

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Jens Uecker
aus Frankfurt a. M.

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2002

Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO₂, RO₂
sowie des Ultrapurengases H₂SO₄ - Weiterentwicklung,
Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen
massenspektrometrischen Analysemethode

Gutachter:

Prof. Dr. Frank Arnold
Prof. Dr. Ulrich Platt

Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO₂, RO₂ sowie des Ultrapurengases H₂SO₄ - Weiterentwicklung, Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen massenspektrometrischen Analysemethode

OH-, HO₂- und RO₂-Radikale spielen beim oxidativen Abbau von Schadstoffen in der Atmosphäre eine fundamentale Rolle. Bei diesen Oxidationsprozessen wird unter anderem auch gasförmige H₂SO₄ gebildet, die zur Partikelbildung einen wichtigen Beitrag leistet. Zur selektiven Messung dieser Substanzen wurde in der hier vorgelegten Arbeit eine hochempfindliche massenspektrometrische Analysemethode aufgebaut und verwendet, die auf der chemischen Konversion obiger Radikale in H₂SO₄ sowie deren Nachweis via Ionenmolekülreaktionsmassenspektrometrie basiert. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag bei der Weiterentwicklung, Automatisierung und Adaptierung dieses Instruments an die auf Feldmesskampagnen gegebenen Bedingungen. Neben Verbesserungen der Kalibrationsmethode wurden eine Reihe von diagnostischen Studien durchgeführt, um den Einfluss möglicher Querempfindlichkeiten zu untersuchen. Im Rahmen mehrerer Feldmesskampagnen erfolgten atmosphärische Messungen obiger Substanzen auf 2 europäischen Bergmessstationen in vorwiegend unbelasteten und photochemisch gealterten Luftmassen. Tagsüber wurden Maximalkonzentrationen von HO₂ und RO₂ von jeweils etwa $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Das Verhältnis RO₂ zu HO₂ nahm dabei Werte zwischen 0.4 und 2 an. Nachts lag die Konzentration von HO₂ meist unter $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, während die RO₂-Konzentration Werte im Bereich von etwa $4\text{--}12 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ erreichte. Die vorläufigen Abschätzungen des photochemischen Gleichgewichts weisen vorwiegend gute Übereinstimmungen mit den Messungen auf. Ebenfalls recht gute Übereinstimmungen bzgl. der Konzentrationen von HO₂+RO₂ zeigte der informelle Vergleich mit einer anderen Methode. In einer weiteren Kampagne konnten OH und H₂SO₄ gemessen werden, die Maximalkonzentrationen von etwa $7\text{--}8 \cdot 10^6$ bzw. $1.5\text{--}2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ erreichten. Anhand von Zusatzdaten konnten die Produktions- und Verlustraten der gasförmigen H₂SO₄ berechnet und mit den gemessenen verglichen werden. Mit ihrem ersten Einsatz auf einer Feldmesskampagne konnte die Leistungsfähigkeit und die Eignung des Instruments für kontinuierlichen Langzeit-Messungen eindrucksvoll gezeigt werden.

Measurements of the Atmospheric Radicals OH, HO₂, RO₂ as well as the Ultra Trace Gas H₂SO₄ - Further Development, Calibration and Deployment of a Highly Sensitive Mass-Spectrometric Analytic Method

OH, HO₂ und RO₂ radicals play an important role in the oxidative degradation of pollutants in the atmosphere. In these degradation processes among other species H₂SO₄ is formed which contributes to particle formation. For the selective measurements of these substances a highly sensitive mass-spectrometric analytic method was built up and employed. This method relies on the chemical conversion of the above mentioned radicals to H₂SO₄ which is detected by ion-molecule reaction mass spectrometry. One of the main points of this work deals with the further development, the automation and the adaptation of this instrument to field measurement conditions. Besides improvements of the calibration method, a series of diagnostic studies was carried out to investigate the influence of potential interference processes. Within the scope of several field campaigns measurements of these species were conducted at two European mountain research stations in predominantly „clean“ and photochemically aged air masses. During daytime maximum concentrations of HO₂ and RO₂ of about $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ were measured. The observed ratio of RO₂ to HO₂ was in the range of 0.4 to 2. At nighttime the concentration of HO₂ was mostly below $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, while the RO₂ concentration reached values in the range of 4 to $12 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Preliminary approximations of the photochemical steady state are in good agreement with the measurements. Rather good agreement with regard to HO₂+RO₂ was obtained in the informal intercomparison with another method. In a further campaign OH and H₂SO₄ were measured which reached maximum concentrations up to $7\text{--}8 \cdot 10^6$ and $1.5\text{--}2.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectively. Using supplementary data, production and loss rates of gas-phase H₂SO₄ were calculated and compared to the measured data. By its first employment in field measurement campaigns the above-described method impressively proved to be a powerful tool for continuous long-termed measurements.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Atmosphärische Oxidations-Kapazität	5
2.1	OH- und HO ₂ -Radikale	5
2.2	Organische Peroxiradikale	10
2.3	Nachtchemie und ihre Radikale	14
2.4	Gasförmige Schwefelsäure	16
3	Messprinzip: Chemische Konversion und IMR-MS	21
3.1	Messung von Schwefelsäure mit IMR-MS	21
3.2	Simultane Messungen von OH und H ₂ SO ₄	22
3.3	Chemische Konversion und Verstärkung	23
3.4	Selektive Messung von HO ₂ und Σ RO ₂	29
4	Instrumentelles - ULTRACIMS	33
4.1	Einlasssystem für das Schneefernerhaus	34
4.2	Titration von OH in H ₂ SO ₄	36
4.3	Ionenmolekülreaktion und deren Optimierung	38
4.4	Nachweis der H ₂ SO ₄ mit einem Massenspektrometer	42
4.5	Thermostatisierung des Strömungsrohrs	46
4.6	Bestimmung des Untergrunds	49
5	Instrumentelles - ROXMAS	51
5.1	Einlasssysteme für Mt.Cimone und Zugspitze	51
5.2	Aufbau des Strömungsrohrreaktors	54
5.2.1	Simulation der zentralen Prozesse im Strömungsrohrreaktor	59
5.3	Abgasreinigung	61
5.4	Automatisierung des Instruments	63
5.4.1	Anforderungen und Realisierungen	64
5.4.1.1	Puffergaswechsel	64
5.4.1.2	Untergrundmessungen	66
5.4.1.3	Einbeziehung des Massenspektrometers in die Automatisierung	67
5.4.1.4	Datenaufzeichnung	68
5.4.2	Automatisierte Datenauswertung	68
6	Diagnostische Untersuchungen	71
6.1	ULTRACIMS-Diagnostik	71
6.1.1	Charakterisierung der Untergründe	71
6.1.2	Mögliche Querempfindlichkeiten durch die Strömungsrohr-Beheizung	76

6.1.3	Querempfindlichkeiten durch atmosphärisches HO ₂ , NO und O ₃	78
6.2	RO _X MAS-Diagnostik	81
6.2.1	Bereits untersuchte mögliche Querempfindlichkeiten	81
6.2.2	Querempfindlichkeit durch Ausgasung aus Teflonleitungen	82
7	Kalibrationen von OH, HO₂, RO₂ und H₂SO₄	87
7.1	Theorie	88
7.1.1	Wasserdampfphotolyse und Ozonaktinometrie	88
7.1.2	Wasserdampfphotolyse und Photonenflussmessung	90
7.2	Kalibrationen von HO ₂ und RO ₂	91
7.2.1	Experimenteller Aufbau und Charakterisierung	91
7.2.1.1	Mögliche Querempfindlichkeiten	97
7.2.2	Ergebnisse und Diskussion	98
7.2.2.1	Vergleich beider Kalibrationsmethoden	98
7.2.2.2	Untersuchung einer möglichen Wasserabhängigkeit	99
7.2.2.3	Mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors	101
7.2.2.4	Mögliche Auswirkungen einer Temperaturabhängigkeit	106
7.2.2.5	Diskussion der Eichfaktoren	108
7.3	Kalibrationen von OH und gasförmiger H ₂ SO ₄	109
7.3.1	Experimenteller Aufbau und Charakterisierung	109
7.3.1.1	Mögliche Querempfindlichkeiten	112
7.3.2	Ergebnisse und Diskussion	113
7.3.2.1	Erweiterter Kalibrationsbereich - Isotopenverteilung	113
7.3.2.2	Diskussion der Eichfaktoren	116
8	Messungen von atmosphärischem OH und gasförmiger H₂SO₄	121
8.1	Beschreibung des Messorts Schneefernerhaus	122
8.2	Ergebnisse und Diskussion	124
8.2.1	Kurzbeschreibung der Meteorologie am 05. und 06.10.01	124
8.2.2	Gemessene Zeitreihen von H ₂ SO ₄ und OH	130
8.2.3	OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse	134
8.2.4	Fehlerabschätzung und Nachweisgrenze	139
8.2.5	Quellen von gasförmiger H ₂ SO ₄	142
8.2.6	Senken von gasförmiger H ₂ SO ₄	145
8.2.7	Gleichgewichtsabschätzung von H ₂ SO ₄	149
8.2.7.1	Abschätzung der Gleichgewichtskonzentration von SO ₂	153
9	Selektive atmosphärische Messungen von HO₂ und RO₂	157
9.1	Messungen auf dem Mt.Cimone	159
9.1.1	Beschreibung des Messorts Mt.Cimone	159
9.1.2	Fragestellungen und Instrumentierung des Projekts MINATROC	160
9.1.3	Charakterisierung der Luftmassen	162
9.1.4	Ergebnisse und Diskussion der Peroxiradikal-Messungen	165
9.1.4.1	Übersicht über die gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen	165
9.1.4.2	Korrelation von RO _X mit dem aktinischen Fluss J(O(¹ D))	168
9.1.4.3	Nächtlicher Abfall der Radikalkonzentrationen	176
9.1.4.4	Photostationäres Gleichgewicht	178
9.1.4.5	Abschätzung der Netto-O ₃ -Produktionsrate	182
9.1.4.6	Informeller Vergleich zwischen RO _X MAS und PERCA-Box	184

9.1.4.7	Möglicher Einfluss von Mineralstaub auf Peroxiradikale . . .	190
9.2	Messungen auf der Zugspitze	195
9.2.1	Messungen im Rahmen des Projekts SCAVEX	195
9.2.2	Möglichkeit zur Untersuchung der Nachtchemie und deren Radikale .	197
10	Zusammenfassung und Ausblick	201
A	Programme zur Automatisierung des RO_XMAS	207
B	Zusatzdaten für die Messungen von OH und H₂SO₄	223
C	Zusatzdaten für die Messungen von HO₂ und RO₂	227
	Literaturverzeichnis	243
	Abbildungsverzeichnis	261
	Tabellenverzeichnis	265
	Abkürzungen	267

Kapitel 1

Einleitung

Der Anstieg der Emission von anthropogenen Schadstoffen in die Atmosphäre führt zu einer Reihe von Effekten wie z.B. dem „Ozonloch“, dem „Ozonsmog im Sommer“ und der „globalen Erwärmung“, die die Lebensbedingungen des Menschen negativ beeinflussen können. Daher ist es von großer Bedeutung, Prozesse dieser Art zu untersuchen und zu verstehen, um mögliche Lösungsstrategien für die jeweiligen Probleme entwickeln zu können.

In der Atmosphärenchemie besteht eine zentrale Fragestellung darin, wie die Atmosphäre Schadstoffe abbaut, die aus natürlichen und anthropogenen Quellen emittiert werden und in die Atmosphäre gelangen. Die Tatsache, dass dies nicht nur eine akademische Frage ist, lässt sich am Beispiel des Kohlenmonoxids (CO) gut erläutern. So gelangen durch verschiedene Prozesse etwa 2800 Tg/Jahr dieses toxischen Gases in die Atmosphäre [Ehh99b]. Ohne Abbaumechanismen würde dessen global gemittelte Konzentration in der Atmosphäre innerhalb von etwa 50 Jahren auf ein Volumenmischungsverhältnis von 30 ppm (parts per million) ansteigen, und würde damit bereits den deutschen MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) erreichen.

Jedoch besitzt die Atmosphäre einen effizienten Selbstreinigungsmechanismus, der zum Abbau von Schadstoffen führt. Diese werden dabei u.a. zu Säuren oxidiert, die aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit aus der Atmosphäre ausgewaschen werden, oder durch direkte Deposition auf die Erdoberfläche gelangen können. Während des Oxidationsprozesses werden eine Reihe von Zwischenprodukten und giftigen Substanzen, wie z.B. das Ozon (O₃) gebildet. So gibt es bereits Hinweise, dass sich die jährlich gemittelte O₃-Konzentrationen in mittleren Breiten auf der Nordhemisphäre seit Beginn des 20. Jahrhunderts in etwa verdoppelt hat [Vol88].

Als ein Beispiel eines wichtigen Oxidationspfads sei der Abbau von Kohlenwasserstoffen genannt, zu denen auch das Treibhausgas Methan (CH₄) zählt. Diese werden zunächst zu Aldehyden, und schließlich zu Säuren, Wasser und Kohlendioxid (CO₂) oxidiert. Letzteres wird auch beim Abbau des oben erwähnten CO gebildet und stellt ebenfalls ein bedeutendes Treibhausgas dar, das zu einer Störung des atmosphärischen Strahlungshaushalts führt und damit auch einen Einfluss auf das globale Klima hat [IPC01].

Ein weiteres Beispiel für einen wichtigen atmosphärischen Abbauprozess ist die Oxidation von Schwefeldioxid (SO₂) zu Schwefelsäure (H₂SO₄). Dieser Prozess kann dabei sowohl in der Gasphase als auch in einer heterogenen Reaktion erfolgen. Gasförmige H₂SO₄ ist eine der bekanntesten Substanzen der Atmosphäre, die aufgrund ihres kleinen Dampfdrucks zum Partikelwachstum und zur Partikelneubildung beitragen kann. Durch weitere Kondensation, auch von Substanzen wie Wasser und Ammoniak (NH₃), können die Partikel weiter wachsen und auf vielfältige Weise den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen.

Die treibende Kraft in der troposphärischen Oxidation sind katalytische Reaktionszyklen, die auf freien Radikalen basieren. Während des Tages werden die meisten Reaktionszyklen durch die Reaktion mit dem OH-Radikal initiiert. Aus diesem Grund wird OH auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. In den sich daran anschließenden Reaktionszyklen spielen das Hydroperoxiradikal (HO_2) sowie organische Peroxiradikale (RO_2 , wobei R für einen organischen Rest steht) eine wichtige Rolle.

So entsteht zum Beispiel bei der durch das OH-Radikal initiierten Oxidation von CO oder Kohlenwasserstoffen HO_2 bzw. RO_2 . Letzteres kann durch die Reaktion mit NO zur Bildung von HO_2 führen. Dieses wiederum kann ebenfalls mit NO oder O_3 reagieren und dabei OH zurückbilden. Dieses Reaktionsschema führt zu einer schnellen Radikalkonversion, auf der der troposphärische Oxidationsmechanismus basiert. Da sich zwischen diesen 3 Radikalen auf einer kurzen Zeitskala in der Größenordnung von einer Minute ein photochemisches Gleichgewicht einstellt, werden sie oft in einer Radikalgruppe zusammengefasst: $\text{RO}_X = \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{RO}_2$.

Einer der wichtigsten Bildungsprozesse dieser freien Radikale ist die Ozonphotolyse durch UV-Strahlung. Diese führt zur Produktion von OH. Andererseits können auch die Radikale HO_2 und RO_2 Vorläufersubstanzen von OH sein. Dies kann z.B. in der oberen Troposphäre der Fall sein, da dort die Entstehung von OH aus Peroxiradikalen durch Prozesse wie die Acetonphotolyse einen deutlichen Einfluss haben können [Sin95, Arn97a].

Mit der Kenntnis der Verteilung und Konzentration der jeweiligen Radikale sind eine Reihe von Fragestellungen verbunden. So ist die Chemie einiger troposphärischer Reaktionssysteme, die z.B. Aromate oder Terpene beinhalten, nicht vollständig verstanden [Fow97]. Weitere ebenfalls nicht vollständig verstandene Prozesse betreffen den Abbau oder die Produktion von O_3 bei niedrigen bzw. hohen Stickoxidkonzentrationen, die Bildung von Aerosolvorläufern, die Partikelbildung, oder die „Nachtchemie“, in der das NO_3 -Radikal eine sehr bedeutende Rolle spielt [Way91b, Pla94].

Typische atmosphärische Maximal-Konzentrationen des OH-Radikals und auch der gasförmigen H_2SO_4 in der unteren (freien) Troposphäre liegen in der Größenordnung von etwa 10^6 – 10^7 cm^{-3} . Dies entspricht einem Volumenmischungsverhältnis in der Größenordnung von 10^{-13} . Während die Lebensdauer für letztere im Bereich von einigen Minuten bis hin zu einigen Stunden liegt, so beträgt sie für das OH-Radikal typischerweise eine Sekunde. Dagegen liegen die Radikale HO_2 und RO_2 , die Lebensdauern in der Größenordnung von etwa 1 Minute aufweisen, in einer etwa 100-fach höheren Konzentration vor.

Präzise Messungen dieser reaktiven Radikale sind aufgrund ihrer zum Teil sehr kurzen Lebensdauern und ihrer niedrigen Konzentrationen unter atmosphärischen Bedingungen nach wie vor eine große Herausforderung [Ber00]. Insbesondere der Nachweis sowie die zeitlich hochaufgelöste Unterscheidung zwischen HO_2 und RO_2 stellen hohe Anforderungen an die Messtechnik. Erste Messungen von H_2SO_4 erfolgten in der Stratosphäre [Arn80] und in der Troposphäre [Hei83, Eis93b] mittels der Passiven bzw. der Aktiven Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS). Während erste Messungen des OH-Radikals aufgrund von instrumentellen Problemen bzgl. einer ausreichenden Empfindlichkeit und möglicher Interferenzen in ihrer Aussage noch limitiert waren [Pla88, Bec87, Per87], erfolgten in jüngerer Zeit nach einigen grundlegenden instrumentellen Verbesserungen weitere Messungen mittels der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) bzw. Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [Dor96, Hof96, Bra96, Cro93, Cro95]. Peroxiradikalmessungen erfolgten sowohl mit einem chemischen Verstärker (PERCA-Box) [Can82, Can93b, Cle97], mit der bereits erwähnten LIF-Technik bei atmosphärischem und reduzierten Druck [Har92, Hea95,

Bru98, Ste97, Wen94, Wen95] als auch mit der Matrix Isolation/Elektron Spin Resonanz (MIESR) [Mih85, Mih93]. In den letzten Jahren wurden viele Messungen von OH, HO₂ und der Summe von HO₂+RO₂ in einer Reihe von Feldmessungen¹ durchgeführt: in der Antarktis [Jef98], in Meeresluft [Hau99, Car99, Kan00, Bra01], in sauberen kontinentalen Regionen [Pop94, McK97, Ehh99b], in bewaldeten Gebieten [Car01, Tan01] und in verschmutzten städtischen Luftmassen [Geo99, Mih02, VT02b, Hol02].

Zur Messung von Peroxiradikalen in der freien Troposphäre, die im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit erfolgten, wurde eine neue on-line Methode, genannt RO_XMAS (RO_X Chemische Konversion/Ionenmolekülreaktionsmassenspektrometrie) benutzt, die in unserer Gruppe entwickelt wurde [Rei94b, Rei96, Rei97, Rei98, Rei99a, Han99, Han02b]. RO_XMAS basiert auf der chemischen Konversion und Verstärkung von Peroxiradikalen in H₂SO₄, die in einem Strömungsrohrreaktor durch Zugabe der beiden Reaktionsgase NO und SO₂ erfolgt. Der Nachweis der H₂SO₄ erfolgt anschließend via Ionenmolekülreaktionsmassenspektrometrie (IMR-MS). Eine besondere Rolle spielt dabei die hohe Empfindlichkeit der IMR-MS sowie die kleinen atmosphärischen H₂SO₄-Konzentrationen, die es erlauben, das Instrument bei einem kleinen Verstärkungsfaktor und einer kurzen Reaktionszeit zu betreiben. Dies hat zur Folge, dass sowohl Radikalverluste als auch der Einfluss möglicher Interferenzen stark reduziert werden.

Entscheidend verbessert und weiterentwickelt wurde diese Methode von [Han99], indem er einen Messmodus entwickelte, der bei einer hohen Zeitauflösung zwischen HO₂ und RO₂ unterscheiden kann. Realisiert wurde dies durch Verdünnung der atmosphärischen Probenluft mit den Puffergasen O₂ bzw. N₂. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass abhängig vom jeweiligen Puffergas die Konversionseffizienz von RO₂ in H₂SO₄ erhöht bzw. reduziert wird.

Eine erste atmosphärische Messreihe mit RO_XMAS erfolgte auf dem Gelände des Max Planck Instituts für Kernphysik in Heidelberg [Han99]. Bei dieser Messung wurde der Wechsel zwischen den einzelnen Messmodi durch manuelle Betätigung von Ventilen etwa alle 70 s realisiert.

Im Rahmen der hier vorgelegten Dissertation wurde zunächst das Instrument automatisiert und an die auf Feldmesskampagnen gegebenen Bedingungen adaptiert. Dazu wurde das Instrument so modifiziert, dass auch Langzeitmessungen in einem vollautomatisierten Modus durchgeführt werden konnten. Von besonderem Interesse war dabei auch die Kopplung zwischen dem Massenspektrometer und dem Strömungsrohrreaktor. Zur Auswertung der Daten, die bisher sehr personalintensiv erfolgte, wurden Software-Programme entwickelt, die eine weitgehend automatisierte Auswertung der Daten erlauben (Kap. 5).

Aufgrund der hohen Schadstoffkonzentrationen im Abgas des Instruments ist eine Abgasreinigung für Feldmesskampagnen zwingend erforderlich. Dazu wurden verschiedene Methoden erprobt, von denen eine mit großem Erfolg auf bereits mehreren Messkampagnen eingesetzt werden konnte.

Absolute Kalibrationen des Instruments erfolgten sowohl vor Ort auf den jeweiligen Messkampagnen als auch im Labor. Neben der bereits bei [Han99] beschriebenen Kalibrationsquelle wurde hier eine weitere, neu entwickelte Kalibrationsquelle zur Kalibration sowie zu diagnostischen Untersuchungen des Instruments benutzt. Durch die Verwendung dieser neuen

¹In einer ganzen Reihe von Messkampagnen wie z.B. OCTA, SOAPEX, FREETEX, ALBATROS, POP-CORN, MPI Israel Kampagne, SLOPE, TOPHE, LAFRE, EASE96, PROPHET, BERLIOZ, u.s.w. erfolgten Radikalmessungen. Dies zeigt recht eindrucksvoll, welcher Aufwand notwendig ist, um Fragestellungen, die diese Radikale beinhalten, zu beantworten.

Quelle war es möglich, das Instrument auf eine mögliche Wasserdampfabhängigkeit hin zu untersuchen, und diese für das hier verwendete RO_XMAS-Instrument auszuschließen. Dies ist insofern entscheidend, da ein anderes chemisches Verstärkungssystem, die oben erwähnte PERCA-Box, eine starke Wasserabhängigkeit aufweist [Mih98].

In einer Reihe von diagnostischen Untersuchungen erfolgte eine weiterführende Charakterisierung des Instruments sowie des Einflusses möglicher Querempfindlichkeiten (Kap. 6.2). Zu diesen zählen z.B. die Antwort des Instruments auf Mechanismen, die durch Ausgasungsprozesse aus den bisher verwendeten Teflonleitungen hervorgerufen wurden.

Erste selektive, zeitlich hochaufgelöste Messungen mit dem Instrument in der (freien) Troposphäre erfolgten im Rahmen dieser Arbeit bei insgesamt 3 Messkampagnen. Dabei liegt in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf den Messungen, die auf dem Mt.Cimone während des EU-Projekts MINATROC erfolgten. Weitere selektive Messungen von HO₂ und RO₂ konnten auch auf der Zugschiff im Rahmen des nationalen Projekts SCAVEX sowie in einem weiteren, aus BMBF- und Eigenmitteln finanzierten Projekt durchgeführt werden. Bei letzterem lag dabei der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Nachtchemie und deren Radikalen.

Neben bodengestützten Messungen erfolgten die nötigen Modifikationen des Instruments sowie des Einlasses, um den neuen Messmodus der selektiven Messung von Peroxiradikalen auch auf einem Forschungsflugzeug einzusetzen. Jedoch wurde diese Messkampagne, die im Rahmen des EU-Projekts OHDETA geplant war, wenige Tage vor Beginn der Messungen von einem der beteiligten Partner abgesagt und konnte trotz weiterer Anstrengungen nicht mehr durchgeführt werden.

Wie bereits oben angesprochen, basiert die Messung von Peroxiradikalen auf der Konversion zu H₂SO₄. Aus diesem Grund sollte das RO_XMAS-Instrument prinzipiell in der Lage sein, auch atmosphärische gasförmige H₂SO₄ zu messen. Aufgrund der um etwa 2-3 Größenordnungen kleineren atmosphärischen H₂SO₄-Konzentrationen im Vergleich zu Peroxiradikalen ist dies jedoch nur mit einer deutlichen Steigerung der Empfindlichkeit des Instruments möglich. In Anlehnung an die RO_XMAS-Technologie wurde in dieser Arbeit ein Instrument entwickelt, genannt ULTRACIMS (Nachweis von ULTRA-reaktiven Spurengasen mit CIMS), das in der Lage ist, sowohl H₂SO₄ als auch das OH-Radikal zeitaufgelöst in Konzentrationen zu messen, die einem Volumenmischungsverhältnis im unteren „ppq-Bereich“ (10⁻¹⁵) entsprechen. Die simultane Messung von OH erfolgt dabei durch Titration mit isotopisch markiertem SO₂ (³⁴S) zu H₂SO₄, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse von der atmosphärischen H₂SO₄ getrennt detektiert werden kann.

Dabei wurde zum Teil auf eine bereits bekannte Technik zurückgegriffen [Eis93a, Ber00], die allerdings in einigen entscheidenden Punkten verbessert wurde. Zu diesen zählt das Einlasssystem, die verwendete Ionenchemie sowie die Kalibration des Instruments (Kap. 4).

In zahlreichen diagnostischen Messungen wurden die Einflüsse verschiedener möglicher Querempfindlichkeiten untersucht (Kap.6.1).

Ebenso wie für das RO_XMAS erfolgten auch für das ULTRACIMS absolute Kalibrationen des Instruments. Unter Ausnutzung der Isotopieverteilung des SO₂-Gasgemischs konnte dabei die Linearität des Instruments bis hinunter zu einem Volumenmischungsverhältnis von wenigen ppq überprüft werden.

Erste simultane Messungen von OH und H₂SO₄ unserer Gruppe konnten in der freien Troposphäre mit diesem Instrument, im Rahmen eines Promotionsstipendiums aus BMBF-Mitteln auf der Zugschiff, durchgeführt werden (Kap. 8).

Kapitel 2

Atmosphärische Oxidations-Kapazität

Die relativ große Oxidationskapazität der Atmosphäre beruht auf der Anwesenheit kleinster Spuren äußerst reaktiver Spezies, den freien Radikalen. Diese freien Radikale werden vorwiegend photochemisch gebildet, weshalb ihre Konzentrationen bei Tag deutlich höher sind als bei Nacht. Sie initiieren die Oxidation und damit auch den Abbau einer Vielzahl von Substanzen in der Atmosphäre. Die Hauptrolle spielt dabei das OH-Radikal, das deshalb auch als Waschmittel der Atmosphäre bezeichnet wird. Radikalproduktion und -umwandlung in Kettenreaktionen sowie Radikalverluste z.B. durch Rekombination führen zu stationären atmosphärischen Radikalkonzentrationen, das als photostationäres Gleichgewicht bezeichnet wird.

In der folgenden Diskussion soll eine kurze Einführung in die Chemie der unteren (freien) Troposphäre gegeben werden. Diese zeichnet sich u.a. durch niedrigere Stickoxidkonzentrationen (NO_x) im Vergleich zu z.B. urbanen Luftmassen aus, und wird daher im Folgenden oft als „saubere“ Luftmassen bezeichnet.

Aufgrund der hohen Komplexität dieses Themengebiets können in dieser Einführung jedoch nur einige zentrale Punkte angesprochen werden. Daher wird an dieser Stelle auch nicht die Rolle weitere Radikale wie z.B. von Halogenatomen oder Halogenoxidradikalen erörtert.

Für eine Diskussion, die über die hier gegebenen Grundlagen hinausgeht, sei daher auf die einschlägige Literatur verwiesen [Log81, Pla90, Atk91a, Way91b, Tho92, Lig92, Wal97, Sei97, FP00]. Um an dieser Stelle die folgende Diskussion zu straffen, werden nur die wichtigsten Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen, die z.B. bei [DeM97] zu finden sind, angegeben.

2.1 OH- und HO_2 -Radikale

Das hoch reaktive OH-Radikal spielt in der Atmosphärenchemie eine Schlüsselrolle, da es praktisch mit allen Substanzen reagiert, die in die Atmosphäre gelangen. Durch diesen ersten, meist geschwindigkeitslimitierenden Schritt, werden zahlreiche organische Verbindungen, die sowohl auf natürlichem Weg als auch anthropogen verursacht in die Atmosphäre gelangen, zu Aldehyden, Säuren, Peroxiden, organischen Stickstoff- und Schwefelverbindungen, CO_2 und H_2O konvertiert. Aufgrund des relativ kleinen Beitrags des auf diese Weise gebildeten CO_2 und H_2O zum natürlichen Kohlenstoff- und Wasserkreislauf haben beide Substanzen nur einen relativ kleinen Einfluss auf die Troposphäre. Säuren werden entweder durch Regen ausgewaschen, oder gelangen durch direkte Deposition auf die Erde. Auf diesem Schema basiert der Selbstreinigungsmechanismus der Atmosphäre.

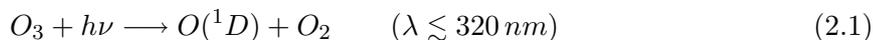
Lediglich bezüglich der Reaktion mit dem OH-Radikal relativ inerte Substanzen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), anorganische Halogenverbindungen und N_2O können den Transport durch die Troposphäre überleben und in die Stratosphäre gelangen, in der sie in Mechanismen, die zum Abbau von stratosphärischem O_3 führen, eine bedeutende Rolle spielen [Mol74].

Ohne die Tatsache, dass OH in vielen Reaktionen recycelt wird, wäre seine Konzentration aufgrund der hohen Reaktivität und einer damit verbundenen Lebensdauer in der Größenordnung von unter 1 s, viel zu niedrig, um eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie einzunehmen. Doch durch Regenerationsprozesse, die im Folgenden noch erläutert werden, können tagsüber OH-Konzentrationen von einigen 10^6 cm^{-3} (Moleküle pro cm^3) aufrechterhalten werden. Dies entspricht einem Volumenmischungsverhältnis in der Größenordnung von 10^{-13} .

Ein dem OH eng verwandtes Radikal ist das HO_2 -Radikal, das durch die unten beschriebenen Radikalrecycling-Prozesse zwischen beiden Radikalen im Gleichgewicht steht. Diese beiden Radikale werden als „odd hydrogen = ungerader Wasserstoff“ ($HO_X = OH + HO_2$)¹ bezeichnet. Nach [Mad90] besteht zwischen ihnen ein Gleichgewichtsverhältnis von etwa 1:10 bis 1:1000. Im Gegensatz zum OH weist HO_2 eine um etwa 2 Größenordnungen höhere Lebensdauer von etwa 100 s auf. Dies führt dazu, dass schnelle Änderungen atmosphärischer Bedingungen, wie z.B. Variationen der solaren Strahlung, aufgrund des schnellen Fließgleichgewichts zwischen beiden Radikalen sich im Rahmen dieser Zeitskala auf beide Konzentrationen auswirken [Cro95].

Eine weitere Radikalgruppe, die mit dem HO_2 -Radikal chemisch eng verwandt ist, sind die organischen Peroxiradikale (RO_2 mit R=organische Gruppe), die zwar erst im anschließenden Abschnitt 2.2 erläutert, aber an dieser Stelle bereits erwähnt werden, um ihre atmosphärische Bedeutung im Kontext mit den HO_X -Radikalen stellen zu können. Diese 3 tagsüber sehr wichtigen Radikale können in einer Radikalgruppe zusammengefasst werden: $RO_X = OH + HO_2 + RO_2$.

Zur Bildung von HO_X -Radikalen gibt es in der sogenannten Tagchemie eine Vielzahl von Quellen. Zumindest in der unteren (freien) Troposphäre, unter den oben erwähnten relativ sauberen Bedingungen, stellt die O_3 -Photolyse, die bei Wellenlängen unterhalb von etwa 340 nm allmählich einsetzt und unterhalb von etwa 320 nm bereits sehr effizient ein elektronisch angeregtes $O(^1D)$ -Atom bildet, die Hauptquelle dar.



Während der größte Teil der $O(^1D)$ -Atome durch Stöße mit den sehr häufigen N_2 - oder O_2 -Molekülen zu $O(^3P)$ -Atomen gequencht wird, und damit die Möglichkeit einer Rückbildung von O_3 bietet, kann ein kleinerer Teil mit H_2O zu 2 OH-Radikalen reagieren.



Kennt man die $[O_3]$, $[H_2O]$, und die Photolysefrequenz von O_3 ($J(O^1D)$), kann die Produktionsrate, dieser wichtigen und unter den hier diskutierten Bedingungen dominanten Quelle,

¹Aufgrund seiner extrem kleinen Konzentrationen und der damit verbundenen relativ geringen Auswirkungen auf die Chemie der unteren Troposphäre wird das H-Radikal an dieser Stelle nicht erwähnt.

berechnet werden.

$$P_{OH} = J(O(^1D)) \times [O_3] \times \frac{2 \times k_{O(^1D)+H_2O} \times [H_2O]}{k_{O(^1D)+H_2O} \times [H_2O] + k_{O(^1D)+N_2} \times [N_2] + k_{O(^1D)+O_2} \times [O_2]} \quad (2.5)$$

Um eine Größenvorstellung dieser stark von der [H₂O] und der Jahreszeit abhängigen Produktionsrate zu geben, sei ein Beispielwert genannt: Bei einer [O₃] von 50 ppb (Volumenmischungsverhältnis²: parts per billion), einer Photolysefrequenz von 4·10⁻⁵/s und einer [H₂O] von 10000 ppm beträgt die OH-Produktionsrate etwa 8·10⁶cm⁻³/s. Das Verzweigungsverhältnis, auch f genannt, zwischen den Reaktionen 2.4 und 2.2 beträgt hierbei knapp 10%.

Eine weitere Radikalquelle ist die photochemische Dissoziation von Carbonylverbindungen, wie z.B. Aldehyde (RCHO) und Ketone (RCOR'). Über das Zwischenprodukt HCO können Aldehyde HO₂ bilden.



Der in der Atmosphäre am häufigsten vorkommende Aldehyd ist Formaldehyd (HCHO), dessen Photolyse bis zu 2 HO₂ Radikale liefern kann (Reaktionen 2.7, 2.9 und 2.10).



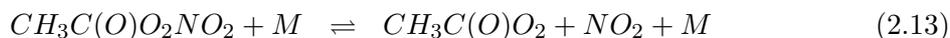
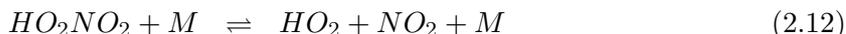
Diese Radikalquelle kann in der oberen Troposphäre sogar die HO_X-Produktion aus der O₃-Photolyse übersteigen [Way91a, Log81]. In verschmutzteren Luftmassen, auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird, kann die Aldehydphotolyse ebenfalls eine bedeutende Quelle darstellen.

Das chemisch einfachste Keton ist Aceton (CH₃COCH₃). Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass die Acetonphotolyse eine wichtige Rolle in der Bildung von HO_X-Radikalen in der oberen Troposphäre spielen kann [Sin95, Arn97a, Gie98, McK97, Wen98, Mül99]. In einem ersten Schritt wird bei der Photolyse ein Acetylperoxi- und ein Methylperoxiradikal gebildet.



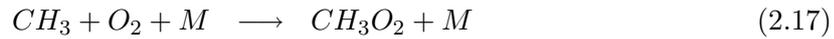
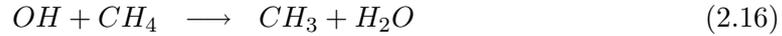
In weiteren Schritten können letztendlich bis zu 3 HO₂-Radikale gebildet werden [Sin95].

Werden verschmutzte Luftmassen in ein weniger verschmutztes Gebiet transportiert, so kann der thermische Zerfall von Peroxosalpetersäure, das auch als PNA bezeichnet wird, (HO₂NO₂) und Peroxiacethylnitrat (PAN) (CH₃C(O)O₂NO₂) eine weitere Quelle von HO_X und NO_X darstellen. Dies hängt damit zusammen, dass beide Substanzen Reservoirverbindungen für Peroxiradikale sind.



²Zum Zweck einer leichteren Vergleichbarkeit mit den in der Literatur üblicherweise verwendeten Größen werden in dieser Arbeit die Volumenmischungsverhältnisse nicht in den SI-Einheiten wie z.B. nmol/mol dargestellt. (siehe auch im Abkürzungsverzeichnis)

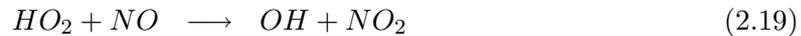
Wie bereits oben angesprochen, sind die Radikale OH und HO₂ durch schnelle Radikalinterkonversionsreaktionen, die ein Radikal in ein anderes konvertieren, eng miteinander gekoppelt. Zu den wichtigsten Prozessen zählt dazu die Reaktion von OH mit CO bzw. CH₄, die zur Bildung von HO₂ bzw. CH₃O₂ führt.



Ebenso kann auch O₃ zur Konversion von OH in HO₂ beitragen. Allerdings besitzt diese Reaktion in der unteren bodenbeeinflussten Troposphäre weniger Bedeutung als z.B. in der Stratosphäre, in der deutlich höhere Konzentrationen von O₃ vorkommen [Bra84, Wal97].



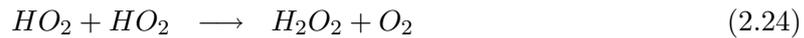
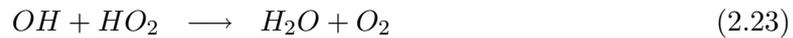
Durch Reaktionen mit NO oder O₃ kann OH aus HO₂ wieder zurückgebildet werden.



Das in der Oxidation von Methan entstandene Methylperoxiradikal wird über das Zwischenprodukt des Methoxiradikals schließlich zu HO₂ und Formaldehyd konvertiert.



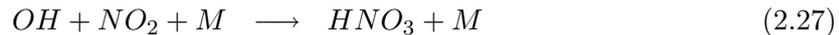
In relativ sauberen Luftmassen mit einer [NO] von unter etwa 50 ppt stellen die Radikal-selbstreaktionen die wichtigste Senke der Peroxiradikale dar.



Das dabei gebildete H₂O₂ kann nun heterogen aus der Gasphase entfernt werden, oder durch Photolyse wieder HO_X bilden. Daher kann H₂O₂ eine sekundäre OH-Quelle darstellen.



In verschmutzteren Luftmassen mit höheren NO_X-Konzentrationen kann die Bildung von HNO₃, das aus der Reaktion von OH mit NO₂ entsteht, eine bedeutende OH-Senke sein.



Dagegen stellt die Reaktionen von OH mit NO nicht notwendigerweise eine Senke dar, da das entstandene Produkt (HONO) photolysiert werden kann. Insbesondere in den frühen Morgenstunden kann HONO eine bedeutende sekundäre OH-Quelle darstellen, da das nachts gebildete HONO bei Sonnenaufgang schnell photolysiert wird [Pla80a].



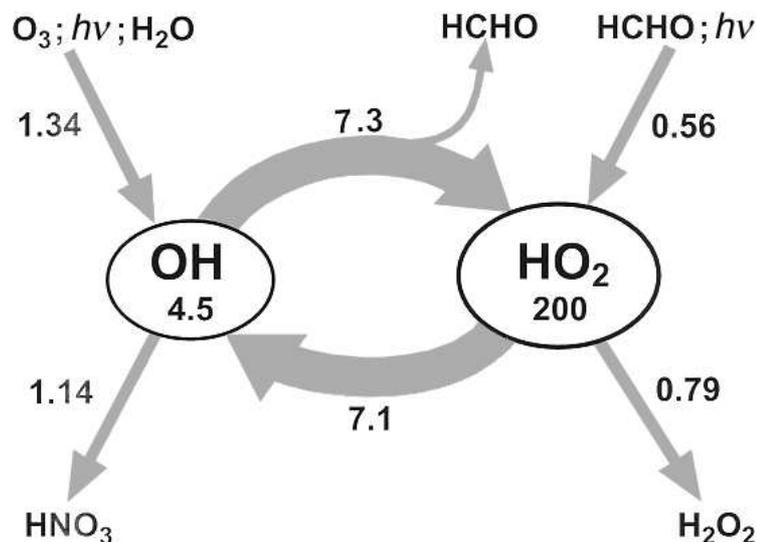


Abbildung 2.1: HO_x-Reaktionszyklus: Die beiden Zahlen in den Ovalen geben die berechnete Radikalkonzentration in der Einheit 10⁶ cm⁻³ an, während die Zahlen an den Pfeilen für die jeweilige Konversionsgeschwindigkeit in der Einheit 10⁶ cm⁻³/s stehen. Lediglich die wichtigsten Pfade, die auch die Quellen und Senken beinhalten, sind eingezeichnet. Weiteres im Text. (aus [Ehh99b])

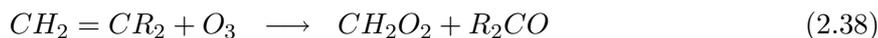
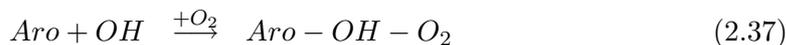
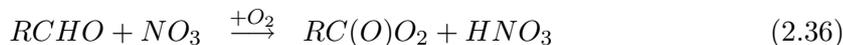
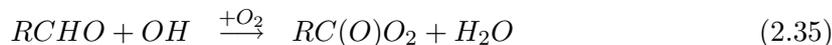
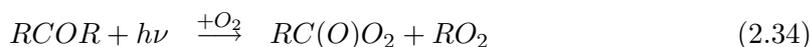
Ebenso muss auch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ nicht unbedingt eine Senke darstellen, da das entstehende Produkt (HO₂NO₂) thermisch in die Ausgangsubstanzen zerfallen kann (siehe Gl. 2.12).

Zur Verdeutlichung der bisher besprochenen Chemie ist in der Abb. 2.1 eine schematische Darstellung der Interkonversionsreaktionen von OH und HO₂ sowie deren wichtigsten Quellen und Senken dargestellt, die auf einer Feldmesskampagne in Mankmoos, einer ländlichen Gegend in Mecklenburg-Vorpommern, gemessen wurden [Ehh99b]. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wurde eine [OH] von 4.5·10⁶ cm⁻³ und eine etwa 44-fach größere [HO₂] von 200·10⁶ cm⁻³ gemessen. Anhand der Zahlen neben den Pfeilen kann man direkt die Produktions- bzw. Verlustraten in der Einheit 10⁶ cm⁻³/s ablesen. Teilt man die Konzentrationen durch die jeweiligen akkumulierten Verlustraten, so kann die Lebensdauer beider Radikale berechnet werden. Im Fall des HO₂-Radikals ergibt sich somit eine Lebensdauer von etwa 28 s (200/(7.1+0.79)). Dagegen weist das OH-Radikal nur eine Lebensdauer von 0.5 s auf. Die Lebensdauer der gesamten HO_x-Population beträgt hingegen knapp 100 s. Dies ist damit auch die Zeitskala auf der sich Änderungen der primären OH-Produktion durch Ozonphotolyse auf die Konzentrationen von OH und HO₂ auswirken. An dieser einfachen Berechnung wird damit der Unterschied der Lebensdauer eines Radikals zu dem der gesamten Radikalpopulation deutlich. Auf eine ähnliche Art lässt sich eine weitere interessante Größe berechnen: das Recyclingverhältnis von HO_x. Vereinfacht ausgedrückt gibt dieses an, wie oft OH und HO₂ ineinander konvertiert werden, bevor eines von beiden verloren geht. Teilt man nun die Interkonversionsrate von HO₂ zu OH durch die Summe beider eingezeichneten Verlustraten, so lässt sich für das Recyclingverhältnis ein Wert von etwa 4 berechnen.

2.2 Organische Peroxiradikale

Organische Peroxiradikale (RO_2), mit der Bezeichnung R für einen organischen Rest³, sind Zwischenprodukte, die bei der Oxidation von organischen Verbindungen in der Atmosphäre entstehen. Im Vergleich zum OH-Radikal sind Peroxiradikale weniger reaktiv. Dies wird auch anhand ihrer Lebensdauer, die in der Größenordnung von etwa 100s liegt im Vergleich zu der des OH-Radikals von etwa 1s unter relativ sauberen Bedingungen deutlich. Lediglich die Reaktionen mit Spezies wie NO, NO₂, NO₃, HO₂ und anderen RO₂-Radikalen sind unter atmosphärischen Bedingungen relevant [Lig92]. Als Träger von Radikal-Ketten-Reaktionen, sind sie trotz ihrer eher geringen Reaktivität zum Verständnis der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und der troposphärischen O₃-Bildung von fundamentaler Bedeutung. Dies wird z.B. an Modellstudien von [Mad90] deutlich, die in 2 atmosphärischen Situationen bei geringen NO_x-Konzentrationen Studien für Luftmassen in der marinen planetaren Grenzschicht (MBL) und in der Grenzschicht im Amazonasgebiet (ABL) durchführten. In der an Kohlenwasserstoffen weitgehend armen MBL nahm die berechnete gesamte Peroxiradikalkonzentration, je nach Tages- bzw. Nachtzeit, Werte zwischen etwa 5 und 25 ppt an. Der Anteil von HO₂ betrug hierbei etwa 50%. In der ABL betrug der Anteil an der gesamte Peroxiradikalkonzentration, die Minimal- und Maximalwerte von etwa 10–50 bzw. 150 ppt annahm, nur etwa 20%.

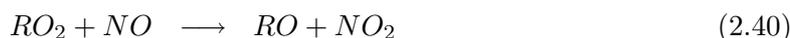
Die Bildung von RO₂-Radikalen kann über verschiedene Mechanismen erfolgen, die im Detail z.B. bei [Sei97] beschrieben sind. Organische Verbindungen, wie z.B. Alkane können mit dem OH-Radikal unter Abstraktion eines H-Atoms, oder im Fall von z.B. Alkenen durch Addition an eine Doppelbindung reagieren. Eine weitere Quelle von RO₂ sind Reaktion von NO₃ mit Kohlenwasserstoffen, die insbesondere nachts eine bedeutende Rolle spielen [Way91a, Pla90]. Weitere wichtige Bildungsmöglichkeiten sind die Reaktion mit O₃ oder die Photolyse von organischen Verbindungen, sowie die Reaktionen von Aromaten mit OH. Zusammengefasst können diese wichtigen Reaktionstypen, bei denen meistens die Reaktion mit O₂ notwendig ist, folgendermaßen dargestellt werden [Mad90, Kni90, Boh99].



Die so gebildeten Peroxiradikale können über mehrere Prozesse, von denen hier nur die Reaktion mit NO genannt wird, in ihr jeweiliges Oxiradikal konvertiert werden [Lig92, Wal92,

³R kann hierbei für eine Alkylgruppe (z.B. CH₃-), eine Acylgruppe (z.B. CH₃CO-), eine Sauerstoff-substituierte Gruppe (z.B. HOC₂H₄-), eine halogen-substituierte Gruppe (z.B. CF₃CCl₂-), oder eine Arylgruppe (z.B. C₆H₅-) stehen.

FP00] (siehe auch Abb. 2.2).



Diese Oxiradikale sind ein wichtiges Zwischenprodukt in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Drei mögliche Reaktionspfade, die auch in der Abb. 2.2 zu sehen sind, sind unter atmosphärischen Bedingungen von Bedeutung [FP00]:

- Dissoziation unter der Spaltung einer C-C Bindung und Bildung einer Carbonylverbindung und eines neuen Alkylradikals.
- Isomerisierung über eine Umlagerung eines H-Atoms, die zur Bildung eines Hydroxialkylradikals führt.
- Reaktion mit O_2 unter Abstraktion eines H-Atoms und Bildung von HO_2 und einer Carbonylverbindung

Dabei ist zu beachten, dass die Bevorzugung der einzelnen Reaktionspfade stark von der Struktur des jeweiligen organischen Rests abhängt (siehe auch Kap. 3.3). So sind z.B. Alkoxiradikale mit weniger als 4 C-Atomen zu klein, um zu isomerisieren. Im allgemeinen reagieren kleinere Alkoxiradikale vorwiegend mit O_2 , während tertiäre Alkoxiradikale⁴ gar nicht mit O_2 reagieren können, da kein H-Atom zur Abstraktion vorhanden ist [Atk82, Lig92, Wal92].

Durch die Reaktion von HO_2 mit NO nach Gl. 2.19 wird letztendlich wieder OH zurück gebildet, und der beschriebene Kreislauf kann somit von neuem durchlaufen werden.

Gerade durch diese Eigenschaft der Peroxiradikale, NO zu NO_2 zu oxidieren, können sie einen erheblichen Einfluss auf die Bildung von troposphärischem O_3 ausüben, weil durch diese Prozesse das Gleichgewicht im NO- NO_2 - O_3 System gestört wird.



Dieser Reaktionszyklus, der von [Lei61] erstmals formuliert wurde, beschreibt einen photo-stationären Zustand, der sich in Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen wie hier beschrieben einstellt. Abhängig von der Stickoxidkonzentration und der solaren Einstrahlung lässt sich die stationäre O_3 -Konzentrationen folgendermaßen berechnen:

$$[O_3] = \frac{J(NO_2) \times [NO_2]}{k_{NO+O_3} \times [NO]} \quad (2.44)$$

Somit stellt sich, insbesondere stark abhängig von der Photolysefrequenz $J(NO_2)$, ein Gleichgewicht unter typischen Bedingungen am Tag auf einer Zeitskala von etwa 100 s ein.

Durch die zusätzliche, von den Peroxiradikalen initiierte Oxidation von NO zu NO_2 wird nun vermehrt NO_2 gebildet, das wiederum zu einer höheren $[O_3]$ führt. Dieser Beitrag der Peroxiradikale wird $\Psi_{Ox.}$ bezeichnet.

$$[O_3] + \Psi_{Ox.} = \frac{J(NO_2) \times [NO_2]}{k_{NO+O_3} \times [NO]} \quad (2.45)$$

$$\text{mit } \Psi_{Ox.} = \frac{k_{HO_2+NO} \times [HO_2] + \sum k_{RO_2+NO} \times [RO_2]}{k_{NO+O_3}} \quad (2.46)$$

⁴Alkylperoxiradikale können abhängig von ihrer Struktur, d.h. der Anzahl der Seitenketten am „zentralen“ C-Atom klassifiziert werden: Primäre (RCH_2O_2), Sekundäre ($RCH(O_2)R'$) und Tertiäre ($RR'R''CO_2$) Peroxiradikale.

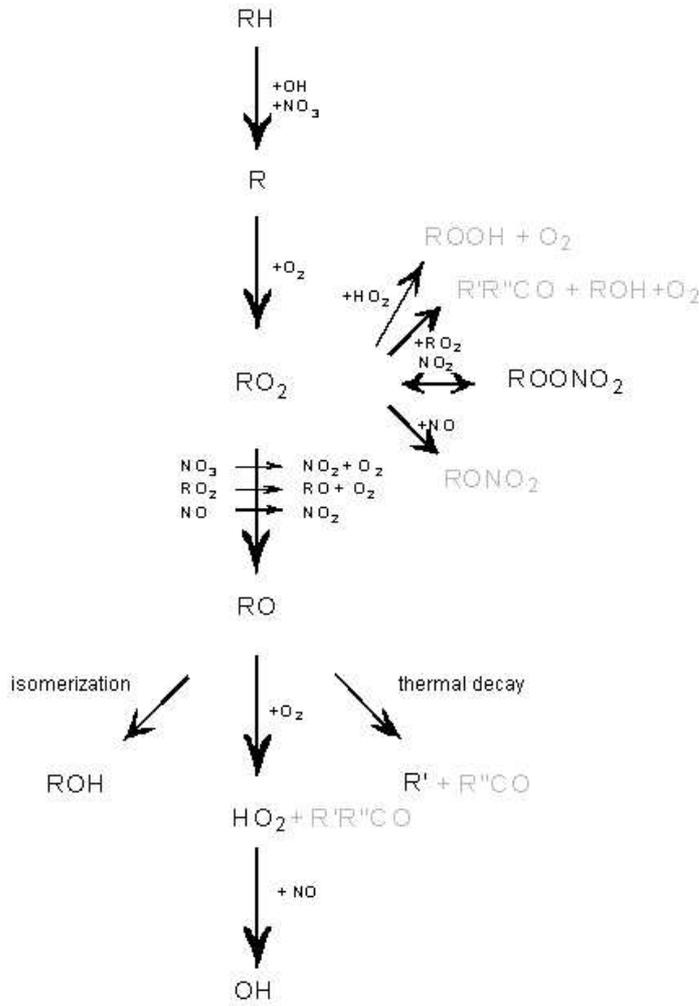
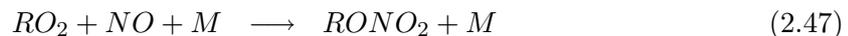


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Reaktionsschema zum Abbau von organischen Kohlenwasserstoffen, die hier als RH gekennzeichnet sind. Von oben nach unten ist der Pfad der Radikalkonversion zu erkennen. Grau eingezeichnet sind Substanzen mit längeren Lebensdauern. Nicht berücksichtigt sind Pfade wie z.B. die Peroxiradikalbildung aus dem Isomerisationsprodukt. R' und R'' sind nicht überall identisch. (aus [Gey00a])

Die Netto- O_3 -Produktion lässt sich somit durch $k_{NO+O_3} \times [NO] \times \Psi_{O_x}$ berechnen, sofern die Zusammensetzung der einzelnen Peroxiradikale sowie deren Reaktionsgeschwindigkeiten k_{RO_2+NO} bekannt sind. Nach Modellberechnungen entsteht troposphärisches O_3 zu etwa 10% durch Transport aus der Stratosphäre und zu etwa 90% durch die oben vorgestellte Peroxiradikalchemie [Cru95]. Insbesondere erreicht die Netto- O_3 -Produktion dann ihr Maximum, wenn alle Peroxiradikale, die im Abbauprozess der organischen Verbindungen entstehen, mit NO zu NO_2 reagieren. Bei hoher $[NO_X]$ können allerdings auch vermehrt relativ stabile, organische Nitratre gebildet werden, die damit NO und RO_2 aus dem obigen Kreislauf entfernen.



Dieser Bildungsprozess von Alkylnitraten steht in direkter Konkurrenz mit der Bildung von Oxiradikalen nach Gl.2.40. Während diese Reaktion nur eine schwache Abhängigkeit ihrer Reaktionsgeschwindigkeit von der Struktur der Alkylgruppe zeigt, so ist die Bildung des Alkylnitrats von mehreren Faktoren und insbesondere der Struktur des Peroxiradikals abhängig

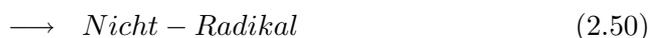
[Lig92, Wal92]. So ist das Verhältnis der Bildung von Alkylnitrat zu der Summe beider Prozesse ($k_{2.47}/(k_{2.40} + k_{2.47})$) für primäre und tertiäre RO_2 kleiner als für sekundäre [Atk82]. Eine weitere Reaktion, die zu einer verminderten photochemischen O_3 -Bildung beitragen kann, ist die Bildung von Peroxinitraten, die ähnlich wie im eben besprochenen Fall RO_2 und NO_2 aus dem System entfernen können.



Allerdings sind diese Peroxinitrate deutlich weniger stabil und zerfallen wieder in ihre Ursprungsedukte. Lediglich in kalten Regionen der Troposphäre können sie ein bedeutendes Reservoir von Peroxiradikalen darstellen.

Stabiler sind dagegen Peroxinitratverbindungen, die eine (C=O)-Gruppe beinhalten [Lig92, Wal97]. Ein wichtiger Vertreter dieser Klasse ist das bereits erwähnte PAN ($CH_3C(O)OONO_2$), das zuerst von [Ste69] in der Atmosphäre entdeckt wurde. Stark abhängig von der Temperatur liegt seine Lebensdauer im Bereich von einer halben bis hin zu mehreren Stunden in der unteren Troposphäre. In der oberen Troposphäre kann die Lebensdauer sogar mehrere Monate betragen. Dort können seine Konzentrationen auch die von NO_X überschreiten [Sin92b, Sin92a]. PAN kann über große Distanzen transportiert werden, und in evtl. wärmeren Regionen thermisch zerfallen, mit OH reagieren oder photodissoziieren.

Während in verschmutzten Luftmassen Peroxiradikale vorwiegend durch Reaktionen mit NO_x verloren gehen, so stellt bei kleinen NO_X -Konzentrationen (unterhalb von etwa 50 ppt) die Radikalselbstreaktion eine bedeutende Senke dar [Mad90]. Zu diesen zählen die Reaktionen von Peroxiradikalen untereinander sowie die Reaktion von RO_2 mit HO_2 .



Gerade die letztgenannte Reaktion ist eine sehr bedeutende Radikalverlustreaktion, da HO_2 das häufigste atmosphärische Peroxiradikal ist.

Die bedeutende Rolle von Peroxiradikalen und NO_X bei der photochemischen Ozonbildung bzw. auch beim Ozonabbau ist schematisch in der Abb. 2.3 am einfachen Beispiel der Oxidation von Methan gezeigt. In beiden Fällen wird dieses über das Methylperoxiradikal über weitere Zwischenprodukte wie das Methoxiradikal und Formaldehyd letztendlich in CO_2 konvertiert. Im linken Teil ist die Situation unter einer hohen $[NO_X]$ zu sehen, in der durch die im Text größtenteils besprochenen Reaktionen NO in NO_2 konvertiert wird, welches in der Photolyse zu zusätzlichem O_3 führt. Deutlich zu erkennen ist hier auch die Radikalkonversion, bei der die einzelnen Radikale in Zyklen ineinander konvertiert werden. Durch die Photolyse von HCHO in Produkte wie CHO, H_2 und ein H-Atom werden pro oxidiertem CH_4 etwa 0.3 zusätzliche HO_X -Radikale erzeugt [Ehh99b]. An diesem Beispiel wird damit die Möglichkeit deutlich, dass in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen HO_X nicht nur recycelt wird, sondern sogar zu einem Zuwachs führen kann.

Auf der rechten Seite ist dagegen die Situation unter einer kleinen $[NO_X]$ dargestellt. Im Gegensatz zum vorherigen Fall, erfolgt hier die Rückbildung von HO_2 in OH nicht durch die Reaktion mit NO sondern mit O_3 , und führt damit zu einem O_3 -Abbau.

In der Atmosphäre verläuft der Übergang zwischen einer Netto- O_3 -Bildung und einem Abbau bei einer $[NO_X]$ von etwa 20–70 ppt wie es unter anderem bei [Ehh99b, Car97] diskutiert wird.

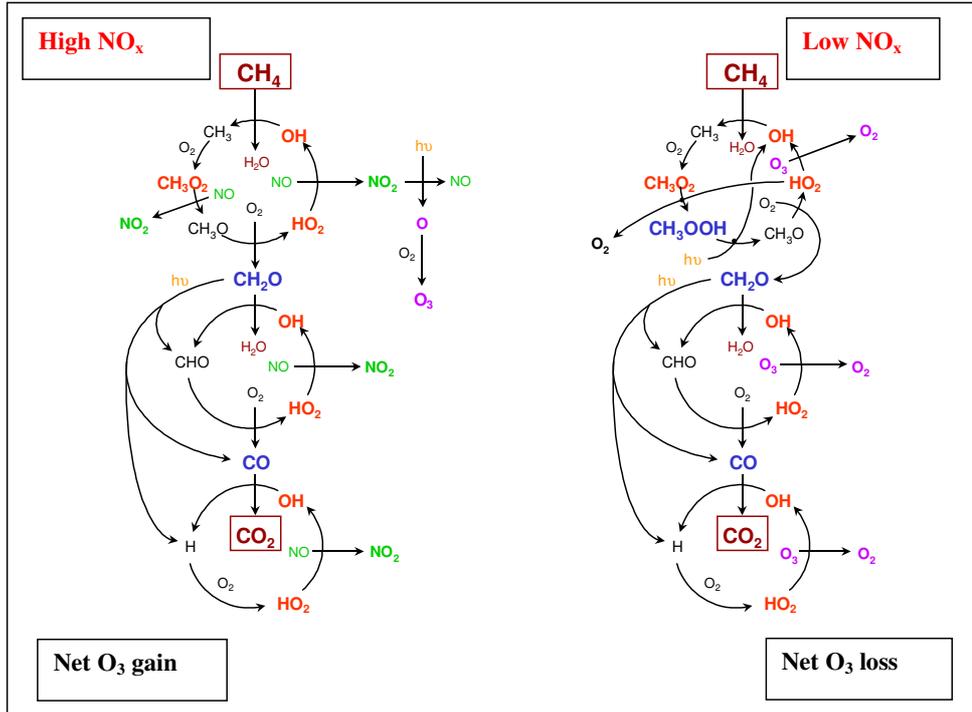


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des oxidativen Abbaus von Methan in der Atmosphäre, links unter einer hohen $[\text{NO}_x]$ und rechts unter einer niedrigen $[\text{NO}_x]$. Erstere führt zu einer Netto- O_3 -Bildung, während letzteres zum Netto- O_3 -Abbau führt. Weiteres siehe Text (aus [Han99]).

2.3 Nachtchemie und ihre Radikale

Mit dem Untergang der Sonne ist auch das Ende der Photochemie verbunden. Allerdings bedeutet dies noch nicht zwangsläufig auch das Ende der Chemie der Peroxiradikale. Während das OH -Radikal am Tag der Hauptinitiator für den Abbau von Kohlenwasserstoffen ist, so übernimmt nachts das NO_3 -Radikal zusammen mit dem O_3 die Rolle des wichtigsten Oxidationsmittels. Wie im Folgenden kurz erläutert wird, spielt insbesondere das NO_3 -Radikal in der Nachtchemie eine bedeutende Rolle. So wird vermutet, dass es die Oxidation einer Reihe von organischen Verbindungen initiiert, und damit zur signifikanten Bildung von organischen Peroxiradikalen führt [Pla90, Atk88, Atk90]. Darüberhinaus wird vermutet, dass es eine Quelle für OH darstellt [Mel88, Pla90, Mel93].

Die einzigste wesentliche Quelle des NO_3 -Radikales ist die Reaktion von NO_2 mit O_3 .



In der Planetaren Grenzschicht (PBL), bei einer NO_2 -Konzentrationen von z.B. 8 ppb und einer O_3 -Konzentration von 40 ppb berechnet sich eine Produktionsrate von etwa $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}/\text{s}$, basierend auf der Reaktionsgeschwindigkeit nach [DeM97]. Während sich tagsüber Konzentrationen in der Größenordnung von etwa 0.1 ppt einstellen, kann nachts eine um bis zu drei Größenordnungen höhere Konzentration vorliegen [Pla80b, Gey00b]. Insbesondere kann bei plötzlichem Einsetzen von Dunkelheit unter Vernachlässigung von Senken innerhalb von wenigen Sekunden die zur Detektion notwendige Nachweisgrenze, die in der Gegend von etwa 1 ppt liegt, überschritten werden.

Die beiden wesentlichen Senken für NO_3 stellen die folgenden Prozesse dar: tagsüber wird NO_3 durch Licht mit Wellenlängen unterhalb von etwa 700 bzw. 580 nm in zwei Produktkanäle photolysiert.



Für senkrechten Sonnenstand berechnete [Orl93] eine Lebensdauer des NO_3 -Radikals bzgl. der Photolyse von etwa 5 s.

Der zweite wichtige Abbauprozess ist die Reaktion mit NO . Allerdings ist dieser Prozess nachts relativ unbedeutend, da die $[\text{NO}]$ aufgrund der nachts fehlenden Photolyse von NO_2 nur in direkter Nähe von NO -Quellen signifikante Werte annehmen kann.



Weitere Senken von NO_3 sind sein thermischer Zerfall sowie die Reaktion zweier NO_3 -Radikale. Allerdings sind diese Prozesse unter atmosphärischen Bedingungen vernachlässigbar.

Ein dagegen wichtigerer Prozess ist die Gleichgewichtsreaktion



Die Lebensdauer von NO_3 bzgl. dieser Reaktion liegt bei einer $[\text{NO}_2]$ von 8 ppb bei etwa 2 s [Atk92]. Jedoch ist das Produkt thermisch instabil und zerfällt auf einer Zeitskala von etwa 15 s bei 298 K, weshalb sich das Gleichgewicht unter diesen Bedingungen schnell einstellen kann. Wird eine Substanz entfernt, so wirkt sich dies relativ schnell auf die andere Substanz aus. Dies ist z.B. bei Sonnenaufgang der Fall, wenn NO_3 schnell photolysiert wird. Ein Verlustprozess von N_2O_5 und damit auch von NO_3 ist die Reaktion mit H_2O .



Während die Gasphasen-Reaktion relativ langsam ist [Atk92], wird vermutet, dass dieser Prozess vorwiegend mit Wolkenwasser und an der Oberfläche von Partikeln stattfindet. Je nach Aerosolbelastung ergibt sich so eine Lebensdauer von wenigen Minuten bis hinzu mehreren Stunden [Den93].

Generell sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit dem NO_3 -Radikal deutlich langsamer als mit dem OH -Radikal [Atk92]. Allerdings sollte dabei beachtet werden, dass die $[\text{NO}_3]$ nachts etwa 2 Größenordnungen höher als die $[\text{OH}]$ am Tag ist [Way91a].

Dagegen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von Alkenen mit NO_3 deutlich schneller und können sogar schneller als die Reaktion mit OH sein. In einigen Fällen, wie z.B. bei Terpenen kann dies dazu führen, dass die NO_3 -Reaktion in der Nacht den Abbau mit dem OH -Radikal am Tag übersteigt.

Die Reaktion von NO_3 mit KW basiert auf 2 wichtigen Prozessen:

- Der Abstraktionskanal führt im Fall von Alkanen zur Bildung von HNO_3 :



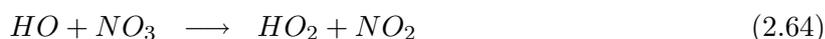
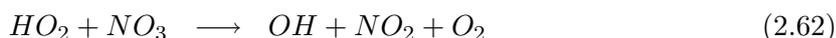
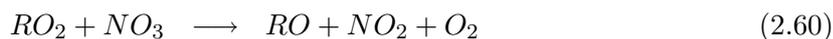
- und im Fall von Alkenen zu einer Addition an eine Doppelbindung.



Das Radikal R, das im Abstraktionskanal gebildet wird, führt oft über die Addition von O_2 zur Bildung von RO_2 . Im Fall der Reaktion von Formaldehyd (HCHO) mit NO_3 wird über das Zwischenprodukt HCO schließlich HO_2 gebildet.

Das in der 2.59 gebildete Addukt ist reaktiv und kann mit O_2 zu einem Nitroalkylperoxyradikal reagieren [Way91a].

Während der Nacht, in der keine photochemischen Quellen für freie Radikale vorhanden sind und die $[NO]$ sehr klein ist, kann das NO_3 -Radikal die Rolle des NO am Tag übernehmen, indem es Radikalkonversionen durchführt.



Da die Reaktionen von RO_2 mit NO_3 noch gewissen Unsicherheiten unterliegen, ist eine Abschätzung ihrer atmosphärischen Implikationen mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet [Lig92].

Die Reaktionen der Hydroperoxiradikale mit NO_3 wurden von [Mel88, Mel93] untersucht. Insbesondere konnte er zeigen, dass die Reaktion 2.62, die zur OH-Bildung führt, der bevorzugte Pfad ist.

Zur Bildung hoher nächtlicher RO_2 -Konzentrationen müssen 2 Voraussetzungen erfüllt sein [Lig92]:

- Die Anwesenheit von reaktiven organischen Verbindungen, die z.B. über die Reaktionen mit NO_3 oder O_3 freie Radikale bilden können.
- Desweiteren müssen erhöhte Konzentrationen von O_3 und NO_x vorhanden sein, um die Möglichkeit zur Bildung von „genügend“ NO_3 -Radikalen zu schaffen.

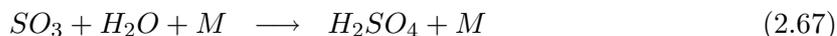
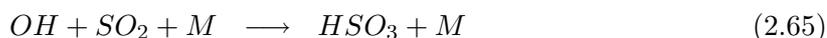
Bis heute liegen jedoch nur wenige Untersuchungen mit simultanen Messungen der wichtigsten Radikale vor, die einen tieferen Einblick in die Chemie der nächtlichen Troposphäre geben könnten. Insbesondere ist dabei die Rolle der Peroxiradikale noch nicht vollständig verstanden.

2.4 Gasförmige Schwefelsäure

Aufgrund ihres extrem kleinen Dampfdrucks ($< 10^{-4}$ Pa), der in Anwesenheit von H_2O sogar noch um viele Größenordnungen gesenkt wird, wurde schon seit längerem vermutet, dass Schwefelsäure (H_2SO_4) eine bedeutende Rolle bei der Bildung von neuen Partikeln in der Atmosphäre spielt. Bei diesen Prozessen spielt sowohl homogene Kondensation von H_2SO_4 , weitere Kondensation von z.B. H_2O und NH_3 , Selbst-Koagulation von Partikeln, als auch atmosphärische Ionen eine zentrale Rolle [Kul98, Tur98, Web97, Web99, O'D99]. Haben die so gebildeten Partikel einen Durchmesser von einigen 100 nm erreicht, streuen sie effizient Sonnenlicht und haben einen erheblichen Einfluss auf die Wolkenbildung und das globale Klima [IPC96, IPC01].

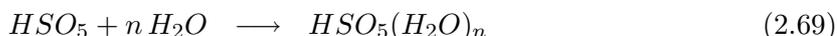
Die Hauptquelle der gasförmigen H_2SO_4 ist die Oxidation von vorwiegend anthropogenem Schwefeldioxid (SO_2), aber auch weitere Prozesse wie die Oxidation biogener Schwefelverbindungen (z.B. DMS) können einen erheblichen globalen Beitrag leisten. Allerdings spielen diese Reaktionen in der unteren (freien)kontinentalen Troposphäre keine bedeutende Rolle, weshalb sie an dieser Stelle auch nicht weiter erwähnt werden. Ebenfalls nicht diskutiert werden Prozesse, die mit der Gasphasen-Oxidation von SO_2 in Konkurrenz stehen. Zu diesen zählen die Aufnahme in die flüssige Phase, sowie die trockene und nasse Deposition.

Die mit Abstand wichtigste Gasphasen-Reaktion von SO_2 ist die Reaktion mit dem OH-Radikal, die nach dem Stock-Calvert-Mechanismus [Sto83] zur Bildung von gasförmiger H_2SO_4 führt (siehe auch Kap. 3.2). Dabei ist der erste, nebenbei auch temperatur- und druckabhängige Reaktionsschritt der geschwindigkeitslimitierende Faktor. Bei 295 K und 1000 mbar beträgt diese Reaktionsgeschwindigkeit $9 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$ [DeM97].

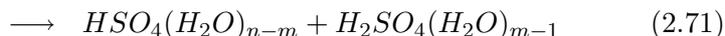
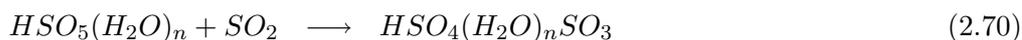


Bei einer gemittelten OH-Konzentration von 10^6cm^{-3} beträgt die Lebensdauer von SO_2 bzgl. der Reaktion mit OH etwa 2 Wochen. Umgekehrt betrachtet ergibt sich bei einer sauberen Luftmasse mit einer $[SO_2]$ von 10 ppt eine H_2SO_4 -Produktionsrate von etwa $200 \text{cm}^{-3} / \text{s}$.

Ein möglicher, bei [Way00] diskutierter Alternativprozess zur Reaktion 2.66 könnte die Bildung des Peroxiradikals HSO_5 sein, das auch als Oxidationsmittel bekannt ist.



In seiner hydratisierten Form, durch die Anlagerung von n Wassermolekülen, könnte es „quasi-heterogen“ SO_2 in SO_3 konvertieren. „Quasi-heterogen“ deshalb, da es mit größerem n praktisch ein Aerosolpartikel darstellt. Eine H_2SO_4 -Bildung wäre damit prinzipiell möglich:



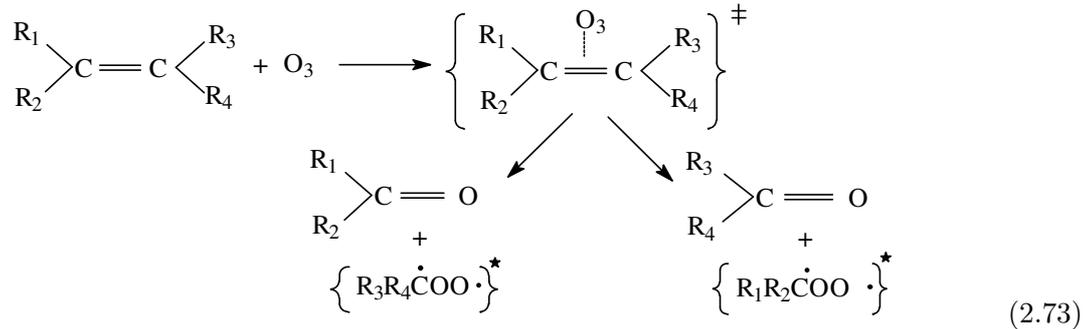
Die Bildung von H_2SO_4 über die Reaktion von Peroxiradikalen mit SO_2 spielt eher nur eine untergeordnete Rolle. Während die Reaktion von HO_2 mit SO_2 noch sehr langsam ist, so ist die Reaktion



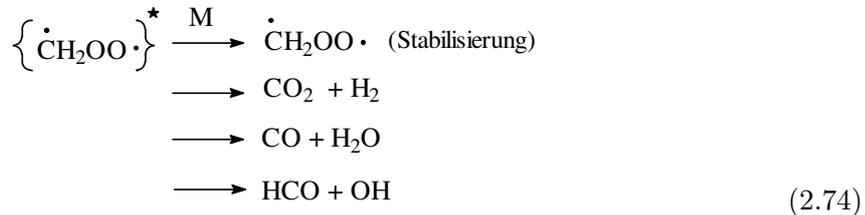
mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von $< 5 \cdot 10^{-17} \text{cm}^3/\text{s}$ bereits etwa 50-mal schneller [DeM97], und könnte daher in einer verschmutzten Luftmasse in der Grenzschicht einen Beitrag zur H_2SO_4 -Produktion leisten [Way00]. Insbesondere nachts könnte dieser Reaktionspfad, durch die deutlich reduzierte $[OH]$ und der damit verringerten Produktionsrate der OH+ SO_2 -Reaktion, zur H_2SO_4 -Bildung beitragen.

Die Reaktion von O_3 mit SO_2 in der Gasphase ist aufgrund der extrem kleinen Reaktionsgeschwindigkeit von $< 2 \cdot 10^{-22} \text{cm}^3/\text{s}$ [DeM97] sehr langsam, und kann daher auch nicht, trotz einer typischen $[O_3]$ im ppb-Bereich, zu einer nennenswerten Bildung von H_2SO_4 führen.

Allerdings kann O_3 mit Alkenen reagieren und angeregte Criegee Biradikale bilden [Sei98b].



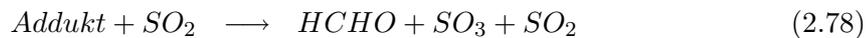
Dieses kann, wie am Beispiel der Reaktion von Ethen mit O_3 gezeigt wird, in mehreren Reaktionskanälen entweder zum Zerfall, oder zu einem stabilisierten Biradikal führen.



Das so stabilisierte Biradikal kann neben Reaktionen mit z.B. H_2O , NO_X auch mit SO_2 reagieren [Atk94]. Erste Hinweise darauf kamen von [Cox71, Cox72]. Ein dabei entstehendes Zwischenprodukt, ein Addukt in zyklischer Form, wurde von [Mar81, Mar83] postuliert.



Weitere Studien folgten, die bei [Hat94] zusammengefasst sind. Zur Oxidation von SO_2 wird nun folgender Mechanismus vorgeschlagen.



Nach diesem kann das gebildete Addukt entweder zerfallen, und dabei SO_2 und ein Isomer des Criegee Radikals (in diesem Fall Ameisensäure) bilden, oder mit einem weiteren SO_2 -Molekül reagieren und SO_3 bilden. Dieses kann nach Gl. 2.67 zu H_2SO_4 reagieren.

Die Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zur Bildung von H_2SO_4 ist relativ schwer. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit unterliegt erheblichen Unsicherheiten. Schätzungen von [Hat94] gehen von einer Geschwindigkeit von $1.7 \cdot 10^{-11}$ bis hin zu $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ aus. Eine weitere Unsicherheit ist die Bestimmung der Konzentrationen der Criegee-Biradikale. In [FP00] wird eine Konzentration von etwa $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ vorgeschlagen. Erschwerend für eine Abschätzung kommt noch hinzu, dass eine Vielzahl von weiteren Reaktionsgeschwindigkeiten wie z.B. die Reaktion von Criegee-Biradikalen mit Wasser um mehrere Größenordnungen schneller sind, und damit die Konzentration der Radikale erheblich beeinflussen. Aus Daten von [Hat94] kann abgeschätzt werden, dass die Reaktion mit H_2O in einer verschmutzten Atmosphäre etwa eine Größenordnung schneller ist, als die mit SO_2 . Anhand dieser Daten kann

eine rein theoretische Obergrenze der Verlustrate erster Ordnung von SO_2 bestimmt werden. Diese könnte Werte in der Gegend von $10^6/\text{s}$ annehmen und wäre damit mit der Verlustrate von SO_2 bzgl. der Reaktion mit OH vergleichbar. Allerdings wird diese Maximal-Abschätzung in der Literatur als sehr unwahrscheinlich angesehen [FP00]. Lediglich im Fall von erhöhten Konzentrationen von reaktiven Alkenen, wie. z.B. Monoterpenen, könnte die Produktionsrate von Criegee-Biradikalen und damit auch deren Konzentrationen so hoch sein, dass dieser Produktionsprozess zur Bildung von gasförmiger H_2SO_4 beitragen könnte [Fow97]. Insbesondere nachts könnte dieser Prozess zur H_2SO_4 -Bildung beitragen, da dieser Prozess, im Gegensatz zur obigen Hauptquelle (Gl. 2.65–2.67), auch im „Dunkeln“ stattfinden kann.

Bevor nun die Senken der gasförmigen H_2SO_4 kurz andiskutiert werden, sei noch erwähnt, dass die Photodissoziation von SO_2 in der hier diskutierten (unteren) Troposphäre nicht stattfindet, da SO_2 aufgrund seiner hohen Bindungsenergie Photonenwellenlängen unterhalb von etwa 210 nm benötigt, die hier praktisch nicht vorkommen.

In der Atmosphäre wird gasförmige H_2SO_4 vorwiegend durch Deposition auf feste Aerosol-Teilchen sowie durch die Absorption in Tröpfchen entfernt. Von besonderem Interesse ist dabei auch der „mass accommodation coefficient“, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein H_2SO_4 -Molekül von der Oberfläche eines Partikels aufgenommen wird. Je nach Größe und Zusammensetzung der Aerosolbelastung kann damit die Lebensdauer der gasförmigen H_2SO_4 im Bereich von wenigen Minuten bis hinzu 1-2 Stunden liegen [Ber00].

Insbesondere zum Verständnis von Partikelbildung und Partikelwachstum kann die Kenntnis atmosphärischer H_2SO_4 -Konzentrationen, sowie die Bestimmung ihrer Quellen und Senken einen bedeutenden Beitrag leisten. Allerdings gibt es aufgrund der experimentellen Schwierigkeit, alle dazu nötigen Substanzen simultan zu messen, nach wie vor nur relativ wenige derartige Messungen.

Kapitel 3

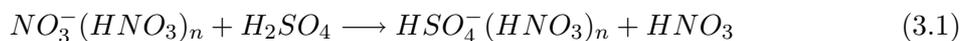
Messprinzip: Chemische Konversion und IMR-MS

Beide im Rahmen der vorgelegten Arbeit eingesetzten Methoden RO_X MAS (siehe Kap. 5) [Rei96, Rei97, Rei98, Rei99a, Rei99b, Han99, Han02b] und ULTRACIMS (siehe Kap. 4) basieren auf der hochsensitiven Messung von gasförmiger Schwefelsäure (H_2SO_4). RO_X MAS besteht aus einem Strömungsrohr in dem die zu messenden Peroxiradikale (RO_2) und das Hydroperoxiradikal (HO_2) mittels einer chemischen Konversion und Verstärkung in Schwefelsäure konvertiert werden. Eine Unterscheidung zwischen beiden Substanzen wird hierbei durch die Verdünnung mit Puffergasen erreicht, welche die Konversion der Peroxiradikale (RO_2) zum Hydroperoxiradikal (HO_2) unterdrücken bzw. begünstigen. Anschließend wird die erzeugte H_2SO_4 chemisch ionisiert und die Ionen mit einem Massenspektrometer gemessen.

ULTRACIMS besteht dagegen aus einem stark vereinfachten RO_X MAS, bei dem allerdings die Empfindlichkeit um etwa 2 Größenordnungen gesteigert wurde. Die Konversion des simultan mitgemessenen OH-Radikals erfolgt hierbei durch die Reaktion mit isotopisch angereichertem $^{34}SO_2$ (Schwefeldioxid) zu $H_2^{34}SO_4$, welches im Massenspektrometer von der atmosphärischen H_2SO_4 unterschieden werden kann.

3.1 Messung von Schwefelsäure mit IMR-MS

Der Nachweis der gasförmigen H_2SO_4 durch die Ionen-Molekül-Reaktions-Massen-Spektrometrie (IMR-MS) basiert auf der Reaktion mit $NO_3^-(HNO_3)_n(H_2O)_m$ -Ionen (Rkt. 3.1) [Arn80, Vig82, Vig97]. Da der Effekt von Wasserliganden auf den Reaktionsratenkoeffizienten keinen wesentlichen Einfluss hat [Tan95], wird im folgenden nur die reduzierte Notation verwendet.



Wie aus [Lia88] bekannt ist, besitzen $NO_3^-(HNO_3)_n$ -Ionen eine hohe Gasphasensäurestärke und sind sehr stabil. Nur Substanzen mit einer noch größeren Gasphasensäurestärke wie z.B. H_2SO_4 oder MSA (Methansulfonsäure), können in einer Ionenmolekülreaktion mit diesen reagieren (siehe [Lia84, Lia88, Hun98]). Daher ist der Nachweis der H_2SO_4 sehr selektiv.

Der Reaktionsratenkoeffizient der Reaktion 3.1 wurde von [Vig97] für $n=0, 1$ und 2 zu Werten von $2.32, 1.86$ bzw. $1.72 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit einer Genauigkeit von etwa $10\text{--}15\%$ gemessen. Für diese schnelle Protonentransferreaktion, deren Geschwindigkeit in der Nähe der Stoßrate liegt, wird keine starke Temperaturabhängigkeit erwartet.

Durch eine externe Ionenquelle werden gezielt $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ -Ionen erzeugt und mitig in das Strömungsrohr geleitet. Dort reagieren sie mit der nachzuweisenden H_2SO_4 bis sie das Massenspektrometer erreichen, von dem sowohl die $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n^-$, als auch die $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n^-$ -Ionen nachgewiesen werden. Anhand der Ionenmolekülreaktionszeit t_{IMR} sowie dem Verhältnis R der Produkt- zu den Eduktionen (Zählratenverhältnis) lässt sich die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ im Strömungsrohr nach Gl. 3.2 berechnen (vgl. [Mö93]).

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = (k_{\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n+\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot t_{\text{IMR}})^{-1} \cdot \ln(1 + R) \quad (3.2)$$

Um mit einer hohen Empfindlichkeit des Instruments operieren zu können, ist die Erreichung eines möglichst kleinen Zählratenverhältnisses R , eine notwendige Voraussetzung.

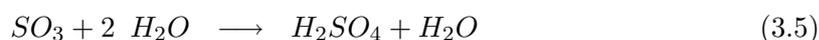
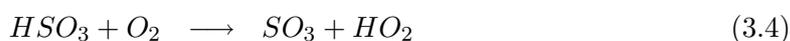
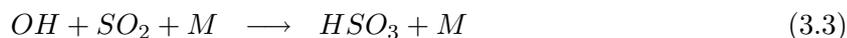
Deweiteren kann eine große Ionenmolekülreaktionszeit ebenfalls zu einer Steigerung der Empfindlichkeit führen, da die nachzuweisende H_2SO_4 über einen längeren Zeitraum mit den NO_3^- -Ionen reagiert, und damit eine höhere Konzentration von Produktionen aufbauen kann. Allerdings können sowohl Produkt- als auch die Eduktionen während der Laufzeit durch Diffusion an der Wand verloren gehen, weshalb bei der Wahl der Ionenmolekülreaktionszeit auf einen Kompromiss eingegangen werden muss.

Aufgrund der Tatsache, dass lediglich das Verhältnis zweier mit dem Massenspektrometer bestimmbarer Größen benötigt wird, ist diese Methode unabhängig von der Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Desweiteren ist sie auch unabhängig von Ionenverlusten, sofern die nachzuweisenden Ionen gleichermaßen beeinflusst werden. Allerdings könnte eine massenabhängige Empfindlichkeit (Massendiskriminierung), sofern sie nicht korrigiert würde, das Verhältnis R verändern.

Zur Verifizierung obiger Berechnungen und zur Verbesserung der absoluten Genauigkeit, wurden sowohl RO_XMAS als auch ULTRACIMS mit einer unabhängigen Kalibrationsquelle absolut kalibriert.

3.2 Simultane Messungen von OH und H_2SO_4

Die Messung der Konzentration von OH erfolgt durch die Oxidation durch zugegebenes SO_2 nach dem Stockwell/Calvert-Mechanismus [Sto83, Rei93, Rei94b] zur H_2SO_4 . Im ersten, geschwindigkeitslimitierenden Schritt reagiert OH mit SO_2 und einem Stoßpartner zu HSO_3 (Rkt. 3.3). Bei einem Druck von 1 bar und 295 K beträgt der Reaktionsratenkoeffizient etwa $9.0 \cdot 10^{-13} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ [DeM97]. Unter atmosphärischen Bedingungen reagiert das von [Egs88] direkt detektierte HSO_3 quasi „instantan“ d.h. innerhalb von weniger als $1 \mu\text{s}$ mit molekularem Sauerstoff weiter. Das dabei entstehende SO_3 reagiert mit insgesamt 2 Wassermolekülen zu Schwefelsäure und Wasser, wie es in der Summenreaktion (Gl. 3.5) dargestellt wurde. Der dieser Summenreaktion wahrscheinlich zugrunde liegende Mechanismus führt zuerst zur Bildung eines $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ -Komplexes. Mit dem zweiten Wassermolekül reagiert dieser über wahrscheinlich weitere Zwischenschritte zur H_2SO_4 [Mor94, Hof94, Rei93, Rei94b, Kol94, Phi95, Lov96b, Jay97]. Ein alternativer Mechanismus könnte allerdings der unwahrscheinlichere Pfad über die Reaktion mit einem Wasser-Dimer sein [Lov96b, Jay97].



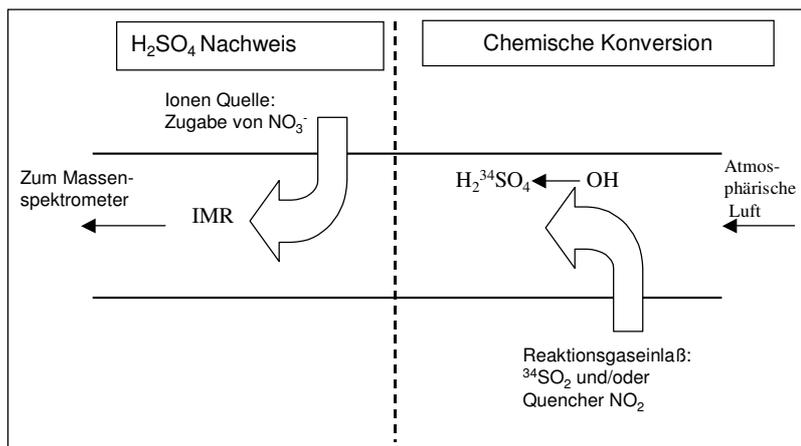


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Messprinzips zur simultanen Messung von H_2SO_4 und OH. Atmosphärisches OH reagiert mit isotopisch markiertem $^{34}\text{SO}_2$ zu $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$ und wird anschließend durch IMR-MS von der atmosphärischen H_2SO_4 getrennt nachgewiesen.

Aufgrund der kurzen Lebensdauer des OH-Radikals von etwa 1 s muss neben einer ausreichend großen Wasserdampfkonzentration eine genügend große Menge an SO_2 zugegeben werden, um die Reaktionen 3.3–3.5 innerhalb weniger Dutzend Millisekunden abschließen zu können. In einer ersten Näherung können Verlustprozesse vernachlässigt werden, und es wird bei diesen Prozessen aus einem OH genau ein H_2SO_4 -Molekül erzeugt.

Damit wird zum Nachweis des OH-Radikals genau der gleiche Mechanismus verwendet, wie er auch in der Atmosphäre stattfindet. Allerdings wird durch die Zugabe einer sehr hohen $[\text{SO}_2]$ die Geschwindigkeit dieses Prozesses um viele Größenordnungen erhöht, weshalb sich diese „künstlich“ erzeugte H_2SO_4 von der atmosphärischen hervorhebt.

Die atmosphärischen Maximalkonzentrationen von H_2SO_4 und OH liegen beide in der Größenordnung von etwa $1\text{--}10 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [Ber00]. Zur Unterscheidung zwischen atmosphärischer H_2SO_4 und aus OH erzeugter H_2SO_4 wurde auf die isotopische Markierung von SO_2 zurückgegriffen [Eis93b].

Das schematische Prinzip einer simultanen Messung von H_2SO_4 und OH ist in Abb. 3.1 dargestellt. Atmosphärische Luft wird in das Strömungsrohr gesaugt. OH reagiert mit $^{34}\text{SO}_2$, welches durch den ersten Reaktionsgaseinlaß (RG1) zugegeben wird, nach dem oben diskutierten Prinzip zu $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$. Sowohl diese als auch die atmosphärische H_2SO_4 reagieren mit den zu einem späteren Zeitpunkt zugegebenen NO_3^- (HNO_3) $_n$ -Ionen. Anschließend werden sie vom Massenspektrometer aufgrund der unterschiedlichen Isotopie der HSO_4^- (HNO_3) $_n$ -Ionen getrennt detektiert.

3.3 Chemische Konversion und Verstärkung

Wie bereits schon angesprochen ist das ULTRACIMS-Instrument die „vereinfachte“ Form des RO_XMAS -Instruments. Auch RO_XMAS , mit dem HO_2 und RO_2 Radikale gemessen werden können, basiert u.a. auf dem oben diskutierten Mechanismus der Konversion von OH zur

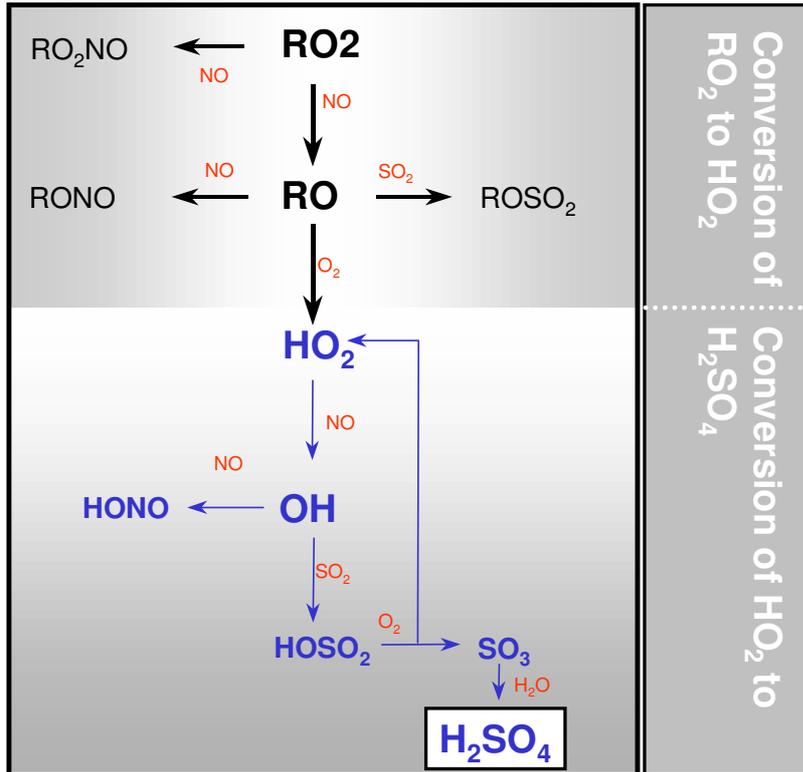
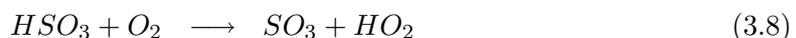
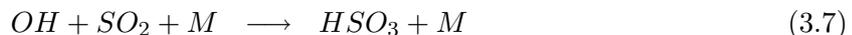


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der wichtigsten Reaktionen auf denen der chemische Konversions- und Verstärkungsmechanismus des RO_xMAS-Instruments basiert. Untergliedert ist die Abbildung in den Bereich der Konversion von Peroxiradikalen in HO₂ und die Konversion von HO₂ in H₂SO₄. Die Verstärkung erfolgt dabei durch die Rückbildung von HO₂. (aus [Han99])

H₂SO₄, und dem Nachweis dieser durch Massenspektrometrie. Der grundlegende Unterschied zu ULTRACIMS beruht auf dem Prinzip der chemischen Konversion und Verstärkung von HO₂ und RO₂ in OH. Durch die Zugabe von NO und SO₂ im Strömungsrohr wird HO₂ über OH in H₂SO₄ umgewandelt.



Wie auch in der Abb. 3.2 schematisch gezeigt ist, wird bei diesen Reaktionen HO₂ zurück gebildet. Dieses kann wiederum mit NO und SO₂ reagieren und erneut sowohl ein HO₂-Radikal als auch ein H₂SO₄-Molekül erzeugen. Mit diesem Prinzip kann ein chemischer Verstärkungsmechanismus von HO₂ realisiert werden.

Aus dem Quotienten der aus HO₂ gebildeten [H₂SO₄] und der anfänglichen [HO₂]₀ lässt sich damit ein Verstärkungsfaktor (VF) definieren. Bei der Berechnung müssen hier aber die atmosphärische [H₂SO₄] sowie die Konzentration von evtl. künstlich gebildete „Artefakt-H₂SO₄“ (siehe Kap. 5.2) abgezogen werden. Unter typischen atmosphärischen Bedingungen gilt: [H] ≪ [OH] ≪ [HO₂]. Vereinfacht kann daher die [HO_x] mit der von [HO₂] gleichgesetzt

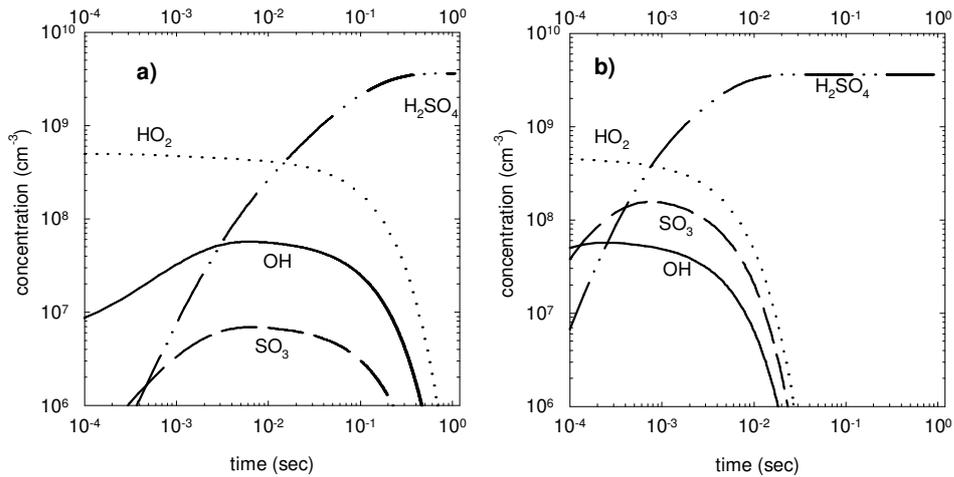


Abbildung 3.3: Simulation der Chemie im Strömungsrohr unter niedriger und hoher Reaktionsgaskonzentration. Zeitliche Entwicklung von HO_2 (gepunktete Linie), OH (durchgezogene Linie), SO_3 (gestrichelte Linie), und H_2SO_4 (strich-gepunktete Linie) bei 1000 mbar und 295 K. Initiiert wurden die Berechnungen mit einer $[\text{OH}]$ von $5 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3}$, einer $[\text{HO}_2]$ von $5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$ und einer $[\text{H}_2\text{O}]$ von $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Im Fall a) wurden die Reaktionsgase SO_2 und NO in den jeweiligen Konzentrationen von $6 \cdot 10^{14}$ bzw. $1 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ berücksichtigt; im Fall b) $1.5 \cdot 10^{16}$ bzw. $2.5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$. Weiteres siehe Text.

werden.

$$VF = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{HO}_X]_0} \quad (3.10)$$

Um die chemische Verstärkung kontrolliert betreiben zu können, ist eine Abbruchreaktion dieser Reaktionskette nötig. Dies wird über die Reaktion von OH mit NO erreicht. Das dabei entstehende HONO ist in einem dunklen Strömungsrohr stabil, da es nicht photolysiert wird.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten der besonders wichtigen Reaktionen (Gleichungen 3.6, 3.7 und 3.11) nehmen bei 1000 mbar und 295 K nach [DeM97] folgende Werte an:

$$\begin{aligned} k_{\text{HO}_2+\text{NO}} &= 8.2 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s} \\ k_{\text{SO}_2+\text{OH}} &= 9.0 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s} \\ k_{\text{OH}+\text{NO}} &= 7.5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s} \end{aligned}$$

Abb. 3.3 zeigt die mit einer einfachen Simulationsrechnung berechnete zeitliche Entwicklung der Konzentrationen der Radikale HO_2 und OH , sowie der gebildeten Substanzen SO_3 und H_2SO_4 [Han99]. Dabei wurden 2 Fälle unterschieden:

a) kleine Konzentrationen von SO_2 ($6 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$) und NO ($1 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$) und b) große Konzentrationen von SO_2 ($1.5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$) und NO ($2.5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$). In beiden Fällen wurde eine typische atmosphärische $[\text{HO}_2]$ von $5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$ und eine $[\text{OH}]$ von $5 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3}$ zugrunde gelegt. Im Fall der kleineren Konzentrationen (a) fällt die $[\text{HO}_2]$ innerhalb von 0.25 s um eine Größenordnung. Die $[\text{OH}]$ weist dagegen einen sehr schnellen Anstieg auf eine Maximalkonzentration von etwa $6 \cdot 10^7 \text{cm}^{-3}$ auf, der von einem schnellen Abfall der Konzentration gefolgt ist. Die $[\text{SO}_3]$ zeigt ein ähnliches Verhalten. Sie wird gebildet, und reagiert weiter zur H_2SO_4 . Dabei

erreicht sie eine Maximalkonzentration von etwa $6 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3}$. Nach einer Reaktionszeit von etwa 0.5 s ist die Konversion und Verstärkung bereits abgeschlossen. Die gebildete $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ beträgt nun $3.6 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$ und ist damit etwa 7.2-mal höher als die ursprüngliche $[\text{HO}_2]$.

Im Fall der hohen Reaktionsgaskonzentrationen (b), in dem diese etwa 25-mal höher sind als im ersten Fall, zeigt sich ein ähnliches nur deutlich schnelleres Verhalten. Der Anstieg der $[\text{OH}]$ und $[\text{SO}_3]$ ist hier bereits nach etwa 1 ms beendet. Nach dieser Berechnung wurde in diesem Fall ebenfalls eine $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ von $3.6 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$ gebildet - allerdings bereits nach nur 0.03 s.

Gibt man dem System nun ausreichend lange Zeit - $t > 0.5 \text{ s}$ im Fall a) bzw. im Fall b) $t > 0.03 \text{ s}$ - um die Konversion und Verstärkung vollständig abzuschließen, so kann der oben definierte Verstärkungsfaktor alternativ über das Verhältnis zweier Lebensdauern berechnet werden [Rei94a, Han99].

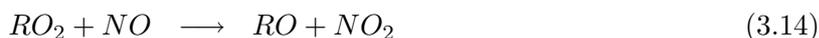
$$VF(t \rightarrow \infty) = \frac{k_{\text{OH}+\text{SO}_2} \times [\text{SO}_2]}{k_{\text{OH}+\text{NO}} \times [\text{NO}]} \quad (3.12)$$

Im Zähler steht hier die inverse Lebensdauer von OH bzgl. SO_2 , und im Nenner die inverse Lebensdauer von OH bzgl. NO. Anders ausgedrückt kann der Verstärkungsfaktor auch über das Ratenverhältnis der Reaktion, die zu einer Verstärkung führt, (chain carrying reaction) zu dem der Reaktion, die zum Abbruch der Reaktion führt, (chain terminating reaction) berechnet werden. Über diese beiden Terme ist die anfängliche $[\text{HO}_X]$ mit der gebildeten $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ verbunden:

$$\Delta[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{HO}_X]_0 \times \frac{k_{\text{OH}+\text{SO}_2} \times [\text{SO}_2]}{k_{\text{OH}+\text{NO}} \times [\text{NO}]} \quad (3.13)$$

Ist nun die Reaktionszeit lang genug, so ist $\Delta[\text{H}_2\text{SO}_4]$ unabhängig von der Zeit und unterliegt keinen Unsicherheiten, die bei komplexen kinetischen Modellen auftreten können. Der Verstärkungsfaktor, der in diesem Messmodus typischerweise etwa 7 beträgt, hängt direkt mit dem Verhältnis $[\text{SO}_2]/[\text{NO}]$ zusammen. Dieser bestimmt damit die notwendige Zeit, die das System benötigt, um die Konversion vollständig abzuschließen. Genauer ausgedrückt bestimmen die absoluten Konzentrationen der beiden Reaktionsgase die Lebensdauer von HO_X . Über das Verhältnis $[\text{SO}_2]/[\text{NO}]$ kann damit direkt die Anzahl der Durchläufe des Verstärkungsmechanismus berechnet werden, während die absoluten Konzentrationen von SO_2 und NO die Zeit bestimmen, die für einen Durchlauf des Verstärkungsmechanismus benötigt wird [Rei97].

Die Messung von organischen Peroxiradikalen erfolgt über die Konversion zu HO_2 letztendlich auch über die Bildung von H_2SO_4 (siehe auch Abb. 3.2).



Damit bietet diese Instrument die Möglichkeit die Summe von $[\text{HO}_2]$ und $[\sum \text{RO}_2]$, und damit die gesamte Peroxiradikalkonzentration zu messen. Die Bestimmung dieser Größe kann beim Verständnis vieler atmosphärischer Probleme, wie z.B. troposphärische O_3 -Produktion (siehe Kap. 2.1), eine wichtige Rolle spielen.

Die Messung von $(\text{HO}_2 + \sum \text{RO}_2)$ ist in der Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Atmosphärische Luft wird in das Strömungsrohr des Instruments gesaugt. HO_2 - und RO_2 -Radikale

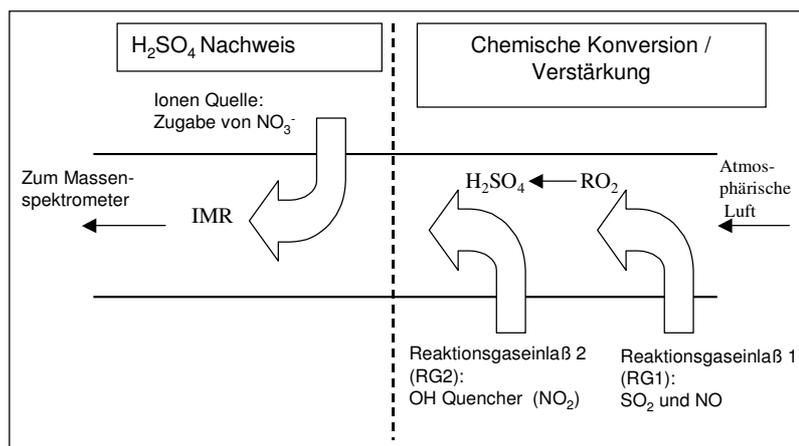


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Messprinzips zur Messung von HO_2 und RO_2 . Durch die Reaktion mit den Reaktionsgasen NO und SO_2 wird aus beiden letztendlich H_2SO_4 gebildet, die mittels IMR-MS nachgewiesen wird.

reagieren mit dem durch den Reaktionsgaseinlass 1 zugegebenen SO_2 und NO nach dem oben besprochenen Mechanismus zur H_2SO_4 . Um sicherzustellen, dass keine weitere H_2SO_4 -Produktion stattfindet, kann nach dem Ende der Chemischen Konversion und Verstärkung NO_2 als OH-Quencher zugegeben werden. Anschließend erfolgt wie bereits besprochen die Ionenmolekülreaktion und der quantitative Nachweis der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ im Massenspektrometer.

HO_2 und RO_2 besitzen in vielen Aspekten ähnliche chemische Eigenschaften. Jedoch bringt die Konversion von RO_2 zu HO_2 einige Unsicherheiten mit sich. Dies hängt damit zusammen, dass die Konversionseffizienz von RO_2 zu HO_2 nicht 100% beträgt, sondern dass verschiedener Peroxiradikale sogar unterschiedliche Konversionseffizienzen besitzen. Dieses prinzipielle Problem weisen alle chemischen Konversionsmethoden auf [Rei97, Jen97].

Die Chemie der organischen Peroxiradikale im Bereich der chemischen Konversion und Verstärkung unterscheidet sich etwas von der in der Atmosphäre. Dies hängt hauptsächlich mit den hohen Konzentrationen von NO und SO_2 zusammen, die in das Strömungsrohr als Reaktionsgase hinzu dosiert werden. Unter diesen Bedingungen können die Reaktionen von RO_2 oder RO mit SO_2 bzw. NO eine große Bedeutung erlangen. Wie in Kap. 2.2 und bereits bei [Han99] diskutiert wurde, gibt es eine ganz Reihe von Faktoren, die die Konversionseffizienz kontrollieren. Die Bestimmung der Konversionseffizienz ist für die Messung mit RO_XMAS sehr wichtig, da nur diejenigen organischen Peroxiradikale detektiert werden können, die zu HO_2 konvertiert werden.

Ein Faktor, der die Konversionseffizienz von RO beschreibt, ist das Verzweungsverhältnis Γ_1 . Dieses wird über die Reaktionen von RO_2 mit NO definiert, die sowohl zur Bildung von RO als auch zu RONO_2 und damit zu einem Verlust von RO führen kann.

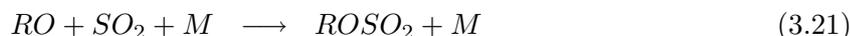
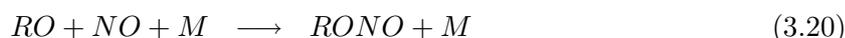


$$\Gamma_1 = \frac{k_{\text{RO}_2+\text{NO}\rightarrow\text{RO}+\text{NO}_2}}{k_{\text{RO}_2+\text{NO}+\text{M}\rightarrow\text{RONO}_2+\text{M}} + k_{\text{RO}_2+\text{NO}\rightarrow\text{RO}+\text{NO}_2}} \quad (3.18)$$

Γ_1 , das hier im Gegensatz zu z.B. [FP00] anders definiert wurde, ist stark abhängig von der Größe (z.B. Anzahl der C-Atome im Radikal) und der Struktur. Für kleine Peroxiradikale wie z.B. CH_3O_2 oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ sollte die Bildung von organischen Nitraten relativ gering sein, während sie für größere primäre und sekundäre Alkylgruppen an Bedeutung gewinnt. Für sekundäre RO_2 -Radikale ist sie ebenfalls wichtiger als für primäre und tertiäre [Atk82, Lig92, Wal92]. In Zahlen ist Γ_1 für kleine sekundäre Peroxiradikale mit R kleiner als C_4 größer als 0.95, und für primäre und kleine tertiäre Peroxiradikale gilt in etwa $\Gamma_1 > 0.98$ bzw. > 0.97 . Bei größeren Resten wie z.B. C_8H_{17} beträgt Γ_1 dagegen nur noch 0.35. Für das in der Atmosphäre häufigste Peroxiradikal CH_3O_2 gilt $\Gamma_1=0.995$.

Die Reaktion von RO_2 mit SO_2 ist sehr langsam und sollte vernachlässigbar sein.

Ein weiterer Faktor, der die Konversionseffizienz beeinflusst, ist das Verhältnis aus den jeweiligen Anteilen der Reaktionen des Oxiradikals RO mit O_2 , NO bzw. SO_2 .



Die Reaktion von RO mit NO_2 ist unter typischen atmosphärischen Bedingungen nach [Atk94] vernachlässigbar.

Weitere Reaktionspfade von RO können Isomerisierung oder unimolekularer Zerfall sein.



Aus diesen Reaktionsprozessen lässt sich ein Γ_2 definieren. Dies beschreibt den relativen Anteil der Bildung von HO_2 aus dem Oxiradikal RO.

$$\Gamma_2 = \frac{k_{\text{RO}+\text{O}_2} \times [\text{O}_2]}{k_{\text{RO}+\text{O}_2} \times [\text{O}_2] + k_{\text{RO}+\text{SO}_2} \times [\text{SO}_2] + k_{\text{RO}+\text{NO}} \times [\text{NO}] + k_{\text{Iso}} + k_{\text{Zerfall}}} \quad (3.24)$$

Auf ähnliche Weise kann ein Γ_3 und ein Γ_4 definiert werden. Diese beschreiben den Anteil von neu gebildeten Radikalen, die durch Isomerisierung bzw. Zerfall entstehen [Can93a].

$$\Gamma_3 = \frac{k_{\text{Zerfall}}}{k_{\text{RO}+\text{O}_2} \times [\text{O}_2] + k_{\text{RO}+\text{SO}_2} \times [\text{SO}_2] + k_{\text{RO}+\text{NO}} \times [\text{NO}] + k_{\text{Iso}} + k_{\text{Zerfall}}} \quad (3.25)$$

$$\Gamma_4 = \frac{k_{\text{Iso}}}{k_{\text{RO}+\text{O}_2} \times [\text{O}_2] + k_{\text{RO}+\text{SO}_2} \times [\text{SO}_2] + k_{\text{RO}+\text{NO}} \times [\text{NO}] + k_{\text{Iso}} + k_{\text{Zerfall}}} \quad (3.26)$$

Nach [Atk94, Atk82] ist für einfache Oxiradikale wie z.B. CH_3O die Reaktion mit O_2 der dominante Reaktionspfad. In diesem Fall haben die beiden Verzweungsverhältnisse Γ_3 und Γ_4 keine große Bedeutung.

Im Fall von komplexeren Oxiradikalen (mehr als 4 C-Atome) und insbesondere im Fall von tertiären Oxiradikalen, die nicht mit O_2 reagieren können [Sei97], wird dagegen die Bedeutung von Γ_3 und Γ_4 wichtiger. Viele dieser Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind unbekannt und schwierig zu bestimmen [LB97]. [Atk91b] haben eine empirische Methode entwickelt, um den relativen Reaktionspfad von Alkoxiradikalen zu bestimmen. Allerdings liefert diese Methode keine Informationen bzgl. einer möglichen Isomerisierung. [Tua98] zeigte, dass manche Alkoxiradikale in Hinblick auf obige Reaktionen Abweichungen aufweisen können. Nach [LB97] sind die vorhandenen Daten bzgl. der Reaktionen von RO noch nicht ausreichend, um

allgemeine Aussagen oder Beziehungen über die Reaktivität ähnlicher Strukturen treffen zu können.

Zusammengefasst kann nun die Konversionseffizienz (CE) für ein Peroxyradikal folgendermaßen berechnet werden, sofern die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt sind.

$$CE = \Gamma_1 \times (\Gamma_2 + \Gamma_3 \times (\Gamma_1 \times \Gamma_2) + \Gamma_4 \times (\Gamma_1 \times \Gamma_2)) \quad (3.27)$$

Wie erläutert steht hier Γ_1 für den Anteil von RO der aus RO₂ gebildet wurde; Γ_2 für den Anteil der über die Reaktion RO + O₂ gebildet wird; $\Gamma_3 \times (\Gamma_1 \times \Gamma_2)$ und $\Gamma_4 \times (\Gamma_1 \times \Gamma_2)$ stehen für die Anteile, die aus einem Radikalzerfall bzw. aus der Isomerisierung und anschließender Reaktion über RO + O₂ entstanden sind.

Für einfache Oxiradikale reduziert sich Gl. 3.27 auf den einfachen Ausdruck:

$$CE \approx \Gamma_1 \times \Gamma_2 \quad (3.28)$$

Damit kann nun die atmosphärische [HO₂+ΣRO₂] berechnet werden, sofern eine Abschätzung der relativen Anteile der einzelnen organischen Peroxiradikale und der jeweiligen Konversionseffizienzen bekannt sind.

$$\Delta[H_2SO_4] = ([HO_2]_0 + \sum_i CE_i [R_iO_2]_0) \times \frac{k_{OH+SO_2} \times [SO_2]}{k_{OH+NO} \times [NO]} \quad (3.29)$$

[Han99] berechnete auf der Grundlage von [DeM97, Cal84, Kan81] die CE des Methylperoxiradikals (CH₃O₂) zu 94% im Fall der hohen Reaktionsgaskonzentration und bei den kleineren Konzentrationen zu 40%. Selbst in diesem einfachen Beispiel sind die Unsicherheiten in der theoretischen Ableitung nicht unerheblich. Erschwert werden solche Abschätzungen dadurch, dass gebildetes ROSO₂ wiederum mit O₂ reagieren könnte und damit RO₂ und SO₃ bilden könnte. Dies könnte dazu führen, dass zum einen ein Radikalverlust nicht stattfindet, und zum anderen könnte es sogar zu einer zusätzlichen Bildung von H₂SO₄ führen [Han99].

Aufgrund dieser großen Unsicherheiten in der chemischen Konversion von Peroxiradikalen, die in ähnlicher Weise auch die PERCA-Box [Can82, Can93b, Can93a, Has91] betreffen, ist es nötig den Anteil der einzelnen Peroxiradikale bei atmosphärischen Messungen zu modellieren. Die Konversionseffizienz von einfachen Alkylperoxiradikalen wurde von [Han99] in diagnostischen Untersuchungen gemessen.

Die Unsicherheiten, die mit einer möglichen unvollständigen Konversion von RO₂ zu HO₂ einhergehen, sollten in „unbelasteten“ Umgebungen, wie z.B. in der freien TRy, relativ klein sein, da in diesen Fällen das Methylperoxiradikal den Hauptbeitrag an den organischen Peroxiradikalen beiträgt [Log81].

3.4 Selektive Messung von HO₂ und ΣRO₂

Die Kenntnis der relativen Anteile von HO₂ und RO₂ an der Gesamtperoxiradikalkonzentration ([HO₂+ΣRO₂]) ist eine wichtige Größe, deren Kenntnis zu einem besseren Verständnis der Chemie der Troposphäre führen kann. Insbesondere hilft das Verhältnis [RO₂]/[HO₂] einen tieferen Einblick in die Chemie der Konversion von Radikalen zu bekommen und bietet

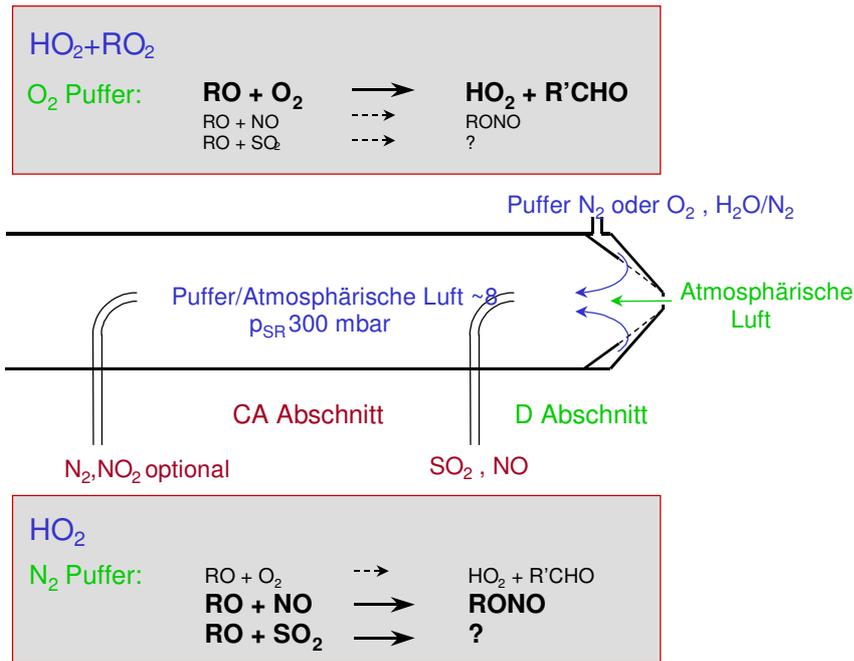


Abbildung 3.5: Strömungsrohr des RO_xMAS mit Puffergasverdünnung zur Unterscheidung von HO₂ und RO₂. Atmosphärische Luft gelangt durch eine kritische Düse in das Strömungsrohr und wird mit einem Puffergas (N₂ bzw. O₂) verdünnt. Anschließend erfolgt die Zugabe der Reaktionsgase SO₂ und NO. Im O₂-Puffergasmodus wird die Reaktion RO + O₂ begünstigt und die Reaktionen RO + SO₂ und RO + NO werden diskriminiert. Im N₂-Puffergasmodus ist das Gegenteil der Fall. Der Abschnitt D kennzeichnet den Verdünnungsbereich und der Abschnitt CA den Bereich der chemischen Konversion und Verstärkung.

damit die Möglichkeit atmosphärische Chemiemodelle zu überprüfen.

Um dieses Ziel zu erreichen kann man die Tatsache ausnützen, dass RO₂-Radikale erst in HO₂ überführt werden müssen, bevor sie zur H₂SO₄ konvertiert werden. Bei hohen [SO₂] und [NO], wie es in dem hier verwendeten Strömungsrohrreaktor der Fall ist, können die oben besprochenen und in Abb. 3.2 dargestellten Verlustreaktionen (Gl. 3.14, 3.20 und 3.21) mit dem eigentlichen Konversionspfad, der zur Bildung von H₂SO₄ führt, konkurrieren. Lässt man mögliche Isomerisierung und Radikalzerfälle außer acht, so hängt die Konversionseffizienz von [O₂], [SO₂], [NO] und der relativen Reaktionsrate und der organischen Gruppe R ab. Unter Ausnützung der Abhängigkeit von den Reaktionsgaskonzentrationen (NO und SO₂) sollte es möglich sein, zwischen verschiedenen Peroxiradikalen zu unterscheiden und einen Modus zu entwickeln, in dem nur HO₂ gemessen wird [Rei97]. Dieses Vorgehen setzt allerdings detaillierte Kenntnisse der Kinetik von Peroxiradikalen voraus, die größtenteils noch nicht vorliegt. [Jen97] kam zu dem Schluss, dass eine mögliche Unterscheidung zwischen HO₂ und RO₂ durch den simultanen Betrieb von 2 PERCA-Boxen bei unterschiedlichen Reaktionsgaskonzentrationen nicht unter allen Umständen praktikabel ist. Lediglich in einer „sauberen“ weitgehend unbeeinflussten Troposphäre, in der RO₂ vorwiegend in der Form von CH₃O₂ vorkommt, sollte diese Anwendung möglich sein.

Anstatt die Reaktionsgaskonzentrationen zu variieren, wurde von [Han99] die [O₂] im Strömungsrohr verändert. Dazu setzte er eine Verdünnung der atmosphärischen Luft mit O₂ oder N₂ um einen Faktor von etwa 10 im Strömungsrohr ein. Schematisch ist dies in der Abb. 3.5 dargestellt. Im Fall des N₂-Puffergases, in dem der Sauerstoffanteil im Bereich der chemischen Konversion lediglich etwa 2% beträgt, wird die Reaktion des Oxiradikals mit O₂ (Gl. 3.15) stark unterdrückt. Damit werden die Reaktionen mit NO und SO₂ (Gl. 3.20 und 3.21) bevorzugt, die zum Verlust des Radikals führen. Neben der Reaktion von HO₂ zu H₂SO₄ wird in diesem Messmodus nur ein kleiner Teil der Peroxiradikale über HO₂ zur H₂SO₄ konvertiert. Im O₂-Puffer hingegen beträgt der Sauerstoffanteil etwa 72% und die Reaktion von RO mit O₂ wird gegenüber den Reaktionen mit NO und SO₂ bevorzugt. Daher wird in diesem Modus HO₂+RO₂ gemessen. Aus der Differenz beider Messungen lässt sich nun auf die [RO₂] rückschließen.

Die gemessene [H₂SO₄], die aus der Konversion von HO₂ und RO₂ im N₂- oder im O₂-Puffer entstanden ist, kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$[H_2SO_4]_{|N_2} = \alpha \times (WL_{HO_2} \times [HO_2] + \sum WL_{R_iO_2} \times CE_{i|N_2} \times [R_iO_2]) \quad (3.30)$$

$$[H_2SO_4]_{|O_2} = \alpha \times (WL_{HO_2} \times [HO_2] + \sum WL_{R_iO_2} \times CE_{i|O_2} \times [R_iO_2]) \quad (3.31)$$

Die Wandverluste von HO₂ und RO₂ werden hier durch die Verwendung von Wandverlustfaktoren WL_{HO₂} und WL_{RO₂} dargestellt. Ebenso sind Korrekturen, die durch Druck, Temperatur, Verdünnung und chemische Verstärkung hervorgerufen werden durch den Faktor α berücksichtigt. Während die Konversionseffizienz CE in beiden Puffern stark unterschiedliche Werte annimmt, so ähneln sich die Werte α und WL in beiden Puffern. Eine getrennte Indizierung für die jeweiligen Puffergase wurde daher nicht verwendet. Mit der Summierung wurde auf die jeweiligen organischen Peroxiradikale und ihre unterschiedlichen Konversionseffizienzen Rücksicht genommen. Löst man das Gleichungssystem nach RO₂ bzw HO₂ auf, und definiert Δ[H₂SO₄] = [H₂SO₄]_{|N₂} - [H₂SO₄]_{|O₂}, so erhält man nach [Han99]:

$$[RO_2] = \frac{\Delta[H_2SO_4]}{\sum_i f_i \times \alpha \times WL_{R_iO_2} \times (CE_{i|N_2} - CE_{i|O_2})} \quad (3.32)$$

$$[HO_2] = \frac{[H_2SO_4]_{|N_2}}{\alpha} - \frac{\Delta[H_2SO_4]}{\alpha} \times \frac{\sum_i f_i \times WL_{R_iO_2} \times CE_{i|N_2}}{\sum_i f_i \times WL_{R_iO_2} \times (CE_{i|N_2} - CE_{i|O_2})} \quad (3.33)$$

Der Konzentrationsanteil eines bestimmten organischen Peroxiradikals an der gesamten Peroxiradikalkonzentration wird hier durch f_i ausgedrückt.

$$f_i = \frac{[R_iO_2]}{[HO_2] + \sum_i [R_iO_2]} \quad (3.34)$$

Die Wandverlustfaktoren (WL_i) und Konversionseffizienzen (CE_i) können für die verschiedenen Peroxiradikale (R_iO₂) im Labor bestimmt werden. Da nur zwei Messungen im O₂-Puffer bzw. im N₂-Puffer erfolgen, können auch nur 2 Größen bestimmt werden. Damit ist das Gleichungssystem (Gl. 3.32 und 3.33) unterbestimmt und kann nicht gelöst werden. Um das Gleichungssystem lösen zu können, muß es auf 2 Variablen reduziert werden. Dies kann durch die Definition eines „Referenz Peroxiradikals“ erfolgen. Dazu wird die Annahme getroffen, dass alle Peroxiradikale in Bezug auf die chemische Konversion und Verstärkung in den jeweiligen Puffergasen das gleich Verhalten zeigen.

Zumindest in der freien (sauberen) Troposphäre ist das Methyloperoxiradikal CH₃O₂ das häufigste organische Peroxiradikal. Daher bietet es sich an dieses als „Referenz Peroxiradikal“

zu verwenden¹. Unter dieser Annahmen läßt sich das Gleichungssystem lösen:

$$[RO_2] = \frac{\Delta[H_2SO_4]}{\alpha \times WL_{RO_2} \times (CE_{|N_2} - CE_{|O_2})} \quad (3.35)$$

$$[HO_2] = \frac{[H_2SO_4]_{|N_2} - \Delta[H_2SO_4] \times \frac{CE_{|N_2}}{CE_{|N_2} - CE_{|O_2}}}{\alpha} \quad (3.36)$$

Die damit berechneten Konzentrationen von HO_2 und RO_2 sind allerdings nur dann exakt, wenn obige Annahme erfüllt ist; d.h entweder CH_3O_2 tatsächlich das alleinige organische Peroxiradikal in der zu untersuchenden Luftmasse wäre oder alle anderen organischen Peroxiradikale sich im Strömungsrohr exakt wie CH_3O_2 verhielten. Sind dagegen noch weitere organischen Peroxiradikale vorhanden, so kommt es zu Abweichungen, deren Einfluss bereits von [Han99] ausführlich diskutiert und abgeschätzt wurden. Dazu griff er zum einen auf berechnete Verteilungen von organischen Peroxiradikalen in einer marinen Grenzschicht (MBL) und in einer kontinentalen Grenzschicht im Amazonasgebiet (ABL) und zum anderen auf eine gemessene Peroxiradikalkonzentrationen auf dem Schauinsland zurück [Mad90, Mih90]. Anhand von Abschätzungen zeigte er, dass die mit den Gleichungen 3.35 und 3.36 berechneten HO_2 und RO_2 Radikalkonzentrationen unter diesen Bedingungen zu einer maximalen Abweichung von etwa 20% führen würden.

Wird dagegen eine höhere Reaktionsgaskonzentration verwendet, wie sie z.B. in der Abbildung 3.3 auf Seite 27 dargestellt ist, so sollten sich die Unsicherheiten zumindest bzgl. der $[HO_2]$ reduzieren [Han99]. Aufgrund der Tatsache, dass der Grad der Diskriminierung von vielen organischen Peroxiradikalen wahrscheinlich geringer als der für das Methyloperoxiradikal ist, führt diese Methode zu einer Unterschätzung der $[RO_2]$ und zu einer Überschätzung der $[HO_2]$ [Han99, Han02b, Jen01]. Mit diesem Vorgehen kann daher eine Obergrenze für die $[HO_2]$ und eine Untergrenze für die $[RO_2]$ berechnet werden.

¹Wenn Zusatzdaten darauf hindeuten, dass auch andere Peroxiradikale einen dominanten Anteil an der gesamten Peroxiradikalkonzentration haben, so kann prinzipiell auch ein anderes Peroxiradikal bzw. ein Peroxiradikalgemisch als Referenz Peroxiradikal verwendet werden.

Kapitel 4

Instrumentelles - ULTRACIMS

Die Konzentrationen von typischen atmosphärischen Spurengasen in der Troposphäre liegen in der Regel bei einem Volumenmischungsverhältnis von einigen 10^{-6} (1 ppm) bis hin zu etwa 10^{-12} (1 ppt). Allerdings gibt es auch Substanzen wie z.B. das OH-Radikal oder gasförmige H_2SO_4 die meistens in deutlich niedrigeren Konzentrationen vorkommen, und daher als Ultra-Spurengase bezeichnet werden. Wie in Kap. 2 diskutiert wurde, können gerade die beiden erwähnten Substanzen trotz ihrer extrem niedrigen Konzentrationen einen erheblichen Einfluss auf die Atmosphäre haben.

In der unteren Troposphäre liegen typische atmosphärische Maximal-Konzentrationen beider Substanzen in der Größenordnung von etwa 10^6 – 10^7 cm^{-3} . Die Lebensdauer für H_2SO_4 liegt im Bereich von einigen Minuten bis hin zu einigen Stunden während die für OH etwa 1 s beträgt.

Aufgrund der kleinen atmosphärischen Konzentrationen beider Substanzen, der kurzen Lebensdauer von OH und der ausgeprägten Neigung der H_2SO_4 an praktisch jeder Oberfläche, mit der sie in Kontakt kommt, haften zu bleiben, ist die quantitative und simultane Messung beider Substanzen eine Herausforderung [Ber00].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein neu entwickeltes Messinstrument ULTRACIMS (Detection of ULTRA-reaktive trace gases with Chemical Ionisation Mass Spectrometry) aufgebaut werden mit dem es möglich ist die Konzentrationen der beiden Ultraspurengase H_2SO_4 und OH mit einer Zeitauflösung von etwa 140 s zu messen. Damit ist das Instrument in der Lage Strukturen in der Konzentration der H_2SO_4 aufzulösen, die zeitlich deutlich kürzer als die typische Lebensdauer der H_2SO_4 sind. Wie auch in Kap. 2 erläutert wurde, besteht zwischen den Radikalen OH, HO_2 und RO_2 ein schnelles Fließgleichgewicht, dessen Änderungen ebenfalls mit ausreichender Zeitauflösung gemessen werden können.

Während das Messprinzip bereits in Kap. 3.2 erläutert wurde, soll im Folgenden der mechanische Aufbau sowie die experimentelle Durchführung erläutert werden: atmosphärische Luft wird durch ein Einlasssystem in das Strömungsrohr (SR) des Instruments gesaugt. Die zu messenden H_2SO_4 reagiert mit zugegebenen spezifischen Ionen in einer Ionenmolekülreaktion (Protonenaustauschreaktion) zu chemisch ionisierter H_2SO_4 , die mit einem Massenspektrometer quantitativ gemessen wird. Die simultane Messung von OH erfolgt durch die Oxidation mit isotopisch angereichertem $^{34}\text{SO}_2$ zu H_2SO_4 , das aufgrund der unterschiedlichen Isotopie im Vergleich zur atmosphärischen H_2SO_4 vom Massenspektrometer unterschieden werden kann.

Ergebnisse der diagnostischen Untersuchungen sowie die Diskussion möglicher Querempfindlichkeiten werden dagegen in Kap. 6.1 erläutert.

4.1 Einlasssystem für das Schneefernerhaus

Die hohe Reaktivität des OH-Radikales, die mit einer typischen Lebensdauer von etwa 1 s verbunden ist sowie die große Neigung der Schwefelsäure an praktisch jeder Oberfläche haften und damit für die Messung verloren zu gehen, stellt hohe Anforderungen an das Einlasssystem. Für eine hohe Sensitivität des Messinstruments ist daher die Minimierung von möglichen Verlustprozessen im Einlassbereich eine grundlegende Voraussetzung. Wandverluste von OH im Einlass eines im Prinzip ähnlichen Messinstruments AP/CIMS (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry) wurden bereits von [Eis91, Eis93b, Eis94, Tan95, Tan97] beschrieben. Dort legen die zu messenden Luftmassen erst eine etwa 10–30 cm (laut [Ber02] bis zu 90 cm) lange Strecke in einem Gebläse-Einlass zurück, bevor sie den eigentlichen Einlass des Instruments erreichen. Dieser besteht aus einem dünnwandigen Rohr, das den zu untersuchenden Volumenstrom aus dem weitgehend parallelisierten Fluss quasi „herausstanzt“. Dieser Einlass bietet zumindest bei relativ schwach ausgeprägten Scherwinden die Möglichkeit Radikalwandverluste zu vermindern und damit die Sammeleffektivität zu erhöhen. Allerdings birgt er auch die Gefahr, dass chemische Verlustprozesse, die während der Transportzeit bis zum Beginn der Titration nach etwa 160 ms [Ber00] stattfinden, in einer „Einlassmodellrechnung“ nicht vollständig korrigiert werden können.

Zur Kalibration dieses AP/CIMS-Instruments wurde das Prinzip der Wasserdampfphoto-lyse (siehe Kap. 7) verwendet. Atmosphärische Luft wird dabei von der im dünnwandigen Rohr implementierten Kalibrationsquelle bei 185 nm bestrahlt und führt u.a zur Produktion von OH. Vorteilhaft an dieser Quelle ist die Tatsache, dass die Kalibration unter exakt den gleichen atmosphärischen Bedingungen bzgl. Feuchte, Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur durchgeführt werden kann. Allerdings bringt diese Art der Kalibration einige Probleme mit sich. So können z.B. Substanzen photolysiert werden, die ebenfalls zur Bildung von OH führen können. Um die von der Kalibrationsquelle erzeugte [OH] von der atmosphärischen mit einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis unterscheiden zu können, müssen relativ hohe Radikalkonzentrationen erzeugt werden. Damit besteht nun die Gefahr, dass Prozesse wie Radikalsebstreaktionen oder Reaktionen des OH-Radikals mit atmosphärischen Spurengasen zu einer deutlichen Änderung der [OH] führen. Bei der Datenauswertung könnte der Einfluss derartiger Prozesse fehlerhaft abgeschätzt werden, und damit zu einer zusätzlichen Unsicherheit der Kalibration führen.

Zur Minimierung dieser Unsicherheiten wurde daher für den hier beschriebenen Aufbau des ULTRACIMS auf den „doppelten Einlass“ verzichtet. Statt dessen wurde für die Messungen auf dem Schneefernerhaus (siehe Kap. 8.1) ein deutlich verkürztes Einlasssystem verwendet, wie es in der Abb. 4.1 dargestellt wurde. Sowohl in der Ausschnittsvergrößerung als auch im Hauptbild ist der Einlasskegel (Bohrung $\phi = 6$ mm) in das Strömungsrohr ($\phi = 40$ mm), der den eigentlichen Einlass darstellt, klar zu erkennen. Kreisförmig, auf etwa der gleichen Höhe des Einlasskegel beginnend, ist der Gebläseeinlass montiert, der das Strömungsrohr umfasst. Durch diesen Gebläseeinlass ($\phi = 16$ cm) werden atmosphärische Luftmassen mit einer Geschwindigkeit von knapp 10 m/s gesaugt. Kurz nach dem Eintritt der Luft wird diese nach oben geführt und etwa 60 cm oberhalb des Einlasses in das Gebäude geleitet, um anschließend über ein Schlauchsystem auf der Rückseite des Gebäudes wieder herausgepumpt zu werden. Der doppelte Knick im Gebläseeinlasssystem ist notwendig, um die Luftmassen an dem direkt hinter der Wand stehenden Massenspektrometer vorbeizuleiten.

Ziel dieses Gebläseeinlasses ist es Luftmassen in das Strömungsrohr zu führen, die vom



Abbildung 4.1: Gebläseeinlass des ULTRACIMS-Instrument auf dem Schneefernerhaus (Zugspitze). Mit etwa 10 m/s werden atmosphärische Luftmassen durch den äußeren Teil des Einlasses gesaugt. Aus diesem Luftstrom wird mittig die zu analysierende Luft entnommen und ins Strömungsrohr geleitet.

Gebäude etwas weiter entfernt sind und damit von diesem etwas weniger beeinflusst werden. Ideal wäre es daher das Instrument mit einem möglichst langen Einlasssystem auszustatten, um damit vom Gebäude weit entfernte Luftmassen - praktisch außerhalb der Grenzschicht des Gebäudes - ansaugen zu können. Ein derartiges Einlasssystem würde aber zu erheblichen Verlusten von OH und H_2SO_4 innerhalb dieser langen Sammelleitung führen. Bei der Dimensionierung des Gebläseeinlasses sowie der damit verbundenen Saugleistung musste daher ein Kompromiss dieser beiden gegenläufigen Effekte vorgenommen werden. Für die hier gewählte Geometrie, die durch den Standort und Aufbau des Schneefernerhauses gegeben ist, kann allerdings eine Beeinflussung der Luftmassen sowohl vom Gebäude als auch vom Äußeren des Gebläseeinlasses selbst bei „günstiger“ Anströmung der Luftmassen nicht völlig ausgeschlossen werden (siehe Kap. 8.2.3).

Ein weiteres Ziel dieser Einlasskonstruktion ist es, Radikalverluste an den äußeren Wänden des Einlasses auch bei Scherwinden möglichst weitgehend zu reduzieren. Direkt hinter dem Einlasskegel, an dem bereits die Titration zur H_2SO_4 beginnt, kommt es wahrscheinlich, durch die hohe Turbulenz bedingt, zu zwar deutlichen, aber vermutlich weitgehend konstanten Radikalverlusten. Jedoch sollten diese im Gegensatz zu dem oben beschriebenen „doppelten Einlasssystem“ sowohl bei schwachen als auch bei starken Scherwinden relativ konstant sein. Dies bedeutet, dass zwar Radikalverluste und damit eine geringere Empfindlichkeit des Instruments in Kauf genommen wurden, diese aber relativ konstant und weitgehend unabhängig von atmosphärischen Bedingungen sind¹.

¹Aus ähnlichen Gründen wurde, wie auch schon bei [Tan95] beschrieben, auf eine Passivierung des Einlasses bewusst verzichtet, da insbesondere Teflonoberflächen relativ schnell „verschmutzen“ und damit zu

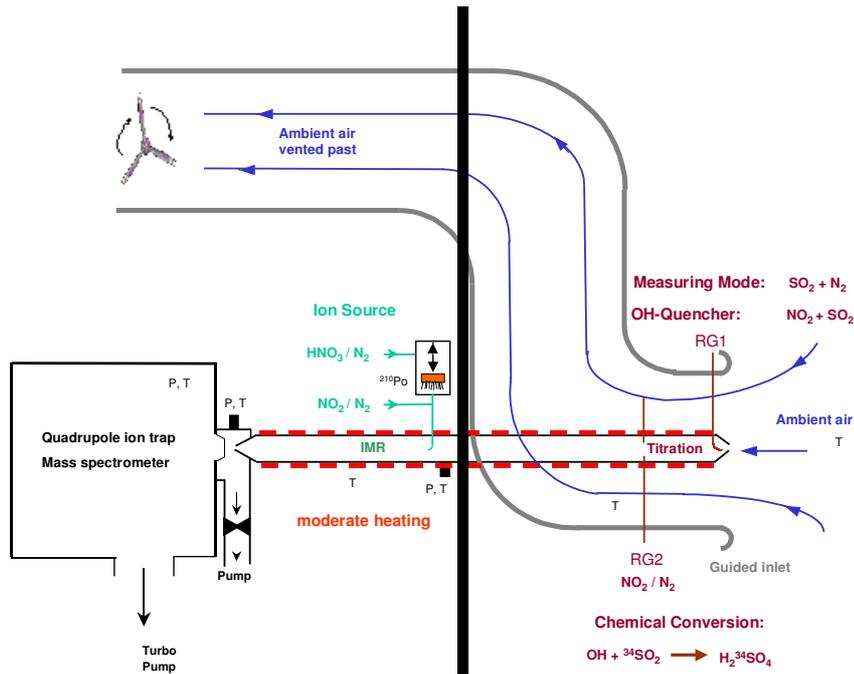


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des ULTRACIMS zur Messung von H_2SO_4 und dem OH-Radikal. Zu erkennen ist der Gebläseeinlass, der Reaktionsgaseinlass RG1, sowie der Gaseinlass zur Zugabe der Ionen. Kurz vor dem Eintritt der Luft in das Massenspektrometer ist eine auf die Frontplatte des Massenspektrometers fokussierende Druckstufe montiert.

Zur Kalibration des Instruments wurde eine externe Kalibrationsquelle (siehe Kap. 7) entwickelt, die bei Bedarf vor dem Einlasskegel des Instrument positioniert wurde. Auf diese Weise wurde gewährleistet, dass sowohl atmosphärische Luftmassen als auch die Kalibrationsluft in etwa den gleichen Radikalverlusten durch Wandkontakt unterliegen. Auftretende Wandverluste können damit durch die Kalibration des Instruments weitgehend berücksichtigt werden.

4.2 Titration von OH in H_2SO_4

Der für die Messungen im 5.OG des Schneefernerhauses verwendete Aufbau ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt. Links im Bild ist der oben beschriebene Gebläseeinlass zu erkennen, der die zu messende atmosphärische Luft ansaugt, oberhalb des Massenspektrometers vorbeileitet und rückseitig aus dem Gebäude pumpt. Aus diesem Luftstrom werden mittig durch den bereits erwähnten Einlasskegel etwa 18.5 SLM^2 entnommen und im anschließenden Strömungsrohr bei Umgebungsdruck weiter transportiert. Direkt hinter dem Kegel ist ein Reaktionsgas-Einlass (RG1), der aus einem Edelstahlröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1 mm besteht, entgegen der Flussrichtung angebracht. Damit soll gewährleistet werden, dass die Durchmischung nach einer möglichst kurzen Aufenthaltszeit im Strömungsrohr ($t \ll 100 \text{ ms}$) möglichst vollständig erfolgt. In dieser kurzen, aber sehr turbulenten Zone

zeitabhängigen und schwer quantifizierbaren Radikalverlusten führen.

²Ein Standardliter pro Minute (SLM) entspricht einem Gasfluss von einem Liter pro Minute unter Standardbedingungen (Druck und Temperatur)

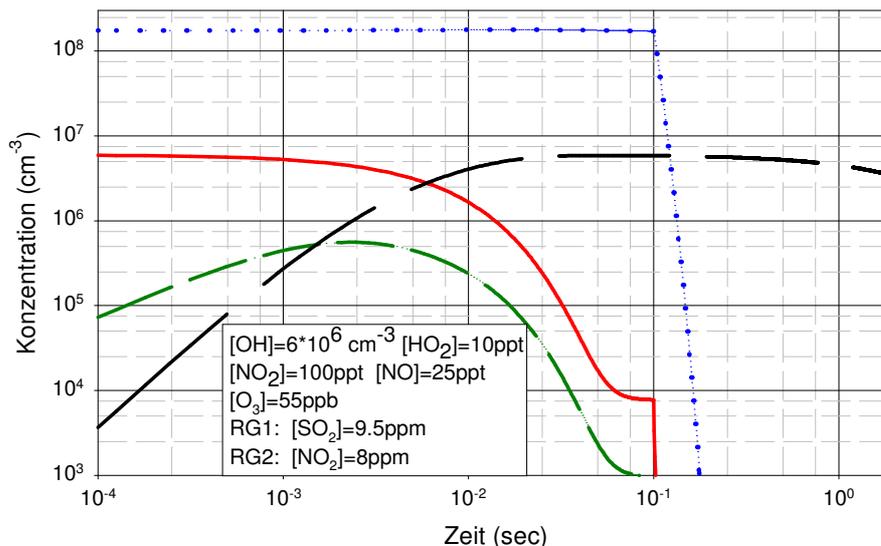


Abbildung 4.3: Simulationsrechnung zur Titration von OH (durchgezogene Kurve) in H₂SO₄ (langgestrichelt). Initialisiert wurde die Simulation mit einer atmosphärischen [OH] von $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und der Zugabe von 9.5 ppm SO₂ durch den Reaktionsgaseinlass RG1. Desweiteren wurden folgende atmosphärische Konzentrationen berücksichtigt: [HO₂]=10 ppt (gepunktet), [NO₂]=100 ppt, [NO]=25 ppt, [O₃]=55 ppb, [CO]=120 ppb, sowie [CH₄]=1.75 ppm. Nach einer Reaktionszeit von 100 ms erfolgt die Zugabe des OH-Quenchers NO₂ (8 ppm). Weiteres im Text

kommt es allerdings zu nicht vermeidbaren erhöhten Wandverlusten der nachzuweisenden Spezies. Jedoch sind Effekte dieser Art durch die Kalibration und diagnostische Untersuchungen quantifizierbar.

Durch diesen Reaktionsgas-Einlass können wahlweise SO₂, N₂, oder NO₂ über Massenflussregler definiert hinzugegeben werden. Im Messmodus, in dem atmosphärische H₂SO₄ und OH simultan gemessen werden, wird isotopisch angereichertes ³⁴SO₂³, das in Kap 7.3.2.1 spezifiziert wird, mit einer Konzentration von etwa 9.5 ppm (0.56 SLM) hinzugegeben. Diese Konzentration wurde sowohl empirisch als auch anhand einer kinetischen Simulationsrechnung als ausreichend bestimmt, um die 1:1 Titration des OH-Radikals in isotopisch markierte H₂SO₄ innerhalb weniger als 30 ms praktisch vollständig durchzuführen.

Diese Simulationsrechnung wurde mit einer in der unteren (freien) Troposphäre typischen Ausgangskonzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ OH, 10 ppt HO₂, 100 ppt NO₂, 25 ppt NO, sowie 55 ppb O₃ initialisiert. Desweiteren wurden noch atmosphärische CO- und CH₄-Konzentrationen von 120 ppb bzw. 1.75 ppm berücksichtigt. Im Zeitverlauf wurden in der Abb. 4.3 die Konzentrationen von OH (durchgezogene Kurve), H₂SO₄ (grob gestrichelt), SO₃ (fein gestrichelt) und HO₂ (gepunktet) dargestellt. In die Berechnungen gehen alle wesentlichen Reaktionsgeschwindigkeiten [DeM97, DeM00, Atk01], Druck, Temperatur, Feuchte sowie die in diagnostischen Untersuchungen bestimmten Wandverluste ein. Nach etwa 30 ms ist bereits 97% des OH-Radikals in H₂SO₄ konvertiert worden.

³Um erhebliche Kosten zu vermeiden, kann alternativ ³²SO₂ verwendet werden. Um dann die atmosphärische H₂SO₄ von der künstlich erzeugten unterscheiden zu können, muss jedoch die Zugabe von SO₂ für jeweils einige Minuten an- bzw. abgeschaltet werden. Dieser Modus ist allerdings nur dann „sinnvoll“, wenn die atmosphärische [H₂SO₄] wenig variabel und im Vergleich zur [OH] kleinere Konzentrationen aufweist.

Unter hohen atmosphärischen HO_2 , NO bzw. O_3 -Konzentrationen können allerdings die Reaktionen von HO_2 mit NO bzw. mit O_3 zu einer signifikanten Bildung von zusätzlichem OH führen. Dieses würde wiederum zu H_2SO_4 konvertiert und vom Massenspektrometer ebenfalls detektiert werden, und damit zu einer Überschätzung der atmosphärischen $[\text{OH}]$ führen. Unter diesen Bedingungen würde nach einer Reaktionszeit von insgesamt etwa 100 ms, welches einer Distanz im Strömungsrohr von knapp 4 cm entspricht, die $[\text{OH}]$ lediglich noch etwa 0.17% der Ausgangskonzentration betragen. Die erzeugte $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ hätte etwa 97.8% der ursprünglichen $[\text{OH}]$ angenommen. Der H_2SO_4 -Anteil, der unter diesen Bedingungen aus der Reaktion von HO_2 mit NO bzw. mit O_3 entstanden wäre, würde zu diesem Zeitpunkt lediglich etwa 1% der gesamten H_2SO_4 annehmen, und wäre damit vernachlässigbar⁴.

Um während der sich nun anschließenden Transportzeit eine weitere Neubildung von OH aus HO_2 zu unterbinden, wird daher nach der Reaktionszeit von 100 ms durch einen weiteren Reaktionsgaseinlass (RG2) NO_2 in einer Konzentration von etwa 8 ppm in das Strömungsrohr zugegeben. Diese Injektion erfolgt dabei durch zwei sich gegenüberliegende Edelstahlröhrchen ($\phi_{\text{innen}}=1$ mm; $\phi_{\text{außen}}=2$ mm; siehe Abb. 4.2), um einerseits eine schnelle Durchmischung zu erreichen und andererseits eine nur möglichst geringe Störung des Geschwindigkeitsprofils im Strömungsrohr zu verursachen. Wie auch in Kap. 6.1.1 erläutert, führt diese hohe $[\text{NO}_2]$ zu einem effizienten Abbau der $[\text{OH}]$, und verringert damit drastisch die Neubildung von H_2SO_4 . Dies ist auch in der Abb. 4.3 deutlich zu erkennen. Die Abnahme der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ im weiteren Zeitverlauf hängt mit dem zunehmenden Einfluss von Wandverlusten zusammen, die auch für die anderen Substanzen individuell berücksichtigt wurden.

4.3 Ionenmolekülreaktion und deren Optimierung

Nach einer mittleren Transportzeit (weitgehend laminares Geschwindigkeitsprofil $\text{Re}=795$) im Strömungsrohr von etwa 1.07 s beginnt der Abschnitt der Ionenmolekülreaktion (vgl. Kap. 3.1). Zur Ionisierung wurde ein radioaktives Präparat der Firma Amersham Buchler mit den folgenden Spezifikationen verwendet: ^{210}Po α -Quelle, 62 MBq, 5.4 MeV, Halbwertszeit 138.4 Tage.

Bereits [Han99] zeigte, dass dieser radioaktive Quelltyp im Vergleich zu den in unserer Gruppe üblicherweise benutzten Hochfrequenz-Gasentladungs-Ionenquellen (vgl. [Möh91, Rei94b]) eine Reihe von Vorteilen aufweist. So zeichnet sich diese Quelle durch eine zeitlich stabilere Ionenproduktion, einem deutlich „sauberem Spektrum“, sowie vor allem durch einen wesentlich kleineren Anteil an künstlich erzeugter H_2SO_4 aus. Letztere kann z.B. durch die Reaktion von in der Ionenquelle gebildeten OH -Radikalen mit dem am Einlass des Strömungsrohrs zugegebenen SO_2 entstehen. Dieser Prozess kann aber durch Zugabe einer hohen $[\text{NO}_2]$ im Ionenquellgas stark unterdrückt werden, da die Reaktion von OH mit NO_2 den größten Teil der OH -Radikale bereits gequenchet hat, bevor sie mit dem SO_2 in Kontakt treten können (vgl. [Rei97]).

Ein weiterer Prozess, der zu einem künstlichen H_2SO_4 -Untergrund führen könnte, hängt mit der Produktion von Ionen des Typs OH^- oder HO_2^- zusammen. Im Vergleich zur Reaktion mit NO_2 reagieren diese schneller mit SO_2 und können daher zur Bildung von HSO_4^- -Ionen führen, obwohl die Zugabe von NO_2 zeitlich vor der des SO_2 erfolgte [Rei92].

⁴Der Einfluss, der ohne die Berücksichtigung von atmosphärischen $[\text{CO}]$ und $[\text{CH}_4]$ entstehen würde, wäre mit einem Anteil von 0.6% ebenfalls vernachlässigbar. Für eine weitergehende Diskussion bzgl. der Auswirkungen einer hohen $[\text{NO}_x]$ sei auf Kap. 6.1 verwiesen.

Als Ionenquellgase wurden bisher zur Bildung von Ionen des Typs $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ ein Gemisch aus Synthetischer Luft und NO oder NO_2 verwendet (vgl. [Rei94a]). In der Okt.01-Kampagne wurde allerdings ein Gemisch aus etwa 10 ppm HNO_3 (2,1 SLM) und 2500 ppm NO_2 (3.39 SLM) in jeweils N_2 der Reinheit 5.0 über die radioaktive Quelle geleitet. In einer Reihe von empirischen Studien, die hier aus Platzgründen nicht weiter erörtert werden, wurde herausgefunden, dass gerade dieses Gemisch von Gasen in Kombination mit der ^{210}Po -Quelle zu einer Minimierung des künstlichen H_2SO_4 -Signals führt. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass selbst eine kleine Zugabe von O_2 der Reinheit 4.8, der höchstwahrscheinlich eine deutlich schlechtere Reinheit bzgl. SO_2 aufweist, das künstliche H_2SO_4 -Signal erhöht. Daher wurde versucht den Sauerstoffanteil, der nach Spezifikationen der Firmen Messer Griesheim und Linde an diesem Gasgemisch nur noch wenige ppm betrug, soweit wie möglich zu reduzieren, ohne dabei die Produktion der $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen zu unterbinden.

Während das NO_2 -in- N_2 -Gasgemisch aus handelsüblichen Druckgasflaschen der Firmen Messer Griesheim bzw. Linde verwendet wurde, wurde das HNO_3 -in- N_2 -Gemisch über ein Permeationsröhrchen der Firma Kintek erzeugt. Dabei wurde das Permeationsröhrchen in einem Permeationsofen (Kintek) bei einer Permeationsrate von etwa $1.3\mu\text{g}/\text{min}$ und einer Temperatur von 30°C von trockenem N_2 umspült.

So konnte durch die Kombination der oben beschriebenen Ionenquellgase und der Ionenquelle die „Kontamination“ durch künstlich erzeugte H_2SO_4 in der Mai-Kampagne auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze reduziert werden.

Abb. 4.4 zeigt den Teil des Strömungsrohrs in dem die Ionenmolekülreaktion stattfindet. Rechts oben ist die Ionenquelle zu erkennen in der die in Kap. 3.1 erläuterte $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Ionen erzeugt werden. Diese werden über einen zweiten, etwas größeren Gaseinlass, in Fließrichtung mittig in das Strömungsrohr geleitet. Während der Ionenmolekülreaktionszeit t_{IMR} können diese sowohl mit der atmosphärischen als auch der isotopisch markierten H_2SO_4 nach dem in Kap. 3.1 besprochenen Schema zu Ionen des Typs $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_n$ reagieren. Im Okt.01 betrug die mittlere Aufenthaltsdauer der Gase im Strömungsrohr im Bereich der Ionenmolekülreaktion etwa 0.797 s. Aufgrund eines zumindest teilweise ausgebildeten laminaren Geschwindigkeitsprofils kann davon ausgegangen werden, dass die Ionen, die später im Massenspektrometer detektiert werden, vorzugsweise mittig im Strömungsrohr transportiert werden und dort reagieren können. In einer ersten Abschätzung konnte daher von etwa einer verdoppelten Geschwindigkeit in der Rohrmitte und damit von einer Ionenmolekülreaktionszeit⁵ von etwa 420 ms ausgegangen werden. Allerdings wurden während der Okt.01-Kampagne die Ionen mit einer Relativgeschwindigkeit von etwa 1.3 m/s in Fließrichtung quasi in das Strömungsrohr „eingeschossen“, weshalb sie die Strecke bis zum Massenspektrometer in noch etwas kürzerer Zeit zurücklegten. Wie auch in Kap. 7.3.2.2 diskutiert, sollte daher von einer Ionenmolekülreaktionszeit von etwa 300–350 ms ausgegangen werden. In der Mai01-Kampagne wurde dagegen mit einem deutlich kleineren Ionengasfluss gearbeitet, weshalb hier in guter Näherung von einer Ionenmolekülreaktionszeit ausgegangen werden kann, die etwa der Hälfte der mittleren Transportzeit entspricht.

Eine Auflistung der wichtigsten Strömungsrohr-Parameter ist in Tab. 4.1 sowohl für die

⁵Eine genauere Messung der Ionenmolekülreaktionszeit ist zwar möglich, unterliegt aber meistens Fehlern von einigen 10% (vgl. [Han99]). Aufgrund der schon oben erwähnten Tatsache, dass ULTRACIMS über eine externe Kalibrationsquelle (siehe Kap. 7.3) mit höherer Genauigkeit absolut kalibriert wurde, war die genaue Bestimmung von t_{IMR} nicht notwendig.

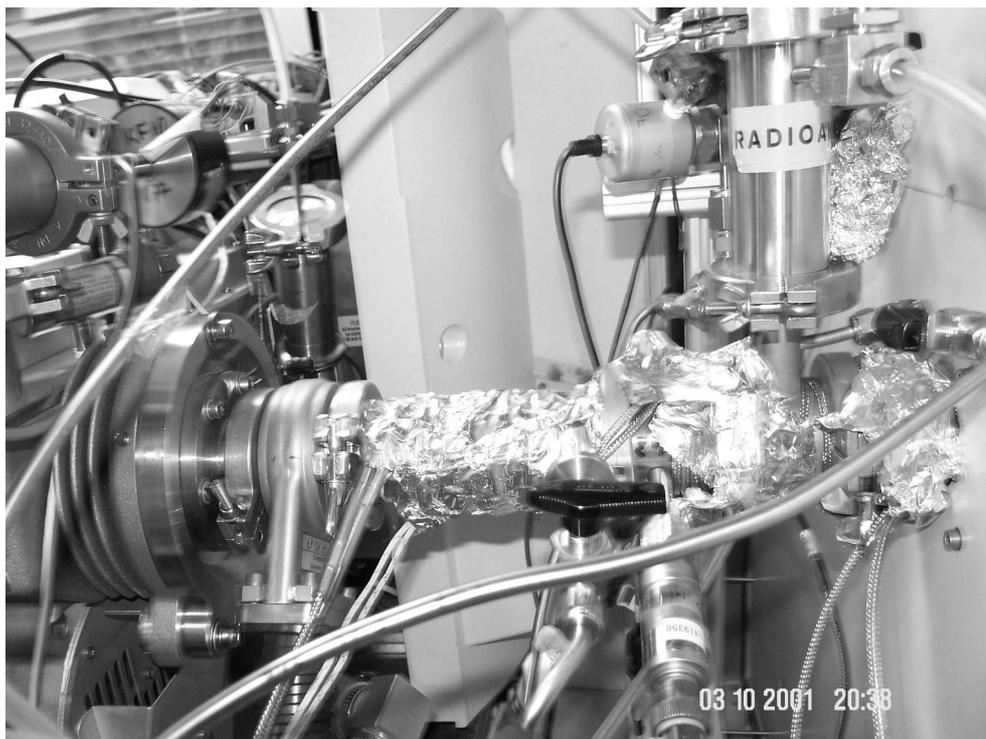


Abbildung 4.4: Ausschnitt des beheizbaren Strömungsrohrs in dem die Ionenmolekülreaktion stattfindet. Rechts oben befindet sich die zur Ionisierung verwendete radioaktive ^{210}Po -quelle; links im Bild ist das Massenspektrometer zu sehen.

Okt.01- als auch die Mai01-Kampagne dargestellt, die beide auf dem Schneefernerhaus stattfanden. Um Wandverluste der H_2SO_4 zu minimieren, wurde bereits in der Mai-Kampagne das kürzeste Strömungsrohr mit einer Länge von 61 cm bis zum Eintritt in das Massenspektrometer gewählt, das unter technisch praktikablen und wissenschaftlich sinnvollen Gesichtspunkten möglich war. Um eine weitere Reduzierung der Wandverluste zu erreichen, wurde in der Okt.01-Kampagne der Gesamtfluss durch das Strömungsrohr erhöht und damit die Aufenthaltszeit um etwa 10% reduziert.

Wie bereits oben diskutiert, musste die durch die Ionenquelle initiierte, künstlich erzeugte H_2SO_4 minimiert werden. Dazu musste allerdings die zugegebene Menge an NO_2 im Oktober wesentlich stärker als geplant erhöht werden. Demzufolge reduzierte sich die Ionenmolekülreaktionszeit im Vergleich zu den Mai-Daten um knapp 30%. Eine Verlängerung des Strömungsrohrs um etwa 11 cm sollte diesen Effekt in etwa kompensieren. Unglücklicherweise konnte diese Verlängerung aufgrund des beengten räumlichen Aufbaus nicht eingebaut werden. Zusammenfassend führte dies dazu, dass trotz eines auch in weiteren Punkten deutlich verbesserten Aufbaus die Nachweisgrenze (siehe Kap. 8.2.4) im Oktober nur unwesentlich um etwa 30–40% gesteigert werden konnte.

In einer weiteren Optimierungsstudie im Labor wurde neben der Variation von den in Tab. 4.1 gezeigten Parametern insbesondere die Auswirkungen des Drucks im Strömungsrohr untersucht. Dies soll exemplarisch an einem Beispiel gezeigt werden. Im Labor (300 m über NN) erfolgten Messungen und Kalibrationen u.a. an 2 Aufbauten, die sich insbesondere durch die Strömungsrohrdrücke unterschieden. Im Aufbau I wurde das Strömungsrohr bei Atmosphärendruck (990 mbar) betrieben, während im Aufbau II über eine Düse der Druck

Parameter	Einheiten	Okt.01-Kampagne	Mai01-Kampagne
P_{SR}	[mbar]	735	740
T_{SR}	[°C]	32	8–21
$P_{Rezipient}$	[mbar]	95–97	94–98
eingesaugte atm. Luft	[SLM]	18.51	18.47
Ges. Fluss im SR	[SLM]	24.56	21.48
SR-Länge _I	[cm]	39	37
SR-Länge _{II}	[cm]	40	40
v_I	[m/s]	0.389	0.356
t-Aufenthalt _I	[s]	1.07	1.09
v_{II}	[m/s]	0.502	0.414
t-Aufenthalt _{II}	[s]	0.797	0.966
t_{IMR}	[s]	≈ 0.3–0.35	≈ 0.45
Ionenquelle		^{210}Po 62 MBq	^{210}Po 21 MBq
Ionenquellgase:	HNO ₃ in N ₂	2.1 SLM; 10 ppm	1.6 SLM; 0.29 ppm
	NO ₂ in N ₂	3.4 SLM; 2500 ppm	1.4 SLM; 2500 ppm
Reaktionsgase:	SO ₂	0.122 SLM	–
	N ₂	0.44 SLM	–
	NO ₂	0.50 SLM	–
Wandverluste	[%]	~ 27	~ 35
Verdünnung	[%]	32.7	16.3
Nachweisgrenze _{H₂SO₄}	[10 ⁵ cm ⁻³]	1.2	1.5

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter des Strömungsrohrs (SR) für die Okt.01- und die Mai01-Messkampagnen auf dem Schneefernerhaus. Angegeben sind die mittleren Geschwindigkeiten sowie die mittleren Aufenthaltszeiten für die jeweiligen in Abb. 4.2 definierten Abschnitte I und II des Strömungsrohrs. Nur im Okt.01 erfolgten simultane OH-Messungen. Die Nachweisgrenze (siehe Kap. 8.2.4) für H₂SO₄ bezieht sich auf ein Einzelspektrum

auf 521 mbar reduziert wurde. Die Dimensionen des Strömungsrohrs wurden so verändert, dass sowohl die Geschwindigkeiten, die Gaszusammensetzung, als auch die Ausbildung des Geschwindigkeitsprofils in beiden Fällen vergleichbar waren. Durch eine Druckreduktion im Strömungsrohr erhöht sich der druckabhängige Diffusionskoeffizient und damit auch der Wandverlustfaktor, der in diesem Fall 1.47 bzw. 1.88 beträgt (siehe Tab. 4.2). Desweiteren führt eine Druckreduktion zu einer Druckverdünnung der Gase im Strömungsrohr. In diesem Beispiel führte dies zu einem Korrekturfaktor von 1.9 und damit verbunden zu einer Verschlechterung der Empfindlichkeit um den gleichen Faktor. Die nötigen Verdünnungskorrekturen aufgrund leicht unterschiedlicher Gasflüsse wurden zu 1.12 bzw. 1.2 bestimmt. Bei gleicher Zeitauflösung konnte im Aufbau I ein Zählratenverhältnis R von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden. Im druckreduzierten Aufbau konnte dagegen ein R von etwa $1.22 \cdot 10^{-4}$ erzielt werden. In den Aufbauten I und II konnte eine Nachweisgrenze von $3.0 \cdot 10^5$ bzw. $4.6 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$ erreicht werden. Bei gleicher Zeitauflösung führte damit der Aufbau bei Atmosphärendruck zu einer Steigerung der Empfindlichkeit um etwa 35%. Durch eine Erhöhung der Integrationszeit der Spektren kann in beiden Fällen das Zählratenverhältnis verbessert werden. Allerdings ist dieses letztendlich instrumentell limitiert, weshalb lediglich der Aufbau ohne Druckreduktion

Parameter		Aufbau I	Aufbau II
P_{SR}	[mbar]	990	521
mittlere Geschwindigkeit	[m/s]	0.23	0.24
$t_{Ionenmolekülreaktionszeit}$	[s]	0.65	0.62
Wandverlustfaktor		1.47	1.88
Druckkorrektur		1.0	1.9
Verdünnungskorrektur		1.12	1.2
Zählratenverhältnis	$[10^{-4}]$	2.0	1.2
Nachweisgrenze	$[10^5 \text{cm}^{-3}]$	3.0	4.6

Tabelle 4.2: Beispiel einer Optimierungsstudie zur Untersuchung welche Vor- und Nachteile ein Strömungsrohraufbau unter Atmosphärendruck im Vergleich zu einem reduziertem Druck bietet. Diese Messungen und Kalibrationen erfolgten im Labor und können daher nicht ohne weiteres auf die Messungen auf dem Schneefernerhaus übertragen werden. Nur die wichtigsten Parameter zur Diskussion der erreichbaren Empfindlichkeit wurden zusammengestellt.

eine deutlichere Empfindlichkeitssteigerung bei weiterer Ausdehnung der Integrationszeit gestattet.

Dagegen weist der Aufbau mit geringerem Strömungsrohrdruck den Vorteil auf, dass die Handhabung von Filter-Untergrundmessungen (siehe Kap. 4.6 und 6.1.1) wesentlich einfacher erfolgen kann. Dies hängt damit zusammen, dass z.B. ein Teflonfilter einen nicht unerheblichen Staudruck erzeugt, und damit die Bedingungen im Strömungsrohr während diagnostischer Messungen verändert.

Eine Abwägung aller Vor- und Nachteile zeigte aber, dass der Aufbau, der mit Atmosphärendruck arbeitet, einem Aufbau mit reduziertem Druck etwas überlegen ist.

4.4 Nachweis der H_2SO_4 mit einem Massenspektrometer

Die Berechnung der Konzentration der gasförmigen H_2SO_4 erfolgt bei der Ionenmolekülreaktionsmassenspektrometrie aus dem Verhältnis R der Produkt-Ionen $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$ zu den Edukt-Ionen $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ (vgl. Kap. 3.1). Diese Ionen werden durch ein von [Kie99] modifiziertes Ionenfallen-Massenspektrometer, PITMAS (Paul Ion Trap Mass Spectrometer), der Firma Finnigan LCQ gemessen. Eine detaillierte Beschreibung der Theorie der Ionenfalle findet sich bei [Mar89, Pau90, Mar95, Mar97a]. Eine Kurzbeschreibung des Aufbaus und der wichtigsten Parameter des Gerätes zur Messung von H_2SO_4 ist bei [Han99] beschrieben. In dem hier beschriebenen Aufbau der H_2SO_4 - und OH-Messung ist der chemische Strömungsrohrreaktor das wesentliche und neu-entwickelte Teil, während das Massenspektrometer lediglich als sensitiver „ H_2SO_4 -Detektor“ verwendet wurde. Im weiteren wird daher nur eine sehr kurze Charakterisierung des PITMAS-Instruments gegeben.

In der schematischen Ansicht der Abb. 4.5 sind die zentralen Bestandteile dieses Instruments dargestellt. Links im Bild ist die Frontplatte zu erkennen, die eine zentrierte Bohrung von 0.15 mm aufweist. Durch eine kritische Düse, die direkt vor der Frontplatte angebracht ist, werden die zu untersuchenden Luftmassen von Atmosphärendruck, auf den über ein Drosselventil einstellbaren, sogenannten Rezipientendruck von etwa 96 mbar druckverdünnt und auf

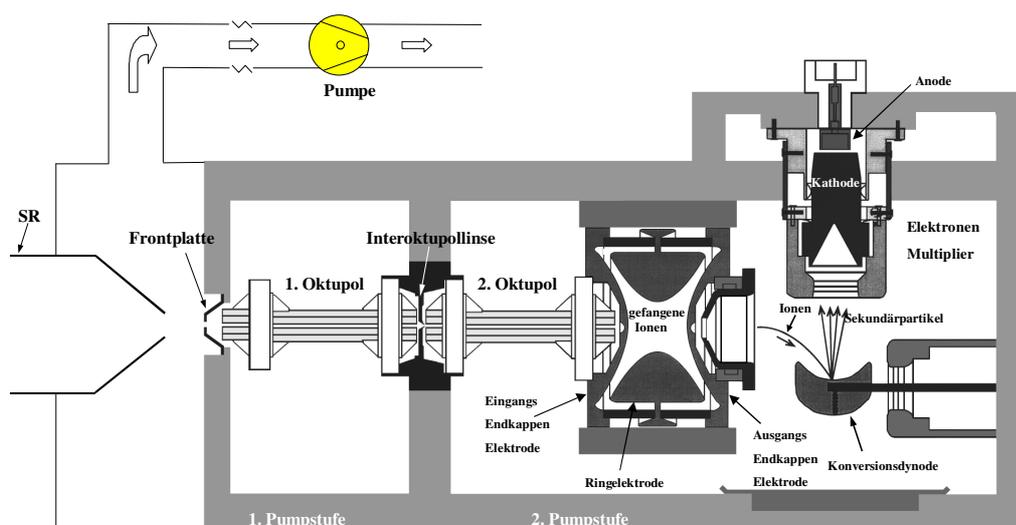


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des Ionenfallen-Massenspektrometers PITMAS. Links im Bild ist die aus 2 Oktupolen bestehende Ionenoptik und rechts die Ionenfalle sowie der massenselektive Detektor zu sehen.

die Frontplatte fokussiert. Durch diese gelangen Ionen in die erste Pumpstufe des Instruments (etwa 10^{-3} Torr). Durch eine Ionenoptik, die aus 2 Oktupolen und einer Interoktupol-Linse besteht, werden nur die zu untersuchenden Ionen fokussiert und in die Ionenfalle geleitet. Diese Interoktupol-Linse trennt den Bereich der ersten Pumpstufe von dem der zweiten, in dem ein Druck von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Torr herrscht. Während der Transmission der Ionen in die Falle werden die einzelnen Komponenten der Ionenoptik mit attraktiven Potentials angesteuert. Negative Ionen werden also mit positiven DC-Potentials von einer Komponente zur nächsten Komponente der Optik transmittiert. Die Ionenfalle besteht aus 3 hyperbolisch geformten Elektroden: einer Eingangs-Endkappenelektrode, der Ausgangs-Endkappenelektrode sowie der Ringelektrode. Durch jeweils ein Loch in den Endkappenelektroden können die Ionen in die Kavität gelangen und sie zur Massenanalyse auf der anderen Seite verlassen. In der Kavität werden die Ionen durch Kollision mit He bei einem Druck von etwa 10^{-3} Torr kinetisch „gekühlt“. Durch etwa $2 \cdot 10^4$ Stöße pro Sekunde werden die Ionen von ihrer anfänglichen Energie im Bereich von 5–20 eV auf eine Energie von etwa 0.1 eV abgebremst. Gleichzeitig wird dabei ein Teil der Hydrathülle, die sich um die Ionen gebildet hat, abgestreift. Bei dieser kleinen Energie ist es möglich die Ionen effizient zu speichern und in der Mitte der Kavität zu fokussieren. Dies geschieht durch das Anlegen einer variablen Spannung konstanter Frequenz (RF-Spannung) zwischen Ringelektrode und den in diesem Betriebsmodus geerdeten Endkappenelektroden. Dadurch wird ein dreidimensionales, zeitlich sich änderndes und rotationssymmetrisches E-Feld erzeugt, welches die Ionen in der Falle sowohl in axialer als auch radialer Richtung auf stabilen Bahnen speichert.

Nach einer für ULTRACIMS typischen Ionensammelzeit pro einzelnen Scan von etwa 6.7 s, wird die weitere Ionenzufuhr über die Ionenoptik durch Anlegen von repulsiven Feldern unterbunden. Gleichzeitig wird der massenselektive axiale Instabilitätsmodus gestartet, der dazu führt, dass die gespeicherten Ionen massenabhängig die Kavität durch die Bohrung in der Ausgangs-Endkappenelektrode verlassen. Dies geschieht durch eine lineare Erhöhung der Amplitude der RF-Spannung. Damit wird erreicht, dass zu einem Zeitpunkt genau eine „Masse“ die Kavität verlässt und auf die off-axis gelegene Konversionsdynode mittels einer Spannung

von 15 kV gelenkt wird. Die dabei ausgeschlagenen Sekundärionen werden auf einen Multiplier gelenkt und von einem daran angeschlossenen Verstärker schließlich detektiert.

Da für den „Auslese-und-Nachweis-Prozess“ sowie den hier nicht erörterten Prescan [Kie99] unter typischen ULTRACIMS-Messbedingungen nur etwa 390 ms benötigt werden, beträgt das Verhältnis von Ionensammelzeit zu der Gesamtzeit eines kompletten Scans etwa 0.98. Bei einem typischen linearen Quadrupol-Massenspektrometer, das einen Massenscan von 200 amu massenselektiert misst, beträgt dieser auch „duty cycle“ genannte Wert nur etwa $5 \cdot 10^{-3}$. Das bedeutet, dass die Ionenfalle die zu messenden Ionen prinzipiell mit einer etwa 40-fach höheren Effizienz detektieren kann. Damit zeigt sich recht eindrucksvoll die Fähigkeit von Ionenfallen für hochsensitive Massenscans.

Ein weiterer Vorteil gegenüber einem linearen Quadrupol Massenspektrometer ist der MS^n -Modus. Im MS^2 -Modus werden nur Ionen eines bestimmten Massen/Ladungs-Verhältnisses in der Ionenfalle gespeichert. Anschließend wird die kinetische Energie dieser Ionen durch Anlegen einer weiteren RF-Spannung an die Endkappen-Elektroden erhöht. Durch die nun vermehrten Stöße mit den He-Atomen können die Ionen (durch „Energieakkumulation“) angeregt werden, und in Fragmente dissoziieren, oder instabil werden und an den Elektroden verloren gehen. Durch geschickte Wahl der RF-Spannungen können auch die entstandenen Fragmentionen in der Kavität gespeichert werden, da die Frequenz der oben beschriebenen zweiten RF-Spannung massenselektiv wirkt und damit nur die zu fragmentierenden Ionen energetisch anregt. Nach dem gleichen Prinzip lassen sich auch weitere Modi wie z.B. den MS^3 -Modus einstellen. In diesem werden nur die Fragmente der Ausgangsionen gespeichert und anschließend weiterfragmentiert.

Durch Ausnutzung des MS^n -Modus können einzelne Massenlinien fragmentiert werden. Damit lassen sich Studien durchführen, die klären ob eine Massenlinie von einer weiteren unbekannt Masse überlagert wird. Desweiteren besteht die Möglichkeit unbekannt Massenlinien anhand der Fragmente zu identifizieren.

Aus Untersuchungen von [Han99] ist bereits bekannt, dass die Ionenfalle PITMAS zur Messung von Peroxiradikalen mit RO_XMAS (siehe Kap. 5) etwa 2 Stunden vor dem eigentlichen Messbeginn gestartet werden sollte. Bei diesem Aufwärm- und Stabilisierungsprozess müssen bereits alle in der späteren Messung benutzen Spannungen und Komponenten eingeschaltet werden. Anderenfalls ist das so gewonnene Messspektrum von starken Fluktuationen des Untergrunds über den gesamten Massenbereich überlagert. Bei den hochsensitiven ULTRACIMS-Messungen der H_2SO_4 zeigte sich bei der Analyse der Daten, dass die Vorlauf- und Aufwärmzeit von etwa 2 Stunden nicht ausreichte. Daher kam es in den ersten Messstunden des 05.10. und 06.10.01 (siehe Kap. 8.2.2) für einen Zeitraum von etwa 2 weiteren Stunden, d.h. bis etwa 8:30, zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze um etwa 50%.

Zur Erreichung einer hohen Empfindlichkeit und verbunden damit einer geringen Nachweisgrenze ist die Erlangung eines kleinen Zählratenverhältnisses R des Massenspektrometers eine grundlegende Voraussetzung (vgl. Kap. 3.1). Durch verschiedene Optimierungen konnte an beiden Messtagen für Einzelspektren ein außergewöhnlich kleines Verhältnis von $5-6 \cdot 10^{-5}$ konstant für die Dauer des gesamten Messtags erreicht werden.

Exemplarisch ist in der Abb. 4.6 ein mit diesem Aufbau gemessenes Spektrum gezeigt, welches am 06.10.01 um 14:41 aufgenommen wurde. Aufgetragen wurde die Intensität, d.h. ein Maß für die Ionenzählrate, in einer relativen Einheit gegen den gemessenen Massenbereich von 50–260 m/z. In der oberen Abbildung sind die Eduktionen des Typs $NO_3^- (HNO_3)_n$,

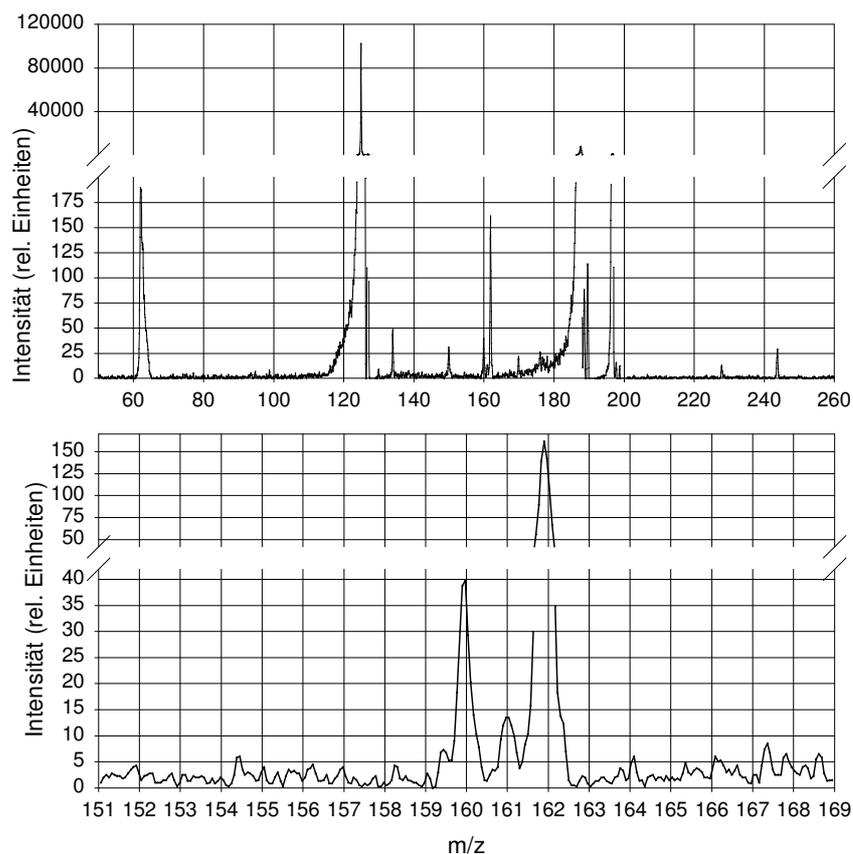


Abbildung 4.6: Atmosphärisches Messspektrum vom 06.10.01 in relativen Einheiten. Zu erkennen sind die Eduktionen des Typs $NO_3^-(HNO_3)_n$: 62, 125 und 188 m/z, sowie die zur Detektion der H_2SO_4 und des OH-Radikals besonders wichtigen Massenlinien 160 bzw. 162, die von Ionen der Form $H^{32}SO_4^-(HNO_3)$ bzw. $H^{34}SO_4^-(HNO_3)$ erzeugt werden. Der untere Teil der Abb. stellt einen Ausschnitt des oberen Messspektrums dar.

die den Massenlinien 62, 125 und 188 entsprechen, deutlich zu erkennen. Die Produktionen der atmosphärischen H_2SO_4 werden durch die Linien 97, 160, 195 und 223 detektiert. $HSO_4^-(HNO_3)_n$ -Ionen, die aus der Reaktion von OH mit dem isotopisch markierten SO_2 gebildet wurden, sind durch die Linien 99, 162, 197 und 225 dargestellt. In dem unteren, stark vergrößerten Ausschnitt der Abbildung sind 2 der 3 wichtigsten Massenlinien zu sehen. Um die folgende Diskussion der Daten unter einer höheren instrumentellen Präzision durchführen zu können, wurde dieses Spektrum aus 3 Einzelspektren gemittelt. Vereinfachend kann die Konzentration der atmosphärischen H_2SO_4 , die zu diesem Zeitpunkt $1,25 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ erreichte, in einer Näherung aus dem Verhältnis der Linie 160 zu 125 berechnet werden ($R=3.9 \cdot 10^{-4}$). Auf die gleiche Weise kann die $[OH]$ von etwa $5.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ aus dem Verhältnis 162 zu 125 ($R=1.58 \cdot 10^{-3}$) bestimmt werden. Der Untergrund (siehe Kap. 4.6 und Kap. 6.1.1) betrug hierbei 2–3 relative Einheiten. Aufgrund der Mittelung ergab sich hieraus, im Vergleich zu einem typischen R von $5\text{--}6 \cdot 10^{-5}$ für Einzelspektren, ein R von etwa $2.5 \cdot 10^{-5}$.

Bei der Auswertung der Daten müssen selbstverständlich auch die unterschiedlichen Isotope berücksichtigt werden. Dies soll am Beispiel der Linie 161 kurz vorgestellt werden, die bei einer typischen Auswertung, im Gegensatz zu ihren beiden Nachbarlinien 160 und 162, normalerweise keine große Bedeutung hat.

Natürliche H_2SO_4 beinhaltet etwa 0.8% $H_2^{33}SO_4$, die in der Massenlinie 161 enthalten ist. Im

verwendeten isotopisch angereicherten $^{34}\text{SO}_2$ wurde ein $^{33}\text{SO}_2$ -Anteil von etwa 4.5% gemessen (siehe Kap. 7.3.2.1). Durch Oxidation mit dem atmosphärischen OH wird dabei $\text{H}_2^{33}\text{SO}_4$ gebildet, die ebenfalls zur Masse 161 führt. Diese beiden Beiträge auf der Masselinie 161 können vom Massenspektrometer nicht mehr unterscheiden werden. Jedoch konnte aus der Kenntnis der Isotopenanteile beider Substanzen, sowie des Untergrunds die absolute Höhe der Masse 161 im Spektrum mit einer Unterschätzung von nur 12% nachvollzogen werden. Damit zeigt sich noch einmal die Leistungsfähigkeit des Instruments, direkt benachbarte Isotope im Normalfall mit ausreichender Auflösung zu trennen, und die Konsistenz und Genauigkeit der einzelnen Messwerte wird eindrucksvoll bestätigt.

Auf eine ähnliche Weise kommt es auch zu Kreuzinterferenzen zwischen atmosphärischer H_2SO_4 und OH. Aufgrund der bekannten Isotopenverteilung lässt sich diese in der Auswertung aber problemlos korrigieren.

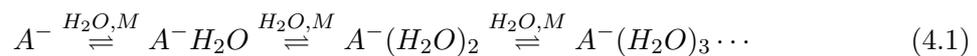
Ähnlich wie beim RO_XMAS wurde eine hocheffiziente Abgasreinigung vorgenommen. Aufgrund der kleineren Abgaskonzentrationen ($[\text{SO}_2] \sim 7.4$ ppm; $[\text{NO}_2] \sim 345$ ppm; $[\text{HNO}_3] \sim 1$ ppm; $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 1$ ppt) konnte allerdings die in Kap. 5.3 beschriebene Abgasreinigung von der Dimensionierung her reduziert werden. Um selbst eine geringfügige Kontamination des Messort zu vermeiden, wurde das gereinigte Abgas in einen etwa 1 km langen Stollen geleitet, der auf die andere Seite des Berges führt.

Zur Erfassung der etwa 50 Zusatzdaten, die in die Auswertung der Daten eingehen, wurde die für das RO_XMAS -Instrument entwickelte Datenerfassung verwendet. Eine Beschreibung der auf Labview basierenden Datenerfassung findet sich in Kap. 5.

4.5 Thermostatisierung des Strömungsrohrs

Eine relativ große Ionenmolekülreaktionszeit t_{IMR} gestattet es den nachzuweisenden Substanzen relativ lange mit den zugegebenen Ionen zu reagieren, und damit eine größere Ionenkonzentration dieser Substanzen aufzubauen, die wiederum zu einer „besseren“ Nachweisgrenze des Instruments führt. Allerdings kann t_{IMR} nicht beliebig ausgedehnt werden, da die Ionenkonzentration aufgrund von Ionen-Ionen-Rekombination und durch Wandverluste abfällt.

Während der Ionenmolekülreaktion kommt es aber auch zu Anlagerungen von Wasser u.a. an die Eduktionen der Form $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$, die im Folgenden als A^- bezeichnet werden. Dies führt zu einem Wachstum der Ionen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Konzentrationen von atmosphärischem Wasserdampf und von den zu messenden atmosphärischen Spurengasen (H_2SO_4 und OH), finden um mehrere Größenordnungen mehr Stöße von Ionen mit H_2O als mit dem Spurengas statt. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass die sich aufbauende Hydrathülle während der Ionenmolekülreaktionszeit der Gleichgewichtsverteilung entspricht, sofern die Temperatur konstant ist. Die Hydratverteilung eines Ions A^- wird durch folgende Gleichgewichtsreaktionssequenz beschrieben:



Ist a_n^0 die Konzentration des Ions $\text{A}^- (\text{H}_2\text{O})_n$, so ist das Ionenverhältnis v_n^0 über den Quotienten aus a_n^0 und a_{n-1}^0 definiert. Sind die thermochemischen Daten (Enthalpie H und Entropie S) dieser Reaktion bekannt [Kee86, Bla95], so lässt sich das Ionenverhältniss⁶ berechnen (vgl.

⁶Im Gegensatz zu der hier verwendeten Ionenfalle, welche die Hydrathülle abstreift, lässt sich das Ionenverhältnis mit einem linearen Quadrupol-Massenspektrometer messen

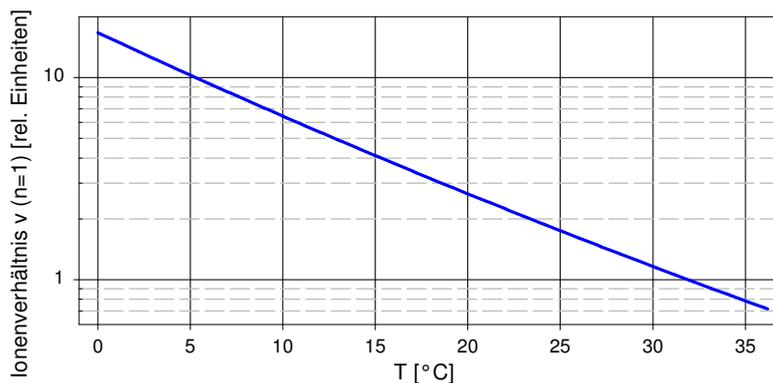


Abbildung 4.7: Anhand von thermochemischen Daten berechnetes Ionenverhältnis $v_{n=1}^0$ bei einer absoluten Feuchte von 10000ppm in relativen Einheiten gegen die Temperatur im Strömungsrohr. Zur einfachen Ablesbarkeit wurde ein dekadischer Logarithmus verwendet. Deutlich zu erkennen, ist die Abnahme von größeren Ionenclustern mit steigender Temperatur. (weiteres siehe Text)

[Möh89]):

$$v_n^0 = p_w/p_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{n-1,n}^0}{RT}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta G_{n-1,n}^0 = \Delta H_{n-1,n}^0 - T \Delta S_{n-1,n}^0 \quad (4.2)$$

Während der Wasserdampfpartialdruck p_w durch eine Beheizung des Strömungsrohrs im Gegensatz zur relativen Feuchte (RH) sich nicht ändert, so weist das Ionenverhältnis v_n^0 eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Zwecks einer qualitativen Darstellung dieses Vorgangs wurde die Abb. 4.7 erstellt. Sie zeigt das Ionenverhältnis $v_{n=1}^0$ in relativen Einheiten gegen die Temperatur bei einer absoluten Feuchte von 10000ppm. Deutlich zu erkennen ist, dass bei niedrigeren Temperaturen der Anteil von größeren Ionenclustern deutlich zunimmt. Dieser Prozess kann dazu führen, dass die Ionencluster so groß werden, dass sie das Massenspektrometer entweder gar nicht mehr erreichen, oder von diesem nicht mehr detektiert werden können. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch für höhere Ionencluster d.h. $n > 1$. Darüberhinaus führt die Bildung eines $(\text{HNO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ -Clusters zu einer Dampfdruckerniedrigung und einer damit verbundenen effektiveren bimolekularen Kondensation.

In einer empirischen Studie konnte nun gezeigt werden, dass bei niedrigen Temperaturen und damit verbunden relativ hohen Feuchten die vom Massenspektrometer gemessene Ionenkonzentration sehr stark abnehmen kann.

Abbildung 4.8 zeigt die in einer Studie vom 03.10.01 auf dem Schneefernerhaus durchgeführten Messungen. Aufgetragen ist die Intensität der das Spektrum dominierenden Massenlinie 125 in relativen Einheiten gegenüber der relativen Feuchte (RH) im Strömungsrohr. Die rote Punktwolke links oben im Bild entstand bei einem Rezipientendruck von etwa 98 mbar und einer Temperatur des Strömungsrohrs von 48°C. Die als schwarze Dreiecke dargestellten Daten, die sich fast über die gesamte Abbildung erstrecken, wurden bei gleichem Druck, aber einer Temperatur von nur 19°C aufgezeichnet. Desweiteren sind noch 3 weitere Punktwellen aufgetragen, die bei einem leicht veränderten Druck von 95 mbar gemessen wurden. Von links oben nach rechts unten (braun, grün, blau, bzw. Karo, Quadrat, Punkt) entsprechen die Punktwellen Temperaturen von 48, 38, sowie 33°C. Wie zu erkennen ist, führt eine leichte Veränderung des Rezipientendrucks zu einer deutlich stärker ausgeprägten Veränderung der Intensität. Da zur Bestimmung der Konzentration von Spurengase jedoch nicht die absolute

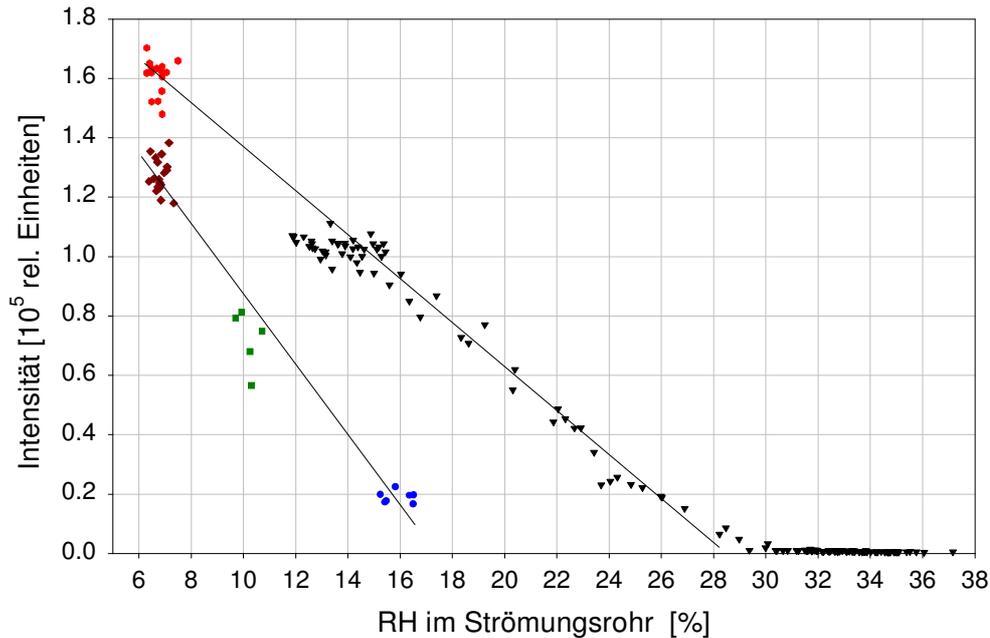


Abbildung 4.8: Mit dem Massenspektrometer gemessene Intensität in relativen Einheiten gegen die relative Feuchte (RH) im Strömungsrohr. Leicht abhängig vom gewählten Rezipientendruck ist eine dramatische Abnahme der Zählrate mit zunehmender RH sichtbar. Deutlich zu erkennen ist, dass bei einer RH oberhalb von ca. 30% die Ionenzählrate bereits so klein ist, dass sich der dynamische Bereich des Massenspektrometers deutlich verkleinert.

Intensität sondern das Verhältnis von Massenlinien notwendig ist (vgl. Kap 3.1), hat eine Intensitätsänderung von mehreren 10% keinen Auswirkungen auf die Qualität und Präzision der Messungen.

Die zentrale Aussage dieser Abbildung ist allerdings die dramatische Abnahme der Intensität mit zunehmender RH. Dies kann dazu führen, dass bei einer relativen Feuchte von etwa 30% die vom Massenspektrometer detektierte Ionenkonzentration um über eine Größenordnung abgenommen hat. Nach wie vor können dann zwar Verhältnisse von Massenlinien ausgewertet werden, jedoch steigt in diesem Fall das Zählratenverhältnis R auf Werte, die es nicht mehr erlauben Spurengase im Bereich von 10^5 cm^{-3} zu detektieren.

Als mögliche Lösungen des Problems bieten sich Puffergasverdünnung, Druckverdünnung oder eine leichte Beheizung des Strömungsrohrs an. Um die Empfindlichkeit des Instruments nicht zu verschlechtern, bietet nur die moderate Beheizung eine akzeptable Lösung. Während die Daten in der Mai-Kampagne noch ohne Strömungsrohrbeheizung gemessen wurden, erfolgte in der Oktober-Kampagne eine Temperierung auf 32° C .

Eine Beheizung birgt allerdings theoretisch die Gefahr, dass gasförmige H_2SO_4 von sulfathaltigen Aerosolpartikeln abgedampft werden könnte. In verschiedenen diagnostischen Untersuchungen, die in Kap. 6.1.2 diskutiert werden, konnte selbst bei deutlich höheren Strömungsrohrtemperaturen keine Querempfindlichkeit sowie Störprozesse festgestellt werden.

Abb. 4.9 zeigt die auf dem Schneefernerhaus gemessene relative Feuchte vom 06.10.01. An diesem Tag wurde auch H_2SO_4 und OH gemessen. Der untere Teil der Abbildung zeigt die reale relative Feuchte im Strömungsrohr. Letztere überschritt zu keinem Zeitpunkt einen

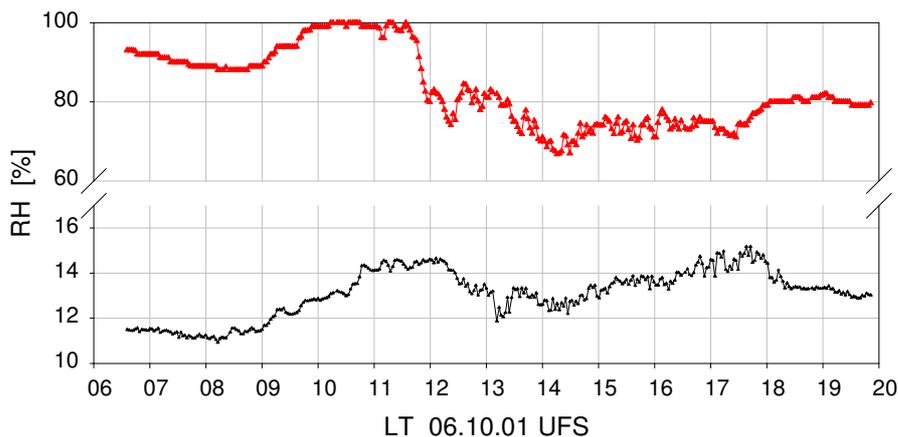


Abbildung 4.9: Atmosphärische relative Feuchte (RH) für die atmosphärischen Messungen am 06.10.01 (obere Kurve) sowie die reale RH im Strömungsrohr, die sich aus der moderaten Strömungsrohrbeheizung ergab (untere Kurve). Ohne diese Beheizung würde die RH im SR deutlich höhere Werte als 30% annehmen. Eine sensitive Messung wäre damit nach Abb. 4.8 nicht mehr möglich, da die Ionenzählraten zu klein wären.

Wert von 15%. Ohne die moderate Strömungsrohr-Beheizung hätte die relative Feuchte im Strömungsrohr Werte von weit über 30% angenommen und eine „sinnvolle“ Messung wäre nicht mehr möglich gewesen.

4.6 Bestimmung des Untergrunds

Im Gegensatz zu einer optischen Messmethode wie z.B. DOAS [Pla78, Pla79, Per79] ist bei Messungen, die auf Massenspektrometern basieren, eine genaue Charakterisierung des „Untergrunds“ notwendig. Prinzipiell könnte sich in einer Massenlinie noch eine weitere Substanz mit demselben Verhältnis m/z verbergen und damit die Messergebnisse verfälschen. Effekte dieser Art können durch Fragmentierungsstudien, oder durch diagnostische Untersuchungen minimiert bzw. unter Umständen sogar ausgeschlossen werden.

Daher wurde untersucht, ob es eine Erhöhung des Untergrunds im Bereich der Massenlinien gibt, die den Substanzen H_2SO_4 und OH entsprechen. Im Idealfall führt man eine Untergrundmessung so durch, dass man die zu messende Substanz aus der zu untersuchende Luft entfernt ohne dabei die anderen Luft-Komponenten zu verändern. In Abwesenheit dieser Substanz sollte der Untergrund mit dem instrumentellen Untergrund, der sich u.a. aus elektronischen Rauschen zusammensetzt, vereinbar sein. In der Praxis lässt sich dies meist aber nur bedingt bewerkstelligen. Um eine fehlerhafte Untergrundbestimmung auszuschließen, wurden für beide Substanzen jeweils mehrere unabhängige Methoden benutzt. Die Ergebnisse wie auch die Durchführung dieser zentralen Untersuchungen werden im Diagnostik-Kapitel 6.1.1 zusammengefasst.

Kapitel 5

Instrumentelles - ROXMAS

Die Oxidation von vielen gasförmigen Substanzen in der Troposphäre wird nicht nur durch das OH-Radikal sondern auch durch weitere freie Radikale bestimmt. Zu diesen zählen das Hydroperoxiradikal (HO_2) und organische Peroxiradikale (RO_2). Diese 3 Radikale bzw. Radikalgruppen stehen miteinander in einem schnellen Fließgleichgewicht auf einer Zeitskala, die in der Größenordnung von 1 Minute liegt. Typische troposphärische Konzentrationen von HO_2 und RO_2 liegen im Bereich, der einem Volumenmischungsverhältnis von etwa 1-50 ppt entspricht. Zum Verständnis troposphärischer Photochemie ist die Kenntnis der Konzentrationen von HO_2 und RO_2 sowie auch die Unterscheidung zwischen beiden eine wichtige Voraussetzung.

RO_XMAS bietet die Möglichkeit HO_2 und RO_2 mit einer hohen Zeitauflösung zu messen und zwischen beiden Radikalgruppen zu unterscheiden.

In diesem Kapitel wird das Instrument vorgestellt mit dem auf 2 europäischen Bergmessstationen Messungen durchgeführt werden konnten. Beginnend mit den verwendeten Einlasssystemen wird anschließend der experimentelle Aufbau von RO_XMAS erläutert. Dabei wird auf die in Kap. 3 erläuterten Grundlagen des Messprinzips zurückgegriffen. Im weiteren wird die Notwendigkeit und die Realisierung einer Automatisierung des Instruments erläutert.

5.1 Einlasssysteme für Mt.Cimone und Zugspitze

Für die Messungen, die im Rahmen des MINATROC-Projekts (Mineral Dust And Tropospheric Chemistry) auf der Bergmessstation Mt.Cimone (siehe Kap. 9.1) durchgeführt wurden, bestand die Möglichkeit, das RO_XMAS-Instrument in der knapp unterhalb des Gipfels (2165 m über NN) gelegenen WMO-Station unterzubringen, und entweder einen Deckeneinlass oder einen Einlass durch eines der Fenster zu verwenden. Allerdings sind die Mauern des Gebäudes aufgrund der rauen winterlichen Bedingungen etwa 1 m dick. Selbst unter optimalen Aufbaubedingungen hätte damit die Einlassdüse des RO_XMAS nur etwa 20 cm aus dem Gebäude herausragt. Bei Wind aus Südwesten hätten die Luftmassen den Einlass direkt anströmen können. Mögliche Radikalverluste an der Außenwand des Gebäudes hätten in diesem Fall zu keinem gravierenden Effekt geführt. Bei anderen Wüchrichtungen, insbesondere nördlichen Richtungen, hätten die Luftmassen zumindest teilweise das Gebäude über- bzw. umströmen müssen, bevor sie vom Einlasssystem hätten erfasst werden können. Erhebliche Radikalverluste an den Wänden des Gebäudes hätten in diesem Fall nicht mehr ausgeschlossen werden können.

Um diese nur schwer quantifizierbaren Effekte zu minimieren wurde für die Messinstrumente des MPI-K neben der Station ein Messcontainer aufgestellt. Für RO_XMAS wurde ein

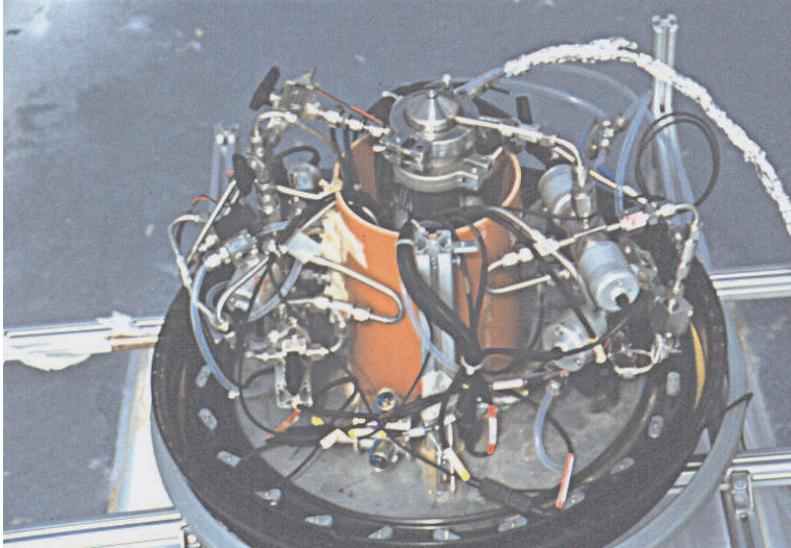


Abbildung 5.1: Deckeneinlass des RO_XMAS-Instruments zur Messung und Unterscheidung von HO₂ und RO₂. Im Inneren des Gebläseeinlasses befindet sich der Strömungsrohrreaktor, in dem die Konversion und Verstärkung der Peroxiradikale zu H₂SO₄ stattfindet. Umfasst wird er von einem weiterem Rohr, durch das atmosphärische Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 m/s am Strömungsrohrreaktor vorbeisauget wird. Deutlich zu erkennen ist der Einlasskegel mit der kritischen Düse, durch die atmosphärische Luft in den Strömungsrohrreaktor gesaugt wird. Seitlich sind die pneumatisch gesteuerten Ventile zum automatisierten Betrieb des Instruments montiert. Auf den unteren Ring kann ein Schlechtwetterschutz aufgesetzt werden.

Deckeneinlass in genau der Ecke des Containers installiert, die der Hauptwindrichtung am Nächsten lag. Mögliche Wandverluste konnten somit durch diese Plazierung des Einlasses deutlich verringert werden.

Der äußere Teil des Deckeneinlasses ist in der Abb. 5.1 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist die kritische Einlassdüse mit einem Durchmesser von 0.394 mm, die auf den Einlasskegel geschraubt ist. Dieser beinhaltet die Verdünnung mit Puffergasen und geht in das Strömungsrohr über, in dem die Konversion und Verstärkung der Radikale bei etwa 280 mbar stattfindet. Etwa 9 cm unterhalb dieser Einlassdüse ist in der Abbildung das obere Ende eines weiteren Rohrs mit einem Durchmesser von 16 cm zu erkennen, das das Strömungsrohr umschließt. Durch dieses Rohr wurde atmosphärische Luft bei Umgebungsdruck mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 m/s gesaugt. Damit sollte erreicht werden, dass insbesondere bei kleinen Windgeschwindigkeiten Luftmassen an die Einlassdüse des RO_XMAS geführt werden, die sich außerhalb der „Grenzschicht“ des Containers aufhalten. Aus diesem Volumenstrom wurde ein kleiner Fluss durch die kritische Einlassdüse entnommen, die sich etwa 63 cm über dem Containerdach befand. Radikalwandverluste an den Außenseiten des Containers und am Einlasskegel sollten damit vermindert werden. Ebenso sollten Luftmassen, die sich direkt unterhalb der Einlassdüse befanden, abgesaugt werden, da nicht auszuschließen war, dass die in dieser Luftmasse enthaltenen Radikale unter Umständen bereits Wandkontakten mit dem Einlasssystem ausgesetzt waren.

Seitlich dieses äußeren Rohres sind diverse automatische und manuell zu betätigende Ventile montiert, mit denen es möglich ist, sowohl Messungen im automatisierten Betrieb als auch manuelle diagnostische Untersuchungen durchzuführen. Unterhalb dieser Ventile befindet sich der Flansch, auf den der in der Abb. 5.2 gezeigte Schlechtwetterschutz aufgesetzt

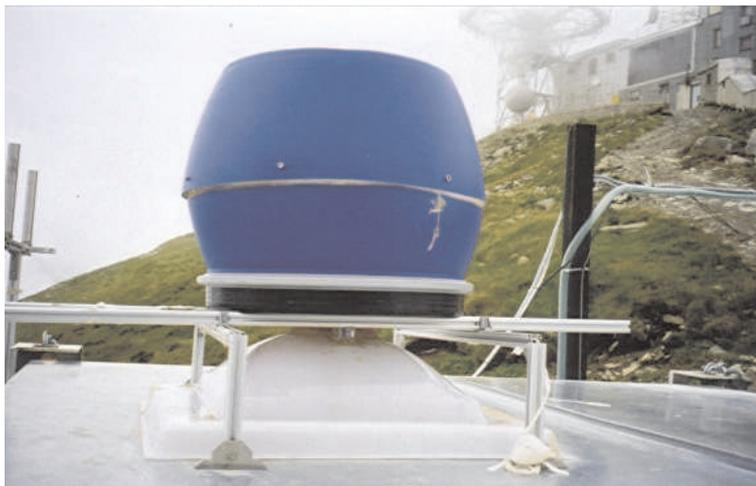


Abbildung 5.2: Aufgesetzter Schlechtwetterschutz für den Einlass des RO_xMAS-Instruments. Im Hintergrund ist der Gipfelbereich zu erkennen. Der Abstand zwischen Containerdach und der Einlassdüse betrug etwa 63 cm.

werden konnte. Desweiteren ist in der Abb. 5.1 eine von 2 Profilschienen erkennbar, auf die die in Kap. 7.2.1 beschriebene externe Kalibrationsquelle senkrecht montiert werden konnte.

Neben den Messungen auf dem Mt.Cimone wurden auch auf dem Schneefernerhaus (Zugspitze) (siehe Kap. 8.1) Messungen von Peroxiradikalen durchgeführt. Aufgrund der dort herrschenden rauen Wetterbedingungen, die selbst im Sommer öfters zu Schneefällen führen, war es für diese Messungen nicht möglich, das Instrument außerhalb der Station zu montieren. Daher wurde ein Experimentierraum im 5.OG der Station zur Installation des Instruments verwendet. Der Einlass wurde durch ein Fenster gelegt, das in südlicher Richtung stark exponiert liegt (siehe Abb. 8.1 auf Seite 122). Insbesondere während Südöhnereignissen, die im Rahmen des Projektes SCAVEX (Schneefernerhaus Aerosol and Reactive Nitrogen Experiment) untersucht wurden, war damit weitgehend sichergestellt, dass die zu untersuchenden Luftmassen möglichst wenigen Wandkontakten mit dem Gebäude ausgesetzt waren, bevor sie den Einlass erreichten. Bei anderen Windrichtungen war dies leider nur sehr begrenzt der Fall. Trotz der Wahl dieses Fensters war es daher, im Gegensatz zu dem beschriebenen Aufbau auf dem Mt.Cimone, eher unwahrscheinlich zu allen Zeiten mit dem Einlasssystem Luftmassen außerhalb der Grenzschicht des Gebäudes erfassen zu können.

Das für diese Messungen verwendete Einlasssystem ist in der Abb. 5.3 gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung ist im Hintergrund die Verblendung zu erkennen, die das Fenster ersetzt. Direkt dahinter befindet sich das Massenspektrometer. In beiden Abbildungen gut zu sehen ist die kritische Einlassdüse ($\phi = 0.428$ mm), die auf einen anderen als bei der Mt.Cimone Kampagne verwendeten Kegel montiert ist. An diesen angeschlossen beginnt das Strömungsrohr des Instruments, das durch die Verblendung ohne Bögen direkt ins Innere des Gebäudes führt, wie auf der unteren Abbildung zu sehen ist. Ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Aufbau wurde auch hier ein Gebläseeinlass verwendet, der das Strömungsrohr umschließt und atmosphärische Luft ansaugt, die oberhalb des Massenspektrometers in das Gebäude geleitet wurde. In diesem Fall wurde dieses äußere Rohr fast bis zum Beginn der kritischen Düse verlängert, um weiter entfernte Luftmassen anzusaugen, und damit quasi weiter aus dem Gebäude „herausreichen“ zu können.

Die zum Betrieb des RO_xMAS notwendigen automatisierten und manuellen Ventile wurden seitlich unterhalb des Gebläseeinlasses montiert.

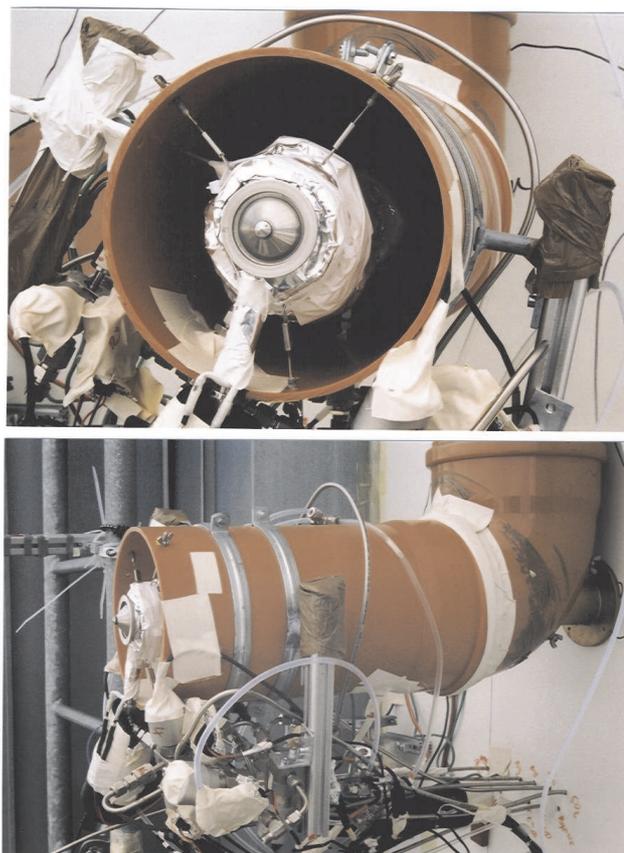


Abbildung 5.3: Einlasssystem, das auf dem Schneefernerhaus (Zugspitze) zur Messung von Peroxiradikalen verwendet wurde. Das Strömungsrohr mit der kritischen Düse ragt etwa 61 cm aus dem Gebäude heraus, und wird von einem Gebläseeinlass umschlossen. Dieser saugt atmosphärische Luftmassen an, leitet sie oberhalb des auf dem Bild gezeigten Ausschnitt in das Gebäude und rückseitig wieder heraus.

5.2 Aufbau des Strömungsrohrreaktors

Wie bereits im Kap. 3.3 und 3.4 erläutert wurde, basiert RO_XMAS auf einer chemischen Konversion und Verstärkung von HO₂ und RO₂ zu H₂SO₄, die mit einem Massenspektrometer nachgewiesen wird.

In beiden Messkampagnen (Mt.Cimone und Zugspitze) wurde ein sich sehr ähnlicher Aufbau verwendet. Der schematische Aufbau des Instruments an beiden Messorten ist in den Abbildungen 5.4 und 5.5 dargestellt. Im Mt.Cimone-Aufbau wurde aus dem Volumenstrom des Gebläseeinlasses durch eine kritische Düse je nach atmosphärischem Druck etwa 1.074–1.085 SLM in das Strömungsrohr aus Edelstahl¹ gesaugt, das in dem Gebläseeinlass quasi „eingebettet“ war. Für den Aufbau auf der Zugspitze betrug der Fluss dagegen, wie auch in der Tab. 5.1 dargestellt, etwa 1.13–1.23 SLM.

¹Auf eine Passivierung des Einlasses und des Strömungsrohrs wurde aus 2 Gründen, die bereits in Kap. 4.1 und in Kap. 6.2.2 erläutert wurden, bewußt verzichtet.

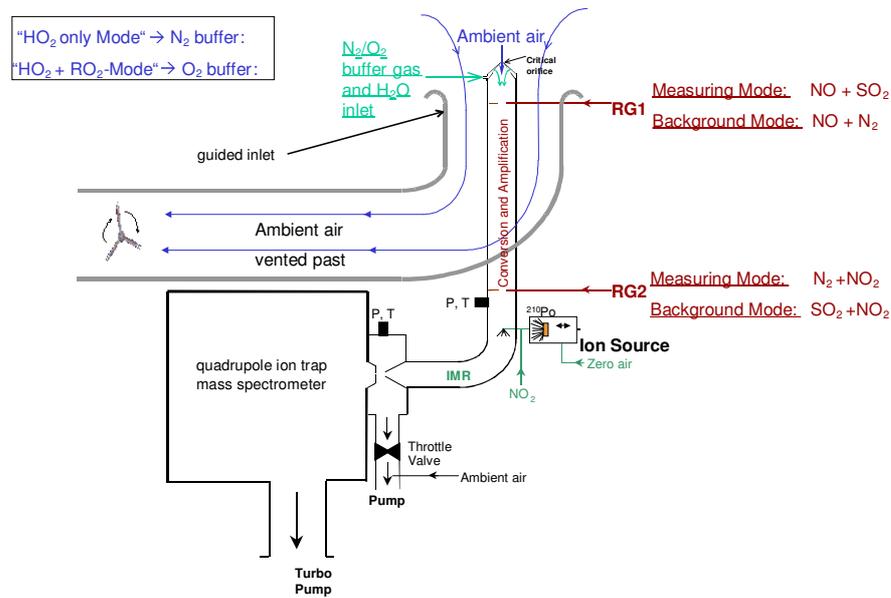


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau des RO_xMAS-Instruments auf dem Mt.Cimone. Zu erkennen ist der verwendete Deckeneinlass sowie der Strömungsrohrreaktor, in dem zwischen den Reaktionsgaseinlässen RG1 und RG2 die Konversion und Verstärkung der Peroxiradikale stattfindet. Anschließend erfolgt die IMR-MS.

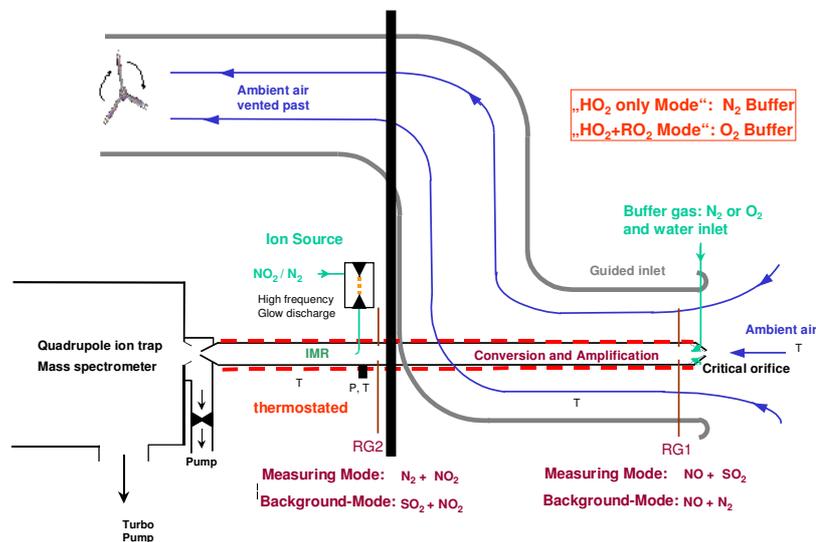


Abbildung 5.5: Skizze des RO_xMAS-Aufbaus auf dem Schneefernerhaus (Zugspitze). Die wesentlichen Unterschiede zum Aufbau in Abb. 5.4 sind ein leicht verändertes Einlasssystem, ein Strömungsrohr ohne 90°-Bogen und eine andere Form der Ionenquelle. Die Ionisierung erfolgte hier mit einer Hochfrequenz-Gasentladungsquelle.

Parameter		Kampagnen		
		Mt.Cimone		Zugspitze
P_{SR}	[mbar]	281	308	280
$P_{Rezipient}$	[mbar]	60	55	59
T_{SR}	[°C]	13–22	13–22	18
eingesaugte atm. Luft	[SLM]	1.08	1.08	1.19
Ges. Fluss im SR	[SLM]	13.9; 13,5	14; 13.7	13.9; 13.4
SR-Länge $_{Düse--IMR}$	[cm]	75.5	75.5	76.5
SR-Länge $_{IMR--MS}$	[cm]	44	44	46.3
$t_{Düse--IMR}$	[s]	1.3	1.3	1.38
v_{IMR}	[m/s]	0.71	0.713	0.71
Ionenquelle		^{210}Po	^{210}Po	GDCIS
Reaktionsgas SO_2	[ppm]	221	1070	203
Reaktionsgas NO	[ppm]	2.7	12	2.3
Sauerstoffanteil	[%]	71.8; 2.1	67; 2	71; 2.2
$CE_{\text{CH}_3\text{O}_2}$	[%]	27; 84	15; 74	28; 85
Gasverdünnung $_{RG1}$	[%]	0.12	0.11	0.13
Verstärkung	[%]	13.1	13.7	14.5
abs. Genauigkeit	[%]	≈ 30	≈ 35	$\approx 25-30$
Nachweisgrenze $_{\text{HO}_2}$	[ppt]	0.4–0.6	0.4–0.7	0.4–0.7
Nachweisgrenze $_{\text{RO}_2}$	[ppt]	0.6–0.8	0.6–0.8	0.5–0.7

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter des Strömungsrohrreaktors (SR) für die Messungen, die auf dem Mt.Cimone und der Zugspitze stattfanden. Auf Mt.Cimone wurden 2 unterschiedliche SR-Einstellungen verwendet, die sich durch die Reaktionsgaskonzentrationen unterscheiden. Werte, die durch ein Semikolon getrennt sind, beziehen sich auf den N_2 - bzw den O_2 -Puffergasmodus. Auf der Zugspitze wurde ein thermostatisiertes Strömungsrohr und eine andere Ionenquelle verwendet. Weiteres im Text.

Wenige Millimeter hinter der kritischen Einlassdüse erfolgte die Zugabe der Puffergase durch 19 kleine Bohrungen, die auf der Innenseite des doppelwandigen Einlasskegels kreisförmig um die kritische Düse angeordnet sind. Damit soll gewährleistet werden, dass die Durchmischung möglichst schnell und vollständig erfolgt. Je nach Messmodus werden als Puffergase entweder O_2 oder N_2 in gleichen Massenflüssen, aber leicht unterschiedlichen Volumenflüssen (etwa 7.0 SLM bzw. 7.5 SLM) verwendet. Unabhängig vom jeweiligen Puffergas wurde etwa 1.1 SLM N_2 hinzugegeben, der vorher mittels einer feinen Fritte durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche hindurchgeleitet wurde und somit mit einem Wasserdampfmischungsverhältnis² von etwa 21000 ppmv beladen wurde. Um eine eventuelle Kondensation in dieser Leitung zu verhindern, wurde die absolute Feuchte durch die Zugabe von 0.25 SLM trockenem N_2 verringert. Desweiteren wurde für die Messungen auf dem Schneefernerhaus der Teil der Leitung, der außerhalb des Gebäudes verlief leicht beheizt, um eine Vereisung der Leitung zu verhindern.

Bereits etwa 4 cm nach der Puffergaszugabe erfolgte in der noch turbulenten Durchmischungsphase die Zugabe der beiden Reaktionsgase NO (etwa 0.07 SLM; 400 ppm in N_2) und

²Die Zugabe von Wasserdampf ist deshalb nötig, da durch die etwa 9-fache Verdünnung der atmosphärischen Luft die $[\text{H}_2\text{O}]$ im Strömungsrohr bereits so gering wäre, dass die Konversion von OH in H_2SO_4 nicht mehr vollständig erfolgen könnte. Durch obige Zugabe wird eine $[\text{H}_2\text{O}]$ von mind. 2400 ppmv im Strömungsrohr garantiert.

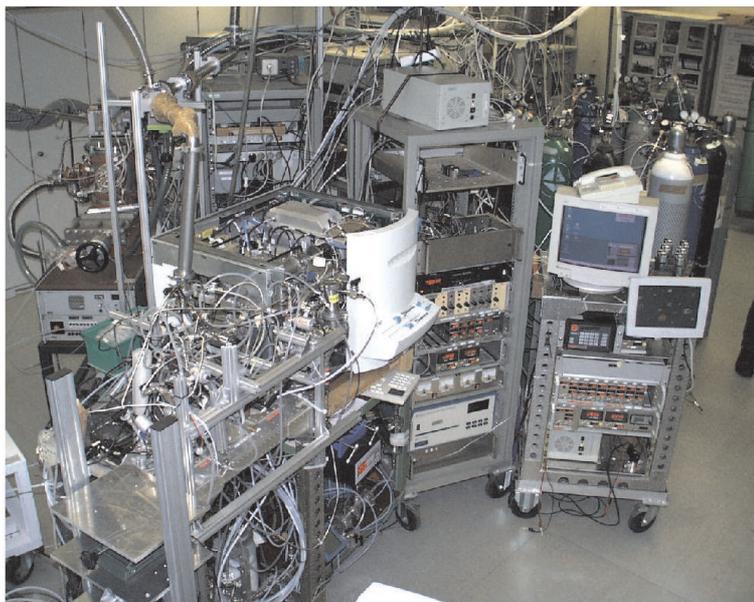


Abbildung 5.6: Im Labor aufgebautes RO_XMAS mit Zubehör: Vorne links befindet sich der Strömungsrohrreaktor. Dessen Gasversorgung erfolgt aus dem darunter befindlichen Flugzeug-Rack sowie aus den Gasflaschen rechts im Hintergrund. Etwa in der Mitte des Bildes befindet sich das Ionenfallenmassenspektrometer, das an der weißen Verkleidung erkennbar ist. Die beiden rechts daneben stehenden 19" Racks beinhalten die Elektronik, die u. a. auch zur Automatisierung notwendig ist.

SO₂ (etwa 0.5 SLM; 4000 ppm in N₂) durch den Reaktionsgaseinlass RG1, der aus 2 sich gegenüberliegenden Edelstahlröhrchen (siehe Kap. 4.2) besteht. Je nach Puffergas stellte sich damit für die Bedingungen auf der Zugspitze eine [NO] von 1.6 bzw. $1.72 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ (2.3 ppm) und einer [SO₂] von 1.4 bzw. $1.53 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (203 ppm) im Strömungsrohr bei einem Druck von etwa 281 mbar ein. Ab diesem Zeitpunkt beginnen Konversion und Verstärkung von HO₂ und RO₂ über OH zur H₂SO₄, die typischerweise nach einer Reaktionszeit von knapp 1 Sekunde abgeschlossen ist. Der dabei erzielte Verstärkungsfaktor beträgt etwa 13–14.

Nach einer Aufenthaltszeit im Strömungsrohr von etwa 1.1 s, die sich aus der Distanz von 60 cm nach Beginn der Konversion ergibt, erfolgte die Zugabe von etwa 0.5 SLM N₂ durch den Reaktionsgaseinlass RG2, der genauso wie der Einlass RG1 aufgebaut ist. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Fluss von N₂ durch RG2 mit dem Fluss von SO₂ durch RG1 identisch ist, damit sie miteinander ausgetauscht werden können, ohne die Bedingungen im Strömungsrohr zu verändern. Auf diese Weise können Untergrundmessungen vorgenommen werden, um die Konzentration der atmosphärischen H₂SO₄ sowie evtl. künstlich erzeugter H₂SO₄ zu bestimmen und sie - falls nötig - von der im Messmodus gemessenen [H₂SO₄] abzuziehen. Aufgrund der Gesamtverdünnung der Probenluft um insgesamt einen Faktor von etwa 31, müsste allerdings eine atmosphärische [H₂SO₄] von über 5 ppt vorhanden sein, damit sich diese auf eine Untergrunderhöhung überhaupt auswirken könnte. Bereits an dieser Stelle sei erwähnt, dass während beider Messkampagnen zu keinem Zeitpunkt ein Hinweis dafür vorlag.

Zusammen mit dem N₂ wurden auch noch etwa 0.5 SLM NO₂ (2500 ppm in N₂) durch den Gaseinlass RG2 hinzugegeben. Mit diesem OH-Quencher kann überprüft werden, ob die Konversion der Peroxiradikale zu H₂SO₄ vollständig abgeschlossen wurde.

Nach weiteren 11 cm im Strömungsrohr, die einer Transportzeit von etwa 0.2 s entsprechen, beginnt der Bereich der Ionenmolekülreaktion, der bereits in Kap. 3.1 erläutert wurde. Aufgrund des auf dem Mt.Cimone verwendeten Deckeneinlasses musste im SR ein 90°-Bogen im Bereich der Ionenmolekülreaktion eingebaut werden, der aufgrund der so erhöhten Turbulenz zu einer leichten Erhöhung des Wandverlustfaktors führte. Für die Messungen auf der Zugspitze wurde dagegen ein horizontales Einlasssystem und damit verbunden auch ein gerades Strömungsrohr verwendet.

Wie bereits bei [Han99] beschrieben, konnte mit einer radioaktiven ^{210}Po -Quelle (62 MBq), im Vergleich zu einer im üblichen Betriebsmodus betriebenen Gasentladungsquelle (siehe [Möh91, Rei94b]), ein wesentlich „saubereres“ Spektrum (weniger unidentifizierte Massenlinien) sowie eine deutlich kleinere Konzentration an „künstlich erzeugter“ H_2SO_4 bzw. auch HSO_4^- erreicht werden (siehe Kap. 4.2 auf Seite 38).

Als Ionenquellgas wurde während der Mt.Cimone Kampagne etwa 2.2 SLM synthetische Luft über die radioaktive Quelle geleitet. Um die Quelle nicht durch Oxidation zu zerstören, erfolgte erst unmittelbar hinter ihr die Zugabe von reinem NO_2 (etwa 0.07 SLM), das über einen Massenflussregler aus einer mit flüssigem NO_2 gefüllten Laborstahlflasche entnommen wurde.

Allerdings ist die Verwendung einer radioaktiven Quelle, die die Freigrenze um etwa 4 Größenordnungen übersteigt, außerhalb des Institutsgeländes aufgrund der notwendigen Umgangs- und Transportgenehmigungen problematisch. Aus diesen Gründen wurde nun versucht, die oben erwähnte Gasentladungsquelle so zu optimieren, dass sie zu keiner nennenswerten Bildung von künstlich erzeugter H_2SO_4 (d.h. vorwiegend HSO_4^-) führt. Durch geschickte Wahl der Ionenquellgase sowie durch Reduzierung des Hochfrequenzstroms konnte dies erreicht, und während der Messungen auf der Zugspitze sehr erfolgreich erprobt werden. Als Ionenquellgas wurde hier ein ähnliches Gasgemisch verwendet. Allerdings mit 2 Unterschieden: Die hohe Korrosivität von NO_2 ist mit einer hohen Reparaturbedürftigkeit des zur Dosierung verwendeten Massenflussreglers verbunden. Um diese Kosten zu sparen, wurde für die Eindosierung von NO_2 ein als kritische Düse fungierendes Nadelventil verwendet.

Um die Bildung von künstlicher H_2SO_4 zu minimieren, war es nicht möglich, das NO_2 unmittelbar hinter der Gasentladungsquelle zuzugeben, sondern es musste bereits zusammen mit der synthetischen Luft über die Gasentladungsquelle geleitet werden. Allerdings bestand dabei die Gefahr, dass die Ionenquelle bei dem optimierten minimalen Betriebsstrom instabil lief. Der Grund hierfür hängt wahrscheinlich mit dem niedrigen, nur knapp über Atmosphärendruck liegenden, Dampfdruck³ von NO_2 zusammen. Wahrscheinlich bildet NO_2 quasi einen Film um die rechenartig aufgebauten Hochfrequenzelektroden und kann daher die Stabilität der Gasentladung - zumindest bei kleinen Betriebsströmen - negativ beeinflussen. Während der Messungen musste daher die Stabilität der Ionenproduktion mehrfach überprüft und gegebenenfalls nachkorrigiert werden.

Nach einer Ionenmolekülreaktionszeit von etwa 300 ms wurde der gesamte Fluss im Strömungsrohr über eine zweite kritische Düse, die zu einer Druckreduktion auf etwa 60 mbar führte, auf die Frontplatte des Massenspektrometers fokussiert. Für den Nachweis der Ionen wurde das in Kap. 4.4 beschriebene Ionenfallenmassenspektrometer verwendet.

³Aus diesem Grund konnte dieses reine NO_2 nicht für die Messungen mit Ultracims verwendet werden, da zur Zugabe in das Strömungsrohr ein Druckgradient nötig ist. Während ULTRACIMS bei Atmosphärendruck arbeitet, beträgt der Strömungsrohrdruck bei RO_XMAS etwa 280 mbar

5.2.1 Simulation der zentralen Prozesse im Strömungsrohrreaktor

Anhand einer einfachen Simulation wurde versucht, alle zentralen Prozesse, die im Strömungsrohr stattfinden, quantitativ nachzuvollziehen. Zu diesen Prozessen zählen u.a. die Verdünnungen durch die Puffergase, die Reaktionsgase und die Ionenquellgase, die chemische Konversion und Verstärkung sowie die Wandverlustfaktoren der jeweiligen Substanzen.

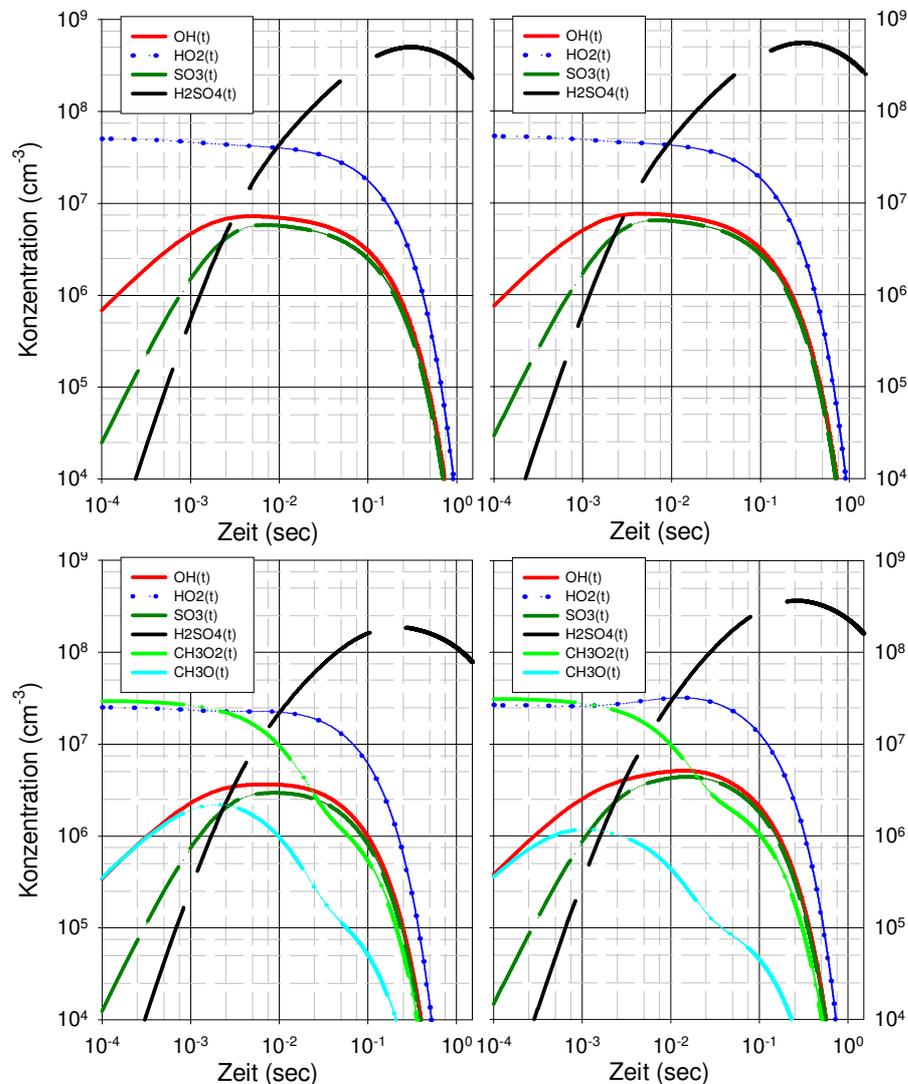


Abbildung 5.7: Simulation einer durchgeführten Kalibration, die auf der Zugspitze durchgeführt wurde, unter Berücksichtigung der Kinetik, der Wandverluste sowie der Verdünnungen. Getrennt dargestellt ist für beide Puffergase die Konversion von HO_2 zu H_2SO_4 : a) N_2 -Puffer b) O_2 -Puffer. Am Ende, der dem Gas zur Verfügung stehenden Reaktionszeit, ergibt sich ein Unterschied der berechneten H_2SO_4 -Konzentrationen von 4.4%. In den Teilen c) und d) der Abbildung sind die Berechnungen für ein Gemisch aus HO_2 und RO_2 im N_2 -Puffer bzw. im O_2 -Puffer zu sehen. Weiteres im Text.

Abb. 5.7 zeigt die Ergebnisse der kinetischen Simulationsrechnung, die u.a. im Kap. 4.2 näher erläutert wurde. Initialisiert wurde diese mit den oben besprochenen und in der Tab. 5.1 aufgelisteten Parametern sowie in den Fällen a) und b) einer $[\text{HO}_2]$ von $5.1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Mit diesen Berechnungen wurde die Situation während einer Kalibration des Instruments

auf der Zugspitze (siehe Kap. 7.2.2) simuliert. Bei dieser Kalibration wurde eine $[\text{HO}_2]$ von $1.6 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$ erzeugt, die im Strömungsrohr auf obige Konzentration verdünnt wurde. Dabei wurde neben Wandverlusten sowohl die Verdünnung durch die zugegebenen Gase als auch die Druckverdünnung berücksichtigt. Insgesamt ergab sich damit ein Verdünnungsfaktor von etwa 24 im Bereich der chemischen Konversion. Ebenfalls wurde eine aus der Kalibrationsquelle stammende $[\text{CO}]$ berücksichtigt, die im Strömungsrohr zu einer $[\text{CO}]$ von etwa $2.4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ (3.4 ppm) führte.

Die Berechnungen wurden für beide Puffergase getrennt durchgeführt, und auch in der Abb. 5.7 getrennt dargestellt: a) bezieht sich auf den N_2 -Puffergasmodus und b) auf den O_2 -Puffergasmodus. Wird lediglich HO_2 konvertiert, so sollte die zeitliche Entwicklung der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ in beiden Puffergasen weitgehend identisch sein. Werden allerdings auch organische Peroxiradikale wie z.B. CH_3O_2 berücksichtigt, so ergibt sich ein völlig anderes Bild wie es im Teil c) und d) gezeigt ist, und weiter unten kurz erläutert wird. An dieser Stelle sollen nun zunächst die beiden einfacheren Fälle diskutiert werden, in denen lediglich HO_2 konvertiert wird.

Zum Zeitpunkt $t=0$, der in den Abbildungen 5.7 nicht gezeigt ist, ist kein OH vorhanden. In Bruchteilen von Sekunden steigt die $[\text{OH}]$ in beiden Abbildungen an, und erreicht bereits nach wenigen Millisekunden ihre Maximalkonzentration von knapp $8 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3}$. Ebenfalls eingezeichnet ist die $[\text{SO}_3]$, die ein ähnliches Verhalten wie die $[\text{OH}]$ zeigt, und nach etwa einer halben Sekunde keine nennenswerte Konzentration mehr aufweist. Dadurch dass HO_2 im Konversions- und Verstärkungsmechanismus recyclet wird, fällt seine Konzentration anfangs relativ langsam und erst nach etwa 100 ms relativ schnell ab. Der Zeitverlauf der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ zeigt dagegen ein völlig anderes Verhalten. Zeitlich verzögert gegenüber dem Anstieg der $[\text{OH}]$ und der $[\text{SO}_3]$ steigt die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ebenfalls sehr schnell an, und erreicht nach etwa 0.3 s ihre Maximalkonzentration von etwa $5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$. Ohne die Berücksichtigung von Wandverlusten aller relevanten Substanzen im Strömungsrohr würde die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ auf einem praktisch konstanten Niveau stagnieren, da die Neubildung von H_2SO_4 nach etwa 0.5 s völlig vernachlässigbar ist. Anhand der kinetischen Daten und des in Kap. 3.3 definierten Verstärkungsfaktors (Gl. 3.12) wurde dieser im O_2 - und im N_2 -Puffer auf einen Wert von 14.6 bzw. 14.36 berechnet. Nach einer gesamten Reaktionszeit, die durch den Abstand zwischen RG1 und RG2 sowie der Strömungsrohrgeschwindigkeit bestimmt ist, wurde im N_2 bzw. im O_2 -Puffergasmodus eine $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ von 2.69 bzw. $2.81 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$ berechnet. Würde man in den obigen Berechnungen den kleinen Unterschied zwischen beiden Puffern vernachlässigen, so würde sich allein daraus schon eine Abweichung von 4.4% ergeben.

Wird nun allerdings in der Kalibrationsquelle durch Zugabe von z.B. CH_4 statt CO sowohl HO_2 als auch CH_3O_2 erzeugt, so unterscheiden sich die Zeitverläufe in beiden Puffergasen erheblich. Im Teil c) der Abb. 5.7 sind die berechneten Konzentrationen im N_2 -Puffergasmodus, und im Teil d) die für den O_2 -Puffergasmodus dargestellt. Neben 50% der obigen $[\text{HO}_2]$ wurden diese Berechnungen mit einer ebenso großen $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ initialisiert. Dabei wurden die unterschiedlichen Wandverlustfaktoren in der Kalibrationsquelle und im Einlass des ROXMAS berücksichtigt, die damit zu einer leicht höheren $[\text{RO}_2]$ führen (siehe Kap. 7.2.1.1). Deutlich zu sehen ist, dass die $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ in beiden Abbildungen deutlich schneller abfällt als die $[\text{HO}_2]$. Wie in Kap. 3.4 erläutert, hängt dies mit dem Recycling von HO_2 zusammen. Ähnlich wie das $[\text{OH}]$ weist die $[\text{CH}_3\text{O}]$ einen ähnlichen Verlauf auf, der allerdings ebenso zeitlich früher abfällt. Im N_2 -Puffergasmodus erreicht die $[\text{CH}_3\text{O}]$ etwas größere Konzentrationen, da in diesem Fall die Reaktion mit O_2 stark unterdrückt wird. Die Konversion von CH_3O_2 zu HO_2 ist im O_2 -Puffergasmodus bereits so schnell, dass dies in der Abbildung d) im Vergleich zum Fall c) zu einem bereits deutlich „sichtbaren“ Anstieg der $[\text{HO}_2]$ führt. Nach der

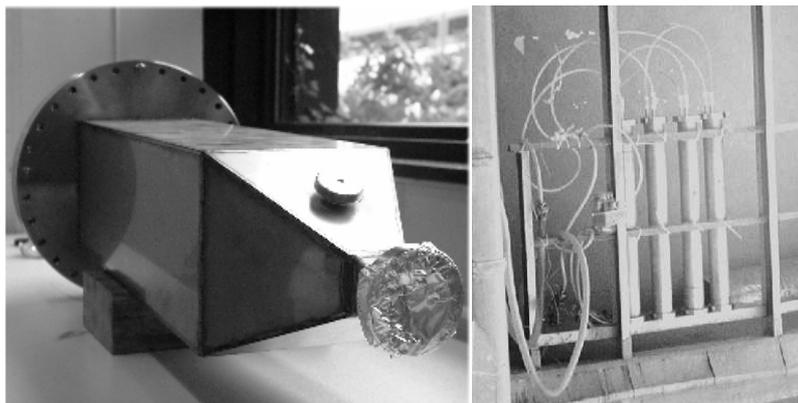


Abbildung 5.8: Rechts im Bild ist die auf der Zugspitze installierte Abgasreinigungsanlage zu sehen, die aus 4 etwa 1 m hohen Kartuschen besteht, die mit einer imprägnierten Aktivkohle (Sofnucarb) gefüllt wurden. Links daneben ist der Prototyp des SINO_x-Wabenkatalysators zu sehen, der für die Abgasreinigung letztendlich nicht verwendet wurde.

gesamten Reaktionszeit hat sich im N₂- bzw. O₂-Puffer aufgrund der unterschiedlichen Konversionseffizienzen, die in der Kalibration zu 28 bzw. 85% bestimmt wurden, eine ebenfalls unterschiedliche [H₂SO₄] von 0.91 bzw. 1.78·10⁸cm⁻³ aufgebaut.

Anhand dieser Berechnungen und dem Vergleich mit dem bei dieser Kalibration bestimmten Eichfaktor (siehe Kap. 7.2.2.5) konnte in beiden Puffergasen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen der Kalibration und der oben berechneten Kinetik incl. Wandverlusten und Ionenmolekülreaktion von unter 10% erzielt werden. Würde man dagegen obige Berechnungen, in denen nur die Anwesenheit von HO₂ berücksichtigt wurde, nur für einen Puffergasmodus durchführen, so würde eine zusätzliche Abweichung von 4.4% noch dazukommen. Damit konnte recht eindrucksvoll gezeigt werden, dass obige Berechnungen die realen Vorgänge im gesamten Strömungsrohrreaktor weitgehend vollständig beschreiben.

5.3 Abgasreinigung

Aufgrund der zur Konversion von Peroxiradikalen notwendigen hohen Reaktionsgaskonzentrationen sowie der sehr hohen [NO₂], die in der Ionenmolekülreaktion benötigt wird, nimmt der Schadstoffanteil im Abgas des RO_xMAS, das im Wesentlichen aus etwa 15 SLM ölfreier Luft besteht, erhebliche Dimensionen an: [SO₂] < 130 ppm; [NO] < 1.8 ppm; [HNO₃] < 50 ppm; [H₂SO₄] < 50 ppt und [NO₂] < 5000 ppm (!). Um den Messort nicht zu kontaminieren und die Qualität der Messungen durch das Abgas nicht zu beeinflussen, ist eine Abgasreinigung unumgänglich.

Allerdings ist die Realisierung eines Reinigungssystems aufgrund der hohen Schadstoffkonzentration und des relativ hohen Abgasflusses nicht einfach. Untersuchungen bzgl. der Leistung und Effizienz erfolgten an 3 unterschiedlichen Systemen:

- Durchleiten des Abgases durch Gaswaschflaschen, die mit einer leicht alkalischen Lösung gefüllt wurden: Aufgrund des recht hohen Flusses mussten dazu bereits sehr große Gaswaschflaschen mit ebenso großen Fritten eingesetzt werden, damit sich die zu reinigende Luft in möglichst kleinen Blasen eine ausreichend lange Zeit in der Flüssigkeit aufhalten

konnte. Um einen hohen Grad der Reinigung erzielen zu können, musste ein mehrstufiges System aufgebaut werden. Durch den dadurch deutlich erhöhten Staudruck im System mußten die Abgaspumpen durch ein zusätzliches Turbinengebläse, das nach der Abgasreinigung installiert wurde, unterstützt werden. Um dessen Korrosion durch die hohe $[\text{H}_2\text{O}]$ im gereinigten Abgas zu vermeiden, wurde eine Trocknungsstufe aus Silikagel aufgebaut. Die Löslichkeit von NO_2 und SO_2 in Wasser wurde durch die Zugabe einer Lauge erhöht, deren Zudosierung während eines längeren Betriebs kontinuierlich erfolgen musste, um zu niedrige pH-Werte zu verhindern.

- SiNO_X -Wabenkatalysator (siehe Abb. 5.8) der Firma Siemens, der auf der Reduktion von NO_X in N_2 und H_2O durch Zugabe von NH_3 basiert: Diese Katalysatortechnik wird insbesondere in der Industrie großtechnisch zur Abgasreinigung eingesetzt. Allerdings ist der Aufbau dieses System zur Abgasreinigung des ROXMAS mit einer ganzen Reihe von technischen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen muss dieser etwa 70 kg schwere und etwa 95 cm langer Katalysator bei einer Temperatur von 450°C betrieben werden. Ebenso müsste die Zuleitung vorgeheizt werden. Selbst hochfeste CF-Flansche könnten bei diesem Temperaturbereich nicht mehr eingesetzt werden. Daher müsste das System, das aus einer etwa 5 m langen Zu- und einer etwa 4 m langen Ableitung besteht komplett in einem Stück verschweißt werden. Ein Wechsel des Katalysators wäre daher nicht nur aus diesem Grund sondern auch wegen der Thermostatisierung und Isolierung praktisch ausgeschlossen. Die aufwendig gestaltete und von der Firma Isopad geplante Thermostatisierung würde neben erheblichen Kosten eine Heizleistung von etwa 5 kW beanspruchen. Der Betrieb innerhalb als auch außerhalb von Gebäuden wäre aus Feuerschutzgründen nur relativ aufwendig durchführbar. Desweiteren müsste ein Regelkreis aufgebaut werden, der mit Hilfe eines am Ausgang montierten NO_X -Sensors die Dosierung von NH_3 in den Katalysator regeln würde. Trotz der sehr guten Erfolgsprognosen dieses Systems wurde es aufgrund dieser zahlreichen Probleme nur zum Teil realisiert, und konnte letztendlich verworfen werden, da das folgende Reinigungssystem wesentlich einfacher zu betreiben war.
- Reinigung durch eine mit Kupferoxid beschichtete Aktivkohle der Firma Molecular Products: Sofnocarb FT5 Cu 250. Durch die Imprägnierung der Aktivkohle mit Kupferoxid ist diese nicht nur zur Absorption von organischen Gasen, sondern insbesondere auch zur hocheffizienten Absorption von NO_2 und SO_2 geeignet. Je 4.4 kg dieser Aktivkohle wurde in zwei hintereinander geschaltete Kartuschen gefüllt, die in der Abb. 5.8 dargestellt sind. Die Edelstahlkartuschen sind etwa 102 cm lang und haben einen Innendurchmesser von 9 cm. Zur Erhöhung der Reinigungseffizienz bestehen sie aus einem äußerem und einem inneren Zylinder, die vom Gas nacheinander durchlaufen werden. Insgesamt ergibt sich damit eine Absorptionslänge von etwa 1.95 m pro Kartusche. Obwohl Tests mit nur einer Abgaskartusche zeigten, dass sie über 60 Stunden problemlos betrieben werden konnte, wurde jede Kartusche nach etwa 20 Betriebsstunden erneut gefüllt, um die Qualität der Reinigung nicht zu gefährden. Aus Mangel an empfindlichen Instrumenten zur Detektion von NO_2 und SO_2 wurden entsprechende Gaswarner der Firma Dräger zur Qualitätsüberprüfung eingesetzt. Diese weisen laut Hersteller eine Ansprechschwelle von 100 ppb auf. Dennoch kann mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Schadstoffkonzentration im gereinigten Abgas deutlich darunter lagen und in etwa typischen atmosphärischen Konzentrationen entsprachen. Dies soll kurz anhand von 2 Gründen dargelegt werden:

Tests mit einer deutlich kleineren Kartusche zeigten, dass diese über einen langen Zeitraum in der Lage war, den Schadstoffanteil im Abgas auf Werte unterhalb der Ansprechschwelle der Gaswarner zu reduzieren. Erst nach etwa einem Tag stieg die gemessene Ausgangskonzentration von NO_2 relativ sprunghaft an. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Aktivkohle über einen langen Zeitraum Gase sehr effizient absorbieren kann, und ab einem gewissen Sättigungsschwellenwert nur noch sehr bedingt zur Absorption geeignet ist. Durch eine Verzehnfachung der Absorptionsstrecke und Zeit kann daher aus Plausibilitätsgründen auf eine Abgaskonzentration von weit unter 100 ppb geschlossen werden.

Desweiteren erfolgten Untersuchungen, in denen die einzelnen Schadstoffe gezielt zugegeben bzw. ausgeschlossen wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Träger SO_2 -Gaswarner eine erhebliche Querempfindlichkeit bzgl. NO_2 aufweisen. Dies äußert sich in der Tatsache, dass diese Sensoren dann leicht negative Werte anzeigen. Erst einige Stunden später konnten die NO_2 -Gaswarner das mittlerweile in einer größeren Konzentration vorkommende NO_2 detektieren. Zu diesem Zeitpunkt waren die SO_2 -Gaswarner vom NO_2 bereits so sehr beeinflusst, dass die Geräte nur noch Fehlermeldungen anzeigten, obwohl definitiv kein SO_2 im Abgas vorhanden war. Auch aus diesem Grund kann daher auf einen deutlich kleineren Schadstoffanteil im Abgas als 100 ppb geschlossen werden. Untersuchungen mit einem hochsensitiven CRANOX-Instrument, der diese Ergebnisse bestätigen sollte, konnten bisher noch nicht durchgeführt werden.

Aufgrund der hervorragenden Abgasreinigungsleistung der mit Sofnocarb gefüllten Reinigungskartuschen wurde für die Messungen auf dem Mt.Cimone und auf der Zugspitze ausschließlich dieses Verfahren mit großem Erfolg eingesetzt. Trotz der Tatsache, dass die Schadstoffkonzentrationen im gereinigten Abgas wahrscheinlich mit atmosphärischen Konzentrationen vergleichbar sein sollten, wurde an beiden Messorten eine lange Abgasleitung verwendet, um eine evtl. doch mögliche Beeinflussung der Messungen zu verhindern. Auf dem Mt.Cimone wurde zusammen mit den anderen Gruppen eine etwa 100 m lange Abgasleitung auf die von der Hauptwindrichtung abgewandte Seite des Berges verlegt. Auf dem Schneefernerhaus wurde das gereinigte Abgas in einen etwa 1 km langen Bergstollen geleitet, der auf der Rückseite des Berges ins Freie führt.

5.4 Automatisierung des Instruments

Eine wichtige Fähigkeit von RO_XMAS ist die Möglichkeit Peroxiradikale zu messen und dabei zwischen HO_2 und RO_2 zu unterscheiden. Stark vereinfacht ausgedrückt wird im O_2 -Puffergasmodus die Summe von HO_2 und RO_2 gemessen, während im N_2 -Puffergasmodus nur HO_2 detektiert wird. Aus der Differenz beider Messsignale lässt sich somit die Konzentration von HO_2 und die von RO_2 getrennt berechnen. Dieser Betriebsmodus basiert auf dem zeitlich schnellen Wechsel zwischen den beiden Puffergasen N_2 und O_2 . Aufgrund der Lebensdauer der Peroxiradikale in der Größenordnung von etwa 1 Minute sollte auch der Wechsel zwischen den beiden Puffergasen auf einer ähnlich schnellen Zeitskala erfolgen, um eine Interpolation zwischen den Messdaten durchführen zu können, ohne dabei Informationen über mögliche Variationen der atmosphärischen Konzentrationen zu verlieren.

Früher erfolgten Messungen mit RO_XMAS durch manuelle Betätigung der Ventile, um zwischen den verschiedenen Betriebsmodi zu wechseln. Dies war allerdings für die Mt.Cimone Kampagne undenkbar, da eines der Ziele dieser Kampagne war, eine durchgehende Messzeit von 30 Tagen à 24 Stunden zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde eine Automatisierung

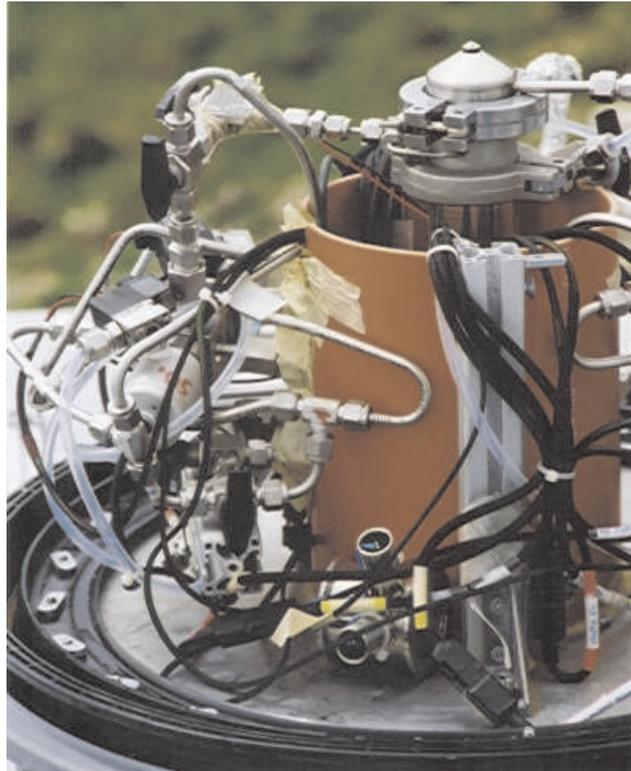


Abbildung 5.9: Automatisierter Gebläseeinlass des RO_XMAS: Im oberen Teil ist der Einlasskegel zu sehen, in dem die Puffergasverdünnung erfolgt. Seitlich, rund um den Gebläseeinlass sind die pneumatisch angesteuerten Ventile zum automatisierten Betrieb des Instruments montiert.

entwickelt, mit der es möglich war, das Instrument weitgehend selbstständig zu betreiben. Allein während dieser Kampagne wurden über 78000 automatisierte Schaltzyklen absolviert.

5.4.1 Anforderungen und Realisierungen

5.4.1.1 Puffergaswechsel

Eine der wichtigsten Anforderungen an die Automatisierung des RO_XMAS-Instruments war die Realisierung des alternierenden Betriebs zwischen den beiden Puffergasen. Allerdings musste streng darauf geachtet werden, dass die Wechsel zwischen den Puffergasen so vonstatten gingen, dass sich im Strömungsrohr keine Druckpulse aufbauen konnten. Dies hängt damit zusammen, dass der Anteil der Puffergase am Gesamtfluss im Strömungsrohr etwa 56% beträgt. Selbst wenn beim Wechsel der Gase ein Ventil nur wenige Milisekunden verspätet oder verfrüht schaltet, so kann sich im Strömungsrohr ein Druckpuls von mehreren 10 mbar aufbauen. Je nach Größe dieses Druckpulses erfolgt dagegen dessen „Abbau“ im Strömungsrohr auf einer Zeitskala von etwa 5–30 s. Während dieser Zeit kommt es zwar zu leichten, aber signifikanten Änderungen in den Bedingungen im Strömungsrohr und damit auch in der chemischen Konversion und Verstärkung. Bis zu einer erneuten Stabilisierung des Strömungsrohrdrucks vergeht unter diesen Umständen viel Zeit, die damit die Zeitauflösung des Instruments verschlechtert.

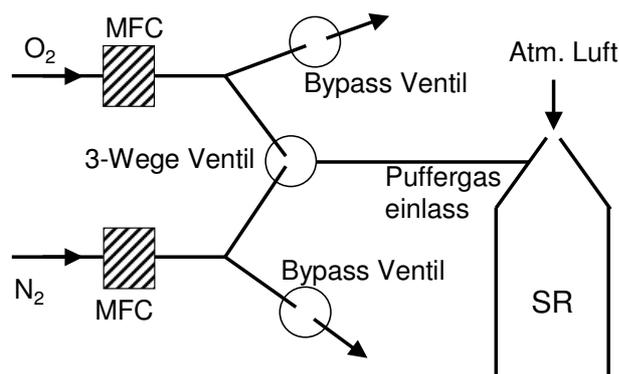


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Ventile zum Wechsel der beiden Puffergase zur Vermeidung von Druckstößen im Strömungsrohr. O₂ bzw. N₂ gelangen über einen MFC und das 3-Wege-Ventil in das Strömungsrohr. Kurz vor dem Wechsel des Puffergases wird für einige Sekunden das N₂ bzw. O₂-Bypassventil geöffnet, damit sich der Gasfluss durch den MFC stabilisieren kann.

Zur Realisierung dieser Anforderungen wurden pneumatisch gesteuerte 2- und 3-Wege-Ventile mit sehr kleinen Totvolumina der Firma BEST verwendet (siehe Abb. 5.9). Diese Ventile bestehen aus einem elektrischen Relaisventil, das die Verbindung zwischen einer 4 bar-Druckgasleitung und dem eigentlichen Ventil herstellt, welches dann wiederum den zu schaltenden Gasstrom fließen lässt bzw. stoppt. Auf den Einsatz von Magnetventilen wurde bewusst verzichtet, da diese die Gefahr bergen, sich je nach Betriebsmodus auf Temperaturen von bis zu 80°C aufzuheizen. Dies könnte das in ihnen fließende Medium thermisch beeinflussen, oder zum Ausgasen von Substanzen führen.

Der schematische Aufbau der Ventile zum Wechsel der Puffergase ist in der Abb. 5.10 dargestellt. O₂ bzw. N₂ gelangen durch eine Leitung auf ein mit zwei pneumatischen Druckköpfen betriebenes 3-Wege-Ventil, das eines der beiden Gase durch den Puffergaseinlass in das Strömungsrohr leitet. Selbst wenn der Umschaltprozess instantan erfolgt, baut sich mit dieser Konfiguration ein Druckpuls im Strömungsrohr auf, da die zur Gasbegrenzung eingesetzten Massenflussregler (MFC) je nach Bauart eine Zeit von etwa 0.8–5 s benötigen, bis sie den gewünschten Massenfluss eingestellt haben. Um dieses Problem zu vermeiden, wurden sowohl in der O₂- als auch in der N₂-Leitung je ein weiteres Ventil als Bypass eingebaut. Wie auch in der Abbildung 5.10 ersichtlich, kann mit diesen Ventilen O₂ bzw. N₂ über den jeweiligen MFC ins Freie geleitet werden. Wird nun dieses Ventil kurz vor dem Wechsel der Puffergase geöffnet, dann kann sich der Fluss durch den MFC stabilisieren. Erst dann erfolgt der Puffergaswechsel, bei dem das Bypassventil wieder geschlossen wird. Insgesamt werden damit zum Wechsel des Puffergases 4 Ventilschaltungen benötigt.

Die Ansteuerung der Ventile erfolgte mittels eines auf der Programmiersprache Labview basierenden Programms und der dazu nötigen Hardware. Dazu wurde ein kompakter Rechner aufgebaut und mit 2 Datenerfassungskarten der Firma National Instruments ausgestattet. Eine von ihnen wurde zum „Daten-Lesen“ und die andere zum „Schreiben“ der Daten verwendet.

Der vereinfachte Programmablauf ist in dem in der Abb. 5.11 dargestellten Blockdiagramm kompakt zusammengefasst. Beim Start des Programms wird zunächst ein definierter Zustand aller Ventile eingestellt. In diesem Fall ist dies der Messmodus im N₂-Puffergas (N₂-MM). Nach einer einmaligen Stabilisierungsphase von 1 Minute beginnt das eigentliche Messprogramm, das im Anhang in den Abbildungen A.1–A.4 dargestellt ist. Nach einer Messzeit

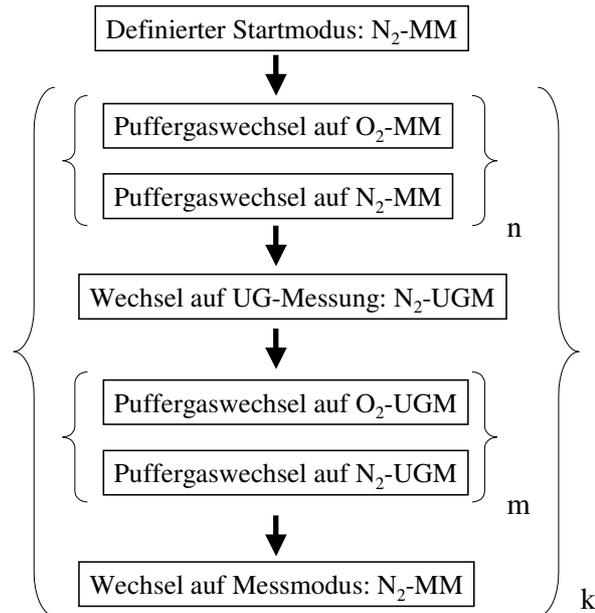


Abbildung 5.11: Blockdiagramm des auf Labview basierenden Programms zur Automatisierung von RO_XMAS. N₂-MM steht für den Messmodus des Instruments im N₂-Puffergas, während O₂-UGM eine Untergrundmessung im O₂-Puffergas bezeichnet. Die 3 Schleifen werden entsprechend der Werte n,m und k mehrmals durchlaufen.

von 73 s erfolgt der Wechsel auf das Puffergas O₂ (O₂-MM). Um diesen einzuleiten wird 15 s vorher das Bypassventil von O₂ geöffnet und der MFC Fluss stabilisiert. Nach dem erfolgten Puffergaswechsel steht wieder 73 s Messzeit - jetzt aber im O₂-Puffer zur Verfügung. Davon werden allerdings nur die letzten 65 s benutzt, da 8 s zum Stabilisieren aller Strömungsrohrparameter eingeplant wurden. Diese Prozedur wird n-mal wiederholt. Anschließend erfolgt der Wechsel auf die Untergrundmessung im N₂-Puffergas. Wie bereits oben angesprochen, wird dabei der Fluss von SO₂ durch RG1 mit dem von N₂ durch RG2 ausgetauscht. Auch hier wurden wieder 8 s Wartezeit vorgesehen, um definierte Verhältnisse im Strömungsrohr zu garantieren. Danach erfolgen Messungen im Untergrundmodus; zuerst im N₂-Puffergas und anschließend im O₂-Puffergas. Nach einer m-fachen Wiederholung wird wiederum auf den Messmodus umgeschaltet, und die Prozedur beginnt k-mal von Neuem.

5.4.1.2 Untergrundmessungen

Zur Realisierung des automatisierten Wechsels vom Messmodus auf den Untergrundmessmodus wurden korrosionsfeste⁴ pneumatische Ventile mit sehr kleinen Totvolumina eingesetzt. Besonders wichtig war hierbei ein möglichst kompakter Aufbau mit kurzen Leitungen, um den Wechsel der jeweiligen Gase von RG1 nach RG2 und umgekehrt in möglichst kurzer Zeit durchführen zu können. Die längste Leitung war hierbei etwa 20 cm lang und entsprach damit einem Volumen incl. Ventil von etwa 3.2 cm³. Rein rechnerisch und ohne Berücksichtigung von Turbulenzen sollte damit die Leitung innerhalb von knapp 0.3 s gespült sein.

Wie bereits oben erwähnt, sind regelmäßige Untergrundmessungen dann nötig, wenn sich

⁴Im Gegensatz zu den Puffergasen werden hier Reaktionsgase wie z.B. 4000 ppm SO₂ in N₂ verwendet. Ohne eine entsprechende Korrosivfestigkeit würden selbst die metallischen Dichtungsringe innerhalb von etwa 6 Monaten unbrauchbar werden.

die Größe des Untergrunds zeitlich verändert. Aufgrund der hohen Stabilität des Untergrunds während der Messungen erwies es sich als völlig ausreichend, diese Messungen nur etwa alle halbe Stunde durchzuführen.

5.4.1.3 Einbeziehung des Massenspektrometers in die Automatisierung

Ein zentraler Punkt der Automatisierung ist der Informationsaustausch zwischen Massenspektrometer und dem auf Labview basierenden Rechner, der den Ablauf aller Vorgänge im Strömungsrohr schaltet. Der Grund für diese Kopplung ist die Tatsache, dass von etwa 2 Minuten Betriebszeit je etwa 65 s Messzeit für die jeweiligen Puffergase zur Verfügung stehen. Zum einen muss daher bei der Datenauswertung streng darauf geachtet werden, welches Spektrum in welchem Zustand des Strömungsrohrs aufgenommen wurde. Zum anderen sollten Schaltvorgänge nur dann erfolgen, wenn das Massenspektrometer gerade ein Spektrum aufgenommen und abgespeichert hat, um keine Messzeit zu verschwenden.

Zunächst wurden diese Anforderungen mit einem speziellen Betriebsmodus der Ionenfalle realisiert. Dazu wurde eine sogenannte Sampling-Liste erstellt, die das Massenspektrometer quasi abarbeiten musste. Jeder Eintrag in der Liste beinhaltete die Information, dass das Massenspektrometer 5 Spektren⁵ à 11 s aufnehmen soll, um anschließend auf ein Triggersignal des Labviewrechners zu warten. Auf diese Weise konnte die gewünschte Kopplung realisiert werden: Nach einer Stabilisierungsphase im Strömungsrohr von einigen Sekunden gab der Labviewrechner ein Triggersignal an das Massenspektrometer, damit dieses 5 Spektren in einem Puffergasmodus aufnehmen konnte. Anschließend stoppte die Aufnahme, und das Massenspektrometer triggerte den Labviewrechner um den Puffergaswechsel zu starten. Nach einer erneuten Stabilisierungsphase erfolgten wiederum Messungen - nun im anderen Puffergasmodus. Die Auswertung der so gewonnenen Daten gestaltete sich relativ einfach, da jedes Datenpaket abwechselnd genau einem Modus zugeschrieben werden konnte.

Während Testmessungen im Labor funktionierte dieser Modus zunächst problemlos. Allerdings traten nach einiger Zeit Probleme auf. Diese äußerten sich dadurch, dass die Ionenfalle zwar nach wie vor Spektren aufnahm, die Zählrate bzw. die „normalized count rate“ aber schlagartig von einem Spektrum zum Nächsten um etwa eine Größenordnung abnahm, und damit zu einem deutlichen Empfindlichkeitsverlust des RO_XMAS-Instruments führte. Dieser Effekt trat nach bisherigen Erkenntnissen „zufällig“ nach einem Zeitraum zwischen 20 Minuten und etwa 4 Stunden auf, und stellte auch die Techniker der Herstellerfirma vor ein Rätsel.

Um einen stabilen Betrieb des Instruments zu garantieren und damit kontinuierliche Langzeit-Messungen durchführen zu können, wurde ein anderer Lösungsweg erfolgreich erprobt. Dazu wurde das Massenspektrometer so konfiguriert, dass es kontinuierlich Messspektren aufnahm und abspeicherte, jedes à etwa 11 s. In diesem Betriebsmodus konnten keine Triggersignale an den Labviewrechner geleitet werden, weshalb dieser unabhängig vom Status des Massenspektrometers die verschiedenen Modi des Strömungsrohrreaktors nach obigen Muster schaltete. Um anschließend die einzelnen Spektren genau einem Modus des Strömungsrohrreaktors zuschreiben zu können, wurde ein leistungsfähiger Sortieralgorithmus entwickelt, der auf die exakte Zeitsynchronisierung⁶ beider Rechner zurückgreifen konnte.

⁵Um auch während der etwa 1 Minute andauernden Messungen in einem Puffergas Hinweise auf eine evtl. sich ändernde atmosphärische Peroxiradikalkonzentration zu bekommen, wurde nicht 1 Spektrum à 1 Minute sondern 5 entsprechend kürzere Einzelspektren gemessen.

⁶Um die Spektren auch nach einem eventuellen Ausfall der Zeitsynchronisierung genau einem Strömungsrohrmodus zuweisen zu können, wurde in jedem Spektrum ein variabler Parameter mit abgespeichert. Dies erfolgte durch Anlegen variabler Spannungen des Labviewrechners an einen „freien“ Kanal am

Spektren, die während eines Umschaltvorgangs, oder während der noch nicht ausreichend stabilisierten Strömungsrohrbedingungen aufgenommen wurden, wurde von diesem aussortiert und verworfen.

Auf diese Weise wurde zwar, gegenüber dem zuerst geplanten Messablauf, die zur Verfügung stehende Messzeit mit einer geringfügig schlechteren Effizienz ausgenutzt, aber es konnte ein stabiler Betrieb des RO_XMAS-Instruments aufgebaut und garantiert werden.

5.4.1.4 Datenaufzeichnung

Neben den mit einer Zeitauflösung von etwa 11 s aufgezeichneten Spektren wurden weitere 64 Parameter mit der auf Labview basierenden Datenerfassungskarte aufgezeichnet. Letztere arbeitete mit einer Zeitauflösung von 2 s, um mittels oben genannten Sortieralgorithmus ungenutzte Messzeit möglichst weitgehend zu minimieren.

Die Bedingungen im Strömungsrohr hängen empfindlich von einer ganzen Reihe von Parametern ab. Unter anderem müssen 11 unterschiedliche Gasflüsse definiert ins Strömungsrohr geleitet werden. Während einer Kalibration des Instruments kommen noch weitere 7 Gasflüsse hinzu. Um sicherzustellen, dass die Bedingungen im Strömungsrohr zu jedem Zeitpunkt, in dem Spektren aufgenommen werden, konstant sind, wurde eine Verifizierung aller wichtiger Parameter durchgeführt. Bei den Gasflüssen erfolgte dies durch Aufzeichnen der Ventillage-melder sowie der von den Massenflussreglern ausgegebenen Istwerte. Neben den Istwerten von 5 Drucksensoren wurden auch die von 5 Temperatursensoren, sowie weiteren 6 Temperatursensoren aufgezeichnet, die über externe Geräte jeweils einen Teil der Apparatur thermostatisierten. Weitere Zusatzdaten und eine Reihe von Instrumenten, die für die Kalibration des Instruments nötig sind, wurden ebenso aufgezeichnet.

5.4.2 Automatisierte Datenauswertung

Allein während der Mt.Cimone-Messkampagne wurden über 180000 Spektren und etwa 63 Millionen Einzeldaten aufgenommen. Bei einer derartigen Datenmenge ist an eine manuelle Auswertung nicht mehr zu denken. Aus diesem Grund wurde eine Auswertmethode entwickelt, mit der es möglich war die gesamten Daten weitgehend automatisiert zu verarbeiten. Dazu wurden mit dem Programm Sigma Plot verschiedene Macros geschrieben, die zu 6 zentralen Macros zusammengefasst wurden. Nach jedem Durchlauf eines dieser Macros erfolgte eine kurze Überprüfung der Berechnungen und gegebenenfalls manuelle Korrekturen. Der Vollständigkeit halber wurden diese Macros im Anhang auf den Seiten 213–221 dargestellt, wobei sie aus Platzgründen zu einer Datei zusammengefasst wurden. Der Beginn eines neuen Macros wurde entsprechend kenntlich gemacht.

An dieser Stelle soll keine Erläuterung der einzelnen Programmschritte und Berechnungen gegeben werden. Exemplarisch werden lediglich 2 Punkte herausgegriffen und näher erläutert: So wie in Kap. 5.4.1.3 beschrieben wurde, müssen die vom Massenspektrometer gemessenen Spektren nach einem relativ aufwendigen Sortieralgorithmus selektiert werden. Diese Prozedur sortiert die Spektren in 8 Klassen: Als erstes wird danach unterschieden, ob die Spektren, die im O₂- bzw. N₂-Puffergas gemessen wurden. Diese werden danach unterteilt, ob sie im „normalen“ Messmodus oder während einer Untergrundmessung aufgenommen wurden. Weiterhin werden diese 4 Klassen danach differenziert, ob sie während der Messzeit von 65 s, in

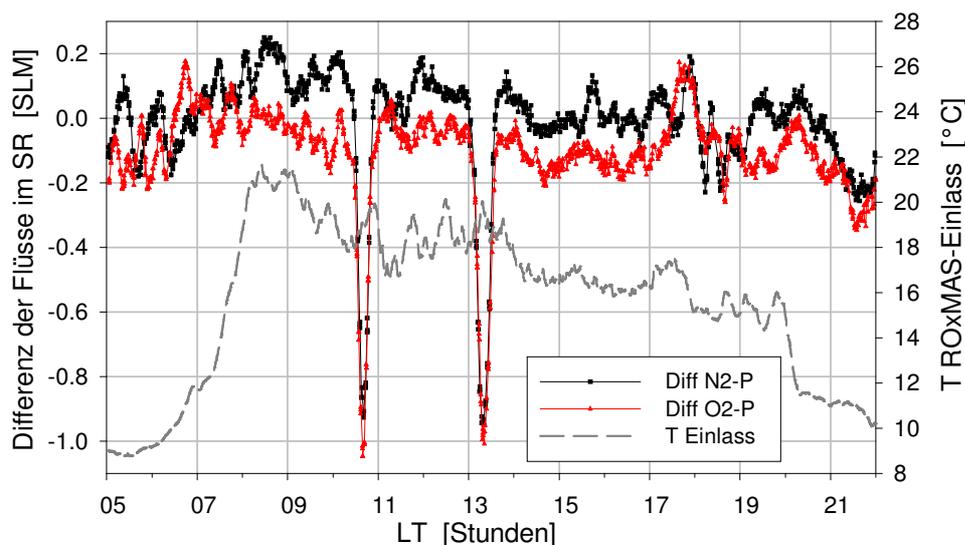


Abbildung 5.12: Massenflussbilanz aller Flüsse im Strömungsrohrreaktor als Beispiel einer Überprüfung der Daten während der automatisierten Auswertung. Dazu wurden alle Massenflüsse, die in das Strömungsrohr führen, auf 2 unabhängige Methoden für beiden Puffergase N_2 (schwarze Quadrate) und O_2 (rote Dreiecke) berechnet, und deren Differenz gegen die Zeit aufgetragen. Abgesehen von den 2 deutlichen Strukturen, die mit einem von einem Insekt verursachten partiellen Verstopfen der Einlassdüse zusammenhängen, sind maximale Abweichungen von lediglich etwa 0.2 SLM zu erkennen. Bezogen auf den Gesamtfluss entspricht dies einer Abweichung von unter 1.4%.

der die Bedingungen im Strömungsrohr stabil waren, gemessen wurden, oder ob sie in den ersten 8 s aufgenommen wurden, in denen die Bedingungen meistens noch nicht stabil sind. Dabei darf nicht vergessen werden, dass sowohl der Anfang als auch das Ende eines Spektrums innerhalb des vorgegebenen Intervalls liegen muss. Spektren, deren Startzeit in den ersten 8 s nach dem Puffergaswechsel liegt, wurden entweder nur für diagnostische Messungen verwendet, oder manuell einsortiert. Alle übrigen Spektren wurden verworfen. Die Sortierung in diese 8 Klassen erfolgte nach den folgenden Kriterien: dem vom Labviewrechner vorgegebene Zeitkorridor von 65 s, dem Strömungsrohrdruck, der in einem gewissen Intervall liegen muss; dem Zustand der wichtigsten 6 Lagemelder sowie dem Gesamtfluss im Strömungsrohr, der durch 10 Massenflussregler und die kritische Einlassdüse gegeben ist.

Wie bereits erwähnt wurde, erfolgte nach dem Durchlauf jedes der obigen 6 Macros eine kurze Überprüfung der bereit ausgewerteten Daten. Eine dieser Kontrollen, die hier als Beispiel kurz erläutert wird, beinhaltet die Überprüfung der Massenflussbilanz bzw. der normierten Volumenflussbilanz. Dazu werden alle Flüsse, die über Massenflussregler in das Strömungsrohr geleitet werden, addiert. Desweiteren wird anhand des atmosphärischen Drucks und der Temperatur der Fluss durch die kritische Einlassdüse berechnet, und zu den Flüssen der Massenflussregler addiert. Auf diese Weise wird der Gesamtfluss im Strömungsrohr berechnet. Alternativ kann der Gesamtfluss im Strömungsrohr aber auch durch den Fluss durch die zweite kritische Düse berechnet werden, die als eine Druckstufe kurz vor der Frontplatte des Massenspektrometers montiert ist. Unter Berücksichtigung des Drucks, der Temperatur sowie der $[O_2]$ im Strömungsrohr kann somit der Gesamtfluss auf eine zweite unabhängige Weise berechnet werden. Die Differenz beider berechneten Gesamtflüsse ist in der Abb. 5.12 gegen die Zeit für einen Messtag (21.06.00 Mt.Cimone) für beide Puffergase getrennt dargestellt. Die Werte für den N_2 -Puffergasmodus (schwarze Quadrate) liegen leicht

über denen des O₂-Puffergasmodus (rote Dreiecke). Gestrichelt eingezeichnet ist die Temperatur am Gebläseeinlass des RO_XMAS-Instruments. Im Idealfall sollten die Werte beide Kurven über den gesamten Zeitraum identisch gleich null sein, wenn die Massenflussbilanz exakt stimmen soll. Allerdings ergeben sich in der Praxis leichte Abweichungen von dieser Idealvorstellung. Praktisch über den gesamten Zeitbereich liegen die Abweichungen im Bereich von bis zu ± 0.2 SLM. Bezogen auf einen Gesamtfluss im Strömungsrohr von 13.9 bzw. 13.5 SLM für die Puffergase N₂ bzw. O₂ beträgt damit die Abweichung der Flüsse lediglich etwa 1.4%. Diese hohe Präzision ist allerdings nur dann zu erzielen, wenn die Temperatur und der Druck direkt vor der Einlassdüse des RO_XMAS sowie die exakte Temperatur des Gasflusses im Strömungsrohr kurz vor der zweiten kritischen Düse bekannt sind. Letzteres hängt damit zusammen, dass bereits eine Temperaturänderung⁷ von 10°C im Messcontainer und im Strömungsrohr zu einem veränderten Strömungsrohrdruck von etwa 3.4% führt. Gegen etwa 10:40 und 13:20 sind für jeweils wenige Minuten 2 deutliche Strukturen in beiden Zeitreihen zu erkennen, deren Ursache ein fehlender Volumenfluss von grob 0.9 SLM in beiden Puffergasen war. Hierzu kam es deswegen, weil zu diesen Zeitpunkten ein Insekt auf die Einlassdüse des RO_XMAS gesaugt wurde, und damit den Fluss durch diese zu etwa 80% blockierte⁸. Anhand dieses Beispiels kann klar gezeigt werden, dass mit dieser Methode der Datenüberprüfung während der automatisierten Auswertung „Fehler“ wie z.B. fehlende Gasflüsse wirkungsvoll erkannt werden können.

⁷In weiteren Messungen, die mit einem thermostatisierten Strömungsrohr durchgeführt wurden, waren die beobachteten Abweichungen beider berechneten Flüsse noch kleiner.

⁸Um während der Kampagne derartige Datenverluste zu minimieren, wurde eine „Alarmleitung“ in den Auswerterraum gelegt, um dem dort anwesendem Personal rechtzeitig die Gelegenheit zu geben, die Ursache solcher Massenflussverluste zu beseitigen.

Kapitel 6

Diagnostische Untersuchungen

6.1 ULTRACIMS-Diagnostik

Die hier vorgestellten diagnostischen Untersuchungen beschränken sich im Wesentlichen auf 2 Themengebiete:

Zunächst wird die Charakterisierung der Untergründe der Massenlinien, die zur Detektion von H_2SO_4 und OH notwendig sind, vorgenommen. Zur Untersuchung ob eine Massenlinie in Abwesenheit der zu messenden Substanz einen „erhöhten“ Untergrund aufweist, wurde eine Reihe von Methoden benutzt, die im Folgenden vorgestellt werden.

Desweiteren erfolgten Untersuchungen bzgl. möglicher Querempfindlichkeiten. Diese konzentrierten sich auf:

- a) Querempfindlichkeiten, die durch eine moderate Strömungsrohr-Beheizung hervorgerufen werden könnten. Dazu zählen Prozesse wie z.B. partielle Verdampfung von sulfathaltigen Aerosolpartikeln.
- b) Weitere Querempfindlichkeiten, die z.B. durch Anwesenheit von hohen atmosphärischen $[\text{HO}_2]$ und $[\text{NO}]$ bzw. $[\text{O}_3]$ im Strömungsrohr zu einer Überschätzung der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ führen könnten.

6.1.1 Charakterisierung der Untergründe

In Kap. 4.6 wurde bereits kurz angesprochen, dass Untergrundmessungen der relevanten Massenlinien bei auf Massenspektrometern basierenden Messmethoden meist unverzichtbar sind. Ansonsten könnte eine weitere Substanz, deren Signatur auf derselben Massenlinie liegt, zu teils erheblichen Fehlern führen. Aufgrund der bereits schon relativ hohen Gasphasensäurestärke von HNO_3 (siehe Kap. 3.1) können allerdings nur relativ wenige Substanzen wie z.B. H_2SO_4 oder MSA (Methansulfonsäure) mit diesen Ionen eine Ionenmolekülreaktion, die auf einem Protonenaustausch beruht, eingehen. Mit dieser hohe Selektivität erreicht man daher sehr „saubere“ Spektren (siehe Abb. 4.6), in denen die meisten Massenlinien gut charakterisiert sind und Querempfindlichkeiten damit relativ unwahrscheinlich werden. Wie schon in Kap. 4.2 angesprochen wurde, kann allerdings die zur Messung des OH-Radikals nötige Zugabe einer erheblichen $[\text{SO}_2]$ (etwa 9.5 ppm) in der Ionenmolekülreaktion zur Erzeugung von „künstlicher“ H_2SO_4 , bzw. genauer ausgedrückt von künstlichen HSO_4^- -Ionen, führen. Um daher sowohl Querempfindlichkeiten als auch eine künstliche Erhöhungen der jeweiligen Untergründe ausschließen zu können, wurden für beide zu messenden Substanzen jeweils mehrere unabhängige Methoden der Untergrundmessung benutzt. Ein Teil dieser Methoden sind bereits schon von der Charakterisierung des RO_XMAS -Instruments [Han99, Han02b]

Substanz	diagnostische Methode
H_2SO_4	<ul style="list-style-type: none"> • „künstliche Nullluft“ • atmosphärische „Nullluft“ • atm. Luft über „aerodynamischen“ Filter
OH	<ul style="list-style-type: none"> • Variation $[\text{SO}_2]$ 0–100% • „künstliche Nullluft“ • atmosphärische „Nullluft“ • OH-Quencher: NO_2

Tabelle 6.1: Diagnostische Methoden zur Charakterisierung der Untergründe von Massenlinien, die den Substanzen H_2SO_4 und OH entsprechen. Fragmentierungsstudien können hier nicht durchgeführt werden, da die hier beobachteten Untergründe viel zu klein sind. (Signal-zu-Rausch-Verhältnis $\ll 3$) Weiteres siehe Text.

bekannt. Diese wurden dann für die ULTRACIMS-Anwendung modifiziert und durch weitere neue Methoden ergänzt.

Wie in Tab. 6.1 zusammengestellt, wurde zur Untersuchung des H_2SO_4 -Untergrunds unter anderem möglichst „saubere“, sogenannte „Nullluft“ verwendet, die statt der atmosphärischen Luft in das Messinstrument eingelassen wurde. Sowohl die Erzeugung von Luft in höchster Reinheit, als auch die Verfügbarkeit von relativ hohen Flüssen erfordern einen nicht zu unterschätzenden technischen Aufwand. Für ULTRACIMS werden etwa 25 SLM benötigt, mit denen die Einlassdüse des Strömungsrohrs angeblasen wird. Dabei wurde sichergestellt, dass die Einlassbedingungen nicht verändert wurden, und dass zu jedem Zeitpunkt genug Nullluft zur Verfügung stand, um atmosphärische Luft am Eindringen in das Strömungsrohr zu hindern. Eingesetzt wurden:

- Synthetische Flaschenluft der Reinheiten 4.8 bzw. 5.0 mit und ohne Wasserdampfzugabe um möglichst atmosphärische Bedingungen zu erreichen. Laut Spezifikation der Firma Messer Griesheim: $[\text{Kohlenwasserstoffe}] < 0.1 \text{ ppm}$; $[\text{H}_2\text{O}] < 3 \text{ ppm}$
- Synthetische Flaschenluft jedoch mit Reinigung durch Filterkartuschen, die mit einer speziell beschichteten Aktivkohle (Sofnocarb FT5 Cu 250 siehe Kap. 5.3) der Firma Molecular Products gefüllt waren. Sofnocarb eignet sich hervorragend zur Absorbition von Substanzen wie z.B. NO_X oder SO_2 und wurde daher auch zur Abgasreinigung eingesetzt.
- Atmosphärische Luft, die mit einem Nullluftgenerator der Firma Breitfuss mit einem zweistufigen Palladium-Katalysator, ebenfalls der Firma Breitfuss, gereinigt wurde. Spezifikationen des Herstellers bei einer Temperatur von 450°C : $[\text{NO}_X] < 1 \text{ ppb}$; $[\text{SO}_2] < 1 \text{ ppb}$; $[\text{C}_n\text{H}_m] < 10 \text{ ppb}$; $[\text{BTX}]$ (Benzol, Toluol, Xylol) $< 1 \text{ ppb}$.
- Synthetische Flaschenluft, jedoch mit zusätzlicher Reinigung durch den oben beschriebenen Katalysator.
- Atmosphärische Luft, die durch ein spezielles Filtersystem geleitet wurde. Dazu wurde die atmosphärische Luft hochturbulent über eine lamellenartige, sehr große Edelstahloberfläche geführt. Zusätzlich wurde ein Filter verwendet, der aus bis zu 32 Lagen relativ

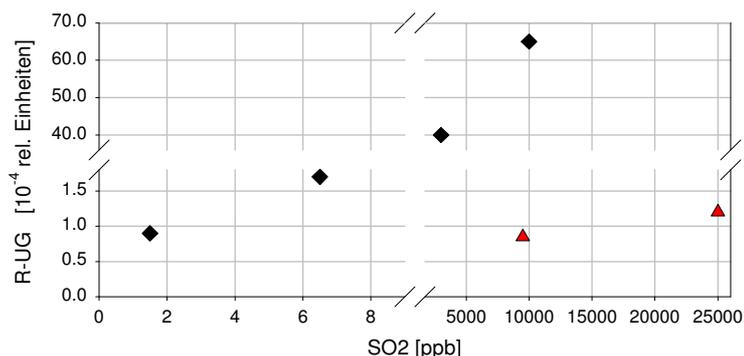


Abbildung 6.1: Abhängigkeit des untergrundbereinigten Zählratenverhältnisses (R-UG) gegen die eingelassene SO₂-Konzentration im Strömungsrohr. Die deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Datengruppen (Karo bzw. Dreieck) hängen mit unterschiedlichen Aufbauten zusammen. Weiteres siehe Text.

porösem, saugfähigen Laborpapier bestand. Ziel dieses Filtersystem sollte es sein, relativ „klebrige“ Substanzen wie H₂SO₄ zu entfernen und andere Substanzen zumindest teilweise passieren zu lassen.

Während der Mai01-Kampagne konnten mit den hier dargestellten diagnostischen Methoden keinerlei Veränderungen der Untergründe der Massenlinien, die zur Detektion der H₂SO₄ dienen, festgestellt werden.

In der Okt.01-Kampagne zeigte sich allerdings ein etwas verändertes Bild. Mit ausnahmslos allen der vorgestellten diagnostischen Methoden wurde eine leichte Erhöhung des Untergrundes auf der Massenlinie 160 festgestellt. Ursache dieser Erhöhung war die Bildung von künstlicher H₂SO₄ bzw. HSO₄⁻ in der Ionenmolekülreaktion, die wahrscheinlich durch die deutlich stärkere Aktivität der ²¹⁰Po-Quelle hervorgerufen wurde (siehe Kap. 4.2). Dies wurde auch durch die Tatsache bestätigt, dass die Höhe dieses Untergrundes durch weitere Zugabe von NO₂ im Ionenquellgas stark reduziert werden konnte. In den zahlreichen diagnostischen Untergrundsuntersuchungen, die vor, während, und nach allen atmosphärischen Messungen durchgeführt wurden, war das in Kap. 3.1 erläuterte Verhältnis aus Produkt- zu Eduktionen R immer konstant. Daher konnte dieser Wert als einfache Konstante bei der Berechnung der [H₂SO₄] berücksichtigt werden.

Während beider Messkampagnen konnte bis auf wenige Ausnahmen nachts keine H₂SO₄ detektiert werden. Auch mit diesem Befund sind die leicht erhöhten Untergrundwerte sehr gut vereinbar. Wären sie das nicht, so würde dauerhaft entweder ein negativer oder ein positiver Offset gemessen werden, der wie in Kap. 8 erläutert, nicht sinnvoll wäre.

Zur Bestimmung des Untergrundes für das OH-Radikal wurden abgesehen von dem „aerodynamischen“ Filter die oben beschriebenen Methoden ebenfalls benutzt. Zusätzlich wurden noch 2 weitere Methoden benutzt:

Die Konzentration des zur Konversion von OH nötigen SO₂ wurde von 0–46 ppm variiert. Wie allerdings schon erläutert wurde, kann erst durch die Zugabe einer sehr hohen [SO₂] eine signifikante Bildung von „künstlichen“ HSO₄⁻-Ionen stattfinden. Diese kann wiederum durch Erhöhung der [NO₂] in der Ionenquelle reduziert werden (siehe Kap. 4.2).

Zur Verdeutlichung dieses Effekts sind in der Abb. 6.1 die Ergebnisse einer Studie graphisch dargestellt, in der die [SO₂] von 0–25 ppm variiert wurde. Aufgetragen ist das untergrundbereinigte Zählratenverhältnis (R-UG), das mit einem ähnlichen Aufbau gemessen wurde,

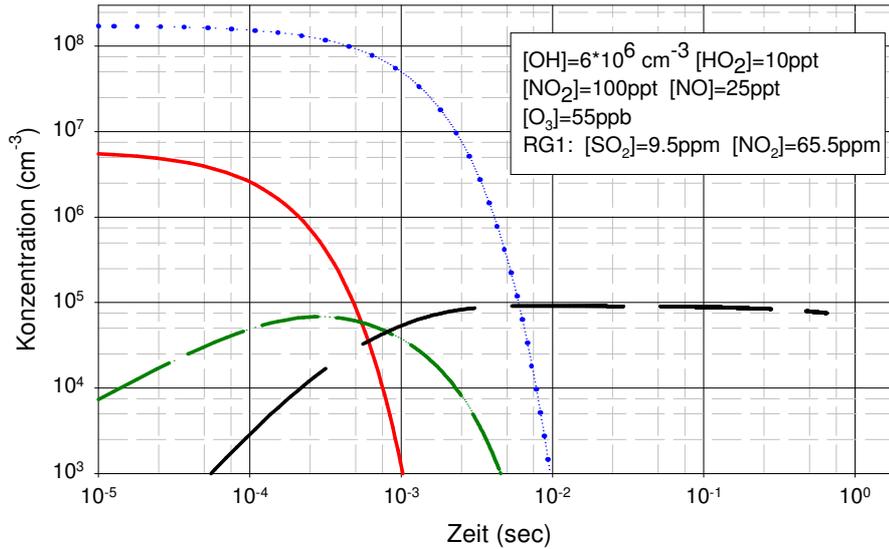


Abbildung 6.2: Simulationsberechnung mit Zugabe des OH-Quenchers NO_2 . Konvertiert wird OH (durchgezogene Kurve) in H_2SO_4 (lang-gestrichelte Kurve). Im Vergleich zur Abb. 4.3 wurde hier zusätzlich zum SO_2 eine NO_2 -Konzentration von 65.5 ppm durch den Reaktionsgaseinlass RG1 hinzugegeben, um die Bildung von H_2SO_4 stark zu diskriminieren. Die erzeugte $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ wird hierbei um einen Faktor von etwa 70 unterdrückt. Ebenfalls eingezeichnet: HO_2 (gepunktet) und SO_3 (kurz-gestrichelt).

bei dem allerdings u.a. die zugegebene $[\text{NO}_2]$ deutlich geringer war. Daher ist in den Daten (Karos) eine sehr deutliche Abhängigkeit von der $[\text{SO}_2]$ zu erkennen. Unter einer atmosphärischen $[\text{SO}_2]$ ($< 10 \text{ ppb}$) würde eine sehr kleine, aber bereits signifikante Querempfindlichkeit bestehen, während bei einer $[\text{SO}_2]$ von mehreren ppm eine sinnvolle Messung mit diesem Aufbau bereits nicht mehr möglich wäre.

Zum Vergleich sind rechts unten die als Dreiecke gekennzeichneten Werte eingetragen, die mit dem im Oktober verwendeten Aufbau gemessen wurden. Eine leichte Abhängigkeit ist hier auch noch zu erkennen. Allerdings konnte hier die Bildung von „künstlicher“ H_2SO_4 bzw. HSO_4^- bei einer hohen $[\text{SO}_2]$ um etwa 2 Größenordnungen reduziert werden.

In beiden Fällen wurde „Nullluft“ verwendet, um die Anwesenheit von OH-Radikalen im Strömungsrohr ausschließen zu können.

Sofern nicht gleichzeitig verhindert wird, dass kein atmosphärisches OH in das Instrument gelangen kann, führt eine Variation der $[\text{SO}_2]$ zu keinen wesentlichen Informationen. Erst durch die garantierte Abwesenheit von OH-Radikalen, die z.B. mit den oben beschriebenen „Nullluft-Quellen“ erzeugt werden kann, oder während nächtlicher Messungen, in denen die atmosphärische $[\text{OH}]$ definitiv unter der Nachweisgrenze liegt, kann die Variation der $[\text{SO}_2]$ als diagnostisches Werkzeug benutzt werden. Eine weitergehende Interpretation dieser Daten erfolgt weiter unten, nachdem noch eine weitere Möglichkeit der Untergrundmessung erläutert wurde.

Eine weitere Methode der Untergrundmessung für das OH-Radikal basiert auf der Zugabe eines OH-Quenchers, der die $[\text{OH}]$ sehr schnell reduziert und damit die Reaktion des OH-Radikals mit dem zugegebenen SO_2 stark diskriminiert. Dazu wurde NO_2 in einer Konzentration, die einem Volumenmischungsverhältnis von 65.5 ppm entspricht, gleichzeitig mit dem isotopisch markierten SO_2 (9.5 ppm) durch den Reaktionsgaseinlass RG1 direkt hinter der

Einlassdüse des Strömungsrohrs zugegeben. Um dabei die Durchmischung im Strömungsrohr nicht zu sehr zu verändern wurde der Gesamtfluss durch RG1 nur geringfügig verändert. Unter den im Strömungsrohr vorherrschenden Bedingungen beträgt nach [DeM97, DeM00] die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $\text{OH} + \text{SO}_2$ etwa $7.7 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$ und nach [Atk01] etwa $7.37 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$, während die deutlich schnellere Reaktion mit NO_2 eine Geschwindigkeit von etwa $7.45 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ aufweist. Unter Berücksichtigung des NO_2 wurde mit der in Kap. 4.2 besprochenen, ansonsten unveränderten Simulationsberechnung die Abbildung 6.2 erstellt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde in dieser Berechnung die Zugabe von 8 ppm NO_2 durch RG2 nicht berücksichtigt. Innerhalb von etwa $500 \mu\text{s}$ ist die anfängliche OH-Konzentration (durchgezogene Kurve) von $6 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3}$ bereits um 2 Größenordnungen abgefallen. Gleichzeitig findet aber auch die Reaktion OH mit SO_2 statt, die letztendlich zur Bildung von H_2SO_4 führt, jedoch nach 10 ms nur eine Konzentration von $9 \cdot 10^4 \text{cm}^{-3}$ erreicht. Damit wird diese Reaktion in der Simulation um einen Faktor von etwa 70 unterdrückt. In dieser Simulationsberechnung müssen folgende Fehler berücksichtigt werden: 10% für die Reaktion $\text{OH} + \text{NO}_2$, 30% für $\text{OH} + \text{SO}_2$, und jeweils 10% für die Bestimmung der $[\text{SO}_2]$ bzw. $[\text{NO}_2]$. Mit einem Gesamtfehler von etwa 35% ergibt sich damit ein mögliches Intervall von 45–95.

Ähnliche Untersuchungen erfolgten auch während der Kalibrationen des Instruments (siehe Kap 7.3.2.2). Dort wurden zum Teil OH-Konzentrationen von knapp 6 ppt in das Instrument eingelassen. Erst bei derart hohen Konzentrationen konnte eine signifikante Diskriminierung um einem Faktor von etwa 140 bestimmt werden. Allerdings ist dieser Messwert aufgrund der kleinen $[\text{OH}]$ von etwa 42 ppq mit einer relativ hohen Unsicherheit in der Messung verbunden. Für diesen Wert wurde die in Kap. 8.2.4 definierte Präzision auf einen Wert von etwa $\pm 32\%$ berechnet. Unter Berücksichtigung aller Fehler ergibt sich damit für obigen Faktor 140 ein mit dem Fehler verträglich Intervall von 90–185.

Damit ist der gemessene Wert zwar deutlich höher als der theoretisch berechnete, aber im Rahmen der jeweiligen Fehler sind beide Wert gerade noch miteinander vereinbar.

Während der atmosphärischen Messungen wurde NO_2 zu verschiedenen Zeiten zugegeben, und selbst bei höheren atmosphärischen Konzentrationen wurde nie eine $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ oberhalb der Nachweisgrenze detektiert. Dies bestätigt damit noch einmal die Effizienz und Wirksamkeit von NO_2 als OH-Quencher.

Die Ergebnisse dieser diagnostischen Untersuchungen für das OH-Radikal ergaben im Vergleich zu den Untersuchungen des H_2SO_4 -Untergrunds ein etwas differenzierteres Ergebnis, welches im Folgenden zusammengefasst wird:

Während der Nullluft-Zugabe (z.B. Flaschenluft oder Nullluftgenerator) war die Höhe des Untergrunds identisch mit dem für H_2SO_4 (siehe oben).

Wie bereits beschrieben und in der Abb. 6.1 gezeigt wurde, konnte eine leichte Abhängigkeit der Höhe des Untergrunds von der zugegebenen SO_2 -Konzentration in den Oktober-Daten (Dreiecke in der Abb. 6.1) festgestellt werden: eine Erhöhung der $[\text{SO}_2]$ von 9.5 auf 25 ppm (260%) führte zu einer Untergrunderhöhung von etwa 40%. Diese zusätzliche Erhöhung konnte durch die Zugabe von NO_2 durch RG1 wiederum reduziert werden. Die wahrscheinliche Ursache dieses Prozesses ist die oben schon angesprochen Bildung von „künstlicher“ H_2SO_4 bzw. HSO_4^- in der Ionenmolekülreaktion, die in Anwesenheit hoher NO_2 -Konzentrationen verringert wird.

Variationen der Strömungsrohrtemperatur, der relativen und absoluten Feuchte, sowie des Sauerstoffanteils führten zu keinen Änderungen. Dabei wurde beachtet, dass gewissen „Mindestkonzentrationen“ des Sauerstoffs wie des Wasserdampfs nicht unterschritten wurden, um

die Oxidation in H_2SO_4 nicht zu unterbinden.

Eine Variation der isotopischen Zusammensetzung des hinzudosierten SO_2 führte ebenfalls zu keinen veränderten Befunden.

Während der atmosphärischen Messungen, bei denen Untergrundmessungen durch Zugabe von NO_2 durchgeführt wurden, wurden allerdings leicht höhere Untergrundwerte detektiert. Die Größe dieses erhöhten Untergrunds war unabhängig von Parametern wie Strömungsrrohrtemperatur und der relativen und absoluten Feuchte. Während der atmosphärischen Messungen wurden diese Untergrundmessungen regelmäßig durchgeführt und es zeigte sich, dass die Größe dieses erhöhten Untergrunds (siehe Abb. 6.1) zeitlich sehr stabil war. Umgerechnet entsprach sie mit einem 2σ -Fehler von etwa $0.9 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$ einer Konzentration von etwa $3.6 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$.

Die Verwendung von $^{32}\text{SO}_2$ anstatt von $^{34}\text{SO}_2$ führte auch hier zu keinen veränderten Befunden.

Während der nächtlichen atmosphärischen Messungen konnte bis auf wenige Ausnahmen das OH-Radikal nicht mehr detektiert werden, da seine Konzentration die instrumentelle Nachweisgrenze (siehe Kap. 8.2.4) von etwa $1.94 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$ unterschritt. Die dabei gemessene Höhe des Untergrunds ist der bei einer NO_2 -Zugabe identisch.

Anhand dieser experimentellen Ergebnisse können die folgenden Schlüsse gezogen werden: Die Bestimmung des Untergrunds für die Messungen des OH-Radikals erfolgte auf der Grundlage der diagnostischen Messungen mit NO_2 -Zugabe. Die Berücksichtigung der daraus bestimmten Untergrunderhöhung (siehe oben) führte allerdings im Vergleich zu der Nachweisgrenze für H_2SO_4 ($1.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$) zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze auf einen Wert von $1.94 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$. Die Wahl dieses Untergrunds ist mit den atmosphärischen Messungen sehr gut vereinbar. Würde man den aus den diagnostischen Nullluftmessungen bestimmten Untergrundwert zur Berechnung der atmosphärischen Konzentrationen verwenden, würde nachts dauerhaft eine Konzentration von $3.6 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3}$ gemessen werden. Diese recht unrealistische Annahme ist daher auch wegen des obigen Befunds zu verwerfen.

Der etwas kleinere Untergrundwert, der während der diagnostischen Messungen mit Nullluft aus Druckgasflaschen oder einem Nullluftgenerator mit angeschlossenen Reinigungsstufen gemessen wurde, konnte bisher nicht geklärt werden. Effekte wie veränderte Durchmischungen und Turbulenzen im Einlass sowie am RG1 des Instruments, Temperaturveränderungen und Änderungen der $[\text{H}_2\text{O}]$, konnten als Ursachen weitgehend ausgeschlossen werden. Desweiteren konnte eine leichte Abhängigkeit von der am RG1 zugegebenen SO_2 -Konzentration festgestellt werden, während eine Veränderung der NO_2 -Konzentration zu keinen Änderungen führte.

Eine mögliche Hypothese wäre die Anwesenheit einer Substanz X in der Atmosphäre, die mit „Verunreinigungen“ wie z.B. auch Radikale in der Ionenmolekülreaktion reagieren könnte, und damit zur Bildung von kleinsten H_2SO_4 Konzentrationen (etwa 18 ppq) führen könnte. Allerdings müßte dieser Prozeß auch in Anwesenheit einer sehr hohen NO_2 -Konzentration stattfinden können und während der gesamten Messzeit zu exakt demselben Wert führen.

6.1.2 Mögliche Querempfindlichkeiten durch die Strömungsrrohr-Beheizung

Wie in Kap. 4.5 erläutert wurde, war die Thermostatisierung des Strömungsrohrs notwendig, um bei hohen atmosphärischen Feuchten starke Ionenverluste in der Ionenmolekülreaktion

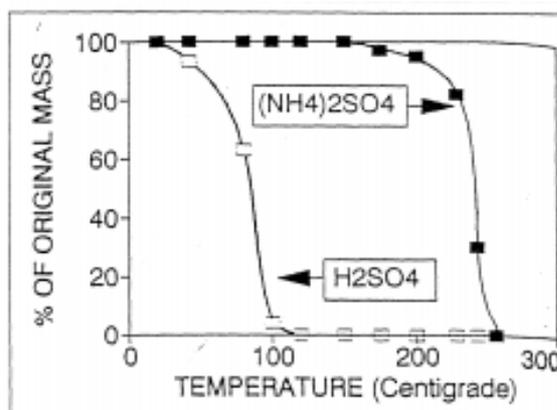


Abbildung 6.3: Verbleibende Massenfraktion von Aerosolpartikeln aus H₂SO₄ bzw. Ammoniumsulfat, als Funktion der Temperatur [Cla91].

zu vermeiden. Während im Mai noch auf die moderate Beheizung verzichtet wurde, erfolgten die Messungen im Oktober bei einer Strömungsrohrtemperatur von 32°C. Die atmosphärischen Luftmassen wurden daher während der Messungen im Strömungsrohr um etwa 25–30°C erwärmt. Auch bei einer moderaten Erwärmung besteht die Gefahr, dass sulfathaltige Aerosolpartikel zumindest teilweise verdampfen und dabei gasförmige H₂SO₄ freisetzen könnten. Damit könnte ULTRACIMS bei der Messung der H₂SO₄ eine Querempfindlichkeit aufweisen.

Eine ähnliche Problematik wurde bereits bei [Eis93b] vorgestellt. Dort wurde eine mögliche Querempfindlichkeit eines im Prinzip ähnlichen Instruments auf gasförmiges Ammoniumbisulfat vorgeschlagen. Würde diese Substanz mit den in der Ionenmolekülreaktion zugegebenen NO₃⁻-Ionen reagieren, so könnte ebenfalls HSO₄⁻ gebildet werden, welches vom HSO₄⁻, das aus der Reaktion mit atmosphärischer H₂SO₄ entstanden ist, ununterscheidbar wäre. Untersuchungen von [Eis02] zeigten jedoch, dass dieser Einfluss größtenteils vernachlässigbar ist.

Labormessungen von [Cla91] zeigten, dass trockene Aerosolpartikel aus H₂SO₄ bereits bei einer Temperatur von 40°C zu einem kleinen Teil verdampft sind, während Ammoniumsulfat-Aerosol erst ab Temperaturen von deutlich über 100°C nennenswert zu verdampfen beginnt (Abb. 6.3).

Bei der Interpretation dieser Daten ist zu beachten, dass der Dampfdruck reiner H₂SO₄ bei Raumtemperatur etwa 10⁻⁵ mbar beträgt. Bei 200 K ist der Wert bereits um etwa 8 Größenordnungen niedriger und bei H₂SO₄-H₂O-Gemischen sinkt der Dampfdruck abermals um mehrere Größenordnungen [Roe79, Kul90, Sei98b]. Daher sollte die Neigung zum Verdampfen von H₂SO₄ aus „feuchterem“ Aerosol, so wie es in der Atmosphäre üblicherweise vorkommt, sogar noch schwächer ausgeprägt sein.

Messungen von [Cur99a, Cur99b, Cur01a, Cur01b] zur Verdampfung von H₂SO₄-H₂O-Aerosol im Größenbereich von 70–555 nm zeigten ein ähnliches Bild. Allerdings konnte er bereits bei Temperaturen ab etwa 30°C erste Anzeichen einer Bildung von gasförmiger H₂SO₄ feststellen. Er argumentierte, dass diese deutlich niedrigeren Temperaturen zu erwarten waren, da er bei einem Strömungsrohrdruck von 40–50 mbar arbeitete und die Verdampfung von Aerosol daher früher einsetzte. Allerdings sollten kleinere Aerosolpartikel aufgrund des Kelvin-Effekts im Vergleich zu größeren Aerosolpartikeln leichter verdampfen (siehe auch [Cur99a]).

Aufgrund dieser Ergebnisse ist für die hier vorgestellten Messungen, die unter Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 32°C und einer Aufenthaltszeit im Strömungsrohr von etwa 1 s stattfanden, eine Interferenz durch verdampfendes sulfathaltiges Aerosol prinzipiell zwar möglich, aber eher unwahrscheinlich. Um derartige Effekte auszuschließen wurde der Einfluss einer Temperaturvariation des Strömungsrohrs untersucht. Eine dieser Untersuchungen fand abends etwa 30 Minuten nach Sonnenuntergang statt, um eine Beeinflussung der Untersuchung durch die Anwesenheit von atmosphärischer, gasförmiger H_2SO_4 auszuschließen. Während der etwa 3-stündigen Untersuchungen (hier nicht gezeigt) betrug die relative Feuchte 100% und die absolute Feuchte lag im Bereich von 12000 ppm. Die Partikelkonzentration, hauptsächlich im Größenbereich von etwa 18–104 nm, betrug etwa 2000cm^{-3} . Im Vergleich zu den im Kap. 8 diskutierten Messungen war die Aerosolbelastung bei dieser diagnostischen Untersuchung deutlich höher. Die Temperatur des Strömungsrohrs wurde bei diesen diagnostischen Untersuchungen im Bereich von $9\text{--}49^{\circ}\text{C}$ variiert. Selbst bei der höchsten Temperatur konnten keinerlei Effekte, die auf Verdampfen von Aerosol zurückführbar wären, detektiert werden. Auch in weiteren Untersuchungen während der atmosphärischen Messungen konnten keine Effekte dieser Art festgestellt werden. Gleiches gilt für Temperaturvariationen des Strömungsrohrs, die während der Kalibrationen eingestellt wurden.

Um dennoch ein nicht völlig auszuschließendes Verdampfen von Aerosol zu minimieren, wurde die Strömungsrohrtemperatur so klein wie möglich gewählt, so dass die Messungen auch bei sehr hohen atmosphärischen Feuchten noch möglich waren.

Die Messungen des OH-Radikals sollten von einem möglichen Verdampfen von Aerosolen weitgehend unabhängig sein. Allerdings ist bekannt, dass der thermische Zerfall von Substanzen wie z.B. PAN (Peroxiacethylnitrat $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$), oder PNA (Peroxisalpersäure HO_2NO_2) unter anderem auch zur Bildung von HO_2 führt [Can92, Can93a, Has91, Rei97]. Wie bereits in [Han99] diskutiert konnte theoretisch abgeleitet und empirisch bestimmt werden, dass dieser Bildungsprozess unter den gegebenen Messbedingungen zu vernachlässigen ist. In den oben besprochenen, empirischen Untersuchungen wurde auch beim OH-Radikal kein temperaturabhängiger Effekt detektiert.

6.1.3 Querempfindlichkeiten durch atmosphärisches HO_2 , NO und O_3

In der Atmosphäre besteht insbesondere zwischen den Radikalen OH, HO_2 und RO_2 ein sehr schnelles Fließgleichgewicht, das sich nach Störungen auf einer Zeitskala von etwa 1 Minute erneut einstellt (siehe Kap. 2). Hierbei liegt das typische Verhältnis von HO_2 und OH in der unteren Troposphäre bei Werten von 10 bis 1000. Werden nun die Luftmassen zur quantitativen Analyse in das dunkle Strömungsrohr gesaugt, so wird dieses Gleichgewicht gestört, da einerseits die OH-Produktion durch Ozonphotolyse unterbunden wird und andererseits das atmosphärische OH durch das zugegebene SO_2 innerhalb von wenigen 10 ms in H_2SO_4 konvertiert wird. Sind nun hohe atmosphärische $[\text{HO}_2]$, $[\text{NO}]$ oder $[\text{O}_3]$ vorhanden, so wird über die Reaktion von HO_2 mit NO oder mit O_3 OH gebildet, welches anschließend mit SO_2 reagiert und damit zu einer zusätzlichen Bildung von H_2SO_4 führt. Zur Minimierung des Einflusses von Prozessen dieser Art erfolgte daher die Zugabe von SO_2 unmittelbar nach dem Eintritt der Luftmassen in das Strömungsrohr. Nach einer Reaktionszeit von etwa 100 ms wurde durch einen zweiten Gaseinlass (RG2) NO_2 hinzugegeben, welches zum einen die $[\text{HO}_2]$ sehr effizient reduziert und zum anderen mit noch vorhandenem bzw. entstandenem OH reagiert und damit die Bildung von H_2SO_4 stark diskriminiert.

Unter der Annahme von atmosphärischen $[\text{HO}_2]$, $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]$ und $[\text{O}_3]$ von 10, 25, 100 ppt

bzw. 55 ppb sowie einer $[\text{OH}]$ von $6 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3}$, wurde in Kap. 4.2 (Abb. 4.3) der Einfluss obiger Prozesse in einer Simulationsrechnung zu etwa 1% bestimmt. Reaktionen mit atmosphärischen $[\text{CO}]$ und $[\text{CH}_4]$ trugen daran mit einem Anteil von etwa 0.4% bei.

Unter höheren NO_X -Konzentrationen können die Effekte bereits deutlichere Ausmaße annehmen. Eine theoretische $[\text{NO}]$ und $[\text{NO}_2]$ von 100 bzw. 400 ppt würde dagegen zu einer zusätzlichen H_2SO_4 -Bildung von etwa 2% und zu einer Überschätzung des OH-Radikals um den gleichen Wert führen. Bei Konzentrationen von 500 bzw. 2000 ppt wäre dagegen bereits eine Korrektur von etwa 16% notwendig.

Selbst unter diesen Bedingungen wären nach wie vor präzise Messungen mit ULTRACIMS möglich, sofern die oben genannten Zusatzdaten vorlägen, um die genannten Korrekturen durchführen zu können.

Entgegen der ursprünglichen Planung musste allerdings auf den Einbau eines zweiten Gasinlasses (RG2) aufgrund der sehr beengten Verhältnisse im Einlassbereich verzichtet werden. Dieser sollte etwa 5 cm hinter dem RG1 eingebaut werden, um etwa 100 ms nach dem Beginn der OH-Konversion durch Zugabe des Quenchers NO_2 die weitere Bildung von OH zu unterbinden. Um den Einfluss obiger Prozesse zumindest teilweise zu reduzieren, wurde daher die Dimensionierung des Gebläseinlasses sowie des Strömungsrohrs zwischen der Reaktion mit SO_2 und dem Beginn der Ionenmolekülreaktion bereits so kurz wie möglich gewählt (37 cm). Dennoch betrug die daraus resultierende Transportzeit während der Okt.01-Test-Kampagne etwa 1.07s. Unter dieser etwa 10-fachen Erhöhung der Laufzeit können sich allerdings die oben genannten Prozesse deutlich stärker auswirken.

Zur Bestimmung des Einflusses möglicher Unsicherheiten während der beiden Messtage am 05. und 06.10.01 wurden Messdaten herangezogen und Abschätzungen durchgeführt, die im Folgenden erläutert werden.

Leider liegen zur Zeit die vom Umweltbundesamt gemessenen $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]$ und $[\text{NO}_Y]$ noch nicht vor. Aus der Analyse von Zusatzdaten (siehe Abbildungen 8.5, 8.6, 8.7 in Kap. 8) wie z.B. von SO_2 und HNO_3 kann der Versuch unternommen werden für die gemessenen Luftmassen zumindest eine Abschätzung des Grades der „Luftreinheit“ und damit der $[\text{NO}]$ abzuschätzen. Wie in Kap. 8.2.1 diskutiert wird, stammten die Luftmassen an einem der beiden Messtage vorherrschend aus der freien Troposphäre, während der Einfluss von bodennaher Luft am darauf folgenden Tag dominierte. An beiden Tagen, also auch an dem Tag, als Luftmassen aus Bodennähe vorherrschten, wurden mittlere $[\text{SO}_2]$ von nur etwa 10 ppt gemessen. Diesem Wert waren lediglich einige zeitlich kurze (≤ 10 Minuten) Strukturen mit SO_2 -Konzentrationen bis zu 100 ppt überlagert (siehe Abb. 8.13).

Anhand der Spektren, die mit einem zweiten CIMS-Instrument gemessen wurden, das zur Messung von SO_2 eingesetzt wurde, konnte eine Abschätzung über die maximale $[\text{NO}_2]$ vorgenommen werden [Han01]. Für den 05.10.01 wurde eine Obergrenze von etwa 130 ppt und für den darauf folgenden Tag eine Obergrenze von 160 ppt bestimmt. In einer Abschätzung kann daher von einer $[\text{NO}]$ von etwa 40 ppt bzw. von 33 ppt am zweiten Tag ausgegangen werden. Aus den Messungen der $[\text{O}_3]$ an beiden Tagen (siehe Abbildungen 8.5, 8.6) wurde ein mittleres Volumenmischungsverhältnis von 55 bzw. 46 ppb bestimmt.

Die $[\text{HO}_2]$ wurde grob auf Werte von 5–20 ppt geschätzt. Zumindest eine grobe Skalierung des Tagesgangs sollte über die gemessene $[\text{OH}]$ bzw. die berechnete OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse (siehe Kap. 8.2.3) abgeschätzt werden können.

Anhand dieser Daten erfolgte nun eine zeitaufgelöste Berechnung der gebildeten $[\text{H}_2\text{SO}_4]$

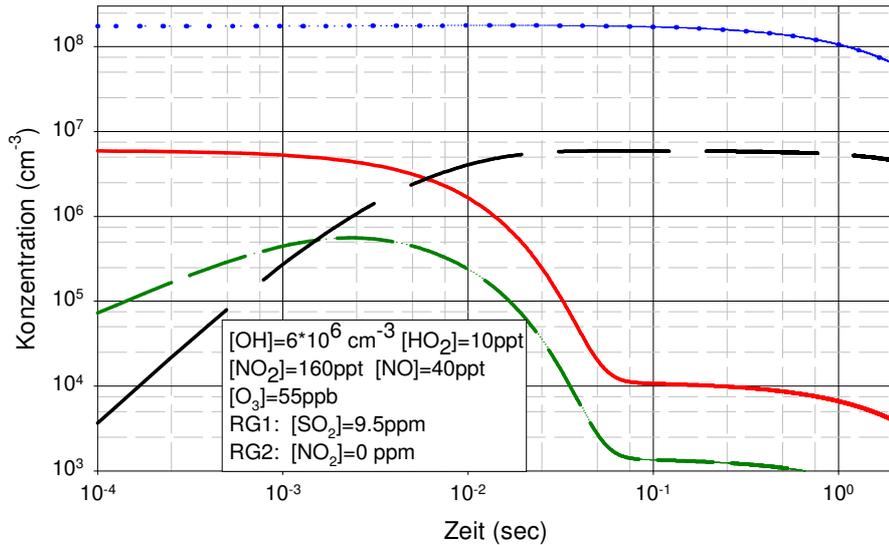


Abbildung 6.4: Simulation der Chemie im Strömungsrohr des Instruments. Die angenommene $[\text{NO}_X]$ entspricht der am 06.10. zu erwartenden Maximalkonzentration. Weiteres siehe Text.

(lang-gestrichelte Kurve). Dazu wurde obige Simulation mit folgenden Konzentrationen initialisiert: $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ OH (durchgezogene Kurve), 20 ppt HO_2 (gepunktet), 160 ppt NO_2 , 40 ppt NO, 55 ppb O_3 , 120 ppb CO, sowie 1.75 ppm CH_4 . Die berechneten Konzentrationen sind in der Abb. 6.4 gegen die Zeit aufgetragen. Nach einer Transportzeit von insgesamt 1.07 s beginnt die Ionenmolekülreaktion. Ab diesem Zeitpunkt ist eine weitere Bildung von H_2SO_4 aufgrund der nun hohen $[\text{NO}_2]$ (etwa 346 ppm) im Strömungsrohr unterbunden. (Dies wurde in der Abbildung nicht berücksichtigt.)

Im Vergleich dazu wurde die Situation unter noch „sauberen“ atmosphärischen Bedingungen untersucht. Bei sonst unveränderten Parametern wurden in dieser Berechnung lediglich die Konzentrationen von NO und NO_2 auf null gesetzt.

In beiden Fällen ist die Konversion des atmosphärischen OH-Radikals nach etwa 30 ms praktisch vollständig abgeschlossen. Unter Berücksichtigung von Wandverlusten hat sich im Fall der Abwesenheit von NO_X nach einer Zeit von 100 ms aus der anfänglichen $[\text{OH}]$ von $6.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eine $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ von $5.85 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ gebildet. Im Vergleich dazu beträgt die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ bei der oben erläuterten $[\text{NO}_X]$ von 200 ppt bereits $6.03 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Das bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt aus dem gegenüber der $[\text{OH}]$ wesentlich größerem „ HO_2 -Reservoir“ bereits durch die Reaktion mit NO OH-Radikale gebildet wurden, die im Weiteren ebenfalls zu H_2SO_4 reagieren. Während die Abweichungen zwischen diesen beiden unterschiedlichen NO_X -Bedingungen zu diesem Zeitpunkt nur etwa 3% betragen, ergibt sich nach einer Verweildauer von 1.07 s im Strömungsrohr ein völlig anderes Bild. Neben den deutlich sichtbaren Auswirkungen der jeweiligen Wandverluste beträgt die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ im Fall ohne NO_X nur noch $4.93 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$, während in der Anwesenheit von NO_X bzw. NO bereits eine deutlich Zunahme auf $6.28 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ stattgefunden hat. Dieser dramatische Anstieg der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ würde daher unter diesen Bedingungen mit dem im Okt.01 verwendeten Aufbau mitgemessen werden und damit zu einer Überschätzung der $[\text{OH}]$ um etwa 21% führen¹. Dies wäre der maximal zu

¹Geht man dagegen nur von einer $[\text{HO}_2]$ von 10 ppt aus, so würde die Überschätzung nur 8% betragen.

erwartende Fehler. Geht man dagegen von einem etwas realistischeren Fall aus, und berücksichtigt dass die oben abgeschätzten Konzentrationen von NO und NO₂ als Obergrenze bestimmt wurden, so kann von einer Abweichung von etwa 9% ausgegangen werden. Von diesem Wert ausgehend wäre dann mit einem Fehler von etwa ±10% sowohl die völlige Abwesenheit von NO als auch obige NO-Maximalkonzentration vereinbar.

Sobald diese noch ausstehenden NO- und NO₂-Daten vorliegen, können die gemessenen OH-Konzentrationen mit der oben beschriebenen Simulationsberechnung - sofern notwendig - weitgehend korrigiert werden. Aufgrund der fehlenden HO₂-Messungen müßte dazu anhand der gemessenen [OH] ein HO₂-Tagesgang grob abgeschätzt werden. Selbst Unsicherheiten von einem Faktor ±2 in der so geschätzten [HO₂] würden bei einer kleinen [NO] nur zu relativ kleinen Fehlern führen. Unsicherheiten von dieser Art werden bei der Fehlerdiskussion in Kap. 8.2.4 berücksichtigt.

Wie in Kap. 7.3 gezeigt wird, sind Unsicherheiten in der Kalibration des Instruments, die durch die nur unzureichend bekannte NO_X-Konzentration in der Kalibrationsluft ausgelöst wurden, aufgrund der kleinen [HO₂] völlig vernachlässigbar.

6.2 RO_XMAS-Diagnostik

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über mögliche Querempfindlichkeiten des Messinstruments RO_XMAS gegeben. Nach einer kurzen Zusammenfassung von bereits bei [Han99, Han02b] beschriebenen Einflüssen einer Reihe von prinzipiell möglichen Querempfindlichkeiten wird ein weiterer Prozess vorgestellt, der in dieser Form bisher noch nicht beobachtet wurde.

6.2.1 Bereits untersuchte mögliche Querempfindlichkeiten

Zur Untersuchung welche Querempfindlichkeiten im Strömungsreaktor des RO_XMAS auftreten, und zu welchen Auswirkungen diese führen können, ist es wichtig zwischen der Lebensdauer eines einzelnen OH- oder HO₂-Moleküls und der der HO_X-Population zu unterscheiden. Aufgrund der hohen [SO₂] und [NO] im Strömungsrohr von etwa 10¹⁵ bzw. 10¹³ cm⁻³ beträgt die Lebensdauer ersterer nur wenige Millisekunden, während die Lebensdauer der HO_X-Population τ_{HO_X} aufgrund der chemischen Verstärkung Werte von knapp 100 ms annimmt. Für eine detaillierte Diskussion von τ_{HO_X} unter verschiedenen Reaktionsgaskonzentrationen und unterschiedlich großen Verstärkungsfaktoren sei auf [Han99] verwiesen.

Ebenso wurden bereits eine ganze Reihe von möglichen Querempfindlichkeiten von [Han99, Han02b] untersucht bzw. abgeschätzt, die hier ebenfalls nicht mehr erläutert werden. Um dem Leser jedoch einen kurzen Eindruck zu geben, welche Prozesse bereits untersucht wurden, werden im Folgenden die wichtigsten Prozesse kurz aufgelistet, die zu einer Querempfindlichkeit führen könnten:

- Atmosphärische Konzentrationen von Substanzen wie z.B. CO, CH₄, H₂O₂, Isopren, etc. führen aufgrund der hohen Reaktionsgaskonzentrationen sowie der Verdünnung im Strömungsrohr des RO_XMAS zu vernachlässigbaren Fehlern.
- Reaktion von HO₂ oder OH mit NO₂. Letzteres kann dabei aus 3 Quellen stammen: Bildung im Verstärkungsmechanismus, d.h. die [NO₂] ist gleich der [H₂SO₄]. Reaktion

von atmosphärischem Ozon mit dem Reaktionsgas NO das zur Bildung von NO_2 führt und drittens die um einen Faktor von etwa 27 verdünnte atmosphärische $[\text{NO}_2]$. Lediglich der letzte Prozess könnte bei Konzentrationen oberhalb von etwa 20 ppb zu einer Querempfindlichkeit beitragen, die aber in der Konversionsberechnung berücksichtigt werden könnte. Wird dagegen, wie in Kap. 5.2 eine höhere Reaktionsgaskonzentration bei gleichem Verstärkungsfaktor benutzt, so ist der Einfluss auch bei einer höheren $[\text{NO}_2]$ vernachlässigbar.

- Radikalselbstreaktionen der Radikale OH, HO_2 und RO_2 führen selbst unter hohen atmosphärischen Konzentrationen zu vernachlässigbaren Effekten.
- Thermischer Zerfall von PAN (Peroxiacethylnitrat $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$) oder PNA (Peroxisalpetersäure HO_2NO_2), der zur Bildung von Peroxiradikalen führen kann. Höhere Konzentrationen beider Substanzen könnten besonders in kalten Regionen der mittleren und oberen Troposphäre auftreten und zu einer Querempfindlichkeit führen. Selbst eine $[\text{PAN}]$ im Bereich von einigen ppb sollte zu keinen messbaren Querempfindlichkeiten führen.

Dennoch wurden während beider Kampagnen diagnostische Untersuchungen vorgenommen, um eine evtl. doch mögliche Querempfindlichkeit zu detektieren bzw. auszuschließen. Dazu wurde das Reaktionsgas SO_2 nicht zusammen mit dem NO durch den Reaktionsgaseinlass RG1, sondern durch einen zusätzlichen Gaseinlass ARG, der sich 16 cm hinter RG1 befindet, eingelassen. Zwischen RG1 und ARG werden somit Peroxiradikale zu HONO konvertiert. Peroxiradikale, die durch thermischen Zerfall auch nach dem Passieren vom ARG entstehen könnten, könnten mit dem nun gleichzeitig anwesenden NO und SO_2 reagieren und H_2SO_4 bilden. - Während der Messungen wurde zu keinem Zeitpunkt ein Hinweis auf einen thermischen Zerfall von PAN oder PNA gefunden.

- Wandverluste der Radikale sowie von SO_3 und H_2SO_4 . Diese können in diagnostischen Untersuchungen gut quantifiziert werden.
- H_2SO_4 und H_2O können durch binäre Nukleation insbesondere nach einer längeren Betriebszeit, d.h. auf einer Zeitskala von vielen Stunden, einen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Film an der Innenwand des Strömungsrohr bilden. Effekte einer evtl. von diesem Film verdampfenden H_2SO_4 konnten durch Untergrundmessungen während beider Kampagnen ausgeschlossen werden. Lediglich im Labor konnte dieser Effekt durch eine abrupte Temperaturerhöhung des Strömungsrohrs um etwa 70°C gezielt als kurzer Puls von wenigen Minuten „sichtbar“ gemacht werden. Anschließend war die Wand des Strömungsrohr wieder „sauber“ und es konnte sich allmählich ein neuer Film aufbauen.
- Reaktion von SO_3 mit atmosphärischem NH_3 kann selbst unter einer hohen $[\text{NH}_3]$ vernachlässigt werden.

6.2.2 Querempfindlichkeit durch Ausgasung aus Teflonleitungen

Während diagnostischer Untersuchungen, in denen Möglichkeiten einer Automatisierung und einer Empfindlichkeitssteigerung des RO_XMAS -Instruments erprobt wurden, wurde ein bisher noch unbeobachteter Effekt festgestellt: eine leichte Erhöhung des Untergrunds - allerdings nur während des O_2 -Puffergasmodus. Dieser Effekt wurde bei Untersuchungen mit der vor dem Instrument plazierten, noch ausgeschalteten, Kalibrationsquelle detektiert. Die maximale, in allen Experimenten je detektierte, Größe dieses Untergrunds lässt sich durch ein

Zählratenverhältnis von etwa $2.8 \cdot 10^{-3}$ darstellen. Der typische instrumentelle Untergrund des Massenspektrometers, der sich vorwiegend aus dem elektronischen Rauschen der Detektorelektronik zusammensetzt, betrug dagegen bei diesen Untersuchungen etwa $0.8-1 \cdot 10^{-3}$. Damit nahm das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (signal to noise) im „schlimmsten“ Fall lediglich einen Wert von 3.4 an; unter typischen Bedingungen betrug diese Größe etwa 2.2. Würde man dieses Signal einem atmosphärischen Peroxiradikal zuschreiben, so würde seine Konzentration etwa 1.1 ppt entsprechen. Eine Fragmentierung einer derart „kleinen“ Linie, bzw. genauer einer Ionenzählrate, ist leider mit dem Massenspektrometer (siehe Kap. 4.4) nicht möglich. Mögliche Auswirkungen auf atmosphärische Messungen sind damit tagsüber bei mittleren Peroxiradikal-Konzentrationen völlig vernachlässigbar. Lediglich nachts, bei Konzentrationen im Bereich weniger ppt, könnte dieser Effekt zu einer fehlerhaften Konzentrationsbestimmung führen. Um aber auch diese Möglichkeit auszuschließen wurden eine ganze Reihe von diagnostischen Untersuchungen im Labor durchgeführt, in denen die Abhängigkeit des Effektes von einer Reihe von Parametern untersucht wurde. An dieser Stelle sollen jedoch nur die wichtigsten Untersuchungsergebnisse kurz vorgestellt werden. In diesen konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt lediglich dann auftrat, wenn folgende Bedingungen im Strömungsrohr simultan erfüllt waren:

- O₂-Puffergas im Messmodus, d.h. keine Untergrundmessung
- ausreichend hohe [NO] (10^{13}cm^{-3}) UND [SO₂] (10^{15}cm^{-3}) um einen Verstärkungsmechanismus aufzubauen.
- ausreichend hohe [H₂O] um H₂SO₄ bilden zu können
- Teflonleitung oder Tefloninlets im Strömungsrohr (PFA oder PTFE)

Abb. 6.5 zeigt die Ergebnisse einer Untersuchung in der die Konzentrationen von NO und SO₂ variiert wurden. Aufgetragen ist das untergrundkorrigierte, d.h. vom instrumentellen Rauschen befreite, Zählratenverhältnis gegen den angepassten Verstärkungsfaktor, der im Folgenden kurz erläutert wird. Je nach Wahl der [NO] und [SO₂] traten dabei Verstärkungsfaktoren (siehe Kap. 3.3 Gl. 3.10) von 5–48 auf. Bei der Verwendung eines sehr kleinen Verstärkungsfaktors ($VF < 6$) sollte die Konversion bereits nach wenigen 100 ms abgeschlossen sein, während insbesondere bei Verstärkungen größer als etwa 29 die durch die Transportzeit definierte maximale Reaktionszeit (1.2 s) nicht mehr ausreichte. Um in diesen beiden Fällen dennoch ein vergleichbares Maß für die Verstärkung zu erhalten, wurde mit der oben beschriebenen Simulationsberechnung (siehe Kap. 5.2), das auch Wandverluste berücksichtigt, der jeweilige effektive Verstärkungsfaktor am Ende der Reaktionszeit berechnet und auf der Abszisse aufgetragen. Dies soll an einem Beispiel verständlich gemacht werden. Beträgt der Verstärkungsfaktor etwa 5, so nimmt der angepasste Verstärkungsfaktor jedoch aufgrund von Wandverlusten insbesondere der H₂SO₄ nach den besagten 100 ms einen Wert von etwa 3.7 an. Im Falle eines Verstärkungsfaktors von 48 beträgt der angepasste Verstärkungsfaktor etwa 28. Unter dieser Bedingung kann die Verstärkung aufgrund der zu kurzen Reaktionszeit nicht abgeschlossen werden; Wandverluste spielen in diesem Fall dagegen eher eine untergeordnete Rolle.

Die Dreiecke stehen für Daten gleicher [SO₂] und variabler [NO], während die mit Quadraten gekennzeichneten Daten den umgekehrten Fall darstellen. Der einzelne als Raute markierte Punkt wurde unter den typischen Betriebsbedingungen des RO_XMAS zur Messung atmosphärischer Peroxiradikale gewonnen. Daten mit Verstärkungsfaktoren unter 5 wurden

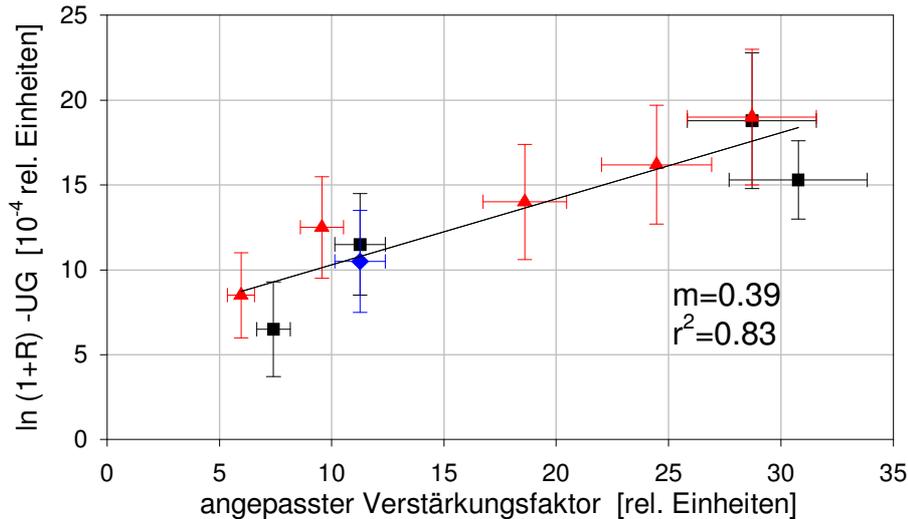


Abbildung 6.5: Abhängigkeit einer beobachteten Querempfindlichkeit von der Variation der $[\text{SO}_2]$ und $[\text{NO}]$ im Strömungsrohr des RO_XMAS . Aufgetragen ist das untergrundbereinigte Zählratenverhältnis gegen den im Text näher erläuterten, angepassten Verstärkungsfaktor. Dreiecke stehen für Daten mit konstanter $[\text{SO}_2]$ und variabler $[\text{NO}]$. Bei den Quadraten verhält es sich umgekehrt. Die „Standardeinstellung“ des RO_XMAS ist als Raute markiert. Im Gegensatz zu einer Steigung von 1, die man bei Peroxiradikalen erwarten würde, wurde ein Wert von etwa 0.4 gefunden. Weiteres im Text.

aufgrund ihrer unzureichenden Signifikanz nicht gezeigt. Zumindest im Verstärkungsbereich von etwa 10–30 zeigt sich ein relativ linearer Zusammenhang, der zu einer Steigung von 0.39 führt. Würde der hier zu diskutierende Effekt durch ein „einfaches“ Peroxiradikal entstehen, so sollte man eine Ursprungsgerade mit der Steigung 1 erwarten. Desweiteren ist auch zu erkennen, dass die beobachtete Geradensteigung nur vom Verstärkungsfaktor und nicht von einem der beiden variierten Parameter ($[\text{SO}_2]$ bzw. $[\text{NO}]$) abhängig ist.

Eine Verlängerung des Strömungsrohrs um 45 bzw. 70 cm führte zu einer Vergrößerung des Signals von etwa 75 bzw. 225%. Diese Verlängerung der möglichen Reaktionszeit von etwa 1.1 s auf etwa 1.7 bzw. 2.2 s zeigte, dass der hier stattfindende Prozess nach einer Reaktionszeit von etwa 1 s nicht von alleine zum Stillstand kommt. Eine Messung im Untergrundmessmodus mit dem so verlängerten Aufbau wies keinen Effekt auf.

Eine Variation des O_2 -Anteils im Strömungsrohr ist in der Abb. 6.6 zu sehen. Aufgetragen ist das untergrundbereinigte Zählratenverhältnis gegen den O_2 -Anteil im Strömungsrohr. Typische O_2 -Anteile im Strömungsrohr des RO_XMAS liegen je nach Puffergas im Bereich von etwa 2 bzw. 72%. Klar zu erkennen ist, dass der Effekt bei höheren Sauerstoffanteilen stärker ausgeprägt ist als bei kleinen. Erwähnt werden sollte noch der zweite Datenpunkt von links, der im N_2 -Puffergasmodus aufgenommen wurde. Angesichts eines in diesem Fall vorliegenden signal to noise Verhältnisses von lediglich 1.5 (dies würde einer atmosphärischen Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 0.5 ppt entsprechen) konnte die Frage nicht abschließend geklärt werden, ob obiger Effekt auch im N_2 -Puffergasmodus auftreten kann.

Eine Reduzierung der $[\text{H}_2\text{O}]$ im Strömungsrohr um einen Faktor 8 reduzierte das Signal um etwa 40% und in der völligen Abwesenheit von H_2O wurde der Effekt gar nicht mehr

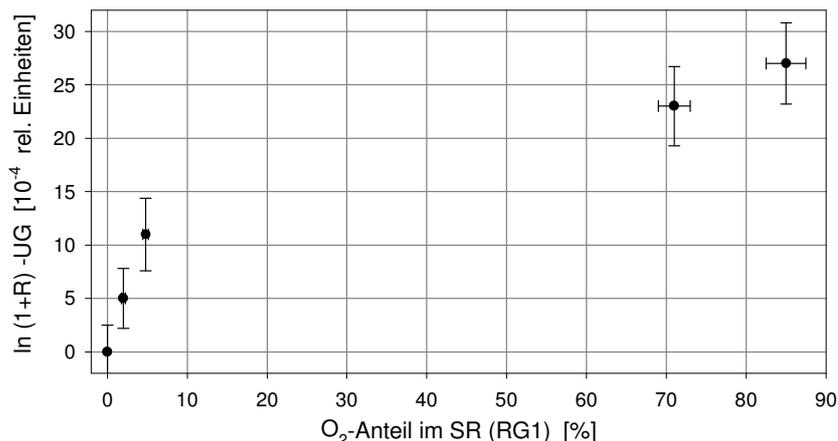


Abbildung 6.6: O₂-Abhängigkeit der beobachteten Querempfindlichkeit: aufgetragen ist das untergrundbereinigte Zählratenverhältnis gegen den O₂-Anteil im Strömungsrohr. Bei höherem O₂-Anteil ist der Effekt bereits mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 3.2 zu erkennen. Weiteres im Text.

detektiert.

Die Zugabe von NO₂ in RG1, d.h. zusammen mit dem NO und SO₂, unterdrückte das Signal ebenfalls vollständig.

Durch Substitution des zur Konversion eingesetzten ³²SO₂ durch ³⁴SO₂ trat der Effekt um 2 Masseneinheiten versetzt auf.

Untersuchungen von [Han99] zeigten im O₂-Puffergasmodus in einigen Fällen ebenfalls eine Untergrunderhöhung, die aber nur sehr selten auftrat und von der verwendeten O₂-Druckgasflasche abhing. Wurde eine andere Flasche vom gleichen Hersteller mit den gleichen Zertifizierungen benutzt, so trat dieser reproduzierbare Effekt nicht auf. Vermutet wurde damals eine Kontamination einiger Flaschen mit einer Substanz, die mit dem chemischen Verstärker interferieren könnte. Ein möglicher Kandidat war Terachlorethylen, das von der Firma Messer Griesheim zur Reinigung von verschmutzten Ventilen verwendet wurde. Neuere Untersuchungen zeigten aber keinerlei Einfluss dieser Substanz auf RO_XMAS. Selbst Konzentrationen im Bereich von einigen 100 ppm zeigten keinerlei Auswirkungen.

Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass eine unbekannte Substanz in den Verstärkungsmechanismus eingreift und definitiv H₂SO₄ bilden kann. Allerdings findet dieser Prozess auf einer deutlich langsameren Zeitskala statt. Es zeigte sich zwar eine lineare Abhängigkeit vom Verstärkungsfaktor, jedoch nur mit einem um 60% reduzierten Anstieg. Würde die unbekannte Substanz wie ein Peroxiradikal in den Verstärkungsmechanismus eingreifen, so würde dies nur mit einer HO₂-Recyclingeffizienz von etwa 40% geschehen. Durch die Experimente mit der Zugabe von NO oder NO₂ konnte eine weitere Information gewonnen werden: entweder reagiert die Substanz mit diesen (NO oder NO₂), oder es wird lediglich das OH, das in weiteren Reaktionsschritten evtl. gebildet wird, gequenchet.

Als Ursache für den oben erläuterten Effekt wurde eine durch Halogenchemie ausgelöste oder katalysierte Querempfindlichkeit auf den Verstärkungsmechanismus des RO_XMAS vermutet.

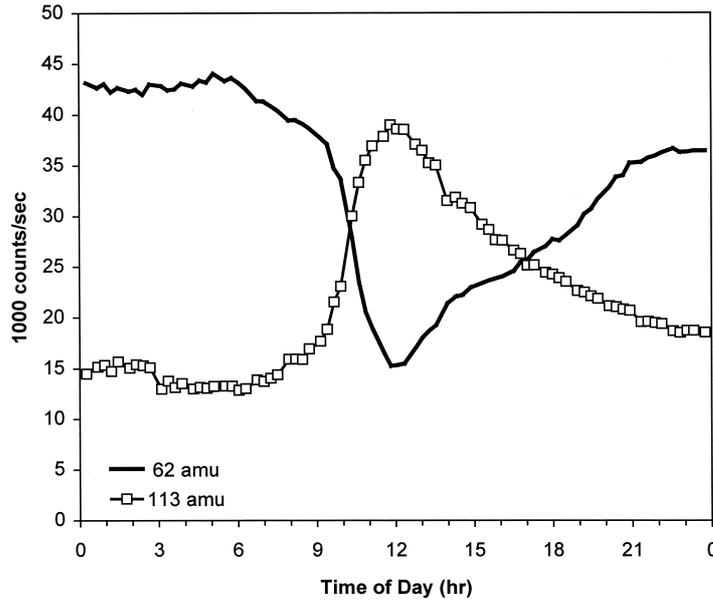


Abbildung 6.7: Zeitreihe einer von [Ber00] beobachteten Interferenz. Aufgetragen ist die Ionenzählrate in der Einheit Ereignisse pro Sekunde gegen die Zeit. Eine deutliche Antikorrelation der NO_3^- -Ionen mit der um ein Proton reduzierten Substanz Trifluoressigsäure (TFA^-) ist ersichtlich. Weiteres im Text. (aus [Ber00])

Von [Ber00] ist bekannt, dass PFA-Leitungen Trifluoressigsäure (CF_3COOH , TFA) ausgasen. Diese Substanz weist eine ausreichend hohe Gasphasensäurestärke auf, so dass sie mit den NO_3^- -Ionen über einen Protonenaustausch reagieren kann. [Ber00] konnte zeigen, dass die Ausgasung von TFA eine starke Temperatur- und Sonnenlichtabhängigkeit aufweist. Abb. 6.7 zeigt die relative Zählrate von NO_3^- und der um ein Proton reduzierten TFA^- gegen die Zeit. Deutlich zu sehen ist, dass im Fall des TFA^- ein Maximum gegen Mittag erreicht wurde, das mit den Maxima der Sonnenbestrahlung und der Temperatur korreliert ist (im Bild nicht gezeigt). Das gemessene Signal der TFA^- -Ionen ist bereits so stark, dass es mit der Zählrate des NO_3^- -Ions „konkurrieren“ kann. Dies lässt auf eine relativ hohe Ausgasungsraten von TFA aus den Teflonleitungen schließen.

Daher wurde vermutet, dass eine Substanz aus den verwendeten Teflonleitungen ausgast und obigen Effekt hervorruft. Allerdings zeigte der Einbau eines Tefloninlets im Strömungsröhr keinen veränderten Effekt, während das Spülen der Teflonleitungen mit hohen Flüssen über einen Zeitraum von mind. 6 Stunden eine deutliche Verbesserung brachte. Sie brachte die obigen Effekte völlig zum Erliegen bzw. drückte sie unter die Nachweisgrenze.

Die systematische und relativ aufwendige Ersetzung aller Teflonleitungen durch Edelstahlleitungen führte letztendlich zum erhofften Ziel, dass obiger Effekt zu keinem Zeitpunkt mehr auftrat. Damit konnte der Mechanismus dieses Effekts zwar nicht geklärt werden, doch führte der Effekt nach dem Umbau auf Edelstahlleitungen offensichtlich nicht mehr zu Querempfindlichkeiten.

Kapitel 7

Kalibrationen von OH, HO₂, RO₂ und H₂SO₄

Wie bereits in Kap. 3 beschrieben wurde, lässt sich die absolute Konzentration eines atmosphärischen Spurengases mittels IMR-MS berechnen. Dazu ist es allerdings notwendig, eine Reihe von Parametern zu kennen wie z.B. Verluste im Einlassbereich, die Konversion bzw. Verstärkung der nachzuweisenden Substanzen, die Transmission durch die einzelnen Abschnitte des Strömungsrohrs, die Ionenmolekülreaktionszeit sowie die Ionenmolekülreaktionskonstante. Eine absolute Kalibration bietet daher neben einer deutlichen Verbesserung der absolute Genauigkeit des Instruments auch die Möglichkeit, zu überprüfen, ob das komplette System vollständig charakterisiert und verstanden wurde.

Wie im Folgenden diskutiert wird, wurden daher sowohl für das RO_XMAS- als auch das ULTRACIMS absolute Kalibrationen durchgeführt.

Aufbauend auf den Ergebnissen von [Asc94, Sch95] wurde bereits von [Rei97, Han99] eine auf dem Prinzip der Ozonaktinometrie basierende Kalibrationsquelle für das RO_XMAS-Instrument entwickelt. Durch Messung des absoluten Photonенflusses mittels einer kalibrierten Photodiode konnte [Rei00] die Kalibrationsquelle so modifizieren, dass das RO_XMAS-Instrument erstmals bei relativ hohen Feuchten, wie sie typischerweise in der unteren Troposphäre anzutreffen sind, im Labor kalibriert werden konnte [Han02b, Uec01, Uec02]. Desweiteren konnten durch diesen verbesserten Aufbau die bisherigen Unsicherheiten in der Bestimmung der Peroxiradikalkonzentration verringert werden. Auf diesen Grundlagen aufbauend konnte nun in dieser Arbeit sowohl die Charakterisierung dieser Kalibrationsquelle erweitert, als auch erste Kalibrationen mit diagnostischen Untersuchungen unter Feldmessbedingungen durchgeführt werden.

Zur Kalibration des ULTRACIMS konnten beide Kalibrationsquellen eingesetzt werden. Allerdings mussten sie dabei modifiziert werden, damit sie unter den veränderten Anforderungen betrieben werden konnten. Zu diesen zählen z.B. ein um ungefähr einen Faktor 15 höherer Kalibrationsgasfluss sowie um etwa 2–3 Größenordnung kleinere Konzentrationen der zu kalibrierenden Substanzen.

Abweichend von der bisherigen Struktur dieser Arbeit wird in diesem Kapitel zuerst die Kalibration für das RO_XMAS-Instrument erläutert. Auf diesen Grundlagen aufbauend wird dann die Kalibration des ULTRACIMS-Instruments vorgestellt.

7.1 Theorie

7.1.1 Wasserdampfphotolyse und Ozonaktinometrie

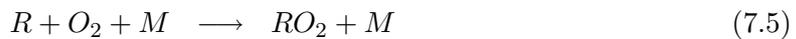
Ein definiertes Wasserdampf-Luftgemisch wird in ein Strömungsrohr aus Quarzglas (Suprasil) eingelassen. Durch Wasserdampfphotolyse bei 184.9 nm werden nach Gl. 7.1 ein OH-Radikal und ein H-Atom erzeugt. Letzteres reagiert unmittelbar mit dem vorhandenen Sauerstoff zu HO₂. Aus einem Wasserdampfmolekül wird damit bei einer Quantenausbeute von jeweils $\Phi=1.0$ genau ein OH und ein HO₂ produziert [Asc94] [sowie darin enthaltene Referenzen].



Möchte man diese Radikalverteilung verändern, kann z.B. durch die Zugabe von CO das OH nach Gl. 7.3 und Gl. 7.2 zu HO₂ konvertiert werden. In diesem Fall wird dann ausschließlich HO₂ von der Kalibrationsquelle erzeugt.

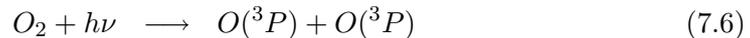


Gibt man stattdessen einen Kohlenwasserstoff (RH mit R=organische Gruppe) wie z.B. Methan (CH₄) hinzu, so kann wiederum das OH mit diesem reagieren und über einen Zwischenschritt zur Bildung eines Peroxiradikals (RO₂) führen. In diesem Modus erzeugt die Quelle dann 50% RO₂ und 50% HO₂.



Allerdings wird bei der oben genannten Wellenlänge nicht nur Wasserdampf sondern auch O₂ photolysiert. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um die Konzentration der erzeugten HO_X- bzw. RO₂-Radikale zu bestimmen.

Es entstehen 2 O-Atome, die sich im Grundzustand befinden. Diese können mit weiteren Sauerstoffmolekülen zu Ozon (O₃) weiterreagieren. Daher beträgt die Quantenausbeute bei dieser Wellenlänge $\Phi_{O_3}=2$.



Mit der Kenntnis des Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff bei 184,9 nm σ_{O_2} , dem Photonenfluss Ψ und der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$ lässt sich die Produktionsrate von O₃ berechnen:

$$P_{O_3} = \sigma_{O_2} \Phi_{O_3} \Psi [O_2] \quad (7.8)$$

Analog lässt sich auch die Produktionsrate der HO_X-Radikale berechnen.

$$P_{HO_X} = \sigma_{H_2O} \Phi_{HO_X} \Psi [H_2O] \quad (7.9)$$

Unter Vernachlässigung von später zu diskutierenden Verlustprozessen kann über die Messungen der Konzentrationen von Ozon, Wasserdampf und Sauerstoff die erzeugte HO_X-Konzentration berechnet werden.

$$\boxed{[HO_X] = \frac{\sigma_{H_2O} \Phi_{HO_X} [H_2O]}{\sigma_{O_2} \Phi_{O_3} [O_2]} [O_3]} \quad (7.10)$$

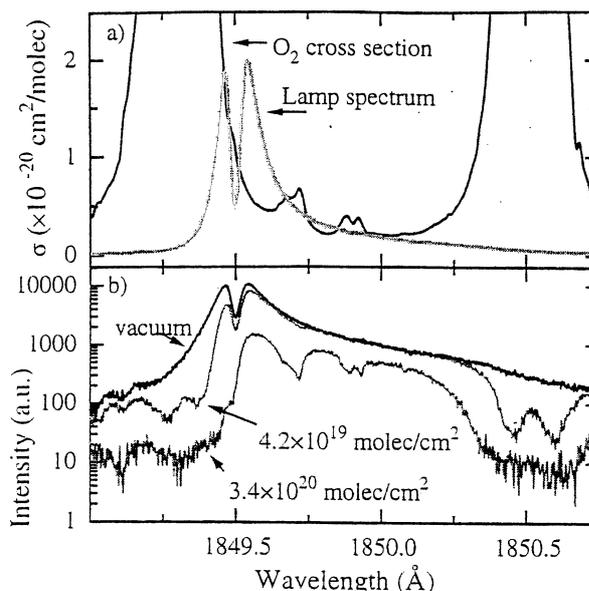


Abbildung 7.1: (a) Teil des Sauerstoff-Absorptionsspektrums [Yos92] zusammen mit dem Quecksilberspektrum (mit evakuiertem Spektrometer gemessen). (b) Lampenspektrum für drei unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen und die O_2 -Konzentration ist als optische Säulendichte angegeben [molec/cm^2]. Entnommen aus [Lan97].

Die Absorptionsquerschnitte von Sauerstoff und Wasserdampf sind im Wellenlängenbereich (177–190 nm) in dem die erzeugten Radikale ungefähr in den gleichen Zuständen vorkommen wie in der Atmosphäre, gut bekannt [Yos92, Yos96, Can97, Asc94, And84, Mik91]. Zur Photolyse sollte ein Linienstrahler verwendet werden, da die Absorptionsquerschnitte im besagten Wellenlängenbereich stark variieren. [Asc94] und [Sch95] verwendeten daher als Lichtquelle eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe¹, weil diese u. a. eine relativ schmalbandige Doppellinie bei 184.9 nm besitzt [Lan97].

Der obere Teil der Abbildung 7.1 zeigt einen Ausschnitt des Sauerstoffabsorptionsspektrums über einen Wellenlängenbereich von knapp 2 nm [Yos92]. In relativen Einheiten überlagert ist das Lampenspektrum der verwendeten Niederdruck-Quecksilberdampfampe [Lan97]. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um einen idealen Linienstrahler sondern um eine Doppellinie mit einem langen Auslauf zum längerwelligen Ende hin. Desweiteren ist das Lampenspektrum stark von Betriebsbedingungen wie Temperatur und Betriebsstrom abhängig. Der kurzwelligere Teil der Doppellinie liegt genau in der Flanke einer Schumann-Runge Absorptionsbande des Sauerstoffs, weshalb dieser Teil des Lampenspektrums deutlich stärker als der längerwelligere Teil vom Sauerstoff absorbiert wird. Wird nun, wie im unteren Teil der Abbildung zu sehen ist, das Lampenspektrum bei unterschiedlichen Sauerstoffsäulendichten gemessen, so ist im Emissionsspektrum bei 184.9 nm eine starke Nichtlinearität zu erkennen und das Lambert-Beer Gesetz ist nicht mehr erfüllt.

Zur Berechnung der $[\text{HO}_X]$ nach Gl. 7.10 muss daher ein lokaler, effektiver Sauerstoffabsorptionkoeffizient benutzt werden, der stark von der Absorptionssäule des Sauerstoffs und den Betriebsbedingungen der Lampe abhängt. Für die experimentelle Bestimmung dieses Wertes

¹Weitere Hg-Emissionslinien bei 194.2 nm und 253.7 nm führen nicht zu einer zusätzlichen Wasserdampf- bzw. Sauerstoffphotolyse, da die Absorptionquerschnitte bereits so klein sind, dass ein Einfluss vernachlässigbar ist, bzw. die Substanzen keine Absorptionen im betrachteten Wellenlängenbereich aufzeigen [Asc94].

sei auf [Hof97, Lan97, Han99, Rei00] verwiesen.

Die Bestimmung des lokalen effektiven Sauerstoffabsorptionskoeffizienten unterliegt meist erheblichen Fehlern, variiert von Aufbau zu Aufbau und muss daher für jede auf Ozonaktinometrie basierende Kalibration individuell gemessen werden.

Ein weiterer Nachteil dieser Kalibrationsmethode ist, dass nur sehr kleine Wasserdampfkonzentrationen in der Kalibrationsquelle eingestellt werden können (typischerweise < 1000ppm). Bei der Verwendung von hohen atmosphärischen Feuchten wie sie auch in der unteren Troposphäre vorkommen (10000 ppm) würde andernfalls eine zu große HO_X-Konzentration gebildet werden. Um eine kleinere [HO_X] zu erzielen, könnte alternativ der Photonenfluss durch Reduzierung des Lampenbetriebsstroms bzw. durch den Einbau eines Filters weiter reduziert werden. Allerdings könnte dann die produzierte [O₃] nicht mehr mit dem hier verwendeten Ozonmonitor (TE 49 C Thermo Environmental), aufgrund seiner Nachweisgrenze von etwa 1 ppb gemessen werden. Eine kostenintensive Geräteanschaffung wäre damit notwendig.

7.1.2 Wasserdampfphotolyse und Photonenflussmessung

Wünschenswert war daher eine Kalibrationsmethode mit der es möglich ist, Kalibrationen bei typischen atmosphärischen Feuchten durchzuführen. Desweiteren sollte die Methode eine höhere absolute Genauigkeit aufweisen und möglichst einfach zu bedienen sein, um insbesondere bei Messkampagnen mehrfache Kalibrationen in kurzer Zeit zu ermöglichen. Daher wurde in einer Diplomarbeit von [Rei00] am MPI-K eine neue Kalibrationsquelle aufgebaut. Auch diese basiert auf der oben besprochenen Wasserdampfphotolyse bei 184.9 nm. Zur Quantifizierung der erzeugten [HO_X] bzw. [OH] wird allerdings die Messung des absoluten Photonenflusses (Quantenflusses) Ψ verwendet. Ist dieser bekannt so lässt sich analog zu Gl. 7.9 die OH-Produktionsrate P_{OH} berechnen, die auf der Reaktionsgleichung 7.1 basiert.

$$P_{OH} = [H_2O] \sigma_{H_2O} \Phi_{OH} \Psi \quad (7.11)$$

Die zeitliche Änderung der [OH] setzt sich aus der besprochenen Produktionsrate und einer Verlustrate L_{OH} zusammen.

$$\frac{d[OH]}{dt} = P_{OH} - L_{OH} \quad (7.12)$$

Unter Vernachlässigung von später noch zu diskutierenden Verlustprozessen und unter Berücksichtigung, dass aus einem photolysierten H₂O-Molekül nach Gl. 7.1 und 7.2 ein OH gebildet wird ($d[OH] = -d[H_2O]$), lässt sich Gl. 7.12 umstellen.

$$\frac{d[H_2O]}{[H_2O]} = -\sigma_{H_2O} \Phi_{OH} \Psi dt \quad (7.13)$$

Durch Integration in den zeitlichen Grenzen 0 bis τ erhält man:

$$[H_2O] = [H_2O]_0 \cdot e^{-\sigma_{H_2O} \Phi_{OH} \int_0^\tau \Psi dt} \quad (7.14)$$

Berücksichtigt man weiterhin, dass wegen $d[OH] = -d[H_2O]$ $[H_2O] = [H_2O]_0 - [OH]$ gilt, so ergibt sich

$$[OH] = 2[H_2O]_0 \left(1 - e^{-\sigma_{H_2O} \Phi_{OH} \int_0^\tau \Psi dt} \right) \quad (7.15)$$

Das Argument der Exponentialfunktion ist hierbei sehr klein ($< 10^{-6}$), so dass die Näherung $e^x \approx 1 + x$ sehr gut erfüllt ist. Damit lässt sich die Gleichung 7.15 vereinfachen:

$$\boxed{[OH] = [H_2O]_0 \sigma_{H_2O} \Phi_{OH} \int_0^\tau \Psi dt} \quad (7.16)$$

Zur Berechnung der [OH] ist nun nach Gl. 7.16 noch die Kenntnis des Photonenflusses Ψ sowie der Bestrahlungszeit τ nötig. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, können beide aus geometrischen Überlegungen sowie aus Messungen hergeleitet werden.

Ohne die Zugabe von Substanzen wie z.B. von CO oder Kohlenwasserstoffen (RH) wird die [HO₂] analog zu der [OH] berechnet, da aus einem photolysierten Wassermolekül je ein OH und ein HO₂-Radikal gebildet wird (siehe Kap. 7.1.1 Gl. 7.2–7.5).

7.2 Kalibrationen von HO₂ und RO₂

Bei der Kalibration von HO₂ und RO₂ sollte darauf geachtet werden, dass die Radikale in der gleichen Konzentration kontrolliert und quantitativ erzeugt werden können, in der sie auch in der Atmosphäre vorkommen, also etwa 1–50 ppt. Desweiteren sollten sich sowohl verschiedene Peroxiradikale wie z.B. „einfache“ Alkylperoxiradikale (CH₃O₂ oder C₂H₅O₂) sowie HO₂ produzieren lassen. Dabei sollte auch darauf geachtet werden, dass die Kalibrationen unter typischen atmosphärischen Bedingungen, z.B. bzgl. Druck und Temperatur und vor allem bei typischen atmosphärischen Feuchten von bis zu 10000 ppm durchgeführt werden können. Mögliche Interferenzen sollten weitgehend ausgeschlossen werden können.

Zur Kalibration von Peroxiradikalen wurden in der Literatur mehrere zum Teil sehr unterschiedliche Methoden beschrieben [Mih85, Ste94, Can82, Can84, Has91, Cle97]. Ein Verfahren zur Erzeugung von HO₂-Radikalen basiert auf der Thermolyse von H₂O₂ oder H₂. Dazu werden H₂O₂/Luft- oder H₂/Luft-Gemische über einen heißen Draht geführt. Eine andere Technik greift auf die thermische Dekomposition von PAN (Peroxiacethylnitrat) zurück, das zu Acethylperoxiradikalen zerfällt. In weiteren Schritten kann u.a die Bildung von HO₂ genutzt werden. Eine weitere Methode mit der CH₃O₂ (Methylperoxiradikal) gebildet werden kann, basiert auf der Photolyse von CH₃I in Luft bei 253.7 nm.

Um die genannten Ansprüche weitgehend erfüllen zu können, wurde zur Kalibration des RO_XMAS die bereits oben beschriebene Wasserdampfphotolyse [Asc94, Sch95] verwendet.

7.2.1 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung

Der Aufbau der Kalibrationsquelle, die auf der Ozonaktinometrie basiert, wurde bereits von [Han99] ausführlich erläutert. An dieser Stelle erfolgt daher nur eine sehr kurze Beschreibung. Rechts in der Abb. 7.2 ist die Erzeugung eines definierten O₂/N₂/H₂O-Gemisches (siehe auch Kap. 5.2) zu erkennen, dem wahlweise CO oder Kohlenwasserstoffe (RH) beigemischt werden können. Dieses Gemisch wird in ein Suprasilrohr mit einem Durchmesser von 2.2 cm eingelassen. Nach Ausbilden eines weitgehend parabolischen Geschwindigkeitsprofils, das mit einer entsprechend langen Einlaufstrecke im Quarzrohr zusammenhängt [Bir60, Kay80] und auch empirisch durch die Messung der [O₃] über dem Rohrquerschnitt verifiziert wurde [Rei00], wird das Gasgemisch kurz vor dem Ende des Quarzrohrs über eine Blende von einer seitlich montierten Niederdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Um mögliche Interferenzen durch Umgebungslicht zu vermindern, sind sowohl das Quarzrohr und die Zuleitungen, als auch das mit trockenem N₂ gespülte Gehäuse, das u.a. die Lampe enthält, abgeschirmt. Aus diesem Luftstrom von etwa 12–15 SLM werden mittig über die kritische Einlassdüse des RO_XMAS etwa 1 SLM entnommen. Die Messung der Ozonkonzentration erfolgt anschließend ebenfalls über eine mittig plazierte Düse die etwa den gleichen Volumenstrom in einen kommerziellen Ozonmonitor (TE 49 C Thermo Environmental) leitet. Damit ist gewährleistet, dass die

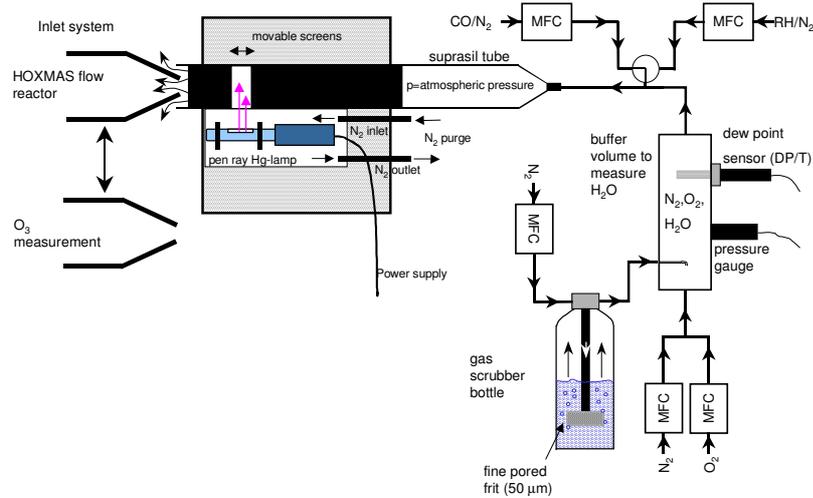


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau zur Kalibration des RO_XMAS mittels Ozonaktinometrie. Ein N₂/O₂/H₂O-Gemisch wird in eine Suprasilröhre geleitet und von einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Durch Messung der dabei gebildeten Ozonkonzentration kann die Konzentration des ebenfalls gebildeten OH-Radikals berechnet werden.

Parameter	Kalibrationsquelle I „Ozonaktinometrie“	Kalibrationsquelle II „Photonenflussmessung“
[H ₂ O]	100–850 ppmv	300–8600 ppmv
O ₂ -Anteil	20–40%	20–40%
[CO]	35 ppm	35 ppm
[CH ₄]; [C ₂ H ₆]; [C ₃ H ₈]	1400; 35; 10 ppm	1400; 35; 10 ppm
Gesamtgasfluss	12–15 SLM	12–15 SLM
Kalibrationsgasfluss	≈ 1 slm	≈ 1 slm
Reynoldszahl	700–1000	800–1150
mittlere Geschwindigkeit	0.5–0.7 m/s	0.64–0.85 m/s
Einlaufstrecke	50 cm	70, 85, 165 cm
Bestrahlungszeit τ	≈ 20 ms	≈ 20 ms
Photodetektorstrom	–	30–190 nA
[O ₃]	10–25 ppb	<3 ppb
$\sigma_{O_2 \text{ effektiv}}$	$1.05\text{--}1.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	–
Transportzeit bis RO _X MAS	30–60 ms	30–40 ms
erzeugte [Radikal]	6–80 ppt	8–70 ppt
Genauigkeit (accuracy)	±30%	±20–25%

Tabelle 7.1: Typische Betriebsbedingungen sowie die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der beiden Kalibrationsquellen, die zur Kalibration von HO₂ und RO₂ verwendet wurden. Kalibrationen erfolgten sowohl im Labor als auch während der Messkampagnen bei atmosphärischen Drücken und Temperaturen (730–1010 mbar bzw. 276–302 K).

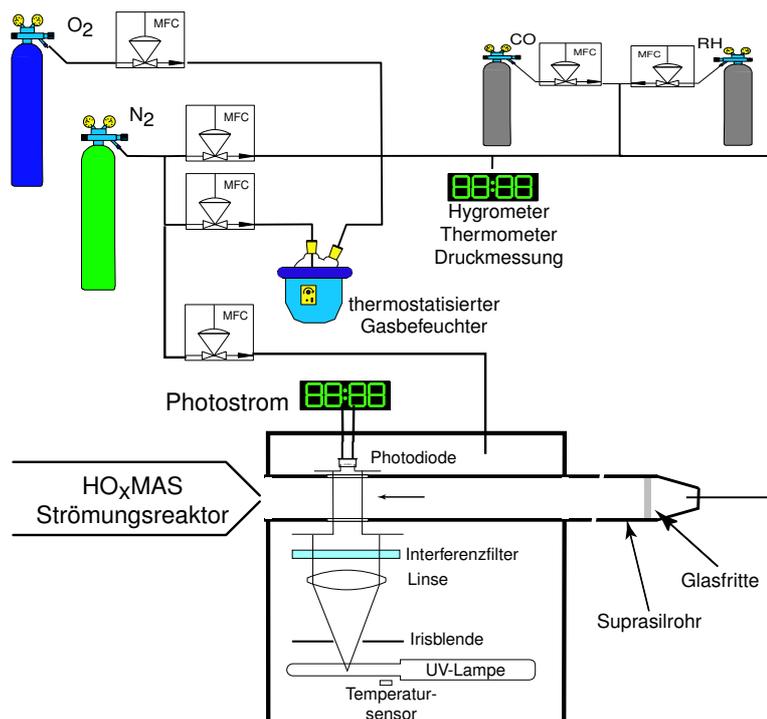


Abbildung 7.3: Experimenteller Aufbau zur Kalibration von HO₂ und RO₂-Radikalen mittels Messung des Photonenflusses in der Mitte des Suprasilrohres, in dem das N₂/O₂/H₂O-Gasgemisch bestrahlt und teilweise photolytisiert werden

Ozon- und die Radikalmessung unter den selben Bedingungen in dem selben Volumenfluss vorgenommen werden. Daher ist bei diesem Aufbau weder die Kenntnis des Strahlungsflusses noch die der genauen Bestrahlungsdauer notwendig. Die Berechnung der erzeugten Konzentrationen von OH, HO₂, bzw RO₂ erfolgt hierbei nach Gl. 7.10.

Die zur Berechnung benötigte Wasserdampfkonzentration wurde gleichzeitig mit einem Taupunktspiegelmeßgerät (Dewmet TD) der Firma Michell und mit einem kapazitiven Feuchtesensor (Aluminiumoxid Feuchtesensor Serie M) der Firma Panametrics gemessen. Ersteres erreichte eine Genauigkeit in der Taupunktbestimmung von ± 0.1 K letzterer von ± 2 K.

Die zweite verwendete Kalibrationsquelle, die zwar auch auf dem Prinzip der Wasserdampfphotolyse basiert, bei der aber die Berechnung der erzeugten Radikalkonzentration auf der Photonenflussmessung beruht, wurde bereits bei [Rei00] beschrieben. Im Folgenden werden daher nur die grundlegenden Eigenschaften sowie die wichtigsten Betriebsparameter dieser Quelle kurz zusammengefasst, da diese Grundlagen auch für die Kalibration von H₂SO₄ und OH benötigt werden.

In der Abb. 7.3 ist der schematische Aufbau der zweiten verwendeten Kalibrationsquelle dargestellt, während die Abb. 7.4 die experimentelle Durchführung einer Kalibration mit dieser Kalibrationsquelle auf dem Mt.Cimone (siehe Kap. 9.1) zeigt. Auch hier wird ein ähnlicher Gasstrom in ein Suprasilrohr mit einem Durchmesser von 2 cm geleitet. Die grundlegenden Unterschiede liegen bei dieser Quelle in der Erzeugung eines möglichst homogenen Strahlungsflusses sowie in dessen absoluter Messung. Nur ein Teil der von der Niederdruck-Quecksilberdampfampe erzeugten Strahlung wird über eine Blende und einer sphärischen

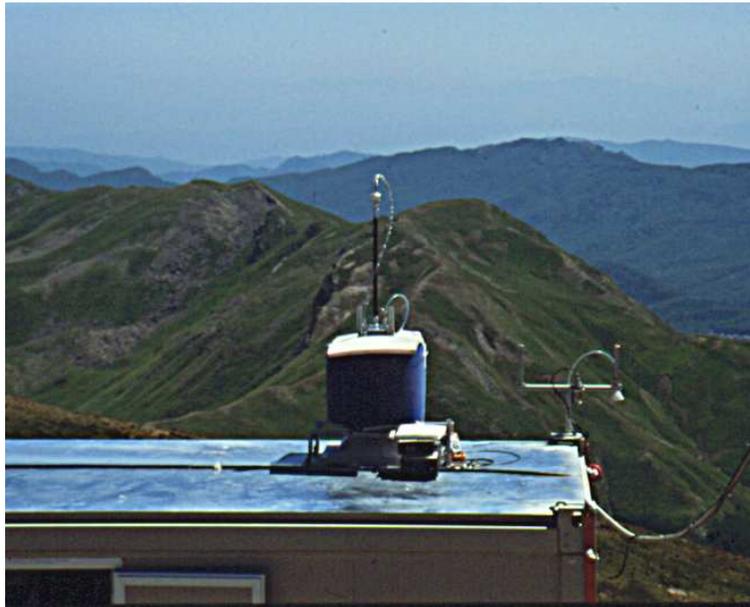


Abbildung 7.4: Durchführung einer Kalibration des RO_XMAS-Instruments auf dem Mt.Cimone. Auf dem Dach des Messcontainers ist die verwendete Kalibrationsquelle II zu erkennen, die auf den Einlass des Instruments aufgesetzt wurde.

Bikonvexlinse aus Quarzglas (OWIS 60.122.4050 mit $f=44$ mm bei 185 nm) zu einem weitgehend parallelen Strahl gebündelt. Anschließend wird dieser Strahl durch einen Doppel-Interferenzfilter (Acton Research Corporation 185-HR-2D) weitgehend monochromatisiert. Die Transmission dieses Filters bei 184.9 nm beträgt etwa 14%. Die Intensität der 253.7 nm Linie, die um einen Faktor 8–30 [Bec64, LOT] die der 184.9 nm Linie übersteigt, wird hierbei um etwa 2–3 Größenordnungen reduziert. Eine weitere Linie bei 194,2 nm wird vom Filter allerdings noch mit etwa 9% transmittiert. Die Intensität dieser Linie ist nach [Asc94] etwa 300 mal schwächer als die der 184.9 nm Linie. Nach [Can97] kann die Intensität dieser Linie im Vergleich zur benachbarten Linie bei einer kalten Lampe bis zu 20% betragen; bei einer warmen Lampe jedoch nur noch wenige Prozent.

Dieses weitgehend monochromatische und parallele Licht bestrahlt nach Durchlaufen einer weiteren Blende das Suprasilrohr auf einer Breite von etwa 15 mm. Hinter dem Rohr ist eine Silizium-Photodiode der Firma Hamamatsu (S1226-44BQ)² zur Detektion der Strahlung montiert. Kalibriert wurde sie von [Rei00] mit einem Detektornormal der Physikalischen Technischen Bundesanstalt Berlin (PTB). Dabei handelte es sich um eine GaAsP-Schottkydiode (Hamamatsu G2119) die gegen ein Kryoradiometer mit einer Unsicherheit von 2% geeicht wurde.

Die hier verwendete Photodiode ist in einem Bereich von etwa 180–1000 nm sensitiv. Aus diesem Grund ist sowohl eine optische Abschirmung gegen Umgebungslicht als auch die oben beschriebene Filterung von weiteren Hg-Spektrallinien notwendig. Diagnostische Untersuchungen sowohl im Labor als auch während der Feldmesskampagnen zeigten, dass der Einfluss von Fremdlicht maximal 2% erreichte.

²Photoröhren, wie die von [Can97] zur Kalibration von OH bzw. HO₂ verwendet wurde (Hamamatsu R1187), können so konstruiert werden, dass sie nur in einem relativ kleinen Spektralbereich sensitiv sind. Allerdings weisen sie eine relativ hohe Langzeitdrift auf. Photodioden besitzen zwar die gewünschte Eigenschaft der hohen Langzeitstabilität, sind aber in einem deutlich größerem Spektralbereich sensitiv.

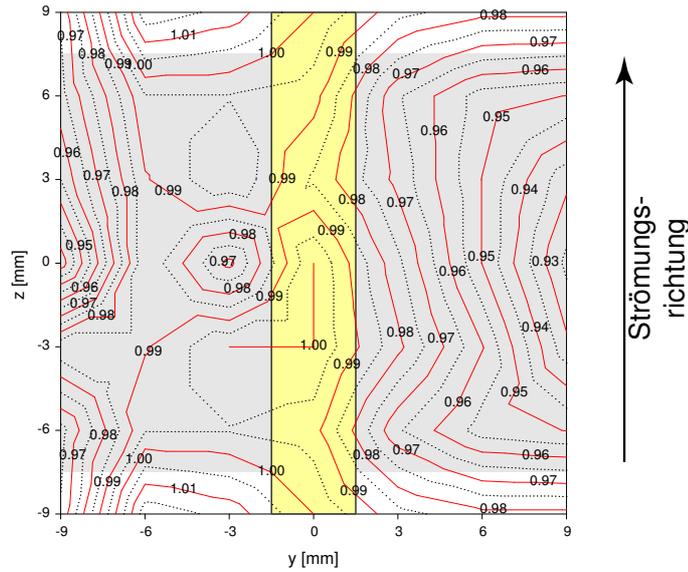


Abbildung 7.5: Querschnitt des Strahlprofils in der Mitte des Strömungsrohrs. Aufgetragen ist das Verhältnis der Lichtintensitäten bezogen auf die Strahlmitte ($y, z=0$). Grau unterlegt ist der für die Bestrahlung typischerweise benutzte Bereich. Der Bereich, aus dem das zur Kalibration verwendete Volumen entnommen wird, ist durch den senkrechten Balken markiert.

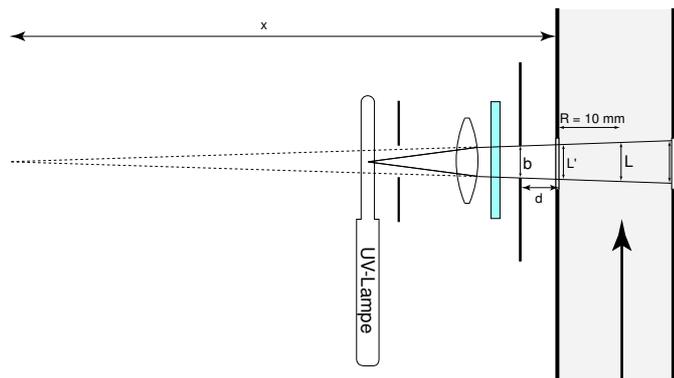


Abbildung 7.6: Ansicht von oben auf die Quarzröhre, durch die das Gasgemisch strömt. Die Länge der Bestrahlungszone L weicht von der Blendenweite b ab, da der Lichtstrahl leicht divergiert.

Auch bei dieser Kalibrationsmethode erfolgte die Messung der Radikalkonzentration in der Mitte des laminar fließenden Volumenstroms. Zur Berechnung der Radikalkonzentration nach Gl. 7.16 ist das Integral über der Bestrahlungszeit τ und dem Photonenfluss Ψ , der in der Größenordnung von etwa 10^{11} Photonen/cm²s liegt, in der Mitte des Quarzrohres notwendig. Aufgrund der ausgeprägten Homogenität der Strahlung, die empirisch im Labor verifiziert wurde (siehe Abb. 7.5), sowie der leicht zu berechnenden Bestrahlungszeit kann das Integral vereinfacht werden.

$$\int_0^{\tau} \Psi dt = \bar{\Psi}_{\text{mittig}} \tau_{\text{mittig}} \quad (7.17)$$

Abb. 7.6 zeigt den schematischen Aufbau der Optik sowie des Quarzrohrs. Darin sind die folgenden Dimensionen eingezeichnet: Rohrradius R, Breite der Blende b, der Abstand

dieser vom Quarzrohr d sowie die Bestrahlungslängen L , L' und L'' an den jeweils eingezeichneten Positionen im Rohr. Zur Berechnung der effektiven Bestrahlungslänge L in der Mitte des Rohrs gehen nach [Rei00] neben den oben genannten Größen noch die Verhältnisse der Strahlungsintensitäten am linken Rand sowie in der Mitte des Rohres $I_{L'}$ bzw. I_L in die Berechnung ein.

$$L = \underbrace{\left(1 + \frac{1 + \frac{d}{R}}{\left(\sqrt{\frac{I_{L'}}{I_L}} - 1 \right)^{-1} - \frac{d}{R}} \right)}_{k_L} \cdot b = k_L \cdot b \quad (7.18)$$

Mit dem so gewonnenen geometrischen Korrekturfaktor k_L (etwa 1.078) sowie dem entnommenen Volumenfluss χ_r und dem gesamten Volumenfluss im Quarzrohr χ_R lässt sich bei Kenntnis von Druck p und Temperatur T die Bestrahlungszeit τ_{mittig} berechnen:

$$\tau_{\text{mittig}} = \frac{k_L b p T_0}{\chi_r p_0 T} \cdot \pi R^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\chi_r}{\chi_R}} \right) \quad (7.19)$$

Ein Lichtquant γ der Wellenlänge λ hat die Energie $E = h c \lambda^{-1}$. Der Quantenfluss Ψ berechnet sich nach Gl. 7.20 aus dem Quotienten der Lichtintensität I und der Photonenenergie E . Bei homogener Ausleuchtung ist die auf den Detektor fallende Lichtintensität durch die Strahlungsleistung pro Fläche gegeben. Die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode s in der Einheit [A/W] ist durch den Quotienten aus gemessenem Photostrom I_{Photo} und der Strahlungsleistung definiert. Bei den hier verwendeten Photodioden betragen die spektralen Empfindlichkeiten typischerweise etwa 0.097 A W^{-1} . Aus der Kenntnis der bestrahlten Detektorfläche A sowie der Größe s lässt sich nach Gl. 7.20 der Photonenfluss berechnen [Rei00].

$$\Psi = \frac{I}{E_\gamma} = \frac{I_{\text{Photo}} \lambda}{s A h c} \quad (7.20)$$

Zur Berechnung des Quantenflusses in der Mitte des Quarzrohrs werden noch einige Korrekturfaktoren benötigt, da die Photodiode hinter dem Rohr montiert ist. Ähnlich wie bei dem oben definierten Korrekturfaktor k_L ist ein geometrischer Korrekturfaktor k_d (etwa 1.380) notwendig, der durch Versetzen der Photodiode an die Stelle gewonnen wird, bei der sich bei ausgebautem Quarzrohr die Mitte des Rohrs befinden würde. Der durch die Transmission durch die zweite Wand verminderte Photonenfluss wird durch den Korrekturfaktor k_T (etwa 1.293) beschrieben. Aus der gemessenen Transmission ($T \approx 77.3\%$) lässt sich der Reflexionskoeffizient $\rho \approx 8.5\%$ abschätzen. Mit den Größen k_d , k_T und ρ kann nun die Lichtintensität in der Mitte des Rohrs berechnet werden. Allerdings muss dabei noch berücksichtigt werden, dass in dem Rohr Sauerstoff und Wasserdampf enthalten sind, die das Licht bei 184.9 nm absorbieren. In einer in diesem Fall ausreichend gut erfüllten Näherung kann das Lambert-Beerschen Gesetz zur Berechnung dieser Absorption verwendet werden: $\exp((\sigma_{O_2} [O_2] + \sigma_{H_2O} [H_2O])R)$. Das von der zweiten Rohrwand reflektierte Licht durchläuft diese Strecke in entgegengesetzter Richtung, wodurch sich das Vorzeichen im Exponenten ändert.

Alle oben genannten Korrekturen zusammengefasst führen auf den folgenden Ausdruck für den Photonenfluss in der Mitte des Quarzrohrs $\bar{\Psi}_{\text{mittig}}$:

$$\bar{\Psi}_{\text{mittig}} = \frac{I \lambda}{s A h c} \cdot k_d k_T \cdot \left(e^{k_\sigma} + \rho \cdot e^{-k_\sigma} \right) \quad \text{mit } k_\sigma = (\sigma_{O_2} [O_2] + \sigma_{H_2O} [H_2O]) R \quad (7.21)$$

Setzt man die Gleichungen 7.16, 7.17, 7.19 und 7.21 ineinander, so lässt sich die erzeugte OH- bzw. HO₂-Konzentration berechnen.

7.2.1.1 Mögliche Querempfindlichkeiten

In den obigen Berechnungen wurden bis jetzt der Einfluss von Querempfindlichkeiten sowie Radikalverlustprozesse vernachlässigt. Für detaillierte Beschreibungen sowie Abschätzungen über die Größe des Einflusses der einzelnen Prozesse sei auf [Asc94, Sch95, Can97, Hei98, Han99, Rei00] verwiesen.

Allerdings wurde bei diagnostischen Untersuchungen während der Kalibrationen des RO_XMAS ein Effekt detektiert, der evtl. durch Reaktionen mit Verunreinigungen ausgelöst wurde (siehe Kap. 7.2.2.3). Um diesen in Relation mit weiteren Interferenzen diskutieren zu können, werden diese im Folgenden stichpunktartig angesprochen.

Bei der Bildung von OH, HO₂, oder RO₂ werden auch H- oder O-Radikale erzeugt, die mit Verunreinigungen in der Kalibrationsluft reagieren könnten. Bei einem O₂-Anteil von 20% ist die Lebensdauer dieser Radikale so kurz, dass eine Konzentration von etwa 100 ppb Verunreinigungen vorhanden sein müsste, um bei einer Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe der Stoßrate das Verhältnis von HO_X/O₃ um 1% beeinflussen zu können [Sch95].

Die Zugabe der Gase CO oder RH wurde so hoch gewählt, dass die Lebensdauer von OH etwa 6–10 ms betrug. Eine Substanz, die bei jedem Stoß mit einem OH reagieren würde, und in einer Konzentration von etwa 10 ppb vorhanden wäre, würde zu einer Veränderung in der HO₂-Konzentration von etwa 10% führen. Wie auch in den folgenden Abschnitten gezeigt wird (siehe Kap. 7.2.2.3), sind Auswirkungen auf die erzeugte Radikalkonzentration durchaus denkbar, da die verwendete Reinheit der Kalibrationsgasluft nur die Güte 5.0 aufwies. Eine weitere Erhöhung der [CO] bzw. [RH] würde zwar mögliche Interferenzen reduzieren, bürge aber die Gefahr, dass diese hohen Konzentrationen in den chemischen Konversions- und Verstärkungsmechanismus des RO_XMAS (siehe Kap. 3.3) eingreifen könnten [Han99].

Ein weiterer möglicher Störprozess könnte die Photolyse von Verunreinigungen bei 184.9, 194.2 oder 253.7 nm sein. [Hei98, Han99] konnten in diagnostischen Untersuchungen einen möglichen Effekt weder völlig ausschließen noch detektieren. Wäre ein derartiger Effekt vorhanden, so sollte er bei der Verwendung der Kalibrationsmethode, die auf der Messung des Photonenflusses basiert, um mehr als 1 Größenordnung reduziert sein. Dies hängt damit zusammen, dass in diesem Aufbau die Intensitäten der Emissionslinien bei 184.9 und 194.2 nm um etwa eine Größenordnung und die Linie bei 253.7 nm um etwa 2-3 Größenordnungen durch optische Filter reduziert wurden. Untersuchungen, die hierzu vorgenommen wurden, zeigten ebenfalls keinen Hinweis auf Photolyse von Verunreinigungen.

Wie in Kap. 6.2.2 diskutiert und ähnlich wie auch von [Ber00] beschrieben, konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung von Teflonschläuchen (sowohl PFA als auch PTFE) mit Sonnenlicht zur Bildung bzw. Ausgasung von Substanzen, u.a. Trifluoressigsäure (TFA), führt. Diese weist bereits eine so hohe Gasphasensäurestärke auf, dass sie zu einer Parallelreaktion mit den NO₃⁻-Ionen führt. Der Einfluss dieser Substanz auf die Messung der atmosphärischen Radikale sollte hier vernachlässigbar sein. Allerdings konnte nicht ausgeschlossen werden, ob diese Substanzen bei einer möglichen Photolyse, die auch durch Sonnenlicht ausgelöst werden könnte, und weiteren Reaktionen zu Interferenzen führen könnten (siehe auch Kap. 6.2.2). Um Prozesse dieser Art, sowie mögliche Einflüsse von undefinierten Lichtquellen weitgehend ausschließen zu können, wurden optische Abschirmungen verwendet und jegliches Teflonmaterial wurde aus dem RO_XMAS sowie allen Zuleitungen entfernt und durch Edelstahlleitungen ersetzt.

Ozonphotolyse bei 253.7 nm, die zu einer Verminderung der zu messenden [O₃] führt, konnte nach einer Abschätzung von [Sch95] vernachlässigt werden, da selbst eine sehr hohe [O₃] von 100 ppb nur zu einer Unterschätzung von etwa 1% führen würde.

Während der Transportzeit von der Photolyseregion zur Einlassdüse des RO_XMAS, die in allen untersuchten Fällen unter 90 ms lag, können zumindest bei hohen Radikalkonzentrationen deutliche Verluste durch Radikalselbstreaktionen stattfinden. Zu den wichtigsten Prozessen dieser Art zählen die Reaktionen von HO₂+HO₂, HO₂+OH, OH+OH, sowie HO₂+RO₂. Bei einer angenommenen maximalen Radikalkonzentration von 5·10⁹ cm⁻³ und unter Berücksichtigung der mit den beschriebenen Quellen erzeugten Radikalverteilungen würde lediglich die Reaktion OH+HO₂ zu einem signifikanten Abbau der Radikalkonzentration beitragen. Im Fall dieser hohen Konzentration wäre dies ein Verlust von unter 2%; bei kleineren Radikalkonzentrationen wäre er entsprechend kleiner.

Einen größeren Einfluss könnten dagegen Verluste der Radikale an den Wänden des Quarzrohrs darstellen. Betrachtet man einen nicht turbulenten Transport, einen Verlustprozess erster Ordnung, sowie die Wand als absolute Senke, so wiesen Abschätzungen von [Han99] auf Radikalverluste bzgl. OH und HO₂ von etwa 6–10% hin. [Hei98] schätzte einen HO₂-Verlust von etwa 10% ab.

Untersuchungen von [Han99, Hei98, Ash98] deuteten auf kleinere heterogene Verluste von Alkylperoxiradikalen wie z.B. CH₃O₂ hin.

Werden die Quellen in dem Modus 50% HO₂ und 50% OH oder im Modus 100% HO₂ betrieben, so sollte von einem Radikalgesamtverlust von etwa 10% ausgegangen werden. Die Radikalverteilung würde sich hierbei nicht verändern, da OH und HO₂ in etwa gleichermaßen betroffen wären. Betrachtet man hingegen den Modus 50% HO₂ und 50% RO₂ so sollte von einem Gesamtradikalverlust von etwa 5% ausgegangen werden. Das Radikalverhältnis beträgt dann jedoch 1:1.1. Diese Abweichung vom 1:1-Verhältnis wurde bereits bei [Han99] beschrieben und muss bei der Datenanalyse berücksichtigt werden.

7.2.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.2.1 Vergleich beider Kalibrationsmethoden

Das RO_XMAS-Instrument wurde mit beiden oben erläuterten Kalibrationsmethoden absolut kalibriert. Die Ergebnisse einer Vergleichsmessung zwischen beiden Kalibrationsquellen sind in der Abb. 7.7 gezeigt. Dazu wurde das RO_XMAS in einer festen Einstellung betrieben, und die von beiden Quellen erzeugten Radikalkonzentrationen wurde variiert. Aufgetragen ist der Eichfaktor (EF), der aus dem Quotienten der erzeugten Radikalkonzentration zu dem vom RO_XMAS gemessenen Signal, das sich aus dem Zählratenverhältnis R bestimmt, berechnet wird.

$$EF = \frac{[HO_X]_{\text{Kalibrationsquelle}}}{\ln(1+R)} \quad (7.22)$$

Ist der Eichfaktor für eine Konfiguration des RO_XMAS-Instruments bekannt, so kann die gemessene atmosphärische Radikalkonzentration durch Multiplikation des Eichfaktors mit dem vom Massenspektrometer gemessenen ln(1+R) berechnet werden. Umgekehrt kann man aus der bekannten Radikalkonzentration der Kalibrationsquellen und dem vom Massenspektrometer gemessenen R für jede Radikalkonzentration einen EF berechnen. Arbeitet das RO_XMAS linear, so wie es bereits schon von [Han99] klar gezeigt wurde, so sollten alle Eichfaktoren

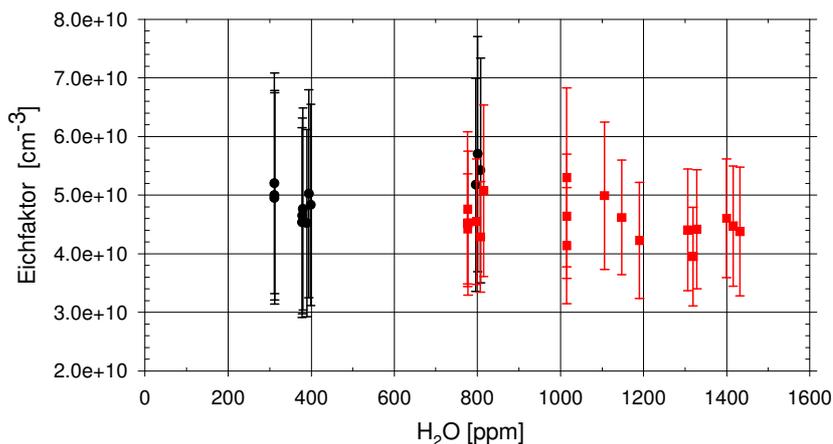


Abbildung 7.7: Vergleichsmessung der beiden Kalibrationsmethoden Ozonaktinometrie (Punkte) und Photonenflussmessung (Quadrate) während einer Kalibration des RO_XMAS-Instruments im Labor. Aufgetragen ist der berechnete Eichfaktor in Abhängigkeit von der [H₂O] in der jeweiligen Kalibrationsquelle. Neben der Variation der [H₂O] wurden auch die jeweiligen Lampenströme variiert (im Bild nicht gezeigt). Es ist eine gute Übereinstimmung beider Methoden zu erkennen.

im Rahmen der jeweiligen Fehler identisch sein, auch wenn sie unter unterschiedlichen Einstellungen der Kalibrationsquelle gewonnen wurden. Dies ist in der bereits erwähnten Abb. 7.7 zu sehen, in der die, sowohl mit der Methode der Ozonaktinometrie als auch der der Photonenflussmessung, gemessenen Eichfaktoren gegen die absolute Feuchte in der jeweiligen Kalibrationsquelle dargestellt sind. Neben einer Variation der [H₂O] wurden auch die Lampenströme beider Kalibrationsquellen variiert. Dies führte dazu, dass bei einer festen [H₂O] unterschiedliche Radikalkonzentrationen erzeugt wurden. Je kleiner diese Konzentrationen sind, desto größer wird der relative Fehler, der sich aus dem Fehler der Kalibrationsquelle und dem Fehler des RO_XMAS zusammensetzt. Aus diesem Grund muss ein bei einer höheren [H₂O] gemessener EF nicht zwangsläufig einen kleineren relativen Fehler besitzen. Im Rahmen der jeweiligen Fehler sind alle eingetragenen Werte sehr gut miteinander vereinbar. In diesem Vergleich konnte damit gezeigt werden, dass beide Kalibrationsquellen zu vergleichbaren Resultaten führen. Desweiteren ist zu sehen, dass die kürzlich entwickelte Kalibrationsquelle II die Möglichkeit bietet bei einer höheren [H₂O] und gleichzeitig bei einem kleineren absoluten Fehler arbeiten zu können.

7.2.2.2 Untersuchung einer möglichen Wasserabhängigkeit

Aus Untersuchungen von z.B. [Mih98] ist bekannt, dass der Nachweis von Peroxiradikalen mit der PERCA-Box [Can82, Can93b, Can93a, Has91] eine starke Wasserabhängigkeit aufweist, die bei diesem chemischen Verstärker, der auf den Reaktionen von OH mit CO und NO basiert, zu einer Abnahme der Kettenlänge mit zunehmender Wasserkonzentration führt. Als mögliche Ursachen dieses Prozesses werden bei [Rei02] insbesondere 3 Mechanismen diskutiert: a) Eine Reaktion von OH mit CO in Anwesenheit von H₂O die zu einem Radikalverlust führt, b) Die Reaktion NO mit HO₂ in Anwesenheit von H₂O, die ebenfalls zu einem Radikalverlust führt, und der favorisierte Mechanismus c) der in Anwesenheit von H₂O CO mit HO₂ zu CO₂ und OH reagieren lässt. Um bei einer relativen Feuchte von etwa 80% die Vorgänge in der PERCA-Box erklären zu können, würde ein Reaktionsratenkoeffizient in der Größenordnung von 10¹⁵cm⁻³/s genügen [Rei02].

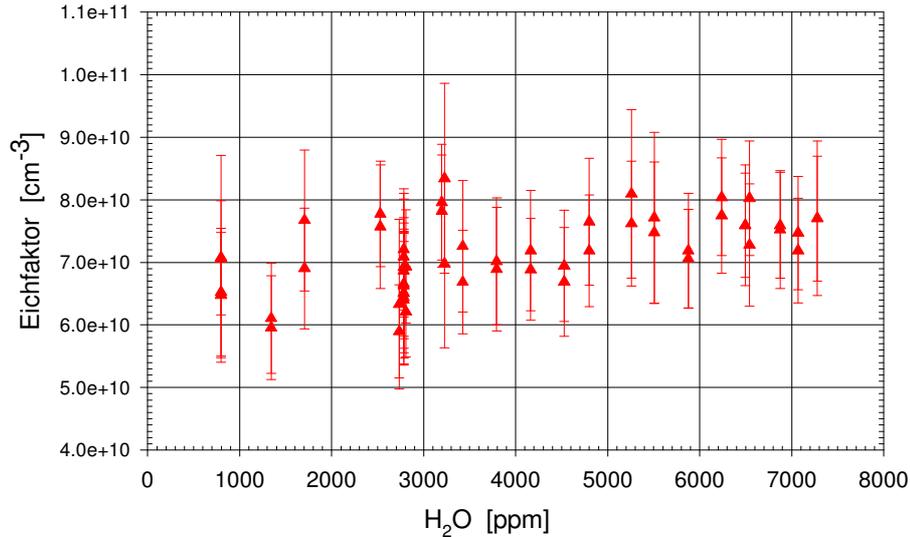


Abbildung 7.8: Untersuchung zu einer möglichen Wasserabhängigkeit des RO_XMAS-Instruments. Dargestellt ist der Eichfaktor gegen die absolute Feuchte in einem Bereich von 750–7400 ppm in der Kalibrationsquelle, die auf der Photonflussmessung basiert. Im Rahmen der Fehler ist keine Wasserabhängigkeit zu erkennen.

Das RO_XMAS -Instrument arbeitet ebenfalls mit einem chemischen Verstärker, der allerdings auf den Reaktionen von OH mit SO₂ und NO basiert. Bei diesem System ist zwar, wie auch bei [Han99] beschrieben, keine wesentliche Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt zu erwarten, doch kann sie ohne einen entsprechenden Test auch nicht völlig ausgeschlossen werden. Bereits [Han99] führte Untersuchungen bzgl. einer möglichen Wasserabhängigkeit des RO_XMAS durch. Mit der kürzlich neu entwickelten Kalibrationsquelle, die auf der Messung des Photonflusses basiert, konnten nun diese Messungen auch bei Wasserdampfkonzentrationen von weit über 1000 ppm durchgeführt werden [Rei00, Han02b].

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abb. 7.8 dargestellt. Ähnlich wie in der Abb. 7.7 ist auch hier der berechnete Eichfaktor über die [H₂O] aufgetragen. Diese Messungen erfolgten bei einer leicht veränderten Reaktionsgaskonzentration, weshalb der hier bestimmte EF von dem in der vorherigen Abbildung berechneten EF etwas abweicht. Um in etwa ähnlich große Konzentrationen von Peroxiradikalen erzeugen zu können, wurde auch in dieser Messung nicht nur die absolute Feuchte, sondern auch der Lampenstrom variiert. Während dieser Untersuchungen erfolgten keinerlei Veränderungen am mechanischen Aufbau sowie der Positionierung der Kalibrationsquelle vor der Einlassdüse des RO_XMAS. Aus diesem Grund konnte in dieser Fehlerdiskussion, bei der es lediglich auf relative Änderungen des Eichfaktors ankommt, auf die Berücksichtigung einiger Fehlerquellen verzichtet werden, weshalb die hier dargestellten Fehler „nur“ Werte zwischen etwa 11–20% annehmen. Selbst innerhalb dieser kleineren Fehler konnte im Rahmen der jeweiligen Unsicherheiten kein Effekt einer möglichen Wasserabhängigkeit im Bereich von 750–7400 ppmv entdeckt werden.

Auch in ähnlichen Untersuchungen bei noch höheren Feuchten konnte kein derartiger Effekt detektiert werden.

Um einen möglichen Wassereffekt, wie er in der PERCA-Box vorkommt, definitiv ausschließen zu können, sind diagnostische Untersuchungen geplant, in denen der RO_XMAS

Strömungsrohrreaktor bei einem der PERCA-Box ähnlichem Verstärkungsfaktor von etwa 200 arbeitet. Aufgrund der damit verbundenen deutlichen Verlängerung des Strömungsrohrreaktors, die notwendig wird, um dem Verstärkungsmechanismus genug Zeit zu einem vollständigen Abschluss zu geben, konnten diese Untersuchungen jedoch noch nicht durchgeführt werden.

Allerdings wird nicht erwartet, dass ein derartiger Effekt beim RO_XMAS auftreten kann. Betrachtet man die oben erwähnten 3 möglichen Mechanismen, die bei der PERCA-Box zu der Änderung der Kettenlänge führen könnten [Rei02], so wird klar dass beim RO_XMAS nur der Fall b) d.h. die Reaktion von HO₂ mit NO in Anwesenheit von Wasser eine Rolle spielen könnte. Allerdings wird dieser Mechanismus als unwahrscheinlicher angesehen [Rei02].

Darüber hinaus arbeitet der Strömungsrohrreaktor des RO_XMAS im Unterdruck, die damit auch die Wahrscheinlichkeit obiger Reaktion erniedrigt. Desweiteren sind die Wasserdampfkonzentrationen im Strömungsrohr aufgrund der hohen Puffergasverdünnung niedriger als typische atmosphärische Konzentrationen. Daran ändert auch die Tatsache nichts, dass Wasserdampf zusammen mit den Puffergasen hinzugegeben wird.

Ein weiterer Grund der gegen eine Wasserabhängigkeit spricht, ist die Tatsache, dass RO_XMAS bei früheren Flugzeugmessungen und Kalibrationen, in denen es noch ohne Puffergase betrieben wurde, ebenfalls keine Wasserdampfabhängigkeit zeigte [Rei01, Han02a].

7.2.2.3 Mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors

Erst durch den Einsatz der Kalibrationsquelle II konnte eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Kalibrationsmethode bzw. evtl. auch des RO_XMAS-Instruments entdeckt werden. Dies hängt damit zusammen, dass bei dieser Kalibrationsmethode die zeitliche Entwicklung der erzeugten Peroxiradikalkonzentration kontinuierlich über die absolute Photonenflussmessung mittels einer Photodiode verfolgt werden kann. In bisherigen Kalibrationen, die auf der Methode der Ozonaktinometrie basierten, musste die Kalibrationsquelle I jedes Mal vom Strömungsrohr des RO_XMAS entfernt werden, um die Messung der [O₃] vornehmen zu können. Um die Kalibration reproduzieren zu können, mussten auf diese Weisemehrere „Umbau-Zyklen“ vorgenommen werden. Damit war es nicht möglich Veränderungen des Eichfaktors (siehe Gl. 7.22), die innerhalb des absoluten Fehlers dieser Kalibrationsmethode von etwa 30% lagen, zu detektieren.

Desweiteren erfolgten die Kalibrationen bisher ausschließlich im Labor, meist bei Temperaturen oberhalb von 20°C. Erste Anzeichen obigen Effekts wurden erst bei Kalibrationen auf der ersten Feldmesskampagne des RO_XMAS entdeckt, da diese auch bei Temperaturen um etwa 12°C erfolgten.

Der oberste Abschnitt der Abb. 7.9 zeigt den mit der Kalibrationsquelle II bestimmten EF über einen Zeitraum von etwa 11 Stunden. Wie im mittleren Bild zu sehen ist, wurde in diesem Kalibrationsexperiment die Raumtemperatur und damit auch die Temperatur des Strömungsrohrs (rechte Skala) zwischen etwa 23 und 13°C variiert. Bis etwa 12:50 sind die experimentell bestimmten Eichfaktoren für beide Puffergase bis auf einen Unterschied von etwa 4–6% weitgehend identisch. Diese Diskrepanz zwischen beiden Eichfaktoren hängt hauptsächlich mit den unterschiedlichen Volumenflüssen, aber praktisch gleichen Massenflüssen, in beiden Puffergasen zusammen, und wurde bereits in Kap. 5.2 in einer Modellrechnung zu 4,4% berechnet. Am Ende des Experiments ab etwa 18:30, oberhalb einer Strömungsrohrtemperatur von etwa 20°C, liegen in etwa vergleichbare Verhältnisse vor. In dem Zwischenbereich kommt es allerdings zu mehr oder weniger starken Abweichungen bzw. besser ausgedrückt zu einer deutlich

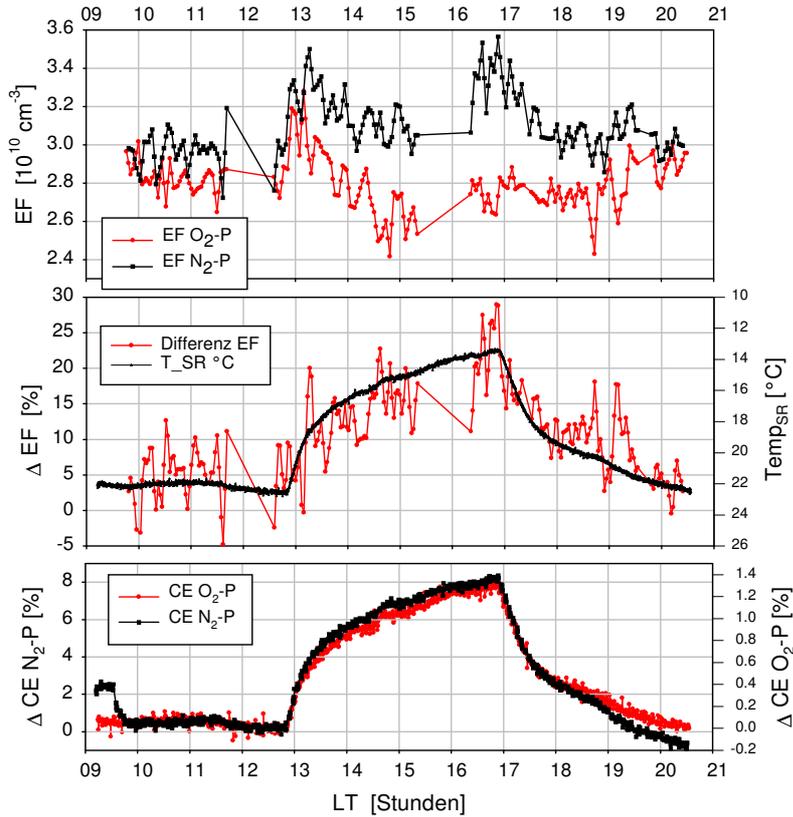


Abbildung 7.9: Mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors. Aufgetragen sind die Eichfaktoren im O₂- und im N₂-Puffergas während einer Kalibration im Labor über einen Zeitraum von ca 12 Stunden a). Ebenfalls dargestellt ist die prozentuale Abweichung zwischen beiden Eichfaktoren ΔEF sowie die Temperatur im Labor b). Die prozentuale Änderung der Konversionseffizienz am Beispiel von CH₃O₂ ist für beide Puffergase getrennt dargestellt c). Weiteres siehe Text.

größeren Diskrepanz, die im mittleren Bild auf der linken Skala in einer prozentualen Skala dargestellt ist. Der Wert ΔEF steht dabei für die Differenz beider Eichfaktoren dividiert durch den Mittelwert aus beiden. Auch in dieser Auftragung ist die Abweichung von etwa 5% am Anfang und am Ende des Experiments gut zu erkennen. Die maximale Abweichung erreichte hier bei einer Temperatur von etwa 13 $^{\circ}\text{C}$ einen Wert von etwa 20%. Relativ betrachtet ergab sich somit eine Änderung der Diskrepanz beider Eichfaktoren von etwa 15%.

Bevor nun mit diesen Daten diskutiert wird, sollten zunächst noch einige Worte über die Signifikanz dieses Effekts verloren werden. Die absolute Größe beider Eichfaktoren unterliegt einem Fehler von etwa 20–25%. Würde man diese Fehlerbalken in die oberste Abbildung einzeichnen, so würden sie über die oberen und unteren Ränder zum Teil deutlich hinausragen. Wie allerdings schon angesprochen wurde, ist mit dieser Kalibrationsmessung eine kontinuierliche Detektion der Peroxiradikalkonzentration ohne jeglichen Umbau möglich. Aus diesem Grund kann in diesem Fall von einem relativen Fehler (eine Art „precision“) von etwa 15% ausgegangen werden. Dieser Wert ist deshalb so hoch, weil sich durch die Abkühlung des Raumes die absolute Feuchte³ in der Kalibrationsquelle um einen Faktor von knapp 2 veränderte. Diese Änderung geht linear in die Peroxiradikalkonzentration ein. Würde man also nicht den EF

³Trotz einer Thermostatisierung des Wasserbades, das zur Erzeugung eines H₂O/N₂/O₂-Gasgemischs für die Kalibrationsquelle eingesetzt wurde (siehe Kap. 7.2.1), konnte sich die [H₂O] in der Kalibrationsquelle

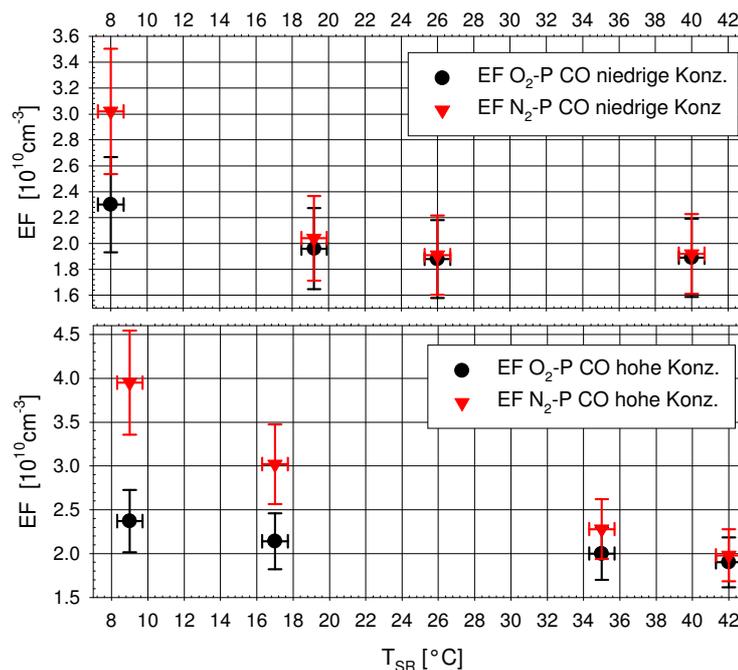


Abbildung 7.10: Mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors: auf der Zugspitze in einer Kalibration bestimmte Eichfaktoren sowohl mit einer niedrigen d.h. der üblicherweise verwendeten Reaktionsgaskonzentration, als auch mit einer 5-fach höheren. Weiteres siehe Text.

sondern das Messignal (Zählratenverhältnis) des Massenspektrometers graphisch darstellen, wäre obiger 15% Effekt gar nicht zu erkennen. Erst durch die obige Datenaufbereitung konnte dieser Effekt separiert werden. Aufgrund dieses sehr kleinen Effekts und des im Vergleich dazu recht hohen Fehlers in der Bestimmung des Eichfaktors, kann anhand dieser Abbildung auch keine Aussage getroffen werden, welcher Puffergasmodus zu diesem Effekt führt. Trotz der hohen Fehler kann man aber feststellen, dass ein Unterschied zwischen beiden Messmodi besteht.

Ähnliche Experimente wurden auch auf der Zugspitze (Mai 2001) durchgeführt, da es dort auch im Sommer zu niedrigen atmosphärischen Temperaturen kommt, und obiger Effekt daher leichter ohne aufwendige Thermostatisierung des Strömungsrohrs, der Kalibrationsquelle und aller Gasleitungen (etwa 60 m) durchgeführt werden konnte. In diesen Experimenten konnte mit einem etwas modifizierten Aufbau und damit verbundenen auch einem anderen EF obiges Bild bestätigt werden. Darüberhinaus konnte auch gezeigt werden, dass der EF im O₂-Puffergasmodus weitgehend unverändert blieb, während sich der EF im N₂-Puffergasmodus zum Teil deutlich veränderte. In diesen Experimenten, die ebenfalls jeweils einen halben Tag andauerten, wurden auch mögliche Temperaturabhängigkeiten der Konversionseffizienzen untersucht. Dies geschah durch abwechselnde Zugabe von verschiedenen Eichgasen, wie z.B. CO, Methan, etc. Im Gegensatz zu der oben gezeigten Abb. 7.9, in der während des ganzen Experiments kontinuierlich CO dazugegeben wurde, ist eine ähnliche Auftragung gegen die Zeit nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wurde für diese Daten eine andere Darstellung gewählt, und es wurden auch nur die Daten aufgetragen, die im Rahmen der jeweiligen Fehler

so stark ändern, da die Zuleitung des Kalibrationsgases sowie die Kalibrationsluft in der verwendeten Gaswaschflasche eine niedrigere Temperatur annahm, und damit auch nur einen kleineren absoluten Wassergehalt transportieren konnte.

mehrfach reproduziert werden konnten. Bei diesen Experimenten konnte insbesondere gezeigt werden, dass die Variation der Strömungsrohrtemperatur die Änderungen der Eichfaktoren hervorruft. Temperaturänderungen der Gasleitungen sowie der Kalibrationsquelle führten zu keinen derartigen Effekten. Abb. 7.10 zeigt die dabei gemessenen Eichfaktoren gegen die Temperatur des Strömungsrohrs aufgetragen. Bei einer Strömungsrohrtemperatur von etwa 19°C ergibt sich hier ein EF im Bereich von etwa $1.9 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$, der für beide Puffergase einen Unterschied von etwa 5% aufweist. Bei höheren Temperaturen scheint sich dieser Unterschied geringfügig zu verkleinern. Dagegen führt eine Temperaturabnahme zu deutlich anderen Werten: Im Fall des O₂-Puffergases wird bei einer Temperatur von etwa 8°C ein Eichfaktor von $2.3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ erreicht, d.h. etwa 21% mehr als im Fall der höheren Temperatur. Im Fall des N₂-Puffergases beträgt der Wert dagegen bereits etwa $3.0 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$, und entspricht damit einer Erhöhung von etwa 58%. Ebenfalls eingetragen sind die jeweiligen Fehler der Reproduzierbarkeit der Kalibrationseinstellung von etwa 15%. Wie bereits oben besprochen ist dies der Fehler mit dem Daten innerhalb einer Kalibration verträglich sein sollten. Dieser Fehler sollte nicht mit dem gesamten Fehler des Eichfaktors und damit auch der Kalibration von etwa 20–25% verwechselt werden. Während der EF im O₂-Puffergasmodus noch mit dem Fehler verträglich sein könnte, so ist dies im N₂-Puffergasmodus nicht mehr der Fall.

Betreibt man dagegen das RO_XMAS-Instrument in einem Modus mit etwa 5-fach höheren Reaktionsgaskonzentrationen (siehe Kap. 5.2 Tab. 5.1 und Kap. 3.3 Abb. 3.4), so werden die beobachteten Effekte deutlich stärker. Bei einer Temperatur von 42°C ist eine Abweichung von etwa 5% zu erkennen, so wie sie auch von dem oben beschriebenen Modell erwartet wird. Im Unterschied zu dem oben diskutierten Fall mit niedrigeren Reaktionsgaskonzentrationen setzen die Diskrepanzen zwischen den Eichfaktoren beider Puffergase mit abnehmender Temperatur früher ein und sind deutlich stärker ausgeprägt. Dies geht so weit, dass der EF im N₂-Puffergasmodus bei einer Temperatur von 9°C bereits etwa doppelt so groß ist wie der „anfängliche“ Wert bei 42°C. Im O₂-Puffergas ist dieser Effekt wiederum deutlich schwächer ausgeprägt. Hier wird der anfängliche Wert um etwa 25% übertroffen.

Damit sind die Effekte im Modus mit höheren Reaktionsgaskonzentrationen vom relativen Verlauf her ähnlich, aber vom absoluten Verlauf her sind sie stärker ausgeprägt als im vorhergehenden Fall mit niedrigeren Reaktionsgaskonzentrationen.

Eine so starke Temperaturabhängigkeit der Kinetik, auf der das Prinzip von RO_XMAS beruht, ist sehr unwahrscheinlich, und konnte auch in diversen Modellrechnungen nicht nachvollzogen werden. Als Ursache des obigen Effekts kann daher das RO_XMAS als „Fehlerquelle“ weitgehend ausgeschlossen werden.

Dagegen wird vermutet, dass das „Problem“ bei der Kalibrationsquelle liegt. Als Ursache dieses Effekts wird eine Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienzen (CE) (siehe Kap. 3.4) vermutet. Im untersten Teil der Abb. 7.9 ist die berechnete Änderung der Konversionseffizienz des Peroxiradikals CH₃O₂ in beiden Puffergasen für den Aufbau im Labor dargestellt. Im O₂-Puffergas beträgt die nach [Han99] berechnete CE im Mittel etwa 88.5% (die gemessene etwa $(84 \pm 11)\%$), und zeigt im dargestellten Temperaturintervall eine berechnete Temperaturabhängigkeit von grob 1% auf. Im N₂-Puffergasmodus beträgt die berechnete CE im Mittel etwa 23% (die gemessene etwa $(27 \pm 6)\%$) und weist eine temperaturbedingte Variation von bereits 8% auf. Diese deutlich größere Variationsbreite bei wesentlich kleineren O₂-Anteilen im Strömungsrohr (etwa 2%) hängt insbesondere mit der recht starken Temperaturabhängigkeit der bimolekularen Reaktion CH₃O+O₂ zusammen.

Vergleicht man nun die Kurve der berechneten CE im N₂-Puffergasmodus mit der in der mittleren Abb. dargestellten Änderung der Differenz beider Eichfaktoren, so kann man zumindest vom Verlauf her eine gewisse Übereinstimmung erkennen. Allerdings ist hier zu beachten, dass dieser Effekt bei diesem Experiment als Erklärung ausscheidet, da während des Experiments dem Kalibrationsgas lediglich CO zugegeben wurde, und damit auch nur HO₂ erzeugt wurde. Im Gegensatz zu CH₃O₂ sollte HO₂ keine bzw. eine hier völlig zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Sind aber Verunreinigungen in der Kalibrationsluft vorhanden, so könnten diese mit dem OH reagieren und zur Bildung von Peroxiradikalen führen. Gelangen diese dann zusammen mit den HO₂-Radikalen in den Strömungsrohrreaktor, so werden diese im Gegensatz zum HO₂ temperaturabhängig konvertiert. Dies soll in einem einfachen Beispiel kurz erläutert werden. Wäre z.B. ein Aldehyd wie Formaldehyd (HCHO) in einem Anteil von etwa 90 ppb im Kalibrationsgas enthalten, so könnte dies wegen seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit mit OH in der Größenordnung von 10¹¹ccm³/s [DeM97] mit der Reaktion von OH + CO, letzteres in einer Konzentration von etwa 35 ppm, in Konkurrenz treten, so dass bereits 10% des OH-Radikals mit HCHO anstatt mit dem CO reagieren würde. Auf diese Weise könnten im Falle eines organischen Aldehyds oder einer anderen organischen Substanz, die ähnlich schnell reagiert, bereits nennenswerte Konzentrationen organischer Peroxiradikale entstehen. Diese könnten dann, ähnlich wie das Methylperoxiradikal, temperaturabhängig mehr oder weniger effizient über die Zwischenprodukte HO₂ und OH zu H₂SO₄ konvertiert werden.

Die Berechnung der Konversionseffizienzen von anderen Peroxiradikalen als CH₃O₂ ist leider aufgrund der fehlenden Daten insbesondere der Reaktionen RO + SO₂, die zur Berechnung notwendig sind (siehe Kap. 3.3 nach Gl. 3.27 auf Seite 29) nicht möglich. Allerdings sind für „komplexere Kohlenwasserstoffe“ sogar eher stärkere Temperaturabhängigkeiten zu erwarten, da diese sich um so stärker auswirken können, je kleiner der Anteil der Reaktion RO + O₂ an der Summe aller möglichen Reaktionen ist. Hinweise auf temperaturabhängige Konversionseffizienzen bei Terpenen wurden auch von [Hjo02] in der Smogkammer in Ispra beobachtet.

Verunreinigungen in Flaschenluft, die sich störend auf die Radikalproduktion auswirken, wurde bereits von [Hei98] beobachtet, dessen Kalibrationsquelle ebenfalls auf dem Prinzip der Wasserdampfphotolyse arbeitet. Laut Spezifikationen der Firmen Linde und Messer Griesheim, deren Druckgasflaschen zur Erzeugung der Kalibrationsluft eingesetzt wurden, beträgt die Reinheit von Kohlenwasserstoffen etwa 100 ppb (siehe Kap. 6.1.1). Um diese Problematik näher zu untersuchen, wurde der in Kap. 6.1.1 beschriebene Nullluftgenerator erworben, der laut Spezifikationen des Herstellers den Anteil von Verunreinigungen auf wenige ppb reduzieren sollte. Aufgrund der langen Lieferzeit des Nullluftgenerators, der bis in den Herbst andauernden Messungen mit ULTRACIMS auf der Zugspitze, und des erheblichen Aufwands RO_XMAS erneut im Labor aufzubauen, konnten noch keine Kalibrationen des RO_XMAS mit diesem Nullluftgenerator durchgeführt werden. Aus diesem Grund konnte weder die obige Theorie bestätigt werden, noch konnte eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Kinetik auf der RO_XMAS basiert ausgeschlossen werden.

Mit dieser Theorie wäre es möglich obigen Effekt zumindest qualitativ zu erklären. Insbesondere könnte damit auch erklärt werden, dass die Temperaturabhängigkeiten in beiden Puffergasen sich deutlich unterscheiden. Auch Experimente dazu mit unterschiedlichen O₂/N₂-Anteilen wie z.B. einem O₂-Anteil von 7 statt 2% im Strömungsrohr bestätigten diesen Trend. Ebenso war diese der Fall bei einer Variation der Reaktionsgaskonzentration. Prinzipiell sollte der gleiche Effekt auch bei der Kalibration des ULTRACIMS auftreten.

Dort wurde bei einem typischen O₂-Anteil von 20% gearbeitet. Allerdings gibt es bei diesem Instrument nicht die Möglichkeit zwischen 2 Moden hin und her zuschalten. Denn wie oben gezeigt wurde, ist es erst durch die Differenzbildung zweier großer Signale möglich, eine kleine Differenz zu detektieren. Im Rahmen der Fehler der ULTRACIMS-Kalibration kann daher obiger Effekt - sollte er dort genauso auftreten wie beim RO_XMAS - gar nicht detektiert werden. Der Wechsel zwischen Luft aus dem Nullluftgenerator und Flaschenluft, der in den Kalibrationsergebnissen keine signifikanten Unterschiede zeigte, kann daher weder als Indiz für noch gegen obige Theorie gewertet werden.

In ähnlichen Experimenten wurde nicht nur eine mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors sondern auch eine der Konversionseffizienzen untersucht. Die experimentelle Bestimmung dieses Wertes erfolgt durch Auflösen der Gleichungen 3.31 und 3.31 in Kap. 3.4 und wurde bereits bei [Han99] beschrieben.

Tab. 7.2 zeigt die auf der Zugspitze bei verschiedenen Strömungsrohrtemperaturen gemessenen Werte. Der obere Teil der Tabelle bezieht sich auf die Werte, in denen der Strömungsrohrreaktor im üblicherweise verwendeten Modus mit kleineren Reaktionsgaskonzentrationen betrieben wurde, während der untere Teil sich auf den Modus mit den 5-fach höheren Reaktionsgaskonzentrationen bezieht. Aufgrund der stärker ausgeprägten temperaturabhängigen Änderungen des Eichfaktors in diesem Modus kann erwartet werden, dass Abweichungen in den Konversionseffizienzen - wenn überhaupt - dann in diesem Modus detektierbar sein sollten. Aus diesem Grund wurde versucht gerade diese Messungen mit möglichst hoher Präzision durchzuführen. Für diese Messungen wurde im O₂-Puffergas eine mittlere CE von 74.6% und im N₂-Puffergas eine von 15.1% bestimmt. Ein Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit konnte nicht gefunden werden. Der Vollständigkeit halber wurden auch die Werte im niedrigeren Reaktionsgasmodus angegeben. Aufgrund der schlechteren Datenqualität unterliegen diese einer größeren Streuung. Der in einer anderen Messung bestimmte und auch hier recht gut bestätigte Wert beträgt im O₂-Puffergasmodus etwa 85% und im anderen Puffergasmodus 28%. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit ist auch hier nicht ersichtlich.

Allerdings ist hierzu noch zu sagen, dass der experimentelle Fehler in der Bestimmung der Konversionseffizienzen bereits so hoch ist, dass ein derart kleiner Temperatureffekt, wie er zumindest bei einfachen Peroxiradikalen wie z.B. CH₃O₂ erwartet wird, erst gar nicht detektiert werden kann.

7.2.2.4 Mögliche Auswirkungen einer Temperaturabhängigkeit

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert wurde, wird eine Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienz von Verunreinigungen in der Kalibrationsluft als Ursache des oben genannten Effekts vermutet. Aufgrund der Tatsache, dass diese Theorie noch nicht bestätigt werden konnte, wird die Diskussion über möglicherweise anzubringende Korrekturfaktoren zweigleisig erfolgen:

Der Fall a) beinhaltet, dass die Theorie korrekt ist, und damit das RO_XMAS-Instrument keine Temperaturabhängigkeit aufweist, während der experimentell bestimmte EF einer „höheren“ Unsicherheit unterliegt. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass der Wert, der bei den höheren Temperaturen bestimmt wurde, der „wahre“ EF ist.

Der Fall b) würde dagegen bedeuten, dass die Kalibrationsquelle einwandfrei ohne Verunreinigungen arbeitet und der Strömungsrohrreaktor des RO_XMAS-Instruments eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Dies würde dazu führen, dass ein temperaturabhängiger EF an die auszuwertenden atmosphärischen Peroxiradikalkonzentrationen angefügt werden müsste.

Temperatur _{SR} [°C]	CE _{O₂-Puffer}		CE _{N₂-Puffer}	
	(exp.)	(theo.)	(exp.)	(theo.)
9	89±12	88	33±9	20
18.5	81±11	89	23±6	22
26.5	89±10	90	27±7	23.5
9	73.6±8	57–80	17.1±6	4–14
17	74.7±9	60–83	11.9±5	5–16
34.5	74.6±10	63–86	15.1±6	5–19
40	75.5±9	65–88	16.4±7	6–21

Tabelle 7.2: Untersuchung einer möglichen Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienzen (CE) des Methylperoxiradikals (CH₃O₂). Aufgelistet ist die Temperatur, die experimentell auf der Zugs Spitze bestimmten Werte der CE sowie die berechneten (theoretischen) Werte. Der obere Teil bezieht sich auf den Betrieb des RO_XMAS mit einer niedrigeren Reaktionsgaskonzentration und der untere auf den Betrieb mit einer etwa 5-fach höheren Konzentration. Aufgrund der ungenauen kinetischen Daten, insbesondere der Reaktion CH₃O mit SO₂ [Kan81], wurden im zweiten Fall nur ein Intervall für die theoretischen Werte angegeben.

Während der Mt.Cimone-Kampagne, in der das Strömungsrohr des RO_XMAS noch nicht thermostatisiert wurde, lagen die Strömungsrohrtemperaturen am Tag zwischen etwa 13–22°C. Nachts konnten sie dagegen auf Wert bis zu minimal 7°C abfallen. Wie aus der Abb. 7.10 ersichtlich ist, kann der EF im N₂-Puffergas bei 13°C um etwa 25% vom EF, der bei der höheren Temperatur bestimmt wurde abweichen. Der EF im O₂-Puffergasmodus erreicht dagegen nur eine Abweichung von ca. 10%.

Im Fall a) ergibt sich nun folgende Situation: Aufgrund der Tatsache, dass die Kalibration einem absoluten Fehler von etwa 20–25% unterliegt, liegen die oben genannten Abweichungen sogar noch im Rahmen dieses Fehlers. Korrekturen wären daher nicht nötig.

Im Fall b) müsste bei diesen Temperaturvariationen noch kein temperaturabhängiger Fitt zur Korrektur der atmosphärischen Konzentrationen vorgenommen werden. Dies hängt damit zusammen, dass ein variabler EF im N₂-Puffergasmodus nach den Gleichungen 3.36 und ?? auf Seite 32 in Kap. 3.4 nur zu einer vernachlässigbaren Änderung der Summe von HO₂+RO₂ führt. Nachts wurden fast ausnahmslos nur niedrigere [HO₂] als [RO₂] gemessen. Stark vereinfacht ausgedrückt wird im N₂-Puffergasmodus HO₂ und im O₂-Puffergasmodus HO₂+RO₂ gemessen. Ist nun die [HO₂] im Vergleich zur [RO₂] sehr klein, so wirkt sich selbst eine große Variation des im N₂-Puffergasmodus bestimmten Eichfaktors kaum aus. Tagsüber lagen die Konzentrationen von HO₂ und RO₂ auf etwa gleichem Niveau. An dieser Stelle könnte sich ein stark variabler EF allerdings nennenswert auswirken. Glücklicherweise lagen die Temperaturen zu diesen Zeitpunkten bereits so hoch, dass die möglicherweise anzubringenden Korrekturen unterhalb des absoluten Fehlers des Instruments bzw. der Kalibration lagen.

Betrachtet man hingegen den Modus mit der höheren Reaktionsgaskonzentration, so kann im Prinzip die gleiche Diskussion angewendet werden - nur mit dem Unterschied, dass die Effekte stärker ausgeprägt sind. Aus diesem Grund wurde auch auf den weiteren Betrieb in diesem Modus verzichtet, obwohl dieser die Fähigkeit hat, zumindest die [HO₂] mit einem kleineren absoluten Fehler zu bestimmen (siehe Kap. 3.4).

Für die Messungen, die auf der Zugspitze durchgeführt wurde, erfolgte bereits eine Thermostatisierung des Strömungsrohrs auf 19°C.

Im Fall a) gilt das Gleiche wie oben und im Fall b) müssten hier überhaupt keine Korrekturen vorgenommen werden. Um sicherzugehen und die Datenqualität nicht zu gefährden, wurde trotzdem auch hier der Messmodus mit der höheren Reaktionsgaskonzentration unterbunden.

7.2.2.5 Diskussion der Eichfaktoren

Nun erfolgt die Diskussion der auf beiden Kampagnen bestimmten Eichfaktoren und Konversionseffizienzen. Beginnend mit der Kampagne auf der Zugspitze wurden folgende Eichfaktoren bestimmt.

$$\begin{aligned} EF_{\text{Photonenflussmessung}}(N_2; O_2) \text{ Puffer} &= (2.03; 1.95) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \pm 25\% \\ EF_{\text{ACIMS}}(N_2; O_2) \text{ Puffer} &= (1.9; 1.8) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \pm \text{Faktor} 1.7 \end{aligned}$$

Neben der Kalibration des RO_XMAS-Instruments erfolgte auch eine Berechnung des Eichfaktors anhand des mit dem Massenspektrometer gemessenen Zählratenverhältnisses nach Gl. 3.2 in Kap. 3.1. In dieser Berechnung, die im Kap. 5.2.1 bereits diskutiert wurde, müssen u.a. die Verdünnung, die Konversionseffizienzen, die jeweiligen Wandverluste, sowie die Ionenmolekülreaktionszeit berücksichtigt werden. Aufgrund von erheblichen Unsicherheiten, insbesondere die der Ionenmolekülreaktionszeit, unterliegt diese Berechnung aber einem deutlich größerem absolutem Fehler als dem der Kalibration. Dennoch konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden festgestellt werden, die in diesem Fall unter 10% lag. Ebenso konnte in beiden Puffergasmodi ein Unterschied von etwa 5% festgestellt werden, der mit den leicht unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten trotz praktisch gleicher Massenflüsse im Strömungsrohr zusammen hängt (siehe auch Kap. 5.2.1).

Die Konversionseffizienzen bzgl. der Konversion von CH₃O₂ für die Messungen auf der Zugspitze wurden zu

$$\begin{aligned} CE_{N_2\text{-Puffer}} &= (28 \pm 7)\% \\ CE_{O_2\text{-Puffer}} &= (85 \pm 11)\% \end{aligned}$$

bestimmt, und stimmen mit den theoretisch berechneten Konversionseffizienzen sehr gut überein:

$$CE_{N_2\text{-Puffer}} = 23\%; CE_{O_2\text{-Puffer}} = 89\%.$$

Für die Messungen während der Mt.Cimone-Kampagne wurde das RO_XMAS in 2 unterschiedlichen Modis betrieben, die sich durch verschiedene Reaktionsgaskonzentrationen unterschieden. Ein geringfügiger Unterschied zwischen beiden Einstellungen, schon alleine aus der unterschiedlichen Auswirkung von Wandverlusten, ist daher sogar zu erwarten. Aufgrund eines leicht veränderten Aufbaus (siehe Kap. 5.2), unterscheiden sich die hier bestimmten Eichfaktoren auch von denen, die auf der Zugspitze gemessenen wurden. Der Vergleich mit den Berechnungen nach ACIMS wies ebenfalls - wie oben - eine gute Übereinstimmung auf.

$$\begin{aligned} EF_{\text{niedrige Reaktionsgaskonz.}}(N_2; O_2) \text{ Puffer} &= (2.7; 2.6) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \pm 30\% \\ EF_{\text{hohe Reaktionsgaskonz.}}(N_2; O_2) \text{ Puffer} &= (3.0; 2.85) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \pm 30\% \end{aligned}$$

Die auf dieser Kampagne gemessenen Konversionseffizienzen stimmen, aufgrund des ähnlich betriebenen vorderen Teils des Strömungsrohrreaktors mit den auf der Zugspitze gemessenen Werten gut überein.

$$\begin{aligned} CE_{\text{niedrigeReaktionsgaskonz.}}(N_2; O_2) \text{ Puffer} &= (27 \pm 6)\%; (84 \pm 11)\% \\ CE_{\text{hoheReaktionsgaskonz.}}(N_2; O_2) \text{ Puffer} &= (15 \pm 5)\%; (74 \pm 9)\% \end{aligned}$$

Im Fall der höheren Reaktionsgaskonzentration ist dies natürlich nicht der Fall.

7.3 Kalibrationen von OH und gasförmiger H₂SO₄

Die Kalibration des ULTRACIMS ist der des RO_XMAS (siehe Kap. 7.2) sehr ähnlich, da letztendlich beide auf der quantitativen Erzeugung von OH-Radikalen basieren. Aus diesem Grund bot sich hier ebenfalls die auf der Wasserdampfphotolyse basierende Kalibrationsmethode an. Allerdings sind bei den Kalibrationen von OH sowie von H₂SO₄ grundlegende Unterschiede zu beachten, die einerseits mit dem etwa 15-fachen Kalibrationsgasfluss, den das ULTRACIMS gegenüber dem RO_XMAS benötigt, und andererseits mit dem deutlich kleineren benötigten Konzentrationsbereich einhergehen. Letzterer hängt mit den im Vergleich zu atmosphärischen Peroxiradikalen um etwa 2 Größenordnungen kleineren atmosphärischen Konzentrationen von H₂SO₄ und von OH zusammen.

Die beiden Kalibrationsquellen wurden daher so betrieben, dass Volumenmischungsverhältnisse von etwa 0.5–10 ppt eingestellt werden konnten. Darüber hinaus konnte durch Ausnutzung der Isotopieverteilung von SO₂ die Linearität des Instruments bis hinab zu etwa 5 ppq verifiziert werden.

Auch hier erfolgten die Kalibrationen unter typischen atmosphärischen Bedingungen wie z.B. Druck, Temperatur und absoluter Feuchte.

7.3.1 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung

Die zur OH-Kalibration benötigten kleinen Volumenmischungsverhältnisse bis hinab in den sub-ppt Bereich konnten mit den oben beschriebenen Kalibrationsquellen (siehe Kap. 7.2.1) durch Reduzierung des Lampenstroms und damit des Photonenflusses reduziert werden. Eine weitere Reduktion wurde durch eine verkleinerte Bestrahlungszeit erzielt, die sich durch den höheren Volumenfluss (siehe auch Tab. 7.3) und einer kleineren Blende im Strahlengang ergab.

Die zweite Anforderung auf den sehr großen benötigten Kalibrationsgasfluss konnte dagegen nicht so einfach realisiert werden, da eine deutliche Vergrößerung der Kalibrationsquelle zu erheblichen Problemen führen würde. So würde ein hochreiner Kalibrationsgasfluss von etwa 100 SLM benötigt werden, der mit den bisherigen Methoden nur mit Abstrichen bei der Gasreinheit realisierbar wäre. Eine wesentlich größere Dimensionierung der Optik würde neben erheblichen Kosten zu einem voraussichtlich deutlich inhomogeneren Strahlungsfeld und damit zu einer höheren Ungenauigkeit führen.

Aus diesen Gründen wurden die bereits beschriebenen Kalibrationsquellen weiterhin verwendet. Allerdings wurde sie bei 2 bis 3-fach höheren Flüssen betrieben. Ein ähnliches Vorgehen wurde auch von [Han99] gewählt, um das RO_XMAS im sogenannten „Summe-RO_X-Modus“, in dem nicht zwischen HO₂ und RO₂ unterschieden werden kann, zu kalibrieren. Wie dort und bereits oben beschrieben wurde, basieren die Messungen und Berechnungen beider Kalibrationsmethoden gerade auf der Tatsache, dass sich im Quarzrohr ein weitgehend laminares

Parameter	Kalibrationsquelle I „Ozonaktinometrie“	Kalibrationsquelle II „Photonenflussmessung“
[H ₂ O]	100–700 ppmv	400–3500 ppmv
[O ₂]	18–39.6%	18–39.6%
Gesamtgasfluss	23 SLM	27 SLM
Kalibrationsgasfluss	18.5 SLM	18.5 SLM
Reynoldszahl	1570	2040
mittlere Geschwindigkeit	1.4 m/s	1.97 m/s
Einlaufstrecke	50 cm	70 cm
Bestrahlungszeit τ	7–12 ms	\approx 7 ms
Photodetektorstrom	–	25–190 nA
Lampenstrom	6–10, mA	6–20 mA
[O ₃]	10–14 ppb	<2 ppb
$\sigma_{O_2 \text{ effektiv}}$	$1.1\text{--}1.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	–
Transportzeit bis RO _X MAS	25–35 ms	25–30 ms
erzeugte [Radikal]	0.4–45 ppt	0.3–32 ppt
Genauigkeit (accuracy)	\pm 30%	\pm 25%

Tabelle 7.3: Auflistung der wichtigsten Betriebsparameter für die Kalibration von H₂SO₄ und OH, die auf dem Schneefernerhaus mit beiden Kalibrationsquellen während der Mai01- und Okt.01-Kampagne mehrfach durchgeführt wurden. Auch hier erfolgten die Kalibrationen bei atmosphärischen Drücken und Temperaturen.

Geschwindigkeitsprofil ausbilden kann. Bei den hier verwendeten Flüssen stellte sich aber eine Reynoldszahl im Bereich von 2000 ein. Laminare Flüsse werden nach [Wut89] für $Re < 2300$ erwartet. Nach einer entsprechend langen Einlaufstrecke sollte sich daher ein weitgehend laminares Geschwindigkeitsprofil gerade noch ausbilden können. Diagnostische Untersuchungen zeigten aber, dass bereits bei Reynoldszahlen im Bereich von 1000 eine Einlaufstrecke nicht unter 90 cm verwendet werden sollte. Noch längere Einlaufstrecken ohne Zwischenstücke aus Suprasil sind technisch nicht einfach realisierbar. Um definierte Bedingungen im Quarzrohr zu erhalten, wurde daher versucht die Kalibration bei einem turbulenten Strömungsprofil durchzuführen. Eine weitere Erhöhung des Gasflusses und damit der Reynoldszahl hätte nur mit Einbußen bei der Gasreinheit bewerkstelligt werden können. Durch Verkürzung der Einlaufstrecke auf weniger als die Hälfte der Strecke, die noch nötig wäre, um einen laminares Geschwindigkeitsprofil auszubilden, wurde daher dem Gasgemisch erst gar nicht die Möglichkeit zum Ausbilden eines laminaren Profils gegeben. Wie auch im Folgenden noch gezeigt wird, konnte daher von einem weitgehend turbulenten Geschwindigkeitsprofil ausgegangen werden.

Bei der auf Ozonaktinometrie basierenden Methode erfolgte die Bestimmung der mittleren Ozonkonzentration durch leichtes Aufblasen einer „perforierte Tüte“ und Messung der Konzentration in derselben. Desweiteren erfolgten auch zentrierte sowie am Rand des Quarzrohrs positionierte Messungen. Da keine Unterschiede festgestellt wurden, konnte von einer weitgehend vollständigen turbulenten Durchmischung ausgegangen werden. Die Berechnung der Radikalkonzentration erfolgte hier ebenfalls nach Gl. 7.10.

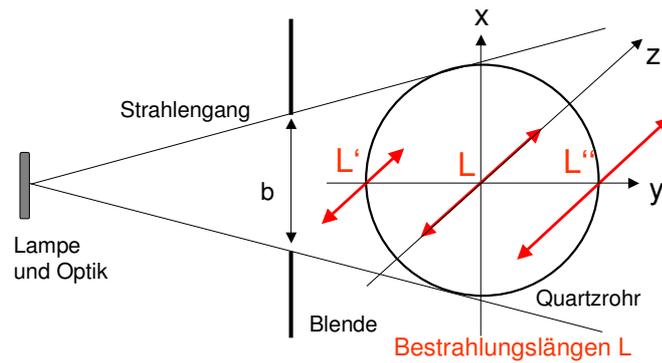


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung des Quarzrohres von vorne, dessen Bestrahlung von links erfolgt, in kartesischen Koordinaten. Dadurch dass die Hg-Lampe kein Punktstrahler ist, lässt sich trotz einer Optik eine leichte, hier stark übertriebene, 3-dimensionale Strahlaufweitung, nicht vermeiden. Abhängig vom Ort der Kalibrationsluft auf der Kreisscheibe ändert sich damit auch die Bestrahlungslänge L , bzw. an den Rändern L' oder L'' .

Die Berechnung der [OH] mit der auf der Messung des Photonennflusses basierenden Kalibrationsquelle gestaltete sich allerdings etwas aufwendiger. Im Gegensatz zu den Berechnungen im laminaren Fall (siehe Kap. 7.2.1) muss bei turbulenter Durchmischung sowohl der Photonennfluss als auch die Bestrahlungszeit für jeden Punkt im bestrahlten Volumen 3-dimensional berücksichtigt werden. Eine einfache Berechnung des Integrals nach Gl. 7.17 bzw. Gl. 7.23, sowie die Berücksichtigung von einfachen multiplikativen Korrekturfaktoren ist damit nicht mehr möglich.

$$\int_0^{\tau} \Psi dt \neq \bar{\Psi}_{\text{mittig}} \tau_{\text{mittig}} \quad (7.23)$$

Wie bereits in Abb. 7.6 angedeutet und in der Abb. 7.11 schematisch dargestellt, ändert sich aufgrund der leichten Strahlaufweitung die Bestrahlungslänge L und damit auch die Bestrahlungsdauer τ abhängig von der Position auf der Kreisscheibe. Vereinfacht dargestellt und in einem einfachen Term in Zylinderkoordinaten (r, φ, z) ausgedrückt, muss daher ein 2-dimensionaler Korrekturterm $F_1=f(r, \varphi)$ verwendet werden. Analog dazu kann ein Ausdruck für die Intensitätsveränderung $F_2=f(r, \varphi, z)$ abgeleitet werden. Ein weiterer Term F_3 beschreibt Korrekturen der Strahlhomogenität; F_4 beinhaltet Korrekturen, die dadurch zustande kommen, dass die Photodiode nicht an den jeweiligen Orten im Zylindervolumen sondern an einem festen Ort hinter dem Rohr montiert ist. Der Korrekturwert F_5 beschreibt Korrekturen, die durch veränderte Transmission und Reflexion benötigt werden. F_6 berücksichtigt schließlich noch die Absorption von Sauerstoff und Wasserdampf im Quarzrohr. Werden alle Terme zusammengefasst, so lässt sich das Integral Gl. 7.23 schematisch folgendermaßen beschreiben:

$$\int_0^{\tau} \Psi dt = \int_0^{\tau} \int_0^V \Psi_0 F_1(r, \varphi) F_2(r, \varphi, z) F_3(r, \varphi, z) F_4(r, \varphi, z) F_5(r, \varphi) F_6(r, \varphi) dt dV \quad (7.24)$$

In der Praxis erfolgte die Berechnung des Integrals so, dass ein mittleres Ψ_0 und ein mittleres τ_0 berechnet wurde. Die oben genannten Korrekturterme flossen hierbei in der Berechnung der mittleren Bestrahlungszeit $\tau_0 = \int_V \tau_{\text{mittig}} \text{Korrekturterme } dr d\varphi dz$ ein.

Wie auch bei der Kalibration des RO_XMAS gezeigt wurde, unterliegt diese Art der Kalibration einem kleineren Fehler im Vergleich zu Kalibrationen, die auf dem Prinzip der Ozonaktinometrie basieren. Im Falle eines turbulenten Strömungsprofils sind allerdings die obigen Korrekturen⁴ vorzunehmen. Trotz sorgfältiger Bestimmung dieser Korrekturterme konnte nicht davon ausgegangen werden, dass die gewählte Beschreibung vollständig alle relevanten Prozesse charakterisiert. Dies musste insbesondere in der Fehlerbetrachtung und Diskussion berücksichtigt werden.

7.3.1.1 Mögliche Querempfindlichkeiten

Ähnlich wie für das RO_XMAS erfolgten auch für das ULTRACIMS Abschätzungen welchen Einfluss mögliche Querempfindlichkeiten haben könnten. Wie bereits oben erläutert sind sich die verwendeten Kalibrationsmethoden beider Instrumente sehr ähnlich, weshalb zur Beschreibung der Interferenzen auf das Kap. 7.2.1.1 verwiesen sei. Im Folgenden werden daher nur die Fälle kurz angesprochen bei denen es zu Abweichungen kam:

Aufgrund des deutlich größeren Volumenflusses im Quarzrohr betrug die Aufenthaltszeit zwischen der Photolyseregion und dem Einlasskegel des ULTRACIMS nur etwa 25–30 ms. Radikalselbstreaktionen, die während dieser Zeit zu Verlusten führen könnten sind hier völlig vernachlässigbar, da die erzeugten OH-Radikalkonzentrationen meist deutlich unter $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ lagen. Selbst die relativ schnelle Reaktion OH+HO₂, die im Fall der RO_XMAS Kalibrierung im ungünstigsten Fall zu einer Abweichung von bis zu 2% führte, konnte hier nur zu Verlusten im Bereich von unter 0.02% beitragen.

Ähnlich wie bei der RO_XMAS-Kalibrierung können allerdings Verluste der Radikale durch Wandkontakt zu deutlichen Abweichungen führen. Die im Vergleich zur Kalibration des RO_XMAS in etwa halbierte Aufenthaltszeit bis zum Einlass des ULTRACIMS sollte den Einfluss von Verlusten reduzieren. Wie schon bei [Han99] diskutiert wurde, trägt allerdings die turbulente Diffusion wesentlich effizienter als die molekulare Diffusion zum Transport von Radikalen an die Wand und damit zu Radikalverlusten bei. Berücksichtigt man beide Prozesse, so kann - ähnlich wie für das RO_XMAS - von einem OH-Verlust von etwa 10% ausgegangen werden, der in den Berechnungen berücksichtigt werden muss.

Wandverlustprozesse durch Turbulenz im Bereich der Titration im Einlassbereich des ULTRACIMS sollten aufgrund von diagnostischen Untersuchungen in erster Näherung für H₂SO₄ und OH relativ ähnliche Auswirkungen haben. Bei der Wahl der Einlassgeometrie wurde darauf geachtet, dass sowohl bei atmosphärischen Messungen als auch bei Kalibrationen in etwa vergleichbare Verluste durch Wandkontakt und Turbulenz auftraten, damit die bei der Kalibration bestimmten Eichfaktoren ohne weitere Korrekturen für die atmosphärischen Messungen benutzt werden konnten.

Eine Passivierung der Oberflächen, die unter Umständen zu unterschiedlichen und vom Grad der Oberflächenverschmutzung abhängigen Verlusten beider Substanzen führen könnte [Tan95, Ber02], wurde bewußt vermieden.

Chemische Verlustprozesse von OH im Einlass des ULTRACIMS sind hier ebenfalls weitgehend vernachlässigbar, da die verwendete „Nullluft“ einer sehr hohen Reinheit entspricht.

⁴Ohne Berücksichtigung dieser Korrekturen würde die [OH] um etwa 7% überschätzt werden. Würde man darüber hinaus die Korrekturen bzgl. des Geschwindigkeitsprofils unterlassen, so könnte im Extremfall eine Unterschätzung von bis zu 43% auftreten.

Isotopie	natürliche Isotopie		„künstliche“ Isotopie
	Literaturwerte [%]	Messwerte [%]	Messwerte [%]
³² SO ₂	95.02	94.48	2.6
³³ SO ₂	0.75	<1.03	<4.49
³⁴ SO ₂	4.21	4.45	91.74
³⁶ SO ₂	0.02	<0.1	1.25

Tabelle 7.4: Literaturwerte [NK] sowie die gemessene Isotopenverteilung von natürlichem SO₂. Ebenfalls dargestellt ist die gemessene Verteilung des zur Titration verwendeten isotopisch angereicherten ³⁴SO₂. (Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff wurden hierbei vernachlässigt.)

Interferenzen durch die Reaktionen von in der Kalibrationsquelle erzeugtem HO₂ mit O₃ oder bereits vorhandenem NO_x führen aufgrund der jeweiligen sehr kleinen Konzentrationen ([HO₂] ≈ [OH] < 0.5–10 ppt; [O₃] = 0.5–15 ppb; [NO_x] ≪ 1 ppb) nur zu vernachlässigbaren Effekten. Aufgrund der kleinen CO- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen ([C_nH_m], [CO] < 10 ppb) in der Kalibrationsluft, sind die in der Atmosphäre dominanten OH-Verlustprozesse über die Reaktion mit CO oder Methan bei der Kalibration ebenfalls vernachlässigbar, wie sich aus Berechnungen mit dem im Kap. 6.1 beschriebenen Modell ergab.

Bei der Kalibration des RO_xMAS-Instruments wurde ein Effekt detektiert, der vermutlich mit Verunreinigungen in der Kalibrationsgasluft zusammen hängt (siehe Kap. 7.2.2.3). In Untersuchungen konnte ein derartiger Effekt bei der Kalibration des ULTRACIMS nicht festgestellt werden.

Aus diesen Abschätzungen kann gefolgert werden, dass die Ableitung des Eichfaktors für H₂SO₄ (EF_{H₂SO₄}) aus dem des OH-Radikals (EF_{OH}) nur zu vernachlässigbaren Fehlern führen sollte.

7.3.2 Ergebnisse und Diskussion

7.3.2.1 Erweiterter Kalibrationsbereich - Isotopenverteilung

Wie bereits oben erläutert, lassen sich Volumenmischungsverhältnisse bis hinab in den sup-ppt Bereich relativ einfach erzeugen, während Mischungsverhältnisse im Bereich von wenigen ppq, wie sie auch in der Atmosphäre vorkommen, mit den obigen Aufbauten nur durch „Inkaufnehmen“ von größeren Fehlern denkbar sind.

Eine mögliche Alternative beruht auf der Ausnutzung der isotopischen Verteilung des zur Titration benötigten SO₂. Dies hängt damit zusammen, dass andere Schwefel-Isotope quasi als „Verunreinigungen“ in deutlich niedrigeren Konzentrationen im SO₂ vorhanden sind, und daher nur zu einer kleineren [H₂SO₄] führen. Ist nun die isotopische Verteilung bekannt, so kann durch entsprechende Skalierung der Daten auch eine Kalibration bei diesen kleinen Konzentrationen erfolgen.

Stabile Isotope von Schwefel können die Massen 32, 33, 34, oder 36 amu aufweisen [NK]. Die natürliche Verteilung von Schwefelisotopen ist links in der Tab. 7.4 dargestellt. Mit einem Anteil von etwa 95% dominiert ³²S über dem nächsthäufigeren ³⁴S, das einen Beitrag von etwa 4.2% erreicht. ³³S liegt bereits in einem Anteil von nur 0.75% vor, während ³⁶S einen völlig zu vernachlässigenden Anteil aufweist. Im Vergleich zu der Isotopenverteilung von Schwefel bestehen natürlicher Wasserstoff und Sauerstoff praktisch ausschließlich aus ¹H

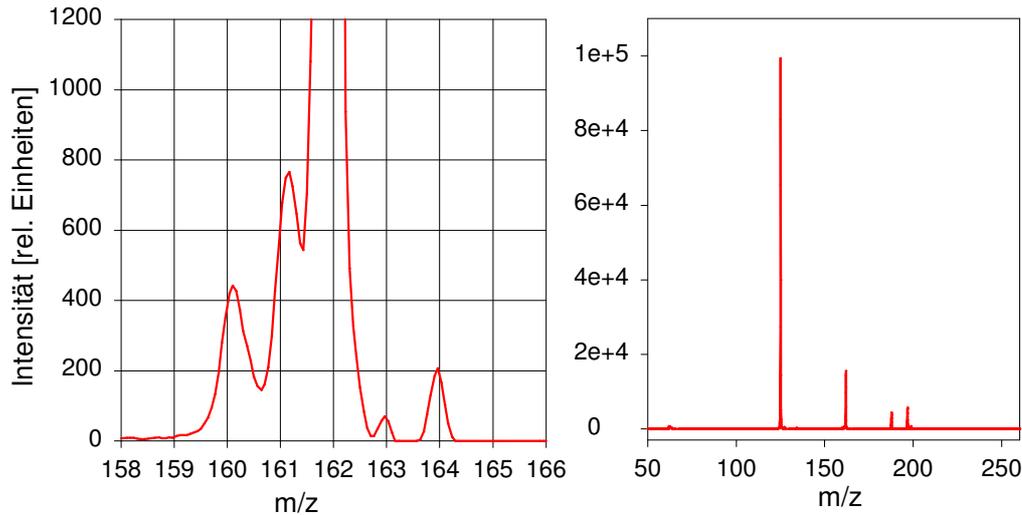


Abbildung 7.12: Massenspektrum (rechts im Bild) sowie ein Ausschnitt daraus während der Kalibration mit ³⁴SO₂ (links im Bild). Deutlich zu erkennen sind die Massenlinien der HSO₄⁻(HNO₃)-Isotope 160, 161, 164, sowie die wesentlich größere Linie 162 m/z, die aus ³⁴SO₂ hervorgegangen ist. Aufgrund von Linienüberlagerungen konnte insbesondere für ³³SO₂ nur eine Obergrenze bestimmt werden.

bzw. ¹⁶O. Einzige Ausnahme, die aber auch hier weitgehend vernachlässigt werden kann, stellt ¹⁸O mit einem relativen Anteil von 0.2% dar. Daher kann davon ausgegangen werden, dass natürliches SO₂, das technisch aus der Verbrennung von Schwefel bei hohen Temperaturen gewonnen wird, in erster Näherung die gleiche Isotopenverteilung wie Schwefel aufweist. Die Isotopieverteilung des isotopisch angereicherten SO₂ (etwa 92% ³⁴SO₂), sowie die von „natürlichem“ SO₂ (etwa 95% ³²SO₂) wurde nicht direkt, sondern über den Umweg der Titration mit OH aus der Kalibrationsquelle zur H₂SO₄ gemessen. Wie bereits in Kap. 3 erläutert wurde, reagiert dabei OH mit z.B. ³⁴SO₂, welches im Überschuss hinzugegeben wird, zu H₂SO₄, die nun die Masse 100 amu aufweist. Nach der anschließend stattfindenden Ionenmolekülreaktion wird diese als HSO₄⁻(HNO₃)_n-Ionen (vorwiegend als 162 m/z) vom Massenspektrometer detektiert. Bei der Bestimmung der Isotopenverteilung konnte davon ausgegangen, dass die prozentuale Isotopenverteilung im SO₂ mit der in der detektierten H₂SO₄ weitgehend identisch ist.

Abb. 7.12 zeigt einen Ausschnitt aus einem Massenspektrum, in dem die Intensitäten der HSO₄⁻(HNO₃)-Isotope 160, 161 sowie 164 m/z in relativen Einheiten aufgetragen sind. Diese gehen aus den Schwefelisotopen 32, 33, bzw. 36 amu hervor. Die deutlich intensitätsstärkere Linie 162 m/z überlagert insbesondere die benachbarte Linie 161. Die klare Trennung beider Linien ist damit nicht gegeben, weshalb aus diesem Grund für die Bestimmung des ³³SO₂ im ³⁴SO₂/N₂-Gemischs nur eine Obergrenze bestimmt werden konnte.

Die Bestimmung der prozentualen Anteile der einzelnen SO₂-Isotope konnte hier mit einer Genauigkeit von typischerweise mehr als ±0.8% bezogen auf das dominante Isotop durchgeführt werden.

Die so gemessene Isotopenverteilung beider SO₂-Gemische ist ebenfalls in der Tab. 7.4 aufgelistet. Im Rahmen der Messfehler konnte eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte

mit den Literaturdaten für „natürliches“ SO₂ gefunden werden⁵.

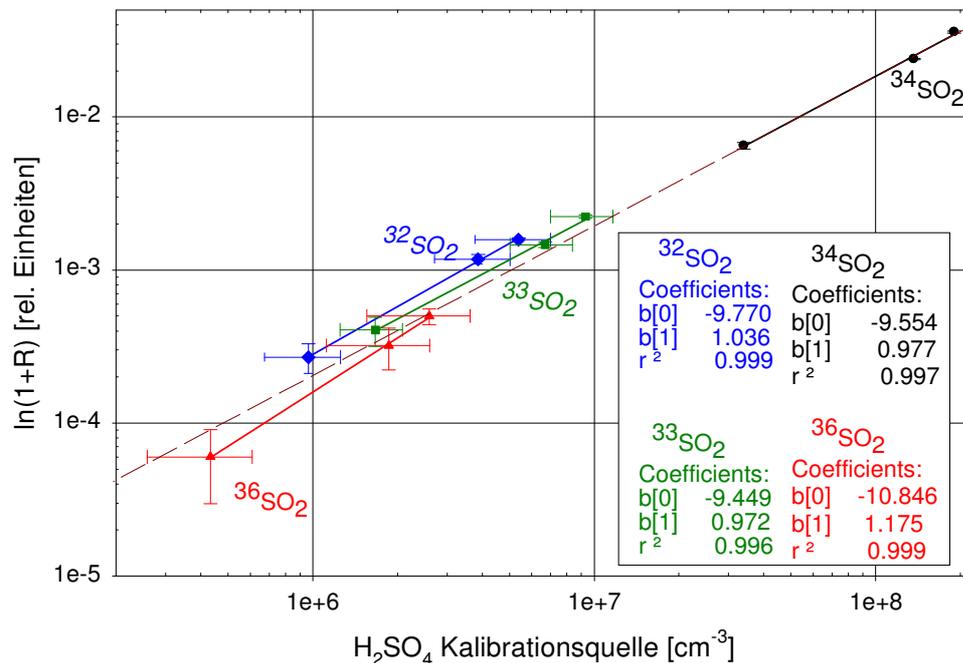


Abbildung 7.13: Überprüfung der Linearität des ULTRACIMS durch Ausnutzung der isotopischen Schwefelverteilung im Bereich von etwa 25–10000 ppq. Aufgetragen ist das untergrundbereinigte Zählratenverhältnis gegen die erzeugte [H₂SO₄]. Im Rahmen der miteingezeichneten Fehler weisen alle 4 Regressionsgeraden die gleiche Steigung auf. Parallelverschiebungen der Geraden hängen mit den Fehlern in der Bestimmung der Isotopieverteilung zusammen. Weiteres sowie die Diskussion der einzelnen Fehler siehe Text

Unter Ausnutzung der bekannten Isotopenverteilung konnte die Linearität des ULTRACIMS über einen Konzentrationsbereich von etwa $1 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ überprüft werden. Die Ergebnisse einer dieser Untersuchungen sind in der Abb. 7.13 gezeigt. Auf der Ordinate ist das untergrundbereinigte Rohsignal des Massenspektrometers aufgetragen, welches aus dem Verhältnis von Produkt- zu Eduktionen berechnet wurde. Die Abszisse steht für die erzeugte [H₂SO₄], die aus der Oxidation des von der Kalibrationsquelle erzeugten [OH] mit dem zugegebenen ³⁴SO₂ gebildet wurde. Die drei mit einer Regressionsgeraden verbundenen Punkte rechts oben sind aus der Titration mit ³⁴SO₂ entstanden. Die anderen ebenfalls mit Ausgleichsgeraden versehenen Punkte sind ³³SO₂, ³²SO₂, bzw. ³⁶SO₂ zuzuordnen. Die jeweiligen Konzentrationen wurden anhand der oben gemessenen Isotopenverteilung berechnet. Trotz der oben angesprochenen typischen Messgenauigkeit von unter $\pm 0.8\%$, unterliegen gerade die weniger häufigen Isotope einer deutlich größeren relativen Unsicherheit in der Bestimmung ihres Isotopieanteils. Diese etwas verwirrende Bezeichnung soll am Beispiel des isotopisch angereichertem ³⁴SO₂-Gasgemisch erläutert werden: Der ³²SO₂-Anteil am SO₂ im Gasgemisch

⁵Nach Aussage der Firma Messer Griesheim [MG] sollte die Isotopenverteilung des verwendeten SO₂/N₂-Gemischs in etwa der natürlichen Verteilung entsprechen, da im Produktionsprozess Schwefelgemische aussortiert werden, die deutliche Unterschiede in der Isotopenverteilung aufweisen. Eine exakte Übereinstimmung der gemessenen wie auch der theoretischen Verteilung kann daher auch aus diesem Grund nicht erwarten werden. - Laut Spezifikation der Firma Linde beträgt die Anreicherung an ³⁴SO₂ im isotopisch markiertem Gasgemisch mind. 90%.

sowie der dazugehörige Messfehler, der auf das dominante Isotop (³⁴SO₂) bezogen wurde, beträgt hierbei etwa $2.6^{+0.65}_{-0.8}$ %. Dagegen nimmt der relative Messfehler, der sich auf den Anteil von 2.6% bezieht, Werte von etwa $\frac{+25}{-30}$ % an. Dieser relative Fehler⁶, der im Fall des noch „selteneren“ ³⁶SO₂ sogar $\frac{+50}{-40}$ % beträgt, ist in der Abb. auf der Abszisse aufgetragen.

Um eine möglichst genaue Kalibration des Instruments durchführen zu können, sind Werte mit derart hohen Fehlern nicht zu gebrauchen. Dies ist aber auch gar nicht nötig, da diese Werte nicht zur Kalibration benötigt werden.

Zur Überprüfung der Linearität ist hingegen der Vergleich der Steigungen der unterschiedlichen Regressionsgeraden nötig. Dies kann man sich folgendermaßen überlegen. Wären die exakten Isotopieanteile bekannt, so würden alle Punkte auf ein und derselben Gerade liegen. Sind diese aber nicht exakt bekannt, so liegen die 4 Regressionsgeraden zwar nicht mehr auf einer einzigen Geraden, aber alle vier Geraden sollten exakt die gleiche Steigung aufweisen, sofern das Instrument eine perfekte Linearität aufweist. Diese Parallelität konnte mit Ausnahme beim ³⁶SO₂ mit einer Genauigkeit von unter 6% experimentell bestätigt werden. Im Rahmen der jeweiligen Messfehler weisen alle 4 Geraden die gleiche Steigung auf und liegen praktisch auf einer Geraden. Damit konnte nachgewiesen werden, dass das ULTRACIMS wie erwartet eine hervorragende Linearität besitzt.

Die gleiche Untersuchung erfolgte auch unter Verwendung von „natürlichem“ SO₂ (hier nicht gezeigt). Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten keine Unterschiede bzgl. der absoluten Größe des Eichfaktors oder der Linearität des Instruments bei der Verwendung der beiden unterschiedlichen SO₂-Isotopengasgemische gefunden werden.

Die Variation der zugegebenen [SO₂] im Bereich von 9.5–46 ppm führte im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls zu keinen Änderungen des Eichfaktors.

Wird nun das Instrument bei relativ hohen Konzentrationen im Bereich von einigen 10^7cm^{-3} und damit verbundenen kleinen absoluten Fehlern (etwa $\pm 25\text{--}30\%$) absolut kalibriert, wie es im Folgenden Abschnitt erläutert wird, so kann aufgrund der hohen Linearität des Instruments auch auf wesentlich kleinere Konzentrationen geschlossen werden.

7.3.2.2 Diskussion der Eichfaktoren

Die Bestimmung des in Kap. 7.2.2.1 definierten Eichfaktors (EF_{OH}) mittels Ozonaktinometrie erfolgte durch Zugabe einer definierten [OH] in das Strömungsrohr des ULTRACIMS und direkt anschließender Messung der [O₃]. Dazu musste allerdings die Kalibrationsquelle vom Strömungsrohr getrennt werden. Dieser Zyklus wurde 3-mal wiederholt, um mögliche Fehler auszuschließen. Während dieser Kalibrationen wurde die absolute Feuchte im Quarzrohr zwischen etwa 400 und 800 ppmv variiert. Untergrundmessungen, wie sie in Kap. 6.1.1 beschrieben wurden, sowie O₃-Untergrundmessungen wurden dabei ebenfalls durchgeführt. Aus diesen Daten wurde für die Okt.01-Kampagne nach Gl. 7.10 ein Eichfaktor für das OH-Radikal von $4.3(9) \pm 30\%$ berechnet.

Eine weitere Bestimmung des Eichfaktors (EF_{OH}) erfolgte über die zweite Kalibrationsmethode, die auf der Messung des Photonenflusses beruht. Neben den schon oben erläuterten

⁶Nicht berücksichtigt wurde an dieser Stelle der Fehler der Kalibrationsquelle, d.h. die Unsicherheit in der Bestimmung der absoluten Radikalkonzentrationen, sowie deren Verluste bis zum Eintritt in das ULTRACIMS. Daher beträgt der hier abgebildete Fehler für ³⁴SO₂ per Definition null, da dieses Isotop als Bezugspunkt verwendet wurde.

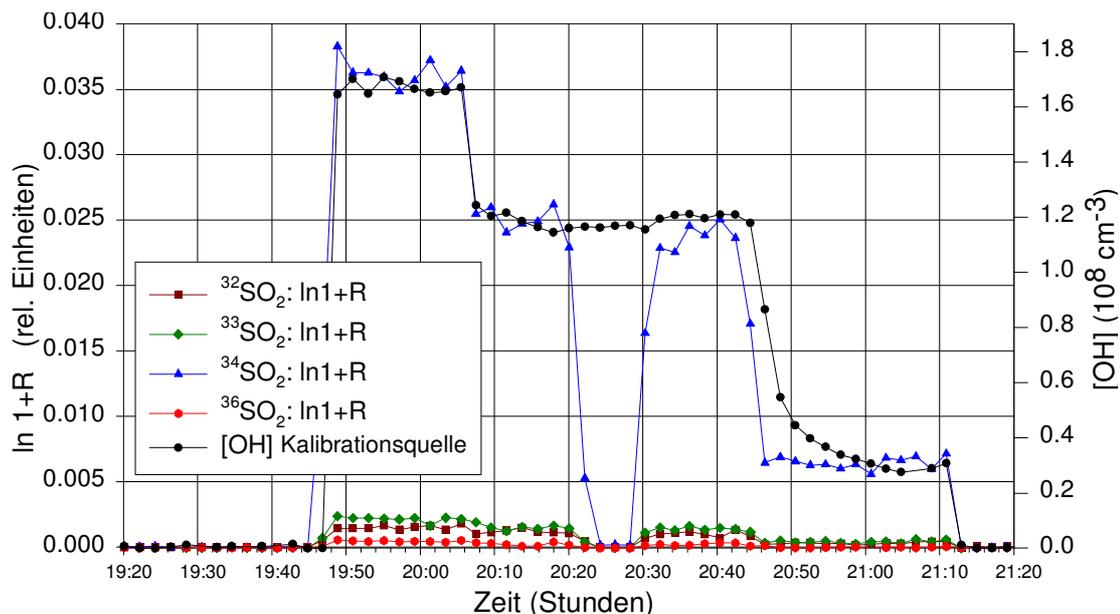


Abbildung 7.14: Mit dem Massenspektrometer gemessene Verhältnisse von Produkt- zu Eduktionen für die H₂SO₄-Isotope, die Schwefel mit 32, 33, 34, bzw. 36 amu entsprechen. Ebenfalls dargestellt ist die mit der Kalibrationsquelle eingelassene [OH]. Gegen 20:20 erfolgte eine Untergrundmessung. Weiteres im Text.

Vorteilen wie einer höheren Genauigkeit und der Möglichkeit Kalibrationen bei hohen Feuchten durchführen zu können, bietet diese Quelle die Möglichkeit die Bestimmung der erzeugten Radikalkonzentration und die Kalibration des Instruments simultan durchzuführen. Abb. 7.14 zeigt die mit dieser Quelle erzeugte [OH] gegen die Zeit auf der rechten Achse. Bereits berücksichtigt wurden hierbei die oben diskutierten Radikalverluste. Auf der linken Achse sind die gemessenen untergrundbereinigten Verhältnisse aus Produkt- zu Eduktionen ($\ln 1+R$) (siehe Kap. 3.2) für 4 verschiedene H₂SO₄-Isotope aufgetragen. Der Größe nach sortiert (Dreieck, Raute, Quadrat, Hexagon) stellen sie die in Tab. 7.4 dargestellten Isotopenverteilungen von ³⁴SO₂, ³³SO₂, ³²SO₂, bzw. ³⁶SO₂ dar. Bis etwa 19:45 erzeugte die Kalibrationsquelle keine Radikale. Direkt nach dem Einschalten der Niederdruck-Quecksilberdampfampe erreichte die [OH] Werte von etwa $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Nach einer Lampenstabilisierungsphase im AC-Modus bei 15 mA wurde nach etwa 21 Minuten auf den DC-Betriebsstrom (10 mA) umgeschaltet. Zwischen 20:20 und 20:30 wurde eine Untergrundmessung durch Zugabe des OH-Quenchers NO₂ vorgenommen. Wie in Kap. 4.6 und Kap. 6.1.1 besprochen wurde, wird die erzeugte H₂SO₄ dabei nicht exakt auf null, sondern nur um etwa 2 Größenordnungen reduziert. Ab 20:44 wurde die anfängliche Wasserdampfkonzentration von 2040 ppmv auf 490 ppmv reduziert. Während sowohl die [H₂SO₄] im Strömungsrohr als auch die tatsächliche Wasserdampfkonzentration in der Kalibrationsquelle sofort abfiel, brauchten die beiden Wasserdampfmessgeräte einige Minuten Zeit, um sich bei dieser sehr kleinen Feuchte auf den neuen Messwert zu stabilisieren. Dies führt dazu, dass die berechnete [OH] in diesem Zeitraum etwas überschätzt wurde. Um 21:11 wurde die Lampe wieder ausgeschaltet.

Eine sehr gute Korrelation der mit dem Massenspektrometer gemessenen Intensitätsverhältnisse ($\ln 1+R$) der einzelnen SO₂-Isotope wurde ja bereits in Abb. 7.13 gefunden und wird hier in der Abb. 7.14 erneut bestätigt.

Methoden zur Bestimmung des EF _{OH}		Mai-Kampagne		Okt.-Kampagne	
EF _{Ozonaktinometrie}	[10 ⁹ cm ⁻³]	2.34 (±30%)	1.6–3.0	4.3 (±30%)	3.0–5.6
EF _{Photonenflussmessung}	[10 ⁹ cm ⁻³]	2.42 (±25%)	1.8–3.0	4.7 (±25%)	3.7–6.1
EF _{ACIMS–Methode}	[10 ⁹ cm ⁻³]	2.0 (±Faktor 2)	1.0–4.0	2.7 (±Faktor 2)	1.4–5.4

Tabelle 7.5: Bestimmung des Eichfaktors (EF_{OH}) über die beiden Kalibrationsmethoden sowie über die ACIMS-Berechnung. Dargestellt sind sowohl die jeweiligen relativen Fehler in Prozent als auch der absolute Fehlerbereich, der sich aus dem relativen Fehler ergibt. Während der Okt.-Kampagne wurden andere Betriebsparameter gewählt, die zu einem deutlich veränderten EF führten.

Zu erkennen ist ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung der relativen Verläufe der erzeugten [OH] und des Ionenverhältniss ln 1+R für ³⁴SO₂. Diese ausgesprochen gute Korrelation ist insbesondere unabhängig von der variierten absoluten Feuchte⁷ im Quarzrohr, von den veränderten Lampenbetriebsbedingungen und, wie auch schon vorher diskutiert, von der variierten absoluten Radikalkonzentration.

Der EF_{OH} kann direkt aus der [OH] und dem untergrundbereinigten Verhältnis aus Produkt- zu Eduktionen der H₂ ³⁴SO₄(HNO₃)_n-Ionen abgelesen werden⁸. Aus diesen Daten ergab sich ein Eichfaktor _{OH} von 4.7(9)cm⁻³ ±25%.

Dagegen muss zur Berechnung des EF_{H₂SO₄} sowohl die gemessene Isotopenverteilung des isotopisch angereicherten wie auch des „natürlichen“ SO₂ in der Berechnung berücksichtigt werden. Letzteres hängt damit zusammen, dass atmosphärische H₂SO₄ nur zu etwa 95% aus H₂ ³²SO₄ besteht. Beide anzubringenden Korrekturfaktoren kompensieren sich zum Teil, so dass der EF_{H₂SO₄} nur um etwa 3.5% bezgl. des EF_{OH} vermindert werden muss.

Nach Kap. 3 lässt sich die gemessene Konzentration direkt aus dem untergrundbereinigten Verhältnis aus Produkt- zu Eduktionen berechnen (ACIMS-Methode). Berücksichtigt werden müssen hierbei jedoch die einzelnen Verdünnungen im Strömungsrohr, Wandverluste der darin transportierten relevanten Substanzen, die Isotopenverteilung des zur Titration benutzten Schwefeldioxids, die Ionenmolekülreaktionszeit, sowie Druck- und Temperaturkorrekturen. Für diesen Aufbau wurde die Ionenmolekülreaktionszeit nicht explizit gemessen. Unter Verwendung der Reynoldszahl von unter 840 im Strömungsrohr konnte nach [Bir60, Kay80] berechnet werden, dass sich noch kein vollständig laminares Strömungsprofil ausbilden konnte. Mit der Kenntnis obiger Parameter, die zum Teil in diagnostischen Studien bestimmt wurde, konnte der EF_{OH} zu 2.7(9)cm⁻³ mit einem Fehler von etwa einem Faktor 2 berechnet werden.

⁷Aufgrund der Möglichkeit die absolute Feuchte innerhalb weniger Minuten in der Kalibrationsquelle II um etwa eine Größenordnung zu variieren, konnte geschlossen werden, dass eine mögliche Wasserabhängigkeit des Instruments einen Effekt von unter 10% pro Dekade Feuchtigkeitsänderung aufweisen müsse. Ähnlich wie auch beim RO_XMAS (siehe Kap. 7.2.2.2) konnte daher im Rahmen dieser Messgenauigkeit auch hier keine Wasserabhängigkeit des Instruments gefunden werden.

⁸Im Gegensatz zu der Auswertung mit ACIMS muss an dieser Stelle der Isotopenanteil von ³⁴SO₂ (91.7%) bei der Datenauswertung von atmosphärischen Messungen nicht berücksichtigt werden, sofern die Auswertung ausschliesslich auf dem Ionenverhältniss (ln 1+R) von ³⁴SO₂ beruht. Diese Form der Auswertung ist gegenüber einer Auswertung, die alle 4 Isotope beinhaltet vorzuziehen, um gerade bei sehr kleinen atmosphärischen Konzentrationen die Qualität der Messungen nicht durch zusätzlichen Rauschbeiträge zu verschlechtern.

Beginnend bei der Mai01-Kampagne werden nun die auf den drei Methoden bzw. Berechnungen basierenden Eichfaktoren bezgl. des OH-Radikals diskutiert (siehe Tab. 7.5). Der $EF_{H_2SO_4}$ kann direkt aus dem EF_{OH} durch multiplikative Anwendung des 2. Abschnittes weiter oben diskutierten Faktors von 0.965 abgeleitet werden.

Die auf Ozonaktinometrie basierende Kalibrationsmethode lieferte den in der Tab. 7.5 eingetragenen Wert von $2.34(9)\text{cm}^{-3}$. Mit der auf Photonenflussmessung basierenden Methode wurde ein um etwa 3% höherer Wert von $2.42(9)\text{cm}^{-3}$ berechnet. Damit konnte trotz der jeweiligen Fehler von etwa 30% bzw. 25% eine bemerkenswert gute Übereinstimmung erzielt werden. Der aus der ACIMS-Methode berechnete Wert liegt hingegen bei $2.04(9)\text{cm}^{-3}$ und weist damit eine Abweichung zu den beiden anderen Werten von etwa 13 bzw. 15% auf. Auch dieser Wert, der aufgrund seiner hohen Unsicherheit nur mit etwas größerer Vorsicht verwendet werden sollte, ist im Rahmen der Fehler sehr gut mit den übrigen Werten vereinbar. Für die Mai01-Kampagne wurde nun folgender EF gewählt:

$$EF_{OH} (\text{Mai01} - \text{Kampagne}) = 2.34 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3} \pm 30\%$$

Aufgrund eines in vielen Parametern veränderten Aufbaus während der Okt.01-Kampagne (siehe Kap. 4) sind die dabei bestimmten Eichfaktoren etwa doppelt so hoch (siehe Tab. 7.5). Desweiteren kommt es im Gegensatz zu den Mai-Daten zu deutlich größeren Abweichungen zwischen den Eichfaktoren. Nach Analyse aller Daten wurde für diese Kampagne ein Eichfaktor von $4.3(9)$ bestimmt. Die Abweichung zu der Methode, die auf der Photonenflussmessung basiert, beträgt hier etwa 9%. Damit zeigt sich auch hier wieder eine sehr gute Übereinstimmung der beiden unterschiedlichen Kalibrationsmethoden.

Dagegen nimmt die Abweichung zur ACIMS-Methode einen Wert von 37% an. Im Rahmen der jeweiligen Fehler ist auch dieser Wert mit den beiden anderen Werten gut verträglich. Dennoch wirft diese relativ hohe Abweichung Fragen auf.

Wie im Kap. 4.2 bereits erläutert wurde, musste der Ionenquellgasfluss deutlich höher als geplant eingestellt werden. Dies führte dazu, dass die Ionenquellgase incl. der in ihnen enthaltenen Ionen mit einer Relativgeschwindigkeit von 1.3 m/s in das Strömungsrohr quasi eingeschossen wurden. Höchst wahrscheinlich führte dies dazu, dass die reale Ionenmolekülreaktionszeit deutlich stärker reduziert wurde, als sie nach der obigen sehr einfach gearteten Abschätzung berechnet wurde. Aus diesem Grund sollte der Wert von $2.7(9)\text{cm}^{-3}$ eher als Untergrenze betrachtet werden.

Für die Auswertung der in der Okt01-Kampagne gemessenen atmosphärischen Konzentrationen wurde nun der folgende EF verwendet:

$$EF_{OH} (\text{Okt.01} - \text{Kampagne}) = 4.3 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3} \pm 30\%$$

Um Missverständnisse zu vermeiden sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass in der Mai- und Okt-Kampagne ein unterschiedlicher Aufbau verwendet wurde, der dazu führte, dass nur die in derselben Kampagne mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Eichfaktoren miteinander verglichen werden können.

Kapitel 8

Messungen von atmosphärischem OH und gasförmiger H₂SO₄

Gasförmige Schwefelsäure wird hauptsächlich durch die Oxidation von SO₂ mit OH, welches vorwiegend photochemisch aus der Photolyse von O₃ gebildet wird, erzeugt (siehe Kap. 2). Zu den Hauptsinken der Schwefelsäure zählen die Deposition auf Aerosolteilchen sowie die Absorption in Tröpfchen. Im Vergleich mit anderen Spurengasen zeichnet sich H₂SO₄ durch einen extrem kleinen Dampfdruck ($< 10^{-4}$ Pa) unter atmosphärischen Bedingungen [Mar97b, Web96, Aye80, Roe79] aus, weshalb sie einen Beitrag zur Konversion von Gas zu Partikeln leisten kann. Bei diesen Prozessen spielen sowohl homogene Kondensation von H₂SO₄, weitere Kondensation von Substanzen wie z.B. H₂O und NH₃, Selbst-Koagulation von Partikeln, als auch atmosphärische Ionen eine zentrale Rolle [Kul98, Tur98, Web97, Web99, O'D99]. Haben diese Partikel einen Durchmesser von einigen 100 nm erreicht, streuen sie effizient Sonnenlicht und haben einen erheblichen Einfluss auf die Wolkenbildung und das globale Klima [IPC96, IPC01].

Zur Abschätzung des Einflusses der H₂SO₄ auf die Partikelbildung ist daher eine Bilanzierung der Quellen sowie der Senken der H₂SO₄ notwendig.

Typische atmosphärische Maximal-Konzentrationen der H₂SO₄ und von OH in der unteren Troposphäre liegen in der Größenordnung von etwa 10^6 – 10^7 cm⁻³. Die Lebensdauer für erstere liegt im Bereich von einigen Minuten bis hin zu einigen Stunden, während die für das OH-Radikal typischerweise eine Sekunde beträgt.

Aufgrund der kleinen atmosphärischen Konzentrationen beider Substanzen, der kurzen Lebensdauer von OH und der ausgeprägten Neigung der H₂SO₄ an praktisch jeder Oberfläche, mit der es in Kontakt kommt, absorbiert zu werden (sehr niedriger Dampfdruck) ist die quantitative und simultane Messung beider Substanzen eine Herausforderung[Ber00].

Während erste Messungen des OH-Radikals aufgrund von instrumentellen Problemen mit Empfindlichkeit und Interferenzen in ihrer Aussage noch limitiert waren [Pla88, Bec87, Per87], erfolgten in jüngerer Zeit nach einigen grundlegenden instrumentellen Verbesserungen weitere Messungen mittels der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) bzw. Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [Dor96, Hof96, Bra96, Cro93, Cro95]. Erste Messungen der H₂SO₄ erfolgten von [Arn80] in der Stratosphäre und von [Hei83, Eis93b] in der Troposphäre mittels der Passiven bzw. der Aktiven Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS). Während erste Messungen des OH-Radikals aufgrund von instrumentellen Problemen mit Empfindlichkeit und Interferenzen in ihrer Aussage noch limitiert waren [Pla88, Bec87, Per87], erfolgten in jüngerer Zeit nach einigen grundlegenden instrumentellen Verbesserungen weitere Messungen mittels der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) bzw.



Abbildung 8.1: Umwelt-Forschungsstation Schneefernerhaus (2650 m) im Südhang des Zugspitzgipfelbereichs, etwa 310 m unterhalb des Gipfels gelegen. Der Einlass des Instruments wurde durch ein Fenster im 5.OG am rechten Rand und oberhalb der zweiten Experimentierterasse installiert.

Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [Dor96, Hof96, Bra96, Cro93, Cro95].

Mit dem in dieser Arbeit neu entwickelten ULTRACIMS (siehe Kap. 4) konnten im Rahmen eines Promotionsstipendiums aus Mitteln des BMBF kürzlich die ersten atmosphärischen MPI-K Messungen der gasförmigen H_2SO_4 sowie von OH in der unteren Troposphäre durchgeführt werden.

Im Folgenden wird der Messort Schneefernerhaus (Zugspitze) und die örtliche Meteorologie beschrieben. Anschließend erfolgt die Darstellung der gemessenen Daten, sowie eine Diskussion der Quellen und Senken von H_2SO_4 . Schließlich wird in einer darauf basierenden Gleichgewichtsabschätzung (steady state) die $[H_2SO_4]$ berechnet und mit der gemessenen $[H_2SO_4]$ verglichen.

8.1 Beschreibung des Messorts Schneefernerhaus

Die Umwelt-Forschungsstation Schneefernerhaus [UFS], im weiteren als Schneefernerhaus bezeichnet (siehe Abb. 8.1), wurde erst kürzlich durch umfangreiche Baumaßnahmen vom Hotel zur Forschungsplattform umgebaut. Vor etwa 3 Jahren wurde eine Messstelle für das weltweite Messnetz Global Atmospheric Watch (GAW) der WMO geschaffen. Kontinuierliche Messungen der Meteorologie sowie diverser Spurenstoffe werden vom Umweltbundesamt (UBA) und vom Deutschen Wetterdienst (DWD) durchgeführt.

Das Gebäude befindet sich etwa 310 m unterhalb des Zugspitzgipfels (siehe Abb. 8.3) in einer Höhe von 2650 m ü NN im Südhang des Gipfelbereichs (siehe Abb. 8.4). Die freie Anströmung von Luftmassen ist daher nur aus südlicher Richtung und bedingt freie Anströmung aus Westen möglich (siehe Abb.8.2).

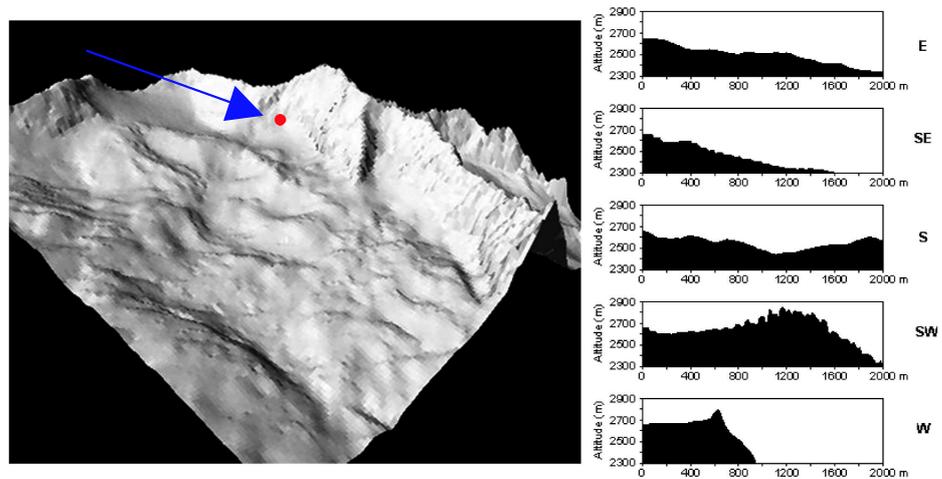


Abbildung 8.2: Topographie des Zugspitzgebietes mit Blick von OSO nach WNW [Bay]. Eingezeichnet ist die Lage des Schneefernerhauses sowie die Hauptwindrichtung während der Oktober 2001 Messkampagne

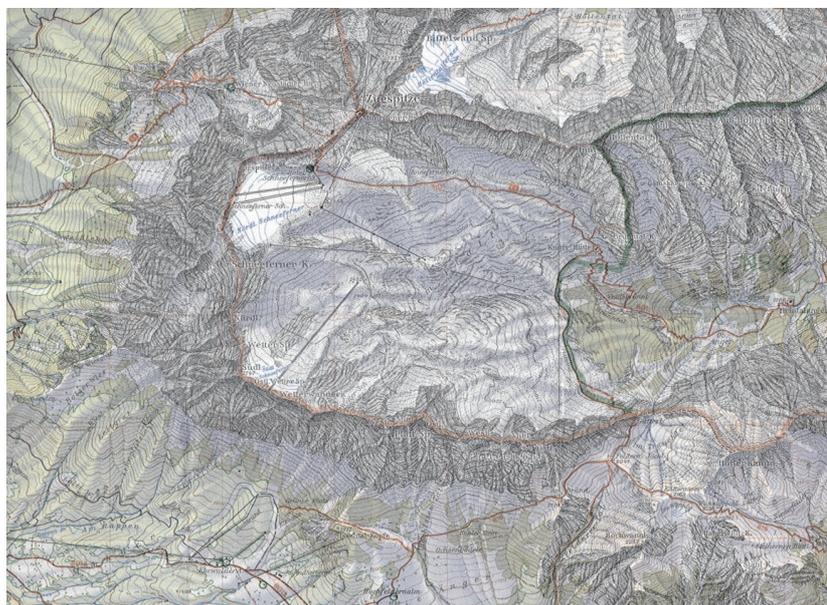


Abbildung 8.3: Deutsche Alpenvereinskarte mit einem Ausschnitt des Zugspitzgipfel sowie des Zugspitzplatts. Zu erkennen ist das ehemalige Hotel Schneefernerhaus sowie die Schneefernerscharte, die sich etwa 650 m westlich davon befindet.



Abbildung 8.4: Zugspitze: Gipfel und Schneefernerhaus. Die anströmenden Luftmassen kamen vorwiegend aus westlicher Richtung d.h. von der Scharte zwischen Zugspitze und Schneefernerkopf (im Bild direkt oberhalb des Schneefernerhauses zu sehen)

8.2 Ergebnisse und Diskussion

Während der beiden Feldmesskampagnen im Mai (10.05.01–01.06.01) und Oktober (31.09.01–12.10.01), die jeweils auf dem Schneefernerhaus stattfanden, wurden simultane Messungen der wichtigsten Substanzen und Parameter zur Bilanzierung der atmosphärischen gasförmigen H_2SO_4 durchgeführt. Exemplarisch werden im Folgenden die gemessenen Daten von 2 aufeinanderfolgenden Tagen (05.10.01 und 06.10.01) vorgestellt und diskutiert.

8.2.1 Kurzbeschreibung der Meteorologie am 05. und 06.10.01

Am 05.10.01 kam es zum Durchzug von vielen relativ kleinen, aber stark ausgeprägten, tief liegenden Wolkenfeldern, während es am darauffolgenden Tag, abgesehen von einigen hochliegenden Zirren ab Mittag weitgehend wolkenfrei war. Der Wind blies am 05.10. und bis gegen Mittag des 06.10. mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 3 bis 4 m/s relativ konstant aus westlicher Richtung (siehe Abb. 8.5 und Abb. 8.6). Die Luftmassen kamen etwa aus der Richtung von Ehrwald (Fernpaß) wurden dann durch die etwa 2 km hohe westliche Steilwand des Zugspitzmassivs beeinflusst, passierten die Zugspitzscharte zwischen dem Schneefernerkopf und dem Zugspitzgipfel (siehe Abb.8.4) und überquerten anschließend den verschneiten Gletscher auf einer Länge von etwa 650 m (siehe Abb.8.2) bevor sie das Schneefernerhaus erreichten.

Im Laufe des 06.10. kam es ab etwa 11 Uhr zu kurzzeitigen Veränderungen der Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Erst gegen 13:22 stellte sich eine andere meteorologische Situation mit dauerhaft veränderter Windrichtung und Windgeschwindigkeit ein. Der Wind blies nun mit einer etwas niedrigeren Geschwindigkeit von etwa 2 m/s aus südöstlichen Richtungen (Ortschaften: Telfs (Inntal), Innsbruck).

Zur Charakterisierung der Luftmassen, insbesondere der Transportprozesse, konnten Messungen der Radionuklide 7Be , ^{212}Pb und ^{214}Pb , die vom Deutschen Wetterdienst (DWD) auf

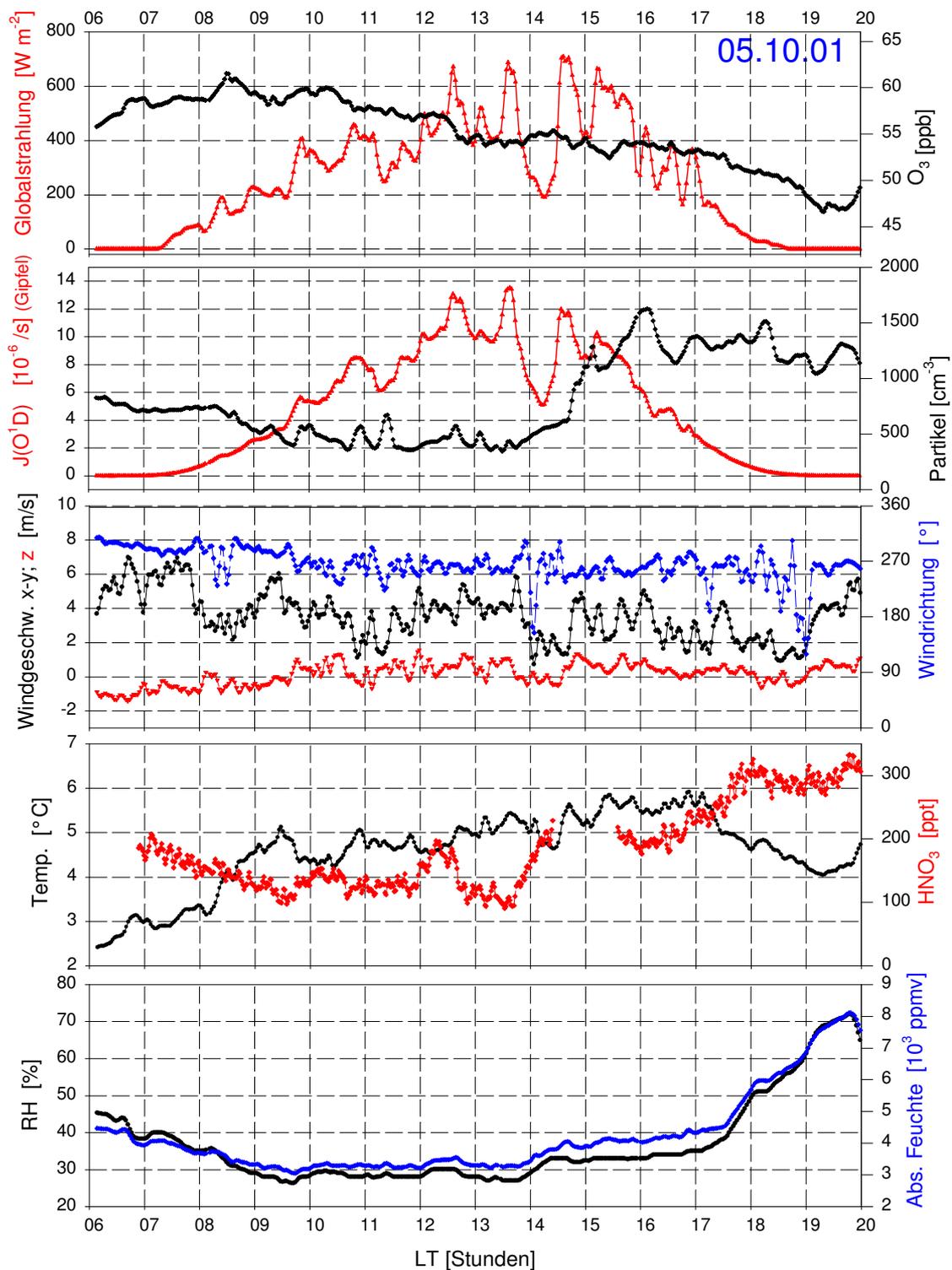


Abbildung 8.5: Zusatzdaten vom 05.10.01 gemessen vom DWD, IFU und MPI-K. Lediglich $\text{J}(\text{O}1\text{D})$ wurde am Zugspitzgipfel gemessen. Bis etwa 17:30 erreichten vorwiegend Luftmassen aus der freien Troposphäre das Schneefernerhaus

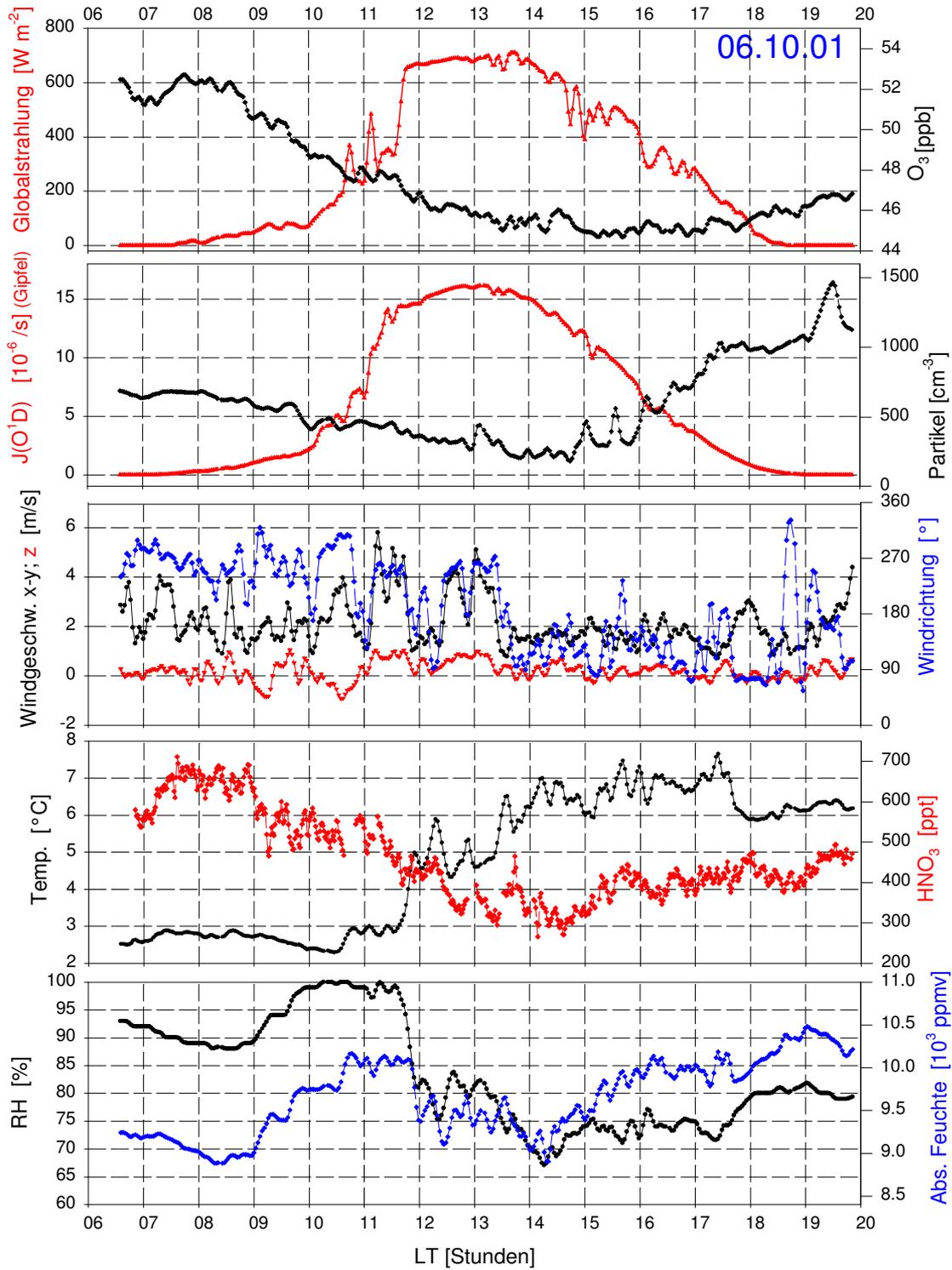


Abbildung 8.6: Zusatzdaten vom 06.10.01 mit Luftmassen überwiegend aus der Planetaren Grenzschicht. Bis etwa 13:20 strömten die Luftmassen vorwiegend aus Westen (270°) an den Messort, anschließend eher aus Südosten (135°).

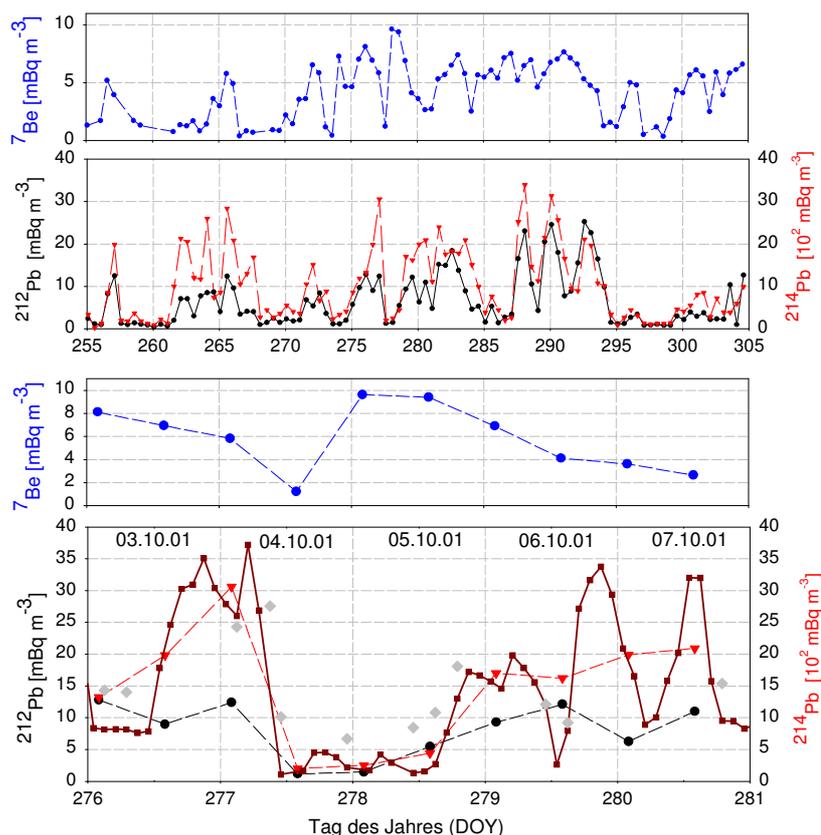


Abbildung 8.7: Radionuklidmessungen mittels α -spektrometrisch vermessener Filter, die vom Deutschen Wetterdienst auf dem Zugspitzgipfel erhoben wurden: a) und c) ^7Be ; b) und d) ^{212}Pb (Punkte) und ^{214}Pb (Dreiecke). Zeitbereich der beiden oberen Abbildungen: 12.09.01–01.11.01; unteren: 03.10.01–07.10.01. In der untersten Abbildung wurden zusätzlich zu den Daten mit einer 12-stündigen Zeitaufösung noch Daten mit einer zeitlichen Auflösung von 2 Stunden eingetragen: ^{212}Pb (Karus) und ^{214}Pb (Quadrat).

dem Zugspitzgipfel gemessen wurden, herangezogen werden.

^7Be mit einer Halbwertszeit von etwa 53.3 Tagen entsteht durch die Einwirkung kosmischer Strahlung auf die Luft [Bha66]. Daher steigt seine Konzentration mit zunehmender Höhe an und erreicht sein Maximum in der Stratosphäre. Aus diesem Grund kann es als Tracer für Luftmassen aus höheren Atmosphärenschichten benutzt werden [You74, Ble78, Dut79, Dib93, Gus61, Vie80, Ger01].

Die beiden Blei-Isotope ^{214}Pb und ^{212}Pb sind Radonfolgeprodukte, deren Vorläufergase ^{222}Rn bzw. ^{220}Rn sind. Im Gegensatz zu ^7Be befindet sich die Quelle der Radonfolgeprodukte in der bodennahen Grenzschicht. Damit wird ein ausgeprägter vertikaler Konzentrationsgradient erzeugt, der umgekehrt zu dem von ^7Be verläuft.

Die Aktivität von ^{214}Pb steht aufgrund seiner Halbwertszeit von etwa 26.8 Minuten im radioaktiven Gleichgewicht mit seinem Vorläufergas ^{222}Rn ($\tau=3.8$ Tagen). ^{214}Pb wird schnell von Aerosolpartikeln aufgenommen, weshalb es im Gegensatz zu ^{222}Rn bei Niederschlägen aus der Atmosphäre effizient ausgewaschen wird [Kri93, Dib96]. Zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen beiden Substanzen sind weniger als 3 Stunden nötig.

Ähnlich wie ^{214}Pb ist auch ^{212}Pb ein guter Tracer für bodennahe Luftmassen. Zusätzlich kann letzteres als Indikator für Luftmassen aus unmittelbarer Umgebung genutzt werden

[Whi96, Lug00]. Dies hängt damit zusammen, dass ^{220}Rn aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit ($\tau=56\text{ s}$) bereits innerhalb weniger Meter über dem Boden zerfällt [Jac63]. Das dabei entstehende ^{212}Pb ($\tau=10.6\text{ Stunden}$) kann ebenfalls wie Aerosolpartikel in etwas höhere Luftschichten transportiert werden. Nach Niederschlägen gibt es allerdings im Gegensatz zum ^{214}Pb keine neue Quelle von ^{212}Pb in diesen Luftmassen.

Das Verhältnis ^{212}Pb zu ^{214}Pb kann aufgrund der unterschiedlichen Verweildauer in der Atmosphäre zur Unterscheidung von bodennahen Luftmassen aus der unmittelbaren und weiteren Umgebung benutzt werden [Lug00].

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich diese Radionuklide insbesondere zur Untersuchung von vertikalen Transportprozessen.

Die Messungen der beiden Blei-Radionuklide erfolgten vom DWD über eine Schrittfilteranlage und anschließende Analyse der Filter mittels α -Spektrometrie. Dazu verblieb ein Filter 12 Stunden im Instrument und wurde schrittweise alle 2 Stunden weitergedreht. Anhand dieser Daten konnten die Konzentrationen von ^{212}Pb und ^{214}Pb mit einer zeitlichen Auflösung von 2 Stunden gewonnen werden. Die ^{214}Pb 12-Stundenwerte wurden durch Mittelung der Daten berechnet.

Anders verhielt es sich dagegen im Fall der ^{212}Pb -Daten. Aufgrund der „schlechteren“, Nachweisgrenze dieses Instruments bzgl. ^{212}Pb liegen in Zeiträumen mit kleinen atmosphärischen [^{212}Pb] nur entsprechend wenige Datenpunkte vor. Aus diesem Grund wurden die 12-Stundenwerte von ^{212}Pb und die von ^7Be mit einem weiteren Instrument gemessen, das auf einen wesentlich höheren Luftdurchsatz zurückgreift, und damit eine „bessere“ Nachweisgrenze bietet.

Um einen Eindruck von typischen Konzentrationen der Radionuklide im Zugspitzgebiet zu bekommen, sind in den beiden oberen Abschnitten der Abb.8.7 die gemessenen Radionuklide ^7Be und ^{212}Pb (Kreise) in der Einheit mBqm^{-3} und ^{214}Pb (Dreiecke) in der Einheit 10^2 mBqm^{-3} über einen Zeitraum von knapp 2 Monaten (12.09.01–01.11.01) aufgetragen. Verwendet wurden hierzu die 12-Stundenwerte. In den beiden unteren Abschnitten ist ein Ausschnitt des Zeitbereichs vom 03.10.01 bis 07.10.01 dargestellt. In der untersten Abbildung sind die 2-Stundenwerte von ^{212}Pb (Karus) und ^{214}Pb (Quadrate) eingezeichnet. Werte unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze sind nicht dargestellt. Um einen besseren Überblick über die zeitliche Entwicklung der [^{212}Pb] zu bekommen, wurden obige 12-Stundenwerte als Kreise aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit beider Bleisotope untereinander, wurden daher auch die 12-Stundenwerte von ^{214}Pb (Dreiecke) mit eingezeichnet.

Eine für die Interpretation wichtige Beobachtung ist der Anstieg der [^7Be] in der Nacht vom 04.10. um fast einen Faktor 8, während die Konzentrationen der Radonfolgeprodukte auf niedrigem Niveau verblieben. In dieser Phase herrschte eine kräftige Absinkbewegung innerhalb der Troposphäre vor, die zum starken Anstieg der [^7Be] führte. Mit dem troposphärischen Absinkvorgang war eine adiabatische Erwärmung und ein entsprechender Rückgang der relativen Feuchte verbunden, die am Zugspitzgipfel von 98 auf 33% abnahm.

Eine erhöhte [^7Be] kann aber auch bei sehr niedriger Niederschlagsneigung auftreten. Allerdings kam es fast während des ganzen Monats September im Zugspitzgebiet zu starken Niederschlägen, die am Schneefernerhaus etwa 2 m Neuschnee führten.

Die Entwicklung vom 04.–05.10.01 ist typisch für die beginnende Hochdruckphase, die durch eine starke Absinkbewegung der Luftmassen eingeleitet wurde. Im Fall des 05.10. ging dem Absinken ein Kaltfrontdurchgang am Vortag mit Niederschlägen in Bayern voraus. Durch die Niederschläge wurden Aerosolpartikel und dadurch auch die Radionuklide ausgewaschen.

Hinter d.h. westlich der Kaltfront gelangte am 05.10. ^7Be -reiche Luft aus der oberen Troposphäre sowie evtl. Anteile aus der Stratosphäre zur Zugspitze.

Am Nachmittag lässt sich an den zeitlich höher aufgelösten ^{214}Pb Daten ein schwach konvektiver Transport aus der Grenzschicht erkennen. Dies ist auch im Anstieg der vom DWD gemessenen Partikelkonzentration, sowie dem Anstieg der vom MPI-K gemessenen $[\text{HNO}_3]$ zu erkennen. Durch die kräftige Westströmung am 05.10. wurde die Zugspitze am Nachmittag von Luftmassen gestreift, die von der Grenzschicht beeinflusst wurden.

Desweiteren ist am 05.10. der relativ kontinuierlicher Abfall der vom MPI-K gemessenen $[\text{O}_3]$ auffällig. Während anfangs noch Konzentrationen um 60 ppb detektiert wurden, fiel diese im Laufe des Tages mit einer durchschnittlichen Verlustrate von 1.3 ppb/h auf Werte von etwa 47 ppb. Dies unterstützt ebenfalls den abnehmenden Einfluss von Luftmassen aus der freien Troposphäre .

Zum 06.10. und auch an den Folgetagen bis zum 08.10. nahm die $[\text{Be}]$ kontinuierlich ab während im Gegenzug die beiden Blei-Radionuklide zunahmen. Dies ist ein klarer Hinweis, dass sich der Transport aus der oberen Troposphäre reduzierte und der konvektive Transport von unten sich verstärkte. Mit der Konvektion gelangte vermehrt Grenzschichtluft, und mit ihr auch die entsprechenden Spurenstoff-Konzentrationen, zur Zugspitze. Diese Luft beinhaltete erhöhte ^{212}Pb - und ^{214}Pb -Konzentrationen und auch wesentlich niedrigere O_3 -Konzentrationen als die der freien Troposphäre während der Phase der starken Absinkbewegung am Vortag. Auch an diesem Tag setzte sich der Trend der abnehmenden $[\text{O}_3]$ bis zum Nachmittag fort. Mit einer durchschnittlichen Verlustrate von etwa 1 ppb/h fiel die $[\text{O}_3]$ auf Werte von etwa 45 ppb ab.

Am 06.10. drehte die Windrichtung am Gipfel auf Süd, während die Luftmassen am Schneesfernerhaus durch die lokale Topographie bestimmt eher aus südöstlichen Richtungen kamen. Der Rückgang der relativen Feuchte war nicht die Folge einer Absinkbewegung aus der oberen Troposphäre, die mit einem Anstieg der $[\text{Be}]$ verbunden gewesen wäre, sondern es handelt sich vielmehr um einen Föhnneffekt. Mit der südlichen Strömung stiegen die Konzentrationen der Radonfolgeprodukte stark an. Die Zugspitze gelangte durch die Fönströmung voll in den Einflussbereich der über den Alpen durch Konvektion von unten beeinflussten Luftmassen. Im Laufe des Tages vergrößerte sich das Verhältnis der beiden Blei-Isotope ^{212}Pb zu ^{214}Pb . Dies deutet auf den Transport von bodennahen Luftmassen aus unmittelbarer Umgebung an den Messort hin.

Im Vergleich zu einer typischen Sommersmog-Episode ist der Einfluss der Grenzschicht eher als gering einzustufen [Lug02]. Die Luft an der Zugspitze wurde zwar von unten beeinflusst, aber wie das bei niedrig stehender Sonne im Herbst der Fall ist, wurde wohl nicht die gesamte bodennahe Talatmosphäre erfasst. Vermutlich bildete sich über dem Tal eine Inversion aus, unter der der Hauptteil der Schadstoffe verblieb. Ohne die in Kap. 8.2.5 gegebene Diskussion der SO_2 -Konzentrationen vorwegzunehmen, sei an dieser Stelle erwähnt, dass obige Vermutung auch durch die sehr niedrige $[\text{SO}_2]$ unterstützt wird. Abgesehen von einigen zeitlich kurzen Strukturen betrug diese an beiden Tagen durchschnittlich etwa 10 pp.

Rückwärtstrajektorien wurden für den diskutierten Zeitraum (05. und 06.10.01) über das jeweilige Webinterface von NOAA und BADC berechnet. Die berechneten Trajektorien beider Organisationen stimmen weitgehend überein. Um einen Überblick über den zeitlichen Verlauf der Luftmassen zu geben, sind im Anhang die über NOAA erstellten Trajektorien mit einem zeitlichen Abstand von 6 Stunden dargestellt (Abb. B.1 und Abb. B.2 auf den Seiten 224–225).

Die Luftmassen, die am 05.10. die Zugspitze erreichten, zogen in sehr großer Höhe über den

Nordatlantik und anschließend in etwas geringere Höhe über Frankreich. Gegen Nachmittag senkte sich die Transporthöhe deutlich ab und die vom Atlantik kommenden Luftmassen überströmten die Iberische Halbinsel bevor sie über Frankreich und die Schweiz zur Zugspitze gelangten.

Auch am 06.10. gelangten nordatlantische Luftmassen zur Zugspitze. Wie am Nachmittag des Vortags strömten die Luftmassen ebenfalls über Portugal, Spanien, Frankreich und Schweiz zum Messort.

Zusammenfassend können die vertikalen Transportvorgänge folgendermassen charakterisiert werden:

Am 05.10. dominierte das Absinken von Luftmassen aus der oberen Troposphäre, welches durch das synoptische Druckfeld bestimmt wurde. Ein gewisser konvektiver Einfluss machte sich am Nachmittag bemerkbar.

Zum 06.10. sowie an den Folgetagen schwächte sich das Absinken aus der oberen Troposphäre stark ab, und die Luft wurde stärker konvektiv von unten beeinflusst. Am Nachmittag des 06.10. setzte Föhn ein, und der Messort befand sich in der Luftmasse die über dem Alpenraum zur Zugspitze gelangte. Über den Alpen wurde radonreiche und ozonarme Grenzschichtluft konvektiv eingemischt. Für die Beurteilung dieser unterschiedlichen Vertikalbewegungen steht noch der Vergleich von weiteren Parametern und Spurengaskonzentrationen vom Hohenpeißenberg und der Zugspitze aus, die zum Teil noch nicht vorliegen. Insgesamt dürfte aber der konvektive Einfluss deutlich schwächer als bei einer Hochdrucklage im Sommer sein.

8.2.2 Gemessene Zeitreihen von H_2SO_4 und OH

Die mit dem neu entwickelten ULTRACIMS (siehe Kap. 4) gemessenen Konzentrationen der gasförmigen H_2SO_4 und des OH-Radikals sind in der Abb. 8.8 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die am 05.10.01 und im unteren Teil die am 06.10.01 gemessenen Daten in der Einheit Moleküle pro cm^3 gegen die Ortszeit (LT) aufgetragen.

Die Zeitaufösung des Instruments beträgt etwa 140 s. Daher ist das Instrument in der Lage Strukturen in der $[H_2SO_4]$ aufzulösen, die zeitlich deutlich kürzer als die typische Lebensdauer der H_2SO_4 sind. Photochemische Zyklen, welche die Radikale OH, HO_2 und RO_2 beinhalten, können mit diesem Instrument ebenfalls mit ausreichender Zeitaufösung untersucht werden. Die besonders am 05.10. häufigen Datenlücken in der Abbildung hängen mit einer größeren Anzahl von Untergrundmessungen und diversen diagnostischen Untersuchungen zusammen (siehe Kap. 6.1).

Die gemessene $[OH]$ erreichte am 05.10. aufgrund der Meteorologie und der dadurch stark beeinflussten Produktionsrate des OH-Radikals (siehe Kap. 2.1 und Kap. 8.2.3) lokale Maxima im Bereich von etwa 4.3 bis $7.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Die lokalen Minimal-Konzentrationen lagen bei Werten zwischen etwa 1.3 und $4.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Wie in Kap. 2.1 erläutert, wird OH vorwiegend photochemisch erzeugt, weshalb seine Konzentration mit der zur Photolyse notwendigen UV-Strahlung korreliert sein sollte. Als groben Indikator für diese UV-Strahlung kann die vom Deutschen Wetterdienst (DWD) aufgezeichneten Globalstrahlung (Abb. 8.5) herangezogen werden. Der Vergleich mit der gemessenen $[OH]$ und der Globalstrahlung weist deutliche Übereinstimmungen der lokalen Minima und Maxima auf, und liefert damit einen Indiz für die Qualität der OH-Messung.

Den zeitlich kurzen Schwankungen des OH-Radikals ist ein deutlicher Tagesgang, so wie er von der photochemischen Produktion erwartet wird, aufgeprägt. Auch hier ist wieder eine

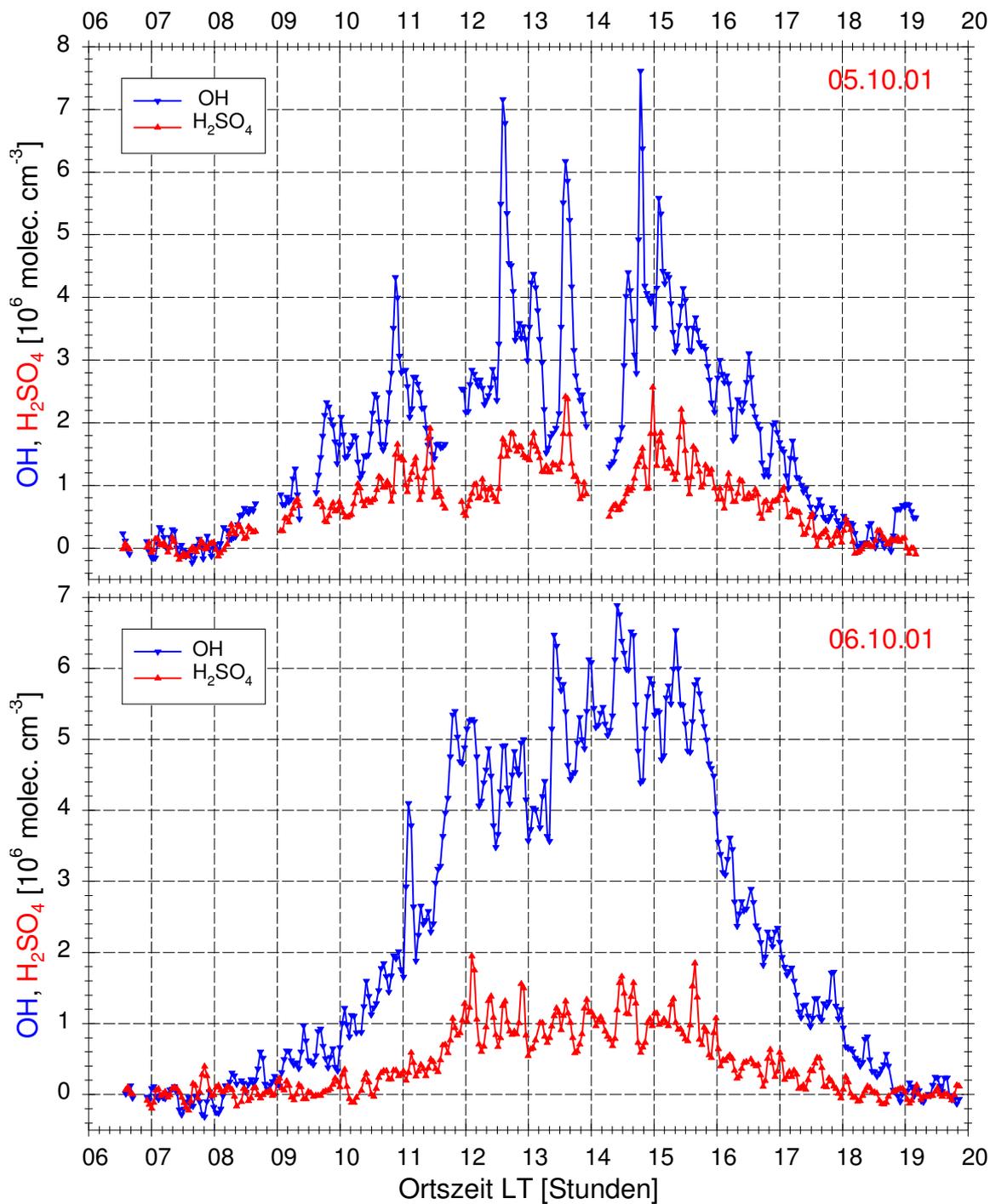


Abbildung 8.8: Mit ULTRACIMS gemessene Konzentration der Schwefelsäure und des OH-Radikals auf dem Schneefernerhaus am 05.10. und 06.10.01

recht gute Korrelation mit der Globalstrahlung erkennbar, wobei erwähnt werden sollte, dass eine exakte Linearität beider Zeitreihen nicht zu erwarten ist. Der solare Mittag wurde um 13:05 bei einem Sonnenzenitwinkel von 52.7° erreicht. Die mittlere $[OH]$ betrug gegen Mittag etwa $3.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Der Sonnenauf- und Sonnenuntergang war um 7:26 bzw. 18:42. Für die $[OH]$ vor 8:10 konnte leider nur eine Obergrenze von etwa $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden, da aus apparativen Gründen (siehe Kap. 4) für die Nachweisgrenze (NWG) bzgl. OH in den frühen Morgenstunden ein Wert von etwa $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt wurde. Wie sich aus diagnostischen Messungen (siehe Kap. 6.1) gegen 8:40 ergab, hatte sich die Nachweisgrenze zu diesem Zeitpunkt bereits auf einen Wert von etwa $1.94 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ verbessert, der für den Rest des Tages unverändert blieb. Ab etwa 8:10 stieg die $[OH]$ weitgehend kontinuierlich und vergleichbar mit der solaren Einstrahlung an. Gegen 9:15 wurde eine Konzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ überschritten.

Ab etwa 15 Uhr fiel die gemessene Konzentration ebenfalls relativ kontinuierlich ab bis sie gegen 18:12 die Nachweisgrenze erreichte. Ab diesem Zeitpunkt konnte daher, mit einer Ausnahme um etwa 18:25, nur eine Obergrenze von $1.7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden. Anschließend kam es gegen 18:48, d.h. kurz nach dem solaren Sonnenuntergang, zu einem signifikanten Anstieg der Konzentration die einen Wert von etwa $7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ erreichte. Leider liegen zwischen 19:15 und 21:35 keine atmosphärischen Messdaten vor, da in diesem Zeitraum eine Kalibration (siehe Kap. 7.3) des Messinstruments vorgenommen wurde. Im Anschluß an die Kalibration lag die $[OH]$ wieder unterhalb der Nachweisgrenze (siehe Abb. 8.11; in der Abb. 8.8 ist dies nicht gezeigt).

Die Konzentration der H_2SO_4 erreichte lokale Maximalwerte im Bereich von etwa 1.9 bis $2.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und lokale Minimalwerte bis hinab zu $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Wie im Kap. 2.4 besprochen, wird H_2SO_4 in der freien Troposphäre vorwiegend photochemisch über die Oxidation von SO_2 mit OH gebildet, weshalb sie ähnlich wie das OH-Radikal einen, wenn auch schwächer ausgeprägten Tagesgang aufweisen sollte. Dieser Tagesgang ist in den gemessenen Daten klar erkennbar. Insbesondere in dem Zeitbereich zwischen 13 und 15 Uhr, in dem es aufgrund von einem großen Wolkendurchzug zu einer besonders ausgeprägten Abnahme von OH kam, zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung der Trends zwischen der gemessenen H_2SO_4 und dem OH-Radikal.

In den frühen Morgenstunden musste, ähnlich wie im Fall des OH-Radikals, von einer etwas „schlechteren“ Nachweisgrenze ausgegangen werden, weshalb für die gemessene Konzentration der H_2SO_4 nur eine Obergrenze von etwa $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden konnte. Nach 18:10 ließ sich im wesentlichen nur eine durch die Nachweisgrenze ($1.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$) bedingte Obergrenze der gemessenen Konzentration bestimmen. Nur zwischen 18:30 und 19 Uhr stieg die gemessene Konzentration auf Werte oberhalb der Nachweisgrenze an, und es konnten Konzentrationen von bis zu $2.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abb. 8.8) detektiert werden.

Am Vormittag des 06.10. herrschte eine stark ausgeprägte, relativ tief liegende Bewölkung vor. Erst ab etwa 11 Uhr kam es zuerst am Gipfel und gegen 11:30 auch am Schneefernerhaus zu einem Aufbrechen der Wolkendecke. Der weitere Verlauf des Tages entwickelte sich, abgesehen vom Durchzug von relativ kleinen und tiefliegenden Wolken, weitgehend sonnig. Aufgrund dieser Meteorologie blieben im Gegensatz zum Vortag die stark ausgeprägten Konzentrations-Schwankungen aus. Dementsprechend weist die an diesem Tag gemessene $[OH]$ einen klarer zu erkennenden Tagesgang auf (siehe unteres Bild in der Abb. 8.8). Zwischen 11:30 und 16 Uhr unterschritt die Konzentration zu keinem Zeitpunkt einen Wert von $3.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Verglichen mit dem Vortag erreichte die gemessene $[OH]$ nur einen geringfügig

kleineren Maximal-Wert von etwa $6.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Gegen Nachmittag stellte sich über mehrere Stunden eine durchschnittliche Konzentration von etwa $5.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ein.

Aufgrund des schon oben erwähnten apparativen Effekts, der auch an diesem Tag in den ersten Morgenstunden zu einer Verschlechterung der Empfindlichkeit des Messinstruments führte, konnte OH erst ab etwa 8:41 signifikant nachgewiesen werden.

Bis etwa 10 Uhr stieg die [OH] aufgrund der starken Bewölkung und der dadurch verminderten Produktion etwas langsamer als am Vortag an. Wie aus der vom DWD am Schneefernerhaus gemessenen Globalstrahlung (siehe Abb. 8.6) ersichtlich ist, brach gegen 10:44 und 11:09 die Wolkendecke zumindest teilweise für etwa 7 bzw. 10 Minuten auf. Der Vergleich beider Strukturen mit hier nicht gezeigten Daten des vom DWD betriebenen SONI, der lediglich Sonnenstrahlung ab einem gewissen Schwellenwert detektiert, zeigte allerdings, dass die Wolkenauflockerung während der ersten Struktur wesentlich schwächer ausgeprägt war. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, dass nur die deutlich stärker ausgeprägte Wolkenlücke um 11:09 zu einem starkem und zeitlich schnellen Anstieg der [OH] um etwa $2.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ auf einen Wert von $4.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ führte. Die Flankensteilheit dieses Anstieges betrug etwa $8600 \text{ cm}^{-3}/\text{s}$. Dieser Wert sollte aber nicht mit der vor diesem Ereignis etwa 100-mal größeren Produktionsrate von OH aus der Ozonphotolyse, die vor diesem Zeitpunkt einen Wert von etwa $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}/\text{s}$ erreichte, verwechselt werden. Aus dem Abfall der Flanke wurde ein etwas kleinerer Wert von etwa $7100 \text{ cm}^{-3}/\text{s}$ berechnet. Aus dem Vergleich der gemessenen Flankensteilheiten sowie der OH-Produktionsrate kann man schließen, dass nur etwa jedes einhundertste aus der Ozon-Photolyse erzeugtes OH tatsächlich als OH gemessen wird. Diese leicht zu missverstehende Tatsache hängt damit zusammen, dass zwischen den Radikalen OH, HO₂ und RO₂ ein sehr schnelles Fließgleichgewicht besteht (siehe Kap. 2.1). OH-Radikale, die weitgehend durch Ozonphotolyse gebildet werden, reagieren sehr schnell mit Spurengasen wie CO und werden dabei zu HO₂ konvertiert. Reaktionen mit z.B. NO und O₃ führen zu einer mit dieser Produktionsrate etwa vergleichbar schnellen Abbaurate der [HO₂], die wiederum zum OH führt. In diesem Gleichgewicht der schnellen Radikaltransformationen beträgt die [HO₂] typischerweise etwa das 10–1000 fache der [OH].

In einem extrem stark vereinfachten Bild lässt sich daher anhand der Messdaten auf eine gegenüber dem OH etwa 100-fach höhere [HO₂] von etwa 12 ppt schließen. Aus dem Vergleich mit Daten von anderen Tagen, die vom RO_XMAS (siehe Kap. 5) ebenfalls am Schneefernerhaus unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen gemessen wurden, kann eine Konzentration in dieser Größenordnung durchaus erwartet werden.

Bis etwa 11:30 betrug die gemessene Konzentration des OH-Radikals etwa $2.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Durch das Aufbrechen, der bis zu diesem Zeitpunkt relativ dichten Wolkendecke, bedingt, stellte sich anschließend für einen Zeitraum von knapp 2 Stunden eine mittlere Konzentration von etwa $4.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ein.

Wie im Kap.8.2.1 besprochen änderte sich die Meteorologie gegen 13:22 und führte wahrscheinlich bodennahe Luftmassen aus unmittelbarer Umgebung aus nun südöstlicher Richtung an den Messort heran. Wie im Folgenden Abschnitt (Kap. 8.2.3) erläutert wird, waren wahrscheinlich diese geänderten Bedingungen der Auslöser zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentration des OH-Radikals um etwa 20%.

Gegen etwa 16 Uhr fiel die gemessene Konzentration relativ schnell und kontinuierlich innerhalb von etwa einer Stunde auf einen Wert von etwa $2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ab. Anschließend verlangsamte sich der Abfall der Konzentration. Gegen 18 Uhr wurde eine Konzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ unterschritten. Bis auf 2 kurze „Ausreißer“ in der gemessenen Konzentration gegen 19:29 und 19:38 unterschritt die Konzentration ab etwa 18:47 die Nachweisgrenze von

$1.94 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, und war daher nicht mehr detektierbar.

Ähnlich wie OH weist auch die Zeitreihe der gemessenen H_2SO_4 einen klar ausgeprägten Tagesgang auf. Während des Tages stellte sich eine mittlere Konzentration von etwa $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ein. Dieser überlagert sind einige Strukturen mit einer Maximal-Konzentration von bis zu $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

Gegen 7:50 überschritt $[H_2SO_4]$ zum ersten Mal die bis etwa 8:25 erhöhte Nachweisgrenze von etwa $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und erreichte damit eine deutlich darüber liegende Konzentration von etwa $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Gegen jeweils 9 und 10 Uhr wurden ebenfalls signifikante Strukturen mit gemessenen Konzentrationen von bis zu 2.4 bzw. $3.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ detektiert. Ab etwa 10:30 stieg die $[H_2SO_4]$ sprunghaft auf einen Wert von etwa $3.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ an. Innerhalb der nächsten Stunde wuchs diese Konzentration nur relativ langsam auf etwa $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ an. Etwas zeitversetzt mit dem zeitlich schnellen Anstieg der $[OH]$, stieg gegen 11:40 die $[H_2SO_4]$ innerhalb von ungefähr 20 Minuten auf einen mittleren Wert von etwa $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ an. Kurz nach 12 Uhr erreichte sie für wenige Minuten ihre maximale Tageskonzentration von etwa $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Anschließend stagnierte sie für mehrere Stunden bei der schon erwähnten mittleren Konzentration von etwa $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Für die weitere Diskussion sollte noch darauf hingewiesen werden, dass im Gegensatz zum sprunghaften Anstieg der $[OH]$ die $[H_2SO_4]$ ab 13:22 - zeitlich gemittelt betrachtet - keine nennenswerten Veränderungen aufwies. Erst gegen 14:28 zeigte sich eine der $[OH]$ sehr ähnliche um wenige Minuten zeitversetzte Doppel-Struktur. Abgesehen von einem zeitlich kurzen Anstieg gegen 15:39 fiel die Konzentration zwischen 15:20 und etwa 16:20, parallel mit dem zeitlich schnellen Abfall der $[OH]$, relativ kontinuierlich auf einen Wert von knapp unter $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ab. Anschließend fiel sie etwas langsamer ab, erreichte gegen 17:40 noch einmal ein lokales Maximum von etwa $4.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und unterschritt gegen 18:05 die Nachweisgrenze des Messinstruments. Ab diesem Zeitpunkt lag sie dauerhaft unterhalb der Nachweisgrenze.

Auch an anderen hier nicht gezeigten Messtagen konnte nachts (d.h. nach 20 Uhr), abgesehen von einigen Strukturen bis zu einer Konzentration von $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, keine H_2SO_4 mit ULTRACIMS nachgewiesen werden.

OH konnte dagegen zu keinem Zeitpunkt nach 20 Uhr detektiert werden.

8.2.3 OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse

Die Hauptquelle von OH in der unteren Troposphäre ist die Ozonphotolyse und die anschließende Reaktion mit Wasserdampf (siehe Kap.2.1). Zur Berechnung der OH-Produktionsrate ist daher neben der Kenntnis von Parametern wie z.B. der Konzentrationen von Ozon und Wasserdampf, die Messung der Photolysrate von Sauerstoff ($J(O^1D)$) notwendig. Wasserdampfmessungen erfolgten sowohl vom Deutschen Wetterdienst als auch vom MPI-K, von dem auch die $[O_3]$ mit einem kommerziellen Ozonmonitor (TE 49C) gemessen wurde. Aus technischen Gründen war es dem Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU) in Garmisch-Partenkirchen leider nur für den Zeitraum der Oktober-Kampagne möglich, einen $J(O^1D)$ -Strahlungssensor auf dem Gipfel der Zugspitze und damit etwa 310 m oberhalb des Schneefernerhauses zur Verfügung zu stellen. Die Benutzung dieses Messwertes zur Berechnung der OH-Produktionsrate am Schneefernerhaus ist daher aufgrund von teilweisen unterschiedlichen Wolkenbedeckungen an beiden Stationen nur bedingt möglich.

Um ein grobes Maß für die Wolkenbedeckung zu erhalten, wurde eine Solarzelle quasi

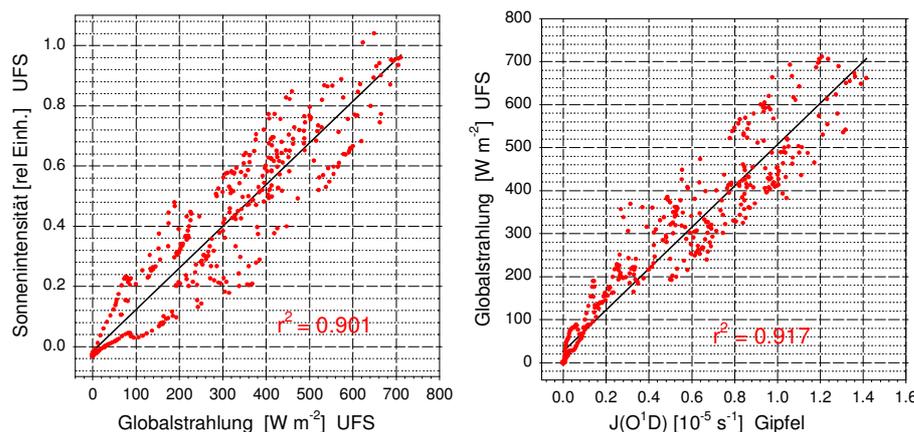


Abbildung 8.9: Korrelation der solaren Flüsse: Links, Sonnenintensität einer Solarzelle in relativen Einheiten gegen die Globalstrahlung - beide am Schneefernerhaus (UFS) gemessen. Rechts, Globalstrahlung (UFS) gegen $J(\text{O}^1\text{D})$ - letzteres am Gipfel gemessen

als „Hell-Dunkel-Indikator“ auf dem Einlasssystem des ULTRACIMS installiert. Im linken Teil der Abb. 8.9 wurden diese Werte gegen die Werte der vom Deutschen Wetterdienst gemessenen Globalstrahlung aufgetragen. Neben einer erstaunlich guten Korrelation kann man praktisch zwei Äste erkennen, die sowohl ober- als auch unterhalb der eingezeichneten Gerade liegen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Solarzelle aus technischen Gründen unter einem kleinen Winkel in Ost-West-Richtung montiert worden war. Dies führte dazu, dass die Bestrahlung des Sensors bei gleichem Sonnenzenithwinkel der auf- bzw. untergehenden Sonne unter leicht verschiedenen Winkeln detektiert wurde.

Damit liegen nun zwei unabhängige Parameter vor, mit der sich die am Gipfel gemessene $J(\text{O}^1\text{D})$ Photolyserate zumindest vom relativen Verlauf her grob vergleichen lässt (siehe rechter Teil der Abb. 8.9). Auf diese Weise ist eine grobe Abschätzung über den Grad der unterschiedlichen Wolkenbedeckung an beiden Orten möglich. Unterstützt wird diese Aussage durch Analyse des Bildmaterials, das durch eine kontinuierlich laufende digitale Kamera mit Blick auf die Wolkenbedeckung sowie durch eine weitere Kamera mit der regelmäßig und zusätzlich bei besonderer Meteorologie manuell ein kompletter 360° Rundumblick incl. des Himmels fotografiert wurde. An dieser Stelle sollte noch betont werden, dass auf diese Weise lediglich ein Kriterium für die qualitative Übertragbarkeit der $J(\text{O}^1\text{D})$ Daten vom Gipfel auf die lokale Meteorologie am Schneefernerhaus geschaffen wurde.

Allerdings ist hier zu beachten, dass die Übertragbarkeit der absoluten Größe der Photolyserate nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann. So sollte zwar der Einfluss der zusätzlichen Ozonsäule, der sich durch den Höhenunterschied von 310 m ergibt, im Gegensatz zu anderen Effekten eher vernachlässigbar sein. Weit gravierender könnte sich die unterschiedliche Albedo an beiden Messorten, die Rückstreuung durch eventuell unterschiedliche Aerosolbelastung, und die Tatsache, dass sich das Schneefernerhaus in einer Mulde befindet, auswirken. Letzteres führt dazu, dass Streu- und Reflexionseffekte 3-dimensional berücksichtigt werden müssen. Nach einer Abschätzung von [Jun02] können diese Effekte an wolkenfreien Tagen zu einer Änderung der Photolyserate von etwa 60% führen.

Die aus der Ozonphotolyse berechnete OH-Produktionsrate sowie die gemessene $[\text{OH}]$ wurden in der Abb. 8.10 als Zeitreihen für beide Tage aufgetragen. An beiden Tagen erreichte die $[\text{OH}]$ Maximalwerte im Bereich von etwa $7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Die maximale Produktionsrate

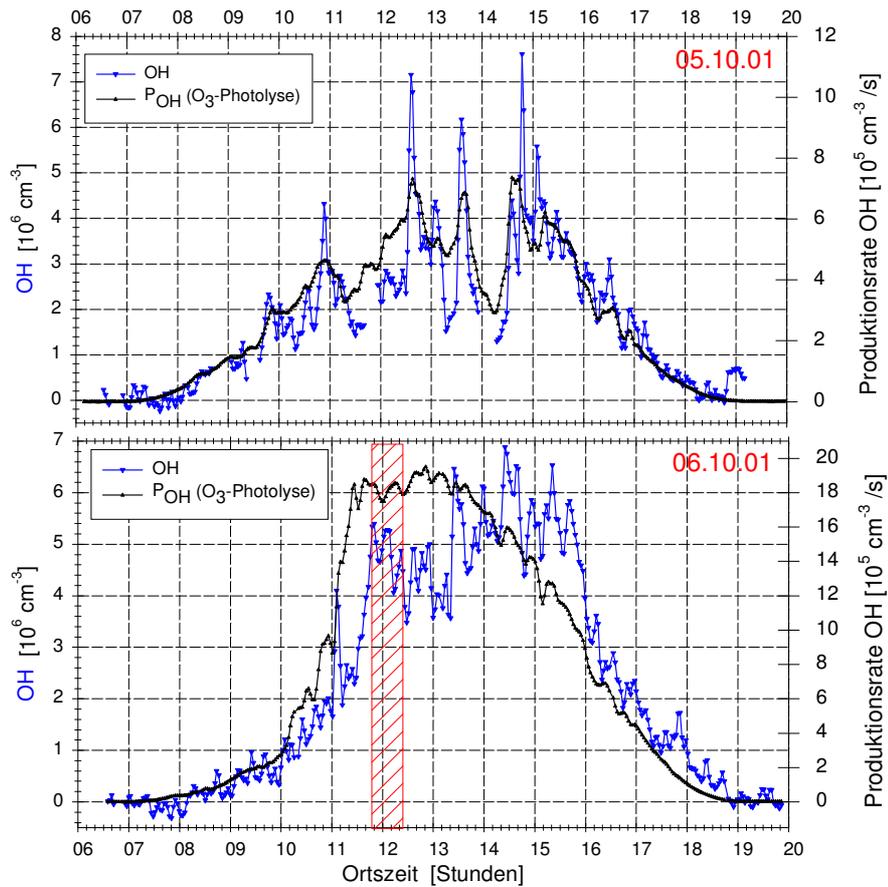


Abbildung 8.10: OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse basierend auf der am Gipfel gemessenen $J(O^1D)$ -Photolyserate sowie die am 06.10. gemessene OH-Konzentration. Markiert ist der Zeitbereich unterschiedlicher Meteorologie an beiden Messorten. Gegen 13:22 änderte sich am 06.10. die Hauptwindrichtung

lag am 05.10. unter $7.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} / \text{s}$, während sie am darauffolgenden Tag aufgrund der Meteorologie bis zu dreimal so große Werte annahm.

Besonders am 05.10. ist eine gut ausgeprägte Korrelation sowohl der zeitlich kurzen Fluktuationen als auch des Trends des kompletten Tagesgangs zu erkennen.

Lediglich um 18:48 d.h. 6 Minuten nach dem Sonnenuntergang stieg die [OH] sprunghaft auf Werte von bis zu $7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ an. Zu diesem Zeitpunkt war die Produktionsrate aus der Ozonphotolyse praktisch gleich null. Auffällig war aber eine genau zu diesem Zeitpunkt kurzfristige Änderung der Windrichtung (siehe Abb.8.5), die Luftmassen aus südlicher Richtung an den Messort transportierte. In den gemessenen Zeitreihen der $[O_3]$, der $[HNO_3]$, und der Partikelkonzentration sind während dieses Zeitraums keine besonderen Auffälligkeiten zu erkennen. Lediglich die relative und die absolute Feuchte weisen zu diesem Zeitpunkt einen Sprung in den Messwerten auf. Leider stehen bis heute noch keine Messdaten des Umweltbundesamts wie z.B. Stickoxide oder Peroxyacetylnitrat (PAN) zur Verfügung, weshalb eine weitergehende Interpretation an dieser Stelle nicht möglich ist.

Am 06.10. zeigte sich ebenfalls eine gut ausgeprägte Korrelation der [OH] und der Produktionsrate (Abb. 8.10). Allerdings sollte in der Abbildung auf 3 Eigenschaften hingewiesen werden:

1.) Für den Zeitraum, der im schraffierten Bereich liegt (etwa 11:14 - 11:47), konnte aufgrund des oben genannten Kriteriums eine offensichtlich unterschiedliche lokale Wolkenbedeckung an beiden Messorten als Ursache für die erhebliche Diskrepanz zwischen der Produktionsrate und der gemessenen Konzentration bestimmt werden.

2a.) Gegen 13:22 ist ein auffällig sprunghafter Anstieg in der $[OH]$ von etwa 20 % zu sehen, der in der Produktionsrate nicht erkennbar ist. Wie bereits in Kap. 8.2.2 erläutert, fand zu diesem Zeitpunkt ein Luftmassenwechsel statt, der dazu führte, dass die Zugspitze unter Föhnneinfluss kovektiv durchmischter und grenzschichtnaher Luft ausgesetzt war. Vermutlich war aber die Talatmosphäre durch eine Inversionslage weitgehend von dieser Strömung abgeschnitten, weshalb der Großteil der dortigen Luftschadstoffe nicht zum Messort gelangen konnte. Diese Vermutung wird auch durch die relativ gut ausgeprägte Stetigkeit der gemessenen Konzentrationen von Wasserdampf, O_3 , SO_2 und Partikeln (Abb.8.6) unterstützt. Leider liegen noch keine weiteren Daten wie z.B. CO , CH_4 , VOCs, und NO_X vor, mit deren Hilfe eine weitere Diskussion dieses sprungartigen Anstiegs möglich wäre. So könnte z.B. unter bestimmten Bedingungen eine Erhöhung des Verhältnisses von VOCs (Volatile Organic Compound) zu NO_X zu einem Anstieg des katalytischen Recyclings von OH, und damit auch zu einem Anstieg seiner Konzentration geführt haben [Sei98a]. Um die $[OH]$ deutlich beeinflussen zu können, wären dazu allerdings NO_X -Konzentrationen in der Gegend von etwa 100 ppt nötig. [Ehh99a].

2b.) Eine andere mögliche, aber nicht sehr wahrscheinliche Erklärung der sprungartigen Zunahme der $[OH]$ gegen 13:22 könnte mit lokal veränderten Photolyseraten am Schneefernerhaus zusammenhängen. Vor diesem Zeitpunkt erreichten die Luftmassen den Messort vorwiegend von Westen. Dabei wurden sie an der Terasse des Schneefernerhauses auf einer Länge von etwa 12 m vorbeigeführt bevor sie vom Einlassgebläse des Messinstruments unter einem Winkel von etwa 90° erfasst wurden. Während der grob geschätzten Aufenthaltsdauer der Luftmassen über der Terasse von etwa 4 s strömten sie zu keinem Zeitpunkt in Schattenbereiche. Dennoch sind kleine Änderungen der $[OH]$ aufgrund eines veränderten Albedos des Hauses gegenüber der Umgebung und damit verbunden einer veränderten OH-Produktionsrate durchaus zu erwarten. Dieses prinzipielle Problem tritt praktisch bei allen Messtechniken auf, die auf ein kurzes Einlasssystem angewiesen sind, und ist meistens, insbesondere bei hochalpinen Messungen, nur bedingt vermeidbar. Aber auch nach der Änderung der Windrichtung ab etwa 13:22 überströmten die Luftmassen einen Teil der bereits erwähnten sowie einen Teil der darunterliegenden Terasse. Aufgrund der verringerten Windgeschwindigkeit führte dies daher voraussichtlich nicht zu einer deutlichen Änderung der Aufenthaltszeit.

Trotz ähnlicher Aufenthaltszeiten könnte allerdings die veränderte Albedo diesen Effekt hervorgerufen haben. Während die Terasse in Richtung Westen nicht vollständig schneebedeckt war, so war sie in südlicher Richtung noch komplett von Neuschnee überzogen. Je nach Alter des Schnees kann die Albedo Werte zwischen etwa 20 und 90% annehmen. Somit könnte eine Veränderung der Photolyserate auf den „letzten Metern“ durchaus zu einer veränderten OH-Produktionsrate am Schneefernerhaus führen, während der am Gipfel angebrachte Sensor diese Änderung nicht detektieren kann.

Allerdings könnte sich die erhöhte Produktionsrate auch bereits weit vor dem Schneefernerhaus durch die oben besprochenen 3-D Effekte ausgewirkt haben. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Luftmassen vor dem Wechsel der Windrichtung von Westen herkommend das Schneefernerhaus von der Seite her erreichten und den Gletscher auf einer Länge von etwa 650 m überquerten. Nach der Änderung der Windrichtung wurden die Luftmassen über das südlich vor dem Schneefernerhaus gelegene Hochtal (etwa 1900–2400m ü. NN) über eine

Strecke von mehreren Kilometern geleitet, und könnten daher auch während dieser Transportzeit deutlich beeinflusst worden sein.

2c.) Eine andere mögliche Erklärung für den Sprung in der $[OH]$, könnte mit dem unmittelbaren Einfluss von Wandverlust-Effekten direkt im Gebläse-Einlass des Messinstruments zusammenhängen. Effekte dieser Art wurden schon früher von [Eis91, Eis94, Tan95, Tan97] mit einem Messinstrument beschrieben, welches auf einem sehr ähnlichen Messprinzip beruht, und in Kap. 4.1 bereits kurz angesprochen wurde. Bei diesem Instrument wird ein wesentlich längeres Einlasssystem benutzt. In diesem müssen die atmosphärischen Luftmassen erst eine Strecke von etwa 10–30 cm im Gebläseeinlass zurücklegen, bevor sie den eigentlichen Einlass des Instruments erreichen, an dem die Titration beginnt.

Im Fall der hier beschriebenen Messungen beginnt der eigentliche Einlass, der ins Instrument führt, auf der gleichen Höhe wie der Gebläse-Einlass (siehe Kap. 4.1). Daher sollten sich derartige Wandverlust-Effekte deutlich schwächer auswirken.

Allerdings konnten mögliche Wandverlust-Effekte an der Außenwand des Gebäudes sowie an der äußeren Seite des Gebläseeinlasses nicht vermieden werden. So wäre es z.B. prinzipiell denkbar, dass die am Gebäude vorbeistreichenden Luftmassen Wandeffekten ausgesetzt wären, die zu einer Reduzierung der $[OH]$ führen könnten. Nach dem Wechsel der Windrichtung würden diese Wandverluste entfallen und damit zu einem Anstieg der $[OH]$ führen. Gegen diese Hypothese spricht allerdings, dass dann ein ähnlich stark ausgeprägter Effekt in der mit dem gleichen Instrument gemessenen H_2SO_4 erkennbar sein sollte [Ber02]. Trotz zeitlich kurzer Schwankungen in der $[H_2SO_4]$ von über 20% ist keine langfristige Erhöhung dieser Konzentration, im Gegensatz zu der des OH-Radikals, erkennbar (siehe auch Abb. 8.18). Aus diesem Grund kann der mögliche Einfluss von veränderten Wandverlusten im Einlassbereich des Messinstruments für den Sprung der Konzentration gegen 13:22 als relativ unwahrscheinlich angesehen werden.

2d.) Eine weitere mögliche Erklärung für den Sprung in der $[OH]$ könnte die im Kap. 3.3 und Kap. 6.1.3 ausführlich diskutierte Querempfindlichkeit auf gleichzeitig hohe $[HO_2]$ und $[NO]$ oder $[O_3]$ sein. Aufgrund von noch nicht vorliegenden $[NO_x]$ -Daten kann zur Zeit noch nicht ausgeschlossen werden, dass z.B. ein deutlicher Anstieg der $[NO]$ zu einer Überschätzung der gemessenen $[OH]$ führen könnte. Nach einer Abschätzung anhand von Messungen mit einem weiteren CIMS-Instrument sollte die maximale $[NO_2]$ an diesem Tag 160 ppt nicht überschritten haben [Han01]. In erster Näherung kann daher von einer $[NO]$ von unter 40 ppt ausgegangen werden. Ein Anstieg der $[NO]$ von 0 auf 40 ppt innerhalb weniger Minuten bei gleichzeitig hoher $[HO_2]$ könnte unter Umständen gerade in der Lage sein einen Effekt hervorzurufen, der eine Änderung der gemessenen $[OH]$ von 20% auslösen könnte. Dieser Fall ist zwar relativ unwahrscheinlich, ist aber prinzipiell denkbar.

Sobald die noch ausstehenden Daten vorliegen, kann dieser mögliche Effekt entweder ausgeschlossen werden oder im Fall einer deutlich höheren $[NO]$ als vermutet, müssten die gemessenen OH-Konzentrationen möglicherweise korrigiert werden.

3.) Im weiteren Zeitverlauf der gemessenen $[OH]$ ist ein relativ scharfer Abfall gegen 16 Uhr zu erkennen. Die OH-Produktionsrate weist dagegen zwischen etwa 13:40 und 17:40 einen weitgehend kontinuierlich fallenden Verlauf auf. Im Gegensatz zum 05.10. an dem die $[OH]$ und dessen Produktionsrate sehr gut korreliert ist, zeigten sich am 06.10. teils deutliche Abweichungen. Kleinere Einbrüche in der Produktionsrate sind aber nach wie vor auch in der $[OH]$ deutlich zu erkennen (z.B. um 14:20; 14:50; 15:10; 16:15 und 16:40). Diese bestätigen damit

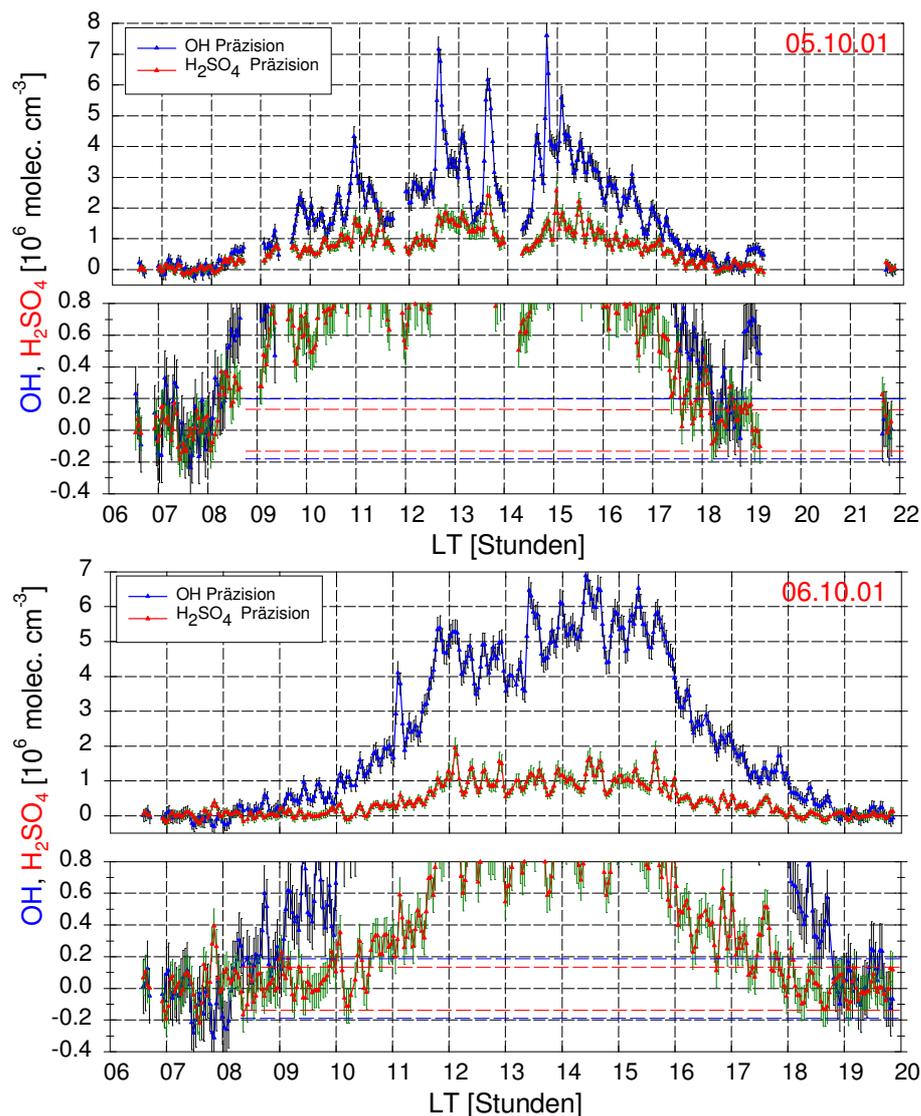


Abbildung 8.11: a), c) Gemessene [OH] und [H₂SO₄] sowie die Präzision der Messungen für den 05. bzw. 06.10.01. In den Abbildungen b), d) ist für beide Tage jeweils ein vergrößerter Bereich dargestellt. Gestrichelt eingezeichnet sind die jeweiligen Nachweisgrenze für beide Substanzen.

die Qualität der Berechnungen. Die Interpretation dieses abweichenden Verhaltens zwischen den beiden Kurven ist aber leider aus Mangel an Zusatzdaten nicht möglich. Glücklicherweise ist die Bestimmung der OH-Produktionsrate für eine Bilanzierung der gasförmigen H₂SO₄ nicht notwendig, sofern - wie in diesem Fall - die [OH] gemessen wurde.

8.2.4 Fehlerabschätzung und Nachweisgrenze

In der Diskussion der Fehlerabschätzung der oben erläuterten Messungen wird zwischen 2 Kategorien von Fehlern unterschieden. In Anlehnung an die englischen Begriffe precision und accuracy wurden die Begriffe Präzision bzw. absolute Genauigkeit verwendet. Die Präzision beschreibt die Reproduzierbarkeit einer Kalibration d.h. die Schwankung der Antwort des

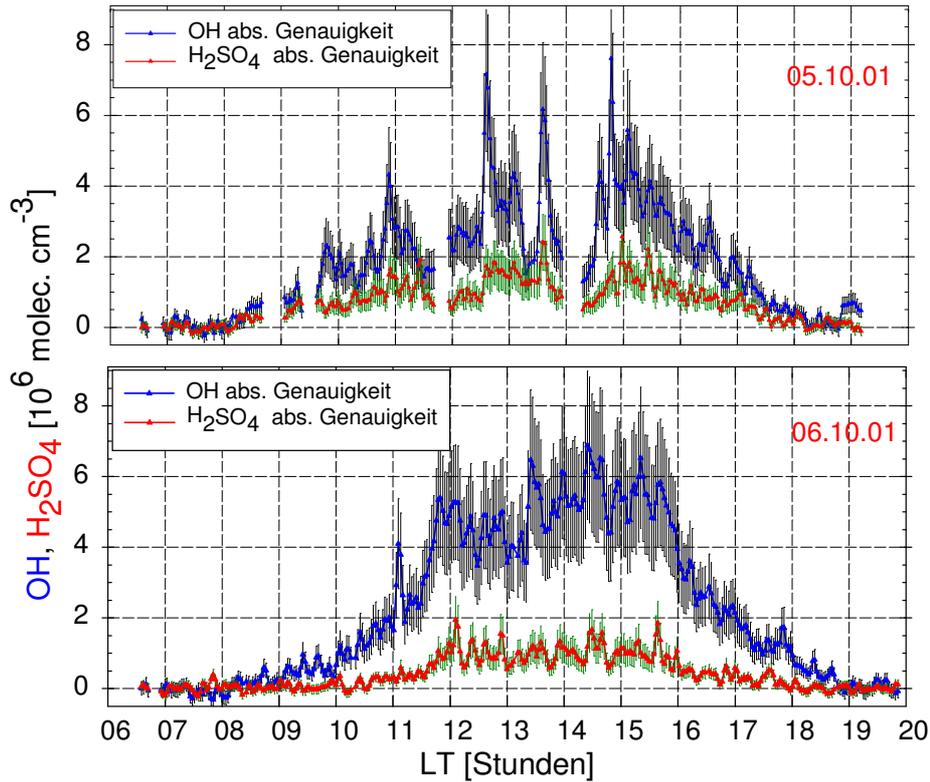


Abbildung 8.12: Absolute Genauigkeit der gemessenen $[OH]$ und $[H_2SO_4]$ an beiden Tagen

Messinstrumenten auf eine zeitlich konstante Konzentration des zu kalibrierenden Gases aus der Kalibrationsquelle. Damit stellt sie das Maß der statistischen Schwankung dar.

Die absolute Genauigkeit beinhaltet dagegen den gesamten Messfehler. Ohne Verwendung einer Kalibrationsquelle wird die absolute Genauigkeit aus der Fehlerabschätzung einer Reihe von Parametern berechnet. Zu diesen zählen Wandverluste von OH und H_2SO_4 im Einlassbereich des Gebläseeinlasses, die Transmission beider Substanzen sowie Verlustprozesse bis zu der Stelle im Messinstrument, an der die Konversion von OH zur H_2SO_4 stattfindet, die Konversionseffizienz von OH zur H_2SO_4 , die Wandverluste der H_2SO_4 und von OH im gesamten System, die Ionenmolekülreaktionszeit und deren Geschwindigkeitskonstante, Massendiskriminierung, Größenverteilung von Ionenclustern, Variationen des Untergrundes, sowie Druck-, Temperatur- und Verdünnungskorrekturen.

Wird allerdings eine externe Kalibrationsquelle verwendet, so besteht die absolute Genauigkeit im Wesentlichen aus den im Kap.7.3 beschriebenen Unsicherheiten der Kalibrationsquelle. Aufgrund der Tatsache, dass die Kalibrationsquelle so montiert wird, dass sie die Einlassdüse anbläst, sollten die künstlich erzeugten Radikale genau die gleichen Verluste im Strömungrohr erleiden wie Radikale in der atmosphärischen Luft. Damit ist weitgehend gewährleistet, dass der durch die Kalibration bestimmte Eichfaktor (siehe Kap. 7.3.2.2) ohne wesentliche Korrekturen auf die atmosphärischen Messungen übertragen werden kann.

Im ersten und dritten Teil der Abb.8.11 wurden die gemessenen $[OH]$ und $[H_2SO_4]$ mit ihrer jeweiligen Präzision für den 05.10. bzw. den 06.10.01 aufgetragen. Zur Diskussion von sehr kleinen Konzentrationen sowie der Nachweisgrenzen ist eine vergrößerte Darstellung der Zeitreihen beide Tage in den beiden anderen Abbildungen zu erkennen.

Substanz	gemessene Konz. [cm ⁻³]	Präzision [cm ⁻³]	abs. Genauigkeit [cm ⁻³]
H ₂ SO ₄	1.14·10 ⁶	±2.05·10 ⁵ (±18%)	±4.0·10 ⁵ (±36%)
	5.05·10 ⁶	±3.54·10 ⁵ (±7%)	±1.56·10 ⁶ (±31%)
OH	6.0·10 ⁵	±2.1·10 ⁵ (±35%)	±2.8·10 ⁵ (±47%)
	5.98·10 ⁶	±4.8·10 ⁵ (±8%)	±1.85·10 ⁶ (±31%)

Tabelle 8.1: Beispielwerte für die absolute Konzentration der mit der Kalibrationsquelle eingelassenen Substanz sowie die dabei erzielte Präzision bzw. absolute Genauigkeit der Messungen. In Klammern sind die relativen Fehler angegeben.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Präzision und der absoluten Genauigkeit zu bekommen wurden in der Tabelle 8.1 einige Beispielwerte zusammengestellt.

Bei höheren Konzentrationen erreicht die Präzision für beide Substanzen Werte von etwa 7%, während sie bei kleineren Konzentrationen deutlich höhere Werte annehmen kann.

Die Werte für die absolute Genauigkeit liegen dagegen aufgrund der relativ hohen Unsicherheiten in der Kalibration deutlich höher. Für beide Substanzen liegen sie bei hohen Konzentrationen im Bereich von etwa 31% (siehe auch Abb. 8.12.)

Mögliche Querempfindlichkeiten sowie der Einfluss dieser auf die Messungen wurden bereits in Kap. 4 und Kap. 6.1 ausführlich diskutiert.

Dort konnte eine mögliche Querempfindlichkeit bzgl. der gemessenen H₂SO₄ aufgrund der Thermostatisierung des Strömungsrohrs und einer damit verbundenen möglichen Verdampfung von sulfathaltigem Aerosol verneint werden.

Für das OH-Radikal konnte dagegen eine Querempfindlichkeit festgestellt werden. Wie bereits oben erläutert konnte in dem im Oktober verwendeten Aufbau der Einbau eines zweiten Reaktionsgaseinlasses (RG2) nicht vorgenommen werden. Wie dort diskutiert wurde, besteht damit die Möglichkeit dass hohe [HO₂], [NO] oder [O₃] im Strömungsrohr zu einer signifikanten zusätzlichen Bildung von OH führen, die wiederum in H₂SO₄ konvertiert wird. Unter diesen Bedingungen würde damit die gemessenen [OH] überschätzt werden.

Aus den dort vorgenommenen Abschätzungen konnte eine Obergrenze der [NO] von etwa 40 ppt angenommen werden. Unter einer angenommenen [HO₂] von 10 ppt würde die [OH] um etwa 8% überschätzt werden, während sie bei einer recht hohen [HO₂] von 20 ppt bereits zu einem maximalen Fehler von 21% führen würde. In der Datenauswertung wurde eine mittlere [NO] und eine zeitabhängige [HO₂] aus der gemessenen [OH] angenommen. Darin wurde auch die Reaktion von HO₂ mit der gemessenen [O₃] berücksichtigt. Dies führte zu einer Korrektur von maximal 9%. Von diesen Werten ausgehend sind damit mit einem Fehler von ±10% alle Werte verträglich, die aus der obigen Abschätzung hervorgehen. Dieser zusätzliche Fehler, der in der absoluten Genauigkeit noch nicht enthalten ist, würde nach Gausscher Fehlerfortpflanzung die Genauigkeit der Messungen nur geringfügig beeinflussen. Inklusive Querempfindlichkeiten kann somit von einem maximalen Gesamtfehler von ±33% für die gemessene [OH] ausgegangen werden.

Sobald die noch ausstehenden NO- und NO₂-Daten vorliegen, können die gemessenen OH-Konzentrationen mit dem oben beschriebenen Modell, sofern notwendig, weitgehend korrigiert werden. Selbst Unsicherheiten von einem Faktor ±2 in der so geschätzten [HO₂] würden bei einer kleinen [NO] nur zu relativ kleinen Fehlern führen. Insgesamt sollten daher an den vorgestellten Zeitreihen nur sehr geringfügige Korrekturen notwendig sein.

Prozess	k_{Reaktion} [cm ³ /s]	typische Konzentration [cm ⁻³]	Prod. rate [cm ⁻³ /s]
OH + SO ₂	$9 \cdot 10^{-13}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [OH]= $3 \cdot 10^6$	540
CH ₃ O ₂ + SO ₂	$< 5 \cdot 10^{-17}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [CH ₃ O ₂]= $4 \cdot 10^8$ (20ppt)	< 4
HO ₂ + SO ₂	$< 1 \cdot 10^{-18}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [HO ₂]= $4 \cdot 10^8$ (20ppt)	~ 0
SO ₂ + hν	(λ < 210 nm)	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt)	~ 0
O ₃ + SO ₂	$< 2 \cdot 10^{-22}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [O ₃]= 60ppb	~ 0
Criegee Biradikale + SO ₂	$\sim 1.7 \cdot 10^{-11}$... $\dots 3 \cdot 10^{-15}$	[SO ₂]= $2 \cdot 10^8$ (10ppt) [Criegee Bir.] $\sim 1 \cdot 10^5$?

Tabelle 8.2: Abschätzung des Einflusses möglicher Produktionsquellen von gasförmiger H₂SO₄ für die Messtage am 05.10 und 06.10.01. Weiteres siehe Text.

Die mit dem Instrument erzielten typischen Werte für die Nachweisgrenze wurden für OH auf einen Wert von $1.94 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und für H₂SO₄ auf einen Wert von $1.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Bei einer zeitlichen Integration der Daten auf Halbstunden-Werte (siehe Abb.8.18 auf Seite 150) konnte die Nachweisgrenze für beide Substanzen auf einen Wert von $0.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ reduziert werden.

$$\begin{aligned}
 NWG_{H_2SO_4} &= 1.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \\
 NWG_{H_2SO_4} (30 \text{ min mean}) &= 0.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \\
 NWG_{OH} &= 1.94 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \\
 NWG_{OH} (30 \text{ min mean}) &= 1.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

Wie schon weiter oben und auch in Kap. 4 erwähnt wurde, kam es apparativ bedingt in den frühen Morgenstunden (bis maximal 8:40 am 05.10.01 und etwa 8:25 am 06.10.01) beider Tage zu leichten Verschlechterungen der Präzision und der Nachweisgrenze. Für diese beiden kurzen Zeiträume war eine exakte Bestimmung der Nachweisgrenze, der Präzision und des absoluten Fehlers nicht möglich. Als Obergrenze der Fehler kann von einer Nachweisgrenze von etwa $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ für H₂SO₄ und etwa $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ für OH ausgegangen werden. Da diese Erhöhung nur schlecht quantifizierbar ist, wurde sie in der Abb.8.11 nicht berücksichtigt.

8.2.5 Quellen von gasförmiger H₂SO₄

Die wichtigsten Quellen von gasförmiger H₂SO₄ in der Troposphäre wurden bereits in Kap.2.4 erläutert. An dieser Stelle wird nun versucht, die Bedeutung d.h. die Beiträge der einzelnen Quellen abzuschätzen. In der Tabelle 8.2 sind die möglichen Produktionsraten für die jeweiligen Mechanismen kurz zusammengefasst [DeM97, Way00, FP00], [und darin enthaltene Referenzen]. Aufgrund von zahlreichen fehlenden Zusatzdaten ist eine genaue Abschätzung nicht möglich, weshalb an dieser Stelle nur der Versuch unternommen wird die Größenordnung der jeweiligen Produktionsraten zu bestimmen.

Die schon oft zitierte Oxidation von SO₂ mit OH führt bei einer [SO₂] von etwa 10 ppt

und einer mittleren $[\text{OH}]$ von $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ zu einer Produktionsrate von etwa $500 \text{ cm}^{-3} / \text{s}$ und stellt in der unteren freien Troposphäre die Hauptquelle dar. Die Reaktion des Methylperoxiradikals (CH_3O_2) bei einer angenommenen Konzentration von etwa 20 ppt mit SO_2 führt zu einer Produktionsrate von etwa $0.4 \text{ cm}^{-3} / \text{s}$ und trägt daher nur mit einem Anteil von etwa 1% an der Oxidation von SO_2 bei. Die Produktionsrate des Hydroperoxiradikals (HO_2) mit SO_2 führt dagegen bei einer um fast 2 Größenordnungen kleineren Reaktionsgeschwindigkeit zu einer sogar noch deutlich kleineren Produktionsrate. Die Photolyse von SO_2 ($\lambda < 210 \text{ nm}$), bei der in Folgereaktionen H_2SO_4 gebildet werden kann, kann hier vernachlässigt werden, da die zu diesem Prozess benötigten, sehr energiereichen Photonen in der unteren Troposphäre praktisch nicht vorkommen. Die gasphasen Reaktion von SO_2 mit O_3 kann trotz einer relativ hohen $[\text{O}_3]$ aufgrund einer extrem kleinen Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls keinen nennswerten Beitrag in der Produktionsrate leisten. Dagegen könnte die Reaktion von Criegee Biradikalen mit SO_2 durchaus zu einer nennswerten Bildung von H_2SO_4 führen. Allerdings unterliegt die Abschätzung hierzu erheblichen Fehlern. Zum einen liegen Schätzungen und Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten dieses Radikaltyps im Bereich von $1.7 \cdot 10^{-11}$ bis hin zu $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-3} / \text{s}$, zum anderen ist die Konzentration der Criegee Biradikale nur sehr ungenau bekannt. [FP00] geht von einer Konzentration von etwa $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ aus. Erschwerend für eine Abschätzung kommt noch hinzu, dass eine Vielzahl von weiteren Reaktionsgeschwindigkeiten wie z.B. die Reaktion von Criegee Biradikalen mit Wasser um mehrere Größenordnungen schneller sind, und damit die Konzentration der Radikale erheblich beeinflussen. Eine rein theoretische Obergrenze der Produktionsrate anhand dieser Daten könnte zu einem Wert von etwa $300 \text{ cm}^{-3} / \text{s}$ führen und damit mit dem an erster Stelle genannten Reaktionsprozess durchaus konkurrieren. Allerdings wird dies auch in der Literatur [FP00] als sehr unwahrscheinlich angesehen. Lediglich nachts könnte dieser Prozess die $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ stark beeinflussen, zumal dieser Prozess der einzige der oben genannten ist, der auch nachts zu einer wesentlichen Produktion von H_2SO_4 führen könnte. Aufgrund der nachts gemessenen $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ die nur sehr selten die Nachweisgrenze des Instruments überschritt, ist es plausibel dass der Einfluss dieses Reaktionsprozesses sowohl am 05.10 als auch am 06.10.01 tagsüber weitgehend vernachlässigt werden kann.

Als letzten möglichen Prozess sei noch die Reaktion von SO_2 mit OH erwähnt, die u.a. zur Bildung von $\text{HSO}_5(\text{H}_2\text{O})_n$ führen kann. Mit einem weiteren SO_2 kann letzteres zu $\text{HSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-m}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{m-1}$ reagieren. Dieser Prozess wird allerdings aufgrund der Wasserliganden als „quasi-heterogen“ bezeichnet und hat daher bei der Produktion von gasförmiger H_2SO_4 nur eine untergeordnete Bedeutung.

Kurz zusammengefasst kann daher die Produktionsrate der H_2SO_4 zumindest bei hoher Sonneneinstrahlung und geringer Bewölkung in guter Näherung ausschließlich aus der Oxidation von SO_2 mit OH berechnet werden.

Zur Quantifizierung dieser Quellstärke ist neben der Kenntnis der Konzentration des oben bereits diskutierten OH-Radikals auch die von SO_2 notwendig. Letztere wurde mit einem weiteren CIMS-Instrument [Han02c, Uma01a], das ähnlich wie das ULTRACIMS (siehe Kap. 4) mit einem Gebläseeinlass ausgestattet ist, mit einer Zeitauflösung von etwa 1 Minute gemessen.

Aufgetragen ist in der Abbildung 8.13 die gemessene Konzentration in der Volumenmischungseinheit ppt über den Zeitraum von 8 bis 18 Uhr am 05.10. und 06.10.01. Leider lag die gemessene atmosphärische $[\text{SO}_2]$ größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze, die an diesen Tagen etwa 20 ppt betrug. In den markierten Zeitbereichen lag die Nachweisgrenze aufgrund von

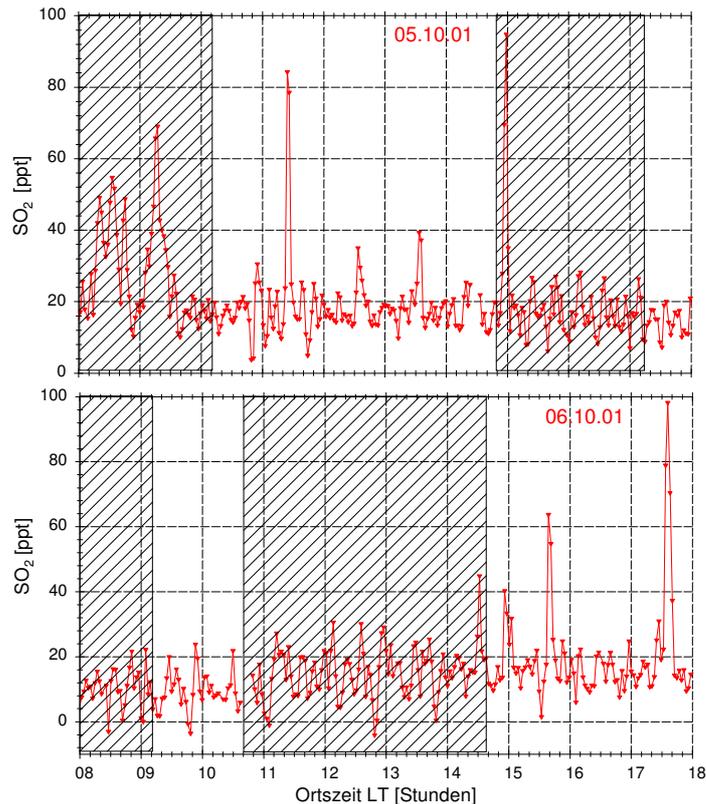


Abbildung 8.13: Mit einem weiteren CIMS-Instrument gemessenen $[SO_2]$ im Zeitbereich von 8–18 Uhr für beide Tage. Markiert sind die Bereiche erhöhter instrumenteller Unsicherheit. Weiteres siehe Text

instrumentellen Effekten [Uma01b, Han01] sogar noch etwas höher. In einer ersten Interpretation ließ sich daher für die mittlere Konzentration nur eine Obergrenze von etwa 20 ppt bestimmen.

In einer weitergehenden, mit größter Vorsicht vorzunehmende Analyse der Daten konnte diese Obergrenze allerdings noch etwas eingeschränkt werden: aus der Abbildung wurde eine mittlere Konzentration an beiden Messtagen von etwa 8 bis 16 ppt bestimmt. Dieser mittleren Konzentration sind einige Strukturen mit einer zeitlichen Breite von meist unter 10 Minuten überlagert. Die Maximal-Konzentrationen dieser Strukturen erreichte Werte zwischen etwa 30 und 98 ppt. Wie noch in Kap. 8.2.7.1 detaillierter diskutiert wird, zeigen die meisten dieser Strukturen eine deutliche Korrelation mit Strukturen in der Partikelkonzentration, in kurzzeitigen Änderungen der Windrichtung als auch in der $[H_2SO_4]$. Diese Korrelationen gelten zumindest als Indiz, dass kurzzeitige relative Anstiege der $[SO_2]$ um etwa 10 ppt oberhalb des oben angesprochenen Mittelwerts (etwa 8 bis 16 ppt) signifikant gemessen wurden.

Eine zeitliche Mittelung der Daten sollte die Nachweisgrenze des Instruments zumindest teilweise reduzieren.

Kurz zusammengefasst ergibt sich aus den obigen Argumenten folgendes Bild: Die mittlere $[SO_2]$ liegt mit Sicherheit unter 20 ppt, und wahrscheinlich im Bereich von etwa 10 ppt. Allerdings unterliegt dieser mittlere Wert einem Fehler von bis zu $\pm 100\%$. Die zeitlich kurzen Strukturen haben auf die im Weiteren diskutierte Gleichgewichtsabschätzung einen vernachlässigbaren Effekt, da Bereiche mit derart starken Schwankungen per Definition in einer Gleichgewichtsberechnung entfernt werden müssen.

8.2.6 Senken von gasförmiger H_2SO_4

Hauptverlustprozesse der gasförmigen H_2SO_4 stellen Deposition auf feste Aerosol-Teilchen sowie die Absorption in Tröpfchen dar.

Zur Beschreibung von Prozessen dieser Art untersucht man den Massenstransfer von einem Gas auf Partikel. Dabei spielen insbesondere die Konzentration des Gases, dessen freie Weglänge, sowie die Konzentration und Größe der Partikel eine zentrale Rolle. Zur Quantifizierung dieses Prozesses und damit des Verlustkanals, müssen abhängig von der Partikelgröße die jeweiligen physikalisch relevanten Erhaltungssätze betrachtet werden. Daher unterscheidet man 3 verschiedene Bereiche:

Das Kontinuitäts-Regime basiert auf der Lösung der Kontinuitätsgleichung und ist daher nur für relativ große Partikel (Durchmesser > 200 nm bzw. $\text{Kn} < 1$) gut erfüllt. Bei sehr kleinen Partikeln (Durchmesser < 10 nm bzw. $\text{Kn} \gg 1$) gilt hingegen die kinetische Gastheorie, weshalb man vom Kinetischen Regime spricht. Zwischen beiden Bereichen liegt der Übergangsbereich, der der Boltzmann-Gleichung unterliegt und zur Beschreibung von Partikeldurchmesser von etwa 10 bis 200 nm gut geeignet ist. Eine generelle Lösung dieser Gleichung über den gesamten Bereich der Knudsenzahlen ist leider nicht möglich. Aus diesem Grund verwendet man Parametrisierungen wie den Ansatz von Fuchs und Sutugin, der in der Literatur für Anwendungen dieser Art am Gebräuchlichsten ist [Sei98a, Fuc70].

In die dimensionslose Knudsenzahl, die ein Maß für die Größenskala der zu untersuchenden Prozesse ist, gehen die Gasphasendiffusionskonstante D , die mittlere thermische Geschwindigkeit c , sowie der Partikeldurchmesser D_P ein. Alternativ kann man die Knudsenzahl auch aus dem Quotienten aus freier Weglänge λ und dem Partikelradius definieren.

$$\text{Kn} = \frac{3 D}{c D_P} = \frac{\lambda}{R_P} \quad (8.1)$$

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül bei einem Stoß mit einem Partikel an dessen Oberfläche aufgenommen wird. Dieser Parameter α , der im Englischen als „mass accommodation coefficient“ bezeichnet wird, kann daher nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen [FP00]. Anhand der vorgestellten Parameter sowie der nach Größen aufgeschlüsselten Aerosolkonzentration (N_i) kann mit den Gleichungen 8.2 und 8.3 die Lebensdauer des Gases bzgl. des Verlustes am Aerosol berechnet werden. Zu beachten ist hierbei, dass k^* die Verlustrate erster Ordnung in den Einheiten $\text{cm}^{-3} / \text{s}$ ist, und damit bereits die inverse Lebensdauer (τ) darstellt.

$$\lambda_i = \frac{0.71 + 1.333 \text{Kn}_i}{1 + \text{Kn}_i} \quad (8.2)$$

$$\frac{1}{k} = k^* = \sum_i \frac{N_i 4 \text{Kn}_i \alpha c \pi D_P^2}{3\alpha + [3\alpha \lambda_i + 4(1 - \alpha)] \text{Kn}_i} \quad (8.3)$$

Die größen aufgelöste Aerosolkonzentration wurde vom Institut für Wasserchemie der TU München mit einem DMPS (differential mobility particle sizer) auf dem Schneefernerhaus gemessen. Das Messprinzip dieses Geräts besteht aus einem DMA der zu einem Zeitpunkt nur einen gewissen Größenbereich von Partikeln einem Partikelzähler zuführt. Auf diese Weise wurde die Aerosolkonzentration in 39 logarithmisch eingeteilten Größenklassen im Bereich von 10 bis 1056 nm bei einer Zeitauflösung von etwa 27 Minuten gemessen. Um im Folgenden alle Daten in der gleichen Zeitbasis diskutieren zu können, wurden alle Daten auf diese

Zeitauflösung gemittelt.

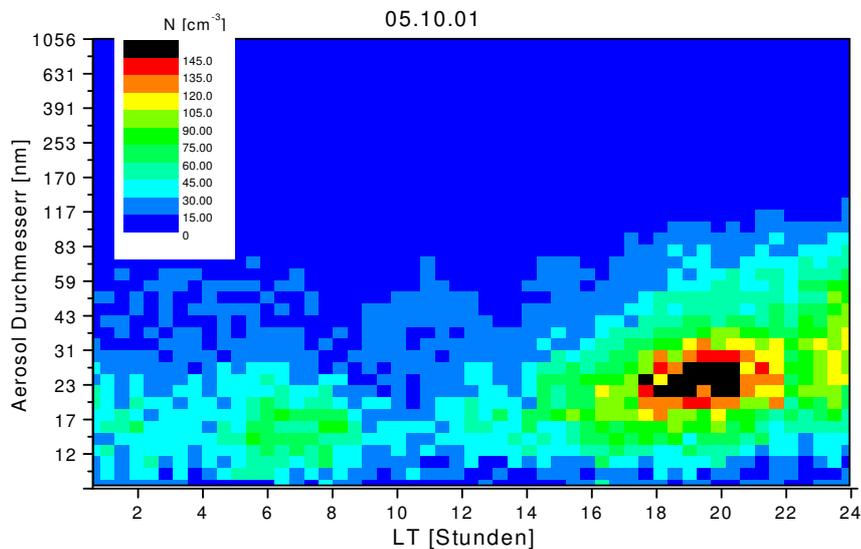


Abbildung 8.14: Aerosolgrößenverteilung gemessen vom Institut für Wasserchemie (IWC), München. Die Auflösung der Partikeldurchmesser erfolgte in 39 logarithmisch eingeteilten Größenklassen.

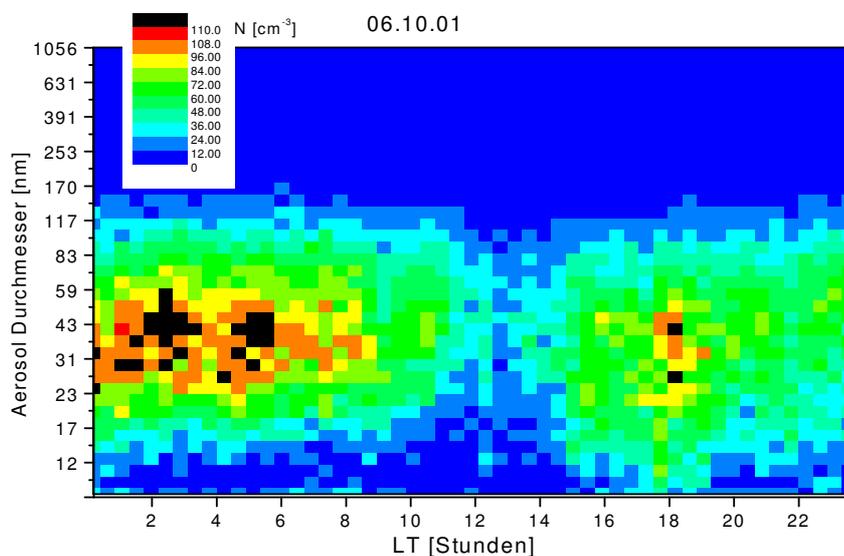


Abbildung 8.15: Aerosolgrößenverteilung gemessen vom Institut für Wasserchemie am 06.10.01

Zur Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration und Größe des Aerosols während der oben besprochenen Messtage wurde in den Abbildungen 8.14 und 8.15 die gemessene Aerosolgrößenverteilung über jeweils einen vollen Tag dargestellt. Aufgetragen ist der Aerosoldurchmesser in der Einheit nm gegenüber der Zeit für einen vollen Tag. Anhand der farblichen Kodierung kann man für jede Aerosolgröße die jeweilige Konzentration in der Einheit Teilchen cm^{-3} erkennen. Das Diagramm ist so zu verstehen, dass sich ein in der Zeit in etwa logarithmisch wachsendes Partikel auf einer Geraden von links unten nach rechts

oben bewegen würde und sich dabei die Farbe der Kodierung nicht ändern würde. Beginnend am 05.10. um 0 Uhr kann man bis etwa Mittag eine leichte Abnahme der Aerosolkonzentration feststellen. Ab Mittag ist ein deutlicher Anstieg sowohl in der absoluten Konzentration als auch in der Größe der gemessenen Partikel erkennbar. Diese relativ hohe Aerosolkonzentration dauerte noch weit nach Mitternacht an, bis sie etwa gegen Mittag des nächsten Tages wieder ein lokales Minimum erreichte. An beiden Messtagen lag der größte Teil der Aerosolkonzentration im Größenbereich zwischen etwa 12 und 100 nm.

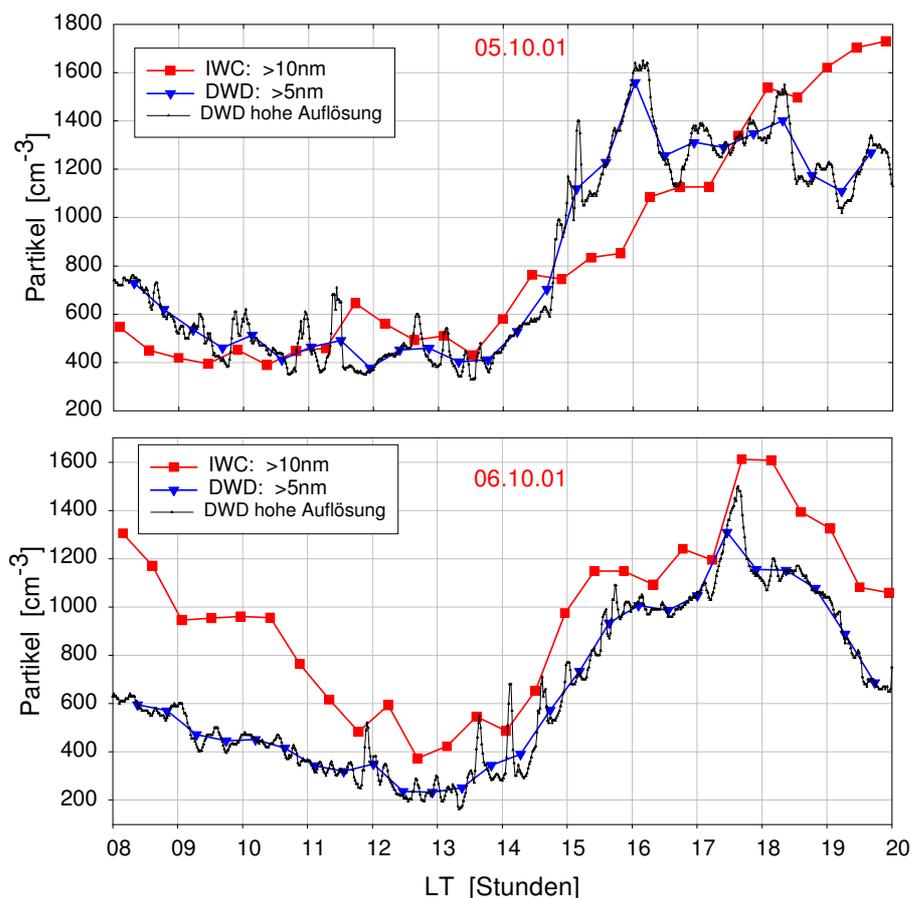


Abbildung 8.16: 2 Messungen der Partikelkonzentration: Aufgetragen ist die aus der Aerosolgrößenverteilung berechnete Gesamtpartikelkonzentration (Quadrate) sowie die vom Deutschen Wetterdienst gemessene Konzentration in hoher und gemittelter Auflösung (Dreiecke bzw. Linie)

Die über alle Größen aufsummierte Aerosolkonzentration ist in der Abb.8.16 in der Zeitskala von 6 bis 20 Uhr dargestellt (rote Quadrate). Die gemessene Konzentration erreichte Werte zwischen etwa 400 und 1600 cm^{-3} . Ebenfalls aufgetragen ist die vom Deutschen Wetterdienst mit einem Partikelzähler (Abschneidegrenze von 5 nm) der Firma Netsch gemessene Aerosolkonzentration in hoher sowie gemittelter Zeitauflösung (schwarze Kurve bzw. blaue Dreiecke). Die beiden auf etwas unterschiedlichen Prinzipien basierenden Messungen zeigen eine weitgehend gute Übereinstimmung. Lediglich am 06.10. kommt es vormittags zu teils erheblichen Abweichungen, die evtl. mit dem räumlichen Abstand beider Einlässe zu tun haben könnten. Glücklicherweise wird der Zeitbereich vor etwa 10:30 für die nachfolgende Diskussion nicht benötigt.

Art der Bestimmung	α -Wert	Literatur
Labormessungen	0.02–0.09	[Van91]
	0.76	[Poe98]
	0.65	[Jef97]
	>0.15 (MSA)	[DB94]
Modell		[Pan94]
	0.5	[Ker95]
Feldmessungen	1	[Web97]
	1	[Bir00]
	0.5–1	[Eis93b]
	(0.5–1)	[Jef98]
	(≈ 0.2)	[Dav98]

Tabelle 8.3: Einige Literatur-Werte für den mass accommodation coefficient α für gasförmige H_2SO_4 . Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis der Anzahl der Moleküle die von der Partikeloberfläche aufgenommen werden zu der Anzahl der erfolgten Stöße zwischen dem Gas und dem Partikel. In Klammern die Werte, zu deren Bestimmung keine bzw. unzureichende SO_2 Daten vorlagen

Aufgrund von nicht exakt bekannten Diffusionsverlusten in den Zuleitungen zum DMPS muss für Partikel <50 nm von einem Fehler von etwa $\pm 50\%$ ausgegangen werden. Für größere Partikel sollte dagegen ein Fehler von etwa $\pm 20\%$ genügen [Pös02]. Ähnliche Fehler können auch für das Instrument vom DWD angenommen werden. Dieses basiert auf dem Prinzip der Expansion der mit Wasserdampf gesättigten Luft, d.h. es arbeitet ohne Butanol. Aufgrund der relativ kleinen atmosphärischen Partikelgröße an beiden Messtagen sowie damit verbunden der relativ hohen Messunsicherheit beider Systeme, lassen sich aus der Differenz beider Kurven keine signifikanten Rückschlüsse auf Partikel im Größenbereich von 5–10 nm bestimmen.

Zur Berechnung der Verlustrate der gasförmigen H_2SO_4 nach den Gleichungen 8.2 und 8.3 ist die Kenntnis der Diffusionsgeschwindigkeit von H_2SO_4 in Luft notwendig. Erste Messungen bzw. Schätzungen dieser Größe erfolgten von [Roe79] für 296 K. Sein Wert, der lange Zeit in der Literatur benutzt wurde, beträgt bei Normaldruck $0.08 \pm 20\%$ cm^2/s . Später folgten Messungen bzw. Berechnungen von [Lov96a, Mar97b, Poe98, Han00], die in der gleichen Reihenfolge den Wert auf $0.11 \pm 20\%$ bei 295 K, $0.103 \pm 10\%$ (298 K), $0.088 \pm 2\%$ (303 K), bzw. $0.094 \pm 7\%$ cm^2/s (298 K) bestimmten. Während [Mar97b] die Temperaturabhängigkeit pro 10 K zu $<2\%$ im Temperaturbereich zwischen 298 und 333 K bestimmte, geht Hanson von einer Temperaturabhängigkeit von $T^{1.75}$ aus. Für die auf dem Schneefernerhaus gemessenen Daten würde erstere Abschätzung eine Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten von etwa 3% bedeuten und letztere eine von etwa 10%. Unter Berücksichtigung der Druckkorrektur und einer angenommenen Temperaturabhängigkeit von 5% wurde für die Messungen auf dem Schneefernerhaus ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $0.115 cm^2/s$ berechnet.

Die mittlere molekulare Geschwindigkeit wurde gemäß [Atk90] und [Sei98a] auf einen Wert von etwa 245 m/s bestimmt.

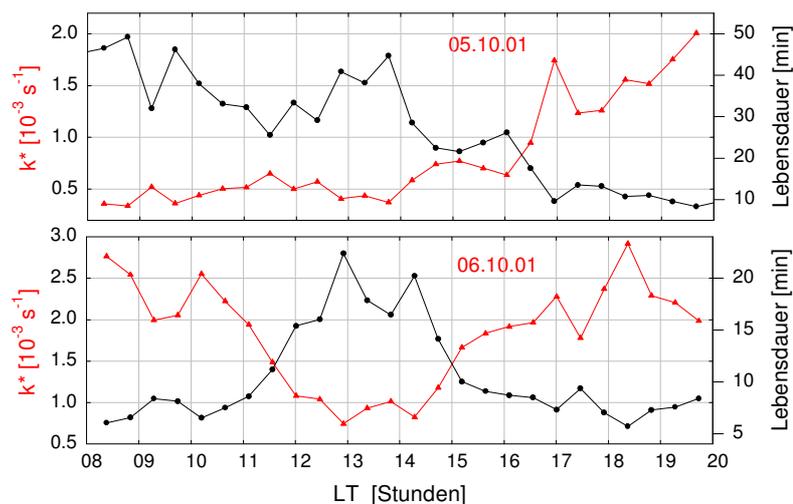


Abbildung 8.17: H_2SO_4 -Verlustrate erster Ordnung k^* in der Einheit $1/\text{s}$ sowie die daraus resultierende Lebensdauer der H_2SO_4 bezüglich des Verlusts am Aerosol.

Ein weiterer Parameter, der in die Berechnung eingeht und auf deren Ergebnisse einen starken Einfluss hat, ist der oben bereits angesprochene mass accommodation coefficient α . Während der Wert für die Diffusionskonstante mittlerweile relativ gut bekannt ist, gibt es bei diesem Wert noch zum Teil sehr unterschiedliche Auffassungen in der Literatur. Daher wurden in der Tabelle 8.3 einige Literaturwerte zusammengestellt: [Van91] bestimmte in Labormessungen einen Wert von einigen Prozent. Messungen von [Poe98] und [Jef97] ergaben dagegen Werte von 0.76 bzw. 0.65. [DB94] schloss aus seinen Untersuchungen von MSA (Methansulfonsäure) auf einen α -Wert von >0.15 für H_2SO_4 . Modellrechnungen nach erwartete [Pan94] einen Wert von ebenfalls einigen Prozent, während [Ker95] einen Wert von 0.5 bestimmte. Anhand von Feldmesskampagnen, in denen präzise Messungen von H_2SO_4 , OH, Aerosolgrößenverteilung und SO_2 vorlagen, bestimmte [Web97] und [Bir00] mit der oben vorgestellten Fuchs- und Sutugin-Parametrisierung jeweils einen Wert von etwa 1. [Eis93b] stellte 1993 die ersten Feldmessungen dieser Parameter vor und berechnete einen α -Wert im Bereich zwischen 0.5 und 1. Diese recht hohe Unsicherheit ist auf die relativ hohe Messungenauigkeit in der SO_2 -Messung (Nachweisgrenze etwa 100 ppt) zurückzuführen. [Dav98] und [Jef98] schätzten einen Wert von etwa 0.2 bzw. 0.5–1 aufgrund von in Feldmesskampagnen gewonnenen Daten ab, in denen allerdings keine SO_2 Daten vorlagen.

Zur Berechnung der Verlustrate der gasförmigen H_2SO_4 bezüglich der gemessenen Aerosolgrößenverteilung wurde daher für die hier diskutierten Daten ein α -Wert von 1 zugrunde gelegt. Abb. 8.17 zeigt die auf der Fuchs- und Sutugin-Parametrisierung beruhenden Berechnungen für die H_2SO_4 -Verlustrate erster Ordnung k^* an beiden Tagen.

8.2.7 Gleichgewichtsabschätzung von H_2SO_4

Die berechnete Produktions- und Verlustrate der gasförmigen H_2SO_4 in der Einheit cm^{-3}/s ist in Abb. 8.19 gezeigt. Zur Berechnung der Produktionsrate wurde die gemessene $[\text{OH}]$ (siehe Abb. 8.8 und Abb. 8.18), die $[\text{SO}_2]$ und die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion [DeM97] benutzt.

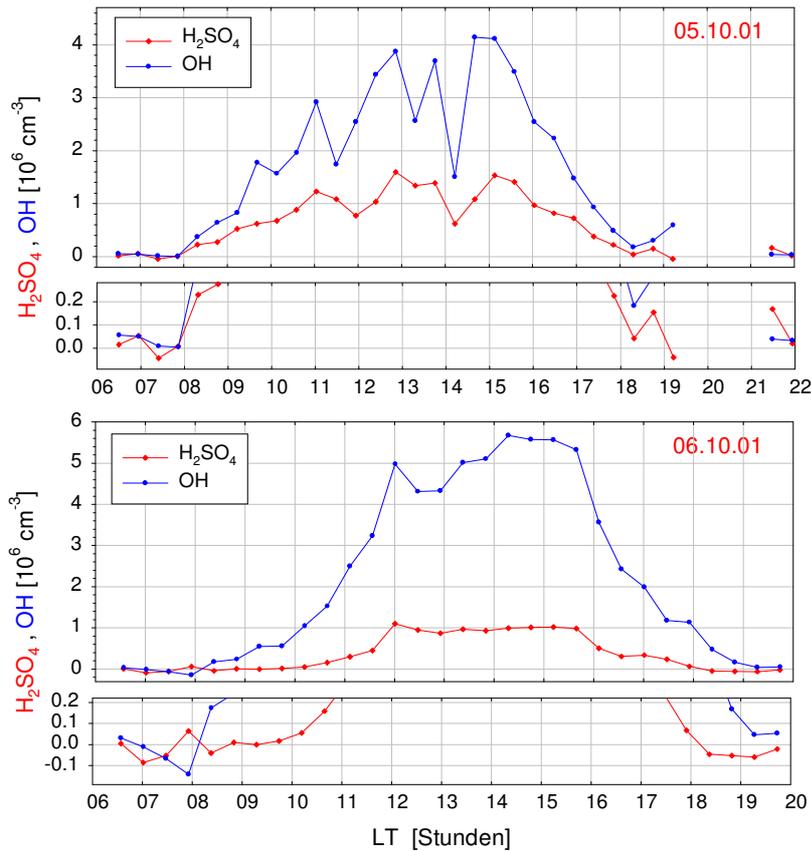


Abbildung 8.18: Auf die Zeitbasis der Aerosolgrößenverteilung gemittelte $[OH]$ und $[H_2SO_4]$. Die beiden oberen Abschnitte zeigen die Daten vom 05.10., die beiden unteren die vom 06.10.

Aufgrund der hohen Unsicherheiten in den SO_2 -Messungen (siehe Kap.8.2.5) wurde als Annahme eine, wie im weiteren noch gezeigt wird, recht realistische mittlere Konzentration von 10 ppt in den Berechnungen benutzt.

Die Berechnung der Verlustrate der gasförmigen H_2SO_4 erfolgte aus dem Produkt der oben bestimmten Verlustrate k^* und der gemessenen $[H_2SO_4]$. Wie bereits oben besprochen erfolgte hier die Annahme eines α -Wertes von 1 und einer Diffusionsgeschwindigkeit von $0.115 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Der Vergleich der Produktions- und Verlustrate sowie der gemessenen $[H_2SO_4]$ zeigt an beiden Tagen eine recht gute relative Übereinstimmung. Verständlicherweise folgte die Produktionsrate so wie das OH -Radikal einem klaren Tagesgang. Die Verlustrate zeigte ebenfalls wie die gemessene $[H_2SO_4]$ einen wenn auch etwas schwächer ausgeprägten Tagesgang auf. An beiden Tagen kam es allerdings ab etwa jeweils 14:30 zu einem deutlichen Anstieg der Verlustrate, deren Hauptursache die ansteigende Aerosolkonzentration (siehe Abb. 8.16) und damit verbunden eine kleinere Lebensdauer der gasförmigen H_2SO_4 ist. Am 05.10. nahm die Lebensdauer relativ hohe Werte zwischen 25 und 50 Minuten an und fiel ab etwa 14 Uhr auf Werte bis unter 10 Minuten ab. Der Trend in der Aerosolkonzentration am 06.10. ist auch in der berechneten Lebensdauer klar erkennbar: morgens und nachmittags dominierten sehr kleine Lebensdauern im Bereich von etwa 5 bis 8 Minuten, während die Lebensdauer mittags Werte von bis zu 22 Minuten erreichte.

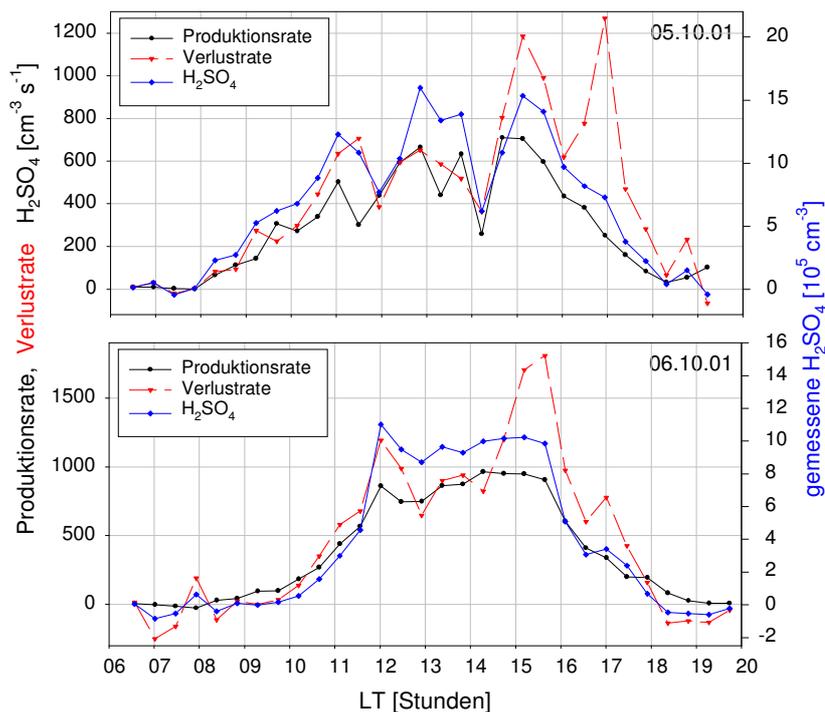


Abbildung 8.19: Berechnete Produktions- und Verlustraten für gasförmige H_2SO_4 sowie die gemessene Konzentration der H_2SO_4 .

Anhand der berechneten Produktions- und Verlustraten kann nun eine sehr einfache Gleichgewichtsabschätzung aufgestellt werden. Mit dieser lässt sich die $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{GG}$ berechnen:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{GG} = \frac{[\text{OH}] \cdot [\text{SO}_2] \cdot k_{\text{SO}_2+\text{OH}}}{k^*} \quad (8.4)$$

Aufgrund der relativ hohen Lebensdauer der H_2SO_4 von mehreren Minuten bis hin zu Werten von fast 1 Stunde, ist diese Abschätzung allerdings nur dann sinnvoll erfüllt, wenn innerhalb der Lebensdauer der H_2SO_4 keine Änderungen der in die Gleichung 8.4 eingehenden Parameter auftreten. Dies hängt damit zusammen, dass eine schnelle Änderung der Lebensdauer sich unter Umständen erst nach z.B. einer halben Stunde auf die gasförmige H_2SO_4 auswirkt, während sie in der Abschätzung instantan berücksichtigt wird. Bei der Diskussion der Daten muss daher auf dieses Kriterium geachtet werden.

In der Abb.8.20 ist die gemessenen $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ und die über die Gleichgewichtsabschätzung berechnete $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ für beide Tage aufgetragen. Aufgrund der Annahme eines α -Wertes von 1 und der $[\text{SO}_2]$ von 10 ppt (gemessen wurde 10ppt $\pm 100\%$!) kann diese Abschätzung zwar absolut betrachtet deutlichen Fehlern unterliegen, aber die relative Skalierung bzw. die relativen Strukturen sollten mit den gemessenen Daten recht gut korrelieren.

Ein α -Wert von z.B. 0.5 oder eine $[\text{SO}_2]$ von etwa 5 ppt würde bereits zu einer Verdoppelung der mit der Gleichgewichts-Abschätzung berechneten Konzentrationen führen. Eine Erhöhung der $[\text{SO}_2]$ auf etwa 20 ppt würde dagegen zu einer Halbierung der Werte führen.

Im Folgenden wird daher erst einmal der relative Verlauf beider H_2SO_4 -Zeitreihen diskutiert:

Am 05.10. blieb die Lebensdauer bis etwa 14 Uhr relativ konstant bei einem mittleren Wert

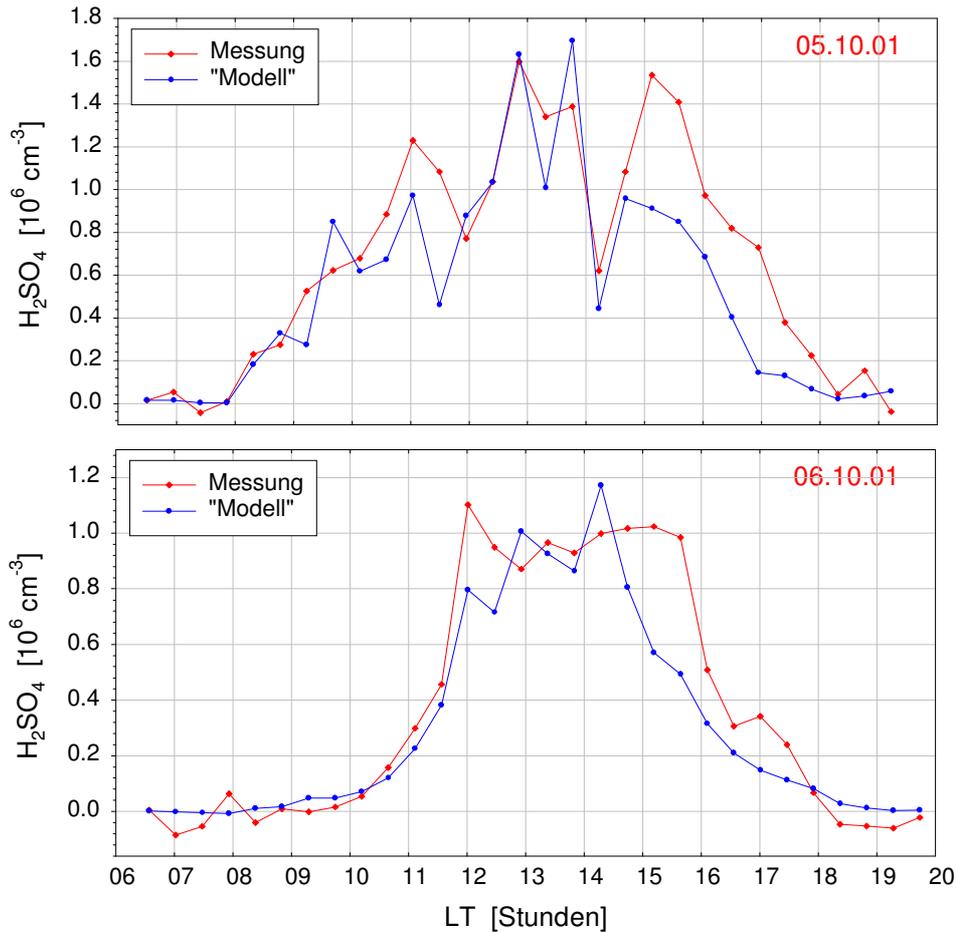


Abbildung 8.20: Konzentration des gasförmigen H_2SO_4 : aus der Gleichgewichtsabschätzung berechnete (Kreise) sowie die mit ULTRACIMS gemessene (Rauten)

von etwa 35 Minuten und Schwankungen um diesen Wert von etwa 30%. Während dieser Zeit war die $[SO_2]$ per Annahme konstant. Die $[OH]$ und die $[H_2SO_4]$ wiesen dagegen in dem gleichen Zeitraum ein relativ lineares Wachstum auf. Diesem sind starke und im Vergleich zur Lebensdauer der H_2SO_4 zeitlich deutlich schnellere Fluktuationen quasi aufmoduliert die bei einer zeitlichen Mittelung der Daten (siehe Abb.8.18) weitgehend geglättet werden. Bei einer relativ linear steigenden Produktionsrate, einer ebenso relativ linear steigenden Verlustrate und einer Lebensdauer von etwa 35 Minuten sollte die oben genannten Gleichgewichtsabschätzung zumindest in erster Näherung erfüllt sein. Dies ist in der Abb.8.20 klar zu erkennen.

Gegen 14 Uhr kam es aufgrund der Meteorologie für die Dauer des Zeitraumes, der in etwa der Lebensdauer der H_2SO_4 entspricht, zu einer starken Verminderung der gemessenen $[H_2SO_4]$ und $[OH]$. Unter diesen Umständen ist das obige Kriterium definitiv nicht erfüllt. Dennoch ist eine recht gute Übereinstimmung in der Abb.8.20 zu erkennen. Dies liegt daran, dass sowohl die Produktions- als auch die Verlustrate (siehe Abb.8.19) sowohl bei ihren jeweiligen Abfällen (etwa 13:50–14:12) wie auch ihren anschließenden Anstiegen (etwa 14:12–14:40) eine in etwa gleiche Steigung aufweisen.

Mit dem Aufbrechen der Wolkendecke ab etwa 14:12 und der damit verbundenen vergrößerten

OH-Produktion stieg die H_2SO_4 -Produktionsrate steil an. Gleichzeitig wuchs die Verlustrate aufgrund der stark verminderten Lebensdauer um etwa den doppelten Wert an. In der Abschätzung wird diese große Verlustrate als quasi instanter Effekt berücksichtigt, weshalb die Abschätzung die gemessenen Werte deutlich unterschätzen sollte. Auch dieser Effekt ist in der Abb.8.20 klar zu erkennen.

Im weiteren Zeitverlauf fiel die Produktionsrate weitgehend kontinuierlich ab. Die Verlustrate fiel zunächst ebenfalls ab, stieg aber gegen 17 Uhr erneut an, um kurz danach wieder abzufallen. Eine gute Übereinstimmung beider Kurven ist daher trotz einer relativ kleinen Lebensdauer der H_2SO_4 von unter 15 Minuten nicht mehr zu erwarten.

Am 06.10. wuchsen die Produktions- und die Verlustrate nicht linear wie am Vortag sondern eher einem exponentiellen Wachstum folgend an. Bis etwa 11 Uhr lag die Lebensdauer deutlich unter 10 Minuten, weshalb das Kriterium für die Anwendbarkeit der Abschätzung sehr gut erfüllt ist. Ab diesem Zeitpunkt weicht auch die Lebensdauer auf Werte bis 22 Minuten an. Hier ist nur deswegen eine recht gute Übereinstimmung der Abschätzung mit der gemessenen $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ zu erkennen, da hier die Steigungen der Produktionsrate und der Verlustrate weitgehend ähnlich verlaufen.

Gegen 12 Uhr stieg die Verlustrate aber deutlich schneller als die Produktionsrate an. Dies führt, wie auch in der Abbildung zu sehen ist, zu einer Unterschätzung der $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ durch die Abschätzung.

Bis etwa 14 Uhr stagnierte die Produktionsrate auf einem Wert von etwa $850\text{cm}^{-3}/\text{s}$. Die Lebensdauer wies nur leichte Schwankungen zwischen etwa 16 bis 22 Minuten auf. In diesem Zeitbereich ist daher das obige Kriterium sehr gut erfüllt, weshalb eine gute Korrelation beider Kurven zu erkennen sein sollte, was auch der Fall ist.

Ab etwa 14:30 stieg die Aerosolkonzentration und damit die Verlustrate stark an, während die Produktionsrate unverändert blieb. Durch diesen bis etwa 15:40 andauernden Anstieg wurde die Konzentration der H_2SO_4 von der Gleichgewichts-Abschätzung wiederum nach der schon oben gegebenen Begründung stark unterschätzt (siehe Abb.8.20).

Anschließend verliefen die Produktions- und die Verlustrate relativ parallel zueinander und die Lebensdauer der H_2SO_4 liegt unter 10 Minuten. Daher sollte die Korrelation zwischen der gemessenen und abgeschätzten $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ recht gut ausgeprägt sein. Deutlich sichtbar ist eine Abweichung gegen 17 Uhr, die mit einer kurzzeitigen Erhöhung der Verlustrate einherging und daher diese Störung bewirkte.

8.2.7.1 Abschätzung der Gleichgewichtskonzentration von SO_2

Unter der Annahme, dass die oben diskutierte Gleichgewichtsabschätzung weitgehend gültig, und der mass accommodation coefficient α identisch gleich 1 ist, lässt sich mit einer leichten Modifizierung der obigen Abschätzung (vgl. [Jef98]) die $[\text{SO}_2]$ berechnen und mit der gemessenen vergleichen.

$$[\text{SO}_2]_{GG} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot k^*}{[\text{OH}] \cdot k_{\text{SO}_2+\text{OH}}} \quad (8.5)$$

Dadurch dass die Messungen von H_2SO_4 und OH mit nur einem Gerät simultan gemessen wurden, kürzt sich der größte Teil der Unsicherheiten dieser Messungen in der Gleichung 8.5 heraus. Daher geht in die Berechnung dieses Quotienten lediglich ein Fehler ein, der etwas größer als die oben diskutierte Präzision ist. Vereinfacht ausgedrückt unterliegt jede der beiden Messungen einem Fehler von etwa 30%, während der Quotient nur mit einem Fehler von

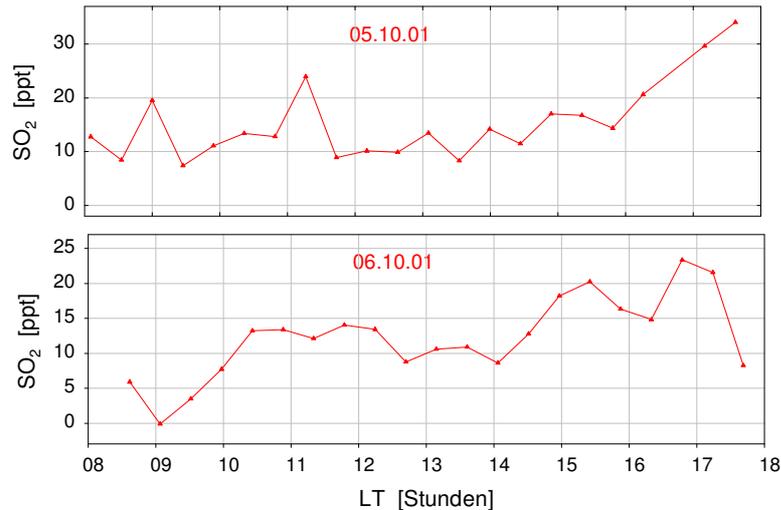


Abbildung 8.21: Berechnete $[SO_2]$ unter der Annahme einer weitgehend gültigen Gleichgewichtsabschätzung sowie eines mass accommodation coefficient $\alpha=1$

etwa 10% berücksichtigt werden muss.

Abb.8.21 zeigt die auf diese Weise berechnete $[SO_2]$ im Volumenmischungsverhältnis ppt. Zu beachten ist hierbei, dass diese Berechnung nur dann zu sinnvollen Werten führen kann, wenn die gemessene $[H_2SO_4]$ und $[OH]$ deutlich über ihrer jeweiligen Nachweisgrenze liegt. Zur Diskussion wurde daher in der Abb. nur der Zeitbereich von 8 bis 18 Uhr dargestellt.

Abgesehen von zwei Werten gegen 9 Uhr und 11:15 wurde am 05.10. bis etwa 16 Uhr eine mittlere Konzentration von etwa 11 ppt berechnet. Anschließend stieg die Konzentration auf einen mittleren Wert von etwa 25 ppt an. Wie bereits in Kap. 8.2.7 diskutiert wurde, ist bereits ab etwa 14 Uhr die Annahme, dass sich zwischen der Produktions- und der Verlustrate ein Gleichgewicht einstellen kann, nur noch sehr bedingt erfüllt; ab etwa 15:30 ist das Kriterium nicht mehr erfüllt.

Am 06.10. überschreitet die gemessene $[H_2SO_4]$ erst ab etwa 10 Uhr für längere Zeit die Nachweisgrenze, weshalb in der Abb.8.21 nur ab diesem Zeitpunkt die Werte betrachtet werden sollten. Bis kurz vor 15 Uhr berechnete sich eine mittlere Konzentration von etwa 12 ppt. Ab diesem Zeitpunkt war, wie bereits oben diskutiert, das Gleichgewicht zumindest teilweise gestört.

Kurz zusammengefasst wird damit die auf den Messdaten basierende Annahme einer mittleren $[SO_2]$ von 10 ppt unterstützt (siehe Kap. 8.2.7 und Kap. 8.2.5).

Um die in der $[SO_2]$ gemessenen zeitlich kurzen Strukturen auch in der gerade diskutierten Abschätzung auflösen zu können, ist die Diskussion der Daten in einer höheren Zeitauflösung notwendig. Dazu ist es allerdings nötig, die mit einer Zeitauflösung von etwa 27 Minuten gemessene Aerosolgrößenverteilung auf die Zeitbasis der H_2SO_4 - und OH-Messungen (Zeitbasis etwa 140 s) zu extrapolieren. Allerdings führt dieses höchst kritische Vorgehen nur unter ganz bestimmten Kriterien zu einem physikalisch sinnvollen Datensatz. Der Vergleich zwischen den vom Deutschen Wetterdienst mit einer Zeitauflösung von 1 Minute gemessenen Partikelkonzentration (siehe Abb. 8.16) und der vom Institut für Wasserchemie gemessenen Aerosolgrößenverteilung zeigt wie schon oben angesprochen an beiden Tagen bis auf den Vormittag am 06.10. eine weitgehend gute Übereinstimmung.

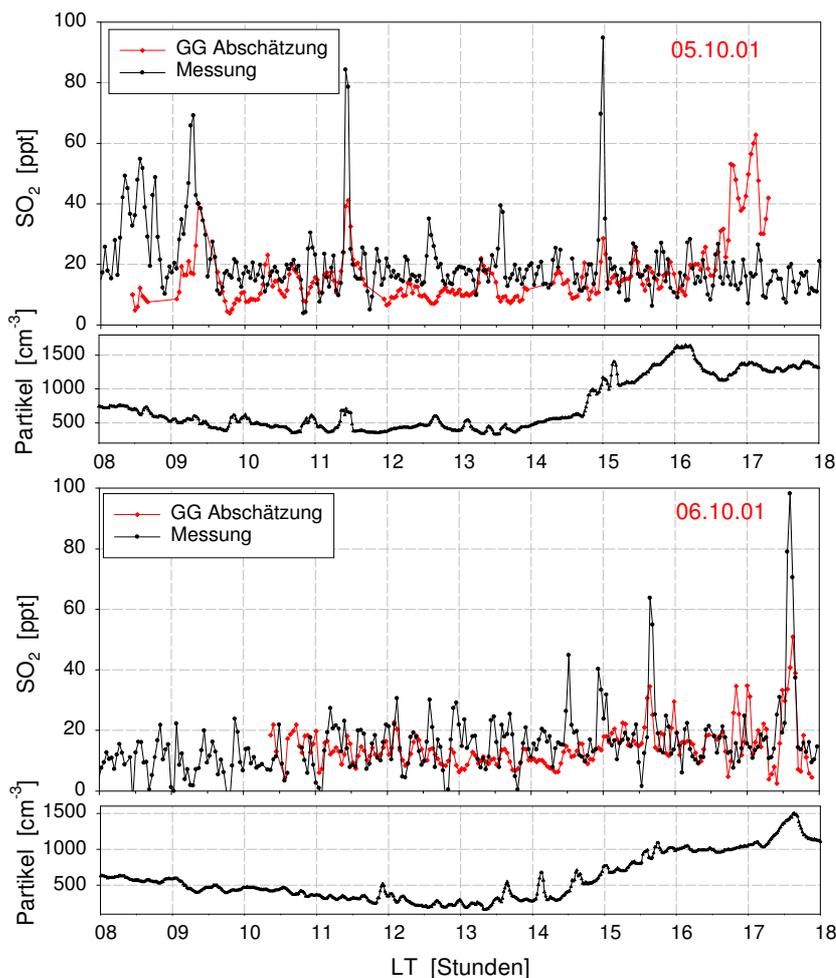


Abbildung 8.22: Leistung und Limitierung der Gleichgewichtsabschätzung: $[\text{SO}_2]$ sowohl gemessen als auch in hoher Zeitaufösung berechnet sowie die gemessene Partikelkonzentration. Trotz offensichtlicher Limitierung der Abschätzung ist eine qualitative Übereinstimmung einiger Strukturen in der gemessenen und berechneten SO_2 -Konzentration ersichtlich z.B. 05.10.: 9:15, 11:20 und 14:55 sowie am 06.10.01: gegen 15:40 und 17:35.

Ähnlich wie bei den SO_2 -Daten weist die hochaufgelöste Partikelmessung zahlreiche zeitlich kurze Strukturen auf. Im Mittel weichen diese Strukturen nicht mehr als etwa 50% von dem berechneten Mittelwert ab. In einer Näherung, in der es nur auf eine qualitative Beschreibung ankommt, ist daher eine Extrapolation der Daten aus der Aerosolgrößenverteilung möglich. Mit den gleichen Annahmen wie oben ($\alpha=1$; Gleichgewicht zwischen Produktion und Verlust zu jedem Zeitpunkt erfüllt) wurde nach Gleichung 8.5 die $[\text{SO}_2]$ berechnet. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass letztere Annahme definitiv nicht erfüllt ist. Daher dürfen die Ergebnisse aus dieser Abschätzung allenfalls qualitativ diskutiert werden. Abb. 8.22 zeigt die auf diese Weise berechnete Konzentration von SO_2 sowie die gemessene Konzentration. Auch hier gilt wieder, dass die Abschätzung bei kleinen OH- oder H_2SO_4 -Konzentrationen keine Aussage treffen kann. Deutlich sichtbar sind an beiden Tagen einige zeitlich kurze Strukturen, die sowohl in der gemessenen Zeitreihe als auch der berechneten Zeitreihe recht gut korrelieren, z.B. am 05.10.01 gegen 9:15, 11:20 und 14:55 sowie am 06.10.01 gegen 15:40 und 17:35.

Der Vergleich der gemessenen $[SO_2]$ mit den Partikeldaten (siehe zweiter und vierter Abschnitt in der Abb. 8.22) zeigt sogar an noch mehr Stellen eine deutliche Übereinstimmung: am 05.10. gegen 9:20, 10:50, 11:20, 12:35 und 14:55 sowie am 06.10. gegen 14:30, 15:00, 15:40 und 17:35.

Damit bestätigt sich noch einmal die Qualität der SO_2 Messungen, obwohl diese hohe Unsicherheiten aufgrund der experimentellen Nachweisgrenze von etwa 20ppt aufwies.

Kapitel 9

Selektive atmosphärische Messungen von HO₂ und RO₂

Beim oxidativen Abbau einer Reihe von Substanzen in der Troposphäre spielt nicht nur das OH-Radikal sondern auch das Hydroperoxiradikal (HO₂) und organische Peroxiradikale (RO₂) eine wichtige Rolle. Diese 3 Radikale bzw. Radikalgruppen stehen durch Reaktionen mit z.B. CO, Kohlenwasserstoffen, O₃ oder NO in einem schnellen photochemischen Fließgleichgewicht, das sich in einer relativ unbelasteten Atmosphäre auf einer Zeitskala von etwa 1 Minute einstellt.

Verbunden mit ihrer geringeren Reaktivität bzgl. vieler Substanzen liegen typische troposphärische Konzentrationen von HO₂ und RO₂ im Bereich der einem Volumenmischungsverhältnis von etwa 1-50 ppt entspricht.

Zum Verständnis troposphärischer Photochemie, der Ozonbildung bzw. auch deren Abbau ist die Kenntnis der Konzentrationen von HO₂ und RO₂ eine wichtige Voraussetzung. Dabei kommt insbesondere der Unterscheidung zwischen HO₂ und RO₂ eine wichtige Rolle zu, um Prozesse zu untersuchen, wie z.B. die Abnahme beider Konzentrationen mit Beginn der Dämmerung.

Selektive Peroxiradikalmessungen mit RO_XMAS konnten auf 2 europäischen Bergmessstationen im Rahmen mehrerer Kampagnen durchgeführt werden. Im Folgenden werden zunächst die auf dem Mt.Cimone gemessenen Daten erläutert und unter mehreren Gesichtspunkten diskutiert. Zu diesen zählen die Untersuchung von Korrelationen der gemessenen Konzentrationen mit der aus der O₃-Photolyse berechneten OH-Produktionsrate, die am Tag die wichtigste Radikalquelle unter den hier diskutierten Bedingungen darstellt. Weitere Themen wie der bereits erwähnte nächtliche Abfall der Radikalkonzentrationen als auch die Berechnung des photochemischen Gleichgewichts werden erläutert. Ermöglicht durch die Tatsache, dass auf dieser Feldmesskampagne Messungen der Summe von HO₂+RO₂ mit einer PERCA-Box erfolgten, konnte ein informeller Vergleich der von beiden Instrumenten gemessenen Radikalkonzentrationen durchgeführt werden. Schließlich wird ein kurzer Überblick über die Messungen gegeben, die vor, während und nach dem Durchzug einer Mineralstaubwolke am Messort erfolgten.

Abschließend werden kurz die auf der Zugspitze im Rahmen zweier Projekte durchgeführten Peroxiradikalmessungen angesprochen.



Abbildung 9.1: Ansicht des Mt.Cimone (2165 m ü. NN.; 44.11° N, 10.42° O) aus nordöstlicher Richtung, der die höchste Erhebung im nördlichen Apennin (Italien) ist. Im Gipfelbereich ist die Meteorologische Station sowie die militärische Station zu erkennen.

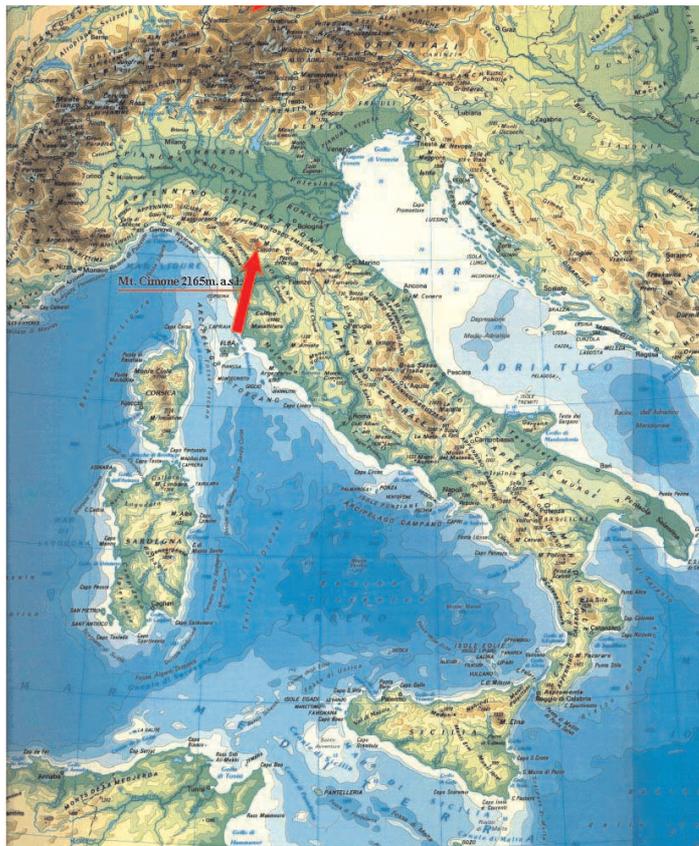


Abbildung 9.2: Landkarte von Italien mit dem mittels eines Pfeils markierten Mt.Cimone, der auf etwa halber Strecke zwischen Pisa und Bologna liegt.

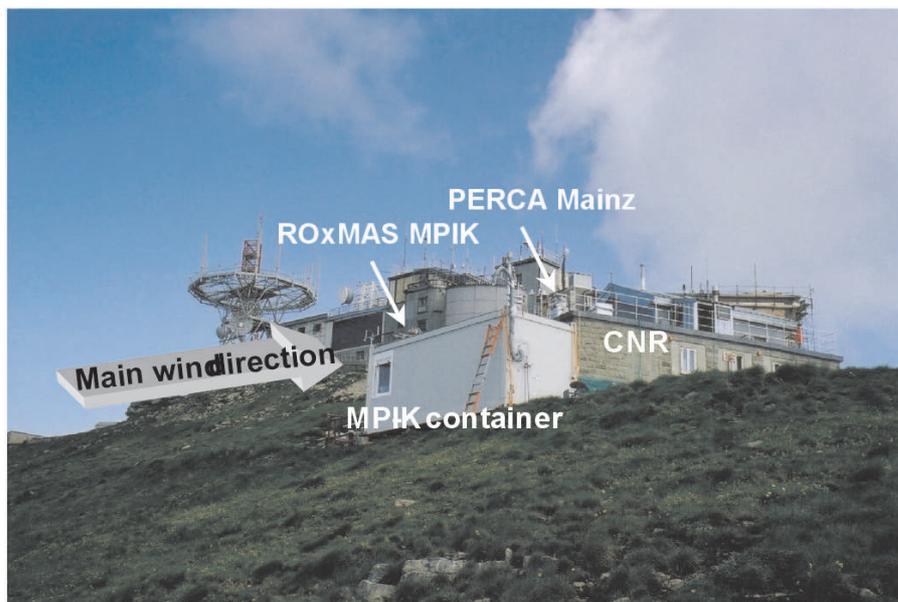


Abbildung 9.3: Gipfelbereich des Mt.Cimone: Im Vordergrund ist der MPI-K Container zu sehen, der das RO_xMAS-Instrument beherbergt. Das Einlasssystem befindet sich links oben auf dem Dach. Rechts dahinter befindet sich die Meteorologische Station des CNR-Bologna, in dem alle anderen Instrumente während der Kampagne MINATROC untergebracht wurden. Der Einlass der PERCA-Box (MPI für Chemie in Mainz) ist markiert.

9.1 Messungen auf dem Mt.Cimone

9.1.1 Beschreibung des Messorts Mt.Cimone

Der in der Abb. 9.1 dargestellte Mt.Cimone (44.11° N, 10.42° O) ist mit einer Höhe von 2165 m ü. NN. der höchste Berg des nördlichen Apennins, die die Po-ebene vom Tyrrhenischen Meer trennen. Er liegt etwa auf der Hälfte der Strecke zwischen La Spezia und Bologna (siehe Abb. 9.2). Desweiteren zeichnet er sich durch einen freien Horizont in allen Himmelsrichtungen aus. Wie auf der Abb. 9.3 zu sehen ist, befindet sich auf seinem Gipfel neben einer militärischen Station zur Flugüberwachung eine meteorologische Station, die vom ISAO-CNR (Istituto di Science dell'Atmosfera e dell'Oceano - Consiglio Nazionale delle Ricerche) in Bologna betrieben wird. Normalerweise befindet sich diese Station während des ganzen Jahres über der Planetaren Grenzschicht. Die Station ist die repräsentativste italienische WMO-GAW Wetterstation und weist die größten Windgeschwindigkeiten italienischer Wetterstationen auf. Während des ganzen Jahres herrschen hauptsächlich Winde aus südwestlichen und nordöstlichen Richtungen vor. Von November bis in den späten Mai ist der Gipfel meist schneebedeckt. Die Waldgrenze liegt bei einer Höhe von etwa 1600 m. Im Gipfelbereich befinden sich lediglich kleine Büsche. Die nächsten Siedlungen befinden sich in einer Entfernung von etwa 15 km 1100 m unterhalb der Station, während größere Städte wie z.B. Bologna, Firenze (etwa 500000 Einwohner) etwa 60 km entfernt liegen. Industrielle Regionen sind ungefähr 40 km entfernt und liegen etwa 2 km vertikal unterhalb der Station. Die nächste öffentliche Straße, die etwa 1 km tiefer als der Gipfel liegt, ist etwa 7 km in horizontaler Richtung entfernt.

Zu erreichen ist die Station über eine militärisch genutzte Straße, die bis auf eine Höhe von etwa 1900 m führt. Zur Beförderung von Personen und Lasten führt eine kleine, im Berg installierte, einer Zahnradbahn ähnlichen, Seilbahn auf den Gipfel. Für schwerere Lasten steht

eine Materialseilbahn zur Verfügung.

Zu den Standardmessungen der Station, die teilweise auch in der militärischen Station vorgenommen werden, zählen Spurengase wie O₃, CO, CO₂, FCKWs, sowie die NO₂- und O₃-Säule. Die Bestimmung der natürlichen und kosmischen radioaktiven Strahlung wird anhand von Messungen von ⁷Be, ²¹⁰Pb, ³²P, ²²²Rn vorgenommen. Die solare Strahlung erfolgt über die Messung von UVA und UVB. Neben Pollen wird auch PM-10 über Filter gemessen. Weitere Aerosolmessungen erfolgen über einen Partikelzähler.

Der atmosphärische Druck beträgt im Juni typischerweise etwa 790 mbar. Die durchschnittliche Temperatur liegt bei etwa 8°C und die Relative Feuchte bei etwa 70%. Die Windgeschwindigkeit liegt bei etwa 9 m/s und führt vorwiegend Wind aus süd- und südwestlichen Richtungen an die Station heran.

9.1.2 Fragestellungen und Instrumentierung des Projekts MINATROC

Der erste Langzeit-Einsatz des RO_XMAS-Instruments erfolgte auf dem Mt.Cimone im Rahmen des EU-Projekts MINATROC (Mineral dust and Tropospheric Chemistry). Eine der Fragestellungen dieses Projekt, das von 9 europäischen Gruppen durchgeführt wird, ist der Einfluss von Mineralstaub auf die troposphärische Photochemie. Desweiteren soll auch der direkte Strahlungsantrieb von sekundärem Aerosol wie z.B. von Sulfaten oder organischen Verbindungen, in Anwesenheit von Mineralstaub analysiert werden.

Das Projekt besteht dabei aus 3 Komponenten: 2 Feldmesskampagnen, von denen eine auf dem Mt.Cimone stattfand und die zweite für den Sommer 2002 in Teneriffa geplant ist. Die zweite Komponente beinhaltet Labormessungen, in denen insbesondere der Einfluss von Mineralstaub auf Gase wie z.B. HNO₃ untersucht wird. Mit der dritten Komponente soll versucht werden, anhand der im Feld und im Labor gewonnenen Datensätze sowohl lokale, regionale als auch globale Modellierungen vorzunehmen, um insbesondere die Wechselwirkung zwischen Gasphase, Aerosolvorläufern und Mineralstaub zu untersuchen. Dazu soll ein Modul entwickelt werden, das heterogene Prozesse beinhaltet und an ein globales Chemisches Traver Modell (3-D CTM) gekoppelt wird.

Eine weitere bisher noch nicht angesprochene Zielsetzung des Projekt ist die Untersuchung der Radikalchemie in der sogenannten Hintergrundatmosphäre. In diesen relativ unbelasteten Luftmassen sollen u.a. die O₃-Bildung bzw. deren Abbau untersucht werden, um Vorhersagen für den vom O₃ verursachten Strahlungsantrieb im Mediteranen Raum entwickeln zu können. Dadurch dass ein Großteil der Messungen in der relativ unbelasteten Hintergrundatmosphäre erfolgte, werden in dieser Arbeit in erster Linie die dabei gewonnen Daten diskutiert.

Für die Messungen auf dem Mt.Cimone wurde die in der Abb. 9.4 gezeigte Instrumentierung aufgebaut. Unterteilt ist die Tabelle, in der auch die für die einzelnen Messungen verantwortlichen Partner eingetragen sind, in die folgenden Rubriken:

- Gasphasen-Messungen: Neben dem aktinischen Fluss erfolgte die Messung einer Reihe von Spurengasen sowie die Messung der hier zu diskutierenden Radikale HO₂ und RO₂ mit RO_XMAS . Zusätzlich wurde die Summe beider Radikale von der PERCA-Box des MPI-Mainz gemessen.
- Aerosolchemie, wie z.B. die Zusammensetzung der wichtigsten im Aerosol enthaltenen Ionen
- Physikalische Eigenschaften des Aerosols: Zu diesen zählen u.a. die größen aufgelöste Partikelanzahl.

Parameter	Instrument/method	Partner
Gas phase		
HO ₂ and ΣRO ₂	ROXMAS	MPIK Heidelberg
SO ₂ and HNO ₃	CIMS	MPIK Heidelberg
SO ₂ and HNO ₃	Wet annular denuder + IC	JRC Ispra
O ₃	UV absorption	CNR-ISAO, MPIK Heidelberg
CO ₂	ULTRAMAT-5E Siemens NDIR	CNR-ISAO+AM CMM
NO ₂ , HCHO, H ₂ O ₂ ^(*)	TDLAS	MPI Mainz
NO ^(*)	Chemiluminescence detector (CLD)	MPI Mainz
NO _y ^(*)	Catalytic converter + CLD	MPI Mainz
CO	GC + FID	MPI Mainz, CNR-ISAO
ROx	peroxy radical chemical amplifier	MPI Mainz
NMVOC ^(#)	Canister sampling + off-line analysis	MPI Mainz
J(O ¹ D) ^(*)	up-and downward radiation flux in the UV-B range	MPI Mainz
Aerosol chemistry		
Water soluble inorganic + water soluble organic content + EC + gravimetric mass (12 hr time resolution)	5 stage impactor, double substrate. Analysis with IC, Total Organic Carbon analyzer, speciation of WSOC by HNMR	CNR-ISAO
Major ions (15 min. time resolution)	Steam jet aerosol collector + IC on-line (fine / coarse fraction), artefact-free	JRC Ispra
Major ions (12 hr time resolution)	Fine / coarse fraction on whatman filter, IC offline	JRC Ispra
Total organic carbon and EC (12 hr time resolution)	Fine / coarse fraction on quartz filter + evolved gas analysis	JRC Ispra
Elemental composition / mineralogy (12 hr time resolution)	High-volume samples (PM10) on whatman, analysis by WHICH TECHNIQUE	JRC Ispra + CNRS Paris
Aerosol physical properties		
Number concentration > 15 nm	Condensation nuclei Counter	JRC Ispra + CNR-ISAO
Number size distribution (6 – 600 nm) (5 min. time resolution)	Differential Mobility Analyzer (DMA)	JRC Ispra
Number size distribution (300 nm – 10 µm) (1 min. time resolution)	Optical particle Counter (OPC)	JRC Ispra
Aerosol volatility (6 – 600 nm) (5 min time resolution)	DMA + thermodenuder at 300°C	JRC Ispra
Aerosol hygroscopicity (10 – 200 nm)	Humidity Tandem DMA	JRC Ispra
Aerosol optical properties		
In-situ scatter coefficient	White light nephelometer	CNRS Paris
In-situ light absorption coefficient	Aethalometer	JRC Ispra
Vertical profile of backscatter ratio and depolarisation ratio (profile includes measurement station altitude)	VELIS LIDAR	CNR-IFA Roma
Aerosol optical depth	multi-band sunphotometers (CIMEL)	CNR-IFA Roma
Meteorological parameters		
T, RH, Pressure, wind direction and wind speed		CNR-ISAO
10-days backtrajectories analysis	FLEXTRA model, A.Stohl, Uni. Munich	CNR-ISAO
Forecasts and analysis		
Meteorological	BOLAM model, ISAO METEOSAT IR, VIS, WV maps	Facilities at the Monte Cimone station provided by CNR-ISAO through URL connection.
6 days 3D-backtrajectories	HYSPLIT model, NOAA ARL	
Dust load, surface concentration forecasts	DREAM model, Uni. Malta	
Dust optical depth	NAAPS model, NRL Monterey	
Radiosondages	Uni. Wyoming	

Abbildung 9.4: Instrumentierung, die für die erste MINATROC Kampagne auf dem Mt.Cimone verwendet wurde. Thematisch sortiert sind die gemessenen Parameter aufgelistet, die dazu verwendeten Apparaturen sowie die jeweiligen Projektpartner, die die Messungen durchführten. Mit einem Stern gekennzeichnete Daten konnten während des „Mineralstaubeignisses“ (03.-04.07.00) nicht gemessen werden.

Spurengas	Konzentration (VMR) [ppb]
SO ₂	0.37
HNO ₃	0.79
CO	120
NO _X (NO _X /NO _Y ≈ 0.3)	0.28
NO	0.04
O ₃	61
HCHO	1.3
C ₂ H ₆	0.9
C ₃ H ₈	0.27
C ₂ H ₂	0.2
Isopren	0.12

Tabelle 9.1: Mittelwerte der auf dem Mt.Cimone gemessenen Konzentrationen einer kleinen Auswahl von Spurengasen während der ersten MINATROC Feldmesskampagne.

- Optische Eigenschaften des Aerosols: U.a. erfolgten Messungen mit einem LIDAR-Instrument, um Informationen über die Ausdehnung der Staubwolken zu gewinnen.
- Meteorologische Parameter incl. Rückwärtstrajektorien
- Methoden zur Vorhersage, um Prognosen über die zu erwartenden Staubmengen treffen zu können.

9.1.3 Charakterisierung der Luftmassen

Im Folgenden soll lediglich eine sehr kurze Charakterisierung der Luftmassen, die den Messort während der Kampagne erreichten, gegeben werden. Dies hängt damit zusammen, dass zur Diskussion und weiteren Interpretation der Messungen von Peroxiradikalen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, die Verwendung einiger Zusatzdaten notwendig ist. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle auch nur einige der wichtigsten Zusatzdaten vorgestellt, die zur Diskussion notwendig sind. Zu diesen zählen u.a die Messungen des aktinischen Flusses $J(O^1D)$, sowie die Spurengase NO, NO₂, NO_Y, HNO₃, SO₂, O₃, HCHO, CO und NMHC. Für detaillierte Beschreibungen der Spurengase, der Meteorologie, sowie der Aerosole sei auf die Publikationen verwiesen, die im Rahmen des MINATROC-Projekts in Kürze publiziert werden, wie z.B. [Fischer et al., van Dingenen et al., Bonasoni et al., Hanke et al., Balkanski et al.].

Typische Konzentrationen einiger ausgewählter Spurengase, die während der Kampagne gemessen wurden, sind in der Tab. 9.1 zusammengestellt. So wurde z.B. eine mittlere [CO], [NO_X], [NO], [O₃] von 120, 0.28, 0.04 bzw. 61 ppb gemessen. Diese generell relativ niedrigen Konzentrationen deuten auf einen relativ kleinen Grad von lokaler Verschmutzung hin. Gerade die niedrigen Konzentrationen von NO_X und NO_Y sowie das Verhältnis beider Konzentrationen, das etwa 0.28 beträgt, können als Anzeichen gewertet werden, dass der Messort vorwiegend von photochemisch gealterten Luftmassen erreicht wurde. Unterstützt wird dieses Bild durch die ebenfalls recht niedrigen Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen, von denen lediglich einige in der Tab. 9.1 aufgelistet wurden. Nachts wurden generell etwa höhere Konzentrationen von O₃ und NO_Y detektiert, während die Konzentrationen von NO_X und HCHO etwas kleiner waren.

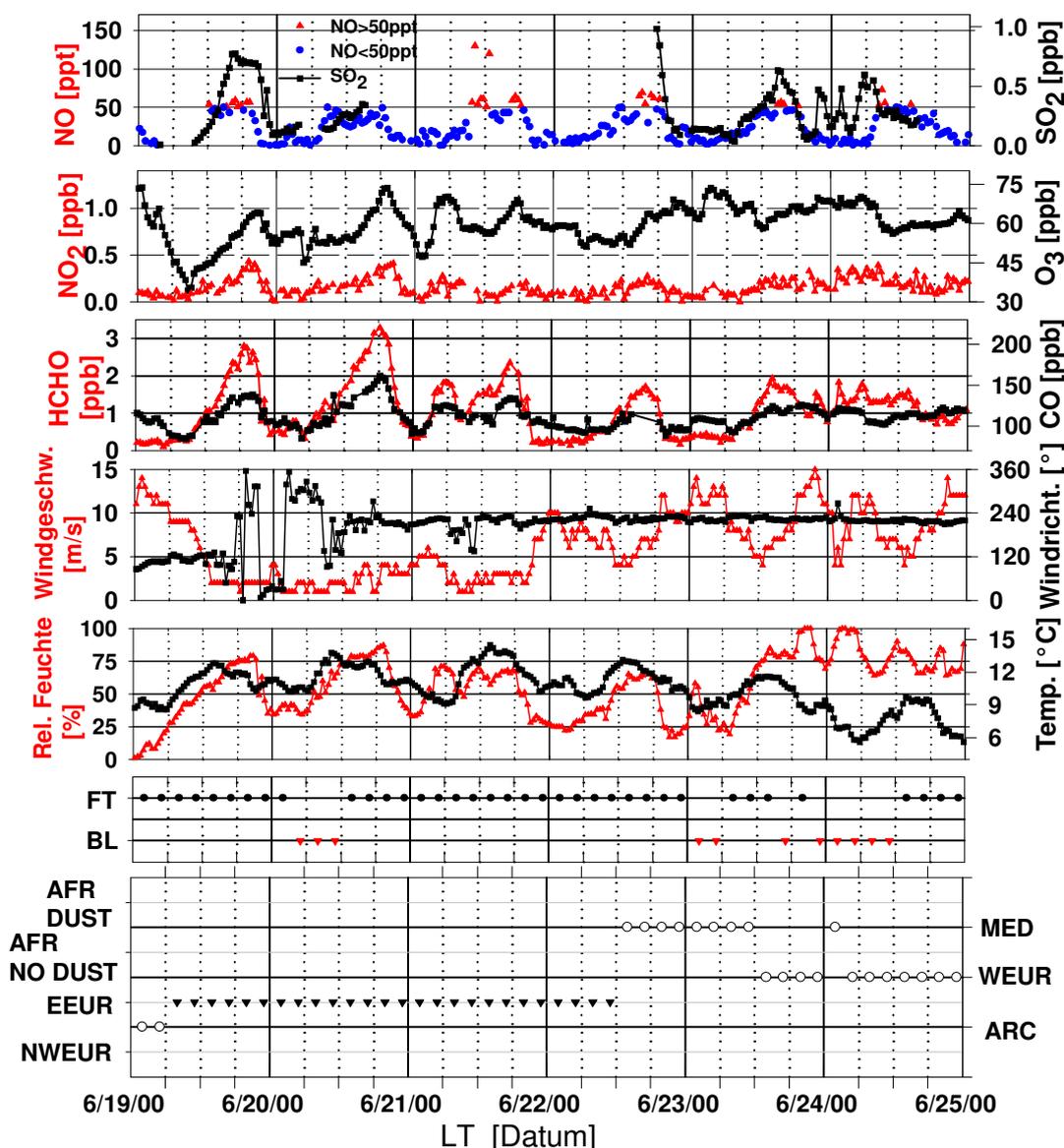


Abbildung 9.5: Zeitreihen einiger wichtiger Spurengase und meteorologischer Zusatzdaten, die auf dem Mt.Cimone von den am MINATROC-Konsortium beteiligten Partnern gemessen wurden. Aufgetragen sind die Halbstundenmittelwerte vom 19.06. bis einschließlich 24.06.00. Weiteres siehe Text.

Eine besonders interessante meteorologische Situation stellte sich vom 19. bis zum 23.06. ein. In den jeweiligen Nächten wurden die geringsten Konzentrationen von NO_X, NO_Y, CO, HCHO gemessen. Die relative Feuchte nahm in diesen Nächten Werte unterhalb von 40% an und die Wingschwindigkeit lag meistens unter 5 m/s. Spurengase wie z.B. CO, NO_X, NO_Y und HCHO erreichten in diesen Nächten ihre niedrigsten Konzentrationen. Diese Befunde deuten auf den Transport von Luftmassen aus höheren Luftschichten d.h. aus der freien Troposphäre hin, wie es auch die niedrigen Partikelkonzentrationen nahelegen.

Die den Messort erreichenden Luftmassen wurden anhand von FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien [Sto95] in 6 Klassen entsprechend ihrem Herkunftsort klassifiziert.

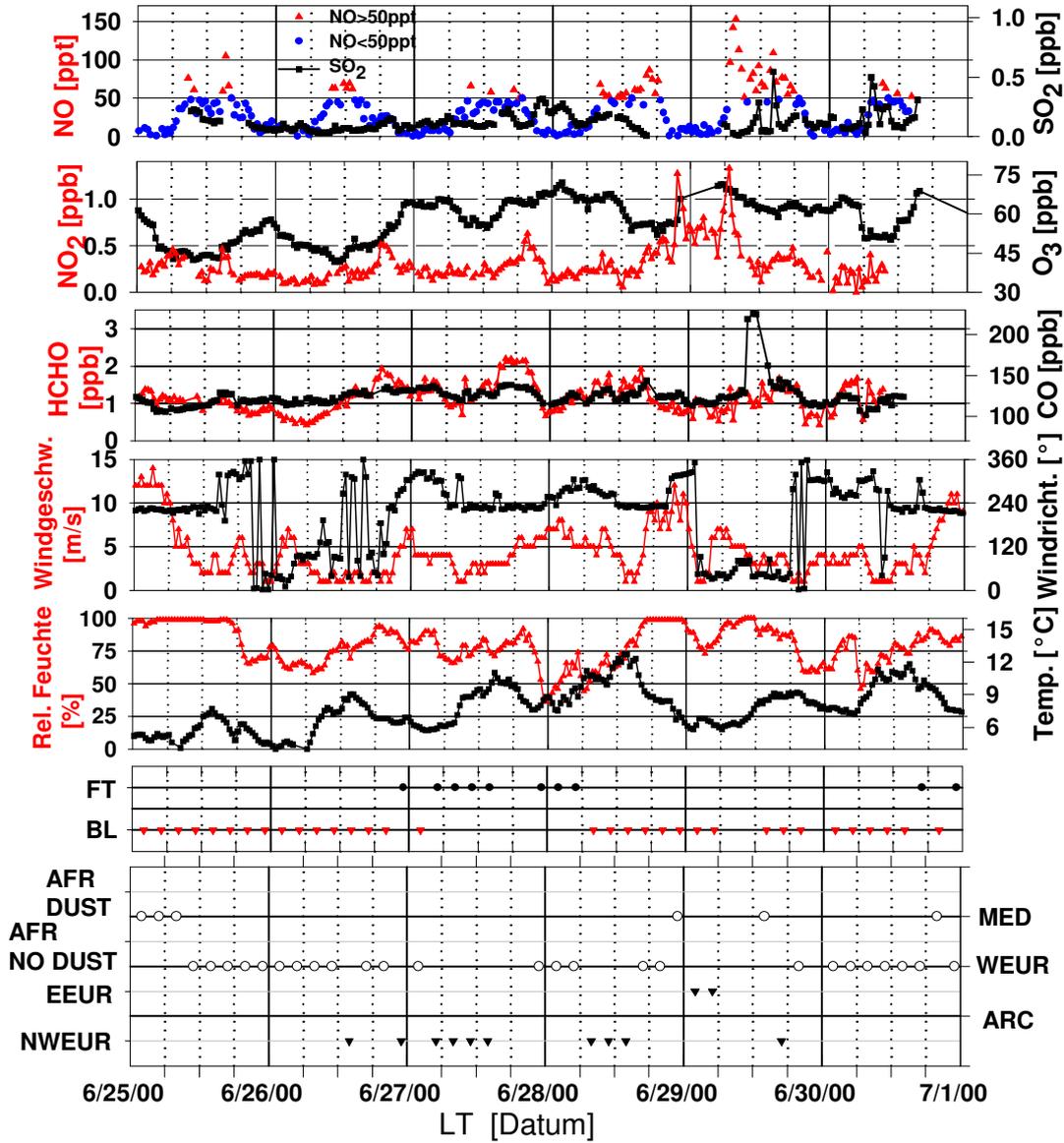


Abbildung 9.6: Zeitreihen einiger wichtiger Spurengase und meteorologischer Zusatzdaten vom 25.06. bis einschließlich 01.07.00.

Luftmassen aus

- der Arktis (ARC)
- Nord-Westeuropa (NWEUR)
- Westeuropa (WEUR)
- Osteuropa (EEUR)
- dem Mittelmeergebiet (MED)
- dem nördlichen Afrika ohne Mineral Staub (AFR NO DUST)
- Afrika mit Mineral Staub (AFR DUST)

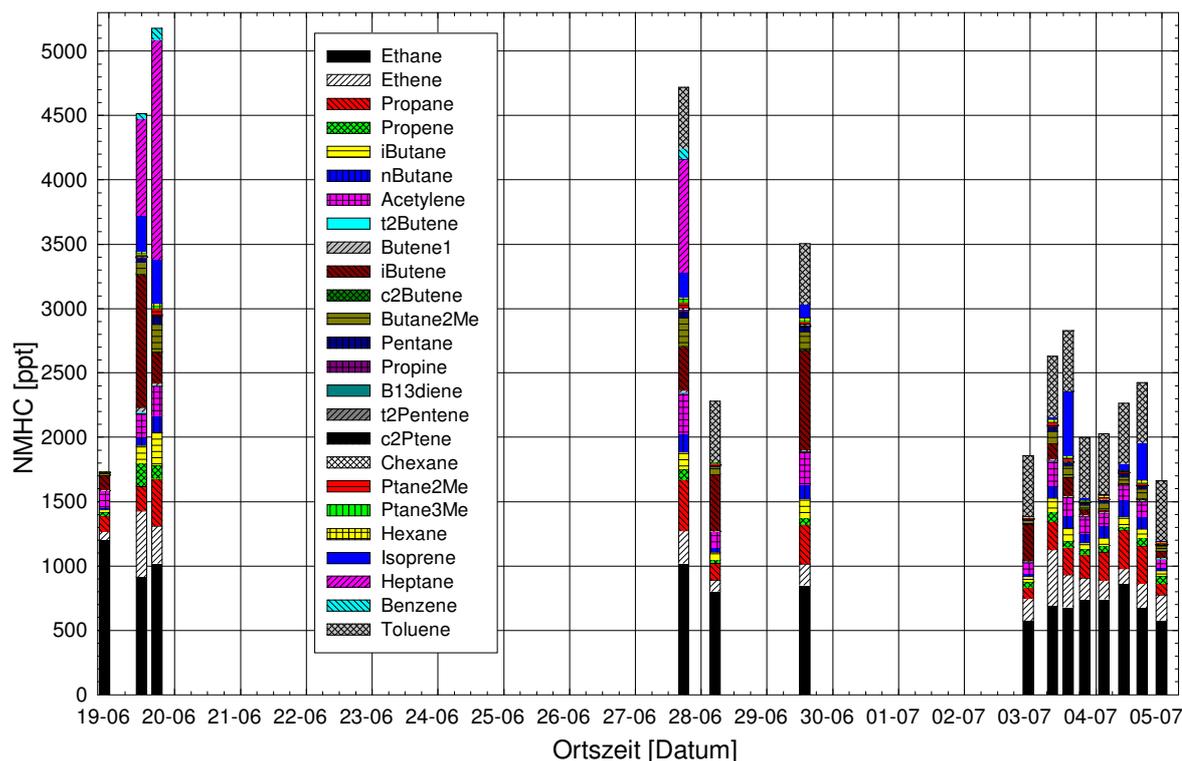


Abbildung 9.7: Vom MPI-Chemie in Mainz mittels „Kanisterproben“ und anschließender GC/MS-Analyse im Labor bestimmte Konzentrationen einer Reihe von Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Darstellungen sind in dem hier dargestellt Zeitraum auch die Messungen aufgetragen, die in der ersten Juli-Woche während des Durchzugs der Mineralstaubwolke gemessen wurden.

Generell sind exponierte und in größerer Höhe gelegene Bergmessstationen, wie. z.B auch die Zugspitze, von katabatischen und anabatischen Winden beeinflusst [Zav95], die am Tag eher verschmutztere Luftmassen aus der Grenzschicht an den Messort heranführen. Nachts herrscht dagegen eher eine absinkende Luftbewegung vor, die zum Transport von saubereren Luftmassen zum Teil aus der freien Troposphäre an den Messort führt. Effekte dieser Art konnten auch während dieser Kampagne beobachtet werden.

Kurz zusammengefasst lässt sich sagen, dass vorwiegend photochemisch gealterte Luftmassen mit nur relativ kleinen Anteilen von lokaler Verschmutzung den Messort während der Kampagne erreichten.

9.1.4 Ergebnisse und Diskussion der Peroxiradikal-Messungen

9.1.4.1 Übersicht über die gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen

Eine Übersicht wann Messungen von Peroxiradikalen mit RO_X MAS erfolgten, kann der Abb. 9.9 entnommen werden. Im unteren Abschnitt der Abbildung ist eine prozentuale Skala über den Zeitraum vom 15.06 bis 10.07.00 aufgetragen. Diese gibt an über welchen prozentualen Zeitraum atmosphärische Messungen von HO_2 und RO_2 an den jeweiligen Tagen erfolgten. So wurde z.B. am 20.06. ein Wert von 80% erreicht, der somit einer atmosphärischen

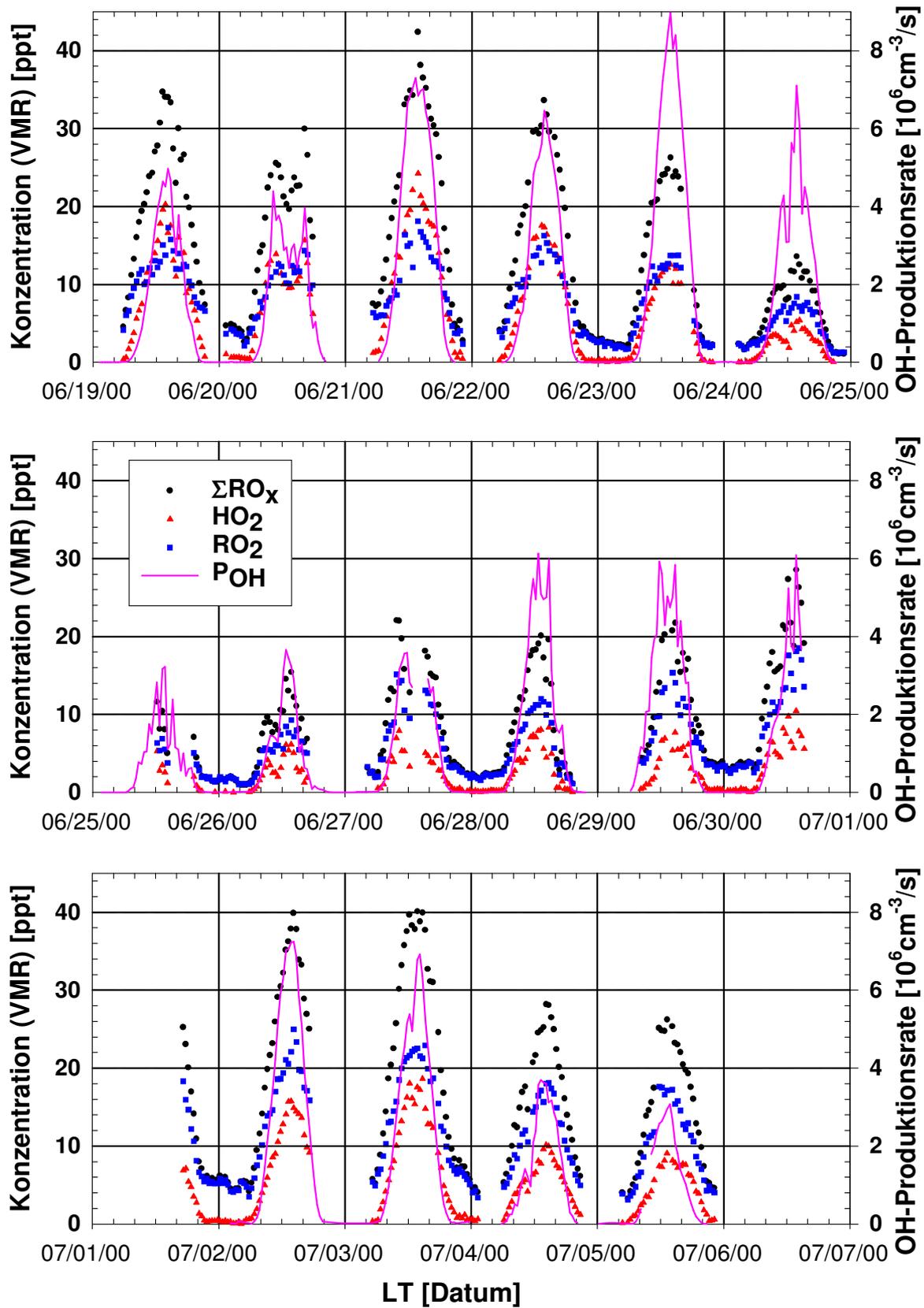


Abbildung 9.8: Übersicht über die gemessenen atmosphärischen Radikalkonzentrationen. Aufgetragen sind die über 30 Minuten gemittelten Volumenmischungsverhältnisse (VMR) gegen die Ortszeit: HO₂ (Dreiecke), RO₂ (Quadrate), HO₂+RO₂ (Punkte) sowie die OH-Produktionsrate (durchgezogene Linie), die aus der Ozonphotolyse berechnet wurde.

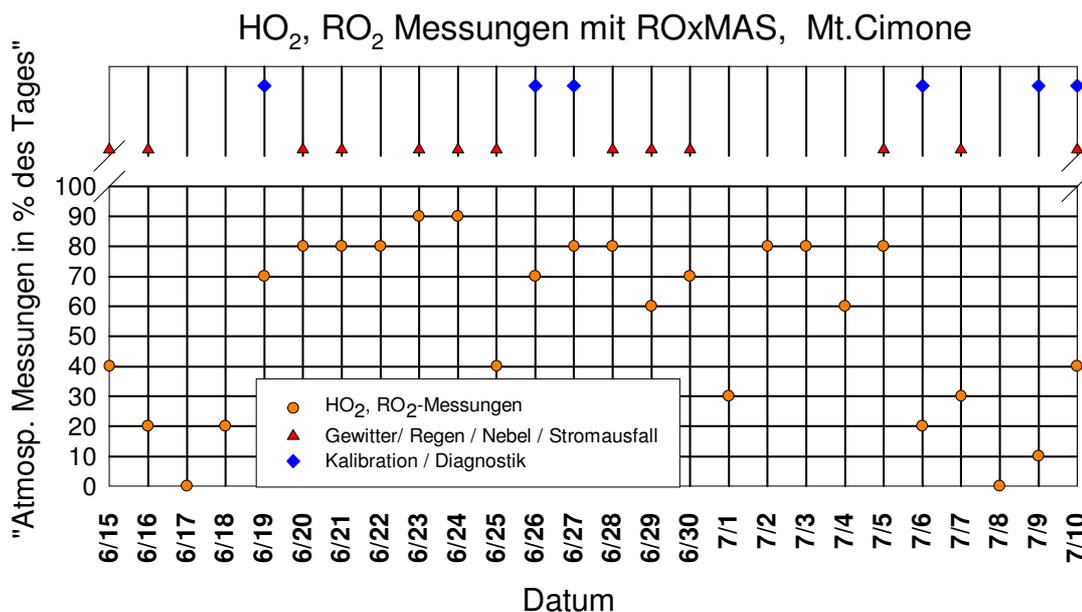


Abbildung 9.9: Übersicht über die Zeiträume in denen Messungen atmosphärischer Peroxiradikale mit RO_xMAS während der Kampagne MINATROC im Sommer 2000 erfolgten. Aufgetragen ist für jeden Tag der prozentuale Anteil am Tag an dem atmosphärische Peroxiradikalmessungen durchgeführt wurden. So würde zum Beispiel eine atmosphärische Messzeit von insgesamt 12 Stunden einem Wert von 50% entsprechen. Im oberen Teil der Abbildung ist dargestellt, an welchen Tagen Kalibrationen bzw. diagnostische Untersuchungen des Instruments erfolgten (Karos). Den dargestellten Dreiecken ist dagegen zu entnehmen, an welchem Tag Gewitter, Regen, Nebel oder Stromausfälle auftraten.

Messzeit an diesem Tag von insgesamt etwa 19 h entspricht. Aufgrund der für diese Jahreszeit atypischen Meteorologie am Messort, die fast an jedem zweiten Tag zu einem Gewitter bzw. zu Regen oder Nebel führte (Dreiecke im oberen Bereich der Abbildung), musste das RO_xMAS leider sehr oft abgeschaltet werden, um insbesondere das Massenspektrometer von durch das Strömungsrohr eindringendem Wasser schützen zu können. Desweiteren mussten alle Geräte im Messcontainer und alle Stromleitungen, die in den Container führten, aus Blitzschutzgründen abgeschaltet bzw. unterbrochen werden. Im übrigen sind Messungen von kurzlebigen, an die Photochemie stark gekoppelten Radikalen bei Regen und Gewitter nur bedingt sinnvoll. An den Tagen, an denen Kalibrationen oder diagnostische Untersuchungen stattfanden, war die Messzeit für atmosphärische Luftmassen meist deutlich eingeschränkt, wie im oberen Teil der Abb. durch Rauten dargestellt ist.

Um einen kurzen Überblick über die in der Kampagne gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen geben zu können, sind in der Abb. 9.8 die mit RO_xMAS gemessenen atmosphärischen [HO₂] und [RO₂] über einen Zeitraum von 17 Tagen aufgetragen. Ebenfalls dargestellt ist die Summe beider Daten: [HO₂+RO₂]. Der übersichtlicheren Darstellung wegen sind hier lediglich die 30 Minuten-Mittelwerte gezeigt.

An allen Tagen ist ein deutlich ausgeprägter Tagesverlauf zu erkennen. Die maximalen Konzentrationen am Tag lagen im Bereich von etwa 6–24 ppt für HO₂ und für RO₂ im Bereich von etwa 8–25 ppt. Die Summe aus beiden Konzentrationen erreichte Werte zwischen 12 und 43 ppt. Nachts lag die [HO₂] meist unter 1 ppt, während die [RO₂] Werte zwischen etwa 2 und 6 ppt erreichte.

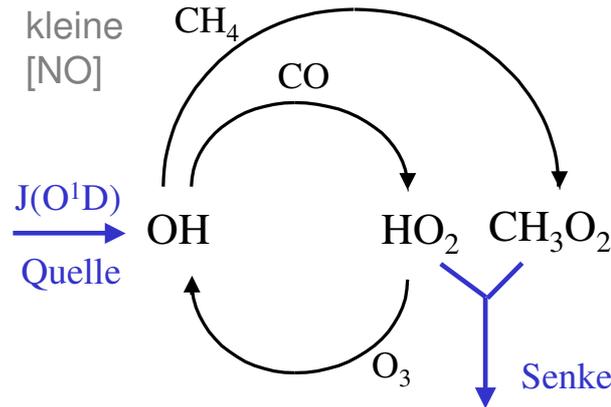


Abbildung 9.10: Schematische Darstellung der wichtigsten Radikalreaktionen sowie der damit verbundenen Prozesse. Im Fall einer niedrigen NO-Konzentration von unter 50 ppt stellen die Radikalselbstreaktionen die dominante Senke der Radikale dar.

Um einen ersten Eindruck von der Qualität der Daten zu bekommen ist ebenfalls die Produktionsrate von OH aufgetragen, die aus der Ozonphotolyse berechnet wurde. Wie bereits in Kap. 2.1 erläutert wurde, stellt diese Quelle in der (freien) Troposphäre die Hauptquelle der Peroxiradikale dar, weshalb eine gewisse Korrelation mit der Summer der Peroxiradikale zu erwarten ist.

9.1.4.2 Korrelation von RO_X mit dem aktinischen Fluss J(O¹D))

Wie bereits angesprochen, sollte zwischen der gemessenen gesamten Peroxiradikalkonzentration (HO₂+RO₂) und dem vom MPI für Chemie in Mainz mit einem Spektralradiometer gemessenen aktinischen Fluss J(O¹D)) eine enge Beziehung bestehen, da letzteres ein Maß für die Ozonphotolyse darstellt. Diese stellt wiederum unter relativ sauberen Bedingungen die Hauptquelle von RO_X in der Troposphäre dar.

Unter der Annahme einer kleinen [NO] kann für die [OH] eine einfache Differentialgleichung aufgestellt werden, in der die unter diesen Bedingungen wichtigsten Quellen und Senken berücksichtigt werden (siehe Abb. 9.10). Die primäre Hauptquelle von OH ist die bereits öfters erwähnte O₃-Photolyse. Aufgrund der schnellen Radikalumwandlung von HO₂ in OH bzw. auch umgekehrt sind insbesondere die Reaktion von HO₂ mit O₃ sowie die Reaktionen von OH mit CO bzw. mit CH₄ zu berücksichtigen. Während die beiden letzteren eine Senke von OH darstellen, so ist erstere eine Quelle. Um Missverständnisse zu vermeiden, sollte vielleicht noch erwähnt werden, dass diese Reaktionen zwar zu einer deutlich größeren Produktions- bzw. Verlustrate von OH führen, aber im Vergleich zur O₃-Photolyse keine primäre Quelle von OH darstellen.

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2f J(O^1D)[O_3] + k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3] - k_{CH_4+OH}[CH_4][OH] - k_{CO+OH}[CO][OH] \quad (9.1)$$

Der Term f beschreibt hierbei das bereits in Kap. 2.1 definierte Verzweungsverhältnis zwischen der Reaktion von O¹D mit H₂O, die zur Bildung von OH führt, und der Reaktion mit einem Stoßpartner, die das O-Atom in den Grundzustand O³P überführt.

Auf eine ähnliche Weise lässt sich für die [HO₂] eine Differentialgleichung aufstellen, in der insbesondere die Radikalselbstreaktionen von HO₂ mit sich selbst sowie die von HO₂ mit RO₂

einfließen. In einer Näherung kann dabei unter den hier diskutierten Bedingungen davon ausgegangen werden, dass die Hauptkomponente von $[RO_2]$ CH_3O_2 ist.

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = k_{CO+OH}[CO][OH] - k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3] - 2k_{HO_2+HO_2}[HO_2]^2 - k_{HO_2+CH_3O_2}[HO_2][CH_3O_2] \quad (9.2)$$

Analog berechnet sich die $[CH_3O_2]$.

$$\frac{d[CH_3O_2]}{dt} = k_{CH_4+OH}[CH_4][OH] - k_{HO_2+CH_3O_2}[HO_2][CH_3O_2] - 2k_{CH_3O_2+CH_3O_2}[CH_3O_2]^2 \quad (9.3)$$

Im Gleichgewichtsfall, der sich auf einer Zeitskala in der Größenordnung von etwa 1 Minute einstellt, sind alle 3 zeitlichen Ableitungen null. Definiert man noch das Verhältnis von $[HO_2]/[HO_2+CH_3O_2]$ zu α so lässt sich folgende Beziehung zwischen $[RO_X]$ und $J(O^1D)$ herleiten, die erstmalig von [Pen97] eingeführt wurde.

$$[\sum RO_2] = [HO_2] + [CH_3O_2] = \sqrt{\frac{f J(O^1D)[O_3]}{k'}} \quad (9.4)$$

Wie bereits angesprochen, ist diese Gleichung dann erfüllt, wenn lediglich die Radikalselbstreaktionen und nicht die Reaktionen mit NO_X zu einer Senke von HO_X führen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit k' setzt sich hierbei aus den gewichteten Anteilen der Reaktionsgeschwindigkeiten von HO_2 mit sich selbst, von HO_2 mit CH_3O_2 sowie der deutlich langsameren Selbstreaktion von CH_3O_2 zusammen. Bei 283 K nehmen diese Geschwindigkeiten nach [DeM97] in obiger Reihenfolge folgende Werte an: $k_{HO_2+HO_2}=1.91 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$, $k_{HO_2+CH_3O_2}=6.4 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ und $k_{CH_3O_2+CH_3O_2}=0.49 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$.

$$k' = \alpha^2 k_{HO_2+HO_2} + (1 - \alpha) \alpha k_{HO_2+CH_3O_2} + (1 - \alpha)^2 k_{CH_3O_2+CH_3O_2} \quad (9.5)$$

Damit liegt nun eine einfache Abschätzung vor, die bei einer kleinen $[NO]$ auf einen linearen Zusammenhang zwischen der $[HO_2+RO_2]$ und der $\sqrt{J(O^1D)}$ hinweist.

$$[\sum RO_X] = \sqrt{J(O^1D)} \times \sqrt{\frac{f [O_3]}{k'}} \quad (9.6)$$

Betrachtet man hingegen den Fall einer höheren $[NO]$, so wird die Hauptsenke von HO_X nicht mehr durch die oben besprochenen Radikalselbstreaktionen, sondern durch die Reaktion von OH mit NO_2 zu HNO_3 dargestellt. Ein weiterer Unterschied zum oben besprochenen Fall ist die Tatsache, dass die Radikalkonversion von HO_2 zu OH jetzt nicht mehr über die Reaktion mit O_3 sondern über die Reaktion mit NO erfolgt, wie es in der Abb. 9.11 schematisch dargestellt ist.

Ähnlich wie oben lässt sich nun eine Differentialgleichung für $[OH]$ aufstellen.

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2 f J(O^1D)[O_3] - k_{OH+NO_2}[OH][NO_2] \quad (9.7)$$

Im Gleichgewicht gilt auch hier wieder, dass die zeitliche Ableitung null ist, weshalb aus der Gleichung die $[OH]$ berechnet werden kann, wenn man von der gut erfüllten Näherung ausgeht, dass $[OH] \ll [HO_2+RO_2]$ ist.

$$[OH] = \frac{2 f J(O^1D)[O_3]}{k_{OH+NO_2}[NO_2]} \quad (9.8)$$

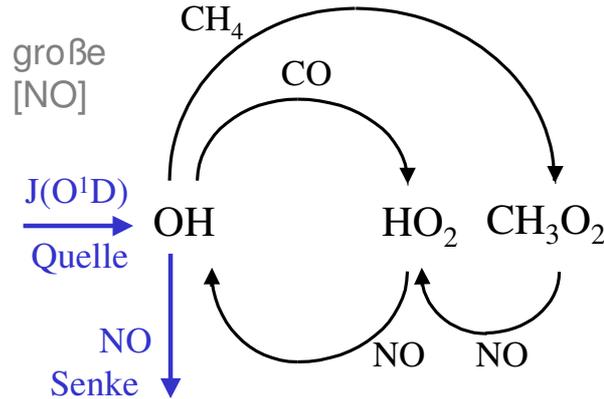


Abbildung 9.11: Schematische Darstellung der wichtigsten Radikalreaktionen sowie der damit verbundenen Prozesse bei einer hohen NO-Konzentration (> 50 ppt). Den wichtigsten Prozess der zum Radikalverlust führt stellt die Reaktion von OH mit NO dar.

Beachtet man nun noch die Tatsache, dass sich zwischen der [OH] und der [HO₂] durch die Reaktionen mit CO und NO ein Gleichgewicht einstellt, so kann folgende Gleichung aufgestellt werden.

$$k_{OH+CO}[OH][CO] = k_{HO_2+NO}[HO_2][NO] \quad (9.9)$$

Ähnliches gilt für das Gleichgewicht zwischen der [OH] und der [CH₃O₂].

$$k_{OH+CH_4}[OH][CH_4] = k_{CH_3O_2+NO}[CH_3O_2][NO] \quad (9.10)$$

Aufgrund der Tatsache dass die Reaktion von HO₂ mit NO und die Reaktion von [CH₃O₂] mit NO in etwa vergleichbar sind, lassen sich beide Gleichungen so umformen dass die [HO₂+CH₃O₂] berechnet werden kann.

$$[\sum RO_2] = [HO_2 + CH_3O_2] = OH \frac{k_{OH+CO}[CO] + k_{OH+CH_4}[CH_4]}{k_{HO_2}[NO]} \quad (9.11)$$

Setzt man nun noch die Gl. 9.8 ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Photolyserate und der $[\sum RO_2]$ [Pen97].

$$[\sum RO_2] = \frac{2f J(O^1D)[O_3]}{k_{OH+NO_2}[NO_2]} \frac{k_{OH+CO}[CO] + k_{OH+CH_4}[CH_4]}{k_{HO_2}[NO]} \quad (9.12)$$

Diese Beziehung, die auf einer stark vereinfachten Chemie basiert, in der u.a. weitere RO_x-Quellen nicht berücksichtigt wurden, gilt allerdings nur unter eingeschränkten Bedingungen: eine [NO] oberhalb von etwa 50 ppt sowie eine nur „moderat verschmutzte“ Atmosphäre. Im Gegensatz zu der oben hergeleiteten Beziehung unter einer niedrigen [NO] (Gl. 9.4), ist hier ein linearer Zusammenhang zwischen der $[\sum RO_2]$ und der Photolyserate zu erkennen. Desweiteren ist eine inverse Beziehung zwischen der $[\sum RO_2]$ und dem Produkt aus der [NO] und der [NO₂] der Gleichung entnehmbar.

Abb. 9.13 zeigt die gemessenen Zeitreihen von [HO₂+RO₂] in der Konzentration ppt auf der linken Skala sowie die Photolyserate J(O¹D) in der Einheit 10⁻⁵/s in auf der rechten Skala über einen Zeitraum von 12 Tagen. Ähnliches zeigt auch die Abb. 9.12, mit dem Unterschied, dass hier die Wurzel der Photolyserate aufgetragen wurde. Zunächst ist in beiden Abbildungen eine weitgehend übereinstimmender Verlauf zwischen den jeweiligen Zeitreihen zu erkennen.

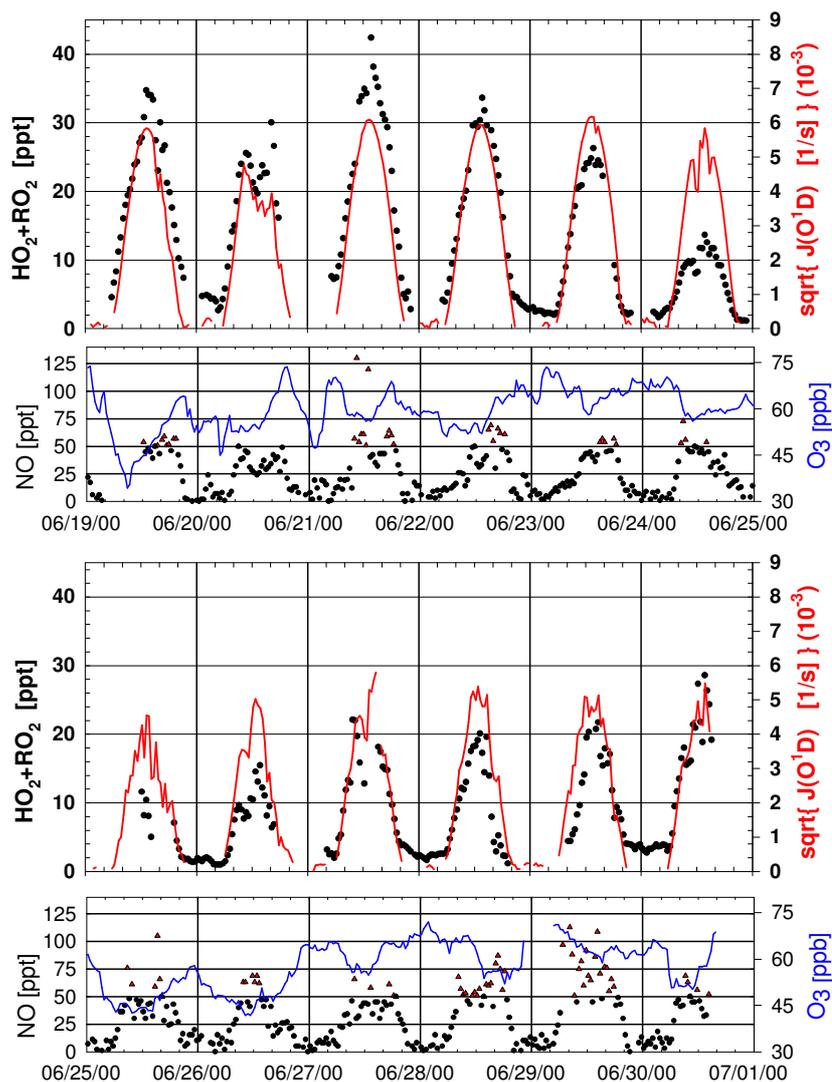


Abbildung 9.12: Zeitreihen von $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ und der Wurzel aus $J(\text{O}^1\text{D})$ über einen Zeitraum von 12 Tagen. Ebenfalls aufgetragen sind die gemessenen NO und O_3 -Konzentrationen. Getrennt dargestellt sind die NO-Werte die oberhalb (Dreiecke) bzw. unterhalb (Kreise) von 50 ppt liegen. Aufgetragen sind jeweils die Halbstundenmittelwerte.

Die Skalierung der Photolyserate erfolgte hierbei so, dass die Korrelationen gut ersichtlich sind. So liegen an manchen Tagen die Maxima beider Datenreihen praktisch übereinander, während es an anderen Tagen zu teils deutlichen Unterschieden kommt. Allerdings ist bei genauerem Hinsehen zu erkennen, dass in der Abb. 9.12, in der die Wurzel der Photolyserate aufgetragen ist, an den meisten Tagen die Korrelation zwischen beiden Daten gerade morgens und abends erheblich besser ausgeprägt ist. Dieser Effekt, der z.B. auch bei [Pen97] zu sehen ist, deutet darauf hin, dass an den meisten Tagen in dem hier gezeigten Zeitraum die Gl. 9.4, recht gut erfüllt sein sollte und ist damit ein Hinweis auf relativ kleine Konzentrationen von NO am Messort. Die gemessenen Zeitreihen der $[\text{NO}]$ sind ebenfalls in den beiden Abbildungen dargestellt. Eine $[\text{NO}]$ unterhalb von 50 ppt ist hierbei durch Punkte und eine $[\text{NO}]$ oberhalb von 50 ppt ist durch Dreiecke dargestellt. An allen Tagen ist ebenfalls in der $[\text{NO}]$, die hier nicht weiter diskutiert werden soll, ein gewisser Tagesgang zu erkennen, der zu Werten von bis zu 50–80 ppt gegen Mittag führt. Die maximale $[\text{NO}]$ betrug im hier diskutierten Zeitraum

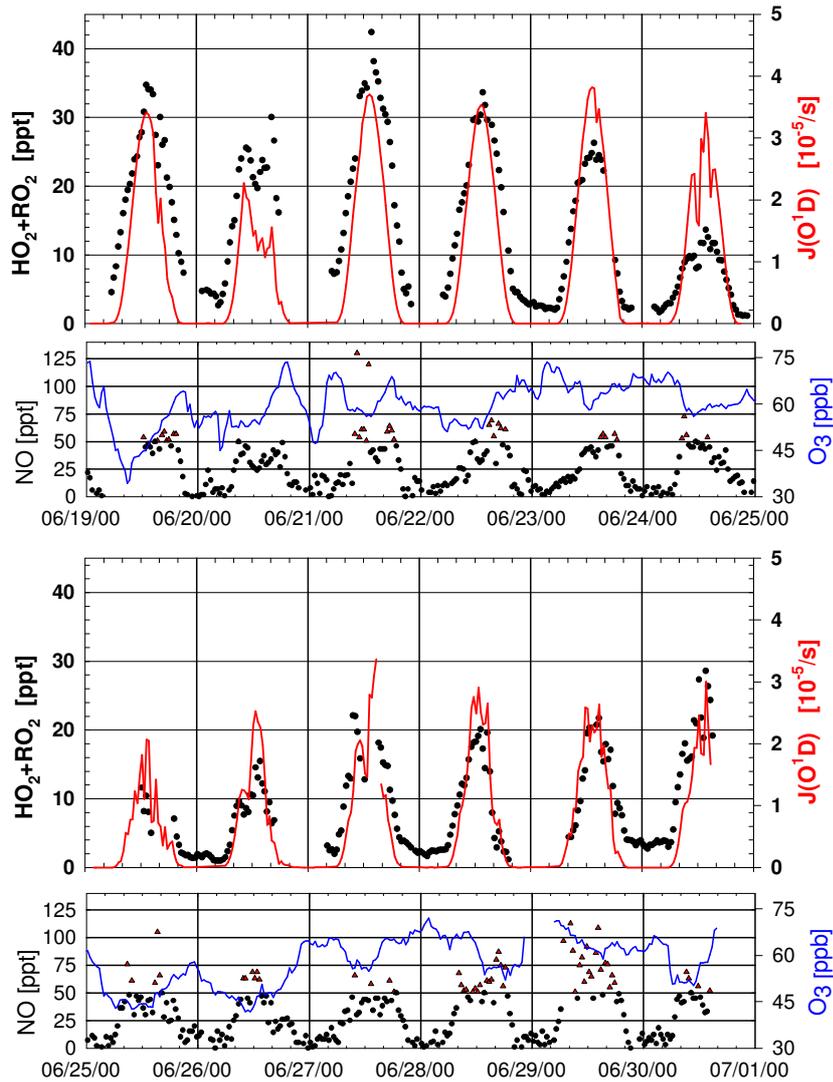


Abbildung 9.13: Gemessene $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ und im Unterschied zur Abb. 9.12 $J(\text{O}^1\text{D})$ über einen Zeitraum von 12 Tagen. Auch hier sind wieder NO-Konzentrationen oberhalb von 50 ppt durch Dreiecke und Werte unterhalb dieser Schwelle durch Kreise dargestellt.

etwa 150 ppt, während sie nachts und morgens deutlich unterhalb von 50 ppt lag.

Trägt man die Photolyserate bzw. die Wurzel aus ihr gegen die $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ in der Einheit Moleküle/cm³ auf, so sollten mögliche Korrelationen deutlicher als in den oben diskutierten Abbildungen 9.13 und 9.12 zu erkennen sein. Abb. 9.14 zeigt eine Auswahl dieser Korrelationsdarstellungen an den Tagen vom 21. bis einschließlich zum 23.06.00. (Eine Übersicht über weitere Tage ist im Anhang auf den Seiten 228–230 dargestellt.) Aufgetragen sind in diesen Graphen zwar ebenfalls die 30 Minuten Mittelwerte, aber nur die Daten zwischen 6:00 und 13:00. Dies hängt damit zusammen, dass durch die in Kap. 9.1.3 diskutierten katabatischen Winde während der Nacht und am frühen Vormittag relativ saubere Luftmassen am Messort vorherrschten. Erst im Laufe des Vormittags nahm der Transport von verschmutzteren Luftmassen aus der Grenzschicht zu. Im weiteren Verlauf des Tages führte dann auch die nun stärker werdende Photochemie zu einer Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen. Wie bereits bei der Herleitung der Gl. 9.4 und 9.12 erwähnt, gelten diese Beziehungen, die auf einer stark vereinfachten Chemie basieren, nur im Fall einer relativ sauberen Atmosphäre, weshalb an

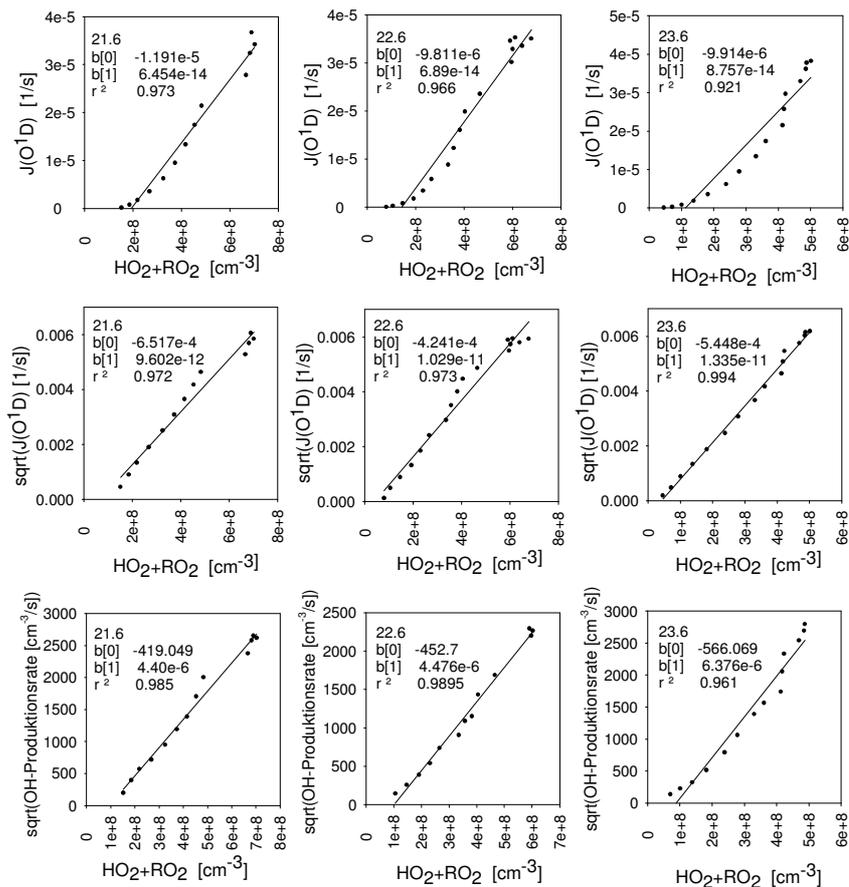


Abbildung 9.14: Korrelationsdarstellungen an einigen ausgewählten Tagen (21.-23.06.00), die sich insbesondere durch relativ unbelastete und teilweise aus der freien Troposphäre stammenden Luftmassen auszeichnen: Die oberen 3 Abbildungen zeigen die Korrelation zwischen $J(O^1D)$ und $[HO_2+RO_2]$; in der Mitte ist die Wurzel aus $J(O^1D)$ gegen $[HO_2+RO_2]$ aufgetragen und im unteren Teil die Wurzel der OH-Produktionsrate gegen $[HO_2+RO_2]$. Weitere Korrelationsdarstellungen anderer Tage sind im Anhang auf den Seiten 228–230 zu finden. Weiteres im Text.

dieser Stelle nur die Vormittagsdaten ähnlich wie auch bei [Pen97] verwendet wurden. Betrachtet man zunächst die 3 oberen Korrelationsdarstellungen, in der $J(O^1D)$ aufgetragen ist, so zeigt sich auch hier, gerade bei niedrigen Radikalkonzentrationen bzw. niedrigen Photolyseraten, eine deutliche Abweichung von einem linearen Zusammenhang. Dies ist in den 3 mittleren Abbildungen, in der die Wurzel von $J(O^1D)$ aufgetragen ist, nicht der Fall. Allerdings gibt es hier am 21. und 22. bei mittleren bis hohen Peroxiradikalkonzentrationen gewisse Abweichungen von einer perfekten Linearität. Anhand der Steigung in diesen Graphen kann der Wert $k'_{exp.}$, der in der Gl. 9.5 definiert wurde, bestimmt werden. Dazu ist lediglich die Kenntnis der $[O_3]$ und die $[H_2O]$ nach Gl. 9.6 notwendig. Diese Berechnung, die u.a. auch bei [Pen97] durchgeführt wurden, führen allerdings hier, aufgrund der zum Teil starken Schwankungen in der $[O_3]$, zu einer relativ hohen Streuung. Dies hängt damit zusammen, dass erst die Geradensteigung aus allen aufgetragenen Punkten an einem Tag bestimmt wurde, und diese dann zusammen mit der mittleren $[O_3]$ im gleichen Zeitbereich zur Berechnung von k' benutzt wurde. Wählt man dagegen eine andere Auftragung, in der die Produktionsrate von OH gegen die Peroxiradikalkonzentration aufgetragen ist, so entfallen diese durch die

Datum	k'_{exp} aus $\sqrt{J(O^1D)}$ [10 ⁻¹¹ cm ³ /s]	k'_{exp} aus $\sqrt{P_{OH}}$ [10 ⁻¹¹ cm ³ /s]	k'_{theo} [10 ⁻¹¹ cm ³ /s]	α [rel.Einheiten]
19.06.00	0.53	0.97	0.21	0.62
20.06.00	0.94	1.12	0.24	0.54
21.06.00	0.89	0.97	0.26	0.52
22.06.00	0.59	0.99	0.2	0.61
23.06.00	1.22	2.02	0.2	0.62
24.06.00	7.85	7.6	0.18	0.68
25.06.00	–	–	0.23	0.6
26.06.00	1.92	2.4	0.17	0.71
27.06.00	0.85	0.87	0.15	0.75
28.06.00	2.1	2.58	0.17	0.69
29.06.00	–	0.60	0.14	0.78
30.06.00	0.93	1.15	0.17	0.7

Tabelle 9.2: Effektive Radikalselbstreaktionsgeschwindigkeiten k' , die anhand der Steigungen aus den vorher erwähnten Korrelationsdarstellung der Wurzel von $J(O^1D)$ gegen $[HO_2+RO_2]$ bzw. von der Wurzel der OH-Produktionsrate ebenfalls gegen $[HO_2+RO_2]$ berechnet wurden. Ebenfalls aufgelistet ist der Wert k'_{theo} , der alternativ aus der Wichtung der einzelnen Radikalselbstreaktionsgeschwindigkeiten mit den gemessenen Konzentrationen von HO_2 und RO_2 bestimmt wurde. Für letzteres ist die Messung von α , dem Verhältnis zwischen $[HO_2]/[HO_2+CH_3O_2]$ von Bedeutung. Weiteres siehe Text.

Mittlung hervorgerufenen Unsicherheiten. Damit kann nun die Gl. 9.6 umformuliert werden.

$$[\sum RO_X] = \sqrt{Produktionsrate_{OH}} \sqrt{\frac{1}{2k'}} \quad (9.13)$$

Im unteren Teil der Abb. 9.14 wurde die Wurzel aus der Produktionsrate von OH gegen die Peroxiradikalkonzentration aufgetragen. Wie erwartet zeigt sich auch hier eine sehr gute Korrelation, die in den meisten Fällen etwas besser ausgeprägt ist als im Fall der Auftragung der Wurzel von $J(O^1D)$ gegen die Radikalkonzentration. In den meisten Fällen (siehe auch im Anhang auf den Seiten 228–230) wurde hier ein r^2 zwischen 0.95 und 0.99 erreicht. Anhand dieser Daten kann nun der Wert k' direkt aus der jeweiligen Korrelationsdarstellung bestimmt werden. Anzumerken ist, dass bei dieser Methode zwar die Schwankungen der $[O_3]$ zu kleineren Unsicherheiten in der Bestimmung von k' führen, aber die Produktionsrate von OH einem etwas höheren Fehler als die Photolysefrequenz unterliegt, da hier weitere Größen durch Fehlerfortpflanzung zu einer vergrößerten Messunsicherheit führen. Dennoch sollte diese Methode prinzipiell zu einer genaueren Bestimmung von k' führen. In der Tab. 9.2 sind die berechneten Werte von k' aufgelistet, die einmal aus der Steigung in der Auftragung von der Wurzel aus $J(O^1D)$ und das andere Mal aus der Wurzel der Produktionsrate von OH gegen die Radikalkonzentration entnommen wurde.

Anhand der oben genannten Reaktionsgeschwindigkeiten der 3 einzelnen Radikalselbstreaktionen kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit k'_{theo} auch „theoretisch“ nach Gl. 9.5 berechnet werden. Dazu muss allerdings das Verhältnis zwischen $[RO_2]$ und $[HO_2]$ bekannt sein um die Wichtung der einzelnen Radikalselbstreaktionsgeschwindigkeiten korrekt berechnen zu können. Bisher wurden dazu meist Schätzungen bzw. Berechnungen anhand von Box-Modellen benutzt, die Werte zwischen etwa 0.1–4 ergaben [Pen97, Mon98, Zan99, Mon00].

In diesem Fall konnte dagegen der theoretische Wert von k'_{theo} anhand der gemessenen Verteilung von HO_2 und RO_2 erheblich genauer bestimmt werden. Wie z.B. aus der Abb. 9.8 ersichtlich ist, beträgt dieser Wert in der relativ „sauberen“ Episode zwischen dem 19. und 23.06 jeweils gegen Mittag etwa 0.8–1, und ist damit auch in guter Übereinstimmung mit Modellen, die auf dem photostationären Zustand basieren. Nach diesen sollte das Verhältnis in „sauberen“ Luftmassen in etwa 1 betragen [Can92, Rid92].

Ohne der in den nächsten Abschnitten folgenden Diskussion vorweg greifen zu wollen, sei erwähnt, dass dieser Wert in den darauf folgenden Tagen zunahm und Werte zwischen etwa 1 und 2 erreichte.

Der zur Berechnung des k'_{theo} notwendige Wert α ($[\text{HO}_2]/[\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2]$) ist in der Tab. 9.2 ebenfalls dargestellt. Ebenso wie bei den, aus den Steigungen berechneten experimentellen k'_{exp} -Werten wurden auch hier nur die oben erläuterten Vormittagswerte verwendet.

Das so aus den gemessenen Konzentrationen der Peroxiradikale bestimmte k'_{theo} zeigt über den in der Tab. 9.2 dargestellten Zeitraum nur relativ geringe Schwankungen um den Mittelwert von etwa $1.9 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ herum. Dagegen liegen die aus den Steigungen abgeleiteten Werte von k'_{exp} zum einen bei deutlich höheren Werten und zum anderen unterliegen sie einer stärkeren Streuung. In den meisten Fällen liegen die aus den Korrelationsdarstellungen $\sqrt{J(O^1D)}$ gegen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ gewonnenen Werte etwas unterhalb von denen, die aus der Steigung der $\text{sqr}tP_{OH}$ -Abbildungen bestimmt wurden. In den Tagen vom 19. bis einschließlich des 22.06 ergibt sich für beide Methoden ein Mittelwert von $7.4 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ bzw. von $9.6 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$. Je nachdem welche Methode benutzt wird, sind die so bestimmten Werte, die ja nichts anderes als die effektive Radikalverlustgeschwindigkeit darstellen, um einen Faktor 3.9 bzw. 5 höher, als die aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Radikalselbstreaktionen gewichteten Geschwindigkeiten.

Die Werte für die darauf folgenden Tage sind zum Teil doppelt so hoch, wie man obiger Tabelle entnehmen kann. Eine genauere Betrachtung der Korrelationsdarstellungen (siehe Abb. C.1 und C.3) zeigt aber bereits an diesen Tagen zum Teil deutliche Abweichungen von einer linearen Abhängigkeit von $\sqrt{J(O^1D)}$ gegen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ bzw. $\sqrt{P_{OH}}$ gegen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$. Dieser Befund sowie die gemessenen Zusatzdaten deuten auf verschmutztere Luftmassen hin, die mit dem obigen Modell, das auf einer stark vereinfachten Chemie basiert, nicht mehr verträglich sind. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die Daten ausführlicher diskutiert, die in der „saubereren“ Episode vom 19-23.06 gemessen wurden.

Bereits [Pen97, Mon98, Mon00] wiesen darauf hin, dass es mit dieser Methode zu Unstimmigkeiten zwischen der aus der Steigung von $\sqrt{J(O^1D)}$ gegen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ bestimmten effektiven Radikalverlustreaktionsgeschwindigkeit k'_{exp} und der „theoretisch“ berechneten k'_{theo} kam. [Mon00] bestimmte den aus der Geradensteigung berechneten Wert k'_{exp} anhand von Daten der SOAPEX-1a- und SOAPEX-1b-Kampagne (Cape Grim), die im Winter bzw. im Sommer stattfand, auf 1.5 bzw. $1.9 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$. In diesen beiden Fällen entspricht die Diskrepanz zwischen diesen Werten und dem theoretisch berechneten Wert einem Faktor von 4.8 bzw. 6. Als mögliche Ursachen dieser deutlichen Unterschiede diskutierte er mehrere Möglichkeiten: eine von diesen wäre eine Unterschätzung der atmosphärischen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ mit der von ihm benutzten PERCA-Box von einem Faktor von etwa 2.2–2.5. Dies könnte z.B. mit Unsicherheiten in der Bestimmung der Wasserdampfabhängigkeit der PERCA-Box zusammenhängen (siehe Kap. 7.2.2.2), die zu einer fehlerhaften Abschätzung führen könnte. Allerdings sollten diese Unsicherheiten nicht zu einer Diskrepanz von dem oben erwähnten Faktor führen können. Eine andere Ursache, so vermutete er, könnten aber auch nicht berücksichtigte heterogene Verluste von HO_2 und RO_2 sein.

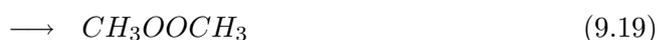
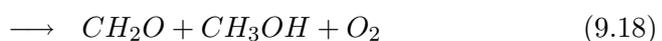
[Zan99] führte ebenfalls mit einer PERCA-Box ähnliche Messungen auf dem Jungfraujoch

unter deutlich niedrigeren relativen Feuchten durch. Anhand dieser Daten bestimmte er ein $k'_{exp.}$ von etwa $5.5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$.

Wie bereits oben erwähnt, wurde nun in dieser Arbeit ein $k'_{exp.}$ von 7.4 bzw. $9.6 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ bestimmt, das oberhalb des Wertes von [Zan99] und unterhalb der Werte von [Mon00] liegt. Die Abweichungen zu dem theoretischen Wert von etwa $1.9 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ konnten auch hier nicht geklärt werden. Eine mögliche, wenn auch eher unwahrscheinliche Ursache wäre eine Unterschätzung der gemessenen [HO₂+RO₂] von einem Faktor von etwa 2. Eine andere mögliche Erklärung könnte mit der angenommenen Konzentrationsverteilung einzelner Peroxiradikale zusammenhängen. In einer relativ „sauberen“ Atmosphäre, wie es an den hier diskutierten Tagen weitgehend der Fall war, sollte das CH₃O₂-Radikal den dominanten Anteil an den organischen Peroxiradikalen darstellen. Wären allerdings auch andere organische Peroxiradikale in nennenswerten Anteilen vorhanden, wie z.B. CH₃COO₂, das bereits eine schnellere Radikalverlustreaktionsgeschwindigkeiten von ($k_{HO_2+CH_3COO_2}=1.3 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$) aufweist [DeM97], so könnte k'_{theo} größere Werte annehmen. Dies würde dann zu einer kleineren Diskrepanz führen. Ähnliche Auswirkungen könnte die Anwesenheit von organischen Peroxiradikalen haben, die nicht oder nur sehr langsam über die Reaktionsschritte mit NO und anschließend mit O₂ zu HO₂ konvertiert werden. In diesem Fall würde RO_XMAS die die [RO₂] unterschätzen. Berücksichtigt man in der Gl. 9.4, dass an machen Tagen die NO-Konzentration Werte von über 50 ppt erreichte durch einen zusätzlichen Radikalverlustterm $k_{OH+NO_2}[OH][NO_2]$, so ergibt sich lediglich eine Änderung von $k'_{exp.}$ im Bereich von etwa 5%. Weitere Möglichkeiten könnten die bereits oben erwähnten heterogenen Verluste von HO₂ und RO₂ sein, oder erhebliche Unsicherheiten in den verwendeten Reaktionsgeschwindigkeiten.

9.1.4.3 Nächtlicher Abfall der Radikalkonzentrationen

Von besonderem Interesse ist der Abfall der Radikalkonzentrationen von HO₂ und der von RO₂ ab dem Einbruch der Dämmerung. Dies hängt damit zusammen, dass zu diesem Zeitpunkt die schon oft erwähnte Hauptquelle der RO_X-Radikale, die Ozonphotolyse, praktisch nicht mehr vorhanden ist. Vernachlässigt man nun weitere Radikalquellen, so sollten die Radikalkonzentrationen aufgrund von Radikalverlusten, die nach wie vor vorhanden sind, in der im Folgenden näher erläuterten Weise abfallen. In einer relativ „sauberen“ Atmosphäre mit niedrigen NO-Konzentrationen, wie es z.B. im Zeitraum zwischen dem 19. und 23.06. der Fall war (siehe Kap. 9.1.3), sollte die Radikalchemie mit Beginn der Dämmerung auf eine relativ einfache Art und Weise beschrieben werden können. Dafür wurde ein Modellansatz gewählt, der dem am Anfang des Kap. 9.1.4.2 beschriebenen Ansatzes weitgehend entspricht und zuerst von [Mon96] verwendet wurde. Die grundlegende Änderung ist hierbei, dass die primäre OH-Quelle gleich null gesetzt wird. Ignoriert man nun die in der Abb. 9.10 eingezeichnete Ozonphotolyse, so kann diese Schema für die hier besprochene Chemie verwendet werden. Die dominanten Radikalverluste sind nun die bereits oben erwähnten Radikalselbstreaktionen und die Reaktion von HO₂ mit O₃.



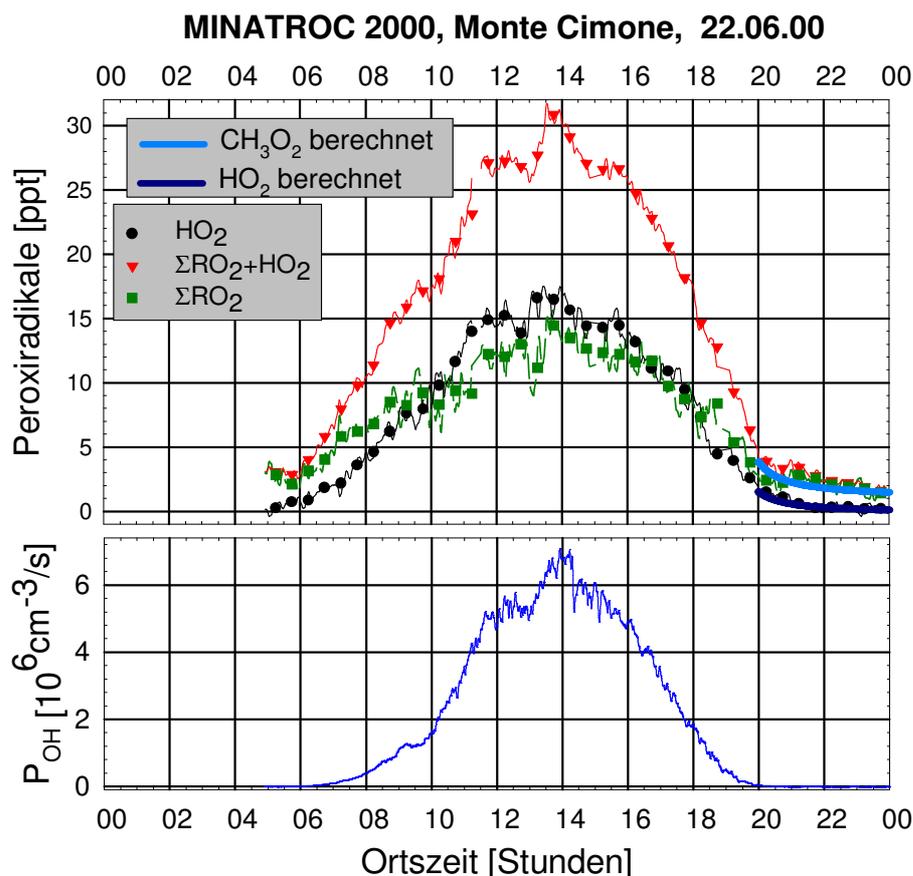


Abbildung 9.15: Gemessene Radikalkonzentrationen am Beispiel des 22.06.00: Aufgetragen sind die Konzentrationen von HO_2 , RO_2 sowie die Summe aus beiden. Die Halbstundenmittelwerte sind ebenfalls eingezeichnet. Eine sehr gute Übereinstimmung selbst zeitlich kurzer Strukturen zwischen der Summe der Radikale und der in der unteren Abbildung aufgetragenen Produktionsrate des OH-Radikals aus der Ozonphotolyse sind zu sehen. Der nächtliche Abfall der Radikalkonzentrationen von HO_2 und RO_2 wurde in einer einfachen numerischen Simulation berechnet [Han02b]. Weiteres im Text.

Nach [DeM97] beträgt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den Reaktionen 9.17, 9.18 und 9.19 zu der Summe der drei Reaktionen bei 298 K folgende Werte: $k_{9.17}/k_{9.17+9.18+9.19} \approx 0.3$, $k_{9.18}/k_{9.17+9.18+9.19} \approx 0.6$, und $k_{9.19}/k_{9.17+9.18+9.19} \approx 0.1$. Insbesondere kann die Reaktion 9.17 mit O_2 zur Bildung von HO_2 führen.



Ein wichtiger Unterschied zwischen den Radikalen HO_2 und CH_3O_2 ist die Tatsache, dass HO_2 relativ schnell mit O_3 reagieren kann und dabei OH gebildet wird. Dieses kann nun zu etwa gleichen Teilen mit CO oder CH_4 reagieren. Das bedeutet dass aus jedem auf diese Art verlorenen HO_2 je ein halbes HO_2 und CH_3O_2 zurückgebildet wird. Dieser „Halbierungseffekt“ sowie die Tatsache dass HO_2 einer schnellen Selbstreaktion nach GL. 9.14 unterliegt [Sto95], führt bei abfallenden $J(\text{O}^1\text{D})$ zu einem schnellen Abfall seiner Konzentration, während der Abfall der $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ deutlich langsamer erfolgt.

Abb. 9.15 zeigt als Beispiel die am 22.06. gemessenen Radikalkonzentrationen von HO_2 ,

RO₂ sowie der Summer beider Radikale. Aufgrund der relativ sauberen Luftmassen am Messort kann vermutet werden, dass der Hauptanteil von RO₂ das Methylperoxiradikal darstellt [Can92, Rid92, Ste97]. Dies wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass die Radikale HO₂ und RO₂ tagsüber in etwa vergleichbaren Konzentrationen vorliegen, d.h. es gilt:

$$\frac{[HO_2]}{[RO_2]} \approx 1$$

Aufgetragen sind sowohl die Halbstundenmittelwerte als auch die höhere Zeitauflösung unter der die Messungen erfolgten. Im unteren Teil der Abb. ist die schon oft erwähnte Produktionsrate von OH aufgetragen. Gerade in den zeitlich hochaufgelösten Daten ist eine gute Übereinstimmung selbst von relativ kleinen Strukturen zwischen der Produktionsrate und der [HO₂+RO₂] deutlich erkennbar. Diese Übereinstimmung wurde ja bereits im Kap. 9.1.4.2 auf der Basis der 30 Minuten-Mittelwerte diskutiert.

Anhand einer einfachen numerischen Simulationsrechnung, die auf dem oben erläuterten Ansatz beruht [Mon96], wurde sowohl die [HO₂] als auch die [RO₂] mit Beginn der Dämmerung, d.h. ab etwa 20:00 berechnet. Initialisiert wurde diese Simulation mit den zu diesem Zeitpunkt gemessenen Radikalkonzentrationen. Wie oben erläutert, ist der zeitlich schnelle Abfall der [HO₂] und die deutlich langsamere Abnahme der [RO₂] sowohl in den Messdaten als auch in den simulierten Daten gut zu erkennen. Im Gegensatz zu [Mon96] konnte hier insbesondere gezeigt werden, dass nicht nur die Summe aus HO₂+RO₂ mit der Simulationsrechnung übereinstimmt, sondern dass auch die einzelnen Konzentrationen von HO₂ und RO₂ unabhängig voneinander eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung zeigen. Damit wurde gezeigt, dass die oben erläuterte Theorie der Photochemie unter diesen Bedingungen trotz eines chemisch relativ einfachen Ansatzes bemerkenswert gut getroffen wurde.

Als ein weiteres Beispiel der hohen Zeitauflösung des RO_XMAS-Instruments ist in der Abb. 9.16 ein Ausschnitt des 26.06.00 gezeigt. Aufgetragen sind die Konzentrationen von HO₂, RO₂ und $\sum HO_2 + RO_2$ sowie die OH-Produktionsrate. Die lokale Photochemie war an diesem Tag von vielen durchziehenden Wolkenfeldern beeinflusst. Die damit verbundenen Änderungen des aktinischen Flusses sind an der OH-Produktionsrate gut zu erkennen. Zu beachten ist hierbei, dass die Skalierung nicht bei null beginnt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde, sollte die [HO₂+RO₂] der Produktionsrate folgen. Dabei spielt es hier bei dieser Betrachtungsweise keine wesentliche Rolle, ob die [HO₂+RO₂] linear oder mit der Wurzel der Produktionsrate korreliert. Dies ist in der Abbildung aufgrund der hohen Zeitauflösung des RO_XMAS gut zu erkennen. Auf einer Zeitskala von wenigen Minuten sind auch einige Strukturen in der Produktionsrate sowie der gemessenen [HO₂+RO₂] deutlich sichtbar. Dies bestätigt sowohl die Leistungsfähigkeit des RO_XMAS, zeitlich hochaufgelöste Konzentrationen zu messen, als auch die Tatsache, dass photochemische Prozesse auf einer kurzen Zeitskala stattfinden.

9.1.4.4 Photostationäres Gleichgewicht

Die Ausnutzung des photostationären Gleichgewichts [Log81, Par86, Sil95, Pen97, Ste97, Zan99, Car99], das sich typischerweise auf einer Zeitskala in der Größenordnung von Minuten einstellt, stellt eine relativ einfache Methode dar, die Konzentrationen von relativ kurzlebigen Radikalen zu bestimmen. Diese Technik führt besonders in einer „sauberen“ Atmosphäre zu relativ guten Resultaten. Die Vorteile dieses Ansatzes sind, dass die Beziehungen zwischen

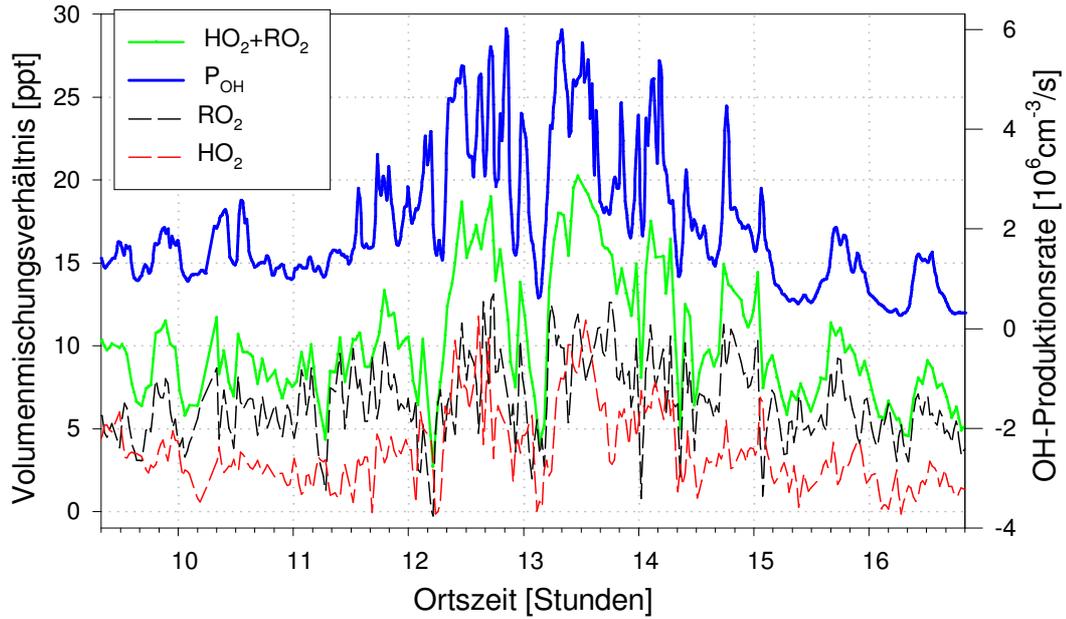


Abbildung 9.16: Ausschnitt der gemessenen Konzentrationen von $\sum HO_2 + RO_2$ und der OH-Produktionsrate vom 26.06.00. Die Konzentrationen von HO_2 und RO_2 sind gestrichelt eingezeichnet. An diesem von zahlreichen durchziehenden Wolken beeinflussten Tagesgang ist die hohe Zeitaufösung des RO_x MAS, die der OH-Produktionsrate folgt, deutlich zu erkennen. Selbst zeitlich kurze Strukturen sind in beiden Zeitreihen sehr gut wiedergegeben.

den einzelnen Substanzen leichter als z.B. in einem Box-Modell zu erkennen sind und die Berechnungen mit einem einfachen Tabellenkalkulationsprogramm ausgeführt werden können. Ähnlich wie in [Car99] beschrieben, wurde daher ein einfaches Gleichgewichtsmodell verwendet [Han02a]. Im Unterschied zu [Car99] wurden hier jedoch noch die Einflüsse einer Auswahl verschiedener Nicht-Methankohlenwasserstoffen (NMHC) und Isopren berücksichtigt. Sind somit die wichtigsten Quellen und Senken der Radikale bekannt, so kann auf einfache Weise die jeweilige Radikalkonzentration aus dem Verhältnis zwischen ihrer Produktionsrate und der inversen Lebensdauer bzgl. der Radikalverluste (d.h. der Verlustrate erster Ordnung) berechnet werden. Im Fall des OH-Radikals ergibt sich somit folgender Term:

$$[OH] = \frac{P_{OH} + [HO_2] (k_{NO+HO_2}[NO] + k_{O_3+HO_2}[O_3])}{k_{CO+OH}[CO] + k_{H_2+OH}[H_2] + k_{HCHO+OH}[HCHO] + k_{CH_4+OH}[CH_4] + k_{NO_2+OH}[NO_2] + k_{O_3+OH}[O_3] + k_{NMHC+OH}[NMHC] + k_{Isopren+OH}[OH]} \quad (9.21)$$

Dabei beinhaltet der Term $k_{NMHC+OH} [NMHC]$ die Reaktionen von den in der Abb. 9.7 gezeigten Substanzen mit OH. Die Konzentrationen der einzelnen NMHC-Substanzen wurden gemittelt. Für Methan wurde eine Konzentration von 1820 ppm angenommen. Eine ähnliche Gleichung kann zur Beschreibung der $[CH_3O_2]$ benutzt werden:

$$[CH_3O_2] = \frac{(k_{CH_4+OH}[CH_4] + k_{NMHC+OH}[NMHC] + k_{Isopren+OH}[Isopren])[OH]}{k_{HO_2+CH_3O_2}[HO_2] + k_{NO+CH_3O_2}[NO]} \quad (9.22)$$

Stellt man nun noch die Radikalbilanz für HO_2 auf

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = k_{NO+CH_3O_2}[NO][CH_3O_2] + k_{CO+OH}[CO][OH] + k_{HCHO+OH}[HCHO][OH] -$$

$$\begin{aligned}
& - 2k_{HO_2+HO_2}[HO_2]^2 - k_{CH_3O_2}[CH_3O_2][HO_2] - k_{OH+HO_2}[OH][HO_2] - \\
& - k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_2] - k_{HO_2+NO}[HO_2][NO]
\end{aligned} \tag{9.23}$$

und berücksichtigt, dass die zeitliche Ableitung im Gleichgewicht null ist, so lassen sich die 3 Gleichungen zu einer kubischen Gleichung umformen, in der nur noch die [HO₂] als einzige Unbekannte verbleibt.

$$[HO_2]^3 + \alpha [HO_2]^2 + \beta [HO_2] + \gamma = 0 \tag{9.24}$$

Die Terme α , β und γ beinhalten dabei nur noch Reaktionsgeschwindigkeiten und die jeweiligen Spurengaskonzentrationen. Erstere wurden druck- und temperaturabhängig und letztere anhand der Messdaten in das Tabellenkalkulationsprogramm eingetragen. Mit Gl. 9.24 kann nun mit einem Lösungsansatz, der in der Berechnung auf komplexe Zahlen zurückgreift, die [HO₂] berechnet werden [Bro79]. Die Konzentrationen von RO₂ und OH können dann durch Einsetzen der [HO₂] in die entsprechenden Gleichungen berechnet werden.

Abb. 9.17 zeigt die gemessenen und nach dem Photostationären Gleichgewicht berechneten Konzentrationen von HO₂ (Rauten), RO₂ (Dreiecke) und der Summe beider (Quadrate). Aufgetragen sind jeweils die Halbstundenmittelwerte. Die durchgezogene Kurve stellt die OH-Produktionsrate für die entsprechenden Tage dar. Die knappe Anzahl von Datenpunkten nach dem Photostationären Gleichgewichtsmodell hängt mit dem noch vorläufigen Charakter der Berechnungen zusammen, in denen zum Beispiel noch eine temperatur- und sonnenlichtabhängige Isoprenkonzentration implementiert wird. Doch auch an dieser ersten Abschätzung können bereits einige interessante Effekte diskutiert werden.

Beginnend mit den Messungen im Zeitraum vom 19.–22.06., in dem relativ saubere Luftmassen vorherrschten, ist für die Mittagswerte eine recht gute Übereinstimmung der Messwerte und der berechneten Werte zu erkennen. So wird die [HO₂+RO₂] vom Modell recht gut abgebildet und nur um etwa 20–30% überschätzt. Das Verhältnis von [RO₂]/[HO₂] nahm hier am 19. und am 21.06 gegen Mittag Werte von knapp unter 1 an. Am 20.06 betrug das Verhältnis dagegen fast 1. Dies ist auch in der Abb. 9.18 gut zu erkennen, in der die gemessenen Verhältnisse als Punkte und die anhand des Photostationären Gleichgewichts bestimmten Werte als etwas dickere Quadrate aufgetragen sind. Dieses gemessene Verhältnis von etwa 1 stimmt damit auch sehr gut mit Abschätzungen von [Can92, Rid92, Ste97] überein. Während der Nacht lag die gemessene [HO₂] meist unter 1 ppt bzw. im Bereich der Nachweisgrenze, während die [RO₂] Werte zwischen etwa 2 und 6 ppt annahm. Im Laufe des Vormittags stieg dann aufgrund der nun einsetzenden Photochemie die [HO₂] an und führte somit zu einer Reduzierung des Verhältnisses bis gegen Mittag. Anschließend nahm das Verhältnis wieder ab. Dieser Befund hängt wahrscheinlich mit einer zunehmenden Kohlenwasserstoffkonzentration am Messort zusammen, die durch anabatische Winde aus der Grenzschicht herantransportiert wurden (siehe Kap. 9.1.3). Ein weiterer Grund ist die längere Lebensdauer der organischen Peroxiradikale im Vergleich zu HO₂, die gegen Abend zu einem starken Anstieg des [RO₂]/[HO₂] Verhältnisses führen (siehe Kap. 9.1.4.3). Leider konnten diese sehr interessante Effekt mit der bisherigen Gleichgewichtsabschätzung nur teilweise untersucht werden. Doch liegen die durch die Gleichgewichtsabschätzung berechneten Verhältnisse gegen Mittag an den Tagen vom 19. bis einschließlich 21.06. bei Werten im Bereich von etwa 0.8–0.9 und stimmen recht gut mit den oben erläuterten gemessenen Verhältnissen überein. In den darauf folgenden Tagen zeigte die Gleichgewichtsabschätzung eine zunehmend stärkere Überschätzung, die am 23.06. zu einem Faktor von etwa 2 und am 24.06 gar zu einem Faktor 3 führte. Dies könnte mit einem höheren Verschmutzungsgrad der Luftmassen am Messort zusammenhängen,

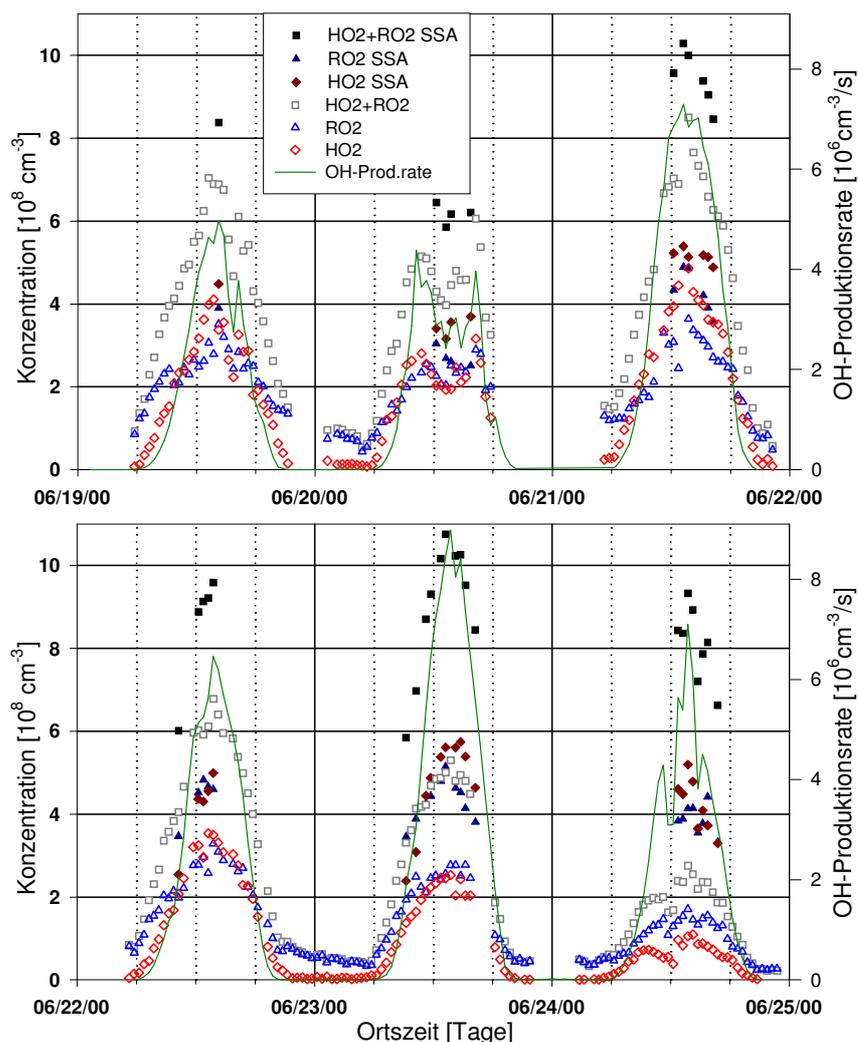


Abbildung 9.17: Photostationäres Gleichgewicht (SSA): aufgetragen sind die gemessenen Konzentrationen von HO_2 , RO_2 und HO_2+RO_2 (offene Symbole), sowie die anhand des Stationären Gleichgewichts abgeschätzten, zur Zeit noch vorläufigen Konzentrationen von HO_2 , RO_2 und HO_2+RO_2 (gefüllte Symbole). Als durchgezogene Kurve ist noch die OH-Produktionsrate dargestellt.

die in der Gleichgewichtsabschätzung aufgrund von fehlenden Messdaten nicht berücksichtigt werden konnte. Dieses Bild wird auch durch das veränderte Verhältnis von $[\text{RO}_2]/[\text{HO}_2]$ bestätigt. Am 23.06. dominierte zum ersten Mal die gemessene $[\text{RO}_2]$ über der $[\text{HO}_2]$. Damit betrug das Verhältnis an diesem Tag gegen Mittag etwa 1–1.4 und am darauf folgenden Tag bereits 1.4–2. Dieser Trend des „Umkippen“ des Verhältnisses über den Wert 1 hinaus wird von der Gleichgewichtsabschätzung zumindest am 22.06. recht gut getroffen, aber nicht mehr an den beiden folgenden Tagen. Wie bereits erwähnt könnte dies mit höheren Kohlenwasserstoffkonzentrationen zusammenhängen, die aber zu diesem Zeitpunkt nicht gemessen wurden. Diese stetige Erhöhung der Diskrepanz zwischen den gemessenen Verhältnissen und den über die Gleichgewichtsabschätzung bestimmten Werte ist auch an den Dreiecken in der Abb. 9.18 gut zu erkennen.

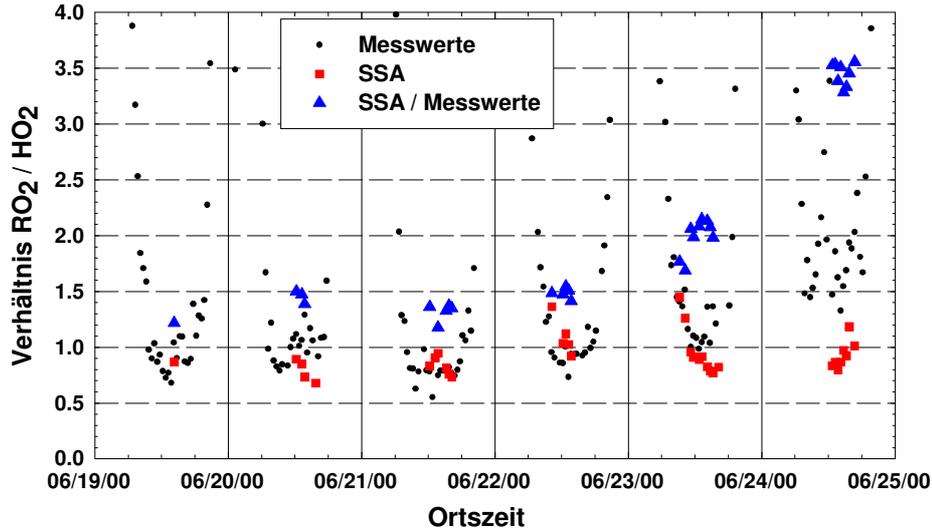


Abbildung 9.18: Verhältnis von RO₂/HO₂: die aus den Messdaten bestimmten Verhältnisse sind durch Kreise dargestellt. An den Tagen zwischen dem 19. und 23.06. erreichten vorwiegend unbelastete Luftmassen den Messort. Die gemessenen Verhältnisse betragen gegen Mittag etwa 1. Morgens und abends dominierten dagegen RO₂-Radikale. Die anhand des stationären Gleichgewichts berechneten Verhältnisse wurden als Quadrate aufgetragen. Dreiecke stellen das Verhältnis beider Größen dar und sind somit ein Maß für die Größe der Abweichungen.

9.1.4.5 Abschätzung der Netto-O₃-Produktionsrate

Eine interessante Größe von photochemischen Untersuchungen ist die Frage, ob durch photochemische Prozesse O₃ produziert oder abgebaut wird. Zur Berechnung der Netto-O₃-Produktionsrate wurde ähnlich wie z.B. bei [Zan99] zunächst die Produktions- und die Verlustrate getrennt bestimmt. Erstere berechnet sich anhand der Reaktionen von HO₂ und RO₂ mit NO, die beide zur Bildung von NO₂ führen, welches anschließend photolytisiert werden kann und dabei O₃ bilden kann.

$$P(O_3) = k_{HO_2+NO}[HO_2] + k_{RO_2+NO}[RO_2][NO] \quad (9.25)$$

Eine Abnahme der [O₃] und damit ein O₃-Verlust findet dagegen zum einen über die O₃-Photolyse als auch zum anderen über die Reaktionen von HO₂ bzw. OH mit O₃ statt.

$$L(O_3) = f J(O^1D)[O_3] + k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3] + k_{OH+O_3}[OH][O_3] \quad (9.26)$$

Bilanziert man nun die Produktions- mit der Verlustrate erhält man die Netto-O₃-Produktionsrate (NOP).

$$NOP(O_3) = P(O_3) - L(O_3) \quad (9.27)$$

Abb. 9.19 zeigt die so berechnete Netto-O₃-Produktionsrate in der Einheit ppb pro Stunde. Ebenfalls aufgetragen sind die gemessenen NO-Konzentrationen, deren tageszeitliche Variationen gut zu sehen sind. Wie bereits die niedrigen Konzentrationen von NO andeuten, ist zu erwarten, dass sich die O₃-Produktions- und Verlustraten in etwa ausgleichen. Dies ist in der Abb. 9.19 gut erkennbar. In den meisten Fällen liegt die berechnete Netto-O₃-Produktionsrate bei Werten um null mit einer typischen Variation von unter 0.1 ppb/h. Allerdings unterliegt diese Abschätzung einer Unsicherheit, die durch die Tatsache gegeben

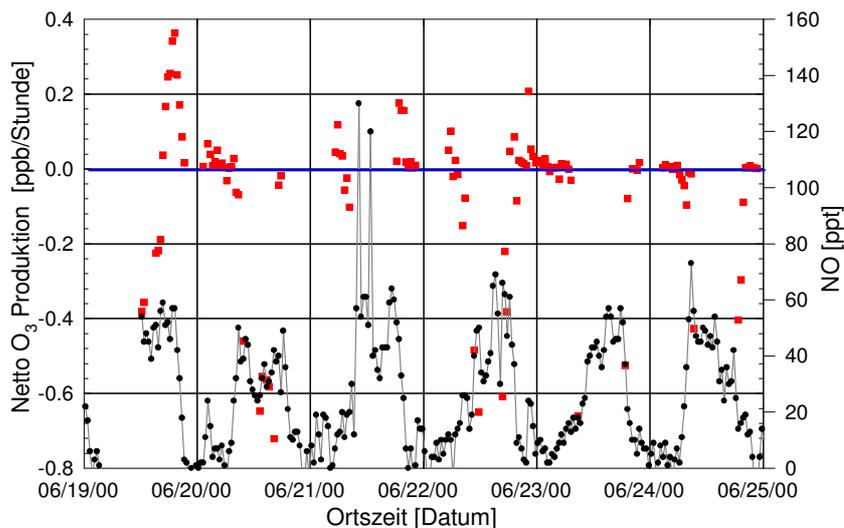


Abbildung 9.19: Anhand des Photostationären Gleichgewichts abgeschätzte Netto O₃-Produktionrate (NOP) in der Einheit ppb pro Stunde. Ebenfalls dargestellt die [NO]. Zwischen dem 19. und 22.06. liegen die berechneten Werte der Netto O₃-Produktionrate vorwiegend im Bereich von -0.1 bis 0.2 ppb/h. Gemittelt ergibt sich ein Wert knapp über null.

ist, dass die Konzentration des OH-Radikals nicht gemessen wurde. Diese kann zwar anhand der oben diskutierten Gleichgewichtsabschätzung berechnet werden, unterliegt aber einem gewissen Fehler. Die Auswirkungen dieser Ungenauigkeit können insbesondere dann zu großen Unsicherheiten in der Berechnung der Netto-O₃-Produktionsrate führen, wenn sowohl die Produktions- als auch die Verlustrate ein vergleichbare Größe aufweisen. Dies ist offensichtlich hier der Fall. Aus diesem Grund sollte diese Abschätzung - ähnlich wie die oben diskutierte Gleichgewichtsabschätzung - noch als vorläufig betrachtet werden. Lediglich die berechneten Werte im Zeitraum vom 19.–22.06., die sich durch eine gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und den abgeschätzten Konzentrationen hervorheben, sollten daher an dieser Stelle näher diskutiert werden. In diesem Zeitraum erreicht die Netto-O₃-Produktionsrate überwiegend Werte zwischen -0.1 und +0.2 ppb/h auf. Grob gemittelt liegt sie damit bei Werten knapp über null. Die mittlere NO-Konzentration beträgt an diesen Tagen etwa 30 ppt.

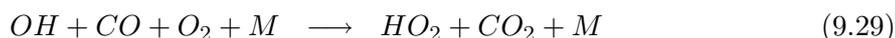
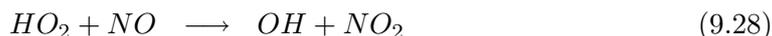
Vergleicht man diese Daten mit ähnlichen Berechnungen, die für Messungen auf dem Jungfraujoch im März/April 1998 im Rahmen der FREETEX'98-Kampagne erfolgten, so bestätigen sich obige Ergebnisse: an Tagen mit relativ sauberen Luftmassen mit einer NO-Konzentration von etwa 27 ppt wurde am Jungfraujoch eine Netto-O₃-Produktionsrate von etwa 0.1 ppb/h berechnet; an Tagen mit verschmutzteren Luftmassen mit einer [NO] in der Gegend von 260 ppt ergab sich ein Wert von ca 1 ppb/h [Zan00].

Negative Werte der Netto-O₃-Produktionsrate von etwa -0.15 ppb/h wurden bei einer [NO] von 19 ppt während der MLOPEX II Kampagne im Sommer 1992 auf Mauna Loa gemessen [Can96].

Damit liegen die Werte der hier bestimmten zur Zeit noch vorläufigen Netto-O₃-Produktionsrate durchaus im Rahmen dessen, was man für eine exponiert gelegene Bergstation bei obigen NO-Konzentrationen erwarten würde.

9.1.4.6 Informeller Vergleich zwischen RO_XMAS und PERCA-Box

Neben den bisher beschriebenen Peroxiradikalmessungen des RO_XMAS erfolgten Messungen der Summe von HO₂+RO₂ mittels einer PERCA-Box des MPI-Mainz. Ähnlich wie das RO_XMAS arbeitet dieses Instrument auch mit einem chemischen Verstärker, deren Messmethoden sich aber fundamental unterscheiden. So arbeitet die PERCA-Box [Can82, Can93b, Can93a, Has91], von der hier lediglich das Messprinzip kurz vorgestellt wird, mit einer Verstärkung auf der Basis der Reaktionsgase CO und NO. HO₂ reagiert in einem Strömungsrohr mit dem zugegebenen NO zu OH und NO₂. Das gebildete OH reagiert anschließend mit CO und produziert dabei letztendlich wieder ein HO₂.



Netto wird damit ohne Verlust von HO_X (=OH+HO₂) ein NO₂-Molekül gebildet.

Im Falle eines organischen Peroxiradikals reagiert dieses im ersten Schritt ebenfalls mit NO unter der Bildung von NO₂ und anschließend mit O₂ um ein HO₂-Radikal zu bilden.



In jedem dieser Reaktionsdurchläufe wird dabei netto ein NO₂ gebildet, das über Chemilumineszenz nachgewiesen wird. Abhängig von der Zeit, die man diesem System zur Reaktion lässt, werden aus der anfänglichen [HO₂+RO₂] mehrere NO₂-Moleküle gebildet. Unter typischen Betriebsbedingungen beträgt der dabei erzielte Verstärkungsfaktor knapp 110. Aus einer atmosphärischen [HO₂+RO₂] von 10 ppt werden damit etwa 1 ppb NO₂ gebildet. Diese hohe Verstärkung ist auch nötig, um überhaupt Peroxiradikale detektieren zu können. Dies hängt damit zusammen, dass im Instrument auch atmosphärisches O₃ mit dem NO reagiert und NO₂ gebildet wird. Dies geht sogar so weit, dass eine atmosphärische [O₃] von etwa 60 ppb komplett abreagiert und die selbe Konzentration an NO₂ bildet. Zusammen ergibt sich somit eine [NO₂] von 61 ppb, die vom Detektor gemessen wird. Der Beitrag atmosphärischer Peroxiradikale beträgt hierbei etwa 1.7%. Dieses Beispiel lässt bereits erahnen, welche Probleme bei diesem Instrument auftreten, wenn sich die atmosphärische [O₃] schnell ändert.

Die Perca-Box, die während der Mt.Cimone Kampagne zum Einsatz kam, ist in der Abb. 9.20 dargestellt. Die Teflon-Einlassdüse des Instruments befindet sich etwa 1.5 m über dem Terrassenboden und ist auf der Oberseite des Instruments zu erkennen. Um das Instrument vor eindringendem Regen zu schützen, ist die Einlassdüse von einem art „Dach“ verdeckt. Links unten im Hintergrund des Bildes ist der Container zu sehen, in dem das RO_XMAS-Instrument installiert ist. Wie bereits in Kap. 5.1 ausführlich erläutert wurde, wurde für das RO_XMAS ein Gebläseeinlass verwendet, um Luftmassen außerhalb der Grenzschicht des Containers möglichst ohne Radikalverluste in das Strömungsrohr des Instruments zu saugen.

Um dem Leser einen Eindruck über die Leistungsfähigkeit der beiden Messmethoden PERCA-Box und RO_XMAS geben zu können, sind in der Tab. 9.3 einige zentrale Parameter wie z.B. die absolute Genauigkeit (accuracy) oder die Nachweisgrenze aufgelistet. Um die Daten beider Messinstrumente vergleichen zu können wurde beim RO_XMAS die Summe aus HO₂+RO₂ anhand der selektiven Messungen von HO₂ und RO₂ zusammengesetzt.



Abbildung 9.20: PERCA-Box des MPI-Mainz auf der Terrasse der meteorologischen Station. Der in einem Kühlschrank installierte chemische Verstärker ist mit dem Einlasssystem (oben) und den aus der Station führenden Gasleitungen zu sehen. Links unten im Hintergrund ist der MPI-K Container mit dem Einlass des RO_X MAS zu erkennen.

Parameter	PERCA-Box	RO _X MAS		
	(HO ₂ +RO ₂)	(HO ₂ +RO ₂)	(HO ₂)	(RO ₂)
Absolute Genauigkeit	40-60%	30%	30%	30%
Nachweisgrenze [ppt]	<7 (2)	0.5-1.4 (0.7)	0.4-1 (0.6)	0.6-1.4 (0.7)
Rauschen bzw. Untergrund	8 ppt	1 ppt	1-1.6 (1)	1-2 (1.2)
Zeitauflösung	1 Minute	73 s	73 s	73 s
„Duty cycle“	50%	90%	90%	90%

Tabelle 9.3: Vergleich zentraler Parameter der PERCA-Box und des RO_XMAS, das HO₂ und RO₂ getrennt misst. Die Werte für HO₂+RO₂ konnten aus der Addition beider Signale abgeleitet werden. Der „Duty cycle“ bezeichnet den zeitlichen Anteil, in dem atmosphärische Messungen und keine Untergrundmessungen vorgenommen werden. In Klammern sind die typischen Werte dargestellt. Wird das RO_XMAS im sogenannten $\sum HO_2 + RO_2$ -Modus betrieben, der nicht zwischen HO₂ und RO₂ unterscheiden kann und in dieser Arbeit nicht beschrieben wurde, so verbessert sich die Nachweisgrenze um etwa 1 Größenordnung [Han99].

In den Abbildungen 9.21–9.23 sind exemplarisch 3 Tagesgänge gemeinsamer Peroxiradikal-Messungen gezeigt, die nun in chronologischer Reihenfolge kurz diskutiert werden. In der Abb. 9.21 ist im oberen Bereich die von der PERCA-Box gemessene [HO₂+RO₂] als Dreiecke, und die des RO_XMAS als Kreise dargestellt. Um einen Eindruck über den Grad der Bewölkung vermitteln zu können, ist zusätzlich noch die OH-Produktionsrate als Quadrate aufgetragen. An diesem Tag erreichte die [HO₂+RO₂]_{RO_XMAS} Maximalwerte im Bereich von etwa 40 ppt

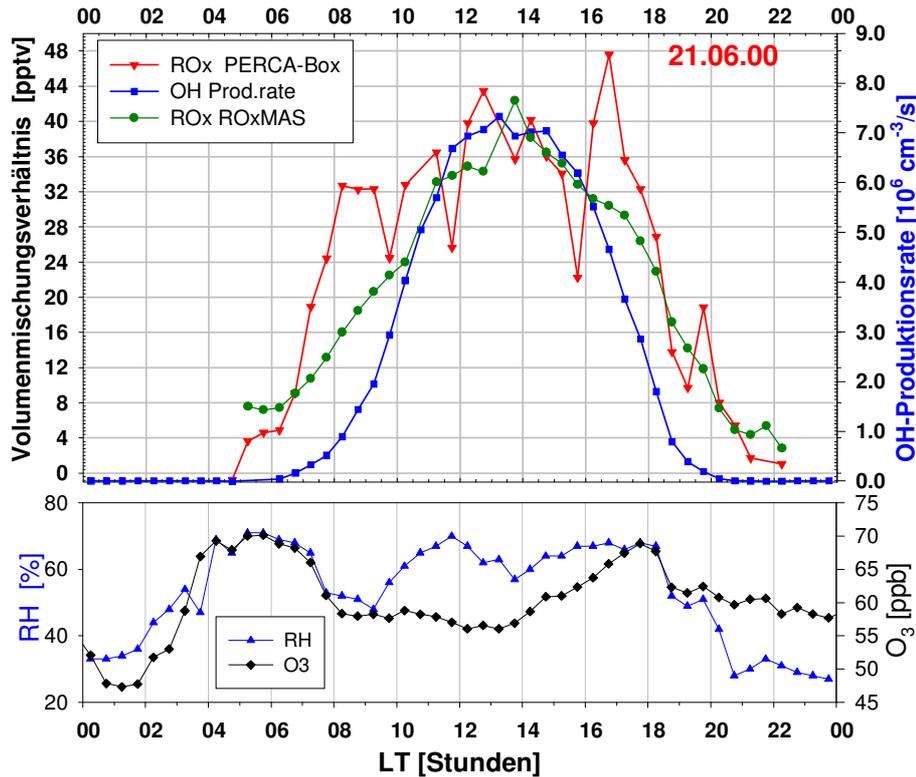


Abbildung 9.21: Vergleich der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen ($[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$) des RO_X MAS und der PERCA-Box am 21.06.00 auf dem Mt.Cimone. Aufgetragen sind $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{RO}_X\text{MAS}}$ (Kreise), $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ (Dreiecke) und die OH-Produktionsrate (Quadrate) aus der O₃-Photolyse. Im unteren Abschnitt sind noch die [O₃] und die relative Feuchte dargestellt.

und folgt dem Verlauf der Produktionsrate recht gut. Wie bereits in Kap. 9.1.4.2 erläutert wurde, ist bei der geringen [NO] an diesem Tag eine Korrelation von $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ mit der Wurzel der Produktionsrate zu erwarten. Dies erklärt den unterschiedlichen Verlauf am frühen Vormittag und am späten Nachmittag. Die $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ erreichte an diesem Tag Maximal-Konzentrationen ebenfalls im Bereich von etwa 40 ppt. Allerdings zeigen sich in den 30 Minuten-Mittelwerten hin und wieder Einbrüche von etwa 10 ppt. Desweiteren wird auch der von der OH-Produktionsrate vorgegebene Tagesgang wesentlich schlechter „getroffen“. Dies äußert sich besonders stark im Bereich von etwa 7–10 Uhr und von etwa 16–18 Uhr.

Wie bereits erwähnt ist die O₃-Korrektur bei der PERCA-Box aufgrund der stark fluktuierenden [O₃] ein zentraler Punkt. Durch den abwechselnden Betrieb zwischen dem normalen atmosphärischen Messmodus und dem Untergrundmessmodus wurde das aus der Reaktion mit O₃ entstehende NO₂ gemessen und vom gesamten Messsignal, das auch das aus der Reaktion der Peroxiradikale gebildete NO₂ einschließt, abgezogen. Betrachtet man nun 5-Minuten Mittelwerte oder gar 1-Minuten-Einzelwerte, so unterliegen diese aufgrund der relativ starken Fluktuation der [O₃] auf dieser Zeitskala wesentlich stärker ausgeprägten Schwankungen (hier nicht gezeigt). Aber rein statistisch betrachtet sollten sich diese Effekte bei einer Mittelung über eine halbe Stunde weitgehend kompensieren.

Wie bereits in Kap. 7.2.2.2 angesprochen, weist die PERCA-Box eine starke Wasserabhängigkeit auf. Im Fall der hier vorgestellten PERCA-Box nimmt der Verstärkungsfaktor bei einer relativen Feuchte von 90% um etwa 75% ab [Klü02]. In der Auswertung der Daten wurde versucht diesen Effekt anhand der gemessenen $[\text{H}_2\text{O}]$ weitgehend zu korrigieren [Klü02]. Erschwert wird diese Korrektur zum einen durch die sehr hohen H_2O -Konzentrationen, die während fast der gesamten Kampagne vorherrschten, und zum anderen durch deren zeitlich schnelle Fluktuationen.

Betrachtet man nun die Abb. 9.21 etwas genauer, so sind einige Strukturen in der von der PERCA-Box gemessenen Peroxiradikalkonzentration $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ zu erkennen, die man zumindest zum Teil auch in der $[\text{O}_3]$ und/oder der relativen Feuchte wiederfinden kann, wie z.B. in den folgenden Zeitabschnitten bzw. Zeitpunkten: 8:00-9:30; 12:00; 16:00-18:00 und 20:00.

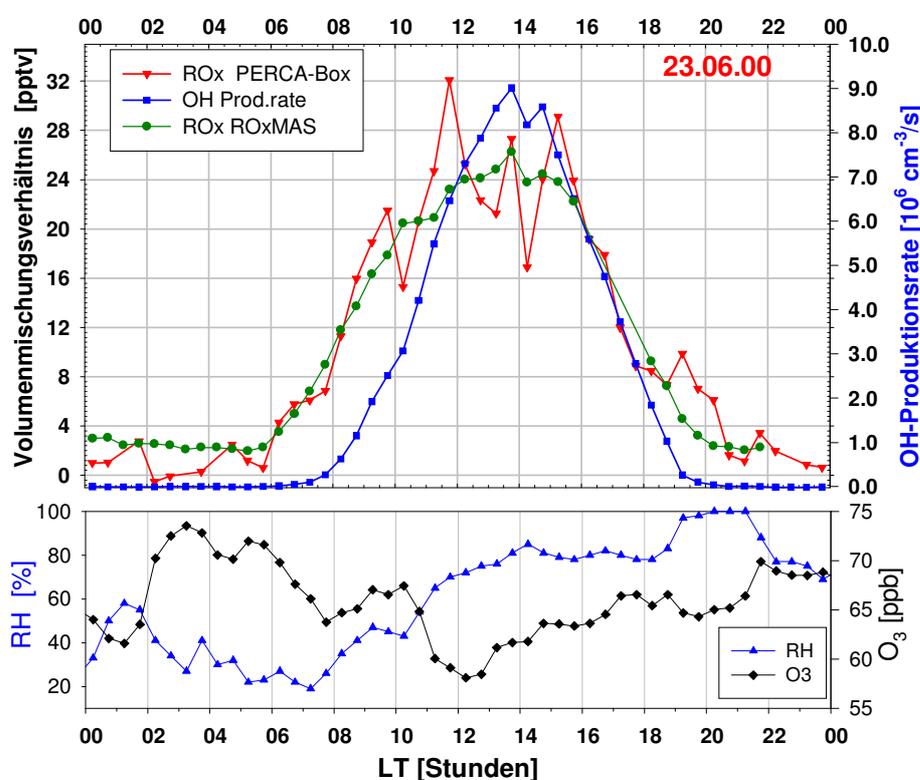


Abbildung 9.22: Vergleich der gemessenen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ des RO_XMAS und der PERCA-Box am 23.06.00. Dargestellt sind $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{RO}_X\text{MAS}}$ (Kreise), $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ (Dreiecke) und die OH-Produktionsrate (Quadrate).

An einem anderen Tag, dem 23.06.00 (Abb. 9.22), ist zu erkennen, dass von beiden Instrumenten eine mittlere Maximalkonzentration von etwa 25 ppt gemessen wurde. An diesem Tag ist eine ausgesprochen gute Übereinstimmung sowohl der gemessenen Konzentrationen beider Instrumente als auch mit der OH-Produktionsrate zu erkennen. Während sich in den Daten des RO_XMAS anscheinend auch die zeitlich kurze Struktur in der Produktionsrate gegen 13:30 widerspiegelt, sind in der $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$, ähnlich wie am vorher diskutierten Messtag, Schwankungen von etwa 10 ppt um den „gedachten Mittelwert“ herum zu erkennen. Nachts bzw. auch in den frühen Morgenstunden ist bis etwa 6 Uhr in der $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{RO}_X\text{MAS}}$

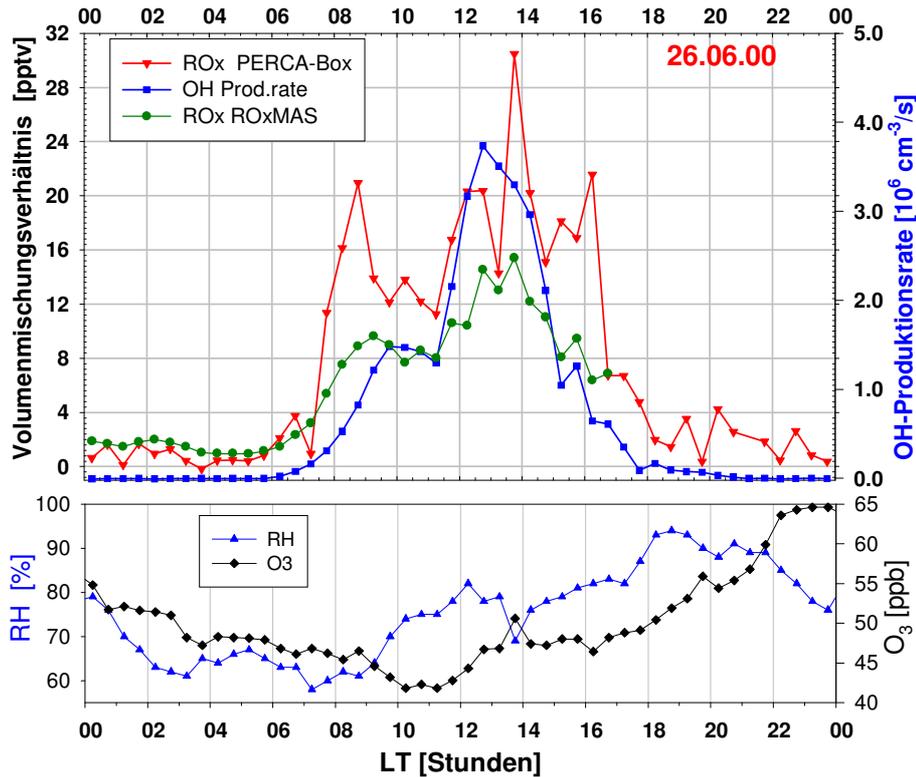


Abbildung 9.23: Vergleich der gemessenen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ des RO_XMAS und der PERCA-Box am 26.06.00. Dargestellt sind $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{RO}_X\text{MAS}}$ (Kreise), $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ (Dreiecke) und die OH-Produktionsrate (Quadrate).

ein leichter Abfall zu erkennen, bevor die Photochemie einsetzt, die von beiden Instrumenten ungefähr zum gleichen Zeitpunkt durch einen Anstieg der jeweiligen Konzentrationen detektiert wird. Die $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ unterliegt dagegen bis etwa 6 Uhr deutlichen Schwankungen im Bereich von etwa 0–3 ppt. Ohne weitere Zusatzdaten, die z.B. Messungen des NO_3 -Radikals beinhalten könnten, kann an dieser Stelle lediglich spekuliert werden, welches Instrument sich der „realen“ $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ „besser nähert“. Allerdings ist zu vermuten, dass die $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ in diesem Zeitbereich eher nur kleine Schwankungen aufweist, wie dies auch die Kontinuität der gemessenen Zusatzdaten wie z.B. CO, NO, NO_2 , RH, Wind, SO_2 etc. nahelegt (siehe Abb. C.8 im Anhang auf der Seite 235). Lediglich die $[\text{O}_3]$ unterliegt deutlichen Änderungen, die allerdings auf einer Zeitskala von mehreren Stunden stattfinden.

Als letztes Beispiel des Vergleichs beider Instrumente sind in der Abb. 9.23 die am 26.06.00 gemessenen Konzentrationen aufgetragen. Gerade nachts messen beide Instrumente ähnliche Konzentrationen. Das Einsetzen der Photochemie wird ebenfalls zeitgleich gegen etwa 7 Uhr detektiert. Ab diesem Zeitpunkt unterscheiden sich die gemessenen Konzentrationen aber zum Teil erheblich. Die von der PERCA-Box gemessenen Konzentrationen liegen grob 50% oberhalb der vom RO_XMAS gemessenen Konzentrationen. Jedoch wird von beiden Instrumenten der relative Verlauf der Produktionsrate recht gut wiedergegeben. Allerdings sind auch hier kleinere Strukturen der Produktionsrate, wie die kurz vor 16 Uhr, in der $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{RO}_X\text{MAS}}$ mit einer plausiblen Skalierung zu sehen, während die $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ diese Struktur erheblich größer skaliert.

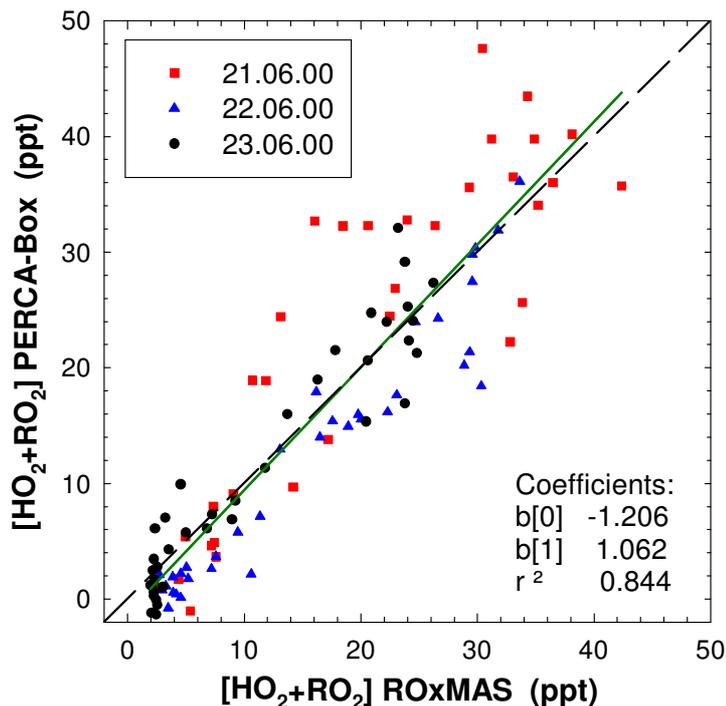


Abbildung 9.24: Korrelationsdarstellung der gemessenen $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ der PERCA-Box und des RO_xMAS in einer relativ „sauberen“ Episode (21.23.06.00), die sich u.a. durch niedrige NO -Konzentrationen (<50 ppt) auszeichnet. Die Regressionsgerade bezieht sich auf die Daten der 3 Tage. Gestrichelt eingezeichnet ist die Winkelhalbierende.

Eine Korrelationsdarstellung der Konzentrationen beider Instrumente ist in der Abb.9.24 für die 3 Tage vom 21.–23.06. zu sehen. Bei einem r^2 von 0.84 ist eine gute Übereinstimmung mit einer über die 3 Tage gemittelten Steigung von 1.06 ersichtlich. Das bedeutet, dass trotz der zum Teil starken Fluktuationen in der $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]_{\text{PERCA-Box}}$ sich die gemessenen Konzentrationen beider Instrumente recht gut vergleichen lassen. Ähnliches wurde auch beim Vergleich der PERCA-Box mit der MIESR-Technik ([Mih85, Mih93]) beobachtet [VT02a].

Zusammenfassend kann nun folgendes festgestellt werden:

- Insbesondere in relativ „sauberen“ Luftmassen (19.–23.06.), die sich u.a. durch kleine NO -Konzentrationen auszeichnen, konnte eine gute Korrelation ($r^2 = 0.84$; Steigung = 1.06) der Konzentrationen beider Instrumente beobachtet werden. Allerdings ist die Qualität der Übereinstimmung der gemessenen Konzentrationen von zum Teil deutlichen Fluktuationen des Signals der PERCA-Box verschlechtert.
- Außerhalb dieses Zeitraums ähneln sich zwar die relativen Verläufe beider Konzentrationen, doch unterscheiden sie sich in der absoluten Größe zum Teil um Faktoren zwischen 0.6–1.8.
- Nachts unterscheiden sich die gemessenen Konzentrationen meistens erheblich. Dies hängt u.a. mit der „schlechteren“ Nachweisgrenze der PERCA-Box zusammen, die insbesondere bei hohen Feuchten bei bis zu etwa 8 ppt liegt.

Als mögliche Gründe für diese Unterschiede werden die folgenden Ursachen bei der PERCA-Box vermutet:

- Eine nicht vollständige O₃-Korrektur, die wie bereits oben erläutert, zu erheblichen Fluktuationen der [HO₂+RO₂] führen kann.
- Aufgrund der hohen und schwankenden relativen Feuchte und den damit verbundenen Änderungen des Verstärkungsfaktors (siehe oben), unterliegt die Messung der atmosphärischen Peroxiradikale einer weiteren Unsicherheit, die sich ebenfalls in zum Teil starken Fluktuationen äußern kann.
- Verluste der zu messenden Radikale durch Wandkontakt am Gebäude, den Aufbauten sowie insbesondere am Einlass des Instruments, der durch ein darüber montiertes „Dach“ eine erhebliche Oberfläche für Radikalwandverluste darstellt (siehe oben).
- Eine weitere Unsicherheit besteht darin, dass die Konversionseffizienz der Peroxiradikale in der Berechnung der Konzentrationen nicht berücksichtigt wurde, d.h. es wurde RO₂ exakt wie HO₂ in der Auswertung der Daten behandelt. Geht man nun davon aus, dass am Messort das Methylperoxiradikal das dominante organische Peroxiradikal ist, so sollte die PERCA-Box diesen Anteil mit etwas unterschätzen, da die Konversionseffizienz dieses Radikals in der PERCA-Box etwa 90% beträgt [Klü02].
- Desweiteren könnte die Querempfindlichkeit gegenüber PAN, die beim RO_XMAS weitgehend ausgeschlossen wurde, zu weiteren Unsicherheiten führen.

9.1.4.7 Möglicher Einfluss von Mineralstaub auf Peroxiradikale

Bereits in Kap. 9.1.2 wurde kurz die Rolle von Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre angesprochen. Allerdings sind die Mechanismen, Prozesse und Auswirkungen dieser Wechselwirkungen noch weitgehend unverstanden. Einen Beitrag zur Untersuchung dieser Phänomene soll das oben erwähnte Projekt MINATROC durch Labor- und Feldmessungen sowie durch Modellierungen liefern.

Allerdings ist es nicht das Ziel dieser Arbeit, diese Prozesse näher zu untersuchen und zu erläutern. An dieser Stelle wird daher nur eine knappe Einführung in die Thematik gegeben, die zu einem heterogenen Verlust von den in dieser Arbeit diskutierten Peroxiradikalen führen könnte.

In den letzten Jahrzehnten hat der Einfluss von Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre erheblich an Beachtung gewonnen. Dies hängt damit zusammen, dass er durch Absorption und Streuung von Licht eine wichtige Rolle im globalen Strahlungshaushalt spielt und eine zusätzliche Oberfläche für atmosphärische Gas-zu-Partikel-Konversionen bietet [Den96, Pha00]. So werden bei einem Staubsturm große Mengen an Staub in die Atmosphäre transportiert. Dies führt z.B. zu einer Erhöhung der Reaktionsoberfläche um etwa 1-2 Größenordnungen [Pha00]. Werden diese zunächst noch relativ trockenen Partikel über verschmutzte Umgebungen transportiert, wird ihre Oberfläche durch Absorption von Gasen wie z.B. SO₂ und NO_X verändert [Par95]. Dies führt zur Bildung einer Sulfat- bzw. Nitrat-Hülle um den Partikelkern, und die vorher eher hydrophoben Partikel werden zunehmend hydrophil. Damit werden sie in die Lage versetzt, Wasser aufzunehmen. Ähnliche Effekte wurden z.B. auch bei Rußpartikeln im Labor bei z.B. [Rog97] beschrieben.

Vereinfacht ausgedrückt kann man sich nun Gas-zu-Partikel-Konversion so vorstellen, dass

zunächst die Aufnahme von Gasen in die wässrige Hülle vonstatten geht. Von Interesse ist dabei der Aufnahmekoeffizient („mass accommodation coefficient“) α , der die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass ein Gasmolekül bei einem Stoß mit einem Partikel von dessen Oberfläche aufgenommen wird (siehe auch Kap. 8.2.6). Eine weitere wichtige Größe ist die Reaktionswahrscheinlichkeit („reaction probability“) γ , die die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion auf bzw. in dem Partikel beschreibt. Ist die Aufnahme nicht durch die Geschwindigkeit der Reaktion oder die Diffusion in der wässrigen Phase limitiert, so gilt $\alpha = \gamma$; ansonsten stellt α die Obergrenze von γ dar.

Mineralstaub besteht vorwiegend aus Metalloxiden wie z.B. Calcium- und Magnesiumoxiden und ist daher meist alkalisch. Säuren, die vom Staub aufgenommen werden, können daher in der Hülle neutralisiert werden. Im Falle von HO_x -Radikalen geht man davon aus, dass diese auf der Stauboberfläche wahrscheinlich über katalytische Reaktionen stattfinden, die Redoxreaktionen mit Eisen oder Kupfer beinhalten [Ros91, Mat95, Den96]. Zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten von HO_2 wurden von [Moz87, Han92, Say97] Laborstudien durchgeführt. In Modellierungen von Dentener et al. und von Phandnis und Carmichael [Den96, Pha00] wird von einem α -Wert von etwa 0.1–0.2 ausgegangen. Beinhalten die Staubpartikel H_2O , so sind die Redoxreaktionen in der wässrigen Phase vermutlich sehr schnell, so dass man von einer Reaktionswahrscheinlichkeit von etwa 0.1 ausgehen [Den96] kann. In diesem Fall wäre die Aufnahme von Staub diffusionslimitiert. Bzgl. des OH-Radikals geht man davon aus, dass kein bzw. ein vernachlässigbarer heterogener Verlust stattfindet [Den96, Pha00]. Dies hängt mit der kurzen Lebensdauer von OH infolge der schnellen Gasphasen-Verlustprozesse zusammen.

Die Abschätzung des Verlusts von HO_2 durch Aufnahme am Mineralstaub hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, weshalb eine Abschätzung des Einflusses sehr schwierig ist. Nach Modellstudien könnte die Abnahme von HO_2 durch Verlust am Staub in der Größenordnung von etwa 10% liegen [Den96, Pha00].

Kurz vor dem Ende der Feldkampagne Ende Juni 2000 wurde für Anfang Juli der Durchzug einer Mineralstaubwolke am Mt.Cimone vorhergesagt. Da während der gesamten Kampagne bis dahin noch kein Staubereignis¹ detektiert werden konnte, wurde die Kampagne um einige Tage verlängert.

Dieses Staubereignis wurde zuerst vom Velis-LIDAR am 02.07.00 gegen 13:50 in einer Höhe von 4-6 km detektiert. Aber erst am darauf folgenden Tag gegen 9 Uhr hatte sich ein Teil der Staubwolke auf eine Höhe von etwa 2000 m abgesenkt und erfasste damit auch die Bergmessstation. Zu diesem Zeitpunkt wies die Wolke eine vertikale Mächtigkeit von etwa 6 km auf. Dieses Staubereignis dauerte bis gegen Mitternacht des 04.07. an.

Abb. 9.25 zeigt beginnend in der Nacht vom 03. auf den 04.07. in 3 verschiedenen Höhen Rückwärtstrajektorien. Deutlich zu erkennen ist, dass die Trajektorien, die den Gipfel des Mt.Cimone erreichten, etwa 3 Tage vorher in geringer Höhe über die Sahara streiften und es vermutlich dort zu einem Eintrag von Staub in diese Luftmasse kam.

Abb. 9.27 zeigt die während der gesamten Kampagne, beginnend vom 01.06., mit einem Partikelzähler gemessenen Partikelkonzentrationen mit einem Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$. Typischerweise betrug diese Partikelkonzentration außerhalb von Staubereignissen nicht mehr als etwa 1 Partikel/ cm^3 . Der Durchzug der Staubwolke am 03. und 04.07. ist anhand dieser Daten deutlich mit einer Maximalkonzentration von 3.2 Partikel/ cm^3 zu erkennen. Auch anhand

¹Vom Velis-LIDAR Instrument wurden im Juni 4 Staubwolken - allerdings oberhalb des Gipfels - während der Kampagne detektiert.

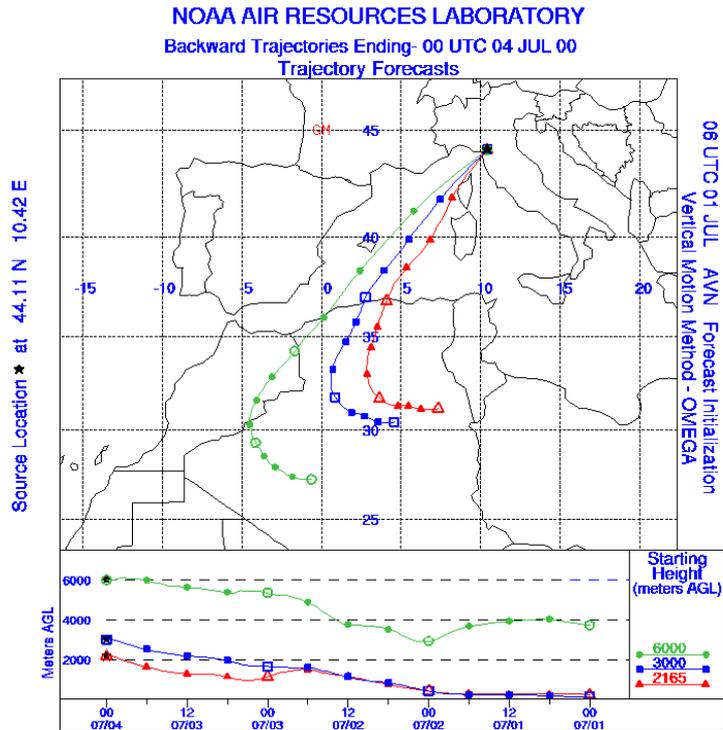


Abbildung 9.25: Mineralstaubeignis: Dargestellt sind 3-tägige Rückwärtstrajektorien, ausgehend vom Mt.Cimone. Luftmassen, die den Gipfel des Mt.Cimone erreichten, striften wenige Tage zuvor in geringer Höhe über die Sahara. [NOAA]

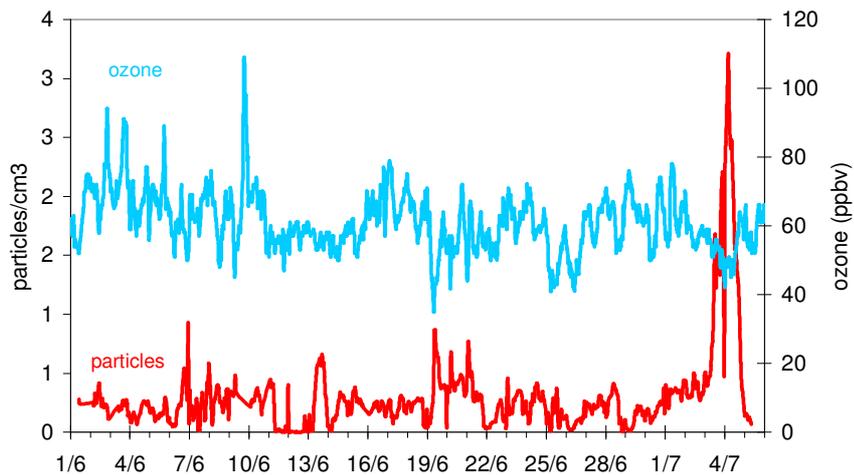


Abbildung 9.26: Partikelkonzentration (Durchmesser>1µm) sowie die O₃-Konzentration während der gesamten MINATROC Kampagne. Der Durchzug der Mineralstaubwolke am 03. und 04.07.00 ist anhand der erhöhten Partikel- und der verminderten O₃-Konzentrationen zu erkennen. [JRC, Ispra]

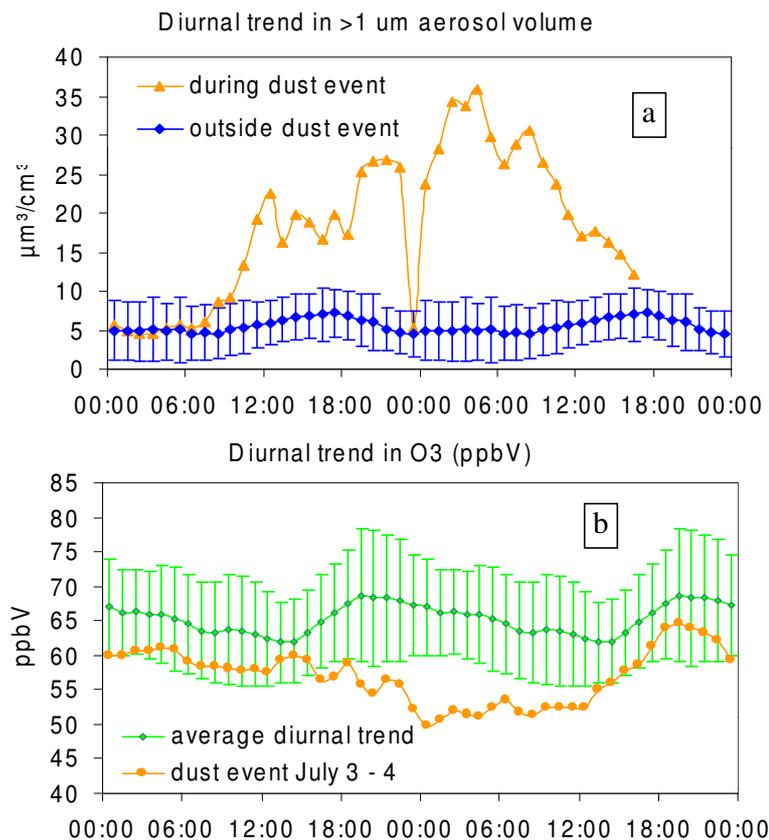


Abbildung 9.27: Typische Variation der Partikelkonzentration a) und der $[\text{O}_3]$ b), einmal ohne und einmal mit dem Einfluss von Mineralstaub. Die Zunahme der Partikelkonzentration mit einem Durchmesser über $1 \mu\text{m}$ sowie die Abnahme der $[\text{O}_3]$ ist in den beiden Teilen der Abbildung gut zu erkennen. [JRC, Ispra]

der $[\text{O}_3]$, die in der Abbildung ebenfalls dargestellt ist, ist ein deutlicher Einfluss von Mineralstaub zu erkennen, der zu einer Abnahme der Konzentration führt. In der Abb. 9.26 sind Tagesgänge der O_3 - und der Partikelkonzentration dargestellt, letztere nun in der Einheit $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$. Mit dieser Auftragung kann der Einfluss von Staub recht anschaulich dargestellt werden. Auch hier ist eine deutliche Zunahme der Partikelkonzentration und eine etwas weniger stark ausgeprägte Abnahme der $[\text{O}_3]$ zu sehen.

Die in dem Zeitraum des Staubereignisses gemessenen HO_2 - und RO_2 -Konzentrationen sind in der Abb. 9.28 dargestellt. Aufgetragen sind hier im unteren Teil der Abbildung die Volumenmischungsverhältnisse von HO_2 , RO_2 sowie die Summe beider. Ebenfalls dargestellt ist die OH -Produktionsrate. Mit einem Pfeil markiert ist der Zeitbereich des Staubereignisses, dessen „Maximum“ am 04.07 etwa gegen 4 Uhr morgens detektiert wurde. Am Vortag des Staubereignisses (02.07.) sowie am ersten Tag unter Staubeinfluss wurde eine gesamte Peroxiradikalkonzentration ($\text{HO}_2 + \text{RO}_2$) von etwa 40 ppt gemessen. Am 04.07. war die Staubkonzentration bereits etwas größer. An diesem Tag erreichte die $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ nur noch eine Maximalkonzentration von etwa 28 ppt und am darauffolgenden Tag noch etwa 26 ppt. In der bisherigen Diskussion wurde ein ganz wesentlicher Effekt von Staubwolken noch nicht angesprochen. Abgesehen von dem oben erwähnten, vermutlich relativ kleinen Effekt eines

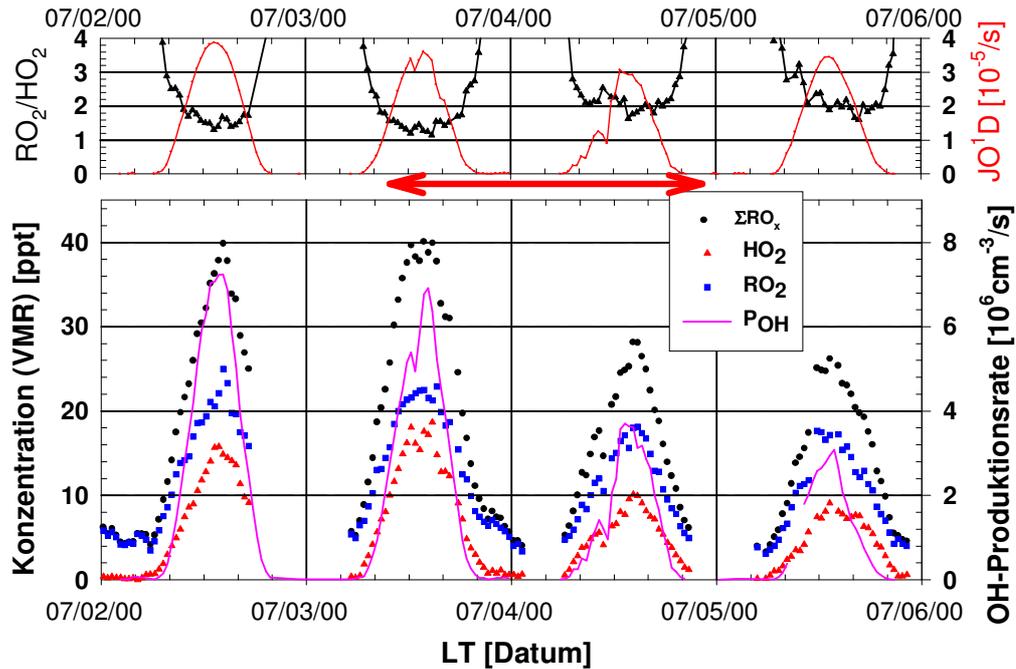


Abbildung 9.28: Mit RO_XMAS gemessene Konzentrationen von HO₂ (Dreiecke), RO₂ (Quadrate) und HO₂+RO₂ (Kreise), vor, während und nach dem Durchzug der Staubwolke. Ebenfalls dargestellt ist die Photolyserate J(O¹D) (oberer Abschnitt) und die OH-Produktionsrate (unten). Das Verhältnis von [RO₂]/[HO₂] ist ebenfalls aufgetragen. Der Zeitraum innerhalb der Staubwolke ist mit einem Pfeil markiert. Das „Maximum“ der Staubbichte wurde am 04.07. etwa gegen 4 Uhr morgens detektiert.

heterogenen Verlust am Staub, gibt es noch einen weiteren Effekt, der sich vermutlich wesentlich stärker auf die Peroxiradikalkonzentration auswirkt: durch die Streuung und Absorption von Sonnenlicht durch eine mehrere Kilometer hohe Staubwolke wird die solare Einstrahlung am Boden vermutlich reduziert. Dies sollte sich zum einen auf die O₃-Photolyserate und damit auch auf die OH-Produktionsrate auswirken, die ja die Hauptquelle der Peroxiradikale darstellt. Wie im oberen Teil der Abb. 9.28 zu sehen ist, nahm die O₃-Photolyserate während des Staubereignisses zum Teil deutlich ab. Insbesondere am Vormittag des 04.07., an dem die größte Staubbichte erreicht wurde, ist dieser Effekt deutlich zu sehen. Gegen Mittag des 04.07. betrug die Abnahme im Vergleich zum Vortag knapp 20%. Wie in der Abb. 9.26 bereits erörtert wurde, nahm die [O₃] in diesem Zeitbereich um ungefähr 10 ppb ab, was einer relativen Abnahme von ca. 20% entspricht. Zusammen sollte sich damit, bei einer bis dahin sich nur gering veränderten [H₂O], eine Änderung der OH-Produktionsrate von etwa 40% ergeben. Diese Änderung von etwa 40% ist in der Abb. 9.28 auch zu erkennen. Nach dem Staubereignis am 05.07. erreichte die Photolyserate ungefähr wieder die Werte, die sie bereits vor dem Durchzug der Staubwolke hatte. Aufgrund einer Halbierung der [H₂O] stagnierte das Maxima der OH-Produktionsrate aber bei seinem Vortageswert.

Im oberen Teil der Abb. 9.28 ist noch das Verhältnis von [RO₂]/[HO₂] aufgetragen. Vor dem Staubereignis betrug dieses gegen Mittag etwa 1–1.5. (Der „parabolische“ Verlauf dieses Verhältnisses wurde bereits in Kap. 9.1.4.4 erläutert.) Sowohl während als auch nach dem Staubereignis betrug das Verhältnis allerdings etwa 2 und wich damit bedeutend von den sonst in der Kampagne gemessenen Werten ab (siehe Abb. 9.18 in Kap. 9.1.4.4).

Wie auch an anderen Tagen ohne Staubeinfluss lag die [HO₂] nachts zwischen 1 ppt und der

Nachweisgrenze.

Die Interpretation dieser Daten ist allerdings nicht ohne weiteres durchführbar, da dazu eine Reihe von Faktoren berücksichtigt werden müssen. So ist z.B. die $[\text{HO}_2]$ von mindestens 3 Effekten abhängig: vom heterogenem Verlust am Staub, von der Änderung der Photolyserate durch den Staubeinfluss und von Änderungen weiterer Spurengaskonzentrationen, die evtl. selbst auch vom Staub beeinflusst wurden.

Unglücklicherweise musste die Gruppe des MPI-Mainz mit ihren Instrumenten zur Messung von u.a. NO , NO_2 , NO_Y bereits vorzeitig abreisen. Dies führte dazu, dass während des Staubeignisses keine $[\text{NO}_X]$ gemessen wurden. Aufgrund eines Stromausfalls auf dem ERS-2 Satelliten liegen leider auch keine Daten des GOME-Spektrometers vor, mit dessen Hilfe zumindest eine Abschätzung über die Größenordnung der $[\text{NO}_X]$ möglich gewesen wäre.

Aufgrund dieser unglücklichen Umstände ist es nicht möglich die Separation obiger Effekte und der Quantifizierung der einzelnen Prozesse anhand der oben beschriebenen Photostationären Gleichgewichtsabschätzung (siehe Kap. 9.1.4.4) vorzunehmen.

Aus diesem Grund wird nun versucht den Staubeinfluss, und insbesondere das auffällige Verhältnis $[\text{RO}_2]/[\text{HO}_2]$ von 2, mit einem Box-Modell zu analysieren. Dabei sollen wichtige Daten wie z.B. die $[\text{NO}_X]$ mit Hilfe eines globalen Modells abgeschätzt werden und im Box-Modell berücksichtigt werden.

9.2 Messungen auf der Zugspitze

Das RO_XMAS -Instrument wurde nicht nur während der oben beschriebenen MINATROC-Kampagne auf dem Mt.Cimone betrieben, sondern auch im Rahmen zweier weiterer Projekte auf der Zugspitze in den Monaten April und Mai 2001.

Aufgrund der Tatsache, dass diese Messungen erst vor weniger als einem Jahr stattfanden, sind zur Zeit noch eine ganze Reihe von Zusatzdaten wie z.B. Stickoxide, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe etc., die vom Umweltbundesamt gemessen wurden, noch nicht verfügbar. Ohne gleichzeitige Diskussion dieser Zusatzdaten ist eine Interpretation der Peroxiradikalkonzentrationen nicht sehr aussagekräftig. Insbesondere sind somit photochemische Gleichgewichtsabschätzungen, wie sie z.B. im Kap. 9.1.4.4 diskutiert wurden, nicht möglich. Aus diesem Grund werden im Folgenden lediglich einige der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen kurz vorgestellt, um aufzuzeigen, welche Themen und Fragestellungen in näherer Zukunft anhand dieser Daten erörtert werden können.

Wie auch die Messungen von OH und H_2SO_4 erfolgten die Messungen der Peroxiradikale auf dem Schneefernerhaus (2650 m ü NN), das sich etwa 310 m unterhalb des Zugspitzgipfels im Südhang des Zugspitzmassivs befindet. Für eine Beschreibung der Station sei daher auf das Kap. 8.1 verwiesen.

9.2.1 Messungen im Rahmen des Projekts SCAVEX

Ziel des Projekts SCAVEX (Schneefernerhaus Aerosol und Reaktiver Stickstoff Experiment), in dessen Rahmen auch Messungen von Peroxiradikalen mit RO_XMAS erfolgten, ist die verbesserte Charakterisierung von Spurenstoffen und atmosphärischen Prozessen in der freien Troposphäre, die bei der Klimamodellierung und in der Luftchemie bisher nur unzureichend berücksichtigt werden konnten. Im Rahmen von Messkampagnen auf dem Schneefernerhaus sollen dabei insbesondere 3 Teilzielen untersucht werden.

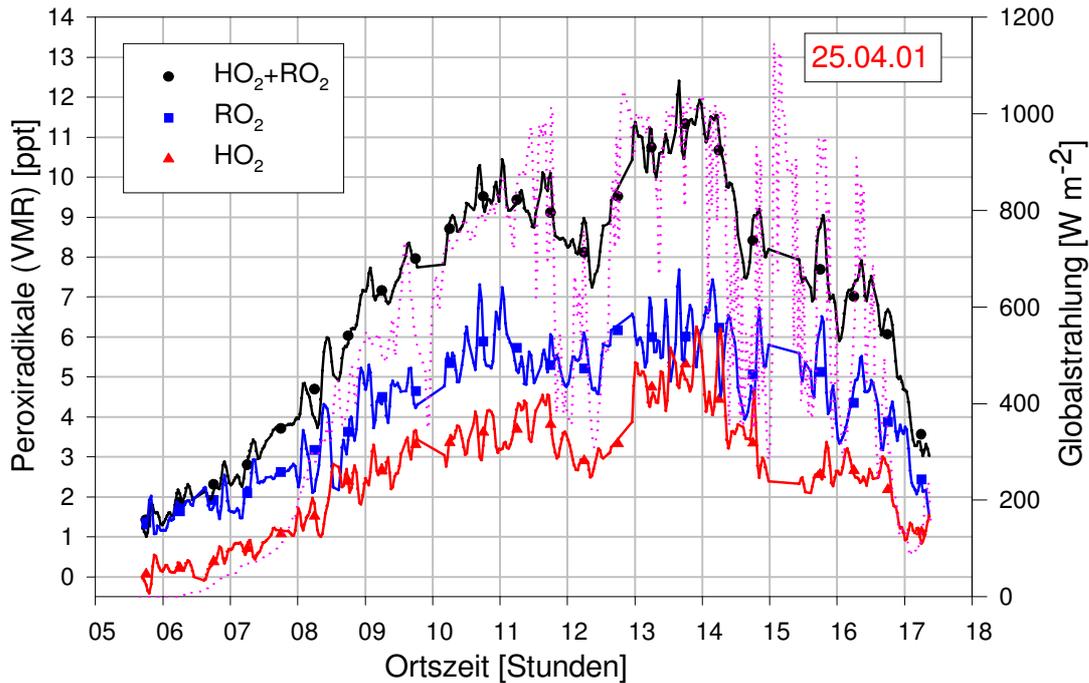


Abbildung 9.29: Peroxiradikalmessungen innerhalb des Projekts SCAVEX am Beispiel des 25.04.01, an dem auch ein Überflug der Falcon stattfand. Aufgetragen sind die Konzentrationen von HO₂, RO₂ und der Summe beider. In Ermangelung der Photolyserate $J(O^1D)$ ist die Globalstrahlung dünn gestrichelt eingezeichnet, um zumindest einen groben Eindruck über den Grad der Wolkenbedeckung vermitteln zu können.

- Die Charakterisierung des troposphärischen Aerosols im Hinblick auf organische Bestandteile und Entwicklung eines entsprechenden Instrumentariums.
- Die Untersuchung des Auswaschens von reaktivem Stickstoff in der Troposphäre zur Beurteilung der Wirkung anthropogener Stickoxide auf Chemie und Klima.
- Die Entwicklung und Anwendung von Verfahren zur statistischen Analyse der „Schneefernerhaus-Messdaten“.

Parallel zu den Messungen die im April 2001 auf dem Schneefernerhaus stattfanden, erfolgten bei einer Südfröhwetterlage auch Flugzeugmessungen, um den Schadstofftransport aus der Poebene über die Alpen bis hin zur Zugspitze charakterisieren zu können. Als ein Beispiel für einen dieser Messtage sind in der Abb. 9.29 die auf dem Schneefernerhaus gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen am 25.04.01 dargestellt. Aufgetragen sind sowohl die Halbstundenmittelwerte (Symbole) als auch die Minutenwerte (durchgezogene Kurve): HO₂ (Dreiecke), RO₂ (Quadrate) und HO₂+RO₂ (Kreise). Unglücklicherweise wurden an diesem Tag keine Photolyseraten gemessen. Daher ist die Berechnung der OH-Produktionsrate aus der O₃-Photolyse nicht möglich. Alternativ wurde daher die vom Deutschen Wetterdienst (DWD) gemessene Globalstrahlung in der Abb. eingezeichnet (gestrichelt). Dieser Sensor ist in einem anderen Wellenlängenbereich im Vergleich zu einem $J(O^1D)$ -Spektralradiometer sensitiv. Dennoch sollte die Globalstrahlung zumindest als grobes Maß für die solare Einstrahlung im UV verwendet werden können, wobei eine exakte Korrelation mit [HO₂+RO₂] nicht zu erwarten ist. Beginnend gegen 6 Uhr lag die [HO₂] im Bereich der Nachweisgrenze und stieg im Verlauf des Tages auf Werte von bis zu etwa 6 ppt an. Die [RO₂] betrug zu

Messbeginn dagegen 1–1.5 ppt und stieg im Laufe des Tages ebenfalls an und erreichte dabei Werte von etwas über 7 ppt. Die Summer beider Konzentrationen stieg bis etwa 11 Uhr auf bis zu etwa 10 ppt an. Gegen Mittag kam es aufgrund von Bewölkung zu einer Abnahme der solaren Strahlung und damit auch zu einer Abnahme der photochemisch gebildeten Radikale. Anschließend stieg die $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ wieder an und erreichte Maximalwerte im Bereich von etwa 12 ppt. Interessant ist das unterschiedliche Verhältnis $[\text{RO}_2]/[\text{HO}_2]$ vor und nach dem Wolkendurchzug. So ist zu erkennen, dass die $[\text{RO}_2]$ fast während des ganzen Tages deutlich über der $[\text{HO}_2]$ liegt, mit Ausnahme des Zeitraums zwischen etwa 13–15 Uhr. Dies könnte z.B. ein Hinweis auf ein Luftmassenwechsel sein. Weiterführende Interpretationen sind aber erst unter Einbeziehung von Zusatzdaten, die wie bereits erwähnt noch ausstehen, möglich.

9.2.2 Möglichkeit zur Untersuchung der Nachtchemie und deren Radikale

Im Anschluss an die erste Feldmesskampagne des Projekts SCAVEX erfolgten weitere Peroxiradikalmessungen im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit dem Institut für Umweltphysik in Heidelberg (IUP). Ziel dieses aus Eigenmitteln und Mitteln des BMBF finanzierten Projekts ist die Untersuchung der Nachtchemie und Einbeziehung der dabei wichtigen Radikale. Wie im Kap. 2.3 erläutert wurde, zählt dazu insbesondere das NO_3 -Radikal.

In Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Mathematik wurde zur Messung des NO_3 -Radikals ein auf dem Schneefernerhaus installiertes DOAS-Instrument [Pla79] vom IUP benutzt. Der Lichtweg mit einer Länge von ungefähr 2 km war so justiert, dass er den Gletscher und das daran angrenzende Tal überquerte und von einem Retro an einem südlich gelegenen Kamm reflektiert wurde. Als Spektrograph wurde eine sogenannte „Schlitzscheibenmaschine“ verwendet.

Leider stehen auch diese Daten zur Zeit noch nicht zur Verfügung. Daher erfolgt an dieser Stelle, so wie im vorangehenden Abschnitt, die Darstellung der Peroxiradikalmessungen und eine erste Diskussion - so weit sie ohne weitere Daten überhaupt möglich ist.

Aufgrund von technischen Schwierigkeiten konnten die Messungen des NO_3 -Radikals mit dem DOAS-Instrument erst ab dem 29.05.01 automatisiert erfolgen. Bereits am 31.05. musste allerdings das RO_XMAS abgebaut werden. Eine Verlängerung der Messzeit um wenige Tage wäre zwar möglich gewesen, doch das Wetter hatte sich derart verschlechtert, dass es bereits in den frühen Morgenstunden des 31.05. zu starkem Nebel und Schneefällen kam. Bis in die ersten Juni-Tage hinein änderte sich diese Wetterlage auch nicht mehr.

Daher steht nun zur Untersuchung der Nachtchemie nur dieser kurze Zeitraum zur Verfügung, in dem gemeinsame Messungen der Radikale NO_3 , HO_2 und RO_2 erfolgten. Weitere nächtliche Messungen von HO_2 und RO_2 aber ohne NO_3 konnten im April und Mai an einer Reihe von Tagen, die hier aber nicht weiter erwähnt werden, durchgeführt werden. Umgekehrt erfolgten weitere NO_3 -Messungen auch nach dem Abbau des RO_XMAS : Bis zum 01.06. betreute Messungen und anschließend bis etwa zum 10.06. unbetreute, deren Qualität allerdings erst noch überprüft werden müsste.

Die gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen sind in der Abb. 9.30 für den bereits oben erläuterten Zeitraum vom 29.-31.05.01 aufgetragen: HO_2 (Dreiecke), RO_2 (Quadrate) und $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ (Kreise). Der Übersichtlichkeit halber wurden dazu nur die Halbstundenmittelwerte benutzt. Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate (durchgezogene Kurve). Die dazu nötige O_3 -Photolyserate wurde, im Gegensatz zu den OH und H_2SO_4 -Messungen im Oktober 2001 (siehe Kap. 8.2.3), direkt am Schneefernerhaus vorgenommen. Zu beachten ist

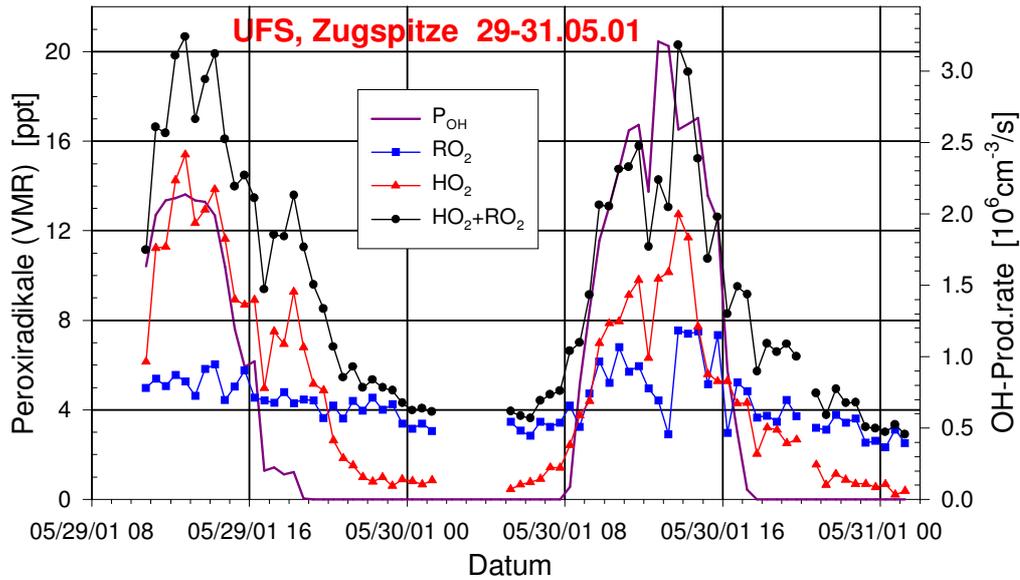


Abbildung 9.30: Peroxiradikalmessungen zur Untersuchung der Nachtchemie. Aufgetragen sind die gemessenen Konzentrationen von HO₂, RO₂ sowie der Summe beider HO₂+RO₂ im Zeitraum in dem auch Messungen des NO₃-Radikals mit einem DOAS-Instrument erfolgten.

hier, dass die Messungen erst gegen 10 Uhr am 29.05. begannen. Zwischen etwa 1:30 und 5:00 am 30.05. erfolgten diverse diagnostische Untersuchungen. Dabei wurde u.a. auch eine prinzipiell mögliche Querempfindlichkeit von PAN untersucht (siehe Kap. 6.2).

Während des Tages erreichte die [HO₂+RO₂] Maximalwerte an beiden Tagen im Bereich von etwa 20 ppt und fiel nachts auf Werte zwischen 3–4 ppt ab. Auffällig ist, dass die [HO₂+RO₂] am 29.05. etwas höher ist als am 30.05., obwohl die OH-Produktionsrate am 30.05. etwas höher ist. Im Zeitverlauf der [HO₂] ist eine im Prinzip ähnliche Entwicklung zu sehen. Am 29. werden Konzentrationen von bis zu 14–15 ppt erreicht, die nachts auf Werte zwischen 0–1 ppt abfallen. Am 30.05. steigt die [HO₂] an, aber erreicht nicht mehr die Maximalwerte des Vortags. Gegen Abend fällt sie erneut wieder ab. Dagegen weist die [RO₂] einen sehr interessanten Verlauf auf. Am 29.05. liegt die Konzentration bei Messbeginn bei knapp über 5 ppt. Im Laufe des Tages wächst sie nur unwesentlich auf maximal 6 ppt an, und weist damit fast gar keinen Tagesgang auf. Gegen Abend fällt sie langsam ab. Dieser Abfall der Konzentration scheint sich bis in den Morgen des 30.05. relativ konstant fortzusetzen. Am 30.05. ist dann ein zwar deutlich stärker ausgeprägter, aber im Vergleich zur [HO₂] relativ schwacher Anstieg während des Tages auf bis zu knapp 8 ppt zu erkennen. Das Verhältnis [RO₂]/[HO₂] weist am 29.05. ungewöhnlich niedrige Werte auf. Gegen Mittag beträgt dieser Wert nur etwa 0.4. Am 30.05. nimmt dieses Verhältnis etwas größere Werte zwischen etwa 0.6–0.8 an und nähert sich damit den Werten, die während der MINATROC-Kampagne auf dem Mt.Cimone gemessen wurden (0.8–2) (siehe Kap. 9.1.4.3, 9.1.4.4 und 9.1.4.7).

Leider kann eine weiterführende Diskussion sowie insbesondere die Rolle des RO₂ aufgrund der noch ausstehenden Zusatzdaten an dieser Stelle nicht vorgenommen werden.

Ein Ausschnitt der in der Abb. 9.30 gezeigten Peroxiradikalkonzentrationen ist in der Abb. 9.31 dargestellt. Beginnend am 29.05. um 20 Uhr sind die Konzentrationen von HO₂, RO₂ und

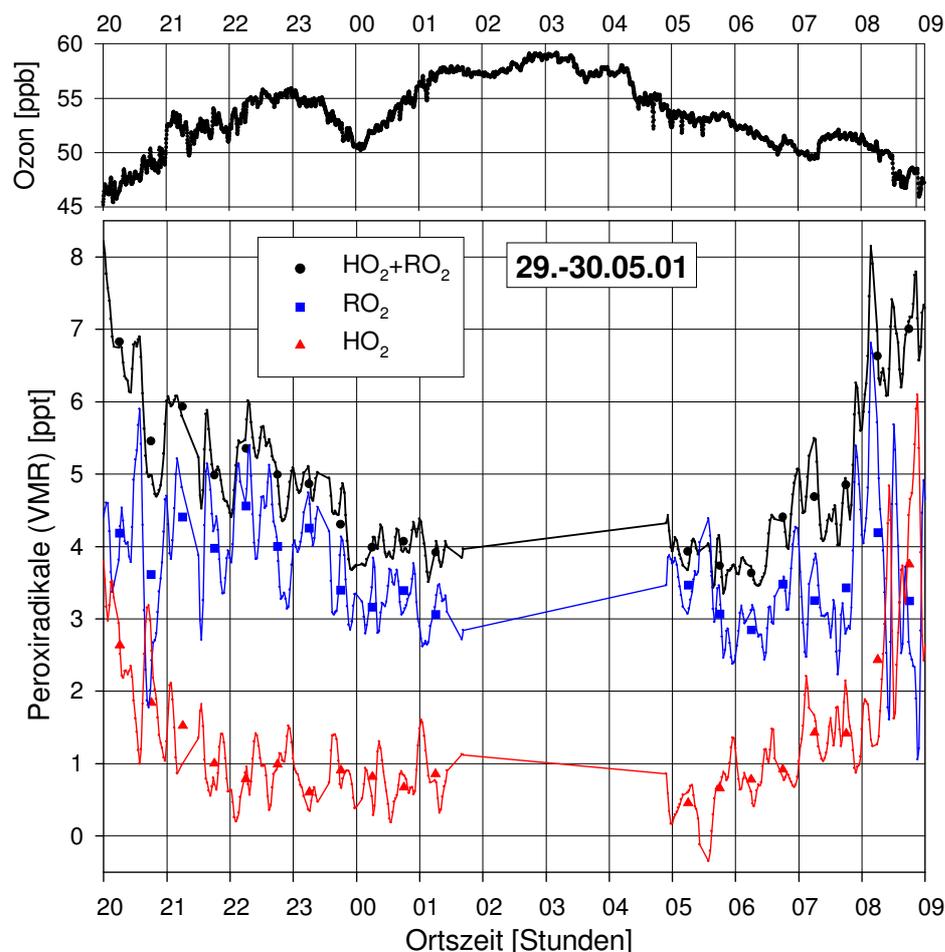


Abbildung 9.31: Peroxiradikalmessungen in der Nacht vom 29. auf den 30.05.01. Aufgetragen sind sowohl die Minutenwerte als auch die Halbstundenmittelwerte der gemessenen Konzentrationen von HO_2 , RO_2 und HO_2+RO_2 . Oben dargestellt die $[\text{O}_3]$.

HO_2+RO_2 während der Nacht bis zum 30.05. 9 Uhr aufgetragen. Neben den Halbstundenmittelwerten sind auch die 1-Minutenwerte als dünne Linien in dieser Abbildung eingezeichnet. Wie bereits erwähnt erfolgten diagnostische Untersuchungen zwischen etwa 1:30 und 5 Uhr. In dieser Nacht fiel die $[\text{HO}_2]$ zunächst nicht ganz auf null ab, sondern stagnierte bei etwa 0.8 ppt bis zum Beginn dieser Datenlücke um 1:30. Um 5 Uhr morgens lagen die Konzentrationen bei etwa 0.5 ppt und damit auch im Bereich der Nachweisgrenze. Die $[\text{RO}_2]$ weist bis etwa Mitternacht einen leichten Abfall auf und scheint dann auf einer Konzentration von etwa 3 ppt zu stagnieren. Erst kurz von 8 Uhr morgens stieg sie wieder an, während die $[\text{HO}_2]$ bereits 2 Stunden früher angestiegen war.

Im oberen Abschnitt der Abb. 9.31 ist der Zeitverlauf der $[\text{O}_3]$ aufgetragen. In dieser Nacht lagen die Konzentrationen zwischen etwa 45–60 ppb. Weitere Interpretationen wie auch eine Abschätzung der NO_3 -Produktionsrate sind auch hier wieder aufgrund der noch ausstehenden Daten wie z.B. NO_2 und NO_3 an dieser Stelle nicht möglich.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorgelegten Arbeit wurden Feldmessungen atmosphärischer OH-, HO₂- und RO₂-Radikale sowie gasförmiger H₂SO₄, die beim Abbau von Schadstoffen bzw. bei der Partikelbildung in der Atmosphäre eine zentrale Rolle spielen, im Rahmen mehrerer Kampagnen durchgeführt. Für die Messungen von HO₂ und RO₂ wurde das in unserer Gruppe erst kürzlich neu entwickelte, erweiterte CIMS-Instrument RO_XMAS verwendet. Dieses - aufgrund seiner hohen Zeitauflösung von etwa 1 Minute, der Nachweisgrenze von unter 1 ppt sowie der Möglichkeit zwischen HO₂ und RO₂ zu unterscheiden - in seiner Form bisher einzigartige Instrument basiert auf der chemischen Konversion und Verstärkung der Peroxiradikale in H₂SO₄, die durch Reaktionen mit NO und SO₂ erfolgt. Dabei beruht die Unterscheidung zwischen HO₂ und RO₂ auf der Verdünnung der atmosphärischen Probenluft mit einem Puffergas (O₂ bzw. N₂), das den O₂-Anteil im Strömungsrohrreaktor des Instruments stark erhöht bzw. verkleinert. Auf diese Weise wird die Konversionseffizienz von RO₂ in HO₂ erhöht bzw. verringert. Anschließend erfolgt der Nachweis der gebildeten H₂SO₄ über die Ionenmolekülreaktionsmassenspektrometrie (IMR-MS).

In dieser Arbeit wurde das RO_XMAS-Instrument zunächst so automatisiert, dass auch Langzeitmessungen über einen Zeitraum von mehreren Wochen in einem vollautomatisierten Modus durchgeführt werden konnten. Dazu wurde das Instrument mit einer Reihe von pneumatischen Ventilen ausgestattet, um den Wechsel zwischen den einzelnen Betriebsmodi des Instruments, der bisher etwa alle Minute durch manuelle Betätigung von Ventilen erfolgte, automatisiert durchführen zu können. Von besonderem Interesse war dabei auch die Kopplung zwischen dem Massenspektrometer und dem Strömungsrohrreaktor.

Zur Auswertung der Rohdaten, die bisher aus vielen personalintensiven Einzelschritten bestand, wurden rechnergestützte Routinen entwickelt, um die gemessenen Daten weitgehend automatisiert analysieren zu können. Auf diese Weise wurden über 200000 Spektren und knapp 100 Millionen Einzeldaten ausgewertet, die in atmosphärischen Messungen während mehrerer Feldmesskampagnen aufgezeichnet wurden.

Desweiteren wurde das Instrument an die auf Feldmesskampagnen gegebenen Bedingungen adaptiert. Dazu zählen u.a. die Konstruktion eines Gebläseeinlasssystems zur Minimierung von Radikalverlusten an Wänden sowie einer Abgasreinigungsanlage. Aufgrund des sehr hohen Schadstoffanteils im Abgas des Instruments galt letzterer ein besonderes Interesse.

Für die Messungen der H₂SO₄ und des OH-Radikals wurde die Tatsache ausgenutzt, dass die Messung der Peroxiradikale mit RO_XMAS letztendlich auf der Messung von H₂SO₄ basiert. In Anlehnung an diese Technologie und unter Steigerung der Empfindlichkeit um etwa

2 Größenordnungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Instrument - genannt ULTRACIMS - entwickelt, mit dem es möglich ist, beide Substanzen zeitaufgelöst in Konzentrationen im unteren „ppq-Bereich“ (Volumenmischungsverhältnis 10^{-15}) zu messen. Dabei erfolgte die simultane Messung von OH durch Titration mit isotopisch markiertem $^{34}\text{SO}_2$ zu $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$, die aufgrund ihrer höheren Masse von der atmosphärischen getrennt gemessen werden kann. Dieses in der Literatur bereits beschriebene Messprinzip [Eis93a, Ber00] wurde in einigen entscheidenden Punkten verbessert, zu denen das Einlasssystem, die verwendete Ionenchemie und die Kalibration des Instruments zählen.

Insbesondere für diagnostische Untersuchungen, die zu einer weiterführenden Charakterisierung des Instruments beitragen, ist eine Kalibrationsquelle notwendig. Basierend auf dem Prinzip der Wasserdampfphotolyse und der Ozonaktinometrie wurde für das RO_XMAS -Instrument bereits schon früher eine Kalibrationsquelle entwickelt und verwendet [Asc94, Han99].

In dieser Arbeit wurde nun eine weitere, und in einigen wesentlichen Punkten verbesserte Kalibrationsquelle aufgebaut, um definierte Konzentrationen von OH, HO_2 , RO_2 und H_2SO_4 in den für jedes Instrument jeweils „sinnvollen“ Konzentrationsbereichen erzeugen zu können. Im Gegensatz zu der bisher benutzten basiert diese Quelle auf der Messung des absoluten Photonenflusses mittels einer kalibrierten Photodiode. Neben einer höheren Genauigkeit ist damit die Möglichkeit verbunden, Kalibrationen auch bei atmosphärischen Wasserdampfkonzentrationen durchführen zu können. Eine Wasserdampfabhängigkeit beider Instrumente konnte damit selbst bei sehr hohen atmosphärischen Feuchten im Rahmen der Messfehler ausgeschlossen werden.

Kalibrationen und diagnostische Messungen erfolgten mit beiden Kalibrationsquellen sowohl im Labor als auch auf den jeweiligen Feldmesskampagnen. Erst durch die stabilere und genauer quantifizierbare Radikalproduktion dieser neuen Kalibrationsquelle ermöglicht, konnte beim ersten Einsatz des RO_XMAS in einer Feldmesskampagne eine mögliche Temperaturabhängigkeit des in der Kalibration bestimmten Eichfaktors beobachtet werden. Als Auslöser dieses Effekts werden Verunreinigungen in der Kalibrationsluft vermutet.

Eines der zentralen Ziele der diagnostischen Messungen war es, beide Instrumente auf mögliche Querempfindlichkeiten hin zu untersuchen und diese gegebenenfalls zu charakterisieren. So konnte z.B. eine leichte Querempfindlichkeit des RO_XMAS detektiert werden, die mit Ausgasungsprozessen aus Teflonleitungen zusammenhängt. Nach der Entfernung jeglichen Teflonmaterials aus dem Instrument wurde diese Querempfindlichkeit nicht mehr beobachtet.

Feldmesskampagnen mit beiden Instrumenten fanden auf 2 europäischen Bergmessstationen statt. Der erste Feldeinsatz des RO_XMAS erfolgte auf dem Mt.Cimone (2165 m ü NN, Italien) im Rahmen des EU-Projekts MINATROC (Mineral Dust and Tropospheric Chemistry). An über 20 Messtagen erfolgten atmosphärische selektive Messungen von HO_2 und RO_2 vorwiegend in relativ unbelasteten Luftmassen, die sich u.a. durch geringe NO-Konzentrationen von meist unter 50 ppt auszeichneten. Anhand einer Vielzahl von Zusatzdaten, wie Aerosol und Spurengasen, die von am MINATROC-Projekt beteiligten Partnern gemessen wurden, konnte geschlossen werden, dass der Messort vorwiegend von photochemisch gealterten Luftmassen mit einem relativ kleinen Grad an lokaler Verschmutzung erreicht wurde.

Die gemessenen Konzentrationen von HO_2 und RO_2 erreichten tagsüber Werte von etwa $5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-3}$. Das Verhältnis RO_2 zu HO_2 nahm dabei Werte zwischen 0.8 und 2 an. Nachts dagegen lag die Konzentration von HO_2 meist unter $2 \cdot 10^7 \text{cm}^{-3}$, während die RO_2 -Konzentration Werte im Bereich von etwa $4\text{--}12 \cdot 10^7 \text{cm}^{-3}$ erreichte.

Obiges Bild von weitgehend unbelasteten Luftmassen wurde auch durch die Analyse von Korrelationsstudien aus der O₃-Photolyserate und der Summe der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen ([HO₂+RO₂]) bestätigt. Unter einer nachweislich niedrigen NO-Konzentration von unter 50 ppt wurde aus diesen Graphen die effektive Radikalselbstreaktionsgeschwindigkeit k'_{exp} abgeleitet. Diese kann auch auf einem anderen Weg berechnet werden, der sich aus der Wichtung der Anteile von HO₂ und RO₂ mit den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Radikalverlustprozesse ergibt. Basierend auf den selektiven Messungen von HO₂ und RO₂ konnte dieser Wert k'_{theo} erstmals über einen längeren Zeitraum anhand der gemessenen Konzentrationsverhältnisse von RO₂/HO₂ exakt berechnet und mit dem gemessenen Wert k'_{exp} verglichen werden. Bisherige Studien, die in diesem Fall von einem geschätzten RO₂/HO₂-Verhältnis ausgehen mussten, wiesen bereits auf Unstimmigkeiten zwischen beiden Werten hin [Pen97, Mon98, Zan99, Mon00] und favorisierten als Ursache eine Radikalunterschätzung der verwendeten Messmethode [Mon00]. Auch in dieser Arbeit konnte die Diskrepanz beobachtet werden. Als Ursache wurde hier jedoch u.a. eine Unterschätzung der einzelnen Radikalverlustgeschwindigkeiten vermutet.

Nach Einbruch der Dunkelheit sollte die Peroxiradikalkonzentration in einer unbelasteten Atmosphäre mit niedrigen NO-Konzentrationen entsprechend der Radikalselbstreaktionsgeschwindigkeiten abfallen [Mon96]. Dieser nächtliche Abfall, der leicht mit einer Simulationsrechnung nachvollziehbar ist, wurde nun erstmals selektiv für HO₂ und RO₂ mit einem Instrument und damit verbunden mit einem kleinen systematischen Fehler mit hoher Zeitauflösung bestätigt [Han02b].

Die gemessenen Radikalkonzentrationen wurden mit einer einfachen photostationären Gleichgewichtsabschätzung verglichen [Han02a]. In einem Zeitraum der Kampagne mit unbelasteten und zum Teil aus der freien Troposphäre stammenden Luftmassen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Abschätzung und Messung festgestellt werden. Insbesondere das bereits oben erwähnte Verhältnis RO₂/HO₂, das in der Kampagne Werte zwischen etwa 0.8 und 2 erreichte, wurde dabei von der Abschätzung gut reproduziert.

Parallel zu den selektiven Peroxiradikalmessungen des RO_XMAS erfolgten Peroxiradikalmessungen der PERCA-Box des MPI für Chemie in Mainz, die in früheren Messungen eine gute Übereinstimmung mit der MIESR-Methode aufwies [VT02a]. Damit bot sich die Möglichkeit eines informellen Vergleichs beider Techniken an. Im Zeitraum mit relativ unbelasteten Luftmassen wurde eine gute Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten $r^2 = 0.84$ und einer Steigung von $m = 1.06$ festgestellt. Allerdings wurden auch an diesen Tagen kurzzeitige Einbrüche der Peroxiradikalkonzentration von etwa 10 ppt von der PERCA-Box gemessen, die zu einer offensichtlichen Diskrepanz zwischen den vom RO_XMAS gemessenen Konzentrationen, der berechneten Produktionsrate des OH-Radikals und der Gleichgewichtsabschätzung führten. Dagegen wiesen die vom RO_XMAS gemessenen Konzentrationen eine deutlich bessere Korrelation sowohl zu der OH-Produktionsrate als auch zu der Gleichgewichtsabschätzung auf. In stärker belasteten Luftmassen wurden dagegen Abweichungen der Steigung der Regressionsgerade von 0.6–1.8 beobachtet.

Erste selektive Peroxiradikalmessungen wurden vor, während und nach dem Durchzug einer Mineralstaubwolke durchgeführt. Leider ist die Interpretation dieser Daten aufgrund von fehlenden Zusatzdaten wie z.B. NO und NO₂ erschwert, weshalb an dieser Stelle lediglich festgestellt werden konnte, dass das Verhältnis RO₂/HO₂ zum Zeitpunkt der maximalen Staubkonzentrationen „leicht erhöhte“ Werte aufwies.

Weitere Messungen mit RO_XMAS erfolgten im Rahmen von zwei weiteren Projekten,

die auf der Zugspitze durchgeführt wurden. Eines der dabei verfolgten Ziele galt der Untersuchung der Nachtchemie und deren Radikale. Simultane Messungen von HO_2 , RO_2 und des NO_3 -Radikals wurden in Zusammenarbeit mit dem IUP in Heidelberg durchgeführt. An einem dieser Messtage wurde ein auffällig kleines Verhältnis von RO_2/HO_2 von etwa 0.4 beobachtet. Aufgrund von zur Zeit noch nicht vorliegenden Daten konnten allerdings weitergehende Interpretationen noch nicht erfolgen.

Erste simultane Messungen unserer Gruppe des OH-Radikals und der gasförmigen H_2SO_4 erfolgten ebenfalls auf der Zugspitze im Rahmen eines Promotionsstipendiums aus Mitteln des BMBF. Exemplarisch wurden in dieser Arbeit 2 Messtage herausgegriffen und diskutiert. Wie Analysen von Zusatzdaten zeigten, stammten die Luftmassen an einem der Messtage vorwiegend aus der freien Troposphäre, während am anderen Tag zwar ebenfalls weitgehend unbelastete, aber eher grenschicht-beeinflusste Luftmassen den Messort erreichten. Ein Messtag zeichnete sich durch den Durchzug mehrerer Wolkenfelder und der andere durch einen weitgehend wolkenfreien Verlauf aus. Die gemessenen Konzentrationen des OH-Radikals erreichten Maximalwerte von etwa $6\text{--}8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und weisen eine gute Korrelation zur berechneten OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse auf.

Einen etwas schwächer ausgeprägten Tagesgang, als er bei der Konzentration des OH-Radikals beobachtet wurde, wies die Konzentration der H_2SO_4 auf und deutete damit auf ihre vorwiegend photochemische Bildung hin, in der das OH-Radikal eine wichtige Rolle spielt. Anhand von SO_2 -Messungen, die mit einer weiteren CIMS-Sonde erfolgten, konnte somit die Produktionsrate der gasförmigen H_2SO_4 berechnet werden.

Die vom IWC in München gemessene Aerosolgrößenverteilung gestattete es, die Verlustrate erster Ordnung der gasförmigen H_2SO_4 am Aerosol mit der Fuchs-und-Sutugin-Parametrisierung zu berechnen [Fuc70, Sei98a]. Als Annahme wurde hierbei ein Aufnahmekoeffizient α am Aerosol von 1 verwendet. Daraus wurde die Lebensdauer der H_2SO_4 , die Werte zwischen etwa 6 und 50 Minuten annahm, für beide Messtage bestimmt.

Damit eröffnete sich die Möglichkeit, die Konzentration der gasförmigen H_2SO_4 über einen Gleichgewichtsansatz aus der Produktions- und Verlustrate zu berechnen. Es konnte nun gezeigt werden, dass die so berechnete Konzentration der H_2SO_4 eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit der gemessenen H_2SO_4 -Konzentration aufweist, die an beiden Tagen Maximalwerte im Bereich von etwa $1\text{--}2.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ erreichte. Damit konnte unter sehr niedrigen SO_2 -Konzentrationen von etwa 10 ppt unseres Wissens nach zum ersten Mal bestätigt werden, dass die Bildungs- und Verlustprozesse der gasförmigen H_2SO_4 anhand dieser recht einfachen kinetischen Abschätzung auch in der freien Troposphäre unter diesen „sehr sauberen“ Bedingungen relativ gut verstanden sind.

Bedingt durch den Umstand, dass einige zusätzliche Messdaten anderer Gruppen zur Zeit noch nicht vorliegen, konnten noch nicht alle in dieser Arbeit gemessenen Daten in einer weiterführenden Diskussion interpretiert werden. Wie im Folgenden kurz aufgezeigt wird, sind im Zuge dieser Analysen weitere Abschätzungen und auch Modellierungen geplant:

- Weitere Untersuchungen des photostationären Gleichgewichts und der Netto-O₃-Produktionsrate insbesondere auch von Daten, die in dieser Arbeit nicht gezeigt wurden. Darüberhinaus sind auch Box-Modellierungen der Radikalchemie geplant, die auf einer reduzierten Version des Master Chemical Mechanism ähnlich wie in [Car99] basieren.
- Die Untersuchung des Einflusses von Mineralstaub auf photochemische Zyklen sowie der Versuch der Quantifizierung der einzelnen Prozesse. Die zur Modellierung notwendigen Parameter, die auf dem Mt.Cimone während des Durchzugs der Staubwolke nicht gemessen wurden, sollen anhand eines globalen Modells abgeschätzt werden. Der Einfluss heterogener Prozesse wird dabei ebenfalls mit dem oben erwähnten Box-Modell analysiert.
- Anhand der auf der Zugspitze gemessenen Daten, zu denen vor allem die Radikale HO₂, RO₂ und NO₃ zählen, sollen weitere Untersuchungen von Prozessen erfolgen, die in der Nachtchemie eine wichtige Rolle spielen.

Ein weiterer Schwerpunkt der geplanten Aktivitäten betrifft die Weiterentwicklung der Messinstrumente RO_XMAS und ULTRACIMS sowie der Kalibrationsquelle, die für diagnostische Untersuchungen und Kalibrationen beider Instrumente eingesetzt wurde. Dazu gehören auch weitere diagnostische Untersuchungen beider Instrumente:

- Die Modifizierung des ULTRACIMS mit dem Ziel einer Nachweisgrenze im „sub-ppq“-Bereich (Volumenmischungsverhältnis $< 10^{-15}$), um insbesondere auch nachts in „sauberen“ Luftmassen Quellen von H₂SO₄ untersuchen zu können.
- Die Verifizierung, dass oben beschriebene Temperaturabhängigkeit des in der Kalibration bestimmten Eichfaktors durch Reaktionen mit Verunreinigungen hervorgerufen wird und nicht mit einer Temperaturabhängigkeit der chemischen Konversion und Verstärkung des RO_XMAS-Instruments zusammenhängt. Geplant ist dazu die Durchführung weiterer Kalibrationen unter Verwendung eines „Nullluftgenerators“ mit angeschlossenem Katalysator, um hochreine Kalibrationsluft mit einem Kohlenwasserstoffanteil von garantiert unter 1 ppb erzeugen zu können.
- Obwohl eine Wasserdampfabhängigkeit des RO_XMAS in dieser Arbeit bei einem typischen Verstärkungsfaktor von etwa 14 ausgeschlossen werden konnte, sind diagnostische Untersuchungen mit einem der PERCA-Box ähnlich hohem Verstärkungsfaktor von etwa 200 geplant, um sowohl Hinweise auf den Mechanismus der Wasserdampfabhängigkeit der PERCA-Box zu bekommen als auch auszuschließen, dass der bei der RO_XMAS-Methode verwendete Verstärkungsmechanismus unter diesen Bedingungen eine Wasserdampfabhängigkeit aufweisen könnte.
- Eine weitere instrumentelle Verbesserung betrifft die verwendete Kalibrationsquelle. Durch einen etwas vergrößerten optischen Aufbau sollte es möglich sein, die Kalibration von OH und H₂SO₄ bei einem laminaren Geschwindigkeitsprofil durchführen zu können, um die absolute Genauigkeit der Messungen auf Werte unterhalb von $\pm 30\%$ zu verbessern.

- Interessant wäre auch die Steigerung der Selektivität des RO_XMAS-Instruments. Dies könnte besonders bei z.B. Alkenen oder Terpenen von großem Interesse sein, deren Peroxiradikale im Strömungsrohrreaktor in der Reaktion mit NO RO bilden. Dieses zerfällt aber sehr schnell unter HO₂-Bildung auch bei niedrigen O₂-Anteilen und verschlechtert damit die Unterscheidung von HO₂ und RO₂. Eine mögliche, aber technisch nicht ohne weiteres realisierbare Option könnte evtl. die Verwendung von O₃ statt NO darstellen [Mih02].
- Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit könnte sich aus der Kopplung des RO_XMAS mit einem modifizierten Strömungsrohrreaktor ergeben, um auch andere Radikale wie z.B. BrO zu messen. Um BrO zu messen, könnte z.B. die chemische Konversion und Verstärkung durch Reaktionen mit DMS und O₃ erfolgen [Rei01].

Doch nicht nur Modellierungen und instrumentelle Modifikationen sind geplant, sondern auch weitere Messungen. So ist z.B. der Einsatz von ULTRACIMS und RO_XMAS für Messungen von OH, HO₂, RO₂ und H₂SO₄ auf dem Hohenpeißenberg für den Herbst 2002 vorgesehen. Dabei sollen auch Vergleichsmessungen von OH und H₂SO₄ mit dem AP/CIMS-Instrument der Gruppe Berresheim durchgeführt werden.

Weitere interessante Fragestellungen, die mit dieser Instrumentierung untersucht werden könnten, betreffen die Radikalchemie insbesondere in der planetaren Grenzschicht und der oberen Troposphäre. Gerade letztere ist auch ein Untersuchungsschwerpunkt des Projekts CONTRACE, in dem u.a. auch das RO_XMAS für flugzeuggetragene Einsätze eingeplant ist. Doch auch die Tropen und Subtropen stellen für Untersuchungen der Radikalchemie interessante Ziele dar [Den02].

Anhang A

Programme zur Automatisierung des RO_XMAS

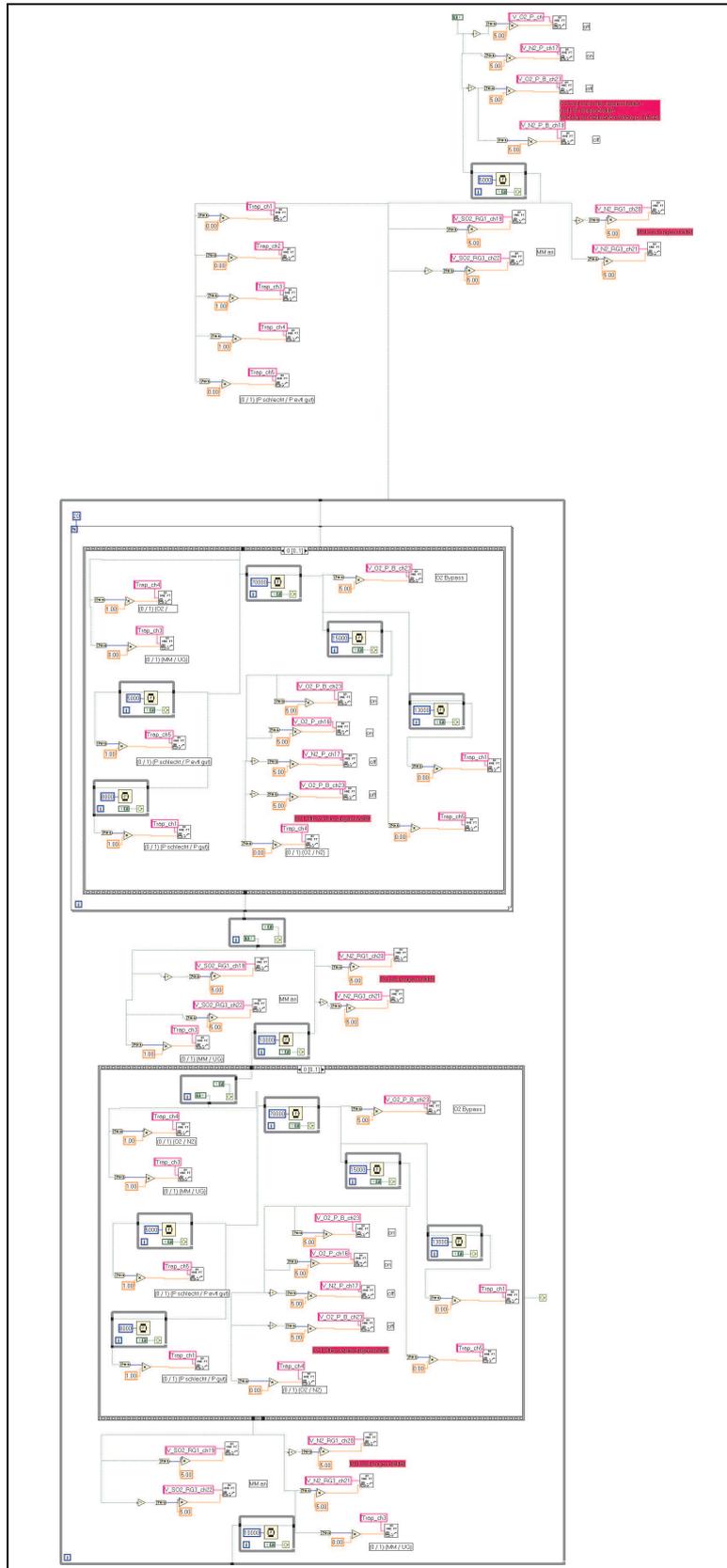


Abbildung A.1: Gesamtansicht des auf Labview basierenden Programms zur Automatisierung des RO_XMAS-Instruments.

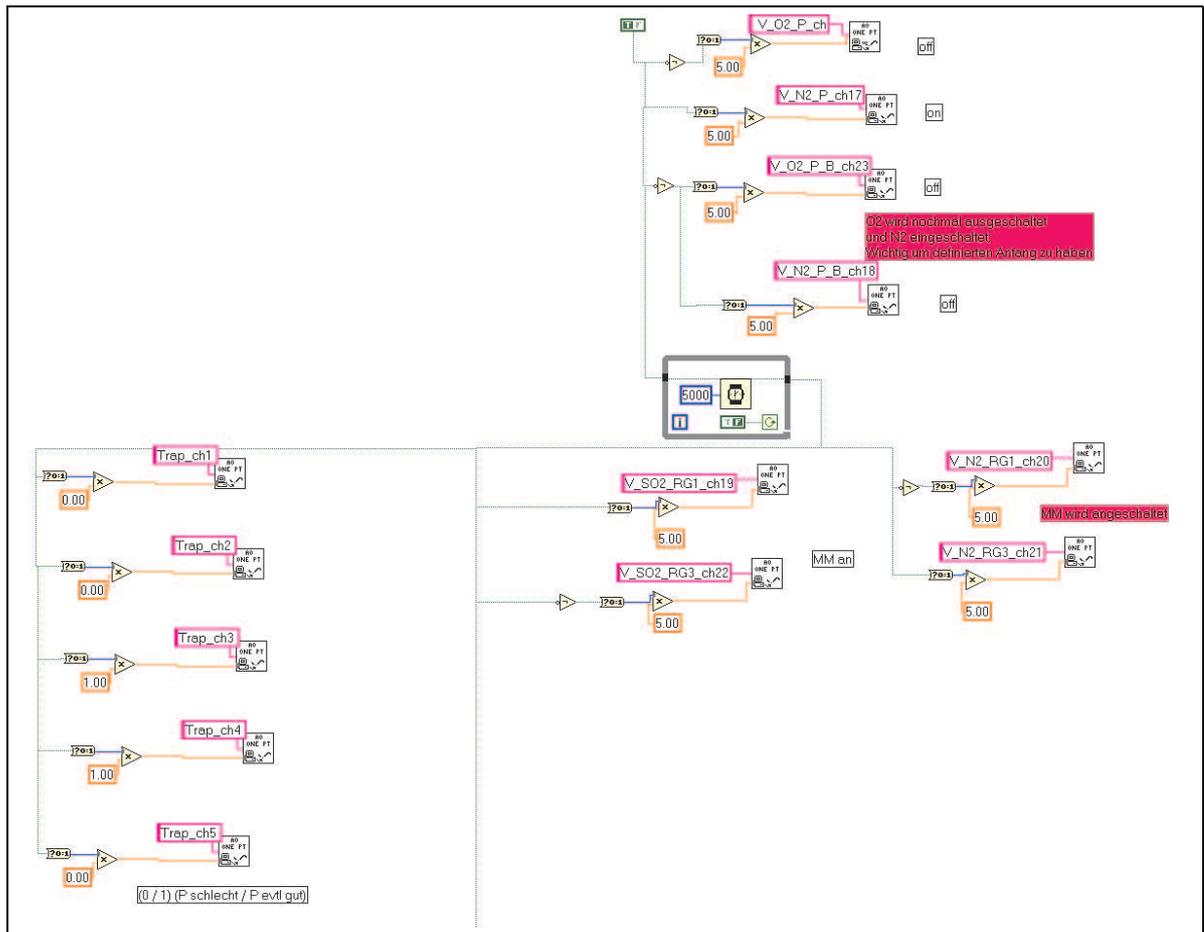


Abbildung A.2: Ausschnitt des Messprogramms zum automatisierten Betrieb des RO_xMAS: Oberster Teil der Abb. A.1

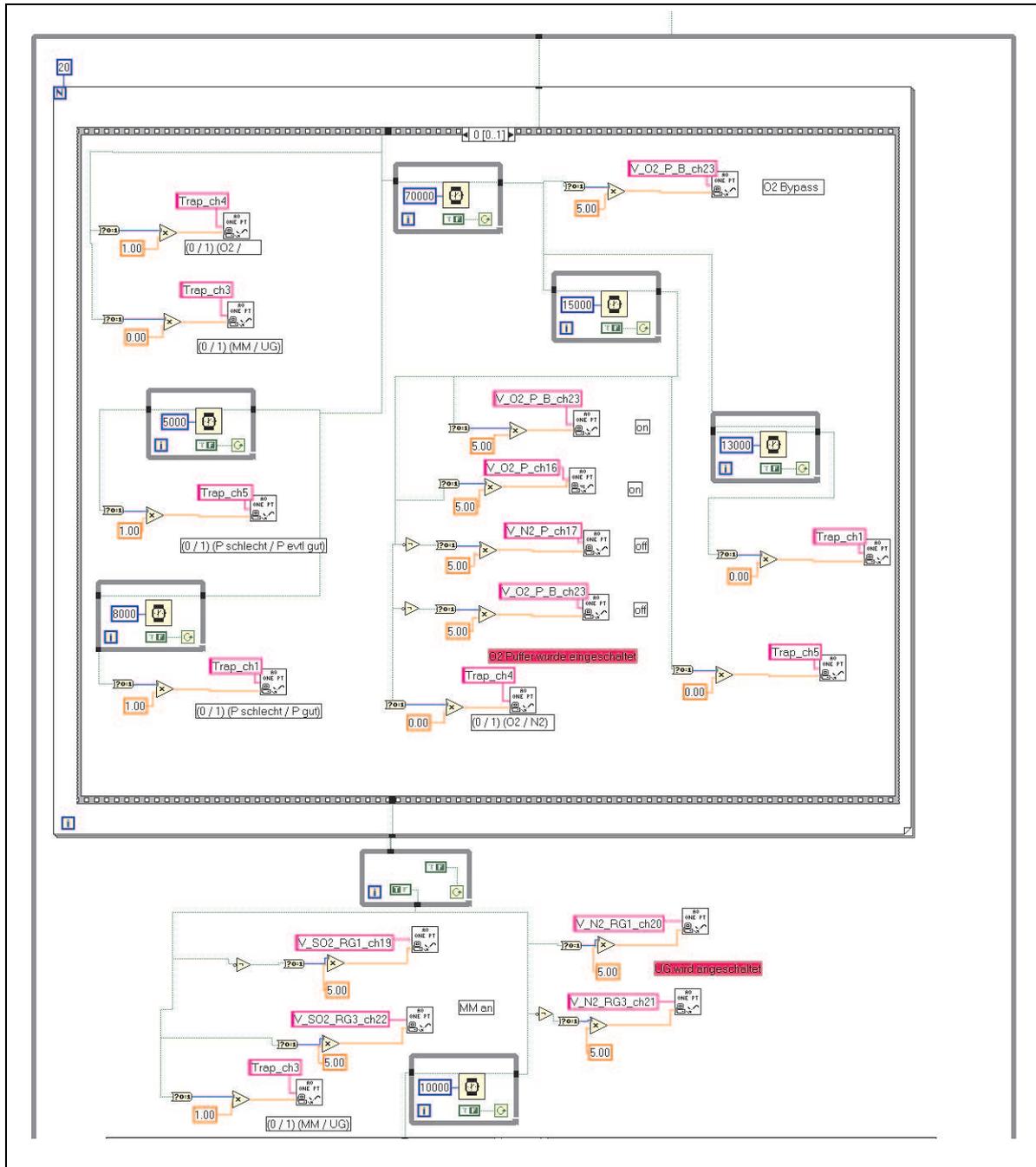


Abbildung A.3: Ausschnitt des Messprogramms zum automatisierten Betrieb des RO_XMAS: Mittlerer Teil der Abb. A.1

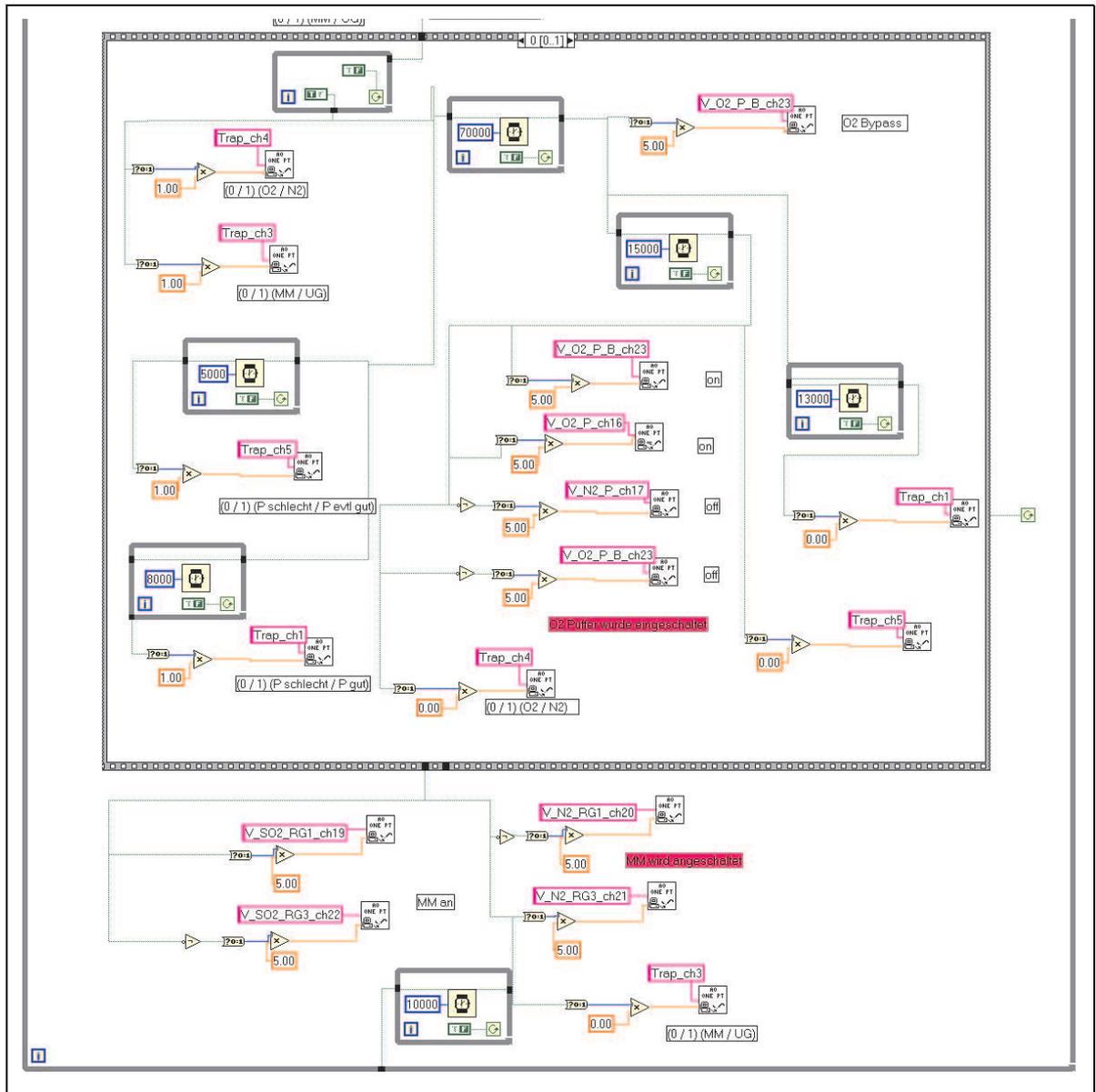


Abbildung A.4: Ausschnitt des Messprogramms zum automatisierten Betrieb des RO_xMAS: Unterster Teil der Abb. A.1

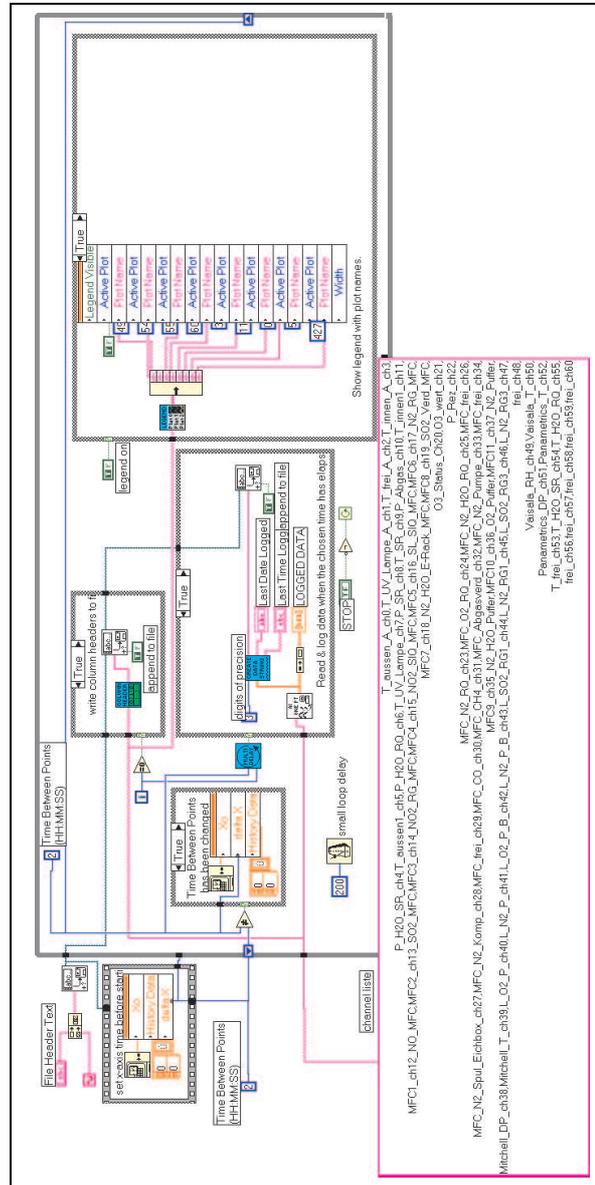


Abbildung A.5: Ansicht des ebenfalls auf Labview basierenden Programms zur Aufzeichnung der 64 Zusatzdaten, die beim Betrieb des RO_XMAS benutzt wurden

Programmcode der Macros zur automatisierten Datenauswertung

Programmcode der 6 zentralen Macros, die für die automatisierte Auswertung der RO_XMAS-Daten verwendet wurden (siehe Kap. 5.4.2). Aus Platzgründen wurden sie in einer einzigen Datei zusammengefasst. Der Beginn eines neuen Macros wurde entsprechend kenntlich gemacht.

```

;Transform Nr1 für Cimone
#####time_sec_in_time_h.xfm#####
;ERKL.: copy time nach col 164 in sec nach col 165 in hours
col(164)=col(2)/24/3600
col(165)=col(2)

;ERKL.:Labv werte --> wahre werte
#####labv_werte_wahre_werte_220600_p_sr_korr.xfm#####
;Gasrack MFCs:
col(301)=col(188)*0.1015-0.0091 ; NO MFC
col(302)=col(189)*0.214+0.035 ; SO2 MFC
col(303)=col(190)*0.2267-0.011 ; NO2 RG MFC
col(304)= col(191) ; NO2 SIQ MFC
col(304)=0.08
col(305)=col(192)*0.9953+0.0153 ; SL MFC
col(306)=col(193)*0.208-0.025 ; N2 RG MFC
col(309)=col(211)* ; N2-H2O Verd MFC
col(310)=col(212)*2.2208-0.143 ; O2 Puffer MFC; ACHTUNG col 212 durch col 211 ersetzt!
col(311)=col(213)*2.198-0.0189 ; N2 Puffer MFC

;Vaisala:
col(312)=col(225)*10 ; RH Vaisala %
col(313)=col(226)*10-20 ; T Vaisala °C

;P's:
col(314)=col(184)*199.79+3.99 ; P_SR mbar laut Cimone Labv Eichung
col(315)=col(180) ; P_H2O_SR mbar
col(316)=col(198)*9.980+0.241 ; P_Rez mbar
col(317)=col(224)*199.89+0.22 ; P_amb

;T's:
col(318)=col(179)*0.941+0.549 ;T_innen_A °C
col(319)=col(187)*14.12-21.63 ;T_SR °C -
col(320)=col(185)*14.03-28.67 ;T_innen_1 °C
col(321)=col(176)*0.953+0.342 ;T_aussen_A °C
col(322)=col(177)*0.971+0.278 ;T_UV_Lampe °C

;Transform Nr 2 für Cimone
;ERKL.: erzeugt countercol in col 260 und summer Produkte und Edukte und ratios
#####count_col_sum_desukte_produkte.xfm#####
for ii=1 to size(col(3)) do
cell(260,ii)=ii
end for

;summe Edukte nach col95 und Summe Produkte nach col 96
col(261)=col(6)+col(44)+col(102)
col(262)=col(16)+col(76)+col(114)+col(136)

;ratio 62/125 und 125/188
col(268)=col(6)/col(44)
col(269)=col(44)/col(102)

;ERKL.:lnA-E
#####lnA_E.xfm#####
;ln's werden erzeugt
col(263)=ln(1+col(16)/col(6)) ; ln 1+A

```

```

col(264)=ln(1+col(76)/col(44)) ; ln 1+B
col(265)=ln(1+col(136)/col(102)) ; ln 1+C
col(266)=ln(1+(col(16)+col(76))/(col(6)+col(44))) ; ln 1+D
col(267)=ln(1+(col(16)+col(76)+col(114)+col(136))/(col(6)+col(44)+col(102))) ; ln 1+E

:ERKL.: sort lnB nach Puffer und Pgut oder Pschlecht
;#####sort_lnB_L.xfm#####
for r=1 to size(col(4)) do
:lnB O2 Puffer guter Druck Messmodus
if cell(235,r) > 0.9 and cell(234,r) < 0.1 and cell(235,r+1) > 0.9 and cell(234,r+1) < 0.1 then
cell(270,r) = cell(264, r)
end if
:lnB O2 Puffer guter Druck Untergrund
if cell(235,r) > 0.9 and cell(234,r) > 0.9 and cell(235,r+1) > 0.9 and cell(234,r+1) > 0.9 then
cell(272,r) = cell(264, r)
end if
:lnB N2 Puffer guter Druck Messmodus
if cell(236,r) > 0.9 and cell(234,r) < 0.1 and cell(236,r+1) > 0.9 and cell(234,r+1) < 0.1 then
cell(271,r) = cell(264, r)
end if
:lnB N2 Puffer guter Druck Untergrund
if cell(236,r) > 0.9 and cell(234,r) > 0.9 and cell(236,r+1) > 0.9 and cell(234,r+1) > 0.9 then
cell(273,r) = cell(264, r)
end if
:lnB O2 Puffer gesamte Zeit Messmodus
if cell(233,r) < 0.1 and cell(234,r) < 0.1 and cell(233,r+1) < 0.1 and cell(234,r+1) < 0.1 then
cell(274,r) = cell(264, r)
end if
:lnB O2 Puffer gesamte Zeit Untergrund
if cell(233,r) < .1 and cell(234,r) > 0.9 and cell(233,r+1) < .1 and cell(234,r+1) > 0.9 then
cell(276,r) = cell(264, r)
end if
:lnB N2 Puffer gesamte Zeit Messmodus
if cell(233,r) > 0.9 and cell(234,r) < 0.1 and cell(233,r+1) > 0.9 and cell(234,r+1) < 0.1 then
cell(275,r) = cell(264, r)
end if
:lnB N2 Puffer gesamte Zeit Untergrund
if cell(233,r) > 0.9 and cell(234,r) > 0.9 and cell(233,r+1) > 0.9 and cell(234,r+1) > 0.9 then
cell(277,r) = cell(264, r)
end if
end for

:ERKL.:sel lnBs und mean werte erzeugung
;#####sel_mit_test3_jens_220600.xfm#####
n = size(col(5));Anzahl der Spalten
tmp_col=300; col zum Rechnen
for i = 1 to n do; erzeugt Starterte dh wenn ein lnB>0 ist dann wird wert 1 erzeugt ansonsten ne 0
if abs(cell(270, i))>0 then
cell(278, i)=1
else
cell(278, i)=0
end if
if abs(cell(271, i))>0 then
cell(279, i)=1
else
cell(279, i)=0
end if
if abs(cell(272, i))>0 then
cell(280, i)=1
else
cell(280, i)=0
end if
if abs(cell(273, i))>0 then
cell(281, i)=1
else
cell(281, i)=0
end if
end for

:Erzeuge Marker (col 282 ff) wo lnB werte beginnen und aufhörene -> werte 1 und -1
for j = 2 to n do
if cell(278,j) > 0 and cell(278,j-1) = 0 then
cell(282,j) = 1
end if
if cell(278,j) > 0 and cell(278,j+1) = 0 then
cell(282,j) = -1
end if
if cell(279,j) > 0 and cell(279,j-1) = 0 then

```

```

    cell(283,j) = 1
  end if
  if cell(279,j) > 0 and cell(279,j+1) = 0 then
    cell(283,j) = -1
  end if
  if cell(280,j) > 0 and cell(280,j-1) = 0 then
    cell(284,j) = 1
  end if
  if cell(280,j) > 0 and cell(280,j+1) = 0 then
    cell(284,j) = -1
  end if
  if cell(281,j) > 0 and cell(281,j-1) = 0 then
    cell(285,j) = 1
  end if
  if cell(281,j) > 0 and cell(281,j+1) = 0 then
    cell(285,j) = -1
  end if
end for
for m = 0 to 3 do
  cell(tmp_col,1) = 0; Löschen
  cell(tmp_col,2) = 0; Anzahl der werte
  cell(tmp_col,3) = 0; addierte werte die gemittelte werden sollen
  cell(tmp_col,4) = 0;summe von (wert-mittelwert)^2
  cell(tmp_col,5) = 0; wert in welche zeile die fertigen werte geschrieben werden sollen (additiv!)
  for k = 1 to n do
    if cell(282+m,k)=1 then
      cell(tmp_col,1)=1
    end if
    if cell(tmp_col,1)=1 then
      cell(tmp_col,2) = cell(tmp_col,2) + 1; Zähler wieviel werte gemittelt werden sollen
      cell(tmp_col,3) = cell(tmp_col,3) + cell(270+m,k);summe der Werte über die gemittelt wird
    end if
    cell(tmp_col,5) = int( cell(tmp_col,2) / 2 )
    if cell(282+m,k)=-1 then
      cell(286+2*m,k+1-cell(tmp_col,2)+cell(tmp_col,5)) = cell(tmp_col,3) / cell(tmp_col,2); Mittelung ausführen
      for l = 1 to cell(tmp_col,2) do
        cell(tmp_col,4) = cell(tmp_col,4) + (cell(270+m,k+1-l) - cell(286+2*m,k+1-cell(tmp_col,2)+ cell(tmp_col,5)))^2
      end for
      cell(287+2*m,k+1-cell(tmp_col,2)+ cell(tmp_col,5))=sqrt( cell(tmp_col,4)/(cell(tmp_col,2)-1) )
      cell(tmp_col,1)=0; Löschen
      cell(tmp_col,2)=0
      cell(tmp_col,3)=0
      cell(tmp_col,4)=0
      cell(tmp_col,5)=0
    end if
  end for
end for
end for

```

;Transform Nr3 für Cimone

```

;ERKL.: sortiert Psr nach Puffern
;#####sort_p_sr_und_p_rez_nach_puffer.xfm#####
;sortiere P_rez und P_sr nach beiden Puffergasen
;Orginaldaten: P_sr col 314; P_rez col 316
;marker O2-P col 270; N2-P 271
for df = 1 to size(col(3)) do
;P_sr
if cell(270,df)>0 then cell(450,df)=cell(314,df) end if; O2-P
if cell(271,df)>0 then cell(451,df)=cell(314,df) end if;N2-P
;P_rez
if cell(270,df)>0 then cell(452,df)=cell(316,df) end if; O2-P
if cell(271,df)>0 then cell(453,df)=cell(316,df) end if; N2-P
end for

```

;ERKL.:mean werte für psr

```

;#####p_sr_mean_genau_wie_lnb_220600.xfm#####
n = size(col(5));Anzahl der Spalten
tmp_col=300; col zum Rechnen - kann gelöscht werden
for m = 0 to 1 do
  cell(tmp_col,1) = 0; Löschen
  cell(tmp_col,2) = 0; Anzahl der werte
  cell(tmp_col,3) = 0; addierte werte die gemittelte werden sollen
  cell(tmp_col,4) = 0;summe von (wert-mittelwert)^2
  cell(tmp_col,5) = 0; wert in welche zeile die fertigen werte geschrieben werden sollen (additiv!)
  for k = 1 to n do
    if cell(282+m,k)=1 then
      cell(tmp_col,1)=1
    end if
  end for
end for

```

```

if cell(tmp_col,1)=1 then
  cell(tmp_col,2) = cell(tmp_col,2) + 1; Zähler wieviel werte gemittelt werden sollen
  cell(tmp_col,3) = cell(tmp_col,3) + cell(450+m,k);summe der Werte über die gemittelt wird
end if
cell(tmp_col,5) = int( cell(tmp_col,2) / 2 )
if cell(282+m,k)=1 then
  cell(449+5*m,k+1-cell(tmp_col,2)+cell(tmp_col,5)) = cell(tmp_col,3) / cell(tmp_col,2); Mittelung ausführen
  cell(tmp_col,1)=0; Löschen
  cell(tmp_col,2)=0
  cell(tmp_col,3)=0
  cell(tmp_col,4)=0
  cell(tmp_col,5)=0
end if
end for
end for

;Transform Nr4 für Cimone
;#####p_sr_sort_nach_igor_smooth_220600.xfm#####
;ERKL.: "Extrapolieren" der Werte d.h aus einem Mittelwert werden jetzt 4-5 identische Werte erzeugt und eingetragen
for xy=1 to size(col(4)) do
if cell(465,xy)>0 then ;Für O2-P
cell(520,xy-2)=cell(465,xy)
cell(520,xy-1)=cell(465,xy)
cell(520,xy)=cell(465,xy)
cell(520,xy+1)=cell(465,xy)
cell(520,xy+2)=cell(465,xy)
end if
if cell(466,xy)>0 then ; für N2-P
cell(521,xy-2)=cell(466,xy)
cell(521,xy-1)=cell(466,xy)
cell(521,xy)=cell(466,xy)
cell(521,xy+1)=cell(466,xy)
cell(521,xy+2)=cell(466,xy)
end if
end for

;ERKL.: Werte beider Puffergase in einer col
for yyc=1 to size(col(4)) do
if cell(520,yyc)>0 then cell(522,yyc)=cell(520,yyc) end if
if cell(521,yyc)>0 then cell(522,yyc)=cell(521,yyc) end if
end for

;ERKL.: SLM aus der krit düse
;#####slm_aus_krit_duse_220600_final.xfm#####
pi=3.141592654
R=8.31441e-2; mbar*m^3 / (Mol*K)
M_1=28.85; (79% N2 21% O2)
Kapa_1=1.40299 ; (79% N2 21% O2)
T_o=273.15
P_o=1013.25
;;Gasart: N2; Molgew. = 28.013g/Mol, Kappa = 1.4054
;;Gasart: O2; Molgew. = 31.999g/Mol, Kappa = 1.3939
Tamb=col(313)+T_o ; T_Vaisala
Pamb=col(254) ; ( P_CNR)
Tsr=col(319)+T_o; T_SR
Psr=col(522); P_SR;
;Durchmesser fuer krit. Duese [m]
D_1=0.394e-3 ;0.394mm angegeben in [m] ----- CIMONE Düse Nr 4 geeicht
r_1=D_1/2
Amin_1=pi*r_1^2
;Massenfluss qm nach col 241
col(241)=0.316*Amin_1*Pamb* ((2/(Kapa_1+1))^(1/(Kapa_1-1))) * sqrt((2*Kapa_1)/(Kapa_1+1)*M_1/(R*Tamb))
;Fluss in Lit/min nach Col 242
col(242)=60*col(241) / Psr * (R * 1e6 * Tsr/M_1)
;SLM nach col 243
col(243) =Psr/P_o * T_o/Tsr * col(242)

;ERKL.:SLM aus krit kegel n2-P
;#####slm_aus_krit_kegel_n2_p_220600_final.xfm#####
M_2=28.013*0.952+31.999*0.048; Wichtung mit 4.8% O2 Anteil !!!!
Kapa_2=1.4054*0.952+1.3939*0.048
;;Gasart: N2; Molgew. = 28.013g/Mol, Kappa = 1.4054
;;Gasart: O2; Molgew. = 31.999g/Mol, Kappa = 1.3939
;;Gasart: SL; Molgew. = 28.96g/Mol, Kappa = 1.4027
;Durchmesser fuer krit. Duese [m]
D_2=2.37e-3 ;2.42mm angegeben in [m]; 2.37 mean wert aus 2.42 und 2.32
r_2=D_2/2

```

```

Amin_2=pi*r_2^2
;Massenfluss qm nach col 241
col(244)=0.316*Amin_2*Psr* ((2/(Kapa_2+1))^(1/(Kapa_2-1))) * sqrt((2*Kapa_2)/(Kapa_2+1)*M_2/(R*Tsr))
;SLM nach col 245
col(245)=Psr/P_o * T_o/Tsr * 60*col(244) / Psr * (R * 1e6 * Tsr/M_2)#

;ERKL.: dito für o2
;#####slm_aus_krit_kegel_n2_p_220600_final.xfm#####
M_3=28.013*0.28+31.999*0.72; M=30.03 Wichtung mit 72% O2 Anteil !!!!
Kapa_3=1.4054*0.28+1.3939*0.72; M=1.3996

col(246)=0.316*Amin_2*Psr* ((2/(Kapa_3+1))^(1/(Kapa_3-1))) * sqrt((2*Kapa_3)/(Kapa_3+1)*M_3/(R*Tsr))
;SLM nach col 251
col(251)=Psr/P_o * T_o/Tsr * 60*col(246) / Psr * (R * 1e6 * Tsr/M_3)

;ERKL.:check fluss im SR
;#####check_fluss_sr_221200.xfm#####
;check sum flüsse stimmen:
;--> Berechnet summen flüsse aus allen MFCs dh ohne amb Luft durch krit düse!!!!!!
;-->unterscheidet N2 und O2 Puffer und nimmt nur "sinnvolle" Werte
;sum MFC SR Flüsse SLM
col(238)=col(301)+col(302)+col(303)+col(304)
+col(305)+col(306)+col(307)+col(308) ;*****Änderung für file 221200
+col(309)+col(310)+col(311)

;sortieren:
; col(239)=sum fluss mit N2-Puffer P_gut
for i = 1 to size(col(238)) do
  if abs(cell(271, i))>0 then ; if ln R (N2-MM)>0
    cell(239, i)=cell(238,i)
  end if
  if abs(cell(273, i))>0 then ; if ln R (N2-UG)>0
    cell(239, i)=cell(238,i)
  end if
  if abs(cell(270, i))>0 then ; if ln R(O2-MM)>0
    cell(240, i)=cell(238,i)
  end if
  if abs(cell(272, i))>0 then ; if ln R(O2-UG)>0
    cell(240, i)=cell(238,i)
  end if
end for

;ERKL.: differenz beider Flüsse im sr
;#####check_fluss_sr(differenz)_101100.xfm#####
; Check : Differenz SLM aus Krit Kegel berechnet und SLM aus MFCs plus Krit Düse

for y=1 to size(col(238)) do
  if abs(cell(251,y))>0 then; O2 P
    cell(252,y)=cell(251,y)-( cell(240,y)+cell(243,y) )
    cell(295,y)=cell(252,y)
  end if
  if abs(cell(245,y))>0 then; N2 -P
    cell(252,y)=cell(245,y)-( cell(239,y)+cell(243,y) )
    cell(294,y)=cell(252,y)
  end if
end for

;Transform Nr5 für Cimone
;ERKL.:o2 anteil
;#####o2_anteil_beide_puffer_221200.xfm#####
;@O2-Anteil im SR, dh Genau vor Krit Kegel
;@Amb Luft + SL + Puffergase berücksichtigt
;@O2-Anteil zwischen RGs, dh nur Puffer(mit H2O) und SO2 und NO
for as = 1 to size(col(7)) do
;@
  if abs(cell(240,as))>0 then ; -->Für O2-Puffer vor Krit Kegel
    cell(247,as) = 100* ( cell(243,as)*0.21+cell(310,as)+cell(305,as)*0.21 ) / ( cell(240,as)+cell(243,as) )
  end if
  if abs(cell(239,as))>0 then ; -->Für N2-Puffer vor Krit Kegel
    cell(248,as) = 100* ( cell(243,as)*0.21+0+cell(305,as)*0.21 ) / ( cell(239,as)+cell(243,as) )
  end if
;@@
  if abs(cell(240,as))>0 then ; -->Für O2-Puffer zwischen RGs; dh ohne N2 RG ohne NO2 RG Ohne SIQ
    cell(249,as) = 100* ( cell(243,as)*0.21+cell(310,as) ) / (
cell(301,as)+cell(302,as)+cell(307,as)+cell(309,as)+cell(310,as)+cell(243,as)+cell(308,as) )
;*****Änderung für file 221200 : mitberücksichtigung von col 308 (N2-verd MFC)
  end if
  if abs(cell(239,as))>0 then ; -->Für N2-Pufferzwischen RGs

```

```

cell(250,as) = 100* ( cell(243,as)*0.21+0 )/( cell(301,as)+cell(302,as)+cell(307,as)+cell(309,as)+cell(311,as)+cell(243,as)+cell(308,as) )
;*****Änderung für file 221200 : mitberücksichtigung von col 308 (N2-verd MFC)
end if
end for

;ERKL.: v_sr
;#####v_sr_beide_puffer_221200.xfm#####
A=1.2566e-3; Querschnitt KF40 A=1.25(-3)
; Berechnung von Gesch im Sr (Wahre Geschw. d.h. auf Psr und Tsr normiert (Psr überall konst; Vereinfachung Tsr konst)
for rr = 1 to size(col(238)) do
if abs(cell(245,rr))>0 then
;v [m/sec] im Rg Bereich N2 Puffer

cell(324,rr)=( cell(301,rr)+cell(302,rr)+cell(307,rr)+cell(308,rr)+cell(309,rr)+cell(311,rr)+cell(243,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) *
(cell(319,rr)+273.15)/273.15
;v [m/sec] im SIQ Bereich N2 Puffer
cell(325,rr)=( cell(239,rr)+cell(243,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) * (cell(319,rr)+273.15)/273.15
;v [m/sec] im Puffer Bereich N2 Puffer
cell(326,rr)=( cell(307,rr)+cell(308,rr)+cell(309,rr)+cell(311,rr)+cell(243,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) *
(cell(319,rr)+273.15)/273.15
;v [m/sec] im RG-SIQ Bereich N2 Puffer
cell(327,rr)=( cell(239,rr)+cell(243,rr)-cell(304,rr)-cell(305,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) * (cell(319,rr)+273.15)/273.15
end if

if abs(cell(251,rr))>0 then
;v [m/sec] im Rg Bereich O2 Puffer
cell(328,rr)=( cell(240,rr)+cell(302,rr)+cell(307,rr)+cell(308,rr)+cell(309,rr)+cell(310,rr)+cell(243,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) *
(cell(319,rr)+273.15)/273.15
;v [m/sec] im SIQ Bereich O2 Puffer
cell(329,rr)=( cell(240,rr)+cell(243,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) * (cell(319,rr)+273.15)/273.15
;v [m/sec] im Puffer Bereich O2 Puffer
cell(330,rr)=( cell(307,rr)+cell(308,rr)+cell(309,rr)+cell(310,rr)+cell(243,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) *
(cell(319,rr)+273.15)/273.15
;v [m/sec] im RG-SIQ Bereich O2 Puffer
cell(331,rr)=( cell(240,rr)+cell(243,rr)-cell(304,rr)-cell(305,rr) )*1e-3 /60/A * 1023.25/cell(522,rr) * (cell(319,rr)+273.15)/273.15
end if
end for

;ERKL.: reaktionsgaskonz
;#####reakt:gas_konz_220600.xfm#####
;RG Reaktionsgas Konz.
;Verdünnungsfaktoren der amb Luft
;K=2.6867e19 ; teilchen por cm^3
;according to Seinfeld p.6ff:Ciin ppm=ci/c * 10^6
;c=6.0221367*10^(23)*p/(R*T) * 10^(-6) (parts/ccm)
;p=col(314)
;T=col(319)+273.15
;K=6.0221367*10^(23)*p/(8.314*10^(-2) *T)*10^(-6)
;Umrechnung von Mischungsverh. auf Konz.
;ci=[ppm] * c * 10^(-6)
;mr=? ; mr=mixing ratio
;col(6)=mr*c*10^(-6)
NO=400; [NO] in ppm
SO2=3919; [SO2] in ppm; anfang bis 230600 20:00

for yy=1 to size(col(238)) do
p=cell(522,yy)
T=cell(319,yy)+273.15
K=6.0221367*10^(23)*p/(8.314*10^(-2) *T)*10^(-6)
if abs(cell(245,yy))>0 then
; NO Konz N2 Puffer
cell(332,yy)=cell(301,yy) * NO *1e-6 * K / ( cell(301,yy)+cell(302,yy)+cell(307,yy)+cell(309,yy)+cell(311,yy)+cell(243,yy) )
; SO2 Konz N2 Puffer
cell(333,yy)=cell(302,yy) * SO2 *1e-6 * K / ( cell(301,yy)+cell(302,yy)+cell(307,yy)+cell(309,yy)+cell(311,yy)+cell(243,yy) )
; Verdünnungsfaktoren der amb Luft
cell(336,yy)=cell(243,yy) / ( cell(301,yy)+cell(302,yy)+cell(307,yy)+cell(309,yy)+cell(311,yy)+cell(243,yy) )
end if

if abs(cell(251,yy))>0 then
; NO Konz O2 Puffer
cell(334,yy)=cell(301,yy) * NO *1e-6 * K / ( cell(301,yy)+cell(302,yy)+cell(307,yy)+cell(309,yy)+cell(310,yy)+cell(243,yy) )
; SO2 Konz N2 Puffer
cell(335,yy)=cell(302,yy) * SO2 *1e-6 * K / ( cell(301,yy)+cell(302,yy)+cell(307,yy)+cell(309,yy)+cell(310,yy)+cell(243,yy) )
; Verdünnungsfaktoren der amb Luft
cell(337,yy)=cell(243,yy) / ( cell(301,yy)+cell(302,yy)+cell(307,yy)+cell(309,yy)+cell(310,yy)+cell(243,yy) )
end if
end for

```

```

;ERKL.: Verstärkungsfaktor
;#####verstaek.xfm#####
;Verstärkungsfaktor
TT=col(319)+273.15; Tsr
pp=col(522)
;ambient-air concentration:
;conc=p/(R*T)=6.0221367*(10^19)*p/(R*T)
M=6.0221367*(10^20)*pp/(82.0568*TT); Teilchen pro cm3
;Ratenkoeffizienten nach DeMore,Chemical Kinetics,NASA Panel for Data Evaluation
;Ratenkoeffizient der Rxn.:OH+NO=HONO in Teil./ccm
k21=7*10^(-31)*(TT/300)^(-2.6)
k22=3.6*10^(-11)*(TT/300)^(-0.1) ; neue DeMore 97, Dem00
k23=k21*M
k24=k23/k22

k2=(k23/(1+k24))*0.6^(1+(log(k24))^2)^(-1)
;Ratenkoeffizient der Rxn.:OH+SO2=HSO3
k31= 3.0*10^(-31)*(TT/300)^(-3.3)
k32=1.5*10^(-12)*1
k33=k31*M
k34=k33/k32

k3=(k33/(1+k34))*0.6^(1+(log(k34))^2)^(-1)
;Verstärkungsfaktor:
;V=k3*[SO2]/k2*[NO]

V_O2=(k3*col(335))/(k2*col(334))
put V_O2 into col(339)
V_N2=(k3*col(333))/(k2*col(332))
put V_N2 into col(338)

;Transform Nr6 für Cimone
;Erkl: EF anpassung
;#####EF_anpassung_bzgl_cali200600.xfm#####
;ERKL.:Berechnet Korrekturfaktor (abh von Zeit für die Messtage) mit dem der an einem best Eichtag aufgenommenen
;ERKL.: EF multipliziert wird
;ERKL.: es besteht folgende Relation: Ann.: man gebe zB.: 1e9 HO2 cm-3 ins HOxMAS
;ERKL.:lnB_gemessen=[HO2] * CL * VERD * P_sr/P_o * T_o/T_sr *
T_o=273.15
for d=1 to size(col(248)) do

;Für N2-P:
if abs(cell(442,d))>0 then
cell(542,d)=1
* cell(338,d)
/ (cell(238,d)+cell(243,d)) / cell(243,d)
/ cell(254,d) / cell(522,d)
/ (cell(319,d)+T_o) / (cell(313,d)+T_o)
;Einfluss der folgenden Parameter <1%:
* exp(-1.5*(0.05/cell(326,d)+0.1))
* exp(-0.72*(0.6/cell(324,d)+0.08/cell(327,d)))
* (1-exp(-0.72 * 0.3/cell(325,d))) / (0.72 * 0.3/cell(325,d))
* 0.3 / (2*cell(325,d)) * 1.72*10^(-9)
; if col(med ln B N2-Puffer) then
; Verstärkungsfaktor
; Verdünnungsfaktor komplett
; Druckkorrektur (P_amb/P_sr)^-1
; Tempkorrektur (T_sr/T_amb)^-1
; HOx Verlust von Puffereinlaß bis RG1 : etwa ;5cm Laufstrecke
; H2SO4 Verlust von RG1 bis SIQ Beginn
;H2SO4 Wandverlust im RG und SIQ Bereich
; * kt_IMR : Umrechnung von [H2SO4]

;ERKL.: nun dividere diesen Wert durch den der am Eichtag bestimmt wurde dh Wert=Funktion (CL_eich; Verd_Eich; etc)
if cell(302,d)<0.8 then ; 4000ppm wert
cell(544,d)= 4.65e-21/ cell(542,d) end if
if cell(302,d)>0.8 then ; 1% wert
cell(544,d)= 4.07e-21/ cell(542,d) end if
end if

;Für O2-P:
if abs(cell(443,d))>0 then
cell(543,d)=1
* cell(339,d)
/ (cell(238,d)+cell(243,d)) / cell(243,d)
/ cell(254,d) / cell(522,d)
/ (cell(319,d)+T_o) / (cell(313,d)+T_o)
* exp(-1.3*(0.05/cell(330,d)+0.1))
* exp(-0.72*(0.6/cell(328,d)+0.08/cell(331,d)))
* (1-exp(-0.72 * 0.3/cell(329,d))) / (0.72 * 0.3/cell(329,d))
* 0.3 / (2*cell(329,d)) * 1.72e-9
; if col(med ln B O2-Puffer) then
; Verstärkungsfaktor
; Verdünnungsfaktor komplett
; Druckkorrektur (P_amb/P_sr)^-1
; Tempkorrektur (T_sr/T_amb)^-1
; HOx Verlust von Puffereinlaß bis RG1
; H2SO4 Verlust von RG1 bis SIQ Beginn
;H2SO4 Wandverlust im RG und SIQ Bereich
; * kt_IMR : Umrechnung von [H2SO4]

;ERKL.: nun dividere diesen Wert durch den der am Eichtag bestimmt wurde dh Wert=Funktion (CL_eich; Verd_Eich; etc)
if cell(302,d)<0.8 then ; 4000ppm wert
cell(545,d)= 4.78e-21 / cell(543,d) end if
if cell(302,d)>0.8 then ; 1% wert

```

```

cell(545,d)= 4.18e-21 / cell(543,d)    end if
end if
end for

;#####Int_mlnB_und_EF_200600b.xfm#####
:ERKL.: mit UG Korrektur
for gh= 1 to size(col(5)) do
cell(440,gh)=cell(288,gh)-cell(398,gh) ; N2-P; rem: lnB werte P_gut aber auch CO, n2, CH4 etc
cell(441,gh)=cell(286,gh)-cell(397,gh) ; O2-P
end for

:ERKL.: int mlnB werte zwischewn beiden Puffern nur für CO
col(440)=col(373); N2-P; rem Nur CO
col(441)=col(378); O2-P
; Löschen
cell(300,1)="" cell(300,1)="" cell(300,2)=""

:INTERPOLATION:
; es werden die Rohwerte (mlnB CO O2-P und N2-P; col 440, 441 nach col 442, 443 copiert und die fehlenden werte interpoliert
; O2 werte int
for a=10 to size(col(5)) do
if abs(cell(440,a))>0 then ; wenn N2-wert vorhanden dann...
cell(300,3)=a
cell(442,a)=cell(440,a)
for d=(cell(300,3)-9) to cell(300,3) do; suche O2-wert oberhalb vom N2 wert
if abs(cell(441,d))>0 then cell(300,1)=cell(441,d)
end if
end for
for e=cell(300,3) to (cell(300,3)+9) do; suche O2-wert unterhalb vom N2 wert
if abs(cell(441,e))>0 then cell(300,2)=cell(441,e)
end if
end for
cell(443,a)= (cell(300,1)+cell(300,2))/2
end if
end for
; Löschen
cell(300,1)="" cell(300,1)="" cell(300,2)=""

; N2 werte int
for aa=10 to size(col(5)) do
if abs(cell(441,aa))>0 then
cell(443,aa)=cell(441,aa)
cell(300,3)=aa
for dd=(cell(300,3)-9) to cell(300,3) do
if abs(cell(440,dd))>0 then cell(300,1)=cell(440,dd)
end if
end for
for ee=cell(300,3) to (cell(300,3)+9) do
if abs(cell(440,ee))>0 then cell(300,2)=cell(440,ee)
end if
end for
cell(442,aa)= (cell(300,1)+cell(300,2))/2
end if
end for
; Löschen
cell(300,1)="" cell(300,1)="" cell(300,2)=""

; Differenzbildung + Quotientenbildung
for y=1 to size(col(5)) do
if abs(cell(442,y))>0 then
cell(444,y)=cell(443,y)-cell(442,y)
cell(445,y)=cell(443,y)/cell(442,y)
end if
end for

;Quotient aus Differenz beider Puffer geteilt durch Wert von lnB O2-P CO
;d.h. so eine Art Normierung
col(446)=col(444)/col(443)

;Quotient aus Differenz beider Puffer geteilt durch Wert von lnB N2-P CO
;d.h. so eine Art Normierung
col(439)=col(444)/col(442)

;Quotient aus Differenz beider Puffer geteilt durch Wert von lnB N2-P CO mal lnB O2.P CO
;d.h. so eine Art Normierung
col(438)=col(444)/(col(442)*col(443))

;EF: bestimmt aus mlnB O2-P CO wert und [HOx] aus Photodiode

```

```

col(455)=col(368) / col(441); O2-P
col(456)=col(368) / col(440); N2-P

;EF: bestimmt aus mInB O2-P CH4 wert und [HOx] aus Photodiode
col(457)=col(364) / col(374); O2-P
col(458)=col(364) / col(369); N2-P

;EF: bestimmt aus mInB O2-P N2 wert und [HOx] aus Photodiode
col(459)=col(367) / col(377); O2-P
col(460)=col(367) / col(372); N2-P

;EF: bestimmt aus mInB O2-P Ethan wert und [HOx] aus Photodiode
col(461)=col(365) / col(375); O2-P
col(462)=col(365) / col(370); N2-P

;EF: bestimmt aus mInB O2-P Propan wert und [HOx] aus Photodiode
col(463)=col(366) / col(376); O2-P
col(464)=col(366) / col(371); N2-P

;#####Abs_Konz_RO2_HO2_O9+100700.xfm#####
P_o=1013.25
T_o=273.15
col(504)=col(254)/(1e4*1.38e-23*(col(321)+T_o));      p_amb/(1e4*1.38e-23*T_amb)

;ERKL.: RO2 und HO2 Konzentrationen aus EF und CEs etc
;4000ppm:
EF_CO_atm_N2=2.7e10;
EF_CO_atm_O2=2.7e10
; 1%:
EF_CO_atm_O2_1=3e10
EF_CO_atm_N2_1=3e10

kw_HO2_N2=1.5; siehe Diss Hank p 142 1.5 sec-1
kw_HO2_O2=1.3
t_D_RG1_N2=0.106; Aufenthaltszeit
t_D_RG1_O2=0.112

; CE für 4000ppm:
CE_N2=0.27;
CE_O2=0.84;
; CE für 1%:
CE_N2_1=0.15;
CE_O2_1=0.74;

;In B Werte für beide Puffer: es werden die interpolierte Werte genommen col 442 (N2-P); col 443 (O2-P)
for tz=1 to size(col(5)) do

; für 4000ppm:
if cell(302,tz)<0.9 then
;[RO2]=
cell(500,tz)=(EF_CO_atm_N2*cell(442,tz) - EF_CO_atm_O2*cell(443,tz)) / ( exp(kw_HO2_N2*t_D_RG1_N2)*CE_N2 -
exp(kw_HO2_O2*t_D_RG1_O2)*CE_O2 )
;[HO2]=
;cell(501,tz)=EF_CO_atm_N2*cell(442,tz) - ( EF_CO_atm_N2*cell(442,tz) - EF_CO_atm_O2*cell(443,tz) ) / (1-
(exp(kw_HO2_O2*t_D_RG1_O2)*CE_O2 / exp(kw_HO2_N2*t_D_RG1_N2)*CE_N2))
cell(501,tz)=EF_CO_atm_N2*cell(442,tz) - (exp(kw_HO2_N2*t_D_RG1_N2))*CE_N2 *cell(500,tz)
end if

;für 1%
;[RO2]:
if cell(302,tz)>0.9 then
cell(500,tz)=( EF_CO_atm_N2_1*cell(442,tz) - EF_CO_atm_O2_1*cell(443,tz) ) / ( exp(kw_HO2_N2*t_D_RG1_N2)*CE_N2_1 -
exp(kw_HO2_O2*t_D_RG1_O2)*CE_O2_1 )
;[HO2]=
cell(501,tz)=EF_CO_atm_N2_1*cell(442,tz) - (exp(kw_HO2_N2*t_D_RG1_N2))*CE_N2_1 *cell(500,tz)
end if

;ERKL.: Umrechnung von cm-3 auf ppt
cell(502,tz)=cell(500,tz) / (cell(504,tz)) *(10^12)
cell(503,tz)=cell(501,tz) / (cell(504,tz)) *(10^12)
end for
col(506)=col(502)+col(503)

```


Anhang B

Zusatzdaten für die Messungen von OH und H₂SO₄

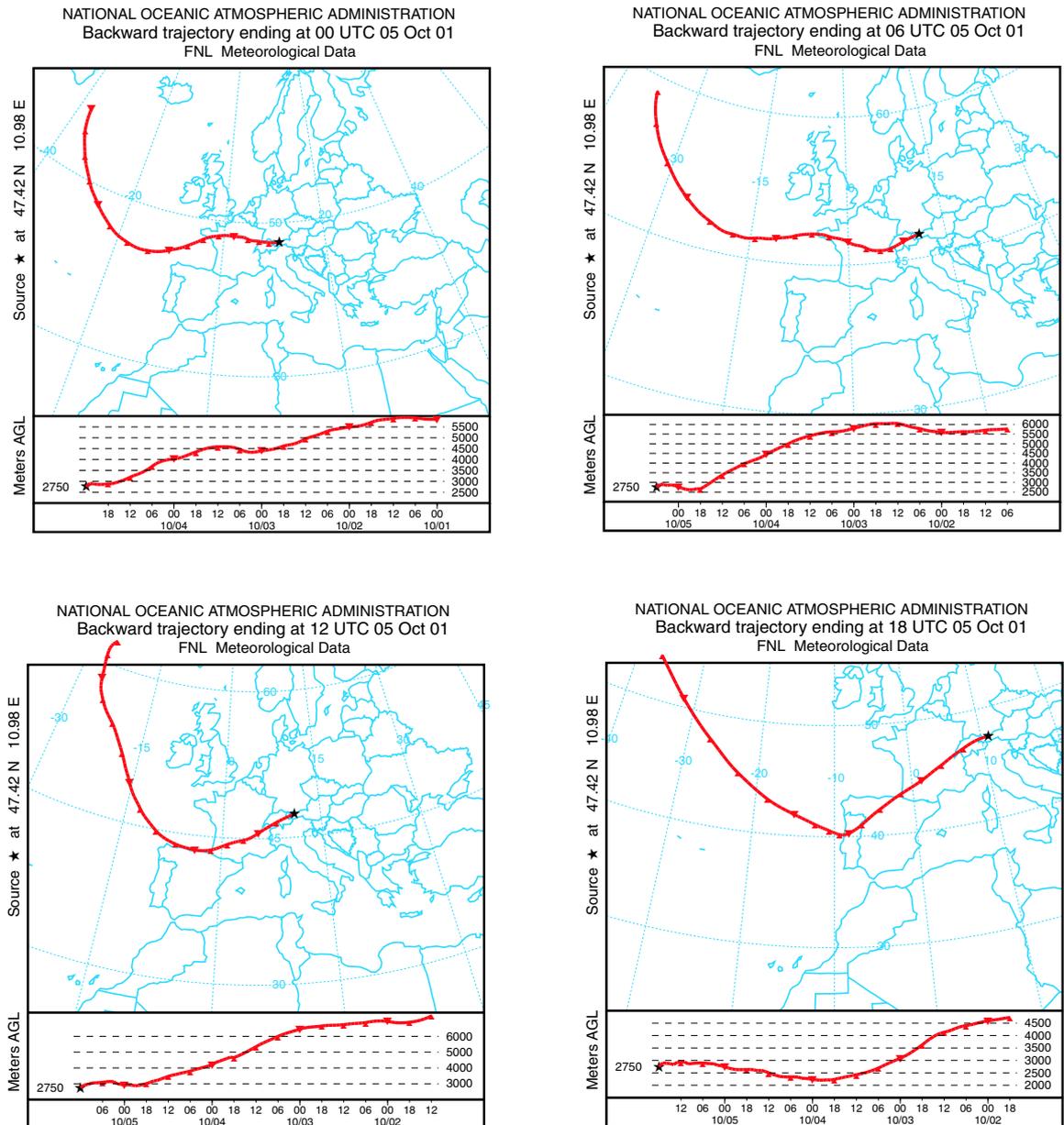


Abbildung B.1: Über das Webinterface (NOAA) berechnete Rückwärtstrajektorien für die Zugspitze vom 05.10.01. Die Ankunftszeit der Luftmassen ist 0, 6, 12 bzw. 18 Uhr UT. In den unteren Teilen der Abbildungen sind die berechneten Höhen des jeweiligen Luftpaketes eingezeichnet.

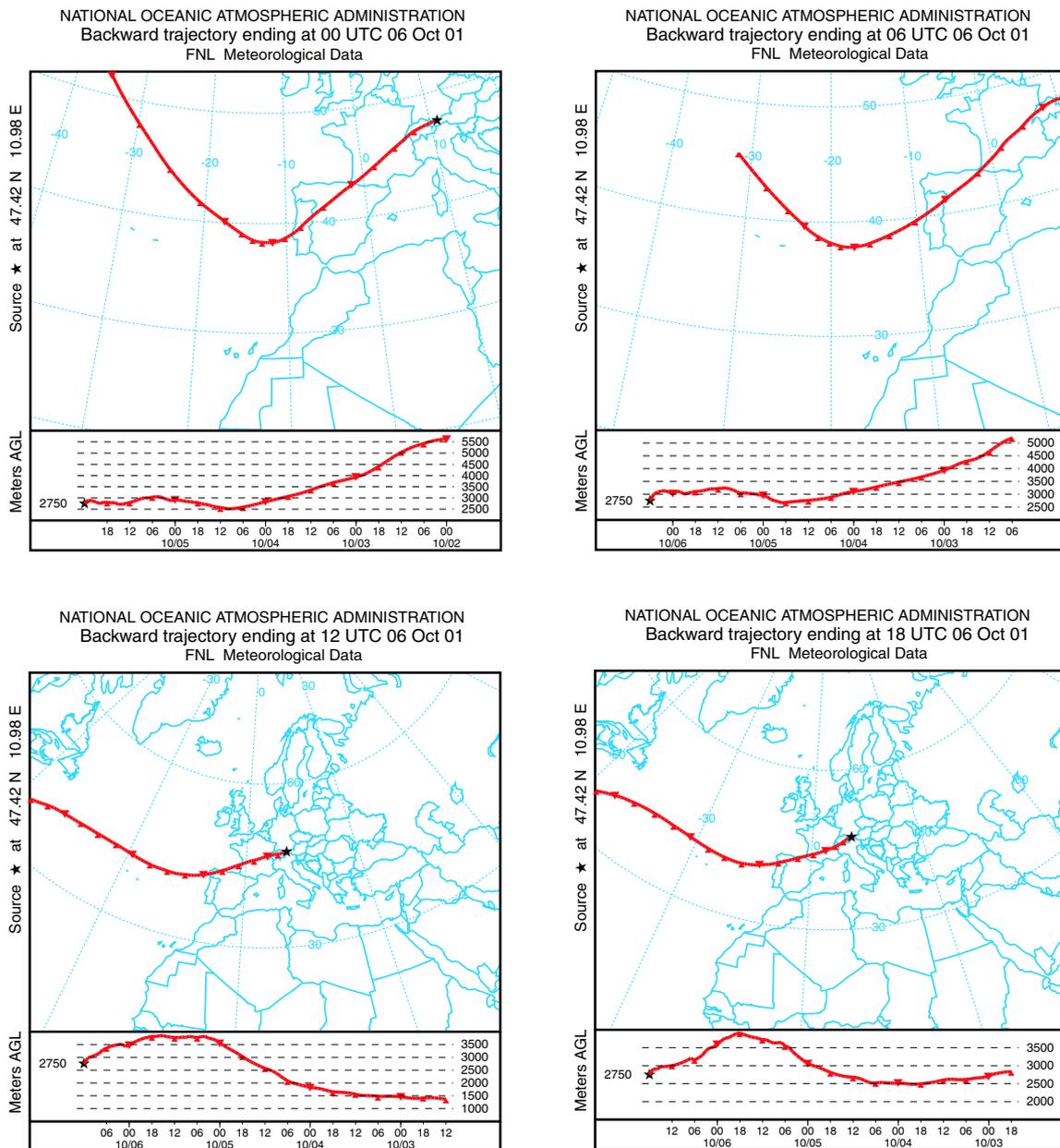


Abbildung B.2: Rückwärtstrajektorien für die Zugspitze vom 06.10.01. Die Ankunftszeit der Luftmassen ist 0, 6, 12 bzw. 18 Uhr UT.

Anhang C

Zusatzdaten für die Messungen von HO₂ und RO₂

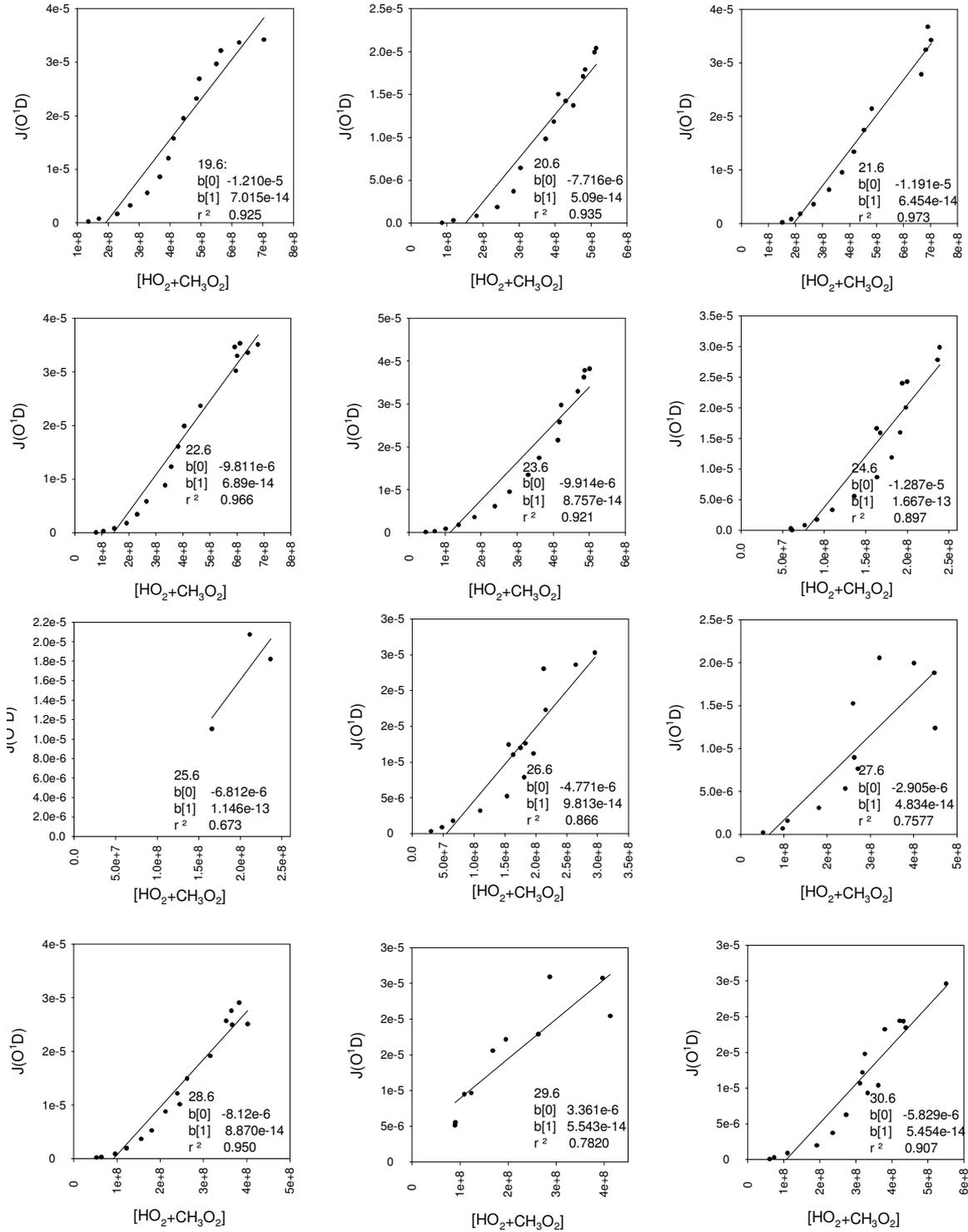


Abbildung C.1: Korrelationsdarstellungen von $J(O^1D)$ gegen $[HO_2+RO_2]$ zwischen dem 19. und 30.06.00.

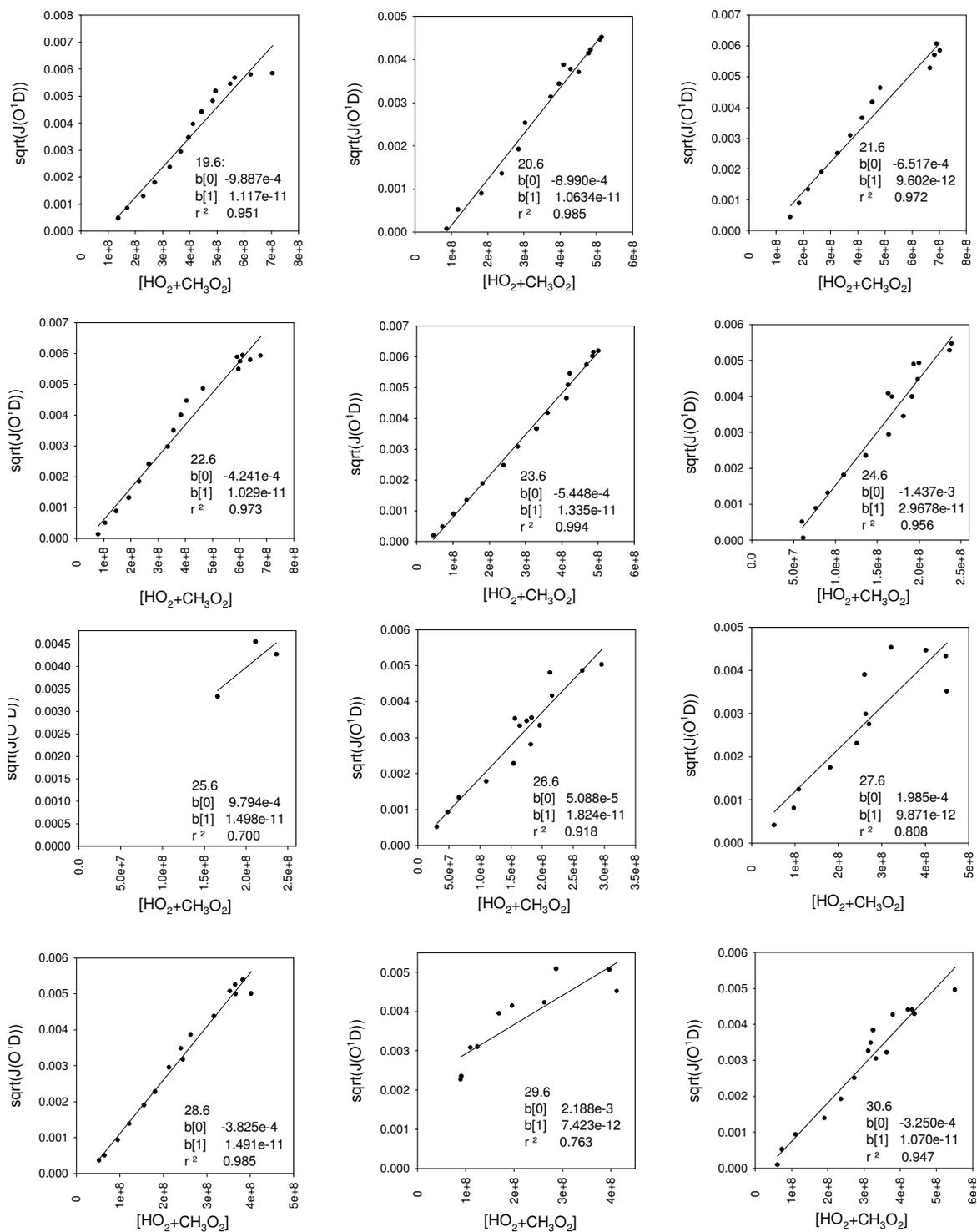


Abbildung C.2: Korrelationsdarstellungen der Wurzel von $J(O^1D)$ gegen $[HO_2+RO_2]$ zwischen dem 19.06. und 30.06.00.

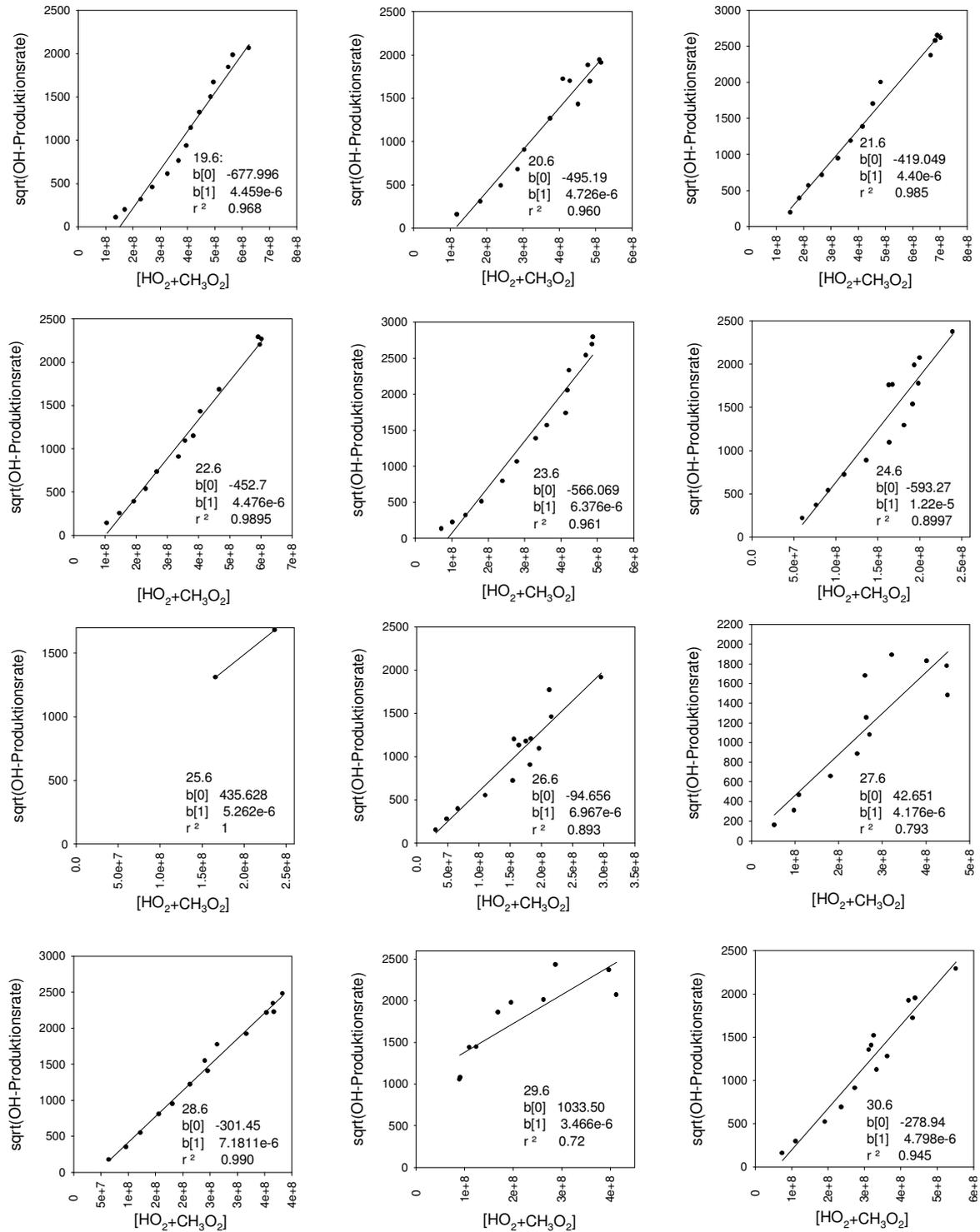


Abbildung C.3: Korrelationsdarstellungen von der Wurzel der OH-Produktionsrate gegen $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ zwischen dem 19.06. und 30.06.00.

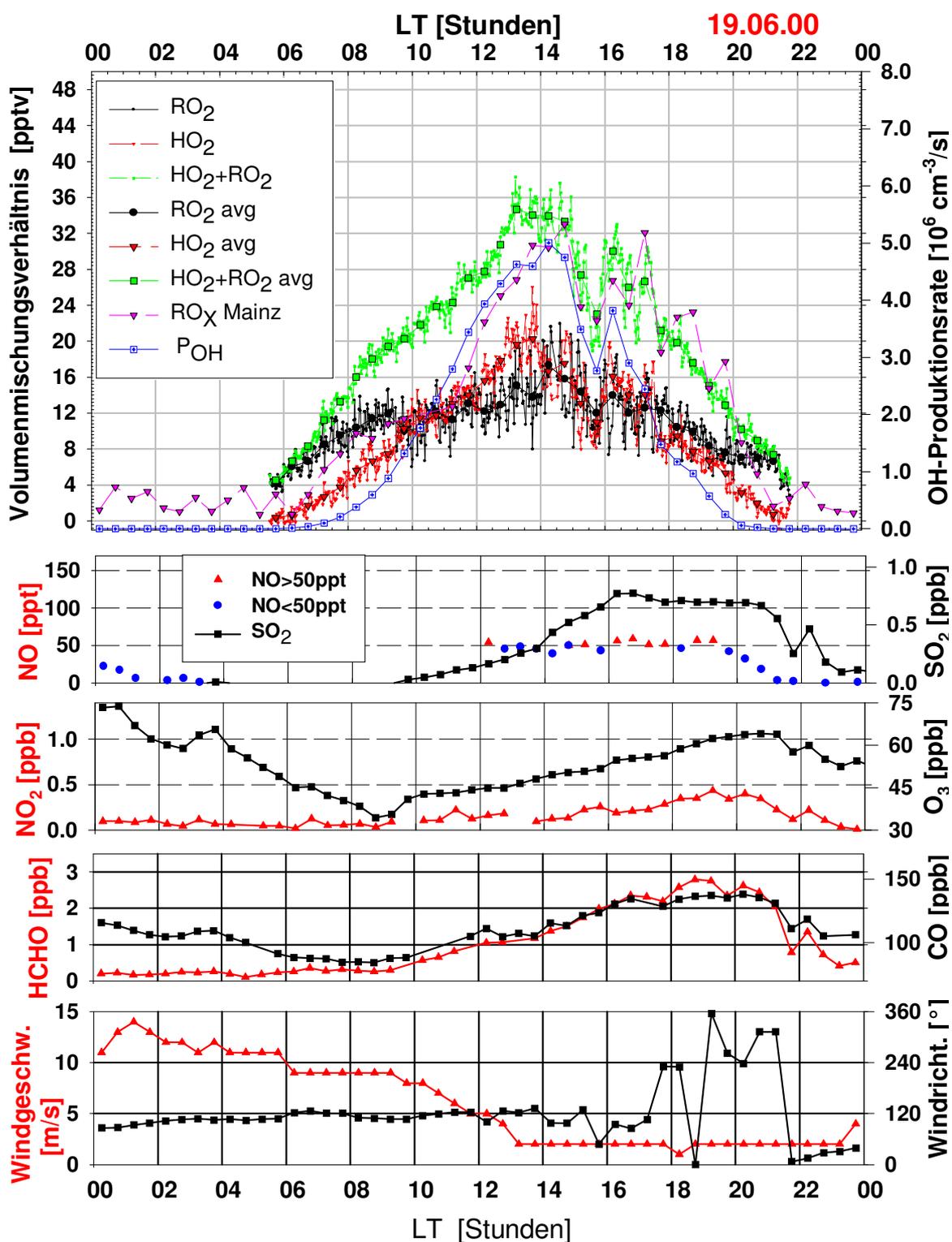


Abbildung C.4: Peroxiradikalmessungen vom 19.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO_2 , RO_2 , $\sum \text{HO}_2 + \text{RO}_2$ sowie $\sum \text{HO}_2 + \text{RO}_2$ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halb-stundenmittelwerten.

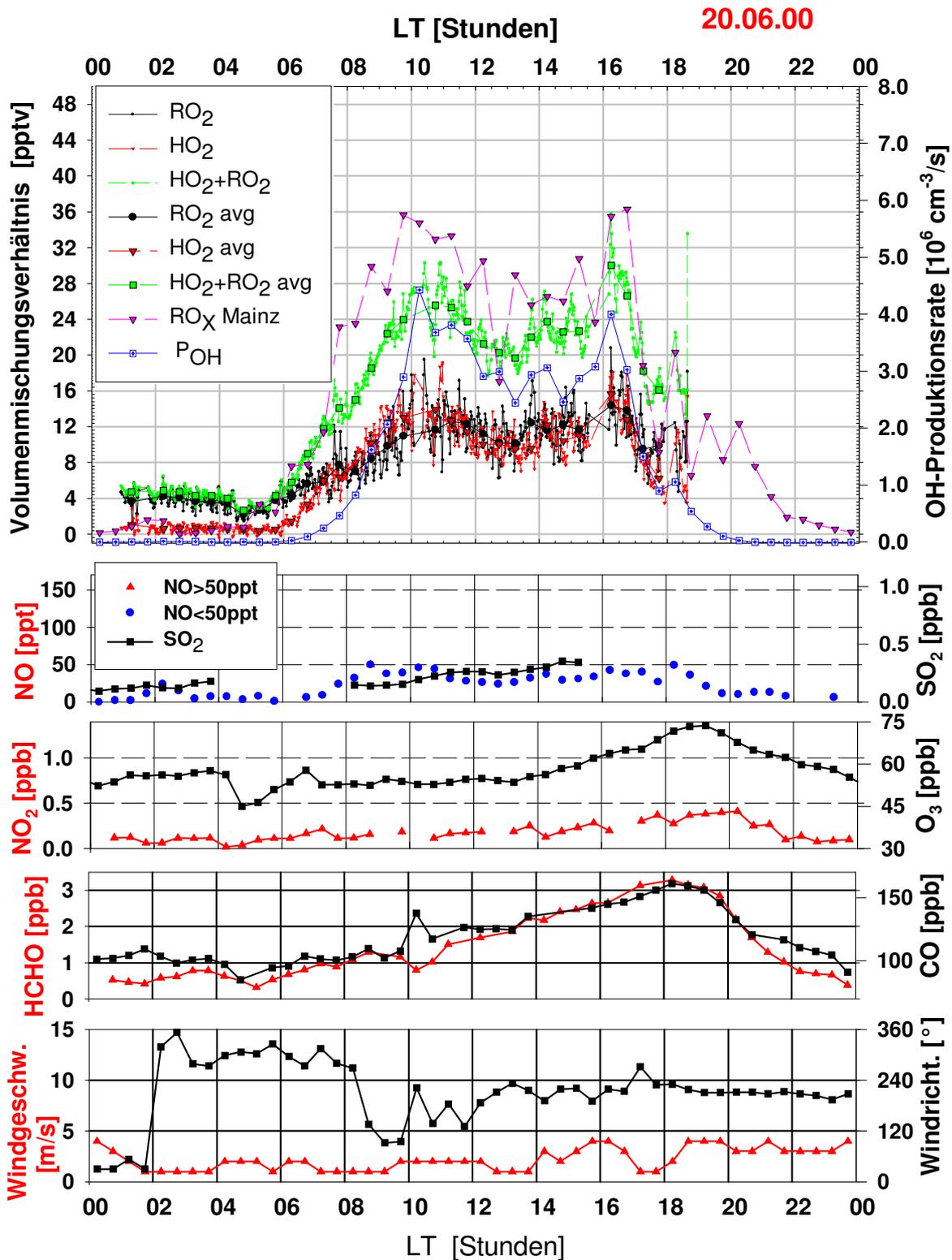


Abbildung C.5: Peroxiradikalmessungen vom 20.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

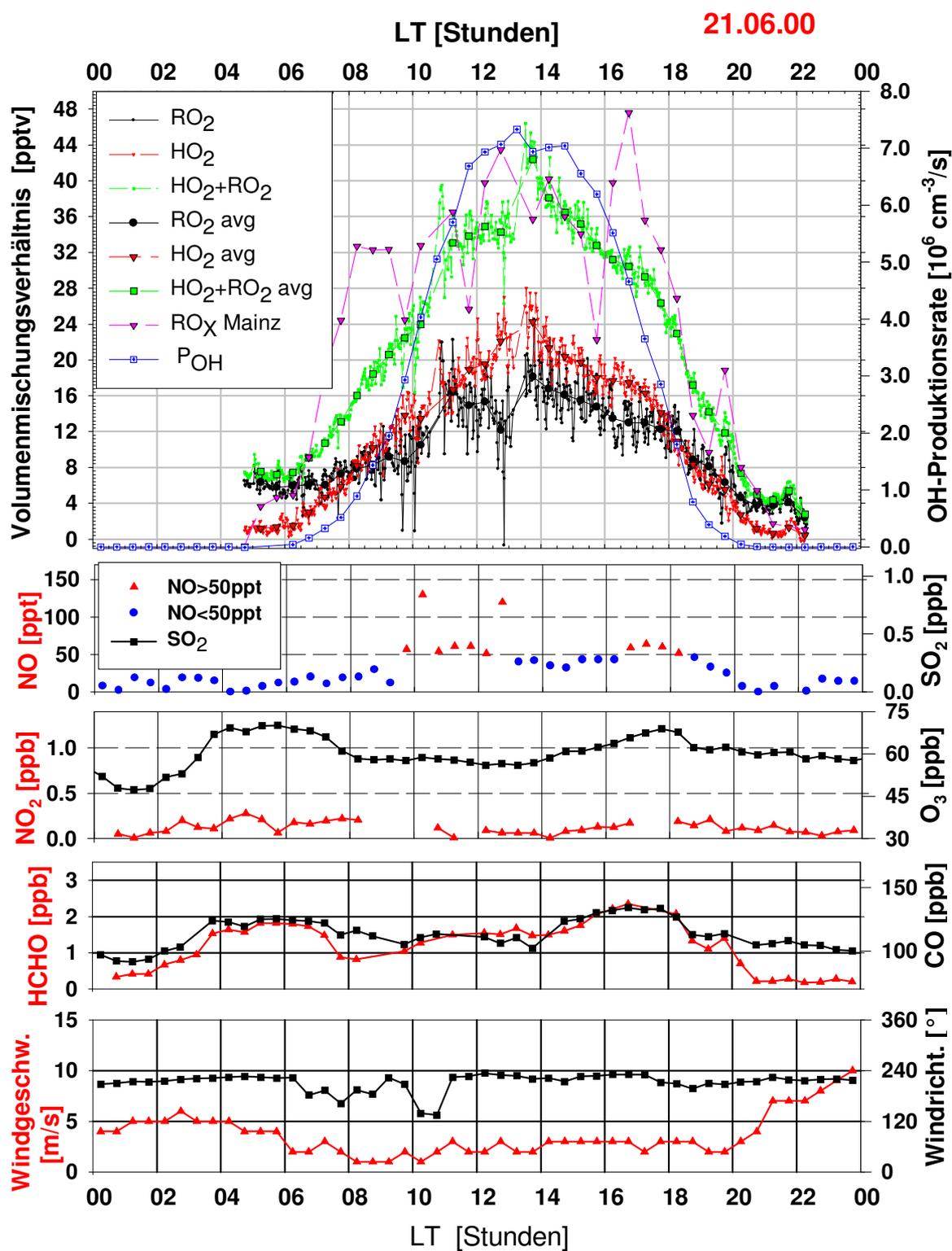


Abbildung C.6: Peroxiradikalmessungen vom 21.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

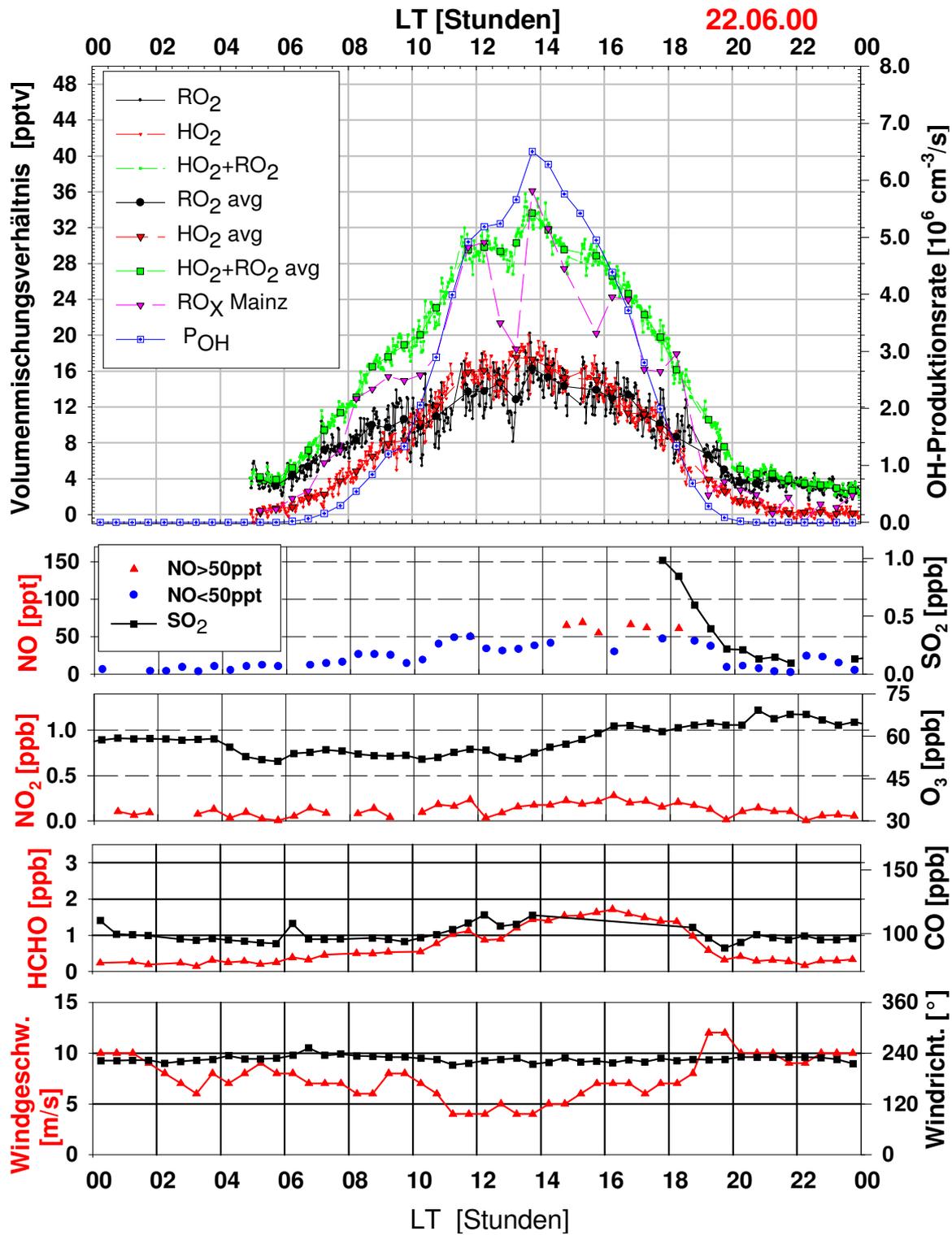


Abbildung C.7: Peroxiradikalmessungen vom 22.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

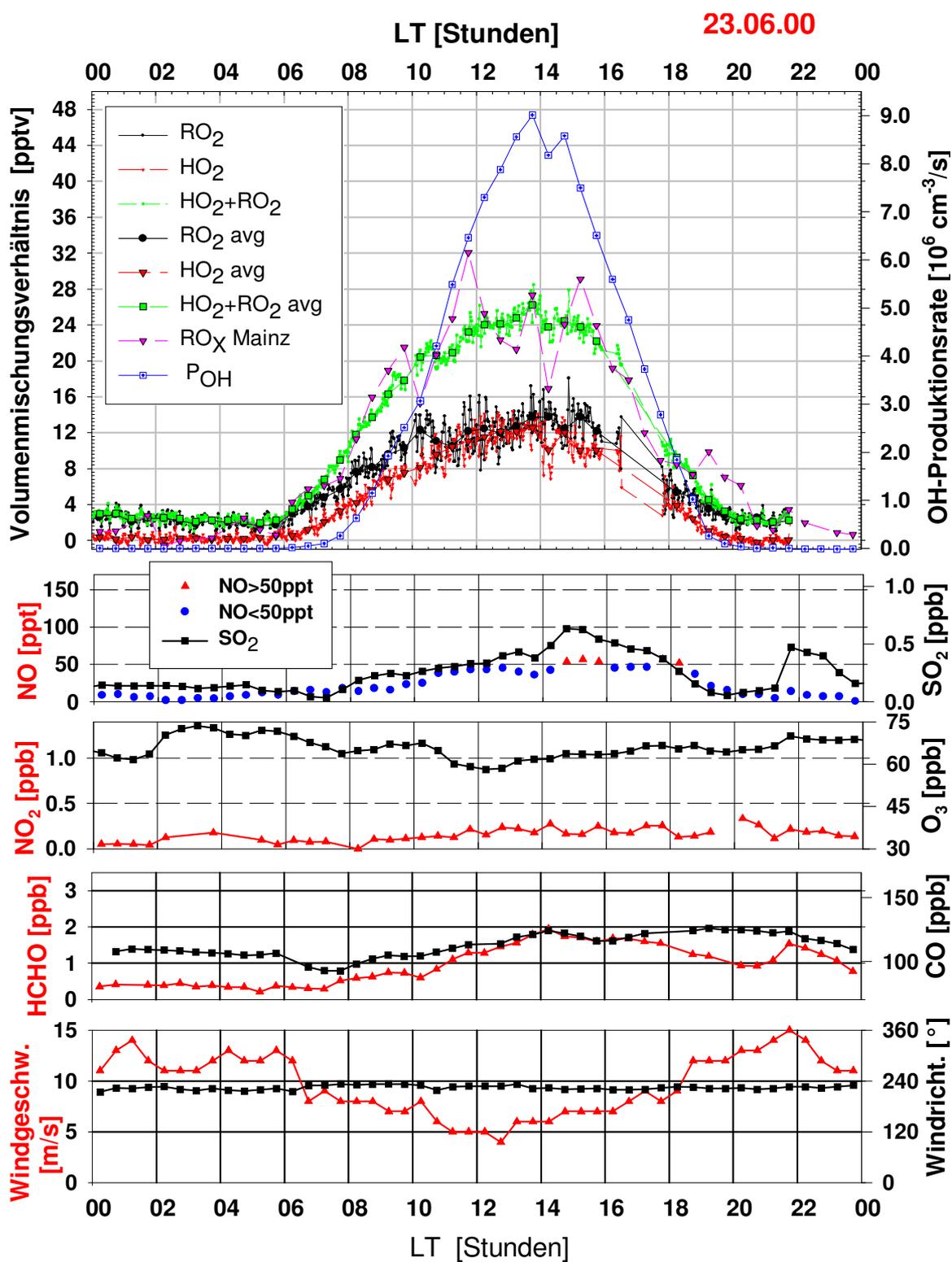


Abbildung C.8: Peroxiradikalmessungen vom 23.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

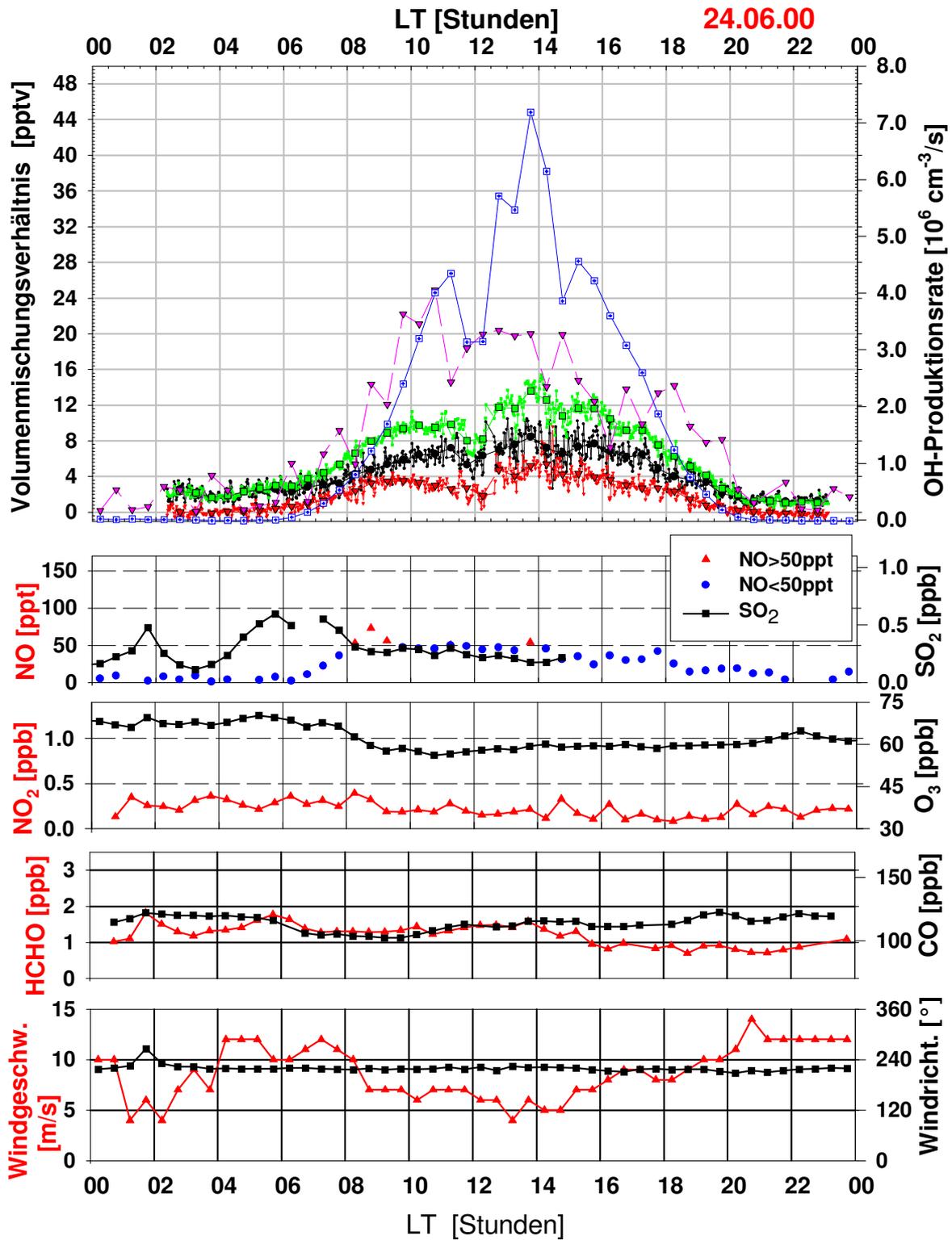


Abbildung C.9: Peroxiradikalmessungen vom 24.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, ΣHO₂+RO₂ sowie ΣHO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

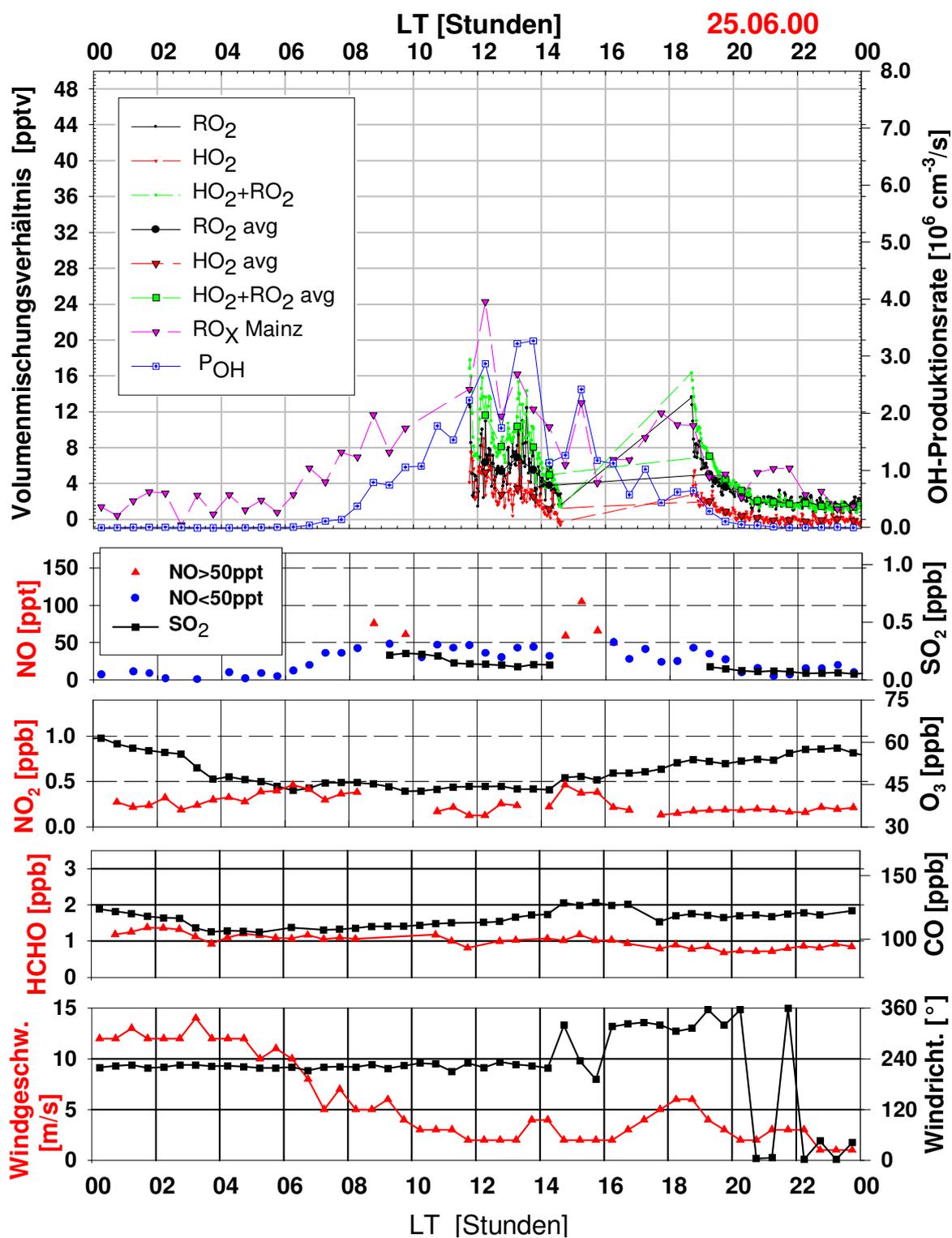


Abbildung C.10: Peroxiradikalmessungen vom 25.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO_2 , RO_2 , $\sum \text{HO}_2+\text{RO}_2$ sowie $\sum \text{HO}_2+\text{RO}_2$ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

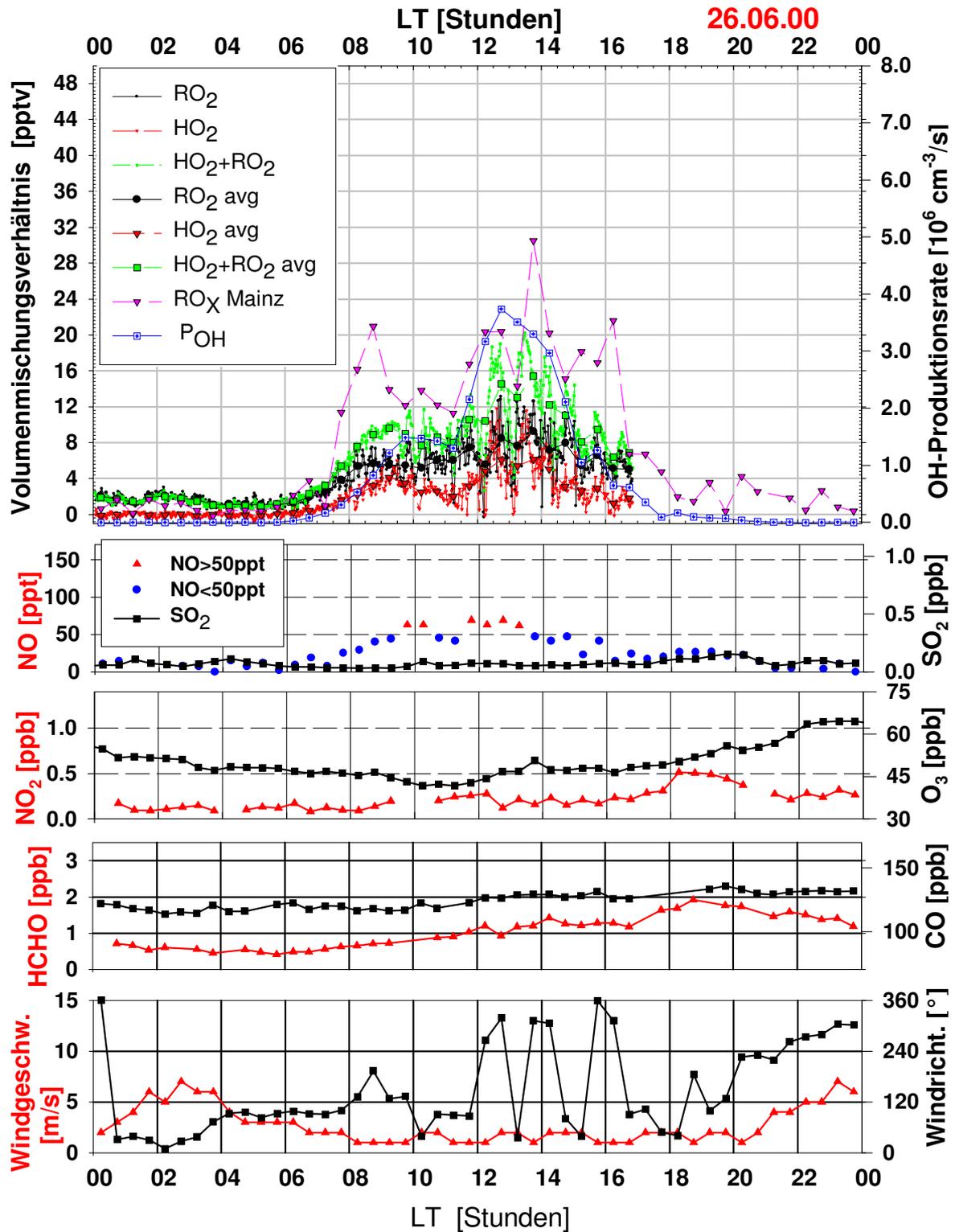


Abbildung C.11: Peroxiradikalmessungen vom 26.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

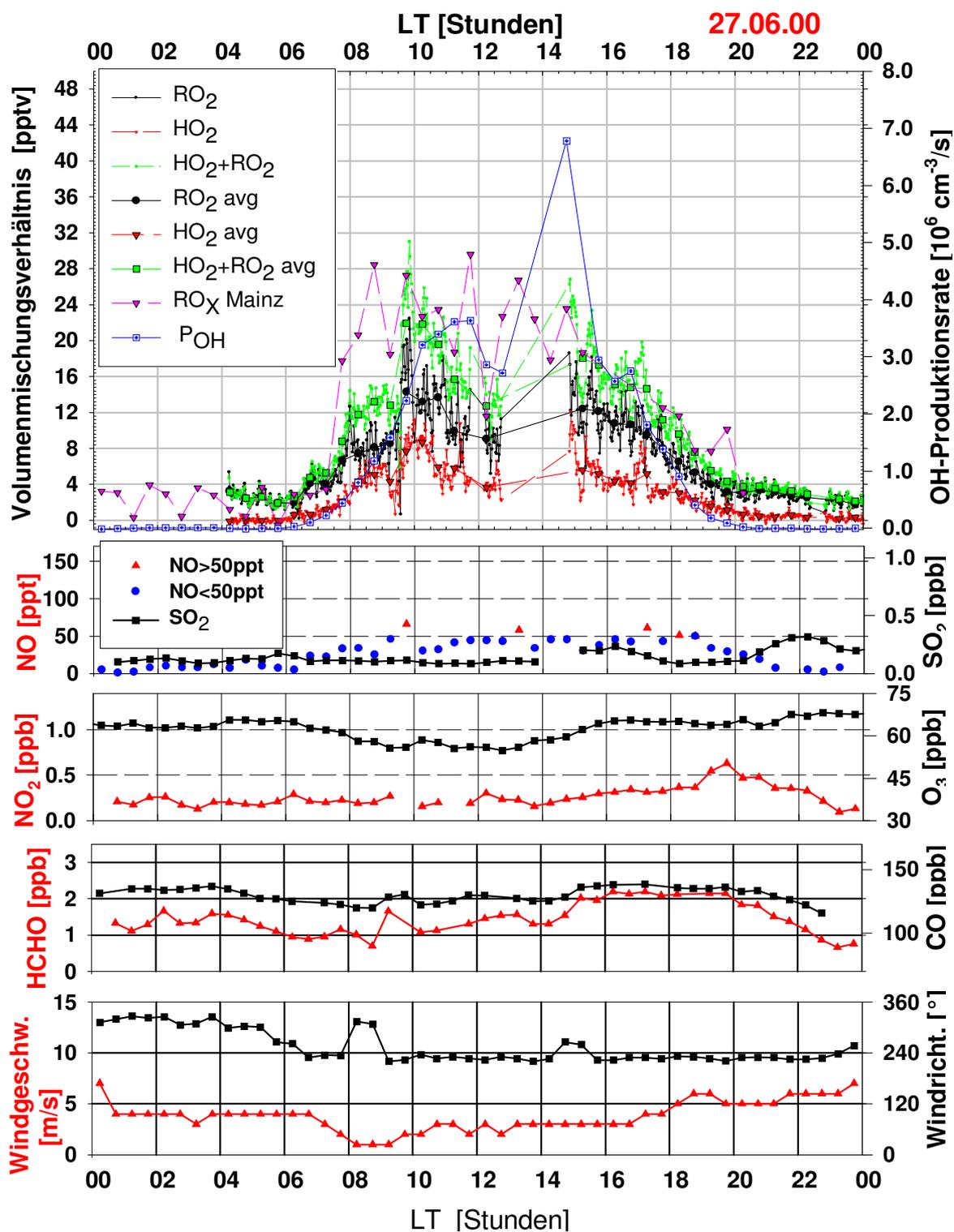


Abbildung C.12: Peroxiradikalmessungen vom 27.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

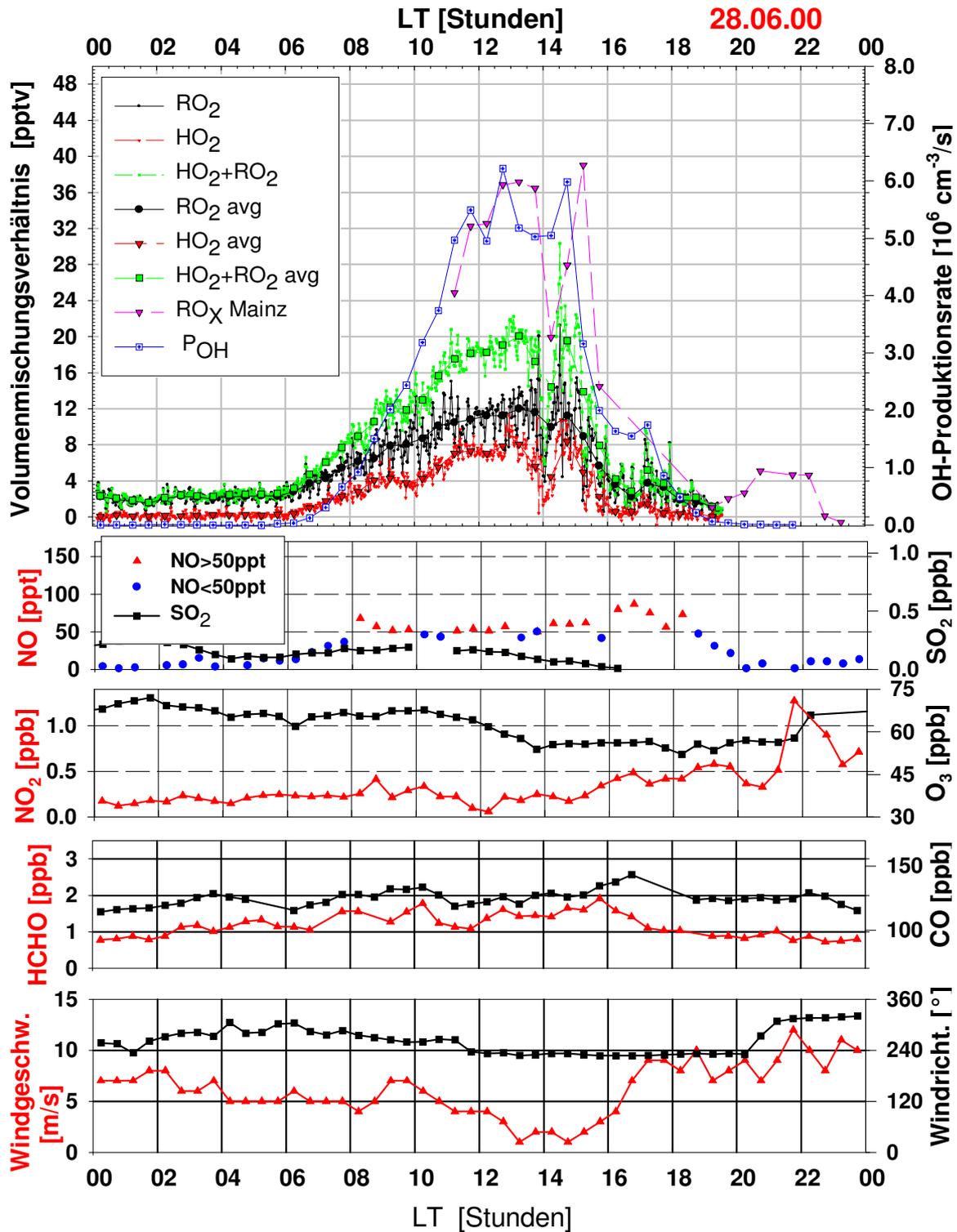


Abbildung C.13: Peroxiradikalmessungen vom 28.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

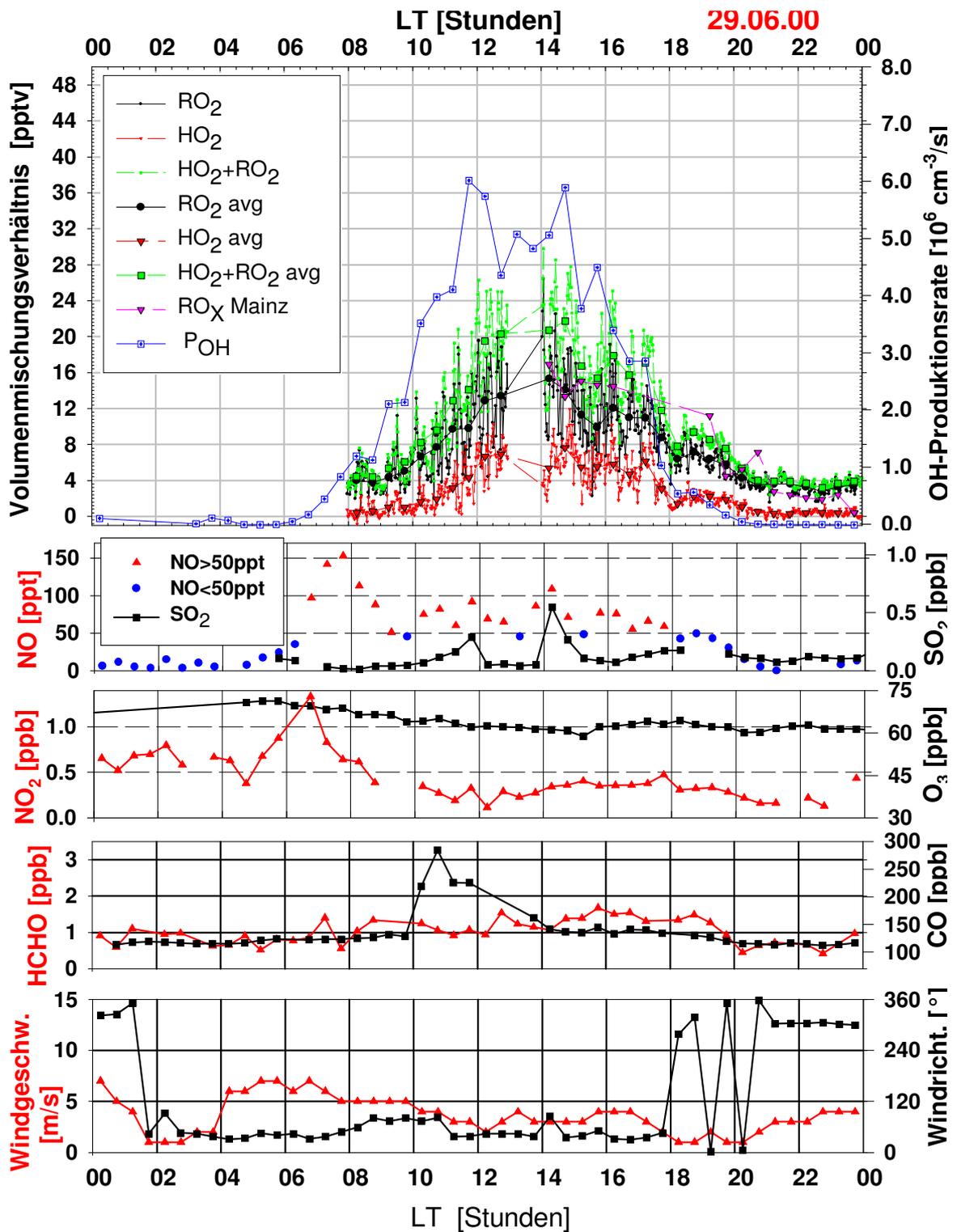


Abbildung C.14: Peroxiradikalmessungen vom 29.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

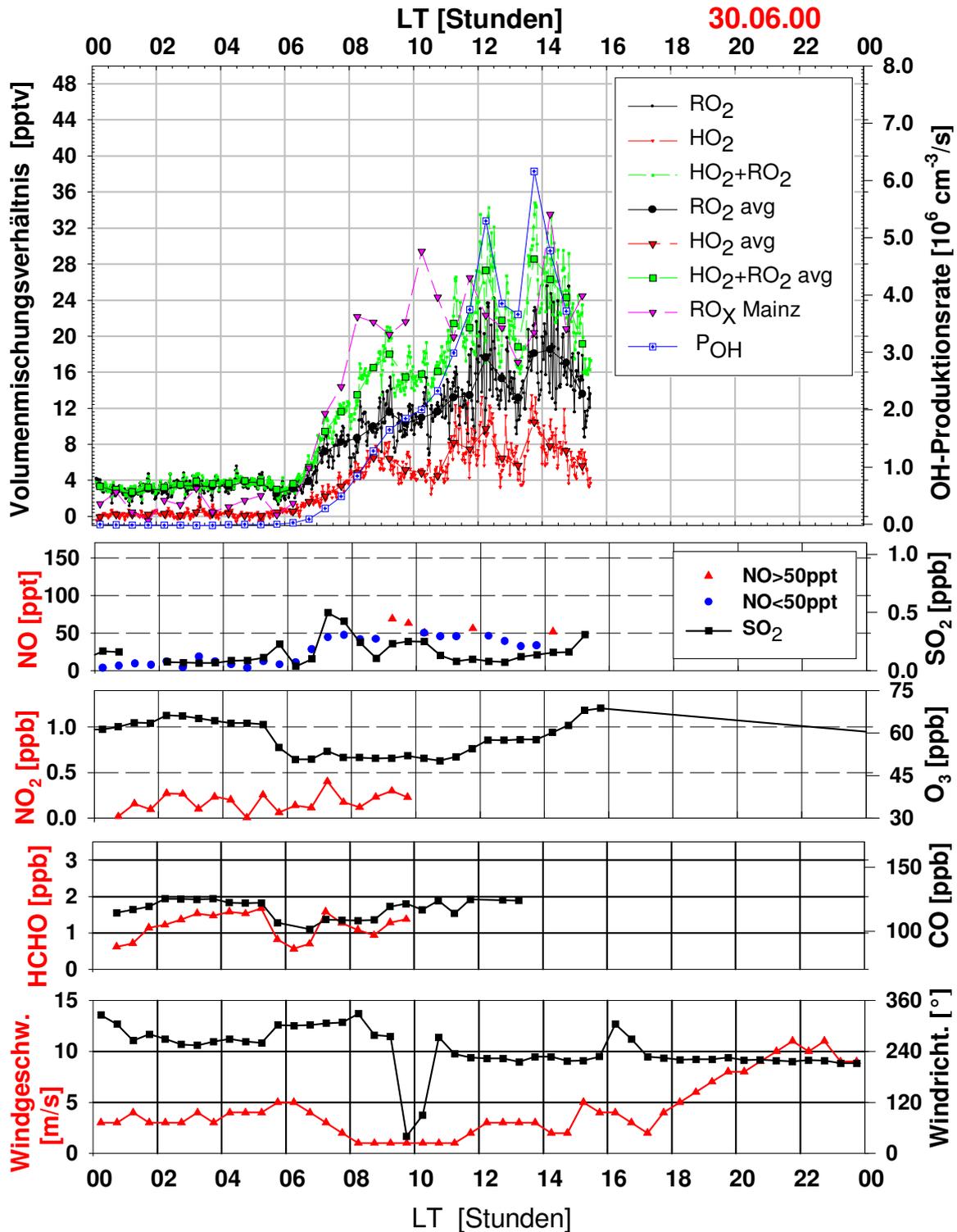


Abbildung C.15: Peroxiradikalmessungen vom 30.06.00 Mt.Cimone, Italien: HO₂, RO₂, \sum HO₂+RO₂ sowie \sum HO₂+RO₂ der PERCA-Box (MPI-Mainz). Ebenfalls dargestellt ist die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse sowie eine Reihe von Zusatzdaten in Halbstundenmittelwerten.

Literaturverzeichnis

- [And84] Andresen, P., G. S. Ondrey, B. Titze und E. W. Rothe: Nuclear and electron dynamics in the photodissociation of water, *Chemical Physics* **80** (1984), 2548–2568.
- [Arn80] Arnold, F. und R. Fabian: First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere, *Nature* **283** (1980), 55–57.
- [Arn81] Arnold, F., R. Fabian und W. Joos: Measurements of the height variation of sulfuric acid vapor concentrations in the stratosphere, *Geophysical Research Letters* **8** (1981), 293.
- [Arn85] Arnold, F. und G. Hauck: Lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry, *Nature* **315** (1985), 307–309.
- [Arn97a] Arnold, F., V. Bürger, B. Droste-Franke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider und T. Stilp: Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3017–3020.
- [Arn97b] Arnold, F., J. Schneider, K. Gollinger, H. Schlager, P. Schulte, D. Hagen, P. D. Whitefield und P. van Velthoven: Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: Potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 57 – 60.
- [Asc94] Aschmutat, U.: *Photolyse von Wasserdampf/Luft-Gemischen bei 185 nm in einem Strömungsrohr zur Kalibration troposphärischer OH-/HO₂-Meßverfahren*, Dissertation, Universität Köln, 1994.
- [Ash98] Ashbourn, S. F. M., M. E. Jenkin und K. C. Clemitshaw: Laboratory studies of the response of a peroxy radical amplifier to HO₂ and a series of organic peroxy radicals, *J. Atm. Chem.* **29** (1998), 233–266.
- [Atk82] Atkinson, R. *et al.*: Evaluated kinetic, photochemical and heterogenous data for atmospheric chemistry, Supplement V IUPAC subcommittee on gas kinetic evaluation for atmospheric chemistry, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* **26** (1982), 521.
- [Atk88] Atkinson, R., S. M. Aschmann und J. N. J. Pitts: Rate constant for the reaction of the NO₃ radical with a series of organic compounds at 296±2 K, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 3454–3457.
- [Atk90] Atkins, P.: *Physikalische Chemie*, VCH, 1990.

- [Atk91a] Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃-radikal with organic compound, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** (1991), 459–507.
- [Atk91b] Atkinson, R. und W. P. L. Carter: Reactions of alkoxy radicals under atmospheric conditions: The relative importance of decomposition versus reaction with O₂, *J. Atm. Chem.* **13** (1991), 195.
- [Atk92] Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr, J. A. Kerr und J. Troe: Evaluated photochemical and kinetic data for atmospheric chemistry. Supplements IV, *J. of Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992), 1125–1568.
- [Atk94] Atkinson, R. *et al.*: Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. of Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **2** (1994), 1–216.
- [Atk01] Atkinson, R. *et al.*: Summary of evaluated kinetic, photochemical data for atmospheric chemistry, webversion December 2001, IUPAC subcommittee on gas kinetic evaluation for atmospheric chemistry, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* (2001).
- [Aye80] Ayers, G. P., R. W. Gillet und J. L. Gras: On the vapor pressure of sulfuric acid, *Geophysical Research Letters* **7** (1980), 433–436.
- [Bay] Bayer. Akademie der Wissenschaften, Kommission für Glaziologie: *persönliche Mitteilung Escher-Vetter, H.*
- [Bec64] Beckey, H. D., W. Groth, H. Okabe und H. J. Rommel: Die Bestimmung der Lichtintensität von Niederdruck-Quecksilberdampflampen bei 1849 Å, *Z. Naturforsch.* **19 a** (1964), 1511–1513.
- [Bec87] Beck, S. *et al.*: Operational overview of NASA GTE/CITE-1 airborne instrument intercomparisons: Carbon monoxide, nitric oxide, and hydroxyl instrumentation, *J. Geophys. Res.* **92** (1987), 1977–1985.
- [Ber00] Berresheim, H., T. Elste, C. Plass-Dülmer, F. L. Eisele und D. J. Tanner: Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H₂SO₄, *Int. J. of Mass Spec.* **202** (2000), 91–109.
- [Ber02] Berresheim, H.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Bha66] Bhandari, N., D. Lal und D. Rama: Stratospheric circulation studies based on natural and artificial trace elements, *Tellus* **18** (1966), 391–405.
- [Bir60] Bird, R. B., W. E. Stewart und E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [Bir00] Birmili, W., A. Wiedensohler, C. Plass-Dülmer und H. Berresheim: Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: a case study including OH and H₂SO₄ Measurements, *Geophys. Res. Lett.* **27** (2000), 2205–2208.
- [Bla95] Blades, A. T., J. S. Klassen und P. Kebarle: Free energy of hydrations in the gas phase and the anions of some oxo acids of C, N, S, P, Cl and I, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 10563.

- [Ble78] Bleichrodt, J. F.: Mean tropospheric residence time of cosmic-ray produced ^7Be at north temperature latitudes, *J. Geophys. Res.* **83** (1978), 3058–3062.
- [Boh99] Bohn, B. und C. Zetsch: Gas-phase of the OH-benzene adduct with O_2 - reversibility and secondary formation of HO_2 , *J. Phys. Chem. Phys.* **1** (1999), 5097–5107.
- [Bra84] Brasseur, G. und S. Solomon: *Aeronomy of the middle atmosphere*, *Atmospheric Science*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1984.
- [Bra96] Brauers, T., U. Aschmutat, U. Brandenburger, H. P. Dorn, M. Hausmann, M. Hesslering, A. Hofzumahaus, H. F., D. H. Plass-Dümer und D. Ehhalt: Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence, *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996), 2545–2548.
- [Bra01] Brauers, T., M. Hausmann, A. Bister, A. Kraus und H. P. Dorn: OH radicals in the boundary layer of the Atlantic Ocean: Measurements by long-path absorption spectroscopy, *J. Geophys. Res.* **106** (2001), 7399–7414.
- [Bro79] Bronstein, I. N. und K. A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik*, Nauka, Moskau und BSB Teubner, Leipzig, 1979.
- [Bru98] Brune, W., I. Faloon, T. D. W. A. J., C. T., B. Ridley, V. S.A., C. J.E., S. G.W., J. L. und J. D.J.: Airborne in-situ OH and HO_2 observations in the cloud free troposphere and lower stratosphere during SUCCESS, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 1701–1704.
- [Cal84] Calvert, J. G. und W. R. Stockwell: *Chemical processes in atmospheric oxidation*, Mechanism and rates of the gas-phase oxidation of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere, in SO_2 , NO and NO_2 oxidation mechanism: Atmospheric considerations, ed by J. G. Calvert, 1984.
- [Can82] Cantrell, C. A. und D. H. Stedman: A possible technique for the measurement of atmospheric peroxy radicals, *Geophysical Research Letters* **9** (1982), 846–849.
- [Can84] Cantrell, C. A., D. H. Stedman und G. J. Wendel: Measurements of Atmospheric Peroxy Radicals by Chemical Amplification, *Anal. Chem.* **56** (1984), 1496–1502.
- [Can92] Cantrell, C. A.: Peroxy radicals in the ROSE experiment: Measurements and theory, *J. Geophys. Res.* **97** (1992), 20671–20686.
- [Can93a] Cantrell, C. A., R. E. Shetter, J. A. Lind, A. H. McDaniel, J. G. Calvert, D. D. Parrsich, F. C. Fehsenfeld, M. P. Buhr und M. Trainer: An improved chemical amplifier technique for peroxy radical measurements, *J. Geophys. Res.* **98** (1993), 2897–2909.
- [Can93b] Cantrell, C. A., R. E. Shetter, A. H. McDaniel und J. G. Calvert: Measurement methods for peroxy radicals in the atmosphere, *Adv. Chem. Ser.* **232** (1993).
- [Can96] Cantrell, C. A., R. E. Shetter, T. M. Gilpin und J. G. Calvert: Peroxy radical measured during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment2: the data and first results, *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 14643–14652.
- [Can97] Cantrell, C. A., A. Zimmer und G. S. Tyndall: Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 2195–2198.

- [Car97] Carpenter, L. J., P. S. Monks, B. J. Brandy, S. A. Penkett, I. E. Galbally und C. P. Meyer: A study of peroxy radicals and ozone photochemistry at coastal sites in the northern and southern hemispheres, *J. Geophys. Res.* **102** (1997), 25417–25427.
- [Car99] Carslaw, N., D. J. Creasey, D. J. Heard, A. C. Lewis, J. B. McQuaid, M. J. Pilling, P. S. Monks, B. J. Brandy und S. A. Penkett: Modeling OH, HO₂, RO₂ radicals in the marine boundary layer: Models construction and comparison with field measurements, *J. Geophys. Res.* **104** (1999), 30241–30255.
- [Car01] Carslaw, N., D. J. Creasey, D. Harrison, D. E. Heard, M. C. Hunter, P. J. Jacobs, M. E. Jenkin, J. D. Lee, A. C. Lewis, M. J. Pilling, S. M. Saunders und P. W. Seakins: OH and HO₂ radical chemistry in a forested region of north-western Greece, *Atm. Environ.* **35** (2001), 4725–4737.
- [Cla91] Clarke, A. D. und J. N. Porter: Aerosol size distribution, composition and CO₂ backscatter at mauna loa observatory, *J. Geophys. Res.* **96** (1991), 5237–5247.
- [Cle97] Clemitshaw, K. C., L. J. Carpenter, S. A. Penkett und M. E. Jenkin: A calibrated peroxy radical chemical amplifier (PERCA) for groundbased tropospheric measurements, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 25405–25416.
- [Cox71] Cox, R. A. und S. A. Penkett: Oxidation of SO₂ by oxidants formed in the ozone-olefin reaction, *Nature* **230** (1971), 321–322.
- [Cox72] Cox, R. A. und S. A. Penkett: Aerosol formation from sulfur dioxide in the presence of ozone and olefinic hydrocarbons, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1* **68** (1972), 1735–1753.
- [Cro93] Crosley, D. R. E.: *Local Measurements of Tropospheric HO_x*, Workshop report MP 92-135R, SRI International, Menlo Park, 1993.
- [Cro95] Crosley, D. R.: The Measurement of OH and HO₂ in the Atmosphere, *J. Atmos. Sci.* **52-19** (1995), 3299–3314.
- [Cru95] Crutzen, P. J.: *Ozone in the troposphere*, chapter 10 in Composition, chemistry, and climate of the atmosphere, edited by H. B. Singh, Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [Cur99a] Curtius, J.: *Aerosol Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Cur99b] Curtius, J., F. Arnold und P. Schulte: Measurements of sulfuric acid concentrations in the exhaust of a jet aircraft in flight: Implications for the sulfuric acid formation efficiency, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), in preparation.
- [Cur01a] Curtius, J. und F. Arnold: Measurement of aerosol sulfuric acid 1. Experimental setup, characterization, and calibration of a novel mass spectrometric system, *J. Geophys. Res.* **106** (2001), 31965–31974.
- [Cur01b] Curtius, J., B. Sierau, F. Arnold, M. de Reus, J. Ström, H. A. Scheeren und J. Lelieveld: Measurement of aerosol sulfuric acid 2. Pronounced layering in the free troposphere during the second Aerosol Characterization Experiment (ACE 2), *J. Geophys. Res.* **106** (2001), 31975–31990.

- [Dav98] Davis, D., G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff und H. Berresheim: DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: comparison of model simulation and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄(g), MSA(g), and MSA(p), *J. Geophys. Res.* **103** (1998), 1657–1678.
- [DB94] De Bruyn, W. J., J. A. Shorter, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser und C. E. Kolb: Uptake of gas phase sulfur species methanesulfonic acid, dimethylsulfoxide, and demethyl sulfone by aqueous surfaces, *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 16927–16932.
- [DeM97] DeMore, W. P. *et al.*: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Techn. Ber., Jet propulsion laboratory, California institute of technology, Evaluation No. 12, JPL publ.97-4, 1997.
- [DeM00] DeMore, W. P. *et al.*: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Techn. Ber., Jet propulsion laboratory, California institute of technology, Evaluation No. 13, JPL publ.00-3, 2000.
- [Den93] Dentener, F. J. und C. P. J.: Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO_x, O₃ and OH, *J. Geophys. Res.* **98** (1993), 7149–7163.
- [Den96] Dentener, F., G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Ikerfeldt und P. J. Crutzen: Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 22869–22889.
- [Den02] Dentener, F.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Dib93] Dibb, J. E. und J. L. Jaffrezo: ⁷Be and ²¹⁰Pb in aerosol and snow in the DYE 3 gas, aerosol and snow sampling program, *Atm. Env.* **27** (1993), 2751–2760.
- [Dib96] Dibb, J. E., R. W. Talbot, K. I. Klemm, G. L. Gregory, H. B. Singh, J. D. Bradshaw und S. T. Sandholm: Asian influence over the western north pacific during the fall season: interference from lead-120, soluble ionic species and ozone, *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 1792–1797.
- [Dor96] Dorn, H. P., U. Brandenburger, T. Brauers, M. Hausmann und D. Ehhalt: In situ detection of tropospheric OH radicals by folded long-path laser absorption. Results from the POPCORN field campaign in August 1994., *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996), 2537–2540.
- [Dut79] Dutkiewicz, V. A. und L. Husain: Determination of stratospheric ozone at ground level using ⁷Be/ozone ratios, *Geophys. Res. Lett.* **6** (1979), 171–174.
- [Egs88] Egsgaard, H., L. Carlsen, H. Florencio, T. Drewello und H. Schwarz: Experimental evidence for the gaseous HSO₃ Radical, *Chem. Phys. Lett.* **148** (1988), 537–540.
- [Ehh99a] Ehhald, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), 5401–5408.
- [Ehh99b] Ehhalt, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), 5401–5408.

- [Eis91] Eisele, F. L. und D. J. Tanner: Ion-assisted tropospheric OH measurements, *J. Geophys. Res.* **96** (1991), 9295–9308.
- [Eis93a] Eisele, F. L. und J. D. Bradshaw: The elusive hydroxy radical: measuring OH in the Atmosphere, *Analytical Chemistry* **65** (1993).
- [Eis93b] Eisele, F. L. und D. J. Tanner: Measurement of the gas phase concentrations of H₂SO₄ and methane sulfonic acid and estimates of H₂SO₄ production and loss in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research* **98** (1993), 9001–9010.
- [Eis94] Eisele, F. L., G. H. Mount, F. C. Fehsenfeld, J. Harder, E. Marovich, J. Roberts, D. J. Tanner und M. Trainer: An intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at fritz peak observatory, colorado, *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 18605–18626.
- [Eis02] Eisele, F.: persönliche Mitteilung; submitted to JGR, 2002.
- [Fow97] Fowler, D. *et al.*: *Ozone in the United Kingdom*, Fourth report of the photochemical oxidants review group, 1997.
- [FP00] Finlayson-Pitts, B. J. und J. N. J. Pitts: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, 2000.
- [Fuc70] Fuchs, N. A. und A. G. Sutugin: *Highly dispersed aerosols*, Butterworth-Heinemann, Newton, 1970.
- [Geo99] George, L. A., T. M. Hard und R. J. O'Brien: Measurement of free radicals OH and HO₂ in Los Angeles smog, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 11643–11655.
- [Ger01] Gerasopoulos, E., P. Zanis, A. Stohl, C. S. Zerefos, C. Papastefanou, W. Ringer, L. Tobler, S. Hübener, H. W. Gäggeler, H. J. Kanter, L. Tosoitti und S. Sandrini: A climatology of ⁷Be at four high-altitude stations at the alps and the northern apennines, *Atm. Env.* **35** (2001), 6347–6360.
- [Gey00a] Geyer, A.: *The role of the nitrate radical in the boundary layer - observation and modeling studies*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [Gey00b] Geyer, A., B. Alicke, S. Konrad, J. Stutz und U. Platt: Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *J. Geophys. Res.* **106** (2000), 8013–8025.
- [Gie98] Gierczak, K., J. B. Burkholder, S. Bauerle und A. R. Ravishankara: Photochemistry of acetone under tropospheric conditions, *Chemical Physics* **231** (1998), 229–244.
- [Gus61] Gustafson, P. F., M. A. Kerrigan und S. S. Brar: Comparison of ⁷Be and ¹³⁷Cs radioactivity in ground-level air, *Nature* **191** (1961), 454–456.
- [Han92] Hanson, D. R., J. B. Burkholder, C. J. Howard und A. R. Ravishankara: Measurement of OH and HO₂ radical uptake coefficient on water and sulfuric acid surfaces, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 4979–4985.

- [Han99] Hanke, M.: *Development of a novel method for measuring atmospheric peroxy radicals: Calibration, aircraft-borne measurements and selective measurements of HO₂ and RO₂*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Han00] Hanson, D. R. und F. Eisele: Diffusion of H₂SO₄ in humidified Nitrogen: Hydrated H₂SO₄, *Journal of Physical Chemistry* **104** (2000), 1715–1719.
- [Han01] Hanke, M.: persönliche Mitteilung, 2001.
- [Han02a] Hanke, M.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Han02b] Hanke, M., J. Uecker, T. Reiner und F. Arnold: Atmospheric peroxy radicals: roxmas, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO₂ and $\sum RO_2$ and first results, *Int. J. Mass. Spec.* **213** (2002), 91–99.
- [Han02c] Hanke, M., B. Umann, J. Uecker und F. Arnold: Atmospheric measurements of gas-phase HNO₃ and SO₂ with chemical ionisation mass spectrometry during the first MINATROC field campaign on Monte Cimone, 2000, *Atm. Chem. Phys.* (2002), in preparation.
- [Har92] Harrison, A. G.: *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, 2. Aufl., 1992.
- [Has91] Hastie, D. R., M. Weissenmayer, J. P. Burrows und G. W. Harris: Calibrated Chemical Amplifier for Atmospheric RO_x Measurements, *Anal. Chem.* **63** (1991), 2048–2057.
- [Hat94] Hatakeyama, S. und H. Akimoto: Reactions of the criegee intermediates in the gas-phase, *Res. Chem. Intermed.* **20** (1994), 503–524.
- [Hau99] Hauglustaine, D. A., S. Madronich, B. A. Ridley, F. Flocke, C. A. Cantrell, R. E. Eisele, F. L. Shetter, D. J. Tanner, P. Ginoux und E. L. Atlas: Photochemistry and budget of ozone during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment (MLOPEX 2), *J. Geophys. Res.* **104** (1999), 30275–30307.
- [Hea95] Heal, M. R., H. D. E., M. J. Pilling und B. J. Whitaker: On the development and validation of FAGE for local measurement of tropospheric OH and HO₂, *J. Atmos. Sci.* **52** (1995), 3428–3441.
- [Hei83] Heitmann, H. und F. Arnold: Composition measurements of tropospheric ions, *Nature* **306** (1983), 747–751.
- [Hei98] Heitlinger, M.: *Untersuchungen zur Messung von Peroxyradikalen mittels chemischer Verstärkung*, Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 1998.
- [Hjo02] Hjorth, J.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Hof94] Hoffmann, M. und P. Schleyer: Acid rain - ab initio investigation of the H₂O-SO₃-complex and its conversion into H₂SO₄, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 4947–4952.
- [Hof96] Hofzumahaus, A., U. Aschmutat, M. Hessling, H. F. und D. Ehhalt: The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign, *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996), 2541–2544.

- [Hof97] Hofzumahaus, A., B. T., U. Aschmutat, U. Brandenburger, H.-P. Dorn, M. Hausmann, M. Heßling, F. Holland, C. Plass-Dülmer, M. Sedlacek, M. Weber und D. H. Ehhalt: Reply, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3039–3040.
- [Hol02] Holland, F., A. Hofzumahaus, A. Kraus und J. Schäfer: Measurement of OH and HO₂ radical concentrations during BERLIOZ by laser induced fluorescence spectroscopy, *J. Geophys. Res.* **submitted** (2002).
- [Hun98] Huntrieser, H., H. Schlager, C. Feigl und H. Höller: Transport and production of NO_x in electrified thunderstorms: Survey of previous studies and new observations at midlatitudes, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 28247 – 28264.
- [IPC96] IPCC95., J. T. Houghton, L. G. M. Filho, B. A. Callander, N. Narris, K. A. und K. E. Maskell: *IPCC, Climate Change 1995*, Cambridge Univ. Press, 1996.
- [IPC01] IPCC95., J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell und C. A. E. Johnson: *IPCC, Climate Change 2001*, Cambridge Univ. Press, 2001.
- [Jac63] Jacobi, W. und K. Andre: Vertical distribution of radon 222, radon 220 and their decay products in the atmosphere, *J. Geophys. Res.* **68** (1963), 3799–3814.
- [Jay97] Jayne, J. T., P. U., Y. M. Chen, D. Dai, M. L. T., D. R. Worsnop, C. E. Kolb und M. J. Molina: Pressure and temperature dependence of the gas-phase reaction of SO₃ and H₂O and the heterogeneous reaction of SO₃ and H₂O/H₂SO₄ surfaces, *J. Phys. Chem.* **101** (1997), 10000–10011.
- [Jef97] Jefferson, A., F. E. Eisele, P. J. Ziemann, R. J. Weber, J. J. Marti und P. H. McMurry: Measurements of the H₂SO₄ mass accommodation coefficient onto polydisperse aerosol, *J. Geophys. Res.* **102** (1997), 19021–19028.
- [Jef98] Jefferson, A., D. J. Tanner, F. L. Eisele und H. Berresheim: Sources and sinks of H₂SO₄ in the remote antarctic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.* **103** (1998), 1639–1645.
- [Jen97] Jenkin, M. E., R. G. Derwent und M. Saunders: The calculated fractional response of the chemical amplification technique to peroxy radical populations on a boundary layer trajectory over Europe, *Proceedings of the 7th European Symposium on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, the Oxidizing Capacity of the Troposphere, EC, Luxembourg* (1997), 144–148.
- [Jen01] Jenkin, M. E.: persönliche Mitteilung, 2001.
- [Jun02] Junkermann, W.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Kan81] Kan, C. S., J. G. Calvert und J. H. Shaw: Oxidation of sulfur dioxide by methylperoxy radicals, *J. Phys. Chem.* **85** (1981), 1126–1132.
- [Kan00] Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Matsumoto, U. K. Sharma, Y. Hirokiwa und H. Aki-moto: Daytime HO₂ concentrations at Oki Island, Japan, in summer 1998: Comparison between measurement and theory, *J. Geophys. Res.* **105** (2000), 24205–24222.

- [Kay80] Kays, W. M. und M. E. Crawford: *Convective heat and mass transfer*, McGraw-Hill, 1980.
- [Kee86] Keesee, R. und A. Castleman: Thermodynamic data on gas-phase Ion-molecule association and clustering reactions, *Journal of Physical Chemistry Reference Data* **15** (1986), 1011–1071.
- [Ker95] Kerminen, V. M. und A. S. Wexler: Enhanced formation and development of sulfate particles due to marine boundary layer circulation, *J. Geophys. Res.* **100** (1995), 23051–23062.
- [Kie99] Kiendler, A.: *Aufbau und Einsatz einer neuartigen flugzeuggetragenen Ionenfallen-Massenspektrometersonde zur Analyse von Spurengasen und Ionen: Messungen im Labor, im Abgas von Düsentriebwerken und atmosphärische Spurengasmessungen mit Flugzeugen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Klü02] Klüpfel, T.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Kni90] Knisple, R., R. Koch, M. Siese und C. Zetsch: Adduct formation of OH radicals with benzene, toluene, and phenol and consecutive reactions of the adducts with NO_x and O₂, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **94** (1990), 1375–1379.
- [Kol94] Kolb, C. J., J.T. Jayne, D. Warsnop, M. J. Molina, R. F. Meads und A. Vig-giano: Gas phase reaction of sulfur trioxide with water, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 10314–10315.
- [Kri93] Kritz, M. A., S. W. Rosner, K. K. Kelly, M. Loewenstein und K. R. Chan: Radon measurements in the lower tropical stratosphere: evidence for rapid vertical transport and dehydration of tropospheric air, *J. Geophys. Res.* **98** (1993), 8725–8736.
- [Kul90] Kulmala, M. und A. Laaksonen: Binary nucleation of the sulfuric acid- water system: Comparison of classical theories with different H₂SO₄ saturation vapour pressures, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 696–701.
- [Kul98] Kulmala, M., A. Laaksonen und L. Pirjola: Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates, *J. Geophys. Res.* **103** (1998), 8301–8308.
- [Lan97] Lanzendorf, E. J., T. F. Hanisco, N. Donahue und P. Wennberg: Comment on: “The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign” by Hofzumahaus *et al.* and “Inter-comparison of tropospheric OH radical measurement by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence” by Brauers *et al.*, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3037–3038.
- [LB97] Le Bras, G.: *Chemical processes in atmospheric oxidation*, Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere, volume 3, EUROTRAC serie, edited by G. Le Bras, Springer Verlag, 1997.
- [Lei61] Leighton, P. A.: *Photochemistry of air pollution*, Academic Press, New York, 1961.
- [Lia84] Lias, S., J. Liebmann und R. Levin: Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules, heats of formation of protonated molecules, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* **13** (1984), 695–808.

- [Lia88] Lias, S., J. Bartmess, J. Liebmann, J. Holmes, R. Levin und W. Mallard: Gas-phase ion and neutral thermochemistry, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* **17(Sup11)** (1988).
- [Lig92] Lightfoot, P. D., R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat und F. Zabel: Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry, *Atmospheric Environment* **26a-10** (1992), 1805–1964.
- [Log81] Logan, J. A., M. Prather, S. Wofsy und M. B. McElroy: Tropospheric Chemistry: A Global Perspective, *Journal of Geophysical Research* **86** (1981), 7210 – 7254.
- [LOT] LOT Oriel GmbH CO KG, Im Tiefen See 58, D-46293 Darmstadt: *Spektrale Kalibrierlampen*.
- [Lov96a] Lovejoy, E. R. und D. R. Hanson: Kinetics and products of the reaction $\text{SO}_3 + \text{NH}_3 + \text{N}_2$, *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 4459–4465.
- [Lov96b] Lovejoy, E. R., D. R. Hanson und G. G. Huey: Kinetics and products of the gas-phase reaction of SO_3 with water, *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 19911–19916.
- [Lug00] Lugauer, M., U. Baltensperger, M. Furger, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, S. Nyeki und M. Schwikowski: Influence of vertical transport and scavenging on aerosol particle surface area and radon decay product concentrations at the jungfrauhoeh (3454 m above sea level), *J. Geophys. Res.* **105** (2000), 19869–19879.
- [Lug02] Lugauer, M.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Mad90] Madronich, S. und J. G. Calvert: Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.* **100** (1990), 19911–19916.
- [Mar81] Martinez, R. I. und J. T. Herron: Gas-phase reaction of SO_2 with a criegee intermediate in the presence of water vapor, *J. Environ. Health. Sci.* **A16** (1981), 623–636.
- [Mar83] Martinez, R. I. und J. T. Herron: Acid precipitation: The role of O_3 -Alkene- SO_2 systems in the atmospheric conversion of SO_2 to H_2SO_4 Aerosol, *J. Environ. Health. Sci.* **A18** (1983), 739–745.
- [Mar89] March, R. E., R. J. Hughes und J. F. J. Todd: *Quadrupole storage mass spectrometry*, Wiley-Interscience, 1989.
- [Mar95] March, R. E. und J. F. J. Todd: *Practical aspects of ion trap mass spectrometry*, Vol 1, 2 und 3 CRC Press, 1995.
- [Mar97a] March, R. E.: An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **32** (1997), 351–369.
- [Mar97b] Marti, J. J., A. Jefferson, X. P. Cai, C. Richert, P. H. McMurry und F. L. Eisele: H_2SO_4 vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 3725–3735.

- [Mat95] Matthijsen, J. und D. L. Sedlak: Cloud model experiments of the effect of iron and copper on tropospheric ozone under marine and continental conditions, *Meteorol. Atmos. Phys.* **57** (1995), 43–60.
- [McK97] McKeen, S. A., T. Gierczack, J. B. Burkholder, P. D. Wennberg, T. F. Hanisco, E. R. Keim, R. S. Gao, C. Liu, A. R. Ravishankara und B. W. Fahey: The photochemistry of acetone in the upper troposphere: A source of odd hydrogen radicals, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3177–3180.
- [Mel88] Mellouki, A., G. Le Bras und G. Poulet: Kinetics of the reactions of NO₃ with OH and HO₂, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 2229–2234.
- [Mel93] Mellouki, A., R. K. Talukdar, A. M. R. P. Bobegedera und C. J. Howard: Study of the kinetics of the reaction of NO₃ with HO₂ and OH, *Int. J. Chem. Kinetics* **25** (1993), 25–39.
- [MG] MG (Messer Griesheim), Dr. Hanisch: *persönliche Mitteilung*.
- [Mih85] Mihelcic, D., P. Müsgen und D. H. Ehhalt: An improved method of measuring NO₂ and RO₂ by matrix isolation and electron spin resonance, *J. Atmos. Chem.* **3** (1985), 341–361.
- [Mih90] Mihelcic, D., A. Volz-Thomas, H. W. Pätz, D. Kley und M. Mihelcic: Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples, *J. Atmos. Chem.* **11** (1990), 271–297.
- [Mih93] Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H. W. Pätz und A. Volz-Thomas: Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland, *J. Atmos. Chem.* **16** (1993), 313–335.
- [Mih98] Mihele, C. M. und D. R. Hastie: The sensitivity of the radical amplifier to ambient water vapor, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 1911–1913.
- [Mih02] Mihelcic, D., F. Holland, A. Hofzumahaus, L. Hoppe, S. Konrad, P. Müsgen, H. W. Pätz, H. J. Schäfer, T. Schmitz, A. Volz-Thomas, K. Bächmann, S. Schlomski, U. Platt, A. Geyer, B. Alicke und G. K. Moortgat: Peroxy radicals during BERLIOZ at Papstthum: Measurements, radical budget and ozone production, *J. Geophys. Res.* **submitted** (2002).
- [Mik91] Mikulecky, K., K.-H. Gericke und F. J. Comes: Decay dynamics of H₂O(¹B₁): full characterization of OH product state distribution, *Chem. Phys. Lett.* **182** (1991), 290–296.
- [Mö93] Möhler, O., T. Reiner und F. Arnold: A novel aircraft-based tandem mass spectrometer for atmospheric ions and trace gas measurements, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993), 1199–1207.
- [Möh89] Möhler, O.: *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen und Laboruntersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.
- [Möh91] Möhler, O. und F. Arnold: Flow Reactor and Triple Quadrupole Mass Spectrometer Investigations of Negative Ion Reactions Involving Nitric Acid: Implications for

- Atmospheric HNO₃ Detection by Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Journal of Atmospheric Chemistry* **13** (1991), 33–61.
- [Mol74] Molina, M. J. und F. S. Rowland: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature* **249** (1974), 810–812.
- [Mon96] Monks, P. S., L. C. Carpenter und A. Penkett: Night-time peroxy radical chemistry in the remote marine boundary layer over the southern ocean, *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996), 535–538.
- [Mon98] Monks, P. S., L. J. Carpenter, S. A. Penkett, G. P. Ayers, R. W. Gillet, I. E. Galbally und C. P. Meyer: Fundamental ozone photochemistry in the remote marine boundary layer: The SOAPEX experiment, measurements and theory, *Atm. Environ.* **32** (1998), 3647–3664.
- [Mon00] Monks, P. S., G. Salisbury, G. Holland, S. A. Penkett und G. P. Ayers: A seasonal comparison of ozone photochemistry in the remote marine boundary layer, *Atm. Environ.* **34** (2000), 2547–2561.
- [Mor94] Morokuma, K. und C. Muguruma: Ab initio molecular orbital study of the mechanism of the gas phase reaction SO₃ + H₂O: importance of the second water molecule, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 10316–10317.
- [Moz87] Mozurkewich, M., P. H. McMurry, A. Gupta und J. G. Calvert: Mass accommodation coefficient for HO₂ radicals on aqueous particles, *J. Geophys. Res.* **36** (1987), 4163–4170.
- [Mül99] Müller, J. F. und G. Brasseur: Sources of tropospheric HO_x: A three-dimensional study, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 1705–1715.
- [NK] NK, Kernforschungszentrum Karlsruhe: *Nuklidkarte Karlsruhe*.
- [O'D99] O'Dowd, C., G. McFiggans und D. J. Creasey: On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* **26** (1999), 1707–1710.
- [Orl93] Orlando, J. J., G. S. Gyndall, G. K. Moortgart und J. G. Calvert: Quantum yields for NO₃ photolysis between 570 and 635 nm, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 10996–11000.
- [Pan94] Pandis, S. N., M. L. Russell und J. H. Seinfeld: The relationship between DMS flux and CCN concentration in remote marine regions, *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 16945–16957.
- [Par86] Parrish, D. D., M. Trainer, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hübler, C. S. Eubank, S. C. Liu, P. C. Murphy, D. L. Albritton und F. C. Fehsenfeld: Measurement of the NO_x-O₃ Photostationary State at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res.* **91** (1986), 5361–5370.
- [Par95] Parungo, F. *et al.*: *Asian duststorms and their effect on radiation and climate*, STC Technical Report, 1995.
- [Pau90] Paul, W.: Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen, *Physikalische Blätter* **46** (1990), 227–236.

- [Pen97] Penkett, S. A., P. S. Monks, L. C. Carpenter, K. C. Clemitshaw, G. P. Ayers, R. W. Gillett, I. E. Galbally und C. P. Meyer: Relationship between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in the marine air over the southern ocean, *J. Geophys. Res.* **102** (1997), 12805–12817.
- [Per79] Perner, D. und U. Platt: Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.* **6** (1979), 917–920.
- [Per87] Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, B. Schubert, A. Volz, D. H. Ehhalt, K. J. Rumpel und J. Helas: Measurements of tropospheric OH concentrations: A comparison of field data with model predictions, *J. Atmos. Chem.* **5** (1987), 185–216.
- [Pha00] Phadnis, M. und G. R. Carmichael: Numerical Investigation of the influence of mineral dust on the tropospheric chemistry of East Asia, *J. Atm. Chem.* **36** (2000), 285–323.
- [Phi95] Phillips, J. A., M. Canagaratna, H. Goodfried und K. R. Leopold: Microwave detection of a kea intermediate in the formation of atmospheric sulfuric acid: the structure of H₂O-SO₃, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 501–504.
- [Pla78] Platt, U.: Dry Deposition of SO₂, *Atm. Environ.* **12** (1978), 363–367.
- [Pla79] Platt, U., D. Perner und H. Pätz: Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption, *J. Geophys. Res.* **84** (1979), 6329–6335.
- [Pla80a] Platt, U. und D. Perner: Direct Measurement of Atmospheric CH₂O, HNO₂ and O₃ by Differential Optical Absorption in the Near UV, *J. Geophys. Res.* **85** (1980), 7453–7458.
- [Pla80b] Platt, U., D. Perner, G. W. Harris, A. M. Winer und J. M. Pitts: Detection of NO₃ in the polluted troposphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.* **7** (1980), 89–92.
- [Pla88] Platt, U., M. Rateike, W. Junkermann, J. Rudolph und D. H. Ehhalt: New tropospheric OH measurements, *J. Geophys. Res.* **93** (1988), 5159–5166.
- [Pla90] Platt, U., G. Le Bras, G. Poulet, J. P. Burrows und G. Moortgat: Peroxy radicals from nighttime organic compounds, *Nature* **348** (1990), 147–149.
- [Pla94] Platt, U. und F. Heintz: Nitrate radicals in the tropospheric chemistry, *Israel J. Chem.* **34** (1994), 289–300.
- [Poe98] Poeschel, U., M. Canagaranta, J. T. Jayne, L. T. Molina, D. R. Worsnop, C. E. Kolb und M. J. Molina: Mass accommodation coefficient of H₂SO₄ vapor on aqueous sulfuric acid surfaces and gaseous diffusion coefficient of H₂SO₄ in N₂/H₂O, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 10082–10089.
- [Pop94] Poppe, D. J. *et al.*: Comparison of measured OH concentrations with model calculation, *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 16633–16642.
- [Pös02] Pöschl, U.: persönliche Mitteilung, 2002.

- [Rei92] Reiner, T.: *Atmosphärische Spurengasmessungen mit einem neuartigen flugzeuggetragenen Tandem-Massenspektrometer*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1992.
- [Rei93] Reiner, T. und F. Arnold: Laboratory flow reactor measurements of the reaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Implications for gaseous H_2SO_4 and aerosol formation in the plume of jet aircraft, *Geophysical Research Letters* **20** (1993), 2659–2662.
- [Rei94a] Reiner, T.: *Labor- und Feldmessungen zur atmosphärischen Bildung gasförmiger Schwefelsäure*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1994.
- [Rei94b] Reiner, T. und F. Arnold: Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Measurements of the rate constant and products identification, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994), 7399–7407.
- [Rei96] Reiner, T., M. Hanke und F. Arnold: A novel method for ground-based and aircraft-based atmospheric peroxy radical measurements, *Proceedings of EUROTRAC Symposium '96* **2** (1996), 633–636.
- [Rei97] Reiner, T., M. Hanke und F. Arnold: Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction-mass spectrometry: A novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid, *J. Geophys. Res.* **102** (1997), 1311–1326.
- [Rei98] Reiner, T., M. Hanke und F. Arnold: Aircraft-borne measurements of peroxy radicals in the middle troposphere, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 47–50.
- [Rei99a] Reiner, T., M. Hanke, F. Arnold, H. Ziereis, H. Schlager und W. Junkermann: Aircraft-borne measurements of peroxy radicals by chemical conversion/ion molecule reaction mass spectrometry: Calibration, diagnostics, and results, *J. Geophys. Res.* **104** (1999), 18647–18659.
- [Rei99b] Reiner, T., M. Hanke, F. Arnold, H. Ziereis, H. Schlager und W. Junkermann: A novel method for ground-based and aircraft-based atmospheric peroxy radical measurements, *Proceedings of EUROTRAC-2 Symposium '98* (1999).
- [Rei00] Reimann, J.: *Entwicklung und Aufbau einer Kalibrationsquelle für OH-, HO₂- und RO₂-Radikale*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2000.
- [Rei01] Reiner, T.: persönliche Mitteilung, 2001.
- [Rei02] Reichert, L.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [Rid92] Ridley, B. A., S. Madroncih, R. B. Chatfield, J. G. Walega, R. E. Shetter, M. A. Carroll und D. D. Montzka: Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment: implications for the radical concentrations and ozone production and loss rates, *J. Geophys. Res.* **97** (1992), 10375–10388.
- [Roe79] Roedel, W.: Measurements of sulfuric acid saturation vapor pressure: implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation, *J. Aerosol Sci.* **10** (1979), 375–386.

- [Rog97] Rogaski, C. A., D. M. Golden und L. R. Williams: Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO_2 , SO_2 , HNO_2 , and H_2SO_4 , *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 381–384.
- [Ros91] Ross, H. B. und K. J. Noone: A numerical investigation of the destruction of peroxy radicals by Cu catalyzed reactions on aerosol particles, *J. Atm. Chem.* **12** (1991), 121–136.
- [Say97] Saylor, R. D.: An estimate of the potential significance of heterogeneous loss to aerosols as an additional sink for hydroperoxy radicals in the atmosphere, *Atmos. Environ.* **31** (1997), 3653–3658.
- [Sch95] Schultz, M., M. Heitlinger, D. Mihelcic und A. Volz-Thomas: Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H_2O and O_2 photolysis at 185 nm, *Journal of Geophysical Research* **100** (1995), 18811–18816.
- [Sei97] Seinfeld, J. und S. N. Pandis: *Atmospheric chemistry and physics - from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [Sei98a] Seinfeld, J. und S. N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [Sei98b] Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, 1998.
- [Sil95] Sillman, S.: *New developments in understanding the relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban atmospheres*, Progress and Problems in Atmospheric Chemistry, Vol. 3, chapter 5, p.145ff, edited by John Barker, World Scientific, 1995.
- [Sin92a] Singh, H. B., D. Herlth, D. O'Hara, K. Zahnle, J. D. Bradshaw, R. Sandholm, R. Talbot, P. J. Crutzen und M. Kanakidou: Relationship of PAN to active and total odd nitrogen at northern high latitudes: influence of reservoir species on NO_x and O_3 , *J. Geophys. Res.* **97** (1992), 16523–16530.
- [Sin92b] Singh, H. B., D. O'Hara, D. Herlth, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, G. L. Gregory, G. W. Sachse, D. R. Blake, P. J. Crutzen und M. Kanakidou: Atmospheric measurements of peroxy acetyl nitrate and other organic nitrates at high latitudes: possible sources and sinks, *J. Geophys. Res.* **A97** (1992), 16511–16522.
- [Sin95] Singh, H., M. Kanakidou, D. J. Jacob und P. Crutzen: High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the atmosphere, *Nature* **378** (1995), 50–54.
- [Ste69] Stevens, E. R.: The formation, reactions, and properties of peroxyacetyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution, *Adv. Envir. Sci. Tech.* **1** (1969), 119–147.
- [Ste94] Stevens, P. S., J. H. Mather und W. H. Brune: Measurement of tropospheric OH and HO_2 by laser-induced fluorescence at low pressure, *Journal of Geophysical Research* **99** (1994), 3543–3557.
- [Ste97] Stevens, P. S., J. H. Mather, W. H. Brune, F. Eisele, D. Tanner, A. Jefferson, C. Cantrell, R. Shetter, S. Sewall, A. Fried, B. Henry, E. Williams, K. Baumann, P. Goldan und W. Kuster: HO_2/OH and RO_2/HO_2 ratios during the tropospheric

- OH photochemistry experiment: measurement and theory, *J. Geophys. Res.* **102** (1997), 6379–6391.
- [Sto83] Stockwell, W. und J. Calvert: The mechanism of the $HO - SO_2$ reaction, *Atmospheric Environment* **17** (1983), 2231–2235.
- [Sto95] Stockwell, W. R.: On the $HO_2 + HO_2$ reaction: Its misapplication in atmospheric chemistry models, *J. Geophys. Res.* **100** (1995), 11695–11698.
- [Tan95] Tanner, D. J. und F. L. Eisele: Present OH measurement limits and associated uncertainties, *Journal of Geophysical Research* **100** (1995), 2883–2892.
- [Tan97] Tanner, D. J., A. Jefferson und F. L. Eisele: Selected ion chemical ionisation mass spectrometric measurement of OH, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 6415–6425.
- [Tan01] Tan, D. *et al.*: OH and HO_2 in the tropical Pacific: Results from PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res.* **106** (2001), 32667–32682.
- [Tho92] Thompson, A. M.: The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: Probable past and future changes, *Science* **256** (1992), 1157–1165.
- [Tua98] Tuazon, E. C., S. M. Ashmann, R. Atkinson und W. P. L. Carter: The reaction of selected acetates with the OH radical in the presence of NO: Novel Rearrangement of alkoxy radicals of structure $RC(O)OCHR'$, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 2316–2321.
- [Tur98] Turco, R. P., J. X. Zhao und F. Yu: A new source of tropospheric aerosols: Ion-ion recombination, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 635–638.
- [Uec01] Uecker, J., M. Hanke und F. Arnold: First speciated atmospheric measurements of HO_2 and organic peroxy radicals (ΣRO_2) by chemical/conversion ion molecule reaction mass spectrometry (RO_XMAS) before, during and after major mineral dust intrusions on Mt.Cimone within the first MINATROC field campaign during May-July2000, *A changing atmosphere, Proc. of the 8th Symposium on the physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Torino, 2001.*
- [Uec02] Uecker, J., M. Hanke und F. Arnold: RO_XMAS : First speciated atmospheric measurements of HO_2 and organic peroxy radicals (ΣRO_2) during the first intensive MINATROC campaign on Mt.Cimone, Italy, June-July2000, *Proc. of the EURO-TRAC Symposium, Garmisch-Partenkirchen, 2002.*
- [UFS] UFS: Umwelt Forschungsstation Schneefernerhaus, www.schneefernerhaus.de.
- [Uma01a] Umann, B.: ***, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2001.
- [Uma01b] Umann, B.: persönliche Mitteilung, 2001.
- [Van91] VanDingenen, R. und F. Raes: Determination of the condensation accommodation coefficient of sulfuric acid on water-sulfuric acid aerosol, *Aerosol Sci. Technol* **15** (1991), 93–106.
- [Vie80] Viezee, W. und H. B. Singh: The distribution of 7Be in the troposphere: implications on stratospheric/tropospheric air exchange, *Geophys. Res. Let.* **7 (10)** (1980), 805–808.

- [Vig82] Viggiano, A. A., A. Perry, D. L. Albritton, E. E. Ferguson und F. C. Fehsenfeld: Stratospheric negative-ion reaction rates with H_2SO_4 , *J. Geophys. Res.* **87** (1982), 7340–7342.
- [Vig97] Viggiano, A., J. Seeley, P. Mundis, J. Williamson und R. Morrison: Rate constants for the reaction of $\text{XHO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X}=\text{C}, \text{HC}, \text{and N}$) and $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ with H_2SO_4 : Implications for atmospheric detection of H_2SO_4 , *Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997), 8275–8278.
- [Vol88] Voltz, A. und D. Kley: Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature* **322** (1988), 240–242.
- [VT02a] Voltz-Thomas, A.: persönliche Mitteilung, 2002.
- [VT02b] Voltz-Thomas, A., H. W. Pätz, N. Houben, S. Konrad, D. Mihelcic, T. Klüpfel und D. Perner: Inorganic trace gases and peroxy radicals during BERLIOZ at Papstthum: An investigation of the photo stationary state (PSS) of NO_x and O_3 , *J. Geophys. Res.* **submitted** (2002).
- [Wal92] Wallington, T. J., P. Dagaut und M. J. Kurylo: Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanism for peroxy radicals in the gas phase, *Chem. Rev.* **92** (1992), 667–710.
- [Wal97] Wallington, T. J. und O. J. Nielson: *Peroxy Radicals in the atmosphere*, John Wiley & Sons, 1997.
- [Way91a] Wayne, R. P.: *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, 2nd edition, 1991.
- [Way91b] Wayne, R. P.: The nitrate radical: physics, chemistry and the atmosphere, *Atmos. Environ.* **25A** (1991), 1–203.
- [Way00] Wayne, R. P.: *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, 2000.
- [Web96] Weber, R. J., J. J. Marti, P. H. McMurry, F. Eisele, D. J. Tanner und D. J. Jefferson: Measured atmospheric new particle formation rates: implications for nucleation mechanisms, *Chem. Eng. Commun.* **151** (1996), 53–64.
- [Web97] Weber, R. J., J. Marti, P. H. McMurry, F. L. Eisele, D. J. Tanner und A. Jefferson: Measurement of new particle formation and ultrafine particle growth at a clean continental site, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 4375–4385.
- [Web99] Weber, R., P. McMurry, L. Mauldin, D. Tanner, F. Eisele, A. Clarke und V. Kapustin: New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 307–310.
- [Wen94] Wennberg, P. O., R. C. Cohen, N. L. Hazen, L. B. Lapsen, N. T. Allen, T. F. Hanisco, J. F. Oliver, L. N. W., J. N. Denusz und J. G. Anderson: Aircraft-borne, laser-induced fluorescence instrument for the in situ detection of hydroxyl radicals, *Rev. Sci. Instr.* **65** (1994), 1858–1876.
- [Wen95] Wennberg, P. O., T. F. Hanic'sco, R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, L. B. Lapsen und J. G. Anderson: In situ measurements of OH and HO_2 in the upper troposphere and stratosphere, *J. Atmos. Sci.* **52** (1995), 3413–3420.

- [Wen98] Wennberg, P. O. *et al.*: Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O₃ in the Upper Troposphere, *Science* **279** (1998), 49–53.
- [Whi96] Whittlestone, S., S. D. Schery und Y. Li: Pb-212 as a tracer for local influence on air samples at mauna loa observatory, Hawaii, *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 14777–14785.
- [Wut89] Wutz, M., H. Adam und W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnologie*, Friedr. Vieweg & Sohn, 3. Aufl., 1989.
- [Yos92] Yoshino, K. e. a.: High resolution absorption cross section in the transmission window region of the Schumann-Runge bands and Herzberg continuum of O₂, *Planet. Space Sci.* **40** (1992), 185–192.
- [Yos96] Yoshino, K., J. R. Esmond, W. H. Parkinson, K. Ito und T. Matsui: Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm, *Chemical Physics* **211** (1996), 387–391.
- [You74] Young, J. A. und W. B. Silker: The determination of air-sea exchange and oceanic mixing rates using ⁷Be during BOMEX experiment, *J. Geophys. Res.* **79** (1974), 4481–4489.
- [Zan99] Zanis, P., P. S. Monks, E. Schuepbach und S. A. Penkett: On the relationship of HO₂+RO₂ with j(O¹D) during the free tropospheric experiment (FREETEX96) at the Jungfraujoch Observatory (3580 m above sea level) in the Swiss Alps, *J. Geophys. Res.* **104** (1999), 26913–26925.
- [Zan00] Zanis, P., P. S. Monks, E. Schuepbach, L. J. Carpenter, T. J. Green, G. P. Mills, S. Bauguitte und S. A. Penkett: In situ ozone production under free tropospheric conditions during FREETEX'98 in the Swiss alps, *J. Geophys. Res.* **105** (2000), 24223–24234.
- [Zav95] Zaveri, R. A., R. D. Saylor, L. K. Peters, R. McNider und A. Song: A model investigation of summertime diurnal ozone behaviour in rural mountainous locations, *Atm. Environm.* **29** (1995), 1043–1065.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Reaktionszyklus von HO_X : Quellen, Senken und Radikalinterkonversionen . . .	9
2.2	Reaktionsschema des Abbaus von organischen Kohlenwasserstoffen	12
2.3	Methanoxidation unter hoher und niedriger NO_X -Konzentration, die zur Bildung bzw. zum Verlust von O_3 führt.	14
3.1	Messprinzip zur simultanen Messungen von atmosphärischer H_2SO_4 und OH	23
3.2	Schematische Darstellung des chemischen Konversions- und Verstärkungsmechanismus zur Messung von HO_2 und RO_2	24
3.3	Simulation der Chemie im Strömungsrohr unter niedriger und hoher Reaktionsgaskonzentration	25
3.4	Schematische Darstellung des Messprinzips zur Messung von HO_2 und RO_2 .	27
3.5	Puffergasverdünnung zur Unterscheidung von HO_2 und RO_2	30
4.1	Gebläseeinlass des ULTRACIMS-Instrument auf der Zugspitze	35
4.2	Schematischer Aufbau des ULTRACIMS zur Messung von H_2SO_4 und OH . .	36
4.3	Simulationsrechnung zur Titration von OH in H_2SO_4	37
4.4	Ausschnitt des Strömungsrohrs in dem die Ionenmolekülreaktion stattfindet .	40
4.5	Schematischer Aufbau des Ionenfallen-Massenspektrometers	43
4.6	Atmosphärisches Messspektrum vom 06.10.01 mit den Massenlinien zur Bestimmung der Konzentrationen von OH und H_2SO_4	45
4.7	Anhand von thermochemischen Daten berechnetes Ionenverhältnis als Funktion der Temperatur	47
4.8	Gemessene Intensität gegen die relative Feuchte im Strömungsrohr	48
4.9	Atmosphärische und reale relative Feuchte im Strömungsrohr am 06.10.01 . .	49
5.1	Deckeneinlass des RO_XMAS -Instruments auf dem Mt.Cimone	52
5.2	Deckeneinlass mit aufgesetztem Schlechtwetterschutz	53
5.3	Einlasssystem des RO_XMAS -Instruments auf dem Schneefernerhaus (Zugspitze)	54
5.4	Schematischer Aufbau des RO_XMAS auf dem Mt.Cimone	55
5.5	Schematischer Aufbau des RO_XMAS auf der Zugspitze (Schneefernerhaus) .	55
5.6	Im Labor aufgebautes RO_XMAS mit Zubehör	57
5.7	Simulation der zentralen Prozesse im Strömungsrohr	59
5.8	Abgasreinigungsanlage: Katalysator und mit imprägnierter Aktivkohle gefüllte Kartuschen	61
5.9	Deckeneinlass mit Puffergaseinlass und automatisierten Ventilen	64
5.10	Schematische Darstellung des Puffergaswechsel im Strömungsrohr.	65
5.11	Blockdiagramm zum automatisierten Messbetrieb des RO_XMAS	66
5.12	Überprüfung der Massenflussbilanz - Beispiel einer Qualitätskontrolle	69

6.1	Auswirkungen der Variation der SO ₂ -Konzentration.	73
6.2	Simulationsberechnung mit Zugabe des OH-Quenchers NO ₂	74
6.3	Verdampfung von sulfathaligem Aerosol gegen die Temperatur.	77
6.4	Simulation: Möglicher Einfluss von NO _x im Strömungsrohr	80
6.5	Querempfindlichkeit: Konzentrationsvariation von SO ₂ und NO	84
6.6	Abhängigkeit einer Querempfindlichkeit vom O ₂ -Anteil im Strömungsrohr. . .	85
6.7	Zeitreihe einer von [Ber00] beobachteten Interferenz	86
7.1	Teil des Sauerstoff-Absorptionsspektrums	89
7.2	Experimenteller Aufbau der Kalibrationsquelle I	92
7.3	Experimenteller Aufbau der Kalibrationsquelle II	93
7.4	Durchführung einer Kalibration auf dem Mt.Cimone	94
7.5	Homogenität der Bestrahlungszone der Kalibrationsquelle II	95
7.6	Kalibrationsquell II: schematische Ansicht von oben	95
7.7	Vergleichsmessung beider Kalibrationsmethoden	99
7.8	Verneinung einer Wasserabhängigkeit des RO _x MAS	100
7.9	Mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors	102
7.10	Mögliche Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors	103
7.11	Schematische Darstellung des Quartrohrs von vorne	111
7.12	Massenspektrum während der Kalibration des Instruments	114
7.13	Überprüfung der Linearität des ULTRACIMS	115
7.14	Gemessene Verhältnisse von Produkt- zu Eduktionen für verschiedene H ₂ SO ₄ - Isotope	117
8.1	Blick von Süden aufs Schneefernerhaus	122
8.2	Topographie des Zugspitzgebietes Blick von OSO nach WNW	123
8.3	Landkarte des Zugspitzgipfel sowie des Zugspitzplatts	123
8.4	Zugspitze: Gipfel, Schneefernerhaus, Sattel	124
8.5	Zusatzdaten vom 05.10.01 zur Diskussion der OH- und H ₂ SO ₄ -Messungen . .	125
8.6	Zusatzdaten vom 06.10.01 zur Diskussion der OH- und H ₂ SO ₄ -Messungen . .	126
8.7	Radionuklidmessungen von ⁷ Be, ²¹² Pb und ²¹² Pb	127
8.8	Gemessene Konzentrationen von H ₂ SO ₄ und OH am 05. und 06.10.01	131
8.9	Korrelation solarer Flüsse: Globalstrahlung, „Solarzelel“ und J(O ¹ D)	135
8.10	Gemessene OH-Konzentration und berechnete OH-Produktionsrate	136
8.11	Messungen von OH und H ₂ SO ₄ : Präzision	139
8.12	Messungen von OH und H ₂ SO ₄ : Absolute Genauigkeit	140
8.13	Mit einem weiteren CIMS-Instrument gemessene Konzentration von SO ₂ . . .	144
8.14	Aerosolgrößenverteilung gemessenen vom IWC 05.10.01	146
8.15	Aerosolgrößenverteilung gemessenen vom IWC 06.10.01	146
8.16	Partikelkonzentration: 2 Methoden	147
8.17	H ₂ SO ₄ -Verlustrate erster Ordnung	149
8.18	Konzentrationen von OH und H ₂ SO ₄ gemittelt auf die Zeitbasis der Aerosol- messungen	150
8.19	Produktions- und Verlustraten für gasförmige H ₂ SO ₄	151
8.20	Gleichgewichtsabschätzung von H ₂ SO ₄ : Gemessene und berechnete Konzen- trationen	152
8.21	Anhand der Gleichgewichtsabschätzung berechnete SO ₂ -Konzentration	154
8.22	Leistung und Limitierung der Gleichgewichtsabschätzung	155

9.1	Ansicht des Mt.Cimone (2165 m ü. NN.) aus nordöstlicher Richtung.	158
9.2	Italienkarte mit dem eingezeichneten Mt.Cimone	158
9.3	Gipfelbereich mit der militärischen und der meteorologischen Station	159
9.4	Instrumentierung während der ersten MINATROC Feldmesskampagne	161
9.5	Zeitreihen wichtiger Spurengase und meteorologischer Daten (19.06–25.06.00)	163
9.6	Zeitreihen wichtiger Spurengase und meteorologischer Daten (25.06–01.07.00)	164
9.7	Kohlenwasserstoffkonzentrationen während der Mt.Cimone Kampagne	165
9.8	Gesamtdaten-Übersicht: HO ₂ , RO ₂ , HO ₂ +RO ₂	166
9.9	Übersicht über die Zeiträume erfolgter atmosphärischer Radikalmessungen .	167
9.10	Schematische Darstellung der wichtigsten Radikalreaktionen mit NO < 50 ppt	168
9.11	Schematische Darstellung der wichtigsten Radikalreaktionen bei NO > 50 ppt	170
9.12	Zeitreihen der Konzentration von HO ₂ +RO ₂ und der Wurzel aus J(O ¹ D sowie die Zusatzdaten NO und O ₃	171
9.13	Zeitreihen der Konzentration von HO ₂ +RO ₂ und J(O ¹ D sowie die Zusatzdaten NO und O ₃	172
9.14	Korrelationsdarstellungen an einigen ausgewählten Tagen (21.-23.06.00) . . .	173
9.15	Gemessene Radikalkonzentrationen am Beispiel des 22.06.00	177
9.16	Ausschnitt der gemessenen Konzentrationen von $\sum HO_2 + RO_2$ und der OH-Produktionsrate vom 26.06.00	179
9.17	Photostationäres Gleichgewicht von HO ₂ , RO ₂ und HO ₂ +RO ₂	181
9.18	Verhältnis von RO ₂ /HO ₂ aus den gemessenen Daten und dem Photostationären Gleichgewicht	182
9.19	Photostationären Gleichgewicht: abgeschätzte Netto O ₃ -Produktionrate . . .	183
9.20	PERCA-Box des MPI-Mainz auf dem Mt.Cimone	185
9.21	Vergleich der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen: RO _X MAS und PERCA-Box am 21.06.00	186
9.22	Vergleich der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen: RO _X MAS und PERCA-Box am 23.06.00	187
9.23	Vergleich der gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen: RO _X MAS und PERCA-Box am 26.06.00	188
9.24	Korrelationsdarstellung: Konzentrationen beider Instrumente vom 21.–23.06.00	189
9.25	Mineralstaubeignis: Rückwärtstrajektorien vom Mt.Cimone	192
9.26	Partikel- und O ₃ -Konzentration während des Durchzugs der Mineralstaubwolke	192
9.27	Gemittelter Tagesverlauf der O ₃ - und Partikelkonzentration mit und ohne Einfluß von Mineralstaub	193
9.28	Konzentrationen von HO ₂ , RO ₂ und HO ₂ +RO ₂ vor, während und nach dem Staubeignis	194
9.29	Peroxiradikalmessungen innerhalb des Projekts SCAVEX am Beispiel des 25.04.01	196
9.30	Peroxiradikalmessungen zur Untersuchung der Nachtchemie	198
9.31	Peroxiradikalmessungen in der Nacht vom 29. auf den 30.05.01	199
A.1	Gesamtansicht des Messprogramms zum automatisierten Betrieb desRO _X MAS	208
A.2	Teil 1 des Messprogramms zum automatisierten Betrieb desRO _X MAS	209
A.3	Teil 2 des Messprogramms zum automatisierten Betrieb desRO _X MAS	210
A.4	Teil 3 des Messprogramms zum automatisierten Betrieb desRO _X MAS	211
A.5	Verwendetes Programm zum Aufzeichnen der Zusatzdaten	212
B.1	Rückwärtstrajektorien der Zugspitze 05.10.01	224
B.2	Rückwärtstrajektorien der Zugspitze 06.10.01	225

C.1	Korrelationsdarstellungen von $J(O^1D)$ gegen HO_2+RO_2 (19.–30.06.00).	228
C.2	Korrelationsdarstellungen der Wurzel von $J(O^1D)$ gegen HO_2+RO_2 (19.–30.06.00). 229	
C.3	Korrelationsdarstellungen der Wurzel der OH-Produktionsrate gegen HO_2+RO_2 (19.–30.06.00).	230
C.4	Peroxiradikalmessungen vom 19.06.00 Mt.Cimone, Italien	231
C.5	Peroxiradikalmessungen vom 20.06.00 Mt.Cimone, Italien	232
C.6	Peroxiradikalmessungen vom 21.06.00 Mt.Cimone, Italien	233
C.7	Peroxiradikalmessungen vom 22.06.00 Mt.Cimone, Italien	234
C.8	Peroxiradikalmessungen vom 23.06.00 Mt.Cimone, Italien	235
C.9	Peroxiradikalmessungen vom 24.06.00 Mt.Cimone, Italien	236
C.10	Peroxiradikalmessungen vom 25.06.00 Mt.Cimone, Italien	237
C.11	Peroxiradikalmessungen vom 26.06.00 Mt.Cimone, Italien	238
C.12	Peroxiradikalmessungen vom 27.06.00 Mt.Cimone, Italien	239
C.13	Peroxiradikalmessungen vom 28.06.00 Mt.Cimone, Italien	240
C.14	Peroxiradikalmessungen vom 29.06.00 Mt.Cimone, Italien	241
C.15	Peroxiradikalmessungen vom 30.06.00 Mt.Cimone, Italien	242

Tabellenverzeichnis

4.1	Strömungsrohrparameter während der Okt.01- und der Mai01-Messkampagnen	41
4.2	Optimierungsstudie bzgl. des Strömungsrohrdrucks	42
5.1	Wichtigste Parameter des RO _X MAS-Strömungsrohrreaktors während 2 Kampagnen	56
6.1	Diagnostische Methoden zur Untersuchung möglicher Veränderungen von Untergründen.	72
7.1	Typische Betriebsbedingungen sowie die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der beiden Kalibrationsquellen	92
7.2	Untersuchung einer möglichen Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienzen	107
7.3	Wichtigste Betriebsparameter für die Kalibration von H ₂ SO ₄ und OH	110
7.4	Literaturwerte sowie die gemessene Isotopenverteilung von natürlichem SO ₂ .	113
7.5	Bestimmung des Eichfaktors: Kalibrationsmethoden sowie ACIMS-Berechnung	118
8.1	Präzision und abs. Genauigkeit für die messungen von OH und H ₂ SO ₄	141
8.2	Mögliche Produktionsquellen von gasförmiger H ₂ SO ₄	142
8.3	Literatur-Werte für den mass accommodation coefficient α für gasförmige H ₂ SO ₄	148
9.1	Mittelwerte der auf dem Mt.Cimone gemessenen Konzentrationen einer Auswahl von Spurengasen	162
9.2	Effektive Radikalselbstreaktionsgeschwindigkeiten k'	174
9.3	Vergleich zentraler Parameter der PERCA-Box und des RO _X MAS	185

Abkürzungen

- **ACIMS** *Active Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation, die Ionen werden in einer Ionenquelle erzeugt.
- **BMBF** Bundesministerium für Bildung und Forschung
- **CE** *Conversion Efficiency*. Konversionseffizienz, Anteil der Konversion von organischen Peroxiradikalen in HO₂
- **CIMS** *Chemical Ionization Mass Spectrometry* Chemische Ionisations Massenspektrometrie.
- **CRANOX** „*correct analysis of NO_x*“ sensitive NO_x-Messung im ppt-Bereich
- **DLR** Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
- **DMA** *Differential Mobility Analyzer*.
- **DWD** Deutscher Wetterdienst.
- **EF** Eichfaktor, wird aus der Kalibration des Instruments bestimmt
- **IFU** Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung; Garmisch-Partenkirchen
- **IMR** *Ionen-Molekül-Reaktionen*.
- **IMR-MS** *Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie*.
- **IWC** Institut für Wasserchemie, München.
- **MFC** *Mass Flow Controller*. Massen-Durchfluss-Regler.
- **MM** Messmodus, atmosphärische Messung im Gegenteil zur Untergrundmessung.
- **MPI-K** Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg.
- **MS** Massenspektrometer oder Massenspektrometrie.
- **NMKW** Nicht-Methan-Kohlen-Wasserstoff oder *engl. NMHC = Non Methane Hydro-Carbon*
- **MSⁿ** Modus der Ionenfalle für mehrstufige Fragmentierungen.
- **PA** Protonenaffinität.
- **PACIMS** *Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation, die Ionen sind natürlichen Ursprungs.

- **PBL** *Planetary Boundary Layer* Planetare Grenzschicht
- **PIT-MAS** *Paul Ion Trap Mass Spectrometer* Ionenfallen Massenspektrometer unserer Arbeitsgruppe.
- **ppm, ppb, ppt, ppq** *parts per million, billion, trillion, quadrillion by Volume*. Nicht-SI-Einheit für das Volumen-Mischungs-Verhältnis: eine Volumeneinheit des Spurengases auf eine Million / Milliarde / Billion / Billiarde Volumeneinheiten Luft.
SI-Einheiten: 1 ppmV = 1 μ mol/mol; 1 ppbV = 1 nmol/mol; 1 pptV = 1 pmol/mol; 1 ppqV = 1 fmol/mol.
- **RO_XMAS** RO_X Chemische Konversion/Ionen Molekül Reaktions Massenspektrometrie.
- **RH** *Relative Humidity*. Relative Feuchte.
- **SLM** Standard Liter pro Minute, normierter Volumenfluss auf 273.15 K und 1013.25 mbar.
- **Sofnocarb** Sofnocarb FT 5 Cu 250, metallisch beschichtete Aktivkohle zur Abgasreinigung
- **SS; SSA** *Steady State; Steady State Approximation*. Gleichgewicht bzw. Gleichgewichtsabschätzung.
- **UFS** Umweltforschungsstation Schneefernerhaus.
- **ULTRACIMS** Nachweis von ULTRA-reaktiven Spurengasen mit CIMS.
- **UGM** Untergrundmessmodus, für diagnostische Zwecke.
- **VF** Verstärkungsfaktor, chemische Verstärkung von Peroxiradikalen in H₂SO₄
- **VMR** *Volume Mixing Ratio*. Volumen-Mischungs-Verhältnis.

Danksagung

Spätestens an dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

- Dem Direktorium des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg, das mir sehr gute Rahmenbedingungen bot.
- Herrn Prof. Dr. Frank Arnold, der mir die Möglichkeit gab, diese Promotionsarbeit mit sehr interessanten Fragestellungen in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, sowie für sein reges Interesse und die hilfreichen Diskussionen.
- Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt für das Übernehmen der Aufgabe ein Gutachten über die vorliegende Arbeit zu erstellen sowie für seine Unterstützung von gemeinsamen Radikalmessungen auf der Zugspitze.
- Meinem Kollegen und Freund Markus Hanke, der mich in die „Kunst der Bedienung“ des RO_XMAS-Instruments einführte und bei Fragen jeglicher Art jederzeit, auch zu später Stunde, ein offenes Ohr und - was noch viel besser ist - auch immer eine gute Antwort parat hatte.
- Unserem Messkampagnen-Team, insbesondere Bernd Umann, der auch mein Zimmernachbar ist, mit dem ich viele Probleme besprechen konnte, Frank Grimm und Ute Schwan, unserem „guten Geist“ auf Messkampagnen.
- Auch den anderen Kollegen unserer Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurengase“ für ihre große Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima:
Heinfried Aufmhoff, Joachim Curtius, Sven Eichkorn, Helge Haverkamp, Eleni Katrangou, Astrid Kiendler, Jörg Reimann, Christian Schaal, Bernhard Schmitt, Stefan Wilhelm, Volker Wiedemer, Dirk Wiedner, Karl-Heinz Wohlfrom.
- Den Elektronikern Bernhard Preissler, Achim Jung und Ralph Zilly, die eine unersetzliche Hilfe bei der Durchführung der Messkampagnen waren.
- Den technischen Werkstätten des MPI für die hervorragende Arbeit beim Bau und der Weiterentwicklung der Messgeräte.
- Frau Hönes, die uns bei vielen Projektberichten entlastete und eine wertvolle Hilfe beim Durchsehen dieser Arbeit war.
- Meinen ehemaligen Kollegen vom IUP, besonders Rainer Volkamer der mir bereits in der Diplomarbeit mit Rat und Tat zur Seite stand, Andreas Geyer und Gerd Hönninger.
- Den Kollegen der an den Messkampagnen beteiligten Forschungseinrichtungen, die durch die Bereitstellung teilweise noch unveröffentlichter Daten nicht zuletzt zu dieser Arbeit beitrugen.
- Den am MINATROC-Projekt beteiligten Partnern und insbesondere Paolo grande, Paolo piccolo, Francesco und dem Magera-Team.
- Der Zugspitzmannschaft: Gerhard, Tom und Hans
- Allen Beteiligten des Deutschen Wetterdienstes, insbesondere Matthias Lugauer, Andreas Schmidt, Harald Berresheim, Christian Plas-Dülmer, Stefan Gilge und Uwe Kaminski
- Meiner Freundin Ine und meiner Familie auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte.