aber oberhalb von ca. 5 ppb NO_y^* unabhängig von der NO_y^* -Konzentration zu sein.

Abb. 6.5 zeigt die aus den Konzentrationen der Radikale und der von NO berechneten Ozonproduktion als Funktion von J_{NO_2} . Die Daten lassen keinen eindeutigen Zusammenhang erkennen. Nur für NO_y^* -Klassen von größer 3 ppb liegt der Korrelationskoeffizient bei 0.9. In Abb. 6.6 ist die Analyse umgekehrt dargestellt; es wurde nach Klassen von J_{NO_2} sortiert und gegen NO_y^* aufgetragen. Die Ozonproduktion zeigt zwar für eine Gruppe eine positive Korrelation mit NO_y^* , allerdings ist die statistische Signifikanz gering.

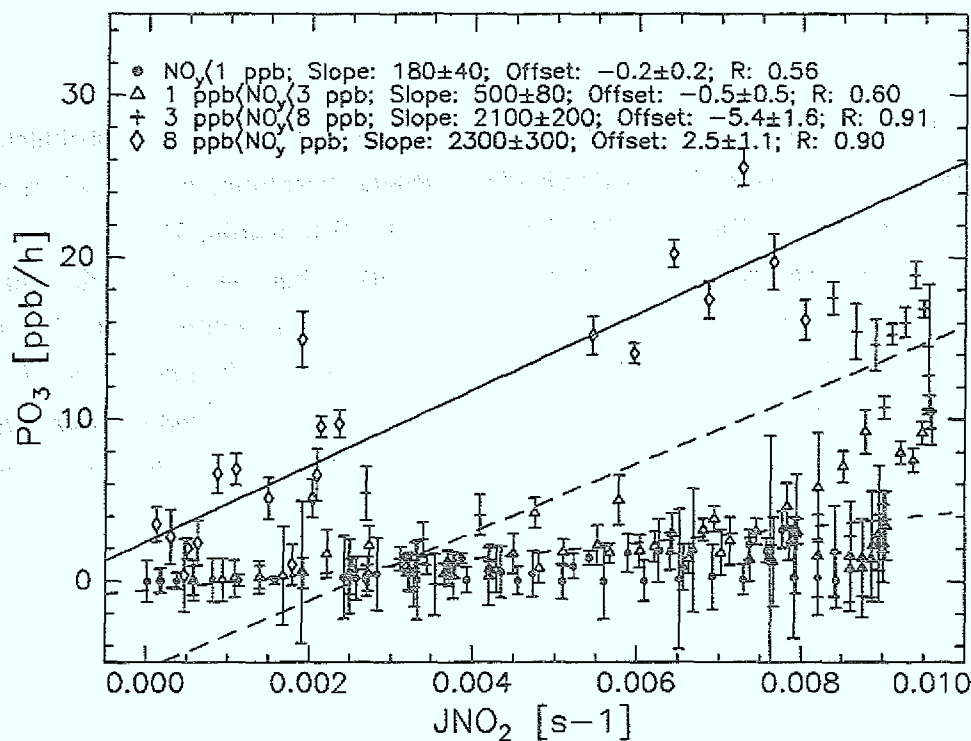


Abb. 6.5: Auftragung der aus der Radikal- und NO -Konzentration berechneten Ozonproduktion gegen Strahlung. Die Korrelation wird mit höherer NO_y^* -Konzentration besser.

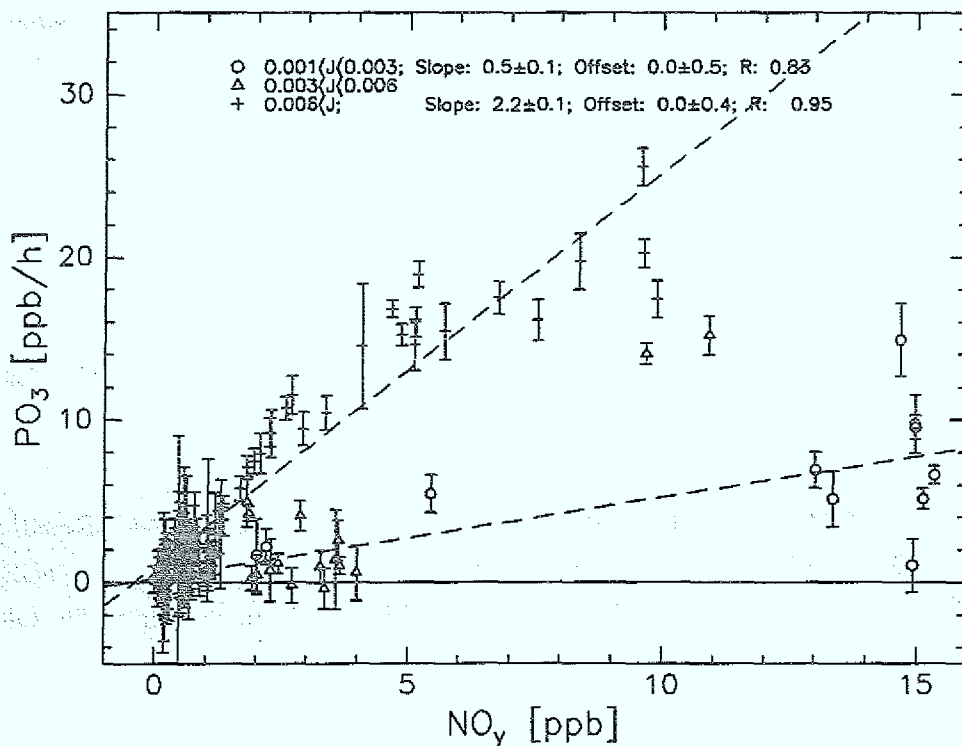


Abb. 6.6: Auftragung der aus der Radikal- und NO -Konzentration berechneten Ozonproduktion gegen nicht-wasserlösliches NO_y^* . Die Steigung der Ausgleichsgeraden nimmt mit höherer Strahlung zu. Dies deutet darauf hin, daß die Ozonproduktion sowohl Strahlungs- als auch NO_x -limitiert ist.

6.2 Abschätzung der Radikalkonzentrationen

Der experimentelle Befund lässt sich wie folgt zusammenfassen: Die beobachtete RO_2 -Konzentration ist im wesentlichen durch die Strahlung bestimmt, wie es schon aus der Betrachtung der Tagesgänge in Abb. 5.5 - 5.11 deutlich wurde. Die aus der Theorie erwartete inverse Abhängigkeit zu NO_x ist nicht erkennbar, im Gegenteil scheint die Radikalkonzentration gerade bei hohen NO_x -Konzentrationen unabhängig von NO_x zu sein. Dies steht im Widerspruch zur Theorie (HAMEED ET AL., 1979; LOGAN ET AL., 1981; ERHALT ET AL., 1991). Um die Größenordnung der erwarteten Radikalkonzentrationen abzuschätzen und die möglichen Ursachen für diesen Widerspruch zu diskutieren, wird im folgenden ein stark vereinfachtes Gleichungssystem zur Berechnung der pseudostationären Radikalkonzentrationen aufgestellt.

6.2.1 Reaktionsschema

Zur Abschätzung der OH- HO_2 - und RO_2 -Konzentrationen werden im folgenden nur die Reaktionen berücksichtigt, die unter emissionsbelasteten Bedingungen dominieren. Insbesondere können die Reaktionen der Radikale untereinander, die die Konzentrationen unter Reinluftbedingungen begrenzen, dabei vernachlässigt werden. Zur Berechnung der Konzentrationen wird angenommen, daß die Radikale sich in einem pseudostationären Zustand befinden. Wegen der kurzen chemischen Lebenszeit der Radikale kann der Transportterm ebenfalls vernachlässigt werden. Es gilt also zum Beispiel für die OH-Konzentration:

$$0 = \frac{\partial [\text{OH}]}{\partial t} = P_{\text{OH}} - L_{\text{OH}} \quad (6.1)$$

Die pseudostationäre Konzentration kann dann aus den Produktions- und Verlusttermen berechnet werden. Diese werden im folgenden identifiziert.

OH wird primär gebildet aus der Photolyse von Ozon mit anschließender Reaktion von O^1D mit H_2O . In belasteten Luftmassen, wie sie während der Meßperiode beobachtet wurden, kann die Photolyse von HONO eine wichtige zusätzliche Quelle für OH sein. Außerdem wird OH in der Reaktion von HO_2 mit NO zurückgewonnen (R7).



Der Großteil der O^1D -Atome wird durch Stöße zweiter Art in O^3P überführt und bildet wieder Ozon. Mit der Definition FO^1D für den Teil der O^1D -Atome, der mit H_2O zu OH reagiert (s. Kap. 3) gilt für die Produktionsrate von OH aus Ozon ($P_{OH}(O_3)$):

$$P_{OH}(O_3) = FO^1D [O_3] J_{O^1D} \quad (6.2)$$

Nach den weiter unten beschriebenen Modellrechnungen liegt die Photolysefrequenz von $HONO$ für die Bedingungen der hier beschriebenen Messungen mittags bei $1.6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Die $HONO$ -Konzentration in Autoabgasen wurde von KESSLER UND PLATT, 1984 zu 5% der NO_x -Konzentration abgeschätzt.

Der Abbau von OH erfolgt über Reaktionen mit CO , VOC und NO_2 :



Dabei werden HO_2 und RO_2 gebildet. Außerdem entsteht HO_2 bei der Photolyse von Formaldehyd [R37]. Als Folgereaktion der Oxidation von NO durch RO_2 [R8a] kann ebenfalls ein HO_2 -Radikal gebildet werden [R11]. Bedingung hierfür ist, daß der organische Rest ein α -ständiges H-Atom hat. Da in dieser Abschätzung eine obere Grenze für die Radikalkonzentration gegeben werden soll, wird vereinfachend unterstellt, daß Reaktion [R11] immer abläuft.



Die Verluste von HO_2 sind in den hier betrachteten Luftmassen hauptsächlich auf die Reaktion mit NO zurückzuführen, durch die OH zurückgebildet wird [R7].

RO_2 -Radikale werden gebildet aus der Oxidation von VOC durch OH .



RO_2 wird vernichtet durch Reaktion mit NO . Die Bildung von Alkylnitrat wird hier vernachlässigt.



Aus den Produktions- und Verlustraten durch die angeführten Reaktionen können nun die pseudostationären Konzentrationen der Radikale abgeschätzt werden.

$$[\text{OH}] = \frac{2 \cdot k_2 \cdot F_{\text{O}^1\text{D}} \cdot [\text{O}_3] \cdot J_{\text{O}^1\text{D}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + J_{\text{HONO}} \cdot [\text{HONO}] + k_7 \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}]}{k_3 \cdot [\text{CO}] + k_5 \cdot [\text{VOC}] + k_{19} \cdot [\text{NO}_2]} \quad (6.3)$$

$$[\text{HO}_2] = \frac{2 \cdot J_{\text{HCHO}} \cdot [\text{HCHO}] + k_3 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{CO}] + k_{8a} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}]}{k_7 \cdot [\text{NO}]} \quad (6.4)$$

$$[\text{RO}_2] = \frac{k_5 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{VOC}]}{k_{8a} \cdot [\text{NO}]} \quad (6.5)$$

Mit der oben gemachten Annahme, daß bei der Reaktion von RO_2 mit NO immer ein HO_2 Radikal entsteht und daß andere Verlustprozesse für RO_2 gegenüber dieser Reaktion vernachlässigbar sind, kann Gleichung (6.5) in (6.4) eingesetzt werden:

$$[\text{HO}_2] = \frac{2 \cdot J_{\text{HCHO}} \cdot [\text{HCHO}] + k_3 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{CO}] + k_5 \cdot [\text{VOC}] \cdot [\text{OH}]}{k_7 \cdot [\text{NO}]} \quad (6.6)$$

Da bei hohen NO -Konzentrationen der Hauptverlustprozeß für HO_2 die Umwandlung zu OH über die Reaktion mit NO ist, kann Gleichung (6.6) in (6.3) eingesetzt werden:

$$[\text{OH}] = \frac{2 \cdot k_2 \cdot F_{\text{O}^1\text{D}} \cdot J_{\text{O}^1\text{D}} \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] + J_{\text{HONO}} \cdot [\text{HONO}] + 2 J_{\text{HCHO}} \cdot [\text{HCHO}]}{k_{19} \cdot [\text{NO}_2]} \quad (6.7)$$

Zur Berechnung der OH -Konzentration und daraus - durch Einsetzen in die Gleichungen (6.5) und (6.6) - der HO_2 - bzw. RO_2 -Konzentrationen werden nun nur noch die Photolysefrequenzen und Konzentrationen von Formaldehyd, HONO und Ozon benötigt, sowie die Konzentrationen von NO , NO_2 , CO und VOC .

Die Photolysefrequenzen wurden mit einem Modell von MADRONICH, 1987b nach dem delta-Eddington-Code (JOSEPH ET AL., 1976) berechnet. Wegen der Schneedecke wurde eine Bodenalbedo von 90% eingesetzt. Es ergaben sich folgende Photolysefrequenzen:

$J_{\text{O}^1\text{D}}$	: $3.6 \cdot 10^{-6}$	$[\text{s}^{-1}]$
J_{HCHO}	: $1.7 \cdot 10^{-5}$	$[\text{s}^{-1}]$
J_{HONO}	: $1.6 \cdot 10^{-3}$	$[\text{s}^{-1}]$
J_{NO_3}	: $8.8 \cdot 10^{-3}$	$[\text{s}^{-1}]$

Die am Schauinsland gemessene Photolysefrequenz von NO_2 lag etwa 10% höher als sich aus der Modellrechnung ergab. Dieser Unterschied liegt allerdings innerhalb der Unsicherheit der Modellannahmen und der Absoluteichung des Meßgerätes.

Mit dem Gleichungssystem (6.5 - 6.7) wurden die RO_x -Konzentrationen für NO_x Konzentrationen von 1, 5 10 und 40 ppb abgeschätzt. Dabei wurde das NO/NO_2 -Verhältnis einfachheitshalber gleich 1 gesetzt. KESSLER UND PLATT, 1984 fanden in Autoabgasen HONO-Konzentrationen, die im Mittel etwa 5% der NO_x -Konzentration betragen. Die Lebensdauer von HONO gegenüber Photolyse beträgt mittags weniger als 1000 Sekunden; bei einer Transportzeit der Emissionen von 20 Minuten (siehe unten) wäre die HONO-Konzentration bereits auf ein Drittel abgefallen. Daher wurde in der hier gemachten Abschätzung ein $\text{HONO}:\text{NO}_x$ -Verhältnis von 1:60 angenommen. Das VOC/NO_x -Verhältnis in ppbC lag bei 4. Die Kohlenwasserstoffe wurden reaktivitätsgewichtet summiert und als Propenäquivalente in das Modell eingegeben. Die Formaldehydkonzentration wurde mit einem Anteil von 6 % an den Kohlenwasserstoffen, ausgedrückt in ppbC, aufskaliert (vgl. hierzu HARLEY ET AL., 1993).

Die für die Abschätzung verwendeten Eingangsparameter sind in Tab. 6.1, die Ergebnisse in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Lauf \ Konz	O_3 [ppb]	HCHO [ppb]	HONO [ppb]	NO [ppb]	NO_2 [ppb]	VOC [ppb]	CO [ppb]
1 ppb NO_x	40	0.13	0.02	0.5	0.5	0.15	200
5 ppb NO_x	40	0.63	0.08	2.5	2.5	0.71	333
10 ppb NO_x	40	1.25	0.17	5	5	1.42	400
40 ppb NO_x	20	10	0.6	20	20	6	1000

Tab. 6.1: Verwendete Konzentrationen; die Startbedingungen bei 40 ppb NO_x entsprechen denen von Lauf D in Tabelle 6.3

Lauf \ Konz	OH-Prod [Mol./cm ³ s]	OH [Mol./cm ³ s]	HO_2 [ppt]	RO_2 [ppt]	Summe [ppt]
1 ppb NO_x	$8 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^6$	0.7	0.04	0.7
5 ppb NO_x	$4 \cdot 10^6$	$9.6 \cdot 10^5$	0.3	0.04	0.4
10 ppb NO_x	$7 \cdot 10^6$	$9.6 \cdot 10^5$	0.2	0.04	0.3
40 ppb NO_x	$1.3 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^6$	0.2	0.06	0.4

Tab. 6.2: Abschätzung der RO_x -Konzentrationen. Unter den am Schauinsland beobachteten Bedingungen (880 mbar, 0°C) entspricht 1 ppt einer Dichte von $2.3 \cdot 10^7$ Mol./cm³

Wie aus Tabelle 6.2 ersichtlich, liegen die gemessenen RO_2 -Konzentrationen von 10 ppt um mehr als eine Größenordnung über dieser einfachen Abschätzung. Trotz Einführung der HONO Photolyse, die ab 10 ppb NO_x praktisch ausschließlich für die Radikalproduktion verantwortlich ist, nimmt die Diskrepanz mit steigender NO_x -Konzentration eher zu. Um diesen Befund besser abzusichern, d.h. um mögliche Nichtlinearitäten im chemischen System besser zu beschreiben und die Sensitivität gegenüber den Eingangsparametern zu untersuchen, wurden Rechnungen mit einem Chemiemodell (STOCKWELL UND KLEY, 1994) durchgeführt. Als Modellfall wurde der 27. 11. 1993 gewählt.

Wie in Abb. 6.7 nochmal gezeigt, wurden am 27. 11. 1993 nachts niedrige Konzentrationen von CO und NO_y^* beobachtet, wie sie für Luftmassen oberhalb der Inversion typisch sind. Um ca. 10 Uhr drehte der Wind auf Süd. Gleichzeitig stiegen die Stickoxide und CO auf außergewöhnlich hohe Werte von bis zu 60 ppb NO_x und über 1200 ppb CO an. Diese Windrichtung ist ansonsten typisch für relativ niedrige NO_x , CO und VOC Konzentrationen (GEIß UND VOLZ-THOMAS, 1993). Das gleichzeitige Ansteigen der Partikelkonzentration läßt eindeutig auf lokale anthropogene Quellen schließen. Die Kohlenwasserstoffe zeigten ebenfalls deutlich erhöhte Konzentrationen.

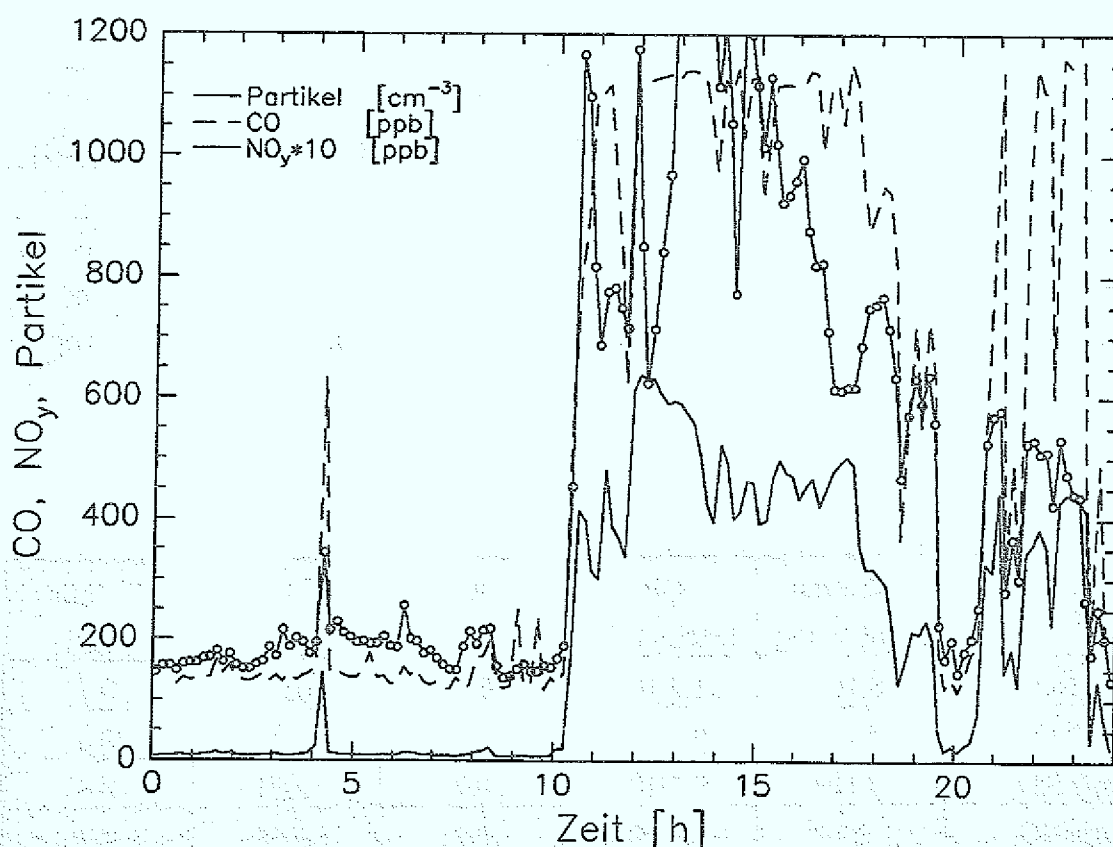


Abb. 6.7: Gleichzeitiges Ansteigen von NO_y , CO und Partikeln am 27.11. Um 10:30 Uhr drehte die Windrichtung von NW auf S.

Da an diesem Wochenende Schnee lag und die Skilifte in Hofsgrund in Betrieb waren, war vergleichsweise starker Verkehr sowohl auf der Schauinslandstraße als auch in Hofsgrund. Es handelt sich also sehr wahrscheinlich um frische Emissionen, die aus dem ca. 1-2 km südlich und unterhalb des Schauinsland gelegenen Ortes Hofsgrund oder aber von der Schauinslandstraße stammen. Die Windgeschwindigkeit lag im Mittel bei 2 m/s. Dies ergibt bei einer Entfernung von 1-3 km eine mittlere Transportzeit für die Emissionen von 10-30 Minuten.



Abb. 6.8: Die nähere Umgebung des Schauinslandes und der Meßstation. Der Kartenmaßstab ist 1:30000. Die Skilifte sind als Linien mit Querstrichen dargestellt. Die Meßstation ist mit einem Kreuz gekennzeichnet.

6.3 Modellrechnungen für den 27. 11. 1993

Die Modellrechnungen wurden mit dem chemischen Boxmodell Euro-RADM (STOCKWELL UND KLEY, 1994) durchgeführt. Das Modell basiert auf dem Chemiemodul des Regional Acid Deposition Modell RADM-2 (STOCKWELL ET AL., 1990). Euro-RADM unterscheidet sich von RADM-2 in der expliziteren Behandlung der Chemie der Kohlenwasserstoffe, die typischerweise auf dem Schauinsland gemessen werden. Das Modell beinhaltet die Kohlenwasserstoffe bis C_7 .

Eingangsparameter:

Als Startwerte wurden in das Modell die an der Station um 12 Uhr gemessenen Konzentrationen eingegeben. Eine Verdünnung zwischen Emissionsort und Meßstation wurde nicht berücksichtigt. Die NO_x -Konzentrationen wurden als 35 ppb NO und 5 ppb NO_2 eingegeben; die Ozonkonzentration mit 40 ppb. Dies geschah, um den photostationären Zustand zwischen diesen drei Spurengasen im Modell mit dem beobachteten vergleichen zu können. Die nicht meßtechnisch erfaßten Kohlenwasserstoffe Toluol und Xylol wurden aus den zu anderen Zeiten am Schauinsland gefunden Konzentrationsverhältnissen in einer vergleichbar belasteten Episode an die Konzentrationen der gemessenen Kohlenwasserstoffe skaliert. Die eingesetzten Werte finden sich im Anhang II. Das VOC/ NO_x -Verhältnis in ppbC lag bei 4. Die reaktivitätsgewichtete Summe der Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Reaktivität von Propen gegenüber OH, entsprach 6 ppb.

Als Modellergebnisse wurden die Konzentrationen der Radikale und der relevanten Spurengase nach einer Integrationszeit von 20 Minuten, in denen keine weiteren Emissionen angenommen wurden, entnommen. Im ersten Modellauf wurden nur die gemessenen Konzentrationen als Eingabeparameter gewählt. Dies bedeutet insbesondere, daß die Konzentrationen von Formaldehyd und HONO, die eine zusätzliche Radikalquelle bilden, nicht eingegeben wurden. Die Konzentrationen dieser Spurengase wurden dann in weiteren Modellläufen variiert. Die Ergebnisse aller Modellrechnungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die in der ersten Spalte angegebenen Bedingungen verstehen sich als Änderungen gegenüber Lauf A. Die verwendeten Konzentrationen sind in Anhang II aufgeführt.

Wie weiter unten gezeigt wird, führt der Zerfall von HO_2NO_2 im Reaktionsrohr des chemischen Verstärkers zu einer Signalinterferenz. Bei der Auswertung der Modellrechnungen wurde daher die HO_2NO_2 -Konzentration mit ausgewertet und das erwartete Signal aus dem Zerfall von HO_2NO_2 berechnet.

Randbedingungen:	OH [Mol./cm ³]	HO ₂ NO ₂ [ppt]	HO ₂ NO ₂ - Zerfall	HO ₂ [ppt]	RO ₂ [ppt]	Summe: [ppt]
A: 40 ppb NO _x , 40 ppb O ₃ , 1000 ppb CO, 6 ppb Propen- äquivalent	1·10 ⁵	3	0.01	0.01	0.004	0.02
B: 2 · VOC	1·10 ⁵	5	0.01	0.02	0.01	0.03
C: 10 ppb HCHO	1·10 ⁶	70	0.2	0.2	0.04	0.4
D: 10 ppb HCHO, 2 ppb HONO	4·10 ⁶	230	0.5	0.5	0.1	1.4
E: 100ppb HCHO	8·10 ⁶	1200	2.9	3.4	0.4	7
F: 10 ppb HONO	1·10 ⁷	1800	4.4	4.8	0.6	10.2

Tab. 6.3: Ergebnisse der Modellrechnungen. Die Angaben in der ersten Spalte in den Zeilen B-E beziehen sich auf die Veränderungen im Vergleich zu Lauf A. Ein Mischungsverhältnis von einem ppt entspricht $2.3 \cdot 10^7$ Mol./cm³.

Im ersten Modellauf (Lauf A) ergab sich eine HO₂-Konzentration von 0.01 ppt. Die Summe der organischen Peroxiradikale lag bei 0.004 ppt. Diese Konzentrationen sind fast drei Größenordnungen niedriger als die gemessenen Werte. Es zeigte sich außerdem, daß in diesen Luftmassen vergleichsweise hohe Konzentrationen von HO₂NO₂ auftreten. Die Bildung von HO₂NO₂ konkurriert mit der Reaktion von HO₂ mit NO. Dabei wird OH gebildet, das zumindest teilweise über die Reaktion mit CO das HO₂ zurückliefert. Die Absolutkonzentrationen von HO₂ und OH werden zwar niedrig, nicht aber der Umsatz dieser Reaktionen. Bei den niedrigen Temperaturen ist der thermische Zerfall von HO₂NO₂ langsam und es kann sich daher eine vergleichsweise hohe HO₂NO₂-Konzentration aufbauen.

Um den Einfluß der Kohlenwasserstoffkonzentrationen auf die Radikalbilanz zu untersuchen, wurden in einem zweiten Lauf die VOC-Konzentrationen verdoppelt (Lauf B). Dies erhöht die Werte für RO₂ und HO₂, wie erwartet, nur unwesentlich. Durch die Erhöhung des Brennstoffangebotes wird das Verhältnis zwischen RO₂ und OH zwar etwas in Richtung RO₂ verschoben, die OH-Konzentration ist aber im wesentlichen immer noch durch die Bildungsrate und die Verlustreaktion mit NO₂ bestimmt.

Beim Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre entstehen Carbonylverbindungen (s. Kap. 2). Diese können durch Photolyse neue Radikale bilden. In frischen Emissionen

sind diese Abbauprozesse jedoch noch nicht sehr weit fortgeschritten. Größere Mengen von Carbonylen sind aus diesen Prozessen somit nicht zu erwarten. Es ist allerdings bekannt, daß KFZ-Emissionen signifikante Mengen Formaldehyd enthalten (vgl. HARLEY ET AL., 1993). In einem weiteren Modellauf wurde daher eine Formaldehydkonzentration von 10 ppb angenommen (Lauf C). Dies entspricht einem Anteil an den VOC-Emissionen von 6 %, ausgedrückt in ppbC (vgl. HARLEY ET AL., 1993). Diese zusätzliche HO_2 -Quelle schlägt sich in 20 mal höheren HO_2 - und HO_2NO_2 -Konzentrationen nieder. Die OH Konzentration (und damit verbunden auch die von RO_2) steigt nur etwa halb so stark an. Dies liegt an der schnellen Reaktion von OH mit HCHO , die unter diesen Bedingungen fast die gleiche Bedeutung für die Konversion von OH zu HO_2 hat, wie die übrigen Kohlenwasserstoffe zusammen.

Wegen der oben diskutierten Bedeutung von HONO für die Radikalproduktion wurde in einem weiteren Lauf zusätzlich zu den 10 ppb Formaldehyd auch 2 ppb HONO eingegeben (Lauf D). Die Radikalkonzentration erhöht sich dadurch um etwa einen Faktor 3 auf insgesamt 0.9 ppt. Zusammen mit dem Anstieg der HO_2NO_2 -Konzentration ergibt sich ein erwartetes RO_2 -Signal von 1.4 ppt.

Um festzustellen, wie stark eine zusätzliche HO_x -Quelle sein müßte, wurde die Formaldehydkonzentration um einen Faktor 10 erhöht (Lauf E). Mit 100 ppb Formaldehyd ergab sich für das Signal am Radikalverstärker 7 ppt. Dabei lag die HO_2NO_2 -Konzentration bei 1200 ppt. In Lauf F wurde die HONO-Konzentration variiert. Mit 10 ppb HONO, d.h. 5 mal mehr als sich aus den Arbeiten von KESSLER UND PLATT, 1984 für Automobilabgas ergibt, wurde ein Signal von 10 ppt errechnet. Die HO_2NO_2 -Konzentration betrug hier 1800 ppt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die HO_2NO_2 -Interferenz bei allen Modellläufen vergleichbar ist mit dem von den HO_x und RO_2 -Radikalen erzeugten Signal ist. Eine Verdopplung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen hat auf der hier betrachteten kurzen Zeitskala praktisch keinen Einfluß auf die berechneten Radikalkonzentrationen. Der Beitrag der HONO-Photolyse ist bedeutend, reicht allerdings nicht aus, um die gemessenen Werte im Modell zu reproduzieren. Erst mit einer zusätzlichen HO_x -Quelle, deren Stärke mehr als 100 ppb Formaldehyd oder 10 ppb HONO entspricht, lassen sich die Meßwerte erklären.

6.4 Lebensdauer der Radikale

Wie aus Gleichung (6.5) ersichtlich, kann die Radikalkonzentration im pseudostationären Zustand auch durch eine längere chemische Lebenszeit erhöht werden. Die dominierende Verlustreaktion für die Radikale in dem hier betrachteten Regime (40 ppb NO_x) ist die Reaktion mit NO. Eine längere Lebensdauer der organischen Peroxiradikale gegenüber der Verlustreaktion mit NO würde daher die Konzentration dieser Radikale erhöhen. Für eine solche Annahme gibt es verschiedene Anzeichen: Untersuchungen der Reaktion von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ mit NO ergaben eine Abnahme der Reaktionskonstanten mit zunehmender CH_3 -Substitution (PEETERS ET AL., 1992). Die niedrigsten gemessenen Werte der Reaktionskonstanten liegen bei $4.0 \cdot 10^{-12}$ für $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$, d.h. um einen Faktor 2 unter der für HO_2 . MIHELIC ET AL., 1990 fanden in relativ sauberen Luftmassen (ca. 1 ppb NO_x) hohe Radikalkonzentrationen von 450 ppt, die nicht zu einer entsprechenden Ozonproduktion führten. Sie schlossen daraus, daß möglicherweise Peroxiradikale existieren, die eine wesentlich reduzierte Reaktivität gegenüber NO aufweisen.

Eine absolute Obergrenze für die Reaktionskonstante ergibt sich, wenn man in Gl. (6.8) die OH-Produktionsrate als Radikalproduktionsrate einsetzt. Aus 20 ppb NO, 8 ppt RO_2 und einer OH-Bildung von $1.6 \cdot 10^7$ mol/ cm^3s , wie sie aus der Photolyse von 0.6 ppb HONO abgeschätzt werden kann, ergibt sich eine obere Schranke für $k_{6.5}$ von $1.7 \cdot 10^{-13}$ cm^3/mols . Dies ist um einen Faktor 24 langsamer als die langsamste gemessene Reaktionskonstante. Da die Radikale jedoch aus Reaktionen von OH mit den entsprechenden Vorläufer-Kohlenwasserstoffen gebildet werden müssen, konkurriert ihre Bildung mit der Reaktion von OH und NO_2 [R19] und erniedrigt die OH Konzentration. Damit die beiden Reaktionen vergleichbar sind, muss gelten :

$$k_5 \cdot [\text{VOC}] \cong k_{19} \cdot [\text{NO}_2] \quad (6.9)$$

Die Reaktionskonstante für die HNO_3 -Bildung liegt bei $1.6 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ und die NO_2 -Konzentration am 27.11.93 bei 20 ppb. Unter der Annahme einer Reaktivität von $2.6 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, was der Reaktivität von Propen entspricht, ergibt sich eine Konzentration von 12 ppb. Gleichzeitig gilt immer noch die oben angegeben Abschätzung für die Reaktivität des Radikales mit NO, die um einen Faktor 100 unter der hier angenommenen Reaktivität des Kohlenwasserstoffes liegt. Die Summe der am Schauinsland gemessenen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe liegt für den 27.11.93 zwar bei 30 ppb, auf Propen-Aktivität bezogen allerdings nur bei 6 ppb. Selbst unter der Annahme, daß ein Kohlenwasserstoff mit OH mit einer Konstanten von $1 \cdot 10^{-10}$ cm^3/mols reagieren würde, was nahe an der Obergrenze des gaskinetisch möglichen läge, benötigte man noch eine Konzentration von 3 ppb.

Da MIHELIC ET AL., 1990, von relativ hohen RO_2 -Konzentrationen (mehrere hundert ppt) berichten, wäre es denkbar, daß die Radikale schon in der Luftmasse vorhanden waren, bevor diese kurz vor Erreichen der Meßstation mit hohen NO_x -Konzentrationen beladen wurde. Dann müsste ihre Lebensdauer wenigstens in der Größenordnung der Transportzeit der Emissionen zum Turm liegen, also bei ca. 20 Minuten. Für die Reaktionskonstante mit NO ergibt sich bei 20 ppb NO dann ein Wert von $k_{6.5} = 1.7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies liegt um einen Faktor 2300 unter der niedrigsten bislang für diese Reaktion gemessenen Reaktionskonstanten.

Eine zusätzliche Einschränkung für diese Erklärungsmöglichkeit ergibt sich aus dem Nachweisverfahren. Reaktion (R8a), die in der Atmosphäre die Konzentration von RO_2 begrenzt, ist auch der erste Schritt beim Nachweis der Radikale im Verstärker. Eine langsamere Reaktionskonstante hat also Auswirkungen auf die Nachweiswahrscheinlichkeit. Diese Auswirkungen können wie folgt abgeschätzt werden:

Für die Umsetzung der Radikale im Verstärker gilt:

$$\frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = k_{8a} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}]^v \quad (6.10)$$

$[\text{NO}]^v$ ist die NO-Konzentration im Verstärker.

Integration ergibt für die Konzentration der Radikale hinter der Reaktionszone, die nicht mehr zum Nachweis gelangen:

$$[\text{RO}_2]^R = [\text{RO}_2]^A \cdot e^{-k_{8a} [\text{NO}]^v \cdot t} \quad (6.11)$$

mit: $[\text{RO}_2]^A$ = Radikalkonzentration in der Atmosphäre,

$[\text{RO}_2]^R$ = Radikalkonzentration am Ende der Reaktionszeit und

t = Reaktionszeit

Durch Einsetzen von Gleichung (6.8) folgt für die umgesetzten Radikale:

$$[\text{RO}_2]^A - [\text{RO}_2]^R = \frac{P_{\text{RO}_2}}{[\text{NO}]^A \cdot k_{8a}} \cdot (1 - e^{-[\text{NO}]^v \cdot k_{8a} \cdot t}) \quad (6.12)$$

Im Grenzwert für kleine Exponenten, also kleine Reaktionskonstanten und kurze Reaktionszeiten, kann die Exponentialfunktion entwickelt werden. Dies führt zu folgendem Ausdruck für das Signal am Radikalverstärker:

$$S = [\text{RO}_2]^A - [\text{RO}_2]^R = \frac{P_{\text{RO}_2} \cdot [\text{NO}]^V \cdot k_{\text{sa}} \cdot t}{[\text{NO}]^A \cdot k_{\text{sa}}} = \frac{P_{\text{RO}_2} \cdot [\text{NO}]^V \cdot t}{[\text{NO}]^A} \quad (6.13)$$

Die Funktion ist in Abb. 6.9 dargestellt. Das Meßsignal zeigt für kleine Reaktionskonstanten ein Sättigungsverhalten, d.h. es wird unabhängig von der Reaktionskonstante. Der Grenzwert des Signals hängt neben der Radikalproduktion und der Aufenthaltszeit im Verstärker nur vom Verhältnis der NO-Konzentrationen im Verstärker und in der Außenluft ab. Die Reaktionskonstante beeinflusst diesen Wert nicht.

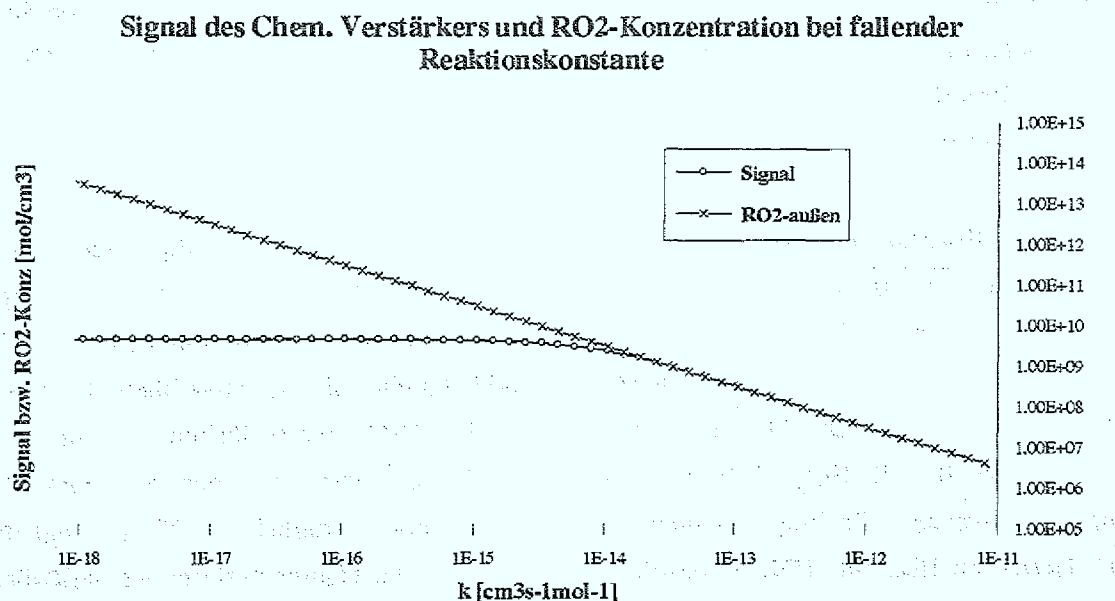


Abb. 6.9: Verhalten des chemischen Verstärkers und der Radikalkonzentration bei abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit der Radikale mit NO. Die Werte wurden berechnet für eine atmosphärische NO-Konzentration von 20 ppb und eine OH-Produktion von $1.6 \cdot 10^7 \text{ mol/s}$. Das Signal S des Verstärkers (vgl. Gl 6.13) geht in Sättigung, wogegen die Radikalkonzentration in der Außenluft ansteigt.

Interessant ist hierbei das Phänomen, daß die Dynamik des Radikalverstärkers mit abnehmender Reaktivität der Radikale abnimmt. Bei Reaktionskonstanten oberhalb von $2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ macht sich dies allerdings noch nicht bemerkbar.

6.5 Abschätzung möglicher Interferenzen bei der Radikalmessung:

Der Zerfall von RO_2 -Speichersubstanzen wie PAN und HO_2NO_2 im Verstärker führt zu einer artefiziellen Erhöhung der gemessenen RO_2 -Konzentration. Wie in Kapitel 3 erläutert, wird der Einfluß solcher Zerfallsreaktionen durch die Zugabe von CO im OFF-Mode am Ende des Reaktionsrohres minimiert: Alle Zerfälle, die hinter diesem Punkt stattfinden, wirken sich auf das Untergrundsignal aus und gehen daher nicht in das RO_2 -Signal ein. Es können nur solche Zerfälle einen Einfluß auf das modulierte Signal haben, die vor dem zweiten CO-Zugabepunkt stattfinden, das heißt innerhalb der Reaktionszeit von 1.5 sec.

Die Zerfallskonstante von PAN bei -5°C ist $3.21 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, was einer Lebensdauer von 86.5 h entspricht. Für ein Interferenzsignal entsprechend einem ppt RO_2 wären somit ca. 400 ppb PAN erforderlich. Aus der Differenz von NO_y^* und NO_x kann die maximal mögliche PAN-Konzentration aber auf 2 ppb abgeschätzt werden.

Die Zerfallskonstante von HO_2NO_2 bei -5°C beträgt $1.95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, die entsprechende Lebensdauer beträgt ca. 500 Sekunden. Um ein Interferenzsignal von 10 ppt zu erzeugen, wären ca. 3.5 ppb HO_2NO_2 erforderlich. Eine derart hohe Konzentration läßt sich allerdings im Modell nur mit einer noch stärkeren Radikalquelle als in Modelllauf E bzw. F angenommen, erklären. Da HO_2NO_2 ebenso wie HNO_3 wasserlöslich ist, kann eine Obergrenze für die HO_2NO_2 -Konzentration aus der Differenz zwischen NO_y und NO_y^* bestimmt werden. Sie liegt fast immer unterhalb 0.5 ppb. Lediglich am 27. 11 liegt diese Differenz, im Bild mit "HNO3" bezeichnet, bei 3 ppb. Der Hauptanteil des wasserlöslichen NO_y sollte allerdings von HNO_3 gebildet werden, das im Gegensatz zu HO_2NO_2 thermisch stabil ist. Eine hohe Konzentration von HO_2NO_2 ist jedoch nur durch eine hohe Produktionsrate, also eine gleichzeitig hohe Konzentration von HO_2 erklärbar. Dies wird auch in den Modellrechnungen sichtbar: je höher die berechnete HO_2 -Konzentration, desto höher die Konzentration von HO_2NO_2 . Der Zerfall von HO_2NO_2 könnte demnach eine bedeutende Interferenz für die Messungen liefern und möglicherweise einen Teil der beobachteten Signale am 27.11.93 erklären, jedoch auch dies nur unter der Annahme vergleichsweise hoher HO_2 -Konzentrationen.

6.6 Veränderung der Kettenlänge

Die Eichung des chemischen Verstärkers wurden nicht im Freien, sondern im Dachgeschoß des Turmes durchgeführt. Der Temperaturunterschied zwischen Messung und Eichung betrug deshalb bis zu 20 °C. Die Kettenfortpflanzungsreaktionen sollten durch diesen Temperaturunterschied nicht wesentlich beeinflusst werden (CANTRELL, 1993a). Die Kettenlänge wurde bei den Eichungen zu 84 bestimmt. Aus den Modellrechnungen zum chemischen Verstärker (s. Kap. 2) ergibt sich, daß so geringe Kettenlängen nur unter Einbeziehung von Wandreaktionen erklärbar sind. Eine Verringerung der Wandrekombinationsrate aufgrund von Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit führte dann zu einer Verlängerung der Kettenlänge.

Am 27.11. lag die Außentemperatur -5°C und es wäre denkbar, daß das Reaktionsrohr des chemischen Verstärkers innen mit einer Eisschicht belegt war. Würde dadurch der Wandrekombinationskoeffizient gegenüber dem Zustand bei der Eichung im Labor wesentlich herabgesetzt, so daß Wandreaktionen bei der eigentlichen Messung in der Atmosphäre keinen Einfluß auf die Kettenlänge hätten, so ergäbe sich unter den gewählten Bedingungen eine maximale Kettenlänge von 600 (ASCHMUTAT, 1991). Diese liegt um einen Faktor 7 über der mittleren Kettenlänge von 84, mit der die Radikalkonzentrationen berechnet wurden. Berücksichtigt man diesen Faktor bei der Auswertung, so ergibt sich für die Mittagszeit eine gemessene RO_2 -Konzentration von 1.4 ppt. Wie oben gezeigt, ist dieses Signal noch ohne unrealistische Annahmen bezüglich der Lebenszeit der Radikale erklärbar, wenn man annimmt, daß die OH-Produktion im wesentlichen durch Photolyse von HONO erfolgt. Der Beweis für eine solche Änderung der Wandbeschaffenheit muß noch durch Labormessungen erbracht werden, was in der zur Verfügung stehenden Zeit jedoch nicht mehr möglich war.

6.7 Mögliche Interferenz des Verstärkers durch eine Reaktion mit CO

Das Verhältnis der NO-Konzentration im Verstärker zur NO-Konzentration in der Atmosphäre liegt in der stark verschmutzten Luftmasse vom 27.11. bei 250. Das Verhältnis der CO-Konzentration im Verstärker zur CO-Konzentration in der Atmosphäre liegt im Vergleich bei 10^5 . Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit eine Interferenz, die auf der Reaktion einer Spezies X mit CO basiert, ausgeschlossen werden kann. Da die CO-Konzentration im Verstärker sehr hoch ist (10 %), können Reaktionen einer Spezies mit CO zum Tragen kommen, die unter atmosphärischen Bedingungen keine Rolle spielen.

Aus den vorliegenden Radikalmessungen können folgende Bedingungen für die Spezies X abgeleitet werden:

1. In Folge der Reaktion $X + CO$ muß ein Zwischenprodukt entstehen, das im chemischen Verstärker in HO_2 umgewandelt wird.
2. Da die beobachteten Meßsignale einen Tagesgang zeigen, der mit dem der Strahlung korreliert ist, muß X photochemischen Ursprungs sein.
3. Da das Signal nachts in der Regel unter die Nachweisgrenze sinkt, muß die atmosphärische Lebensdauer von X oder seinen Vorläufern kleiner als ca. 1 h sein.

Es ist zwar keine Verbindung bekannt, die diese Bedingungen erfüllt, trotzdem soll diese Möglichkeit anhand eines Beispiels kurz diskutiert werden. In einer hypothetischen Reaktion von CO mit HCHO bildet sich HCO [R38]. Dieses reagiert mit Sauerstoff zu HO_2 und CO [R14]:



Die Verwendung von HCHO als Beispiel soll nicht den Gedanken erwecken, daß dies tatsächlich als reale Möglichkeit angesehen wird. Die folgende Argumentation soll nur die grundsätzliche Problematik einer langsamen Interferenzreaktion beleuchten. Das Beispiel Formaldehyd wurde dabei nur willkürlich gewählt.

Die Reaktionskonstante für Reaktion [R14] liegt bei $5.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 20 % führt dies zu einer Lebensdauer von 10^{-7} Sekunden für das HCO-Radikal. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre also Reaktion [R38]. Der Umsatz, den diese Reaktion liefert, berechnet sich zu:

$$P_{HO_2} = k_{38} \cdot [CO] \cdot [HCHO] \quad (6.14)$$

Die HO₂-Produktion aus dieser Reaktion müsste innerhalb der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit von 1.5 s ein Signal von ca. 8 ppt liefern, um die Messungen zu begründen. Wegen der Zeitverzögerung durch die Verstärkungsreaktionen müsste die Produktionsrate bei ca. 10 ppt/s liegen. Damit kann eine untere Grenze für die Reaktionskonstante abgeschätzt werden:

$$k_{38} \geq \frac{P_{\text{HO}_2}}{[\text{CO}] \cdot [\text{HCHO}]} = \frac{2.3 \cdot 10^8}{2.3 \cdot 10^{18} \cdot 2.3 \cdot 10^{11}} \cong 4 \cdot 10^{-22} [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (6.15)$$

Um aus 10 ppb Formaldehyd, wie oben abgeschätzt, und 10 % CO eine HO₂-Produktion von $2.4 \cdot 10^8 \text{ mol/cm}^3 \text{s}$ zu erhalten, muß die Reaktionskonstante k_{38} über $4 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ liegen. Diese Geschwindigkeitskonstante ist in der Tat so langsam, daß die Reaktion in laborkinetischen Experimenten wahrscheinlich nicht bemerkt würde. Auch auf die atmosphärische Verweilzeit von HCHO oder CO hätte die Reaktion keine Auswirkung. Es gilt für τ_{HCHO} bei einer angenommenen CO Konzentration von 400 ppb:

$$\tau_{\text{HCHO}} = \frac{1}{k_{38} \cdot [\text{CO}]} \cong \frac{1}{4 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{13}} = 2.5 \cdot 10^8 \text{ Sekunden} \quad (6.16)$$

Dies entspräche einer atmosphärischen Lebensdauer von 8 Jahren. Die Lebensdauer von Formaldehyd in der Atmosphäre liegt aber, bedingt durch Photolyse und Reaktion mit OH, bei wenigen Tagen.

Entsprechend gilt für die Lebensdauer von CO in Anwesenheit von 10 ppb HCHO:

$$\tau_{\text{CO}} = \frac{1}{k_{38} \cdot [\text{HCHO}]} \cong \frac{1}{4 \cdot 10^{-22} \cdot 2.4 \cdot 10^{11}} \cong 10^{10} \text{ Sekunden} \quad (6.17)$$

Dies entspricht einer atmosphärischen Lebensdauer von ca 300 Jahren. Die Lebensdauer von CO in der Atmosphäre ist durch die Reaktion mit OH bestimmt. Sie liegt bei ca. zwei Monaten (VOLZ ET AL., 1981).

Wie bereits oben angedeutet, ist die Reaktion von Formaldehyd mit CO jedoch bereits aus energetischen Gründen extrem unwahrscheinlich:

Die freie Gibbs'sche Energie $\Delta_f G^0$ von Formaldehyd beträgt bei 298.15 K -110 kJ/mol, $\Delta_f G^0$ von Kohlenmonoxid -137 kJ/mol und $\Delta_f G^0$ des Formylradikals +28 kJ/mol (alle Angaben aus CHASE ET AL., 1985). Damit ergibt sich für die Reaktion R39 eine aufzubringende Energie von 302 kJ/mol. Da nicht angenommen werden kann, daß das verwendete CO sich in einem angeregten Zustand befindet, muß die gesamte Energie vom Formaldehyd aufgebracht

werden. Die Energie von 302 kJ/mol entspricht einer Anregung von 3.1 eV/Molekül. Die Abstraktionsenergie $\Delta_a H^0$, die benötigt wird, um von Formaldehyd ein H-Atom zu abstrahieren (was direkt zur Bildung des Formylradikals führt), wird von CHASE ET AL. 1985 mit 323-382 kJ/mol angegeben, wobei sie den höheren Wert als wahrscheinlicher bezeichnen. Dieser entspricht einer Energie von 3.9 eV/Molekül. Zum Vergleich: die mittlere thermische Translationsenergie kT eines Moleküls bei Raumtemperatur beträgt 0.025 eV. Die Reaktion ist also mit ziemlicher Sicherheit auszuschliessen.

7 Zusammenfassung

Zur Messung atmosphärischer Konzentrationen von Peroxiradikalen wurden ein chemischer Verstärker sowie eine Eichquelle aufgebaut. Die HO_2 -Quelle beruht auf der Photolyse von H_2O bei 185 nm zur Bildung von HO_2 -Radikalen sowie der Photolyse von O_2 bei derselben Wellenlänge, um eine Referenz-Ozonkonzentration zu produzieren. Sie wurde mit der Methode der Matrix-Isolation mit anschliessender Elektronenspinresonanz (MIESR) vermessen. Der Vergleich der gemessenen mit den theoretisch erwarteten Konzentrationen ergab eine Steigung von 0.5.

Der chemische Verstärker wurde im Winter 1993 zur Messung von Peroxiradikalen auf dem Schauinsland verwendet. Eine interessante Beobachtung dabei war die Gegenwart von bis zu 10 ppt Radikalen in vergleichsweise stark belasteten Luftmassen (ca 40 ppb NO_x). Dies steht im Widerspruch zu den bisher gängigen Vorstellungen über die Radikalchemie. Mit einem chemischen Modell wurden die RO_2 -Konzentrationen aus den gleichzeitig gemessenen Konzentrationen von NO_x , O_3 und C_2 - C_6 -Kohlenwasserstoffen berechnet. Selbst unter Berücksichtigung des Zerfalls von HO_2NO_2 , der unter den vorliegenden Bedingungen eine bedeutende Interferenz darstellt, konnten die gemessenen Werte im Modell nur durch Einführung einer starken Radikalquelle, entsprechend 100 ppb Formaldehyd oder 10 ppb salpetriger Säure, reproduziert werden. Eine andere mögliche Erklärung wäre eine erheblich längere Lebensdauer organischer Peroxiradikale gegenüber der Reaktion mit NO (von mindestens einem Faktor 2300). Dies erscheint jedoch unwahrscheinlich.

Literaturliste

Aschmutat, U., 1991

Bau und Erprobung eines chemischen Verstärkers

Diplomarbeit Bergische Universität-GHS-Wuppertal

Aschmutat, U., 1994

Photolyse von Wasserdampf/Luft-Gemischen bei 185 nm in einem Strömungsrohr zur Kalibration troposphärischer OH-/ HO₂-Meßverfahren

Dissertation, Universität Köln

Atkinson, R., S.M. Aschmann, W.P.L. Carter, A.M. Winer and J.N Pitts,jr. 1982

Alkyl Nitrate Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₂-C₈ Alkanes

J. Phys. Chem., 86, 4563-4569

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr and J. Troe, 1992

Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV

Atmos. Environ. 26A, No.7, 1187-1230

Baulch, D.L., R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe, 1982

Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement I

J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 11 , No.2, 327-496

Bollinger, M.J., R.E. Sievers, D.W. Fahey, F.C. Fehsenfeld, 1983

Conversion of Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, and n-Propyl Nitrate to Nitric Oxide by gold-catalysed reaction with Carbon Monoxide

Anal. Chem. 55, 1980-1986

Cantrell, C.A. und D.H. Stedman, 1982

A Possible Technique for the Measurements of Atmospheric Peroxy Radicals

Geophys. Res. Lett., Vol. 9,846-849

Cantrell, C.A., D.H. Stedman, G.J Wendel, 1984

Measurement of Atmospheric Peroxy Radicals by Chemical Amplification

Anal. Chem. 56, 1496-1502

Cantrell, C.A., R.E. Shetter, J.A. Lind, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, D.D. Parrish, F.C.

Fehsenfeld, M.P. Buhr, M. Trainer, 1993a

An Improved Chemical Amplifier Technique for Peroxy Radical Measurements

J. Geophys. Res. 98, 2897-2909

Cantrell, C.A., R.E. Shetter, J.A. Lind, J.G. Calvert, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld,
P.D. Goldan, W. Kuster, E.J. Williams, H.H. Westberg, G. Allwine, R. Martin, 1993b
Peroxy radicals as measured in ROSE and Estimated from Photostationary State Deviations
J. Geophys. Res., 98, 18335-18367

Carter, W.P.L., 1990
A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds
Atmos. Environ., 24A, 481-518

Chameides, W.L. and J.C.G. Walker, 1973
A Photochemical Theory of Tropospheric Ozone
J. Geophys. Res. 78, 8751-8760

Chase, M.W. jr., C.A. Davies, J.R. Downey jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald and A.N.
Syverud, 1985
JANAF Thermochemical Tables, Third Edition
J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 14, Supplement No.1

Crutzen, P.J., 1974,
Tellus 26, 47-57

Crutzen, P.J., 1979
The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere
Ann. Rev. Earth. Pla. Sci. 7, 443-472

Danielsen, E.F. and V.A. Mohnen, 1977
Project Dustorm report: Ozone Transport, in Situ Measurements, and Meteorological
Analyses of Tropopause Folding
J. Geophys. Res. 82, 5867-5877

Darnall, K.R., W.P.L. Carter, A.M. Winer, A.C. Lloyd, J.N. Pitts jr., 1976
Importance of RO₂ + NO in Alkyl Nitrate Formation from C₄-C₆ Alkane Photooxidations
under Simulated Atmospheric Conditions
J. Phys. Chem., 80, 1948-1950

Drummond, J.F., A. Volz and D.H. Ehhalt, 1985
An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements
J. Atmos. Chem., 287-306

Ehhalt, D. H., H.-P. Dorn and D. Poppe, 1991
The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere
Proc. Royal Soc. Edinburgh, 97 B, 17-34

Fahey, D.W., C.S. Eubank, G. Hübler and F.C. Fehsenfeld, 1985

Evaluation of a Catalytic Reduction Technique for the Measurement of Total Reactive Odd-Nitrogen NO_y in the Atmosphere

J. Atmos. Chem., 3, 435-468

Felton, C.C., J.C. Sheppard and M.C. Campbell, 1988

Measurements of the diurnal OH cycle by a ^{14}C -tracer-method

Nature 335, 53

Finnlayson-Pitts, B.J., and J.N. Pitts Jr., 1986

Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental Techniques

A Wiley Interscience Publication

John Wiley and Sons

ISBN 0-471-88227-5

Finnlayson-Pitts, B.J., and J. N. Pitts Jr., 1993

Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone formation: Scientific and Regulatory Implications

Air & Waste 43, 1091-1100

Flocke, F. 1992

Messungen von Alkylnitrat $\text{C}_1\text{-C}_8$ am Schauinsland im Schwarzwald. Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen Ozonproduktion

Diss. Wuppertal

Geiß, H. und A. Volz-Thomas (Hrsg.), 1992

Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport

Berichte des Forschungszentrums Jülich 2764

ISSN 0944-2952

Gerbig, C., Pers. Mitteilung, 1993

Hameed, S., J.P. Pinto, R.W. Stewart, 1979

Sensitivity of the predicted CO-OH-CH_4 Perturbation to Tropospheric NO_x Concentrations

J. Geophys. Res., 84, C2, 763-768

Hard, T.M., R.J. O'Brien, C.Y. Chan and A.A. Merhrabzadeh, 1984

Tropospheric free radical determination by FAGE

Environ. Sci. Technol. 18, 768-777

Hard, T.M., C.Y. Chan, A.A. Merhrabzadeh and R.J. O'Brien, 1992
Diurnal HO₂ Cycles at Clean Air and Urban Sites in the Troposphere
J. Geophys. Res., 97, 9785-9794

Harley, R.A., A.G. Russell and G.R. Cass, 1993
Mathematical Modelling of the Concentrations of Volatile Organic Compounds: Model
Performance Using a Lumped Chemical Mechanism
Environ. Sci. Technol., 27, 1638-1649

Hastie, D.R., M. Weissenmayer, J.P. Burrows, G.W. Harris, 1991
Calibrated Chemical Amplifier for Atmospheric RO_x Measurements
Anal. Chem. 63, 2048-2057

Hofzumahaus, A., F. Holland, 1993
Laser-Induced fluorescence-based detection scheme for measurements of tropospheric OH
using 308 nm excitation at low pressure
SPIE 1715, Optical methods in atmospheric chemistry, 163

Holland, F., U. Aschmutat, M. Hessling, A. Hofzumahaus, 1994
In-Situ-Measurement of Tropospheric OH and HO₂ Radicals by Laser-Induced
Fluorescence
American Meteorological Society (pub): Conference on Atmospheric Chemistry, Jan 23-28,
Nashville, TN, 132-135

Joseph, J.D., J. Wiscombe and J.A. Weinman, 1976
The delta Eddington approximation for radiative flux transfer
J. Atmos. Sci. 33, 2452-2459

Kelly, T. J., D. H. Stedman, J. A. Ritter, and R. B. Harvey, 1980
Measurements of Oxides of Nitrogen and Nitric acid in clean Air
J. Geophys. Res., 85, 7417-7425

Kelly, T.J., C.W. Spicer, G.F. Ward, 1990
An assessment of the Luminol Chemiluminescence Technique for Measurement of NO₂ in
ambient Air
Atmos. Environ., 24A, 2397-2403

Kessler, C., and U. Platt, 1984
Nitrous Acid in Polluted Air Masses - Sources and Formation Pathways
In: Proc. 3rd Symposium on the Physico-Chem. Behaviour of Atm. Pollut., Varese, Italy

- Komhyr, W.D., 1969
Electrochemical concentration cells for gas analysis
Ann. Géophys., t. 25, fasc.1, 1969, p. 203 à 210
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy and M.B. McElroy, 1981
Tropospheric Chemistry; A Global Perspective
J. Geophys. Res., 86, 7210-7254
- Leighton, P.A., 1961
Photochemistry of Air Pollution
Academic Press, San Diego, Calif.
- Madronich, S. 1987a
Intercomparison of NO₂ Photodissociation and U.V. Radiometer Measurements
Atmos. Env., 21, 569-578
- Madronich, S. 1987b
Photodissociation in the Atmosphere: I. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds
JGR 92, 9740-9752
- Maeda, Y., K. Aoki, M. Munemori, 1980
Chemiluminescence method for the Determination of Nitrogen Dioxide
Anal.Chem. 52, 307-311
- Mihelcic, D. and A. Volz-Thomas, 1993
The Ratio of Hydroperoxy to Organic Peroxy Radicals: Direct Measurements by Matrix Isolation/ESR Spectroscopy
EOS 74 (43), 167
- Mihelcic, D., P. Müsgen and D.H. Ehhalt, 1985
An improved method of measuring tropospheric NO₂ and RO₂ by matrix isolation and electron spin resonance
J. Atmos. Chem. 3, 341-361
- Mihelcic, D., A. Volz-Thomas, H.W. Pätz, D. Kley, M. Mihelcic, 1990
Numerical Analysis of ESR Spectra from Atmospheric Samples
J. Atmos. Chem. 11, 271-297

Parrish, D. D., M. Trainer, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hübler, C. S. Eubanks, S. C. Liu, P. C. Murphy, D. L. Albritton, and F. C. Fehsenfeld, 1986
Measurements of the $\text{NO}_x\text{-O}_3$ -Photostationary State at Niwot Ridge, Colorado
J. Geophys. Res., 91, 5361-5370

Peeters, J., J. Vertommen und I. Langhans, 1992
Rate Constants of the Reactions of CF_3O_2 , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ and $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ with NO
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96, No. 3, 431-436

Pulm, F, 1992
Zirkulardichroismus- Messungen am Carbonylchromophor in Campherverbindungen mit
Synchrotronstrahlung
Diplomarbeit Universität Bonn
ISSN-0172-8741

Rabe, R. und C-J. Richter, 1993
Vegetationsgefährdende Ozonbelastungen in der Bundesrepublik Deutschland
Staub-Reinhaltung der Luft (Air Quality control) 53, 285-291

Ridley, B. et al. 1992
Measurements and Model Simulations of the Photostationary State during the Mauna Loa
Observatory Photochemistry Experiment: Implications for Radical Concentrations and
Ozone Production and Loss Rates
J. Geophys. Res. 10, 10,375-10,388

Schultz, M., Pers. Mitteilung, 1994

Schultz, M., M. Heitlinger, D. Mihelcic and A.Volz-Thomas, 1995,
A Calibration Source for Peroxy Radicals with Built-in Actinometry Using H_2O and O_2
Photolysis
Paper No. JGRd-3146, J. Geophys. Res., in print

Stockwell, W.R., D. Kley, 1994
The Euro-RADM -mechanism
A gas-phase chemical mechanism for European air quality studies
Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2868
ISSN 0944-2952

Stockwell, W.R., P. Middleton, J.S. Chang and X. Tang, 1990
The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air
quality modeling
J. Geophys. Res., 95, 16343-16367

Stoffel, T., 1990

Messung von Peroxiradikalen durch chemische Verstärkung

Diplomarbeit, Universität Bonn

Tuazon, E.C, W.P.L.Carter, and R.Atkinson, 1991

Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate and reactions of acetyl peroxy radicals with NO and NO₂ over the temperature range 283-313 K

J. Phys. Chem., 95, 2434-2437

Volz, A., D.H. Ehhalt and R.G. Derwent, 1981

Seasonal and Latitudinal variations of ¹⁴CO and the Tropospheric Concentration of OH Radicals

J. Geophys. Res., 86, 5163-5171

Volz, A., D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat, H. Geiss and D.Kley, 1988

Ozone Production in the Black Forest: Direct Measurements of RO₂, NO_x and Other Relevant Parameters

in: Isaksen, I.S.A. (ed.), Tropospheric Ozone, 293-303

Volz-Thomas, A., H.G.J. Smit, D. Kley, U. Aschmutat, H.J. Buers, F. Flocke, H.J. Garthe, H. Geiß, S. Gilge, T. Heil, N. Houben, D. Klemp, H. Loup, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat, W. Sträter, Y. Su, 1990

Local and Regional Ozone Production: Chemistry and Transport

Eurotrac Annual Report, Part 9: TOR

Washida, N., Y. Mori and I. Tanaka, 1972

Quuantum Yield of Ozone Formation from Photolysis of the Oxygen Molecule at 1849 and 1931 Å

J. Chem. Physics, 54, 1119-1122

Wendel, G.J., D.H. Stedman, C.A. Cantrell, 1983

Luminol-based Nitrogen Dioxide Detector

Anal.Chem. 55, 937-940

Anhang I: Verwendete Reaktionen

Die aufgeführten Reaktionskonstanten stammen aus Atkinson 1992. Die Konstanten sind angegeben für 298 Kelvin und 1013 Hektopascal. Die Einheit ist jeweils $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Unimolekulare Zerfallsreaktionen sind in s^{-1} angegeben und mit einem * gekennzeichnet. Bei der mit ++ gekennzeichneten Reaktion von organischen Peroxiradikalen mit NO zu Alkoxiradikalen und NO_2 wurde von Cantrell et al., 1993, für alle organischen Peroxiradikale die gleiche (unten angegebene) Reaktionskonstante gewählt, und zwar die aus der Reaktion des Methylperoxiradikals mit NO. Die verschiedenen Autoren sind wie folgt abgekürzt: CANTRELL 1984: C₈₄, ASCHMUTAT 1991: A, HASTIE 1991: H und CANTRELL 1993: C₉₃

Reaktion:	Autoren:	Konstante:
$\text{RO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{RONO}_2$		
$\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	C ₈₄ A H C ₉₃	$8.3 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	C ₈₄ A H C ₉₃	$2.4 \cdot 10^{-13}$
$\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}$	C ₈₄ A H C ₉₃	$1.85 \cdot 10^{-11}$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	C ₈₄ A H C ₉₃	$1.6 \cdot 10^{-12}$
$\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2$	C ₈₄ A H C ₉₃	$1.55 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	A H C ₉₃	$6.7 \cdot 10^{-14}$
$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	A H C ₉₃	$6.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	A H C ₉₃	$2.0 \cdot 10^{-15}$
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	A H C ₉₃	$1.8 \cdot 10^{-14}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	A H C ₉₃	$1.1 \cdot 10^{-10}$
$\text{HO}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	A H C ₉₃	0.325^*
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2\text{NO}_2$	A H C ₉₃	$4.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	H C ₉₃	$7.6 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{HNO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	H C ₉₃	$5.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{HONO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	H C ₉₃	$4.9 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	H C ₉₃	$3.7 \cdot 10^{-48}$
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	H C ₉₃	$3.2 \cdot 10^{-17}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	H C ₉₃	$2.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	H C ₉₃	$1.9 \cdot 10^{-15}$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	H C ₉₃	$1.7 \cdot 10^{-12}$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	H C ₉₃	$1.3 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	H	$9.6 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	H	$8.0 \cdot 10^{-14}$

$\text{OH} + \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	H	$7.0 \cdot 10^{-15}$
$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	H	$6.9 \cdot 10^{-2*}$
$\text{HCO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	H	$5.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	H	$5.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	H	$5.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{NO}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	H	4.5^*
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{NO}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3$	H	$4.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{NO}_4$	H	$4.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOCH}_3 + \text{O}_2$	H	$3.0 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	H	$2.5 \cdot 10^{-13}$
$\text{OH} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	H	$2.3 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{O}_2$	H	$2.2 \cdot 10^{-12}$
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2\text{O}_5$	H	$2.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2$	H	$2.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	H	$1.9 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{M}} 2 \text{CH}_3 + 2 \text{CO}_2$	H	$1.6 \cdot 10^{-11}$
$\text{OH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	H	$1.5 \cdot 10^{-13}$
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	H	$1.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{RO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{RO} + \text{NO}_2 \leftrightarrow$	$\text{C}_{93} \leftrightarrow$	$7.7 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	C_{93}	$8 \cdot 10^{-15}$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{Produkte}$	C_{93}	$8 \cdot 10^{-15}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HO}_2$	C_{93}	$7.5 \cdot 10^{-15}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$	C_{93}	$7.3 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$	C_{93}	$7.2 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{ONO}_2$	C_{93}	$4.5 \cdot 10^{-13}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}_2$	C_{93}	3500^*
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} (\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$	C_{93}	$3.7 \cdot 10^{-13}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} (\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$	C_{93}	$3.6 \cdot 10^{-11}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} (\text{CH}_3)_3\text{CONO}$	C_{93}	$3.6 \cdot 10^{-11}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} (\text{CH}_3)_3\text{CONO}_2$	C_{93}	$2.1 \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{ONO}$	C_{93}	$2.1 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$	C_{93}	$2.1 \cdot 10^{-11}$
$\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{O}_3$		$5.7 \cdot 10^{-34}$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{OH}$		$2.2 \cdot 10^{-10}$
$\text{R-H} + \text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$		

Anhang II: Konzentrationen für die Modellrechnungen

Spezies	EURORADM -Name	Startwert für Lauf A [ppb]
NO ₂	NO2	5
NO	NO	35
O ₃	O3	40
O ₂	O2	209·10 ⁶
H ₂ O ₂	H2O2	2
CO	CO	1000
CO ₂	CO2	330·10 ³
N ₂	N2	781·10 ⁶
H ₂ O	H2O	4500·10 ³
Methan	CH4	1703
Ethan	ETH	4.76
Propan	PRO	2.67
Butan	BTN	1.86
Isobutan	BTI	1.09
Pentan	PTN	0.83
Isopentan	PTI	1.81
Acetylen	ACT	4.73
Ethen	ETE	5.08
Propen	PRE	0.81
1-Buten	BTE	0.21
Toluol	TOL	3.9
Xylol	XYL	1.8

Danksagung

Die Autoren danken F. Flocke, S. Gilge, D. Klemp, F. Kramp und U. Platt für ständige Hilfsbereitschaft und viele fruchtbare Diskussionen, sowie für die Auswertung der Kohlenwasserstoffdaten, S. Madronich für die Überlassung eines Modells zur Berechnung von Photolyseraten, sowie A. Lerner für die Berechnung der Photolyseraten.

Außerdem danken wir N. Houben, W. Sträter und den Werkstätten des ICG für ihre tatkräftige technische Unterstützung.

Die Arbeit wurde im Rahmen des EUROTRAC-Projektes TOR durchgeführt und teilweise durch eine Bundeszuwendung gefördert (Vorhaben 07 EU 723)

Jül-3047
März 1995
ISSN 0944-2952