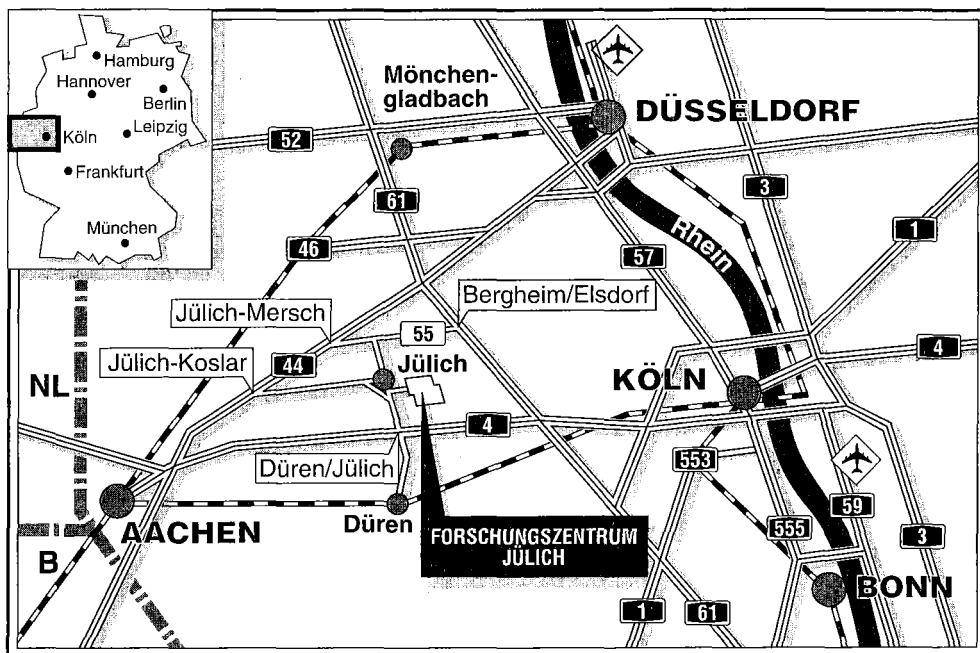


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:  
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Ein chemisches Aktinometer zur  
Kalibrierung photoelektrischer Detektoren  
zur Messung von  $j\text{NO}_2$**

Martin Schultz    Norbert Houben    Djuro Mihelcic  
Hans-Werner Pätz    Andreas Volz-Thomas



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3135**

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3135

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Ein chemisches Aktinometer zur  
Kalibrierung photoelektrischer Detektoren  
zur Messung von  $\text{jNO}_2$**

Martin Schultz    Norbert Houben    Djuro Mihelcic  
Hans-Werner Pätz    Andreas Volz-Thomas

## Abstract

The photolysis frequency of  $\text{NO}_2$  is a key parameter in tropospheric ozone production. Accurate measurements are needed in order to simulate the chemistry in the atmosphere and to predict the rate of photochemical ozone formation. Because of the easiness with which they are handled, photoelectric detectors using a filter combination that matches the spectral sensitivity of  $\text{NO}_2$  are widely used in field measurements to determine  $j\text{NO}_2$  (cf. [VOLZ-THOMAS ET AL., 1995]). However, these instruments require an absolute calibration which can best be done with chemical actinometry. The chemical actinometer that has been built in our institute consists of a cylindrical quartz vessel and is operated as a static reactor. Purified  $\text{NO}_2$  is filled into the quartz tube at a pressure around 1 mbar. The  $\text{NO}_2$  concentration is continuously monitored by measuring its absorption at 486 nm. Between two measuring cycles the system is evacuated to approximately  $10^{-3}$  mbar. Since the pressure of the gas is measured before and after each measurement, impurities of the  $\text{NO}_2$  can easily be detected and the stoichiometry of the photolysis reaction can be checked.

In this report the set-up of our actinometer is described, and potential errors are investigated. Taking into account the uncertainties of the kinetic parameters of the reactions involved and of minor geometric corrections that have to be performed, the accuracy of actinometric measurements is estimated to  $\pm 4.5\%$ . The precision is 4% as is demonstrated with a series of measurements performed in Jülich on July, 31<sup>st</sup>, 1995. The precision of the measurements should be improved when using a better stabilized light source and a data acquisition with higher resolution.

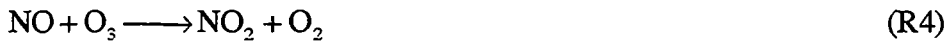
## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Methoden zur Messung von <math>\text{jNO}_2</math></b>	<b>3</b>
<b>3. Aufbau des chemischen Aktinometers</b>	<b>6</b>
<b>4. Bestimmung der Photolysefrequenz <math>\text{jNO}_2</math> aus den aktinometrischen Messungen</b>	<b>8</b>
<b>5. Fehlerdiskussion</b>	<b>14</b>
<b>6. Ergebnisse der Kalibrationsmessungen im Juli 1995</b>	<b>22</b>
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>26</b>

## **Literatur**

## 1. Einleitung

Die Geschwindigkeit der  $\text{NO}_2$ -Photolyse ist ein wichtiger Parameter in der troposphärischen Ozonchemie. In den unteren Luftschichten entsteht Ozon aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen unter katalytischer Beteiligung von Stickoxiden. Stark vereinfacht läßt sich die troposphärische Ozonentstehung in den folgenden vier Gleichungen zusammenfassen:



Sowohl für die Entstehung der Hydroxyl-Radikale (OH), die in R1 benötigt werden, als auch für die  $\text{NO}_2$ -Photolyse (R3) ist Sonnenstrahlung im ultravioletten Spektralbereich erforderlich. Die Differenz der Raten R3–R4 ist ein Maß für die photochemische Ozonproduktion. Diese hängt daher – neben der Konzentration der beteiligten Substanzen und der Temperatur – insbesondere von der Intensität der Sonneneinstrahlung ab.

Die Geschwindigkeit des  $\text{NO}_2$ -Abbaus durch Photolyse ist durch folgende Gleichung bestimmt:

$$-\frac{d\text{NO}_2}{dt} = \text{NO}_2 \cdot \int_{315 \text{ nm}}^{420 \text{ nm}} \sigma(\lambda) q(\lambda) F(\lambda) d\lambda = j\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \quad (1)$$

Gleichung 1 entspricht formal einer 1. Ordnung-Reaktion mit  $j\text{NO}_2$  als Ratenkoeffizient. Dieser wird von dem aktinischen Fluß  $F(\lambda)$  – das ist die Zahl der Photonen, die pro Zeiteinheit aus allen Raumrichtungen am Ort des Moleküls ankommen – und den molekülspezifischen Daten Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  und Quantenausbeute  $q(\lambda)$  bestimmt. Alle drei Größen sind wellenlängenabhängig, weshalb in Gleichung 1 über den Energiebereich, in dem das Molekül dissoziieren kann, integriert werden muß.

Abbildung 1 zeigt den spektralen Verlauf des Absorptionsquerschnittes von  $\text{NO}_2$  und der Quantenausbeute für die Photodissoziation [SCHNEIDER ET AL., 1987]. Als Beispiel für den in der Atmosphäre zu erwartenden aktinischen Fluß in dem für die  $\text{NO}_2$ -Photolyse relevanten Wellenlängenbereich sind die Ergebnisse eines Strahlungsmodells [MADRONICH, 1987] für Sonnenhöchststand bei  $28^\circ$  nördl. Breite im August dargestellt. Die stärkere, durchgezogene Kurve gibt die unter diesen Bedingungen auftretende spektrale Photolysefrequenz  $d j\text{NO}_2(\lambda)$  wieder. Die für die Photochemie relevante Größe  $j\text{NO}_2$  erhält man durch Integration.

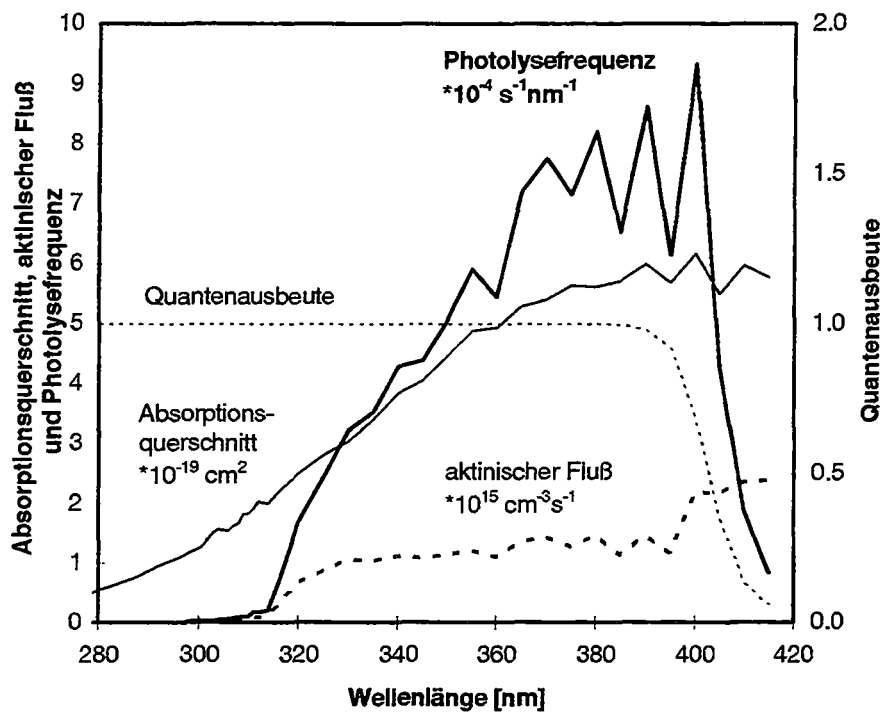


Abbildung 1: Spektraler Verlauf des Absorptionsquerschnittes von NO<sub>2</sub> (linke Achse), der Quantenausbeute für die Photodissoziation (rechte Achse), des aktinischen Flusses für Sonnenhöchststand im August 1993 bei 28° nördlicher Breite und der Photolysefrequenz jNO<sub>2</sub> (linke Achse). Die Daten für den aktinischen Fluß entstammen einem Strahlungsmodell [MADRONICH, 1987].

## 2. Methoden zur Messung von $j\text{NO}_2$

### 2.1 Photoelektrischer Detektor

Unter troposphärischen Bedingungen sind der Absorptionsquerschnitt und die Quantenausbeute von  $\text{NO}_2$  in sehr guter Näherung unabhängig von Druck und Temperatur.<sup>1</sup> Daher genügt zur Bestimmung der Photolysefrequenz  $j\text{NO}_2$  die Messung des aktinischen Flusses im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 420 nm. Diese Messung kann entweder spektral aufgelöst erfolgen [MÜLLER ET AL., 1994] oder (weniger aufwendig) über eine Photodiode, deren spektrale Empfindlichkeit mittels geeigneter Filter dem Verlauf von  $\sigma(\lambda) \cdot q(\lambda)$  angepaßt wird. Ein solches Radiometer wurde von JUNKERMANN ET AL. [1989] konstruiert und von der Firma MeteorologieConsult GmbH, Glashütten, weiterentwickelt. Dieses Gerät ist in Abbildung 2 dargestellt. Es besteht aus zwei getrennten Detektoren für je eine Hemisphäre. Das einfallende Licht wird durch mehrere ineinander geschachtelte Quarzdome diffus gestreut, so daß der Detektor über einen Raumwinkel von  $2\pi$  eine nahezu isotrope Charakteristik aufweist. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [VOLZ-THOMAS ET AL., 1995].

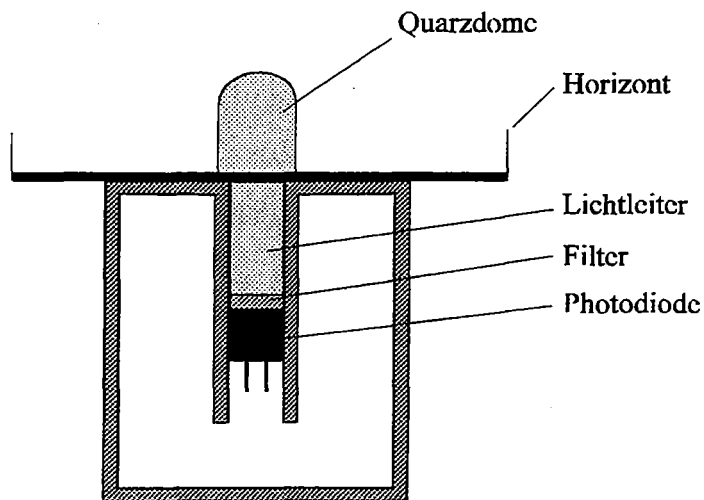


Abbildung 2: Schemazeichnung des Radiometers nach [VOLZ-THOMAS ET AL., 1995]. Das vollständige Gerät besteht aus zwei Halbschalen, so daß der gesamte Raumwinkel erfaßt wird.

<sup>1</sup> An der oberen Grenze des Dissoziationsbereiches zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute aufgrund der mit steigender Temperatur zunehmenden Besetzung angeregter Niveaus und der zunehmenden Stoßenergie [PITTS, 1964, CALVERT ET AL., 1991, ROEHL ET AL., 1994]. SHETTER ET AL. [1988] finden einen Unterschied von etwa 2% zwischen der Photolyserate bei 0°C und 30°C (vgl. auch [VOLZ-THOMAS ET AL., 1995]). Dieser Fehler kann bei bodengestützten Messungen in der Regel vernachlässigt werden.

## 2.2 Chemische Aktinometrie

Die zuvor beschriebene Methode zur Messung von  $j\text{NO}_2$  über eine Photodiode ist keine Absolutmethode, deshalb müssen die Radiometer in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Hierzu wurde von uns ein chemisches Aktinometer entwickelt. Bei diesem Verfahren wird die Änderung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration (oder die Änderung der Konzentration eines Reaktionsproduktes) in einem geschlossenen Volumen beobachtet, wenn dieses der Sonnenbestrahlung ausgesetzt wird. Statt eines geschlossenen Volumens kann auch ein Durchflußreaktor verwendet werden, wodurch ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht wird. In der Literatur finden sich mehrere Varianten beider Verfahren:

- BURCH ET AL. [1974] beschreiben einen statischen, sphärischen Reaktor mit 10 cm Durchmesser, der mit einer Mischung aus 13 mbar  $\text{NO}_2$  und 146 mbar  $\text{O}_2$  befüllt wurde. Sie verwendeten die Infrarot-Absorption von  $\text{NO}$  bei  $5.3 \mu\text{m}$  zum Nachweis des Hauptproduktes der Photolyse, schlugen aber auch die Messung der  $\text{NO}_2$ -Absorption im Sichtbaren vor.
- JACKSON ET AL. [1975] benutzten einen Durchflußreaktor, der aus einem Quarzrohr mit 2.2 cm Durchmesser und 1 m Länge besteht. Eine Eichgasmischung (100 ppm  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$ ) wurde bei Atmosphärendruck in einem Volumenfluß von 4 l/min synthetischer Luft auf 1 ppm verdünnt; der  $\text{NO}_2$ -Partialdruck betrug demnach  $10^{-3}$  mbar. Sowohl das bei der Photolyse entstehende  $\text{NO}$ , als auch das ursprünglich vorhandene  $\text{NO}_2$  wurden mit einem Chemolumineszenzdetektor (z.B. [DRUMMOND ET AL., 1985]) nachgewiesen. Die Bestimmung von  $j\text{NO}_2$  wird dadurch unabhängig von der Absoluteichung des Detektors und hängt lediglich von der Linearität und der Bestimmung der Konversionseffizienz des  $\text{NO}_2$ -Konverters ab.
- HARKER&RATTO [1977] benutzten einen statischen zylindrischen Reaktor mit einem Durchmesser von 2.5 cm und einer Länge von 91.2 cm, der mit 0.3 mbar  $\text{NO}_2$  in 27 mbar  $\text{N}_2$  gefüllt wurde. Die Konzentrationsänderung von  $\text{NO}_2$  wurde über die Absorption bei 400 nm nachgewiesen. Die Autoren geben an, daß die (bei 400 nm mögliche) Photodissoziation weniger als 1% bezogen auf einen Zeitraum von einer halben Stunde betragen habe.
- HARVEY ET AL. [1977] verbesserten den Aufbau von JACKSON ET AL. [1975] vor allem in Bezug auf die  $\text{NO}_2$ -Quelle. Das  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis dieser Quelle wurde durch die Verwendung getrockneter Luft auf 0.01 gesenkt (vorher 0.05 und instabil). Das  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis betrug bei ihren Experimenten 24.6 ppm.
- ZAFONTE ET AL. [1977] benutzten ebenfalls den Aufbau von JACKSON ET AL. [1975] und berechneten den Einfluß von Reflektionen am und im Quarzrohr (s.u.). Sie verwendeten eine Eichgasmischung mit 200 ppm  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$  und verdünnten mit Stickstoff (statt synthetischer Luft) auf 2 ppm.
- SICKLES ET AL. [1978] verwendeten einen sphärischen Reaktor und 1-2 ppm  $\text{NO}_2$  in 1013 mbar  $\text{N}_2$ .
- BAHE ET AL. [1980] betrieben ein kontinuierliches Aktinometer in einem sphärischen Flußreaktor (vgl. [BECKER&SCHURATH, 1975]). Der Reaktor wurde mit 70 ppm  $\text{NO}_2$  in 288 ml/min  $\text{N}_2$  durchströmt und das bei der Photolyse entstehende  $\text{NO}$  mit einem Chemolumineszenzdetektor nachgewiesen.

- DICKERSON ET AL. [1982] tauschten  $N_2$  gegen  $O_2$  aus und benutzten wiederum ein NO-NO<sub>x</sub>-Meßgerät als Detektor und einen zylindrischen Durchflußreaktor, der bei Atmosphärendruck betrieben wurde.
- PARRISH ET AL. [1983] verwendeten einen zylindrischen Durchflußreaktor und einen NO-NO<sub>x</sub>-Detektor zur Messung von Edukt und Produkt. Als NO<sub>2</sub>-Quelle diente ein Permeationsrohr mit  $N_2$  als Trägergas. Der Gesamtfluß betrug 100 ml/min (STP), das NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis lag zwischen 3 und 30 ppm und der Druck im Reaktor wurde auf 60 mbar reduziert. Um ein definiertes Strömungsprofil zu erreichen, wurde das 122 cm lange Quarzrohr (Durchmesser 3.6 cm) bis auf einen Streifen von 14 cm Länge in der Mitte abgedeckt.
- MADRONICH ET AL. [1983] benutzten ein Aktinometer, das für stratosphärische Messungen entworfen wurde und aus Gründen der Temperaturstabilisierung aus einem Doppelzylinder besteht. Der innere Zylinder (1.0 cm Durchmesser, 57.8 cm Länge) wurde mit 1.3-4 mbar reinem NO<sub>2</sub> befüllt. Die NO<sub>2</sub>-Abnahme bei Photolyse wurde über die Druckzunahme in dem Reaktor beobachtet (s.u.).
- SHETTER ET AL. [1992] beschreiben ein Aktinometer, das auf dem Design von HARVEY ET AL. [1977] und PARRISH ET AL. [1983] basiert und wie letzteres mit etwa 2 ppm NO<sub>2</sub> bei 67 mbar Gesamtdruck im Durchfluß betrieben wird. Als Trägergas wird reiner Sauerstoff verwendet. Das Quarzrohr ist 90 cm lang und hat einen Innendurchmesser von 1.00 cm.
- SCHURATH [1992] beschreibt ein Gerät, das ebenso wie das hier vorgestellte auf der optischen Absorption von NO<sub>2</sub> in einem statischen Reaktor beruht. Er benutzt dabei allerdings ein Absorptionsband unterhalb von 280 nm, das mit einem Monochromator selektiert wird.
- Im ICG-2 wurde vor dem Einsatz des in dieser Arbeit vorgestellten Aktinometers eine jNO<sub>2</sub>-Meßreihe mit Hilfe von Elektronen Spinresonanz (ESR) [MIHELIC ET AL., 1985] durchgeführt. Dabei wurde ein 28 cm langer Zylinder, der mit einer automatischen Schließvorrichtung versehen war, mit etwa 0.8 mbar reinem NO<sub>2</sub> befüllt. Jeweils vor und nach einer etwa 10 Sekunden dauernden Belichtung wurden die Konzentrationen von NO<sub>2</sub>, NO und O<sub>2</sub> bestimmt. Durch die gleichzeitige Messung aller drei Komponenten konnte die Stöchiometrie auf wenige Prozente genau bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind bislang unpubliziert.

### 3. Aufbau des chemischen Aktinometers

Das von uns entwickelte Aktinometer (Abbildung 3) besteht aus einem zylindrischen Reaktor von 58.5 cm Länge und 12 mm Innendurchmesser auf einem drehbaren, schwarzlackierten Untergrund von 100 cm Kantenlänge. Durch den Horizont wird der Sichtbereich des Aktinometers auf einen Raumwinkel von  $2\pi$  beschränkt, so daß er dem Öffnungsbereich der im vorangegangenen Abschnitt besprochenen Radiometer entspricht<sup>2</sup>. Der Reaktor wird statisch betrieben und mit reinem  $\text{NO}_2$  befüllt (etwa 1 mbar).

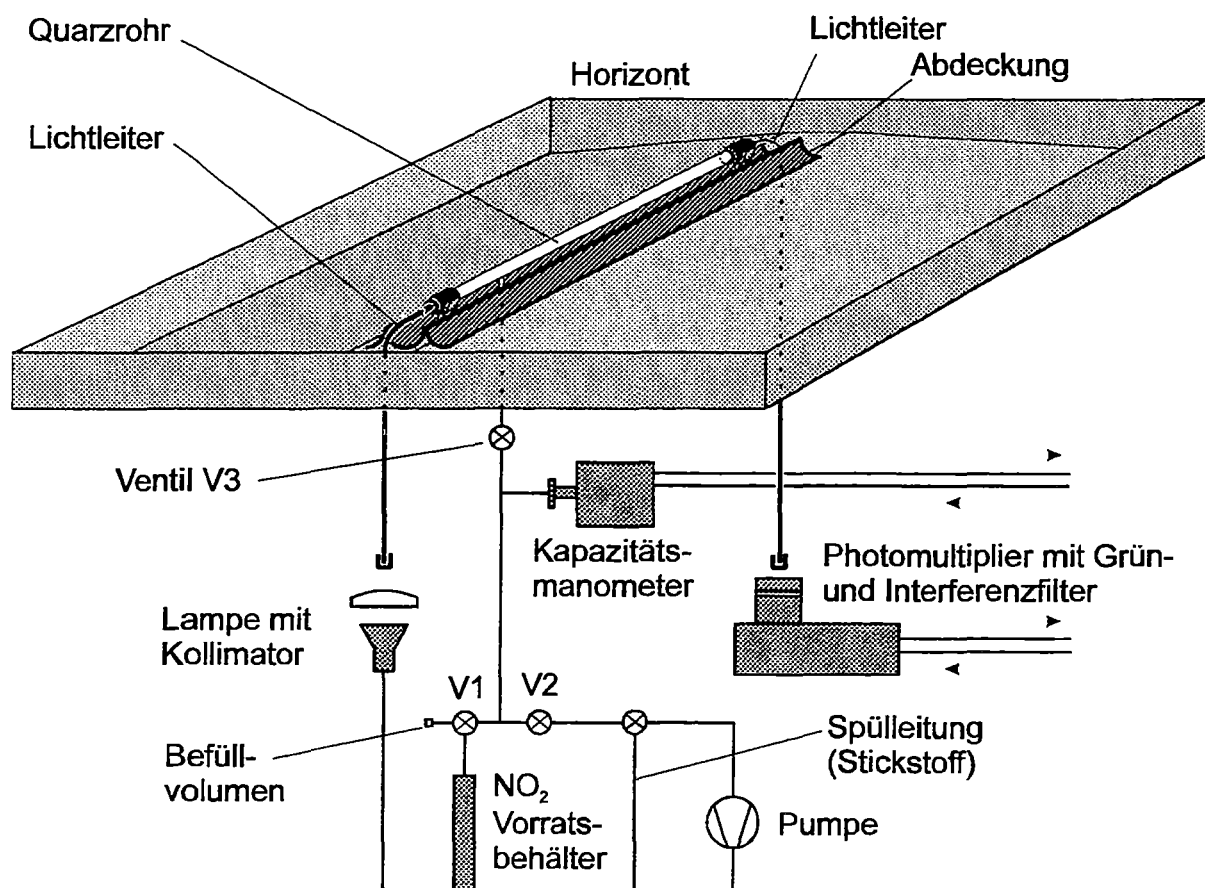


Abbildung 3: Aufbau des chemischen Aktinometers, das für die Eichung des photoelektrischen Detektors (Abbildung 2) verwendet wird

<sup>2</sup> Die Photometer registrieren einen geringen Anteil von Strahlung aus der jeweils gegenüberliegenden Hemisphäre, wodurch im normalen Betrieb mit zwei Detektoren eine nahezu isotrope Charakteristik über den gesamten Raumwinkel erreicht wird. Für die Kalibration muß der Photometerhorizont jedoch auf  $2\pi$  begrenzt werden.

Zum Nachweis des  $\text{NO}_2$  wird die optische Absorption im Sichtbaren benutzt. Dabei wird das Licht einer Halogenlampe über ein Glasfaserbündel an einer Seite des Quarzrohres eingespeist, an dem anderen Ende wird das transmittierte Licht – wiederum nach Durchgang durch einen Lichtleiter – mit einem Photomultiplier-Verstärkermodul (Seefelder, Modell ME 930SF) detektiert. Mit einem Grünfilter (maximale Durchlässigkeit bei 515 nm, Schott VG6) und einem Interferenzfilter (486.1 nm, 10 nm Halbwertsbreite, Melles Griot) wird ein Ausschnitt aus dem  $\text{NO}_2$ -Spektrum selektiert<sup>3</sup> (Abbildung 4). Über eine Absolutdruckmessung mit einem Kapazitäts-Manometer (MKS Baratron, Modell 127A) am Beginn und Ende eines Meßzyklus wird die Reinheit des Gases und die Stöchiometrie der Photolyse und der Folgereaktionen überprüft (s.u.).

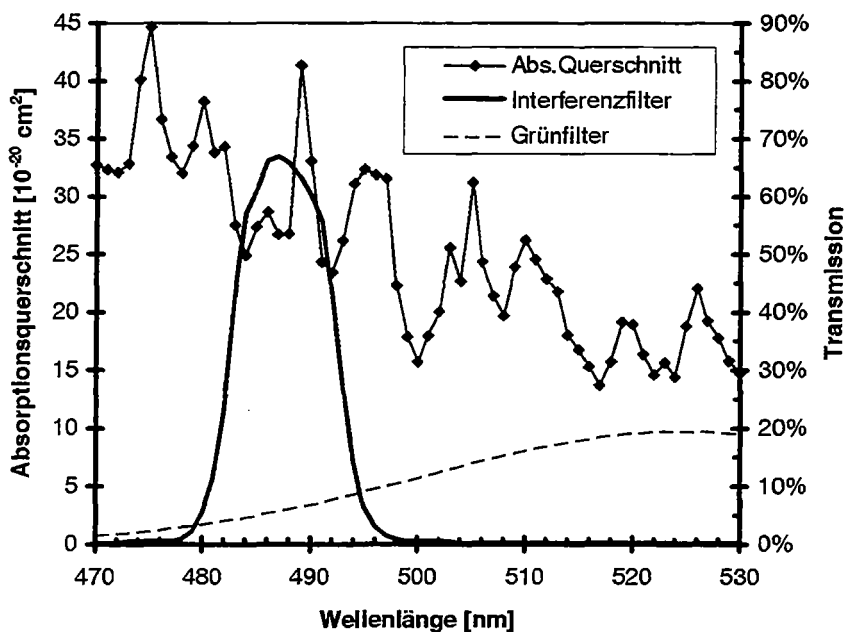


Abbildung 4: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von  $\text{NO}_2$  (nach [SCHNEIDER ET AL., 1987]) und Darstellung der Filterkurven des Grünfilters und des Interferenzfilters, wie sie in dem Aktinometer verwendet wurden.

<sup>3</sup> Im ursprünglichen Aufbau war ein Interferenzfilter mit maximaler Durchlässigkeit bei 505 nm enthalten, das jedoch bei Beginn der Messungen keine Transmission mehr zeigte. Daher wurde auf das Filter mit  $\lambda_{\text{max}} = 486.1 \text{ nm}$  aus Beständen des Institutes zurückgegriffen. Es wäre vorteilhafter, mittels einer geeigneteren Filterkombination einen Ausschnitt aus dem  $\text{NO}_2$ -Absorptionsspektrum zu wählen, in dem das Spektrum weniger strukturiert ist. Hier böte sich die breite Bande bei 495 nm (Abbildung 4) an. Eine Kombination zweier Interferenzfilter mit maximaler Durchlässigkeit bei 488 nm bzw. 500 nm würde diese sehr genau selektieren. Die Transmission durch diese Filterkombination betrüge noch etwa 10%, was auch in Verbindung mit einem Blaugrün-Filter (Schott, BG7) in der Lichtintensität noch ausreichen dürfte.

## 4. Bestimmung der Photolysefrequenz $j\text{NO}_2$ aus den aktinometrischen Messungen

### 4.1 Stöchiometrie der $\text{NO}_2$ Photolyse im Aktinometer

Die zeitliche Konzentrationsänderung von  $\text{NO}_2$  im Aktinometer wird in erster Näherung durch folgende Gleichung beschrieben (vgl. [PARRISH ET AL., 1983]):

$$\frac{d\text{NO}_2}{dt} = -T \cdot Q \cdot j\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \quad (2)$$

Dabei steht  $T$  für den Anteil des Sonnenlichts, der in das Aktinometer dringt (Transmissionsfaktor),  $Q$  beschreibt die effektive Quantenausbeute der Photolysereaktion und  $j\text{NO}_2$  ist die gesuchte Photolysefrequenz. Der Transmissionsfaktor eines unendlich langen, dünnen Rohres, das mit einem Gas der optischen Dichte 0 befüllt ist, ist theoretisch gleich 1. Eine Diskussion der geometrischen Faktoren, die zu einer Reduktion des Transmissionsfaktors führen, erfolgt in Abschnitt 5.2.

Die Stöchiometrie des mit reinem  $\text{NO}_2$  und bei niedrigen Drücken betriebenen Aktinometers ergibt im Idealfall eine effektive Quantenausbeute  $Q$  von 2, da die im Primärschritt der  $\text{NO}_2$ -Photolyse (R3) gebildeten Sauerstoffatome praktisch ausschließlich mit  $\text{NO}_2$  weiterreagieren:



Die Netto-Reaktion läßt sich daher schreiben als:



Eine meßbare Abweichung der effektiven Quantenausbeute vom theoretischen Wert 2 entsteht durch das Dimer  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq} = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  ist stark temperaturabhängig und beträgt etwa 145 mbar bei 298 K [CHAO ET AL., 1974; ROSCOE&HIND, 1993]<sup>4</sup>. Daraus ergibt sich bei 1 mbar  $\text{NO}_2$  ein  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Partialdruck von 0.007 mbar oder 7 Promille vom Gesamtdruck  $p_{\text{NO}_2}$ .

Der Einfluß des Dimers auf die Photolysefrequenz im Aktinometer wird jedoch nicht durch die Gleichgewichtskonzentration, sondern durch die Verschiebung des Gleichgewichts während des  $\text{NO}_2$ -Abbaus bestimmt. Der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_4$  stellt eine  $\text{NO}_2$ -Quelle dar, wodurch die Abnahme der  $\text{NO}_2$ -Konzentration verlangsamt und dadurch die Photolysefrequenz unterschätzt wird. Unter Einbeziehung dieses Prozesses lautet die Bilanzgleichung für  $\text{NO}_2$ :

---

<sup>4</sup> ROSCOE&HIND [1993] untersuchten in einem Review den Einfluß unterschiedlicher Berechnungen der Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Messungen des Absorptionsquerschnittes von  $\text{NO}_2$  [HALL&BLACET, 1952; BASS ET AL., 1976 (mit Angabe von  $\sigma(\text{N}_2\text{O}_4)$ ); HICKS ET AL., 1979; KOFFEND ET AL., 1987; SCHNEIDER ET AL., 1987; DAVIDSON ET AL., 1988 und AMORUSO ET AL., 1993].

$$\frac{d\text{NO}_2}{dt} + 2 \frac{d\text{N}_2\text{O}_4}{dt} = -T \cdot Q \cdot j\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \quad (3)$$

Der Faktor 2 gibt die Stöchiometrie der Zerfallsreaktion wieder. Da der Zerfall des Dimers sehr schnell vor sich geht<sup>5</sup>, ist die Gleichgewichtsbedingung stets erfüllt. Durch Einsetzen der Gleichgewichtsbedingung  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{NO}_2}^2 / K_{eq}$  in das Differential  $d\text{N}_2\text{O}_4/dt$  erhält man den Zusammenhang zwischen der Änderung der  $\text{N}_2\text{O}_4$ - und der  $\text{NO}_2$ -Konzentration [MADRONICH ET AL., 1983]:

$$\frac{d\text{N}_2\text{O}_4}{dt} = \frac{2\text{NO}_2}{K_{eq}} \cdot \frac{d\text{NO}_2}{dt} \quad (4)$$

Nach Einsetzen in Gleichung 3 ergibt sich daraus die Bestimmungsgleichung für  $j\text{NO}_2$  aus den aktinometrischen Messungen (mit  $T=1$  und  $Q=2$ ):

$$\frac{d\text{NO}_2}{dt} = - \frac{2 \cdot j\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2}{\left(1 + \frac{4}{K_{eq}} \cdot \text{NO}_2\right)} \quad (5)$$

Unter der Voraussetzung, daß der aktinische Fluß während eines ausreichend langen Zeitraumes innerhalb einer Messung konstant bleibt – dies wird anhand der gleichzeitigen Messung mit dem photoelektrischen Detektor überprüft –, kann Gleichung 5 integriert werden und erlaubt dann die Berechnung der mittleren Photolysefrequenz in diesem Zeitraum:

$$\overline{j\text{NO}_2} = \left\{ \ln \left( \frac{\text{NO}_2(t_0)}{\text{NO}_2(t)} \right) + \frac{4}{K_{eq}} [\text{NO}_2(t_0) - \text{NO}_2(t)] \right\} / 2(t - t_0) \quad (6)$$

Die Berechnung der Photolysefrequenz aus der gemessenen Konzentrationsabnahme nach Gleichung 6 erfordert die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq}$ , die stark von der Temperatur abhängt:

$$\log_{10} K_{eq} = 7.222 - \frac{2949}{T} - 7.835 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.8347 \log_{10} T \quad (7)$$

[ROSCOE&HIND, 1993]. Eine Temperaturerhöhung um 2°C bewirkt eine Erhöhung von  $K_{eq}$  um 15 %, woraus eine Änderung der  $j\text{NO}_2$ -Korrektur in der Größenordnung von 1% resultiert. Der Einfluß des  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Zerfalls auf die mit dem Aktinometer gemessene Photolysefrequenz hängt nach Gleichung 6 zudem vom  $\text{NO}_2$ -Partialdruck ab (Abbildung 5).

<sup>5</sup> BAULCH ET AL. [1973] geben für den Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_4$  einen Ratenkoeffizienten von  $4.2 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-5550\text{K}/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{M}$  an. Damit ist diese Reaktion selbst bei einem Minimaldruck von 0.1 mbar  $\text{NO}_2$  noch mindestens 1000-mal so schnell wie die  $\text{NO}_2$ -Photolyse.

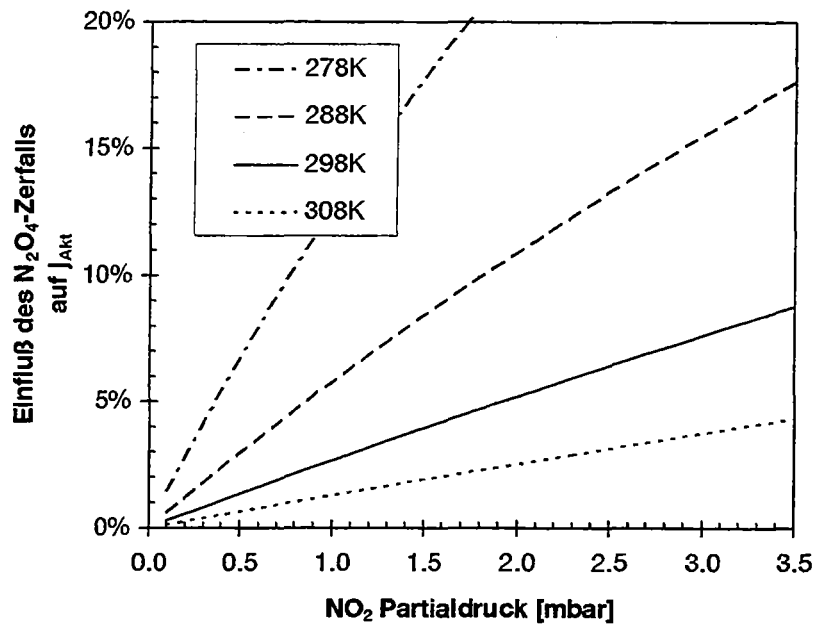


Abbildung 5: Einfluß des  $N_2O_4$ -Zerfalls auf die effektive Quantenausbeute der  $NO_2$ -Photolyse im Aktinometer für vier verschiedene Temperaturen

#### 4.2 Experimentelle Bestimmung der $NO_2$ -Konzentration im Aktinometer

Die Bestimmung der  $NO_2$ -Konzentration im Quarzrohr des Aktinometers erfolgt kontinuierlich über die Messung der Extinktion des Lichts der Halogenlampe. Für die Abschwächung der Lichtintensität am Photomultiplier durch das  $NO_2$  in dem Quarzrohr und die optischen Filter gilt:

$$I_{NO_2} = \int f(\lambda) \cdot I_L(\lambda) \cdot \exp(-NO_2 \cdot \sigma(\lambda) \cdot l) d\lambda \quad (8)$$

Dabei ist  $f(\lambda)$  die spektrale Reintransmission der Filterkombination,  $I_L(\lambda)$  bezeichnet die Intensität der Lampenstrahlung,  $\sigma(\lambda)$  ist der Absorptionsquerschnitt von  $NO_2$  [SCHNEIDER ET AL., 1987] und  $l$  ist die Länge des Quarzrohres (58.5 cm).  $I_L$  kann in dem schmalen Wellenbereich, der von den Filtern selektiert wird, als konstant angesehen werden.

Die starke Struktur des  $NO_2$ -Spektrums im Sichtbaren bedeutet, daß die Voraussetzung  $\sigma(\lambda)=\text{konstant}$  zur Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes nicht erfüllt ist. In der Spektroskopie wird in solchen Fällen ein druckabhängiger effektiver Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{eff}(p)$  verwendet, der durch eine Eichmessung bestimmt wird. Unterhalb von 3 mbar kann  $\sigma_{eff}$  jedoch als konstant angesehen werden. Daher gilt für die Lichtintensität am Photomultiplier vereinfacht:

$$I = I_0 \cdot \exp(-NO_2 \cdot \sigma_{eff} \cdot l) \quad (9)$$

Dabei ist  $I_0$  die Intensität des Lichtes bei evakuiertem Rohr ( $p < 0.01$  mbar):

$$I_0 = I_L \cdot \int f(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

Von den gemessenen Intensitäten  $I^{gem}$  muß vor der Umrechnung in  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen der Dunkelstrom des Photomultipliers und das Signal aufgrund von gestreutem Sonnenlicht ( $I_S$ ) abgezogen werden:  $I = I^{gem} - I_S$ . Das Untergrundsignal  $I_S$  wird durch Messung bei ausgeschalteter Lampe bestimmt, die in Abständen von etwa 1 Stunde erfolgt, um der im Tagesverlauf wechselnden Sonnenintensität Rechnung zu tragen.

Die  $\text{NO}_2$ -Konzentration zum Zeitpunkt  $t$  läßt sich aus der Umkehrfunktion zu Gleichung 9 bestimmen:

$$\text{NO}_2(t) = \frac{1}{\sigma_{eff} \cdot l} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I(t)}\right) \quad (11)$$

Aus Gleichung 8 erhält man für  $\sigma_{eff}$  einen Wert von  $2.83 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  mit den Werten von SCHNEIDER ET AL. [1987] für  $\sigma(\lambda)$  und der vom Hersteller (Schott) angegebenen Transmission  $f(\lambda)$  der Filter. Das aus der Absorptionsmessung bestimmte  $\sigma_{eff}$  weicht in der Regel um weniger als 3% von diesem Wert ab. Ein zu niedriger Wert ist ein Indiz für Beimischungen des  $\text{NO}_2$ , zu denen bei niedrigen Temperaturen auch  $\text{N}_2\text{O}_4$  beiträgt (s.o.). Der Absolutwert der Absorption ist für die Bestimmung von  $j\text{NO}_2$  (Gleichung 6) unkritisch, da die absolute  $\text{NO}_2$ -Konzentration nur in dem Korrekturterm des  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Zerfalls benötigt wird.

### 4.3 Überprüfung der Stöchiometrie anhand von Absolutdruckmessungen

Zusätzlich zu der oben beschriebenen Absorptionsmessung wurde eine Absolutdruckmessung mit einem Kapazitätsmanometer (MKS Baratron, Modell 127A) eingeführt. Damit das Dunkelvolumen während der Photolyse möglichst gering bleibt, befindet sich zwischen dem Quarzrohr und dem Leitungssystem ein Ventil (V3 in Abbildung 3), das während der Belichtungsphase geschlossen wird. Daher kann die Druckmessung im Gegensatz zur Absorptionsmessung nur jeweils vor und nach einer Belichtungsphase erfolgen.

Zu Beginn jeder Messung wird die Abdeckung des Aktinometerrohres geschlossen gehalten, damit das  $\text{NO}_2$  während des etwa 1 bis 2 Minuten dauernden Druckausgleiches zwischen dem Quarzrohr und dem Leitungssystem nicht photolytisch. Aus dem Absolutdruck  $p_0$  wird dann unter Berücksichtigung des  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Anteils die Konzentration des Meßgases bestimmt und routinemäßig mit dem Wert verglichen, der sich aus der Extinktion ergibt. Auf diese Weise kann auf evtl. vorhandene Verunreinigungen geschlossen werden.

Vor dem Öffnen der Abdeckung – also vor Beginn der Photolyse – wird das Ventil V3 zwischen dem Quarzrohr und dem Leitungssystem geschlossen. Die Belichtungszeit des Quarzrohres beträgt üblicherweise zwischen 3 und 5 Minuten, von denen die ersten 1-2 Minuten zur Auswertung herangezogen werden (s. Abschnitt

6).<sup>6</sup> Nach der Belichtung wird die Abdeckung wieder geschlossen und das Ventil V3 zum Druckausgleich geöffnet. Aus dem Verhältnis der Drücke vor und nach der Belichtungsphase ( $p_0$  und  $p_1$ ) läßt sich die Stöchiometrie der Photolysereaktionen, d.h. die Annahme einer effektiven Quantenausbeute von 2 überprüfen (R6):

Ein vollständiger Abbau des  $\text{NO}_2$  durch die Photolyse hätte nach dem Massenerhaltungsgesetz ein Verhältnis  $p_1/p_0$  von 1.5 zur Folge (aus zwei Molekülen werden drei). Tatsächlich werden während der Belichtungszeit jedoch nicht alle  $\text{NO}_2$ -Moleküle abgebaut. Der Anteil der photolysierten  $\text{NO}_2$ -Moleküle ergibt sich aus:

$$1 - \alpha_R = \frac{\text{NO}_2(t_1)}{\text{NO}_2(t_0)} = \exp(-2 \overline{j\text{NO}_2}(t_1 - t_0)) \quad (12)$$

Das Druckverhältnis  $p_1/p_0$  zwischen Ende und Anfang der Messung beträgt damit theoretisch:

$$R_p = \left( \frac{p_1}{p_0} \right)_{\text{theoretisch}} = 1.5 \cdot (1 - \alpha_R) + 1 \cdot \alpha_R \quad (13)$$

Bei einer mittleren Photolysefrequenz  $\overline{j\text{NO}_2} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (typischer Mittagswert bei klarem Himmel im Sommer) und 3 Minuten Belichtungszeit beträgt  $1 - \alpha_R$  etwa 95%. Für diese Bedingungen ergibt sich aus Gleichung 13 ein Druckverhältnis von 1.475, das ist 1.7% weniger als der maximale Wert von 1.5 bei vollständiger Umsetzung.

Für die Auswertung der Druckmessung des Baratrons muß ferner das Eigenvolumen des Baratrons ( $7 \text{ cm}^3$  nach Angaben von MKS) und das Volumen des mit dem Baratron verbundenen Leitungssystems in die Rechnung einbezogen werden. Dieses wurde durch Labormessungen mit Stickstoff als Füllgas relativ zum Volumen des Quarzrohres  $V_Q$  bestimmt. Diese Messungen ergaben ein Volumenverhältnis  $V_Q/V_B$  von  $3.90 \pm 0.02$ . Einbeziehung dieses Verhältnisses in Gleichung 13 führt auf die folgende Gleichung für den erwarteten Enddruck:

$$p_1^{\text{erwartet}} = \frac{3.9 \cdot R_p \cdot p_0^B + p_1^B}{4.9} \quad (14)$$

Dabei ist  $p_1^B$  der Druck, den das Baratron kurz vor Öffnung des Ventils V3 anzeigt. Dieser ist aufgrund von Adsorptionseffekten des  $\text{NO}_2$  an Edelstahloberflächen etwas niedriger als der gemessene Anfangsdruck  $p_0^B$ .

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse einiger Messungen, die mit einer künstlichen Lichtquelle im Labor ausgeführt wurden. Als Photolysequelle dienten drei UV-Leuchtstoffröhren (Phillips, Dulux S 9W/78), die sich etwa 10 cm über dem Quarzrohr befanden.

<sup>6</sup> Bei längeren Zeiten kann die Rekombinationsreaktion  $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$  u.U. zur Verfälschung der Messung führen (s. Fehlerdiskussion in Abschnitt 5.1).

Diese Messungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem erwarteten Enddruck und belegen damit die Richtigkeit der Grundvoraussetzung einer effektiven Quantenausbeute von 2. Die größte gefundene Abweichung in den Versuchen aus Tabelle 1 beträgt 0.9%. Dies entspricht einem Fehler in der effektiven Quantenausbeute  $Q$  im Aktinometer von 2.5%<sup>7</sup>. Dieser Wert soll im folgenden anhand einer Fehleranalyse theoretisch untermauert werden.

*Tabelle 1: Überprüfung der aktinometrischen Absorptionsmessung anhand der Absolutdruckmessung (Erklärung: s.Text). Bei den Messungen 3a und 4a wurde die Abdeckung über den Zeitraum  $\Delta t$  geschlossen gehalten, um eine Kontrollmessung ohne Photolyse zu bekommen. Die Messungen 9, 10 und 12 wurden mit elektronischer Datenaufzeichnung aufgenommen, weshalb die Photolysefrequenz dort genauer bestimmt werden konnte.*

Messung Nr.	$\Delta t$ [s]	$j\text{NO}_2$ [ $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]	$p_0$ [mbar]	$p_I^B$ [mbar]	$p_I^{\text{theor.}}$ [mbar]	$p_I$ [mbar]	Fehler
3a	240	0	0.344	0.292	0.334	0.335	-0.3%
3b	245	3.0	0.335	0.306	0.432	0.431	+0.2%
4a	240	0	1.132	1.034	1.112	1.111	+0.1%
4b	240	3.0	1.111	1.053	1.437	1.429	+0.6%
9	180	3.20	0.360	0.306	0.450	0.454	-0.9%
10	256	3.06	3.030	2.810	3.940	3.921	+0.5%
12	224	3.13	1.300	1.242	1.679	1.672	+0.4%

<sup>7</sup> Die Fortpflanzung eines relativen Fehlers in der effektiven Quantenausbeute  $e$  kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$f(e) \approx \frac{e}{15} \cdot (1 - \exp(-2 j\text{NO}_2 \cdot \Delta t)) \cdot \frac{4}{5}$$

## 5. Fehlerdiskussion

### 5.1 Abschätzung der effektiven Quantenausbeute

Das einfache Schema der Reaktionen im Aktinometer kann prinzipiell durch eine Reihe von Reaktionsabläufen gestört werden, von denen hier nur die wichtigsten herausgegriffen werden sollen. Eine ausführliche Diskussion findet man z.B. in [DICKERSON&STEDMAN, 1980] oder [MADRONICH ET AL., 1982, 1983].

#### Gasphasenreaktionen

a) Die Reaktionsprodukte NO und O<sub>2</sub> können in einer Dreierstoßreaktion miteinander reagieren und dabei NO<sub>2</sub> zurückbilden<sup>8</sup>:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt aufgrund der Konzentrationszunahme von NO und O<sub>2</sub> mit der Dauer einer Messung zu. Die Rate der Abnahme der NO<sub>2</sub>-Konzentration (Gleichung 5) wird daher mit der Zeit geringer, so daß sich die Photolysefrequenz  $j\text{NO}_2$  gegen Ende des Experimentes scheinbar erniedrigt. Der Einfluß von R7 hängt vom NO<sub>2</sub>-Partialdruck zu Beginn der Messung ab, und kann potentiell durch Reste von Sauerstoff aus der Herstellung des NO<sub>2</sub> vergrößert werden. In mehrfachen Messungen mit der ESR-Apparatur wurde jedoch nie Sauerstoff in dem zur Aktinometrie benutzten NO<sub>2</sub> festgestellt [MIHELICIC, pers. Mitteilung].

Eine quantitative Untersuchung der Bedeutung von R7 für die aktinometrischen Messungen erfolgt am einfachsten mit einem photochemischen Boxmodell (FACSIMILE [CURTIS&SWEETENHAM, 1985]). Für den höchsten im Experiment verwendeten NO<sub>2</sub>-Partialdruck von 3 mbar zeigen diese Rechnungen, daß R7 bei einer Photolysefrequenz  $j\text{NO}_2$  von  $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von 298 K erst nach über 300 s (das entspricht etwa 5 e-Längen) eine scheinbare Abnahme der Photolysefrequenz (gleichbedeutend mit einer Abnahme der effektiven Quantenausbeute) von 1% bewirkt. Da lediglich die Daten der ersten 3 e-Längen in die Auswertung der Aktinometermessungen einbezogen werden, kann der Einfluß von R7 vernachlässigt werden.

b) Die bei der NO<sub>2</sub>-Photolyse gebildeten Sauerstoffatome O<sup>3</sup>P können bei der Reaktion mit NO<sub>2</sub> anstelle von NO (R5) auch NO<sub>3</sub> bilden:



<sup>8</sup> R7 bietet prinzipiell eine Möglichkeit, einen Großteil des durch die Photolyse „verbrauchten“ NO<sub>2</sub> zurückzugewinnen, wenn das Aktinometer abgedunkelt wird (vgl. [BURCH ET AL., 1974]). Dieser Prozeß geht allerdings bei den niedrigen Partialdrücken von NO und O<sub>2</sub> im hier vorgestellten Experiment sehr langsam vor sich, so daß es im praktischen Meßbetrieb vorteilhafter ist, die Gasfüllung vor jeder Messung auszutauschen.

Dadurch wird wie bei R7 die effektive Quantenausbeute im Aktinometer verringert. R8 spielt jedoch nur dann eine Rolle, wenn nahe dem Atmosphärendruck gearbeitet und Stickstoff als Trägergas verwendet wird.

c) Wenn genügend Sauerstoff im System vorhanden ist, können die O<sup>3</sup>P-Atome mit diesem zu Ozon weiterreagieren (R4). Das Ozon kann dann mit NO gemäß



reagieren und dadurch NO<sub>2</sub> zurückbilden. Sowohl durch den Verlust der Sauerstoffatome, als auch durch die Rückbildung von NO<sub>2</sub> würde die effektive Quantenausbeute verringert. Der Ratenkoeffizient von R9 ist jedoch druckabhängig und beträgt selbst bei 10 mbar nur  $1.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (298 K). R9 ist also unter den Bedingungen dieses Aktinometers um mehr als vier Größenordnungen langsamer als R5 und kann deshalb vernachlässigt werden.

Homogene Gasphasenreaktionen haben unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen demnach keinen Einfluß auf das Ergebnis aktinometrischer Messungen.

#### Wandeffekte

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der bei der NO<sub>2</sub>-Photolyse gebildeten Sauerstoffatome ist der Verlust oder die Rekombination ( $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ ) an der Reaktorwand.

Verluste durch Adsorption des NO<sub>2</sub> an der Wand des Quarzrohres wurden experimentell bestimmt, indem die Lichtabsorption bei abgeschlossenem Gefäß (V3 geschlossen) und abgedunkeltem Rohr über längere Zeit beobachtet wurde. Die Änderungen über 10 Minuten betragen weniger als 1% und können daher vernachlässigt werden (s.a. Tabelle 1, S.13, Messungen Nr. 3a und 4a).

Die Geschwindigkeit von Wandreaktionen wird allgemein durch zwei Faktoren bestimmt: (a) die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle an die Wand kommen (in statischen Reaktoren oder Strömungsreaktoren mit laminarem Profil ist dies die Diffusionsgeschwindigkeit) und (b) die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion, wenn die Moleküle an die Wand stoßen.

Je niedriger der Druck im System ist, desto größer ist die freie Weglänge und desto mehr Teilchen erreichen pro Zeiteinheit die Wand. Die mittlere freie Weglänge eines Moleküls errechnet sich allein aus Teilchendichte  $n$  (Konzentration) und -radius  $r_M$  [BERGMANN-SCHAEFER, 1987]:

$$\bar{l} = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi n r_M^2} \quad (15)$$

Bei einem Minimaldruck von 0.1 mbar ergibt sich bei einem Teilchenradius von  $10^{-8}$  cm aus Gleichung 15 ein Wert von 2 bis 3 mm, das ist etwa die Hälfte des Quarzrohrradius (6 mm). Das bedeutet, daß die Verlustrate der Sauerstoffatome an der Wand unter diesen Bedingungen zum überwiegenden Teil durch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination bestimmt wird, und nicht durch Diffusion.

KAUFMAN [1961] gibt für den 1. Ordnungs-Ratenkoeffizient von Wandreaktionen in einem zylindrischen Reaktor den folgenden Ausdruck an:

$$k_{wand} = \frac{\gamma \cdot \bar{v}}{2R} \quad (16)$$

Dabei ist  $\gamma$  der sogenannte Rekombinationskoeffizient und  $R$  der Gefäßradius.  $\gamma$  wird von BROWN [1967] und KAUFMAN [1969] mit  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $1.2 \cdot 10^{-4}$  angegeben. Die mittlere Geschwindigkeit der Sauerstoffatome  $\bar{v}$  kann aus der Gaskinetik berechnet werden (z.B. [BERGMANN-SCHAEFER, 1987]):

$$\bar{v} = 0.921 \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (17)$$

$R$  ist die universelle Gaskonstante (8.31 J/Mol·K),  $T$  die Temperatur (in K) und  $M$  die molare Masse des Gaspartikels ( $M_O = 16$  g/Mol). Für die Sauerstoffatome ergibt Gleichung I eine mittlere Geschwindigkeit von etwa 630 m/s. Zusammen mit dem Reaktordurchmesser und einer Obergrenze von  $1 \cdot 10^{-3}$  für  $\gamma$  (PARRISH ET AL., [1983] geben  $2 \cdot 10^{-4}$  als Obergrenze an) folgt eine Reaktionsrate  $k_{wand}$  von etwas über  $50$  s $^{-1}$ . Dieser Wert muß mit der Reaktionsrate von R5 verglichen werden. Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient  $k_5$  beträgt  $9.7 \cdot 10^{-12}$  cm $^3$ ·Mol $^{-1}$ ·s $^{-1}$  bei 298 K [ATKINSON ET AL., 1992]. Bei einem NO $_2$ -Partialdruck von 0.05 mbar (am Ende einer Messung) ergibt sich eine Reaktionsrate von 12000 s $^{-1}$ , d.h. die Reaktion der O $^3$ P-Atome mit NO $_2$  ist etwa 250 mal so schnell wie die Rekombinationsreaktion. Für die effektive Quantenausbeute folgt hieraus eine Verringerung um weniger als 0.3 %.

#### Angeregte Zustände des NO $_2$

MADRONICH ET AL. [1983] verweisen auf die mögliche Entstehung längerlebiger angeregter Zustände NO $_2^*$  bei Bestrahlung mit Licht von Wellenlängen oberhalb der Dissoziationsschwelle bei 397.6 nm. Diese könnten mit anderen NO $_2$ -Molekülen reagieren und dabei ebenso wie die Sauerstoffatome in R5 Stickstoffmonoxid und Sauerstoff bilden.



Durch R10 würden im Aktinometer mehr Photonen zur NO $_2$ -Dissoziation beitragen als in der Atmosphäre, so daß sich die effektive Quantenausbeute  $Q$  formal erhöht. R10 steht in Konkurrenz zu der Desaktivierung der NO $_2^*$ -Moleküle, die durch Stöße mit NO $_2$  oder anderen Molekülen oder durch spontane Emission eines Lichtquants erfolgen kann. MADRONICH [1982] gibt den folgenden Korrekturfaktor  $g$  für das gemessene  $jNO_2$  an:

$$g = \frac{jNO_2^*}{jNO_2} \cdot \frac{k_{10} \cdot NO_2}{k_{10} \cdot NO_2 + k_Q \cdot Q + A} \quad (18)$$

Dabei bezeichnet  $jNO_2^*$  die Produktionsrate für angeregte NO $_2$ -Moleküle (etwa 3-mal so groß wie  $jNO_2$ ),  $k_Q \cdot Q$  ist die Rate der Stoß-Desaktivierung und  $A$  die Rate der spontanen Emission. Eine Auswertung dieses Ausdrucks für den maximal zu verwendenden NO $_2$ -Partialdruck von 3 mbar führt auf einen Fehler von 1.3% [MADRONICH, 1982]. Der Wert von  $g$  kann leicht um Größenordnungen verkleinert werden, wenn zusätzlich zu NO $_2$  hochreiner Stickstoff in das Aktinometer gefüllt wird (dies erhöht die Rate der Stoß-Desaktivierung). Dieser Versuch wurde mit 0.16 mbar NO $_2$  und 8 mbar Stickstoff (Messer-Griesheim, Reinheit 5.0) unter Laborbedingungen

durchgeführt. Die Änderung der Photolysefrequenz gegenüber dem zeitlich unmittelbar vorausgegangenem Versuch ohne Beimengung von  $N_2$  betrug 2 %, das ist im Rahmen der Streuung der Einzelmessungen und kann nicht als signifikantes Ergebnis angesehen werden.

## 5.2 Berechnung des Transmissionsfaktors für das Aktinometer

Während das  $NO_2$ -Molekül in der Atmosphäre Strahlung aus allen Raumrichtungen empfängt, ist der Lichteinfall auf das Aktinometer auf die obere Hemisphäre begrenzt. Dadurch werden je nach Standort des Gerätes in Extremfällen (bei schneebedecktem Untergrund) bis zu 40% des aktinischen Flusses nicht erfaßt. Andererseits werden durch diese Beschränkung jedoch auch lokale Einflüsse durch unterschiedliche Bodenbedeckung minimiert. Das hier vorgestellte Aktinometer wurde nicht für direkte Feldmessungen, sondern zur Eichung der in Abschnitt 2 beschriebenen photoelektrischen Detektoren konstruiert, die ebenfalls eine  $2\pi$ -Charakteristik aufweisen. Die folgende Bestimmung des realen Transmissionsfaktors des Aktinometers bezieht sich daher immer auf den Raumwinkelbereich  $2\pi$  einer Hemisphäre<sup>9</sup>. Um aus den aktinometrischen Messungen auf die atmosphärische Photolysefrequenz  $jNO_2$  schließen zu können, muß der Anteil der von unten kommenden Strahlung gesondert bestimmt werden (z.B. durch einen vorher kalibrierten photoelektrischen Detektor).

Der Transmissionsfaktor für das Aktinometer wird im wesentlichen durch vier Faktoren bestimmt: (a) die Reintransmission des Reaktormaterials (vermehrt durch Reflexionen an den Innenwänden), (b) die Absorption des Meßgases selbst, (c) Abschattungen einzelner Raumwinkelbereiche und (d) Reflexion an Gehäuseteilen des Aktinometers. Diese Faktoren werden im folgenden einzeln diskutiert. Das Quarzrohr wird im Betrieb immer quer zur Sonne gestellt, um einen möglichst geringen Einfluß der Abschattung durch die Endkappen und einen möglichst kurzen Lichtweg für den direkten Anteil der Strahlung zu gewährleisten. Eine Beeinflussung der Genauigkeit aktinometrischer Messungen durch Absorption einer der Produktspezies im Sichtbaren ist auszuschließen, da der Absorptionsquerschnitt von  $NO_2$  in dem selektierten Wellenlängenbereich um mehrere Größenordnungen größer ist als der der wichtigsten Produkte oder Fremdgase (vor allem  $NO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  und  $H_2O$ ) und andere Moleküle nur in sehr geringer Zahl vorhanden sind bzw. erzeugt werden.

### Transmission durch das Reaktormaterial

Die Transmission von Quarzglas im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm beträgt für Einfallswinkel kleiner  $50^\circ$  zwischen 90% und 93%<sup>10</sup>. Die im Aktinometer zur Verfügung stehende Lichtmenge wird jedoch aufgrund von Mehrfachreflexionen auf der Innenseite des Quarzrohres erhöht (Abbildung 6, vgl. [ZAFONTE ET AL., 1977]).

<sup>9</sup> Genau genommen ist der tatsächlich erfaßte Raumwinkel am Standort des Aktinometers auf dem Institutsdach des ICG-2 noch etwas kleiner, da die Baumwipfel der Umgebung einen Zenithwinkel von  $1-2^\circ$  verdecken [VOLZ-THOMAS, pers. Mitteilung]. Diese Beschränkung gilt jedoch selbstverständlich auch für die photoelektrischen Detektoren.

<sup>10</sup> Der Kurvenverlauf der Transmission in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ergibt sich aus den Fresnel-Gleichungen (s. z.B. [HECHT&ZAJAC, 1974, S.75ff.]). Der Brechungsindex für Quarz beträgt 1.474 bei 370 nm (vgl. [ZAFONTE ET AL., 1977]).

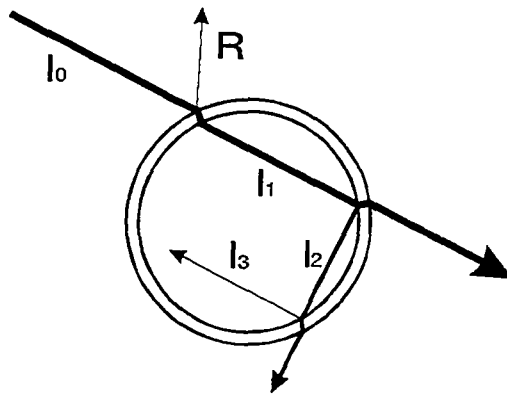


Abbildung 6: Darstellung der Mehrfachreflexionen im Quarzrohr des Aktinometers (nach [ZAFONTE ET AL., 1977])

Für die Intensität des transmittierten Lichtes  $I_1$  gilt im Idealfall eines optisch dünnen Mediums:

$$I_1 = I_0 \cdot \left( \frac{1-R}{1+R} \right) \quad (19)$$

Dabei ist  $R$  der Reflexionskoeffizient für unpolarisiertes Licht.

Während der Großteil der Lichtmenge nach Durchquerung des Quarzrohres wieder austritt, wird ein kleiner Teil an der Innenwand reflektiert (Abbildung 6):

$$I_2 = I_1 \cdot \left( \frac{2R}{1+R} \right) = I_0 \cdot \left( \frac{1-R}{1+R} \right) \cdot \left( \frac{2R}{1+R} \right) \quad (20)$$

Dieser Vorgang setzt sich in einem optisch dünnen Medium unendlich oft fort<sup>11</sup>. Das führt für die Berechnung der gesamten Lichtintensität im Aktinometer auf eine geometrische Reihe, deren Ergebnis lautet:  $I_{\text{total}} = I_0$ . Der Transmissionsfaktor für das Aktinometer wird daher durch den Reaktor selbst nicht beeinflusst. DICKERSON ET AL. [1980] haben diese Rechnung experimentell durch Überinanderschieben mehrerer Quarzrohre innerhalb 1.7% verifizieren können.

### Absorption des Meßgases

Der Intensitätsverlust durch die Absorption des Meßgases hängt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell von der Zahl der  $\text{NO}_2$ -Moleküle  $N$  und dem Lichtweg  $l$  ab:

$$I = I_0 \cdot \exp(-N\sigma l) \quad (21)$$

<sup>11</sup> Enthält der Einfallwinkel des Lichtes eine Komponente parallel zur Rohrachse, gilt diese Aussage nur für ein unendlich langes Rohr. In der Praxis wird jedoch nach wenigen Reflexionen bereits eine Gesamtintensität nahe  $I_0$  erreicht.

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  von  $\text{NO}_2$  im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 420 nm liegt stets unterhalb von  $6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  (vgl. Abbildung 1). Für eine Abschätzung der Verringerung des Transmissionsfaktors  $T$  durch die Absorption wird der Lichtweg dem Durchmesser des Rohres gleichgesetzt. Bei einem Partialdruck von 3 mbar  $\text{NO}_2$  gehen demnach etwas über 5% des einfallenden Lichtes verloren. Unter normalen Betriebsbedingungen mit  $\text{NO}_2$ -Partialdrücken von etwa 1 mbar sinkt dieser Fehler auf weniger als 2%. Der Lichtweg wird umso länger, je größer die Richtungskomponente längs des Rohres ist. Für einen Teil des (nahezu isotrop einfallenden) diffusen Lichts wird der Verlust durch die Absorption dadurch prinzipiell größer. Allerdings wird dieser Raumwinkelbereich ohnehin durch die Endkappen des Quarzrohres abgeschirmt (s.u.), so daß der größere Absorptionsverlust zu vernachlässigen ist.

### Abschattungseffekte

Da das Aktinometerrohr im Betrieb stets quer zur Sonne gestellt wird, hat die endliche Länge des Rohres nur einen geringen Einfluß auf die Erfassung des direkten Anteils des Sonnenlichtes. Unter Einbeziehung des kurzen Leitungsweges zwischen Quarzrohr und Ventil V3 bleiben während der Bestrahlung lediglich 1.7% des Reaktionsvolumens im Dunkeln.

Diffuse Strahlung dringt wegen der Endkappen am Aktinometerrohr aus einem unterschiedlich großen Raumwinkel – je nach Position längs des Rohres – nicht in den Reaktor ein (Abbildung 7).

Für den Abschattungswinkel  $\alpha$  gilt an jeder Position  $x$  längs der Rohrachse<sup>12</sup>:

$$\alpha(x) = \arctan\left(\frac{r_k}{x}\right) \quad (22)$$

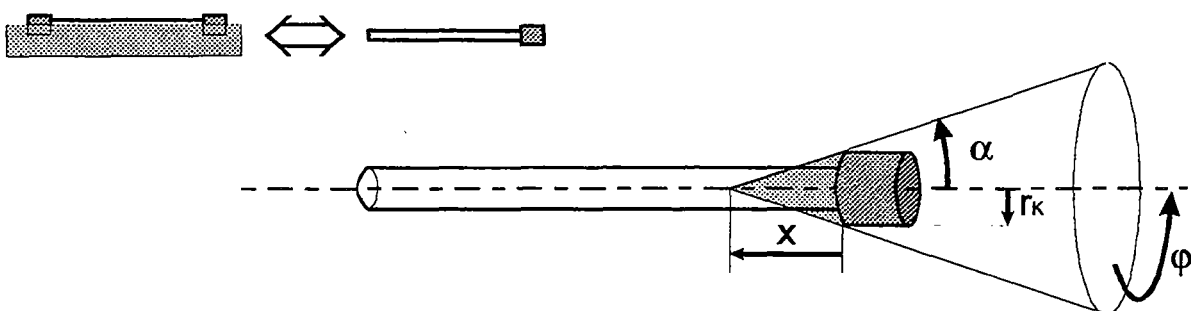


Abbildung 7: Abschattung des Aktinometerrohres durch die Endkappen.

<sup>12</sup> Die Beschränkung des Sichtbereichs des Aktinometers auf eine Hemisphäre ist für die Berechnung der Abschattung durch die Endkappen mathematisch äquivalent mit der Abschattung durch eine einzelne Kappe an einem Rohr, das den gesamten Raumwinkel erfäßt.

Der abgeschattete Raumwinkel  $\omega(\alpha)$  ergibt sich durch Integration:

$$\omega(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\alpha} \sin\phi d\phi \quad (23)$$

Bezogen auf die gesamte Sphäre  $4\pi$  folgt nach Lösen des Integrals in Gleichung 23:

$$\frac{\omega(\alpha)}{4\pi} = \frac{1}{2}(1 - \cos(\alpha)) \quad (24)$$

Dieser Ausdruck wird über die Länge  $l$  des Rohres integriert und zur Berechnung eines relativen Fehlers  $\delta T$  für den Transmissionsfaktor auf die Rohrlänge normiert:

$$\delta T = \frac{1}{2l} \left( l - \int_0^l \cos(\alpha(x)) dx \right) \quad (25)$$

Gleichung 25 wurde mit einer numerischen Routine ausgewertet. Mit dem Kappenradius  $r_K$  von 11 mm und der Länge des Quarzrohres 58.5 cm ergibt sich eine Reduzierung des Transmissionsfaktors für diffuse Strahlung um 1.1%. Der Anteil des nahezu isotrop einfallenden Streulichts an der gesamten Lichtintensität beträgt bei wolkenlosem Himmel etwa 60-70% (Messung mit einem photoelektrischen Detektor durch Abschattung der Sonne).

#### Reflexion des Untergrunds

Der Untergrund des Quarzrohres besteht praktisch ausschließlich aus der unteren Hälfte des mattschwarz lackierten Metallrohres der Schließvorrichtung. Auch wenn die Rückstreuung von dieser Oberfläche gering ausfällt, hat sie doch einen direkten Einfluß auf den Transmissionsfaktor des Aktinometers, da das einfallende Licht auf diese Weise vermehrt wird. Für die im folgenden Abschnitt vorgestellten Messungen vom Juli 1995 in Jülich wurde die untere Halbschale des Schließmechanismus mit einem mattschwarzen Samttuch ausgelegt. Eine Messung der UV-Reflexion an diesem Material ergab einen Wert von  $2 \pm 1$  % [LERNER, pers. Mitteilung], in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von [HARVEY ET AL., 1977].

### 5.3 Zusammenfassung der notwendigen Korrekturen und verbleibenden Unsicherheiten aktinometrischer Messungen

Tabelle 2: Zusammenstellung der Korrekturfaktoren für  $j\text{NO}_2$  und der Unsicherheiten aktinometrischer Messungen.

Korrekturen	
NO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Gleichgewicht	≤ +3% (bei 1 mbar NO <sub>2</sub> , 298 K; vgl. Abb. 5, S.10) diese Korrektur ist in Gleichung 6 bereits enthalten
Absorption des Meßgases	+1.9% (bei 1 mbar NO <sub>2</sub> ) Berechnung über $\Delta j = j \cdot e^{-0.0187 \cdot p}$
Totvolumen	+1.7% (nur für direkte Strahlung)
Abschattung durch Endkappen	+1.1% (nur für diffuse Strahlung)
Reflexion des Untergrundes	-2%
<b>Summe bei wolkenlosem Himmel</b>	≤ +1.0% (60% diffuse Strahlung)
<b>Summe bei bewölktem Himmel</b>	≤ +0.4% (100% diffuse Strahlung)
Unsicherheiten	
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Korrektur	< ±1%
Reaktion $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	< +0.3%
Reaktion $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$	< +0.1%
Reaktion $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	< +0.1%
Wandreaktionen der O-Atome	< +1%
NO <sub>2</sub> * + NO <sub>2</sub> → 2 NO + O <sub>2</sub> (λ > 400nm)	-1.5% .. 0%
Transmission des Quarzrohres	≤ +1.7%
Absorption des Meßgases	≤ ±1%
Abschattung durch Endkappen	≤ ±0.3%
Reflexion des Untergrundes	≤ ±1%
apparative Meßfehler	≤ ±3%
<b>Summe der Fehlerquadrate</b>	≤ ±4.5%

## 6. Kalibrationsmessungen im Juli 1995

Im Juli 1995 wurden mehrere Aktinometermessungen zur Kalibrierung der in Abschnitt 2 beschriebenen photoelektrischen Detektoren durchgeführt. Tabelle 3 faßt die Randbedingungen und Ergebnisse für die Messungen Nr. 178-192 vom 31.7., 8:46-10:05 MEZ zusammen. In der Tabelle sind nur diejenigen Messungen aufgeführt, bei denen die Signalintensität der parallel laufenden photoelektrischen Detektoren während des Meßzyklus innerhalb 1% stabil blieb. Sieben der zehn Messungen wurden mit einem Anfangsdruck von 1 mbar durchgeführt, bei den restlichen wurden etwa 2 mbar NO<sub>2</sub> in das Aktinometerrohr gefüllt. Der Zenithwinkel bei der ersten Messung betrug 52°, der Himmel war wolkenlos aber etwas diesig. Im Verlauf des Vormittags nahm die Bewölkung leicht zu und bisweilen waren Dunstschleier vor der Sonne zu sehen. Um die Mittagszeit betrug der Zenithwinkel etwa 33°. Der Anteil der direkten Sonnenstrahlung betrug im Mittel etwa 30%, demgemäß wurden die jNO<sub>2</sub>-Werte in Tabelle 3 um 1% nach oben korrigiert (s. Tabelle 2, S.21). Als Beispiel für die Kalibrationsfaktoren wurden in Tabelle 3 die Werte für das Photometer HE2 aufgeführt, das ist eines der Photometer, die bei flugzeuggestützten Messungen eingesetzt wurden [VOLZ-THOMAS ET AL., 1995]. Die Temperatur betrug am Morgen zwischen 26 und 28°C und nahm bis Mittag auf etwa 32°C zu. Daraus berechnet sich eine N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gleichgewichtskonstante von 160-185 mbar am Morgen und 230-260 mbar über Mittag.

*Tabelle 3: Randbedingungen und Ergebnisse von vier aktinometrischen Messungen vom 31.7.1995 in Jülich. Der Kalibrationsfaktor bezieht sich auf das Jülicher Referenzphotometer HE2.*

Nr.	Startzeit [MEZ]	Fülldruck [mbar]	Extinktion	jNO <sub>2</sub> [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Photometer- signal [mV]	Kal.-Faktor* [10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> /mV]
178	08:46	1.0	100.5%	5.54	1257±2	4.406
179	09:13	1.9	99.0%	6.00	1283±2	4.678
180	09:39	1.0	99.5%	6.69	1482±2	4.518
181	09:53	1.0	98.3%	7.03	1524±2	4.612
182	13:02	1.0	79.3%	8.42	1759±15	4.787
184	13:25	2.0	79.5%	7.79	1705±4	4.569
187	14:20	1.0	83.6%	7.80	1702±4	4.583
190	15:44	1.1	86.3%	6.56	1459±4	4.496
191	16:00	1.0	85.1%	6.44	1400±10	4.600
192	16:16	2.0	84.8%	5.80	1305±7	4.444
<b>gewichteter Mittelwert</b>						<b>4.476</b>
<b>Standardabweichung</b>						<b>0.112</b>

\* der hier angegebene Kalibrationsfaktor beinhaltet noch keine Korrektur des Photometeröffnungswinkels (etwa 3.5%) und muß zum Vergleich mit anderen Eichmessungen auf einen Standard-Zenithwinkel und eine Standardtemperatur umgerechnet werden (zusammen bis zu 3% Änderung, s. [VOLZ-THOMAS ET AL., 1995]).

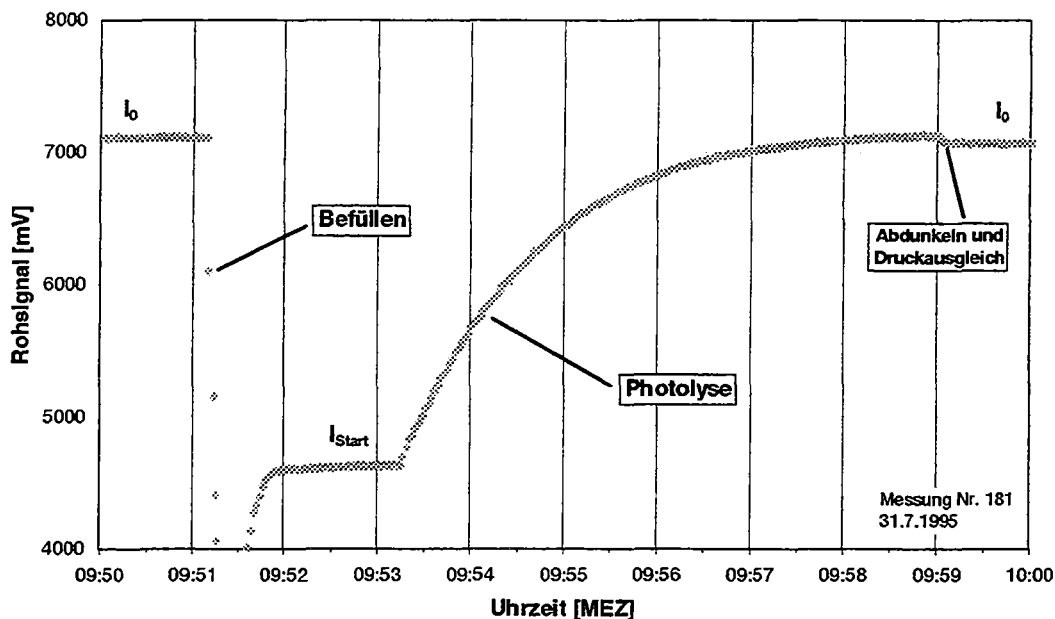


Abbildung 8: Verlauf des Photomultipliersignals einer Aktinometermessung. Dargestellt sind die 2-Sekunden-Rohdaten.

Abbildung 8 zeigt den Signalverlauf der Rohdaten für die Messung Nr. 181. Deutlich erkennbar ist die schlagartige Abnahme der Signalintensität, wenn das zuvor evakuierte Quarzrohr mit  $\text{NO}_2$  befüllt wird (09:51 Uhr). Nachdem das überschüssige  $\text{NO}_2$  abgepumpt wurde (09:52 Uhr) findet während etwa  $1\frac{1}{2}$  Minuten ein Druckausgleich statt. In dieser Zeit steigt das Signal leicht an, was vermutlich auf die Adsorption von  $\text{NO}_2$  an den Edelstahlwänden des Rohrleitungssystems zurückzuführen ist<sup>13</sup>. Um 09:53 Uhr und 15 Sekunden wurde die Aktinometerabdeckung geöffnet und die Photolyse beginnt. Der exponentielle Signalverlauf weist auf eine konstante Photolysefrequenz  $j\text{NO}_2$  während der Belichtungsphase hin<sup>14</sup>. Dies wird durch die geringe Streuung der Photometerdaten (Tabelle 3) bestätigt. Um 09:59 Uhr wurde die Aktinometerabdeckung wieder geschlossen, dies macht sich in einer geringfügigen Signalabnahme bemerkbar, die auf den Ausschluß des natürlichen Streulichts im Sichtbaren zurückzuführen ist. Der weitere (in Abbildung 8 nicht dargestellte) Verlauf der Messung besteht aus dem Öffnen von V3 und der nach dem Druckausgleich stattfindenden Druckmessung. Am Ende der Messung wird das gesamte System wieder evakuiert.

<sup>13</sup> Adsorption im Quarzrohr, die eine Fehlerquelle der aktinometrischen Messung darstellen würde, kann praktisch ausgeschlossen werden, da mehrere Standtests mit geschlossenem V3 und abgedecktem Rohr über mehrere Minuten keine Signaländerung zeigten (vgl. S.15).

<sup>14</sup> Wenn sich während der Messung eine Wolke vor die Sonne schiebt, kann ein Abknicken der Signalintensität beobachtet werden. Kleinere Schwankungen (z.B. durch wechselnde Dichte des Dunstschleiers) können in den Rohdaten jedoch nicht erkannt werden.

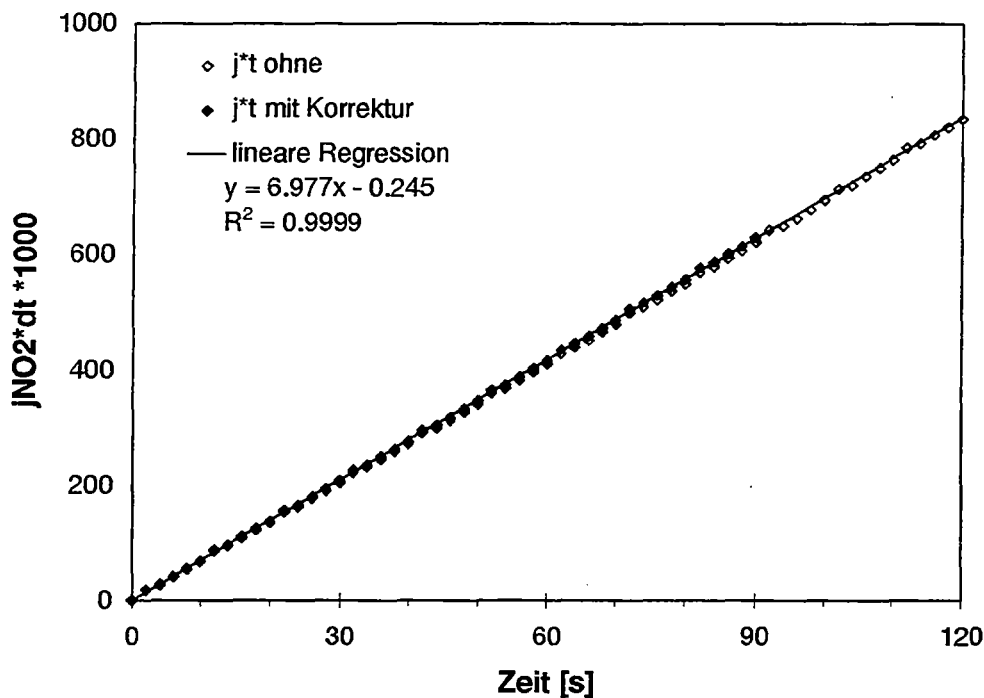


Abbildung 9: Auswertung der Messung Nr. 181 vom 31.7.1995 (s. Abbildung 8). Die Steigung der Geraden gibt die Photolysefrequenz  $jNO_2$  in  $10^3 s^{-1}$  an. Dieser Wert muß anschließend aufgrund der Absorption des Meßgases, des Totvolumens, der Abschattung durch die Endkappen und der Albedo des Untergrundes gemäß Tabelle 2 korrigiert werden (in diesem Fall beträgt die Korrektur +0.7%).

Abbildung 9 zeigt die Auswertung der in Abbildung 8 dargestellten Messung, d.h. eine Auftragung von  $jNO_2 \cdot t$  gegen die Meßzeit (Gleichungen 6 und 11). Die lineare Ausgleichsgerade stellt eine Mittelung über die ersten 90 Sekunden der Meßzeit dar. Wie deutlich zu erkennen ist, wirkt sich die  $N_2O_4$ -Korrektur unter den Bedingungen dieser Messung nur sehr geringfügig aus. Da das Rohsignal für diese Darstellung zweimal logarithmiert wird, ist die Auswertung sehr empfindlich gegenüber geringen Fehlern in der Intensitätsmessung. Insbesondere die Bestimmung der Referenz-Intensität  $I_0$  muß sehr sorgfältig vorgenommen werden. Eine sichtbare Krümmung der Kurve tritt bei Fehlern in  $I_0$  oberhalb von etwa 2 % auf. Die Bestimmung von  $jNO_2$  wird jedoch bereits bei Fehlern in  $I_0$  im Promillebereich um Prozente verfälscht.

Die Fehler der aktinometrischen Messung sind größer als die Meßunsicherheit der photoelektrischen Detektoren. Dies wird aus Abbildung 10 deutlich, in der die auf den gewichteten Mittelwert normierten Kalibrierungsfaktoren für drei verschiedene Photometer dargestellt sind. Die Schwankungen von  $\pm 4\%$  um den Mittelwert sind in allen Photometern korreliert. Die größte Abweichung weist die Messung Nr. 182 auf, in der die Photometersignale die größte Streuung zeigen (0.85%).

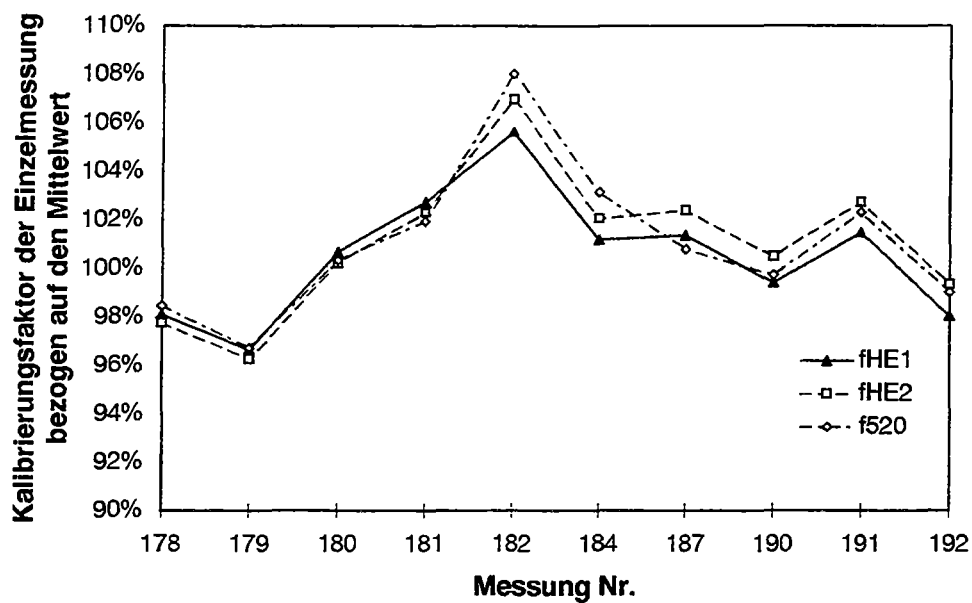


Abbildung 10: Abweichungen der einzelnen Kalibrierungsfaktoren der Photometerkalibrierung am 31.7.1995 vom jeweiligen (gewichteten) Mittelwert. Alle drei Geräte sind mit der neuen Filterkombination UG1/UG3 ausgestattet.

## 7. Zusammenfassung

Zur Kalibrierung von photoelektrischen Detektoren zur Messung der Photolysefrequenz  $j\text{NO}_2$  wurde ein chemisches Aktinometer entwickelt, das auf der zeitaufgelösten spektroskopischen Messung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in einem zylindrischen, statischen Reaktor beruht. Das Gerät wurde im Labor getestet und im Juli 1995 für eine Kalibration eingesetzt.

Neben einer Beschreibung des Aufbaus und der Durchführung aktinometrischer Messungen steht in diesem Bericht eine ausführliche Analyse möglicher Meßfehler aufgrund reaktionskinetischer und geometrischer Faktoren. Die Absolutgenauigkeit aktinometrischer Messungen beträgt demnach 4.5 %. Die Streuung der Messungen vom Juli 1995 liegt bei 4% und könnte wahrscheinlich durch den Einsatz einer stabileren Lichtquelle und einer präziseren Datenaufzeichnung reduziert werden.

## Literatur

- Amoruso, A., Crecentini, L., Fiocco, G., Volpe, M., *New Measurements of the NO<sub>2</sub> Absorption Cross Section in the 440- to 460-nm Region and Estimates of the NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Equilibrium Constant*, J.Geophys.Res. **98/D9** (1993), 16857-16863.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Jr., Kerr, J.A., Troe, J., *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry - Supplement IV*, J.Phys.Chem.Ref.Data **21/6** (1992), 1125ff.
- Bahe, F.C., Schurath, U., Becker, K.H., *The Frequency of NO<sub>2</sub> Photolysis at Ground Level, as Recorded by a Continuous Actinometer*, Atmos.Environ. **14** (1980), 711-718.
- Bass, A.M., Ledford, A.E., Laufer, A.H., *Extinction Coefficients of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Journal of Research of the National Bureau of Standards **80A/2** (1976), 143-166.
- Baulch, D.L., Drysdale, D.D., Horne, D.G., *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions - H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> System*, Butterworths, London (1973).
- Becker, K.H., Schurath, U., *Der Einfluß von Stickstoffoxiden auf atmosphärische Oxidationsprozesse*, Staub.Reinh.Luft **35** (1975), 663-666.
- Bergmann, L., Schaefer, C., *Lehrbuch der Experimentalphysik*, De Gruyter, Berlin, New York (1987).
- Brown, R.L., *Effects of Impurities on the Production of Oxygen Atoms by a Microwave Discharge*, J.Phys.Chem. **71** (1967), 2492-2495.
- Burch, D.E., Bean, R.C., Gates, F.J., *NO<sub>2</sub> Actinometer for Field Use*, Report to Philco-Ford Corporation, PB-237 745 (1974).
- Calvert, J.G., Cantrell, C.A., Davidson, J.A., Shetter, R.E., *The Rate Coefficient for NO<sub>2</sub> Photodissociation in the Troposphere and the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> Photostationary State*, Pollution Atmospherique, Special Issue (1991), 57-78.
- Chao, J., Wilhoit, R.C., Zwolinski, B.J., *Gas Phase Chemical Equilibrium in Dinitrogen Trioxide and Dinitrogen Tetroxide*, Thermochemica Acta **10** (1974), 359-371.
- Curtis, A.R., Sweetenham, W.P., *FACSIMILE Release H User's Manual*, United Kingdom Energy Authority, HARWELL, Computer Science and Systems Division (1985).
- Davidson, J.A., Cantrell, C.A., McDaniel, A.H., Shetter, R.E., Madronich, S., Calvert, J.G., *Visible-Ultraviolet Absorption Cross Sections for NO<sub>2</sub> as a Function of Temperature*, J.Geophys.Res. **93/D6** (1988), 7105-7112.
- Dickerson, R.R., Stedman, D.H., *Precision of NO<sub>2</sub> Photolysis Rate Measurements*, Environ.Sci.Technol. **14/10** (1980), 1261-1262.
- Dickerson, R.R., Stedman, D.H., Delany, A.C., *Direct Measurements of Ozone and Nitrogen Dioxide Photolysis Rates in the Troposphere*, J.Geophys.Res. **87/C7** (1982), 4933-4946.

- Drummond, J.W., Volz, A., Ehhalt, D.H., *An Optimized Chemiluminescence Detector for Tropospheric NO Measurements*, J.Atmos.Chem. **2** (1985), 287-306.
- Hall, T.C., Blacet, F.E., *Separation of the Absorption Spectra of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the range 2400-5000Å*, J.Chem.Phys. **20** (1952), 1745-1749.
- Harker, A.B., Ho, W., Ratto, J.J., *Photodissociation Quantum Yield of NO<sub>2</sub> in the Region 375 to 420 nm*, Chemical Physics Letters **50/3** (1977), 394-397.
- Harvey, R.B., Stedman, D.H., Chameides, W., *Determination of the Absolute Rate of Solar Photolysis of NO<sub>2</sub>*, Journal of the Air Pollution Control Association **27/7** (1977), 663-666.
- Hecht, E., Zajac, A., *Optics*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1974).
- Hicks, E., Leroy, B., Rigaud, P., Jourdain, J.-L., LeBras, G., *Spectres d'absorption dans le proche ultraviolet et le visible des composés minoritaires atmosphériques NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> entre 200 et 300K*, J. Chim. Phys. **76** (1979), 693-698.
- Jackson, J.O., Stedman, D.H., Smith, R.G., Hecker, L.H., Warner, P.O., *Direct NO<sub>2</sub> Photolysis Rate Monitor*, Rev. Sci. Instrum. **46/6** (1975), 376-378.
- Junkermann, W., Platt, U., Volz-Thomas, A., *A Photoelectric Detector for the Measurement of Photolysis Frequencies of Ozone and Other Atmospheric Molecules*, J.Atmos.Chem. **8** (1989), 203-227.
- Kaufman, F., *Reactions of Oxygen Atoms*, in: *Progress in Reaction Kinetics*, Oxford (1961), 3-39.
- Kaufman, F., *The Production of Atoms and Simple Radicals in Glow Discharges*, in: *Adv. Chem.*, (1969), 29-47.
- Koffend, J.B., Holloway, J.S., Kwok, M.A., Heidner III, R.F., *High Resolution Spectroscopy of NO<sub>2</sub>*, J. Spectrosc. Radiat. Transfer **37/5** (1987), 449-453.
- Volz-Thomas, A., Lerner, A., Pätz, H.-W., Schultz, M., McKenna, D.S., Schmitt, R., Madronich, S., Röth, E.P., *Airborne Measurements of the Photolysis Frequency of NO<sub>2</sub>*, J.Geophys.Res. (submitted 1995)
- Madronich, S., *Measurements of the Photodissociation Coefficient of NO<sub>2</sub> in the Stratosphere*, Dissertation, York University, Toronto, Canada (1982).
- Madronich, S., Hastie, D.R., Ridley, B.A., Schiff, H.A., *Measurement of the Photodissociation Coefficient of NO<sub>2</sub> in the Atmosphere: I. Method and Surface Measurements*, J.Atmos.Chem. **1** (1983), 3-25.
- Madronich, S., *Photodissociation in the Atmosphere: Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds*, J.Geophys.Res. **92/D8** (1987), 9740-9752.
- Mihelcic, D., Müsgen, P., Ehhalt, D.H., *An Improved Method of Measuring Tropospheric NO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> by Matrix Isolation and Electron Spin Resonance*, J.Atmos.Chem. **3** (1985), 341-361.
- Müller, M., Kraus, A., Hofzumahaus, A., *Experimental Determination of J(O<sup>1</sup>D) by Chemical and Radiometric Measurement Techniques*, in: CEC, EUR 15609/1 EN (1994).

- Parrish, D.D., Murphy, P.C., Albritton, D.L., Fehsenfeld, F.C., *The Measurement of the Photodissociation Rate of NO<sub>2</sub> in the Atmosphere*, Atmos. Environ. **17/7** (1983), 1365-1379.
- Pitts, J.N., Jr., Sharp, J.H., Chan, S.I., *Effects of Wavelength and Temperature on Primary Processes in the Photolysis of Nitrogen Dioxide and a Spectroscopic-Photochemical Determination of the Dissociation Energy*, J.Chem.Phys. **42/10** (1964), 3655-3662.
- Roehl, C.M., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Shetter, R.E., Vazquez, G.J., Cantrell, C.A., Calvert, J.G., *Temperature dependence of the quantum yields for the photolysis of NO<sub>2</sub> near the dissociation limit*, J.Phys.Chem. **98/32** (1994), 7837-7843.
- Roscoe, H.K., Hind, A.K., *The Equilibrium Constant of NO<sub>2</sub> with N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the Temperature Dependence of the Visible Spectrum of NO<sub>2</sub>: A Critical Review and the Implications for Measurements of NO<sub>2</sub> in the Polar Stratosphere*, J.Atmos.Chem. **16** (1993), 257-276.
- Schneider, W., Moortgart, G.K., Tyndall, G.S., Burrows, J.P., *Absorption Cross Sections of NO<sub>2</sub> in the UV and Visible Region (200-700 nm) at 298K*, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry **40** (1987), 195-217.
- Schurath, U., *Photochemistry and Chemical Kinetics in the Gas Phase: Photochemistry of Atmospheric Trace Gases*, J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96/3** (1992), 381-385.
- Shetter, R.E., Davidson, J.A., Cantrell, C.A., Burzynski, N.J., Jr., Calvert, J.G., *Temperature Dependence of the Atmospheric Photolysis Rate Coefficient for NO<sub>2</sub>*, J.Geophys.Res. **93/D6** (1988), 7113-7118.
- Shetter, R.E., McDaniel, A.H., Cantrell, C.A., *Actinometer and Eppley Radiometer Measurements of the NO<sub>2</sub> Photolysis Rate Coefficient During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment*, J.Geophys.Res. **97/D10** (1992), 10349-10374.
- Sickles, J.E.I., Ripperton, L.A., Eaton, W.C., Wright, R.S., *Nitrogen dioxide photolytic, radiometric and meteorological field data*, EPA-Report No. EPA-600/7-78-053 (1978).
- Zafonte, L., Rieger, P.L., Holmes, J.R., *Nitrogen Dioxide Photolysis in the Los Angeles Atmosphere*, Environ.Sci.Technol. **11/5** (1977), 483-487.

**Jül-3135**  
**November 1995**  
ISSN 0944-2952